



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

M.Sc. MARCELA DIAS FRANÇA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS
SEMICONDUCTORES COM ATIVIDADE
FOTOCATALÍTICA AMPLIADA, PARA
APLICAÇÃO EM FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA
SOLAR**

Uberlândia – MG

2015

MARCELA DIAS FRANÇA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS
SEMICONDUCTORES COM ATIVIDADE
FOTOCATALÍTICA AMPLIADA, PARA APLICAÇÃO EM
FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA SOLAR**

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Título de DOUTOR EM QUÍMICA (área de concentração FÍSICO-QUÍMICA).

Orientador: Prof. Dr. Antonio Eduardo da Hora Machado

Co-orientador: Prof. Dr. Antonio Otávio de Toledo Patrocínio

Uberlândia – MG

2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

F814s
2015 França, Marcela Dias, 1987-
 Síntese e caracterização de óxidos semicondutores com atividade fotocatalítica ampliada, para aplicação em fotocatalise heterogênea solar / Marcela Dias França. - 2015.
 106 f. : il.

 Orientador: Antonio Eduardo da Hora Machado.
 Tese (doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Química.
 Inclui bibliografia.

 1. Química - Teses. 2. Dióxido de titânio - Síntese - Teses. 3. Fotocatalise - Teses. I. Machado, Antonio Eduardo da Hora. II. Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.



**Ata da defesa de TESE DE DOUTORADO junto ao Programa de Pós-Graduação em Química,
do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia
DEFESA DE TESE DE DOUTORADO EM QUÍMICA, NÚMERO 37/PPQUI.**

DATA: 15/07/2015

DISCENTE: Marcela Dias França

MATRÍCULA: 11123QMI007

TÍTULO DO TRABALHO: Síntese e caracterização de óxidos semicondutores com atividade fotocatalítica ampliada, para aplicação em fotocatalise heterogênea solar.

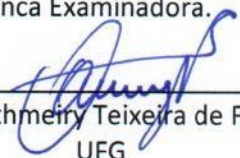
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química


LINHA DE PESQUISA: Ciência dos Materiais: Química do Estado Sólido

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Óxidos semicondutores, compósitos e complexos óxidos/corantes com atividade fotocatalítica ampliada, para aplicação em produção de hidrogênio e fotocatalise ambiental.

Às nove horas do dia quinze de julho do ano dois mil e quinze, no Auditório Prof. Manuel Gonzalo Hernández Terrones, Bloco 5I, Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Alberthmeiry Teixeira de Figueiredo, da Universidade Federal de Goiás; Laura Tiemi Okano, da Universidade de São Paulo, Rosana Maria Nascimento de Assunção e Alam Gustavo Trovó, do Instituto de Química da UFU e Antonio Eduardo da Hora Machado, orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas na Norma Regulamentar nº 03/2013/PPQUI. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(à) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em sequência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e a provou o(a) candidata(o). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será mantido


Esta defesa de Tese de Doutorado é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 30 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 11 horas e 35 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.


Prof. Dr. Alberthmeiry Teixeira de Figueiredo –
UFU


Profª Dra. Laura Tiemi Okano – USP


Prof. Dr. Alam Gustavo Trovó – IQUFU


Profª Dra. Rosana Mª Nascimento de Assunção –
IQUFU


Professor(a) Orientador(a): Antonio Eduardo da Hora Machado – IQUFU

Dedico esse trabalho a aqueles, que fizeram o possível e o impossível para eu chegar até aqui. Aos meus pais José Donizete França e Maria Madalena Dias França, que acreditaram que a educação é o caminho para um futuro próspero. Parabéns pelas suas histórias de sucesso na educação dos filhos.

*Há uma força motriz mais poderosa
que o vapor, a eletricidade e a
energia atômica: a Vontade.*

(Albert Einstein)

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus por todas as bênçãos ao longo da minha vida, por nunca me sentir desamparada.

Ainda agradeço a Deus por ter me dado o bem mais precioso que é minha *família*, eles sempre foram e serão meu alicerce.

Aos meu pais José Donizete e Maria Madalena, por todo incentivo, apoio, dedicação e orações. Por todo esforço que fizeram para que eu pudesse ingressar para faculdade, e depois todo incentivo para que eu prosseguisse na pós na graduação.

Ao meu irmão Leocarlos, que esteve comigo durante toda essa jornada, me motivando e me dando força. Obrigada pelas palavras, as vezes eu precisava de ouvir, sempre acompanhadas de muito de carinho. Obrigada por estar sempre do meu lado.

Ao meu esposo Dilson Júnior, que esteve ao meu lado todo esse tempo, sempre me motivando e admirando meu trabalho, sua admiração foi muito importante. Nas horas difíceis sempre teve uma palavra de apoio, compreensão, carinho e amor.

Ao meu orientador Prof. Dr. Antonio Eduardo da Hora Machado, pela orientação ao longo de todos esses anos, desde a iniciação científica até o doutorado. Obrigada por todos os ensinamentos e direcionamentos. Deixo aqui o meu apreço por um profissional extremamente capacitado, dedicado e respeitado, que não mede esforços para o êxito de cada trabalho desenvolvido.

Ao Professor Antonio Otávio de Toledo Patrocínio, meu co-orientador, pelas discussões norteadoras.

Ao Paulo Souza Müller Júnior, pela amizade e suporte para o desenvolvimento deste trabalho.

À Karen Araújo Borges, pela amizade, apoio e pelas discussões do trabalho ao longo do doutorado.

Ao Samuel Manzini de Oliveira pelas contribuições e amizade.

À Lidiaine Maria dos Santos, pelas análises de MEV, realizadas no Laboratório Nacional de Nanotecnologia.

Ao Bruno Pontes Caixeta, pelo refinamento de alguns dados de DRX usando o método de Rietveld.

Aos colegas de laboratório, Karen, Lidiaine, Samuel, Tatiana, Valdislaine, Werick, Bruno, Mariana e Diesley, pela amizade e contribuições.

Ao prof. Dr. Ricardo Reis Soares, FEQ/UFU, pelas análises de área superficial.

Aos membros da banca de qualificação e defesa, pela atenção e contribuições valiosas.

Ao Programa de Pós-graduação em Química e Instituto de Química desta Universidade.

E a todos que de forma direta ou indireta contribuíram para este trabalho.

À CAPES, CNPq e FAPEMIG pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

RESUMO.....	10
ABSTRACT.....	11
ÍNDICE DE FIGURAS	12
ÍNDICE DE TABELAS	14
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	15
1. INTRODUÇÃO	16
1.1. Princípios da fotocatalise heterogênea utilizando dióxido de titânio	16
1.2. Planejamento fatorial	19
1.3. Dióxido de Titânio	20
1.4. Métodos de síntese.....	23
1.5. Modificações na estrutura do dióxido de titânio	24
1.6. Processos oxidativos avançados	26
1.7.Degradação do corante Ponceau 4R.....	29
2. OBJETIVOS.....	30
2.1. Objetivo geral.....	30
2.2. Objetivos específicos	30
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
3.1. Reagentes.....	31
3.2. Instrumentação	32
3.3. Rotas de síntese	33
3.3.1. Rota de síntese geral do TiO ₂	33
3.3.2.1. Rotas de síntese baseadas no planejamento fatorial	34
3.3.2.1.1. Informações relevantes.....	35
3.3.4. Otimização das condições de síntese.....	37
3.3.5. Preparo do compósito.....	38
3.3.6. Ensaio fotocatalítico	38
3.3.6.1. Procedimento para os ensaios fotocatalíticos.....	38
3.3.6.2. Reações fotocatalíticas em escala de bancada.....	39
3.3.6.3. Ensaio fotocatalítico empregando radiação solar.....	40
3.3.7. Análises químicas	41
3.3.7.1. Medidas espectrofotométricas.....	41
3.3.7.2. Medidas de Carbono Orgânico Dissolvido (COD)	41
3.8. Caracterização dos fotocatalisadores	43

3.8.1. Medidas de reflectância difusa e estimativa da energia de band gap	43
3.8.2. Difractometria de raios-X	43
3.8.2.1 - Refinamento pelo Método Rietveld	45
3.8.3. Área superficial	45
3.8.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	45
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.1. Avaliação da atividade fotocatalítica dos catalisadores obtidos via planejamento fatorial	46
4.2. Mineralização e descoloração do P4R	50
4.3. Caracterização dos catalisadores selecionados a partir dos ensaios fotocatalíticos	52
4.3.1. Difractometria de Raios-X	53
4.3.2. Absorção óptica e estimativa das energias de <i>band gap</i> dos catalisadores	56
4.3.3 - Área superficial	58
4.3.4. Microscopia eletrônica de varredura	61
4.4. Otimização do catalisador M10	63
4.4.1. Papel do tempo de agitação durante a síntese	63
4.4.2. Tempo de tratamento hidrotermal	65
4.4.2.1. Estudo da variação do tempo de tratamento hidrotermal	67
4.4.3. Caracterização dos catalisadores após modificações	69
4.4.4. Sumário das condições de síntese	76
4.5 - Fotocatálise solar empregando o compósito TiO ₂ /FtZn 1,6% m/m	76
5. CONCLUSÕES	82
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	84
7. REFERÊNCIAS	85
ANEXO I	98
ANEXO II	102

RESUMO

No presente trabalho, estudou-se rotas de síntese para obtenção TiO_2 com alta atividade fotocatalítica. As variáveis de síntese avaliadas foram: razão molar do tetraisopropóxido de titânio/2-propanol, temperatura de hidrólise, tempo de agitação após hidrólise, tipo de tratamento térmico e tipo de agitação. As sínteses foram realizadas, usando o planejamento fatorial fracionado 2^{5-1} , em que foram sintetizados 16 catalisadores, denominados de M01 a M16. Os resultados das reações de fotodegradação, usando M02, M03 e M10 levaram à descoloração do corante Ponceau 4R de 89; 98 e 100%, respectivamente, com mineralização de 33; 49 e 62%. Com TiO_2 P25, obteve-se descoloração de 100% e mineralização de 83%. Os resultados de difratometria de raios X mostraram que todos os catalisadores apresentaram alta cristalinidade, predominância de fase anatase e tamanho de cristalito estimado de 14,90; 15,90 e 6,58 nm para M02, M03 e M10, respectivamente. Aqueles que foram submetidos ao tratamento térmico hidrotermal apresentaram fase broquita. Os valores encontrados para área superficial foram 48,99; 54,80 e 176,60 m^2/g , cujos catalisadores submetidos ao tratamento térmico hidrotermal apresentaram as maiores áreas superficiais. No estudo realizado para aumentar a eficiência do M10, foram avaliadas quantitativamente as variáveis tempo de agitação e tempo de tratamento térmico. Elevou-se o tempo de agitação para 24 horas, e avaliou-se o tempo de tratamento hidrotermal em 2; 4; 8; 12 e 16 horas, obtendo respectivamente as seguintes mineralizações 45; 62; 75; 66 e 60%. Nessas condições obteve-se o catalisador com maior eficiência denominado M20. Após obtenção do M20, foi sintetizado um compósito, associando o M20 com o corante fotossensibilizador FtZn, obtendo-se o compósito M20/FtZn 1,6% m/m, que apresentou alta eficiência quando irradiado com luz solar. Obteve-se mineralização de 68% para o catalisador M20, e de 76% para o M19/FtZn 1,6% m/m. O efeito na descoloração do corante usando o compósito foi ainda mais acentuado, porque, com uma dose de irradiação acumulada de 300 kJ/m^2 , a descoloração usando o catalisador M20, foi de 79%, ao passo que para o M20/FtZn 1,6% m/m foi de 96%.

Palavras-chave: síntese, dióxido de titânio, fotocatalise, hidrotermal.

ABSTRACT

In the present work, synthesis routes were studied in order to obtain TiO_2 -based catalysts with high photocatalytic activity. The variables synthesis evaluated were: titanium tetraisopropoxide / 2-propanol molar ratio, hydrolysis temperature, stirring time after hydrolysis, heat treatment and stirring type. The 16 synthesized catalysts called M01 to M16 were obtained using fractional factorial design 2^{5-1} . The results of photodegradation reactions showed to be satisfactory, leading to 89; 98 and 100% discoloration and 33; 49 and 62% mineralization of P4R dye. P25 catalyst led to 100% discoloration and 83% mineralization. XRD results showed the catalysts presented high crystallinity and crystallite size estimated at 14.90; 15.90 and 6.58 nm for M02, M03 and M10. Furthermore XRD showed the predominance of anatase phase in all catalysts while the brookite phase was detected only in catalysts submitted to hydrothermal treatment. Values found for BET surface area were 48.99; 54.80 and 176.60 m^2/g , and catalysts submitted to hydrothermal heat treatment showed the largest surface areas. Moreover, a study in order to increase the efficiency of the M10 was carried out evaluating stirring time and heat treatment time variables separately. The stirring time was raised to 24 hours and hydrothermal reaction time was evaluated in 2; 4; 8; 12 and 16 hours leading to 45; 62; 75; 66 e 60% mineralization, respectively. A composite was then synthesized by associating M20 catalyst with zinc phthalocyanine photosensitizer dye obtaining the composite M20/ZnPc 1.6% m/m. The resulted compound presented a considerable improvement in efficiency by using sunlight as the radiation source. M20 / FtZn 1.6% m/m composite obtained 75.71% mineralization against 68% using M20 pure catalyst. By the use of dye association with M20 was observed a larger effect in discoloration. Results showed 79% discoloration for M19 catalyst whereas M20/FtZn 1.6% m/m obtained 96% discoloration, both from accumulated irradiation dose of 300 kJ/m^2 .

Keyword: synthesis, titanium dioxide, photocatalysis, hydrothermal.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Mecanismo simplificado da fotoativação de um semiconductor (Machado <i>et al.</i> , 2012b).	17
Figura 2. Estruturas polimorfas do TiO ₂ (Batista, 2010).	21
Figura 3. Representação esquemática de um semiconductor com ação fotocatalítica associado a um corante fotossensibilizador. Fonte: (Galvez e Rodriguez, 2001).	26
Figura 4. Representação da estrutura química do corante P4R (Sadik <i>et al.</i> , 2007).	30
Figura 5: Fluxograma representativo da rota geral das sínteses dos catalisadores.	34
Figura 6. Esquema apresentando o reator fotoquímico empregado em escala de laboratório: (1) Lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, de 400 W, (2) Reator fotocatalítico, (3) Bomba hidráulica, (4) Reservatório, (5) Sistema de resfriamento.	40
Figura 7. Gráfico de Pareto obtido a partir das diferentes rotas de síntese de TiO ₂ em função da mineralização.	47
Figura 8. Cinéticas de mineralização (A, B) e descoloração (C, D) do P4R sob a ação dos catalisadores (■) M02, (■) M03, (▲) M10, e (■) P25. Reator em escala de laboratório, tempo de reação 140 min. Condições experimentais: [P4R] = $4,0 \times 10^{-5}$ mol/L; [fotocatalisador] = 100 mg L ⁻¹ ; pH _{inicial} = 6,5; fonte de irradiação = lâmpada de vapor de mercúrio (HPLN) de 400 W.	51
Figura 9. Difrátograma de raios-X dos catalisadores TiO ₂ P25 (—), M02 (—), M03 (—) e M10 (—), os três últimos sintetizados após planejamento fatorial.	54
Figura 10. Relação entre F(R) e E (eV) dos catalisadores M02 (—), M03 (—) e M10 (—), obtidos a partir da aplicação de planejamento fatorial.	57
Figura 11. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio pelos fotocatalisadores: TiO ₂ P25, M02, M03, e M10.	60
Figura 12. Microscopia eletrônica de varredura e frequência de distribuição de tamanho médio de partículas para os fotocatalisadores M02 (A) e M10 (B). ...	62
Figura 13. Descoloração (●) e mineralização (■) do P4R em reação mediada pelo catalisador M17. As reações foram efetuadas em escala de laboratório, com um tempo máximo de reação igual a 140 min. Condições experimentais: [P4R] = $4,0 \times 10^{-5}$ mol/L; [M17] = 100 mg L ⁻¹ ; pH = 6,5. A fonte de radiação empregada foi uma lâmpada de mercúrio de alta pressão, de 400 W.	64
Figura 14. Porcentagem de descoloração (●) e de mineralização (■) do P4R em reação mediada pelo catalisador M18. As reações ocorreram em escala de laboratório. Condições experimentais: Tempo de reação: 140 minutos; [P4R] = $4,0 \times 10^{-5}$ mol/L; [M18] = 100 mg L ⁻¹ ; pH = 6,5. A fonte de radiação empregada foi uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão de 400 W.	66
Figura 15. Efeito do tratamento hidrotermal sobre a atividade fotocatalítica, expressa em termos da mineralização do P4R. A reação foi realizada em escala	

de bancada, com um tempo total de reação de 140 minutos, usando diferentes catalisadores. Condições experimentais: $[P4R] = 4,0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$; $[\text{catalisador}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH} = 6,5$. A fonte de irradiação empregada foi uma lâmpada de mercúrio de alta pressão de 400 W.....	67
Figura 16. Descoloração (■) e Mineralização (■) do P4R em reação em escala de laboratório catalisada pelo M20. Condições experimentais: Tempo total de reação: 140 minutos; $[P4R] = 4,0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$; $[M20] = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH} = 6,5$. Uma lâmpada de mercúrio de alta pressão de 400 W foi usada como fonte de irradiação.....	68
Figura 17. Cinética de mineralização (■) do P4R em reação em escala de laboratório mediada pelo catalisador M20. Tempo de reação: 140 minutos. Condições experimentais: $[P4R] = 4,0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$; $[M20] = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH} = 6,5$. A fonte de irradiação foi uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, de 400 W.....	69
Figura 18. Difratoograma de raios - X dos fotocatalisadores TiO_2 P25 (—), M10 (—), M17 (—), M19 (—) e M20 (—).	70
Figura 19. Relação entre $F(R)$ e E (eV) para os fotocatalisadores M17 (—), M20 (—), M19 (—).....	72
Figura 20. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio pelo fotocatalisador M20.	74
Figura 21. Microscopia eletrônica de varredura (A) e frequência de distribuição de tamanho médio de partículas (B) para o fotocatalisador M20.	75
Figura 22. Mineralização do P4R em reação catalisada sob irradiação solar: (●) M20/FtZn 1,6% m/m, (■) M20. Condições experimentais: $[P4R] = 4,0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$; $[\text{fotocatalisador}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH} = 6,5$. Dose de radiação UVA acumulada: 600 kJ m^{-2}	78
Figura 23. Descoloração do P4R em reação catalisada usando radiação solar: (●) M20/FtZn 1,6% m/m e (■) M20,. Condições experimentais: $[P4R] = 4,0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$; $[\text{fotocatalisador}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH} = 6,5$. Dose de radiação UVA acumulada: 600 kJ/m^2	79
Figura 24. Descoloração (●) e mineralização (■) do P4R em reação em laboratório, usando radiação artificial e o compósito TiO_2/FtZn . Condições experimentais: Tempo de reação 140 minutos; $[P4R] = 4,0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$; $[\text{Compósito M20/FtZn 1.6\% m/m}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH} = 6,5$. A fonte de radiação empregada foi uma lâmpada de mercúrio de alta pressão de 400 W.	80
Figura 25. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio no compósito fotocatalisador M20/FtZn 1,6% m/m.....	81

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Reagentes empregados.....	31
Tabela 2. Equipamentos utilizados.	32
Tabela 3. Parâmetros e valores usados em cada nível das variáveis estudadas para a síntese do TiO ₂	35
Tabela 4. Matriz do planejamento fatorial fracionado 2 ⁵⁻¹ para a síntese do TiO ₂	37
Tabela 5. Matriz do planejamento fatorial fracionado 2 ⁵⁻¹ para a síntese do TiO ₂	46
Tabela 6. Tendências para as variáveis.	49
Tabela 7. Constantes cinéticas de mineralização, descoloração e porcentagem de descoloração do P4R.	52
Tabela 8. Porcentagens de fases e tamanho de cristalito dos catalisadores TiO ₂ P25, M02, M03 e M10, e porcentagem de mineralização do P4R em reações mediadas por estes catalisadores.	55
Tabela 9. Energia de band gap calculado para os catalisadores M02, M03 e M10.	58
Tabela 10. Área superficial específica estimada para os catalisadores TiO ₂ P25, M02, M03 e M10, através de medidas de BET.	61
Tabela 11. Tamanho de cristalito, tempo de tratamento hidrotermal e energia de band gap para os catalisadores com 24 horas de agitação: TiO ₂ P25, M17, M19 e M20.	71
Tabela 12. Condições de síntese dos fotocatalisadores sintetizados a partir do M10.	76

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A	Absorbância
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
CI	Carbono Inorgânico
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
COT	Carbono Orgânico Total
CT	Carbono Total
DRX	Difratometria de Raios-X
e^-	Elétron transferido para a banda de condução;
E_g	Energia de Band Gap
FtZn	Ftalocianina de zinco
h^+	Vacância formada na banda de valência
HP	Alta pressão
POA	Processos Oxidativos Avançados
TC	Tamanho do Cristalito
UV	Ultravioleta
Vis	Visível
US	Ultrassom
λ	Comprimento de onda (nm)
P4R	Ponceau 4R
Tit	Tetraisopropóxido de titânio
BET	<i>Brunauer, Emmett e Teller</i>
E_g	Energia de band gap
HPL-N	Lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão
JCPDS	Comissão Mista Sobre Normas Envolvendo Difração de Pó
LAFOT-CM	Laboratório de fotoquímica e ciências dos materiais

1. INTRODUÇÃO

1.1. Princípios da fotocatalise heterogênea utilizando dióxido de titânio

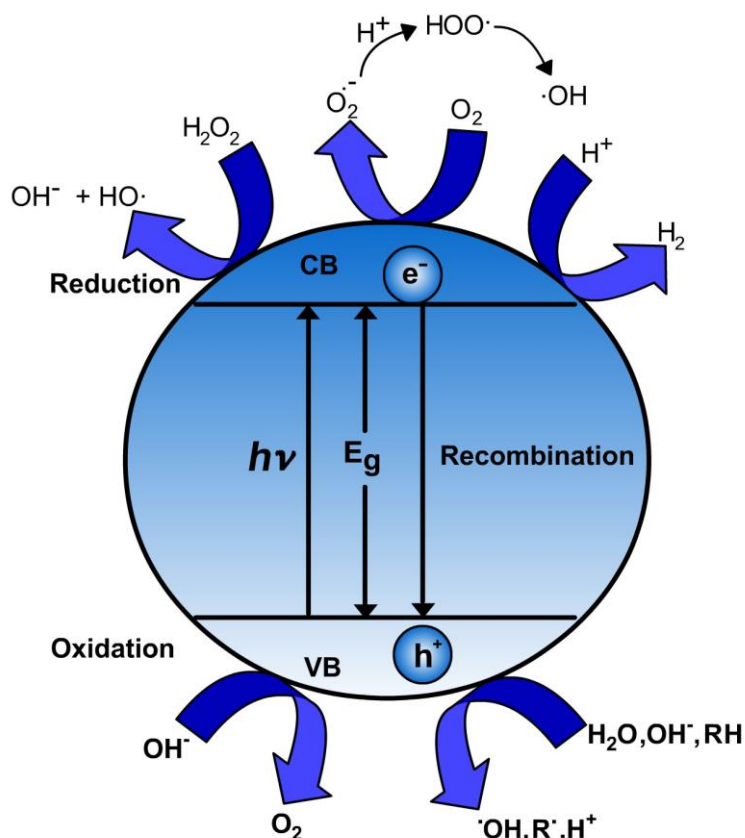
As reações químicas realizadas sob a influência de radiação eletromagnética na presença de semicondutores tem sido alvo de intensa investigação nos últimos 40 anos (Fujishima e Honda, 1972; Hoffmann *et al.*, 1995; Chen *et al.*, 2014; Maia *et al.*, 2014).

Fotocatalise heterogênea é uma tecnologia baseada na irradiação de um semicondutor sólido estável para estimular uma reação na interface sólido/solução, sendo o dióxido de titânio (TiO₂) o catalisador mais utilizado (Ramaswamy *et al.*, 2008; Borges *et al.*, 2014; Carbajo *et al.*, 2014), devido às características como baixo custo, baixa toxicidade, disponibilidade, estabilidade estrutural, fotoestabilidade, (Hoffmann *et al.*, 1995; Kim e Kwak, 2007; Machado *et al.*, 2008; Han *et al.*, 2012a; Chen *et al.*, 2014).

O dióxido de titânio mais usado em pesquisas sobre fotocatalise heterogênea é P25 produzido pela Evonik (Hoffmann *et al.*, 1995; Maia *et al.*, 2014). A fotocatalise começa com a irradiação de luz com energia maior ou igual à energia do *band gap* do catalisador, levando à separação de carga entre as bandas de valência (BV) preenchida e a banda de condução (BC). A absorção de fótons resulta na promoção de um elétron da BV para BC, com geração concomitante de uma lacuna (h⁺) na banda de valência (Hoffmann *et al.*, 1995; Acar *et al.*, 2014).

Essa lacuna gerada possuirá potencial bastante elevado e suficientemente positivo para induzir a geração de radicais HO• a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor (Figura 1), os quais podem então oxidar o contaminante orgânico até a completa mineralização devido à sua baixa seletividade (Janitabar-Darzi, 2014; Yasmina *et al.*, 2014).

Figura 1. Mecanismo simplificado da fotoativação de um semiconductor (Machado *et al.*, 2012b).



O elétron da banda de condução é capturado pelo oxigênio, gerando radicais superóxido, que também podem promover a oxidação de compostos orgânicos. A fotoativação da partícula do semiconductor começa a partir da absorção de luz, conforme demonstra a equação 1:



Esse par elétron-lacuna pode sofrer recombinação interna ou se deslocar para a superfície da partícula do semiconductor, podendo sofrer recombinação externa ou participar de reações redox, com absorção de espécies como H₂O e HO⁻, segundo as equações 2 e 3:

Reação entre a lacuna da banda de valência e a água adsorvida:



Reação entre a lacuna da banda de valência e os grupos OH⁻ na superfície da partícula de TiO₂:

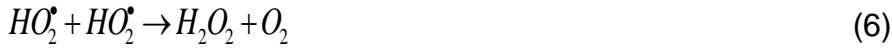


Estudos mostram que o oxigênio tem um importante papel nas reações mediadas por semicondutores, aprisionando o elétron da banda de condução na forma de íon radical superóxido (O₂^{•-}), minimizando o processo de recombinação elétron-lacuna, e desencadeando uma série de reações, que levam à formação e decomposição de peróxido de hidrogênio (Hoffmann *et al.*, 1995; Machado *et al.*, 2008; Leong *et al.*, 2014), como mostram as equações 4 a 10:

Formação do íon radical superóxido:



Formação de peróxido de hidrogênio:



Geração de radicais HO[•] pela cisão do peróxido de hidrogênio:



1.2. Planejamento fatorial

Visto que o TiO_2 é um catalisador muito estudado devido às suas propriedades fotocatalíticas, vários grupos de pesquisa vêm buscando métodos de síntese para acentuar suas propriedades.

Muitas vezes, para desenvolver um produto é necessário melhorar o método, avaliar as etapas do processo, bem como identificar as variáveis que influenciam no produto final.

Considerando a possibilidade que nem todas as variáveis são igualmente importantes com respeito ao seu efeito sobre a resposta do modelo, deve-se selecionar aquelas que irão compor o espaço de busca na otimização, quanto menos variáveis comporem o espaço de busca, mais rápida e com um menor custo torna-se a otimização (Shaviv, 1996).

Nesse sentido, o planejamento fatorial fracionado é umas das técnicas de planejamento de experimentos no qual apenas uma fração dos experimentos é executada, reduzindo dessa forma, a quantidade de experimentos quando comparado ao planejamento fatorial completo (Fontana *et al.*, 2014). A utilização eficaz dos princípios estatísticos nos experimentos assegura que estes sejam realizados de forma menos dispendiosa.

Ao avaliar duas ou mais variáveis, o planejamento fatorial se torna muito interessante, já que essas variáveis são avaliadas simultânea e não individualmente, em que todas as possíveis combinações são investigadas. Esta é uma técnica de modelagem empírica que vem sendo bastante utilizada para resolver ou avaliar os mais diversos tipos de problemas, tanto em unidades indústrias como em nível de pesquisa aplicada (Virkutyte *et al.*, 2012).

Nos trabalhos científicos, o planejamento fatorial é usado para planejar experimentos, e analisar estatisticamente os dados coletados. A variável resposta deve sofrer algum efeito nos testes, e é definida de acordo com cada trabalho (Marchisio *et al.*, 2008).

Assim, ao aplicar o planejamento de experimentos, o modelo estatístico é transformado em um modelo experimental, que utiliza valores reais dos diferentes parâmetros expressos nas suas unidades normais (Ramirez *et al.*, 1994).

O planejamento de experimentos tem sido estudado também para síntese de dióxido de titânio nanoestruturados, (Rangel *et al.*, 2015) estudou o planejamento em dois níveis e avaliou três variáveis, sendo estas: temperatura, tempo e concentração de hidróxido de sódio. Deste trabalho, conclui-se que o planejamento de experimentos é um método muito interessante no estudo de sínteses de dióxido de titânio, pois permite identificar quais variáveis influenciam nas características físico químicas do óxido sintetizado, sendo que essas características estão relacionadas com a eficiência deste óxido.

Outros trabalhos importantes sobre síntese de dióxido de titânio usando planejamento fatorial tem sido reportado na literatura, e todos apontam que esse método tem sido eficaz, considerando que poucos experimentos permitem o delineamento de todo o processo de síntese, levando a uma otimização da síntese (Shaviv, 1996; Marchisio *et al.*, 2008; De Oliveira *et al.*, 2011; Rangel *et al.*, 2015).

1.3. Dióxido de Titânio

Existem várias aplicações para o TiO_2 . Dentre elas, pode-se citar aditivos na indústria de alimentos, purificação de ar e água, uso em produtos cosméticos e farmacêuticos com destaque para a aplicação em protetores solares devido à absorção de radiação UV. Pode ainda ser utilizado na indústria de tintas como pigmento branco em função do seu alto índice de refração, (Salvador *et al.*, 2000; Frost *et al.*, 2001; Xu *et al.*, 2014), em revestimentos anti-reflexo por causa da sua alta constante dielétrica e índice de refração (Lee *et al.*, 2002), tem sido utilizado também em sensores químicos para gases e até mesmo na medicina como materiais cerâmicos para implantes ósseos (Pichat *et al.*, 2000; Miyauchi *et al.*, 2010).

Em 1972, Fujishima e Honda (Fujishima e Honda, 1972) relataram a oxidação da água em suspensão de TiO_2 irradiado em uma célula fotoeletroquímica, gerando hidrogênio e oxigênio (Liu *et al.*, 2014a). A partir desta publicação, os estudos de fotocatálise tomaram grandes dimensões e as principais aplicações foram divididas em duas grandes categorias: produção de

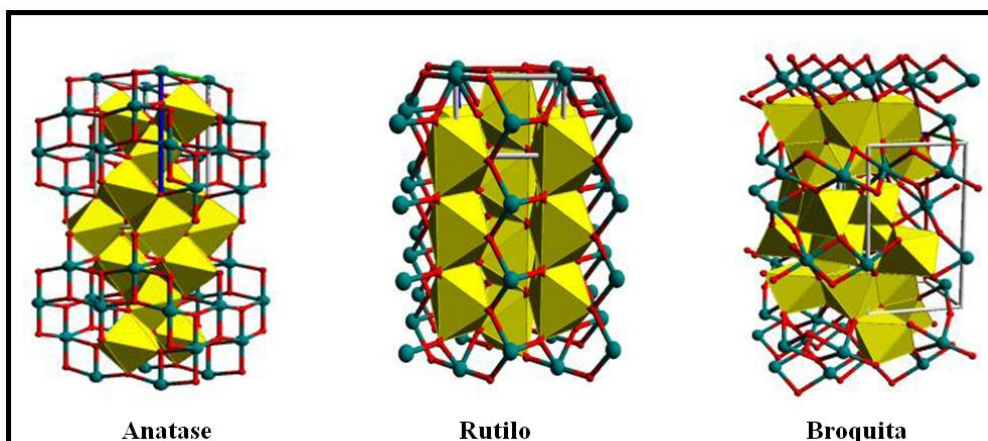
energia e aplicações ambientais (Machado *et al.*, 2008; Acar *et al.*, 2014; Yasmina *et al.*, 2014).

As aplicações mais estudadas têm sido a fotocatalise heterogênea para descontaminação ambiental, indução de reações químicas, em células solares, e, mais recentemente, na produção de hidrogênio (Aroutiounian *et al.*, 2005; Wen *et al.*, 2009; Xing *et al.*, 2012). Após a divulgação do estudo sobre a geração de hidrogênio, a partir do processo fotocatalítico, empregando TiO_2 (Fujishima e Honda, 1972), houve um direcionamento muito forte para estudos de fotocatalise ambiental, usando TiO_2 como catalisador (Legrini *et al.*, 1993; Palmisano *et al.*, 2007a; Castro e Duran, 2014; Ghasemzadeh *et al.*, 2014).

O TiO_2 é encontrado na natureza sob três formas cristalinas: rutilo, anatase e broquita (Figura 2) (Liu *et al.*, 2014b). Dentre esses polimorfos, o mais estável termodinamicamente é o rutilo, que pode ser obtido a partir da conversão da anatase, o qual por sua vez é o polimorfo de maior fotoatividade (Rachel *et al.*, 2002; Baiju *et al.*, 2007). Rutilo é a fase estável a altas temperaturas, sendo a anatase e broquita mais comuns em nanoescala tanto em amostras naturais quanto amostras sintéticas (Arab *et al.*, 2011; Apopei *et al.*, 2014).

Pesquisas indicam que catalisadores com maior porcentagem de fase anatase com pequena fração de rutilo ou broquita, apresentam aumento da atividade fotocatalítica em comparação com anatase pura, devido à transferência de elétrons e buracos entre as duas fases (Jiang *et al.*, 2014).

Figura 2. Estruturas polimorfas do TiO_2 (Batista, 2010).



Nota-se que a atividade fotocatalítica dos fotocatalisadores, em especial a base de TiO_2 , é fortemente dependente das suas estruturas (Lu *et al.*, 2014). Além disso, as estruturas heterogêneas nanométricas podem melhorar o rendimento quântico de produção radicais hidroxilas e, portanto, aumentar a atividade fotocatalítica da fase anatase (Lopez-Munoz *et al.*, 2015). O TiO_2 absorve radiação apenas com comprimento de onda abaixo de 390 nm, para gerar o par e^-/h^+ (Hoffmann *et al.*, 1995; Machado *et al.*, 2008; Gupta *et al.*, 2013), conforme equação 1.

No que se refere as propriedades únicas dos nanomateriais, o movimento de elétrons e buracos em nano materiais semicondutores é regido, principalmente, pelo confinamento quântico, e as propriedades de transporte relacionada a fótons são em grande parte é afetada pelo tamanho e geometria dos materiais (A. E. H. Machado *et al.*, 2013; Chen *et al.*, 2014; Lopez-Munoz *et al.*, 2015).

As propriedades macroscópicas dos materiais podem ser alteradas, reduzindo o tamanho das partículas. Em fotocatalise, esse parâmetro é muito importante, pois o menor tamanho de partícula em geral resulta em maiores áreas superficiais, viabilizando os processos de transferência de carga, além de contribuir para o retardamento dos processos de recombinação. O tamanho reduzido de partícula provoca alterações nas propriedades ópticas, elétricas e magnéticas dos materiais. Esses efeitos são percebidos no TiO_2 e em outros materiais, e ocorrem quando o tamanho médio das partículas é menor que 10 nm (Linsebigler *et al.*, 1995).

Apesar de suas potenciais aplicações, as nanopartículas de TiO_2 possuem algumas desvantagens, como por exemplo gap óptico, que limita aplicações usando luz solar, além de sua difícil reutilização quando utilizado em água para degradação de poluentes (Tian *et al.*, 2014).

Neste sentido, vários grupos de pesquisas têm investido na síntese de TiO_2 , com o intuito de melhorar suas propriedades e consequentemente aumentar sua eficiência (Chen *et al.*, 2014). Os processos de síntese que visam o desenvolvimento de TiO_2 nanoestruturados com morfologias definidas, como nanofios (Yuan e Su, 2004; Archana *et al.*, 2014; Maiti *et al.*, 2014), nanobastões

(Luan *et al.*, 2010), nanotubos (Uchida *et al.*, 2002; Lucky e Charpentier, 2009), nanoesferas (Lu *et al.*, 2013) e nanofolhas (Yuan e Su, 2004) são portanto altamente desejáveis para a sua potencial aplicação.

1.4. Métodos de síntese

Diferentes métodos de síntese têm sido empregados para produzir cristais de TiO_2 com diferentes características, e que levem a uma alta atividade fotocatalítica (Liu *et al.*, 2014c; Matejka e Tokarsky, 2014; Wang *et al.*, 2014). Os estudos atuam no sentido de controlar o processo de síntese de modo a obter as fases, o tamanho, a porosidade, a área superficial e a forma desejada (Wang *et al.*, 2014).

À medida que o tamanho, forma e estrutura dos nanocristais de TiO_2 variam, não só muda a estabilidade da superfície, mas também as transições entre as diferentes fases de TiO_2 sob pressão ou temperatura (Wang *et al.*, 2014).

Existem vários métodos para sintetizar TiO_2 . Em fase gasosa, o método de destaque é o de deposição química de vapor (Warwick *et al.*, 2011; Wang *et al.*, 2014) e oxidação em chama (Arabi-Katbi *et al.*, 2002), sendo este o responsável pela produção do TiO_2 P25, comercializado pela Evonick.

Os métodos em fase líquida são os mais utilizados entre os pesquisadores, pois permite um controle estequiométrico dos reagentes, permitindo um acompanhamento mais efetivo no processo de síntese. Os métodos mais explorados em fase líquida são: método sol-gel, solvotérmico, hidrotérmico, microemulsão, eletroquímico e precipitação homogênea.

O método sol-gel, para a obtenção de pó de TiO_2 ganha destaque entre os pesquisadores. A síntese pode ser realizada a temperatura ambiente, os catalisadores são obtidos com alto grau de pureza e homogeneidade, e com morfologias controláveis (Baiju *et al.*, 2007; Warwick *et al.*, 2011).

O método sol-gel se caracteriza pela hidrólise e ligação do íon OH^- ao metal proveniente do precursor, onde o metal hidrolisado pode reagir com outras moléculas parcialmente hidrolisadas numa reação de policondensação. O processo permite boa homogeneidade e normalmente leva à obtenção de óxidos

amorfo, que posteriormente são submetidos a uma etapa para cristalização para obtenção das fases cristalinas. Os fatores que podem afetar o processo sol-gel são: o precursor metálico, o pH da solução, a relação água/precursor e a temperatura (Adjimi *et al.*, 2014b; Xie *et al.*, 2014).

O método por precipitação homogênea tem sido bastante estudado, devido a sua versatilidade. Os precursores clorados de titânio ou também o Tit, reagem com uma base, em geral hidróxido de sódio ou de amônio, formando hidróxido de titânio. Esse hidróxido é convertido através da perda de moléculas de água em TiO_2 amorfo, o qual, sob diferentes tratamentos térmicos, dá origem às três formas cristalinas conhecidas (A.E.H. Machado *et al.*, 2012).

A principal desvantagem desse método é a relativa dificuldade no controle do tamanho das partículas, já que precipitações muito rápidas tendem a causar a formação de partículas muito grandes por aglomeração (Akin e Sonmezoglu, 2012). Uma alternativa para cristalização sem o uso de tratamento térmico em temperaturas elevadas é o emprego de condições hidrotermais e solvotermais (Cheng *et al.*, 2014b; Liu *et al.*, 2014c).

O processo hidrotermal consiste de uma reação heterogênea, em meio aquoso, realizada acima da temperatura ambiente e em pressão superior a uma atmosfera num sistema fechado (Wang *et al.*, 2014).

A técnica hidrotermal é uma ferramenta importante para avanço na síntese de materiais nanoestruturados. A síntese hidrotérmica abrange o processo de crescimento dos cristais, transformação dos cristais, e equilíbrio de fases (Xu *et al.*, 2014). A síntese hidrotérmica é geralmente conduzida em uma autoclave de aço com revestimento de Teflon (Wang *et al.*, 2014). O controle das condições na reação produz catalisadores homogêneos, com alto grau de pureza, simetria do cristal, compostos metaestáveis e estreita distribuição no tamanho de partículas (Cheng *et al.*, 2014a; Wang *et al.*, 2014).

1.5. Modificações na estrutura do dióxido de titânio

As propriedades físicas e químicas do TiO_2 o torna um dos catalisadores mais interessantes para fotocatalise, contudo, a energia de *band-gap* situada entre 3,00 e 3,20 eV, limita sua aplicação em fotocatalise solar, que é a aplicação

mais desejável por utilizar uma fonte de energia renovável (Palmisano *et al.*, 2007b).

Além disso, reatores baseados no uso de radiação artificial considerando o custo de funcionamento das lâmpadas, pode inviabilizar o seu emprego em larga escala.

A fim de minimizar esse problema, muitos grupos de pesquisa têm apresentado propostas para ampliar a atividade fotocatalítica do TiO_2 , melhorando a captação da radiação ultravioleta e, também, viabilizando o uso de componentes na faixa do visível.

Com o intuito de realçar as reações interfaciais de transferência de carga no TiO_2 , alguns tratamentos na superfície desse semiconductor podem ser alcançados por meio da quelação, derivatização superficial, platinização e dopagem com sólidos cristalinos. Mesmo com todos os tratamentos citados, o processo fotocatalítico só se torna ativo através da utilização de radiação UVA/UVB.

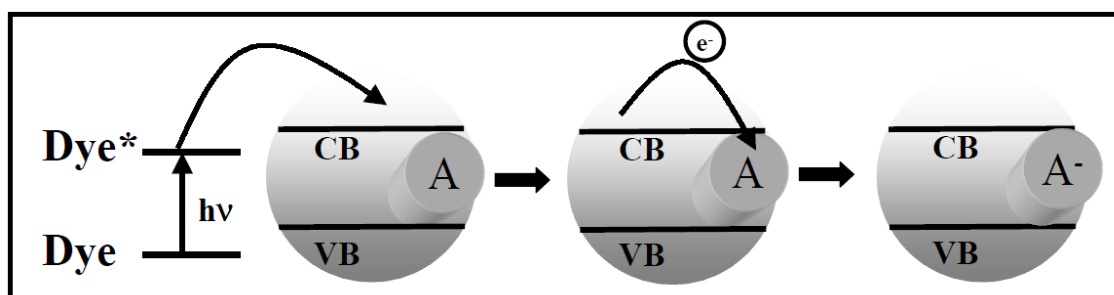
Deste modo, visando utilizar a luz solar como componente do processo fotocatalítico, foi observado que a adição de certos corantes/pigmentos orgânicos ao TiO_2 promove um efeito sinérgico ao processo como um todo, já que a presença desses materiais mantêm as características de uma dopagem acrescentando-se a vantagem de funcionar através da excitação pela luz solar visível (Sattler *et al.*, 2004; Machado *et al.*, 2008).

Dentre os corantes e pigmentos amplamente utilizados em processos fotocatalíticos associados ao TiO_2 , destacam-se os macrociclos, com elevada absorvidade molar. Compostos como fulerenos e macrociclos tetrapirrólicos são descritos em grande parte dos trabalhos publicados na literatura específica. Os macrociclos tetrapirrólicos, as porfirinas e ftalocianinas ocupam uma posição especial dentre os corantes/pigmentos, dada à elevada fotoatividade que apresentam. Ftalocianinas e seus derivados metálicos têm atraído crescente interesse em diferentes campos, sobretudo na construção de novos materiais moleculares para eletrônica, opto-eletrônicos e dispositivos para conversão de energia (Claessens *et al.*, 2008; A. E. H. Machado *et al.*, 2013). Agregados de ftalocianinas atuam como semicondutores orgânicos (tipo p). A elevada absorção na parte visível do espectro solar, sua excelente estabilidade química e o elevado nível de energia LUMO tornam esses compostos úteis em

dispositivos optico-eletrônicos e na composição de células solares, potencializando os efeitos fotovoltaicos (Huisman *et al.*, 2002).

O emprego de compostos macrocíclicos tem se mostrado bastante promissor na ampliação da atividade fotocatalítica de óxidos semicondutores. A associação de corantes que agem como fotossensibilizadores podendo ser excitados por fótons de menor energia, possibilitando a transferência de elétrons a partir dessas espécies para a banda de condução do semicondutor, aumentando assim a concentração de portadores de carga tem sido utilizada. O elétron, por sua vez, pode ser transferido para reduzir um aceptor orgânico que esteja adsorvido na superfície, sem a presença de um par do redox, (Figura 3) (Watanabe *et al.*, 2005). Assim, os fotocatalisadores sensibilizados com corante possuem a atividade fotocatalítica melhorada. A possibilidade de aproveitamento da radiação solar, por ter sua faixa de absorção ampliada, em geral para a região do visível, torna possível alcançar enormes contribuições na solução dos problemas concernentes ao tratamento de efluentes (Machado *et al.*, 2008).

Figura 3. Representação esquemática de um semicondutor com ação fotocatalítica associado a um corante fotossensibilizador. Fonte: (Galvez e Rodriguez, 2001).



1.6. Processos oxidativos avançados

Muitos compostos químicos orgânicos estão presentes nos efluentes de águas residuais, tanto em esgotos industriais como domésticos, dentre estes compostos é comum encontrar fertilizantes, medicamentos, surfactantes, corantes, entre outras classes de compostos, em sua maioria estes são

persistentes aos tratamentos convencionais (Abdelaal e Mohamed, 2014; Amin e Alazba, 2014; An *et al.*, 2014).

Dentre os tratamentos convencionais, devido a sua aplicabilidade e baixo custo, o mais utilizado é o tratamento biológico, pois possibilita tratar grandes volumes e um grande número de poluentes orgânicos (Rieger e Ballschmiter, 1995; Abid *et al.*, 2014). Os microrganismos, principalmente bactérias, promovem a conversão da matéria orgânica presente em constituintes inorgânicos inócuos (Debowski *et al.*, 2008; Demirbas, 2011). Entretanto, esses processos são sensíveis a algumas variáveis operacionais como, às condições ambientais e as características do efluente, relacionadas à presença de materiais tóxicos ou não biodegradáveis (Hidaka *et al.*, 1989; Di laconi *et al.*, 2014).

Esses processos produzem uma quantidade significativa de biomassa, requerem um tempo elevado para oxidar por completo a matéria orgânica, atuam em uma pequena faixa de pH e a temperatura tem que ser monitorada, pois pequenas variações podem comprometer todo o sistema. Assim, as Estações de Tratamento de Esgoto (ETE) são incapazes de remover completamente compostos persistentes, que acabam sendo lançados nos cursos de água (Woods *et al.*, 1989; Augugliaro *et al.*, 1991; Di laconi *et al.*, 2014).

Porém, esses poluentes precisam ser removidos para proteger os recursos hídricos, por esse motivo ao longo dos anos, vários grupos de pesquisa têm proposto processos mais eficientes para degradação destes compostos (Maia *et al.*, 2014).

Tem-se que, entre os processos supracitados, os métodos fotocatalíticos têm ganhado destaque frente aos tratamentos tradicionais de águas residuais, uma vez que esses tratamentos apenas levam à transferência de fase, já os Processos Oxidativos Avançados (POA) podem efetivamente decompor as substâncias tóxicas, uma alternativa potencial para tratar compostos recalcitrantes (Hoffmann *et al.*, 1995; Maia *et al.*, 2014; Rizzo *et al.*, 2014; Yasmina *et al.*, 2014).

Os POA são métodos de fotocatalise avançada que utilizam os radicais hidroxilas (HO^\bullet) os quais são altamente oxidantes e não seletivos, capazes de reagir com quase todas as classes de compostos orgânicos (Adjimi *et al.*, 2014a;

Lanfredi *et al.*, 2014). Isso leva à sua completa mineralização, podendo chegar a CO₂, água e ânions inorgânicos ou à formação de intermediários biodegradáveis, permitindo que o tratamento final seja por meio de métodos convencionais (Da Silva *et al.*, 2014a; b; De Franco *et al.*, 2014; Yasmina *et al.*, 2014).

O radical hidroxila é o agente oxidante mais poderoso depois do flúor, tendo o primeiro um potencial de oxidação de $E^0 = 2,8 \text{ V}$, ao passo que o segundo é $E^0 = 3,03 \text{ V}$, sendo capaz de promover reações de oxidação que podem levar à completa mineralização de substâncias orgânicas e seus produtos de degradação (Hoffmann *et al.*, 1995; Polo-Lopez *et al.*, 2014).

Os radicais HO• podem desencadear reações com diferentes grupos funcionais, formando radicais orgânicos estáveis. A oxidação de compostos orgânicos (representados por RH, RX, e PhX) pelo radical hidroxila ocorre segundo três mecanismos básicos: abstração de prótons, adição radicalar e transferência de elétrons, como representado nas equações de 11 a 13: (Andreozzi *et al.*, 1999; Machado *et al.*, 2008; Horakova *et al.*, 2014).

Abstração de átomo de hidrogênio (geralmente com hidrocarbonetos alifáticos):



Adição eletrofílica (geralmente com hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos):



Transferência eletrônica (geralmente com compostos halogenados):



Os oxidantes fortes, como ozônio (O_3) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), e os semicondutores, como o dióxido de titânio (TiO_2) e o óxido de zinco (ZnO), sob a irradiação no ultravioleta (UV), podem gerar radicais hidroxila (Mansilla *et al.*, 1997). Assim os POA podem ser divididos em duas grandes classes: sistemas homogêneos e sistemas heterogêneos. O sistema heterogêneo utiliza catalisadores sólidos que ficam em suspensão ou suportados. Neste trabalho, serão estudados os sistemas heterogêneos (Hoffmann *et al.*, 1995; Machado *et al.*, 2008; Amin e Alazba, 2014).

1.7. Degradação do corante Ponceau 4R

A eficiência dos catalisadores será avaliada a partir da mineralização do corante Ponceau 4R (P4R). Cujo o nome IUPAC é 6-hidroxi-5-((2-metóxi-5-metil-4-sulfonil)azo)-2-naftaleno-sulfonato dissódico, assim permitirá avaliar a atividade fotocatalítica dos pós de TiO_2 sintetizados.

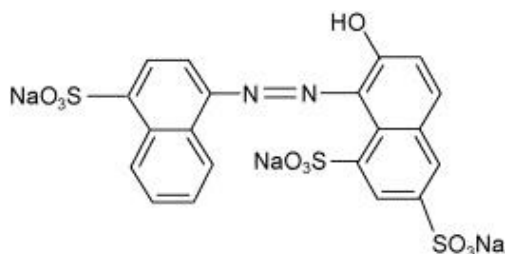
O corante P4R, Figura 4, é um azo-corante (Sadik *et al.*, 2007) utilizado na indústria alimentícia para dar coloração vermelha aos alimentos. Esse corante é classificado como cancerígeno em alguns países, incluindo Estados Unidos, Noruega, e Finlândia, e está listado como uma substância proibida pela US Food and Drug Administration (FDA), porém é de uso permitido no Brasil (Machado *et al.*, 2012a).

É importante destacar que os corantes, quando expostos às condições ambientais, podem não apresentar boa estabilidade e serem susceptíveis a oxidação, podendo levar a formação de subprodutos tóxicos tanto ao meio ambiente quanto ao homem. Assim, vários grupos de pesquisa estudam os sistemas de degradação dessas substâncias tanto para propor processos de tratamento de efluentes quanto para analisar os produtos de degradação formados.

A descoloração do corante P4R foi estudada por Marinho e colaboradores (Marinho *et al.*, 2015) que usou o $(BiO)_2CO_3$ como catalisador e obteve 43% de descoloração. Machado e colaboradores (Machado *et al.*, 2012a) estudou a

descoloração desse corante utilizando catalisadores a base de TiO_2 e atingiu uma mineralização de 50% usando o composto TiO_2 P25/FtZn 1,6%.

Figura 4. Representação da estrutura química do corante P4R (Sadik *et al.*, 2007).



2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Sintetizar catalisadores com elevada atividade fotocatalítica, baseados no TiO_2 , através do controle das etapas do processo de síntese.

2.2. Objetivos específicos

- Propor uma rota de síntese visando a obtenção de TiO_2 com elevada atividade fotocatalítica, utilizando planejamento fatorial;
- Avaliar a atividade fotocatalítica dos catalisadores sintetizados por meio da mineralização do corante Ponceau 4R (P4R), usando radiação artificial;
- Caracterizar os catalisadores empregando técnicas químicas e físicas;
- Otimizar o melhor catalisador obtido no planejamento fatorial;
- Avaliar a uso de um composto baseado na associação entre ftalocianina de zinco e o TiO_2 sintetizado que apresente maior atividade fotocatalítica, em fotocátalise solar.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Reagentes

A Tabela 1 descreve os reagentes necessários para execução deste trabalho. Todos foram utilizados sem tratamento prévio.

Tabela 1. Reagentes empregados.

Reagente	Pureza %	Procedência
Tetraisopropóxido de titânio P.A	97	Sigma-Aldrich
Isopropanol P.A	99,5	Vetec
Ponceau 4R (C.I. 16255)	75	Sigma-Aldrich
Dióxido de titânio	-	Degussa - Evonick
Ácido sulfúrico P.A	96	Vetec
Hidróxido de sódio P.A	98	Vetec
Sulfato de bário P.A	98	Vetec
Ftalocianina de zinco	≥ 90 (Zn)	Sigma-Aldrich
Carbonato de sódio P.A	99,5	Vetec
Bicarbonato de sódio P.A	99,7	Proquimios
Hidrogenoftalato ácido de potássio P.A	99,5	Vetec

3.2. Instrumentação

Na Tabela 2 estão descritos os equipamentos necessários para a execução deste trabalho.

Tabela 2. Equipamentos utilizados.

Equipamento	Modelo/Marca
Espectrofotômetro	UV – 1201 – Shimadzu
Analizador de carbono orgânico total	TOC-VCPH/CPN - Shimadzu
Radiômetro com detector de UV-A	Solar Light - PMA 2100
Deionizador	Elix 5 - Millipore
Balança analítica	Explorer - Ohaus
Banho ultrassônico	Ultrasonic - USC 1400
Agitador magnético	Quimis
pH metro digital	PG 2000 - Gehaka
Forno mufla	N1100 - Fornitec
Centrífuga	Beckman coulter - Allegra X-22
Termômetro digital	Incoterm
Difratômetro	XRD-6000 - Shimadzu
Analizador de área superficial	ASAP 2010 - Micromeristic
Microscópico eletrônico de varredura	F50 - Inspect
Estufa de secagem	402N - Nova ética
Reator fotocatalítico em escala de laboratório	Vidrolabor
Reator fotocatalítico em escala piloto*	-

*Compound Parabolic Collector

3.3. Rotas de síntese

3.3.1. Rota de síntese geral do TiO_2

Os catalisadores foram sintetizados a partir da hidrólise do Tetrahidropropóxido de Titânio (Tit). Durante a síntese, as espécies reagentes foram mantidas sob agitação. Para a obtenção dos óxidos manteve-se uma rota de síntese padrão, seguindo as seguintes etapas:

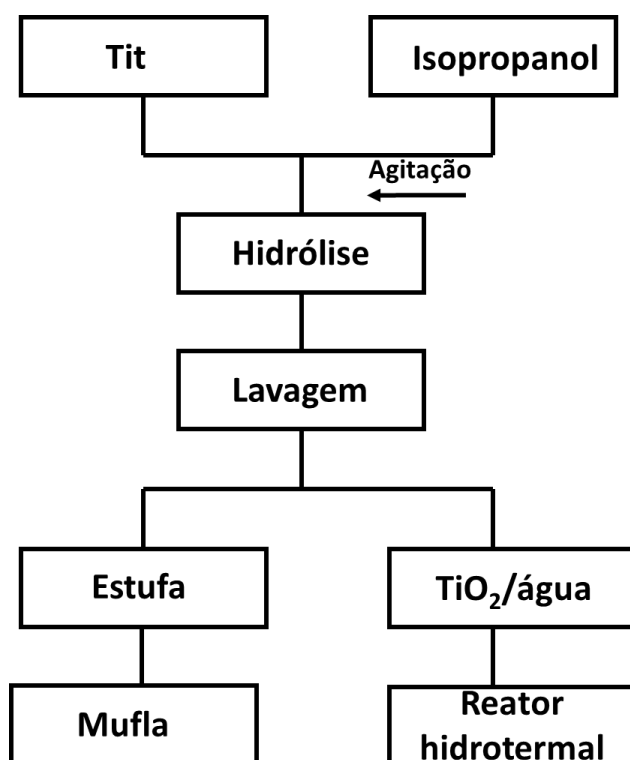
- (I) Solubilização do Tit em isopropanol. Essa mistura foi mantida sob agitação por 20 minutos;
- (II) A hidrólise do Tit foi feita de forma controlada, pelo gotejamento de 50 mL água ultrapura a uma taxa de 30 gotas/minuto, com auxílio de uma bureta, mantendo-se o meio reacional sob agitação, obtendo-se um precipitado branco;
- (III) Após a obtenção do precipitado, o meio reacional foi mantido sob agitação por mais 30 minutos, quando a síntese correspondeu ao nível baixo do planejamento, e por 90 minutos quando em nível alto;
- (IV) Enxague do precipitado com água ultrapura, por duas vezes;
- (V) Secagem do material amorfo formado;
- (VI) Tratamento térmico do óxido produzido.

A lavagem do material com água ultrapura, etapa (IV), foi realizada visando eliminar resíduos de reagentes utilizados, ainda presentes no meio reacional. Para isso, os produtos das sínteses foram transferidos para tubos cônicos, adicionada água ultrapura e levados à centrifuga com rotação de 6000 rpm por 20 minutos. As etapas descritas acima estão resumidas no fluxograma apresentado na Figura 5.

Quando o tratamento térmico aplicado foi usando mufla, depois de lavado o catalisador foi seco em estufa por 24 horas a 70°C , depois macerado e levado à mufla. Quando o tratamento empregado foi o hidrotermal, após a lavagem do catalisador ele foi levado ao reator hidrotermal. Após o tempo de reação

determinado em cada síntese (2, 4, 8, 12 ou 24 horas), foi seco em estufa por 24 horas, a 70°C.

Figura 5: Fluxograma representativo da rota geral das sínteses dos catalisadores.



3.3.2.1. Rotas de síntese baseadas no planejamento fatorial

A fim de obter um catalisador com atividade fotocatalítica melhorada, foram estudadas as etapas que poderiam influenciar na atividade fotocatalítica.

As variáveis de síntese foram definidas com base em trabalhos publicados sobre síntese de TiO₂ com alta atividade fotocatalítica (Kim e Kwak, 2007; Leonardo e Azário, 2013; Liu *et al.*, 2014b; Lopez-Munoz *et al.*, 2015).

Após a definição dessas variáveis aplicou-se um planejamento fatorial fracionário 2⁵⁻¹, que é muito interessante para uma investigação, reduzindo o número de ensaios (Virikutyte *et al.*, 2012). Este planejamento não é completamente saturado, não mistura efeitos principais, o que garante a

confiança nos cálculos dos efeitos das variáveis na resposta analisada, sem perda na qualidade estatística das informações. As variáveis analisadas foram definidas com base em dados da literatura, e foram estudadas em dois níveis definidos. A tabela 3 apresenta as variáveis que foram avaliadas.

Tabela 3. Parâmetros e valores usados em cada nível das variáveis estudadas para a síntese do TiO₂.

Variáveis		Nível alto (+1)	Nível baixo (-1)
(1)	Razão Molar (Tit/2-propanol)	1:30	1:10
(2)	Temperatura da água (°C)	25	3
(3)	Tempo de agitação (min.)	90	30
(4)	Tratamento Térmico	Hidrotermal	Mufla
(5)	Agitação	Magnética	Ultrassom

3.3.2.1.1. Informações relevantes

1. Durante a síntese realizada em temperatura em torno de 3°C o 2-propanol e a água foram previamente resfriados. Nesta condição, na agitação usando agitador magnético, o meio reacional foi mantido em banho de gelo, este processo não garante que a reação se mantenha a 3°C, apenas que se inicie a 3°C;
2. Quando o sistema de agitação foi o banho ultrassônico, não foi possível a imersão do vaso de reação em banho de gelo. Neste caso, apenas o 2-propanol e a água foram previamente resfriados;
3. Quanto à agitação do meio reacional após a hidrólise do Tit, a suspensão formada foi mantida em agitação por 30 minutos no nível baixo, e por 90 minutos no nível alto;
4. Após lavagem do material amorfo, este foi submetido a tratamento térmico. No caso do tratamento hidrotérmico, este foi arbitrariamente definido como nível alto;
5. O tratamento em forno tipo mufla foi definido como nível baixo do planejamento. Neste caso, antes do tratamento térmico, após lavado e

decantado, o óxido foi seco em estufa a 60°C por um período 24 horas. O material seco foi desagregado em almofariz de ágata e submetido à seguinte rampa de temperatura no forno mufla: 30°C por 8 minutos; 65°C por 94 minutos, e por fim 400°C por 300 minutos;

6. No tratamento térmico hidrotermal, à suspensão contendo o material sintetizado foram adicionados mais 100 mL de água ultrapura. A mistura foi agitada até dispersão das partículas, sendo transferida em seguida para o reator hidrotermal. O reator foi levado à estufa e mantido a 200°C por 4 horas. Após este período, a estufa foi programada para a temperatura ambiente. O reator foi mantido na estufa até ter atingido a temperatura ambiente. Em seguida o sólido produzido foi seco por um período 24 horas em estufa a 60°C. Posteriormente foi macerado em almofariz de ágata para caracterizações posteriores;
7. O meio reacional foi submetido a dois tipos de agitação: magnética, usando um agitador magnético, sendo a este atribuído o nível alto no planejamento; e ultrassônica, onde o vaso de reação foi colocado em um banho ultrassônico, sendo este o nível baixo do planejamento.

3.3.3. Matriz do planejamento experimental

O planejamento fatorial gerou uma matriz de experimentos considerando as variáveis a serem estudadas. No caso do planejamento fatorial fracionado (2^{5-1}) usado neste trabalho, gerou-se uma matriz com 48 experimentos considerando as repetições. Desse modo, foram sintetizados 16 catalisadores e testados em triplicata contemplando os 48 experimentos da matriz. A variável resposta para este estudo foi a mineralização do corante P4R, com concentração de carbono orgânico total teórico de 10,5 mg L⁻¹.

Os catalisadores 1 a 16 foram sintetizados de acordo com as variáveis pré-determinadas na Tabela 4, variando as etapas de síntese de (II) a (V).

Tabela 4. Matriz do planejamento fatorial fracionado 2^{5-1} para a síntese do TiO_2 .

Catalisador	Razão Molar	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Tratamento térmico	Agitação
M01	1:10 (-1)	3 (-1)	30 (-1)	Mufla (-1)	Mag (1)
M02	1:30 (1)	3 (-1)	30 (-1)	Mufla (-1)	US (-1)
M03	1:10 (-1)	25 (1)	30 (-1)	Mufla (-1)	US (-1)
M04	1:30 (1)	25 (1)	30 (-1)	Mufla (-1)	Mag (1)
M05	1:10 (-1)	3 (-1)	90 (1)	Mufla (-1)	US (-1)
M06	1:30 (1)	3 (-1)	90 (1)	Mufla (-1)	Mag (1)
M07	1:10 (-1)	25 (1)	90 (1)	Mufla (-1)	Mag (1)
M08	1:30 (1)	25 (1)	90 (1)	Mufla (-1)	US (-1)
M09	1:10 (-1)	3 (-1)	30 (-1)	Hidro (1)	US (-1)
M10	1:30 (1)	3 (-1)	30 (-1)	Hidro (1)	Mag (1)
M11	1:10 (-1)	25 (1)	30 (-1)	Hidro (1)	Mag (1)
M12	1:30 (1)	25 (1)	30 (-1)	Hidro (1)	US (-1)
M13	1:10 (-1)	3 (-1)	90 (1)	Hidro (1)	Mag (1)
M14	1:30 (1)	3 (-1)	90 (1)	Hidro (1)	US (-1)
M15	1:10 (-1)	25 (1)	90 (1)	Hidro (1)	US (-1)
M16	1:30 (1)	25 (1)	90 (1)	Hidro (1)	Mag (1)

3.3.4. Otimização das condições de síntese

Todos os 16 catalisadores obtidos tiveram a atividade fotocatalítica aferida mediante ensaios fotocatalíticos com a finalidade de mineralizar o corante P4R. O catalisador com maior atividade fotocatalítica foi tomado como referência. A partir dele, foram propostas alterações em etapas da síntese e tratamentos posteriores, mantendo fixas as variáveis que conferiram maior atividade fotocatalítica.

Assim, o tempo de agitação foi alterado (etapa III), deixando o catalisador sobre agitação 24 horas (*overnight*).

Avaliou-se o papel do tempo de tratamento hidrotermal (etapa V) sobre a atividade fotocatalítica, variando-o em 2, 4, 8, 12 e 16 horas.

3.3.5. Preparo do compósito

O compósito foi preparado através da adsorção do corante ftalocianina de zinco (FtZn) na superfície do TiO_2 , numa proporção de 1,6% em massa de FtZn frente à massa total (massa de TiO_2 + massa de FtZn), segundo metodologia descrita por (Machado *et al.*, 2003b; Machado *et al.*, 2008).

3.3.6. Ensaios fotocatalíticos

3.3.6.1. Procedimento para os ensaios fotocatalíticos

Em cada experimento foram utilizados a concentração de 100 mg L^{-1} de fotocatalisador e $31,2 \text{ mg L}^{-1}$ ou $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ do corante P4R, o equivalente a $10,5 \text{ mg L}^{-1}$ de carbono orgânico total teórico.

No reator em escala de bancada foi utilizado um volume fixo de 4 L da suspensão contendo o corante e o fotocatalisador. As soluções foram preparadas em balões volumétricos de 2 L. Tanto a solução contendo o corante como a suspensão aquosa do fotocatalisador foram preparadas em balão volumétrico de 2 L. O balão com a suspensão aquosa do fotocatalisador foi mantido em agitação ultrassônica por 30 minutos para uma melhor dispersão das partículas. Em seguida, os dois conteúdos foram transferidos para o reservatório do reator, sendo misturados e mantidos homogeneizados graças à circulação da mistura garantida por uma bomba hidráulica com vazão de $0,142 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, usada para manter a recirculação da mistura.

O tempo de reação foi limitado em 140 minutos, sendo que a cada 20 minutos de reação, alíquotas foram retiradas e filtradas com filtros com $0,45 \mu\text{m}$ de porosidade. As alíquotas coletadas foram em seguida submetidas a análises de espectrofotometria (espectrofotômetro SHIMADZU, modelo 1650PC) e de carbono orgânico total - COT (TOC-VCPH/CPN SHIMADZU).

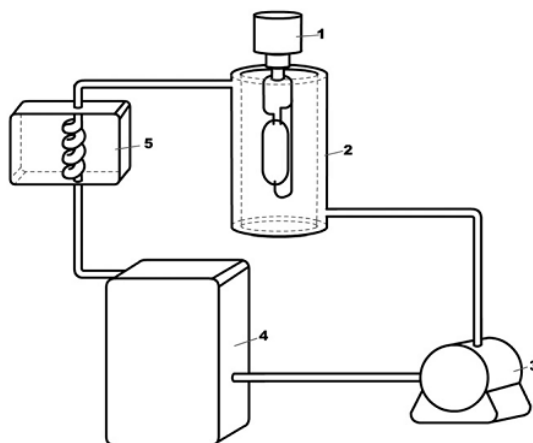
3.3.6.2. Reações fotocatalíticas em escala de bancada

Os ensaios fotocatalíticos em escala de bancada foram realizados empregando um reator anular de vidro borossilicato. O reator apresenta as seguintes dimensões: diâmetro externo de 6,68 cm, diâmetro interno de 4,44 cm, com interior oco, onde é inserida a lâmpada. Possui um volume útil de 850 mL e altura de 23 cm. Uma bomba hidráulica (3), promove a recirculação da mistura contendo o P4R e o fotocatalisador, saindo do reservatório (4), passa por uma camisa de resfriamento (5), circula pelo reator fotocatalítico (2), para em seguida retornar ao reservatório e iniciar um novo ciclo. O reservatório possui capacidade para até 6 L de material a ser tratado. Devido ao volume do reator ser menor que o volume total de solução, o tempo de experimento não corresponde ao tempo irradiado. O sistema foi projetado para que o efluente fosse exposto o máximo possível à radiação.

Para garantir a maior homogeneidade, a mistura contida no reservatório foi mantida sob agitação.

Todos os experimentos foram realizados em triplicada e os gráficos gerados foram plotados a partir da média dos valores medidos.

Figura 6. Esquema apresentando o reator fotoquímico empregado em escala de laboratório: (1) Lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, de 400 W, (2) Reator fotocatalítico, (3) Bomba hidráulica, (4) Reservatório, (5) Sistema de resfriamento.



3.3.6.3. Ensaios fotocatalíticos empregando radiação solar

Para os ensaios envolvendo fotocatalise solar, alíquotas de 50 mL da mistura contendo o fotocatalisador e o corante, em condições similares às aplicadas nos experimentos em escala de bancada, foram adicionadas a placas de petri com diâmetro de 8,5 cm e altura de 1,5 cm. Após tampadas, as placas foram irradiadas com radiação solar, sendo recolhidas amostras em diferentes doses de radiação UVA acumulada. Foram realizados experimentos com e sem agitação, porém como não foi observado diferenças nos valores de mineralização, os experimentos posteriores foram realizados sem agitação.

O avanço do processo fotocatalítico foi controlado com base na dose de energia acumulada, já que este parâmetro permite a reprodução dos experimentos em diferentes latitudes, o que não ocorreria se o monitoramento fosse baseado no tempo. Nesses experimentos foi utilizado um radiômetro Solar Light, com detector de UVA modelo PMA 2100. Uma dose em torno de 600 kJ m⁻² foi acumulada por experimento.

3.3.7. Análises químicas

3.3.7.1. Medidas espectrofotométricas

Os espectros de absorção do P4R em meio aquoso, na faixa de 190 a 800 nm, foram obtidos em um espectrofotômetro SHIMADZU modelo UV – 1201 de feixe duplo. O solvente usado como referência foi água.

O único pré-tratamento realizado nas alíquotas antes das medidas foi a filtração das amostras, realizada com um Filtro Millex LCR com membrana PTFE modificada com 0,45 µm de porosidade, para a remoção do fotocatalisador. As curvas de descoloração foram traçadas a partir dos valores de absorbância no comprimento de onda máximo de absorção para soluções aquosas de P4R em pH próximo à neutralidade, que é 507 nm.

A porcentagem de descoloração foi calculada usando a equação,

$$\% \text{Descoloração} = (1 - (A_t/A_i)) \times 100 \quad (15)$$

Onde A_t é a absorbância da solução em um tempo $t > 0$ minutos, e A_i é a absorbância inicial da solução.

3.3.7.2. Medidas de Carbono Orgânico Dissolvido (COD)

As medidas de carbono orgânico dissolvido (COD) foram feitas empregando-se um analisador de carbono TOC-VCPH/CPN da SHIMADZU.

Para obter as curvas de calibração, duas soluções-padrão foram preparadas: uma correspondente à solução para o carbono total (CT) e a outra para o carbono inorgânico (CI). Para a solução do carbono total (CT), correspondente a uma concentração de 1000 mg C/L (1000 ppm C), foi feita a dissolução de 2,125 g de ftalato ácido de potássio previamente seco em estufa (entre 105°C e 120°C) durante 1 hora, sendo logo em seguida resfriado em dessecador, e transferido para um balão volumétrico de 1L.

A solução para aferição do carbono inorgânico (CI) foi preparada com uma concentração de 1000 mg C/L (1000 ppm C) partindo-se da dissolução de 3,50 g de bicarbonato de sódio - previamente seco em dessecador por 2 h, e 4,41 g de carbonato de sódio previamente seco em estufa durante um tempo de 1 h (entre 280° e 290°C). Após resfriamento do Na₂CO₃ em dessecador, as duas massas foram dissolvidas e transferidas para um balão volumétrico de 1L. Logo após a preparação das soluções-estoque, as respectivas curvas de calibração para a determinação do COT das amostras foram obtidas. A determinação do COT é dada pela subtração do CI do CT.

Para as medidas no Analisador de Carbono Orgânico Total, as amostras, após serem previamente tratadas (filtrada com filtro Millex LCR, com o objetivo de retirada de material particulado), foram colocadas no compartimento de amostras. Assim foi determinado Carbono Orgânico Dissolvido (COD). As amostras são introduzidas automaticamente uma a uma no tubo de combustão do aparelho, onde são aquecidas a uma temperatura de 680°C. O gás de arraste (O₂), fluindo a uma taxa de 150 mL min⁻¹, conduz as amostras para o tubo de combustão, carregando os produtos de combustão para um desumidificador eletrônico, onde os mesmos são resfriados e desidratados.

O gás de arraste, então, carrega os produtos da combustão através de um tubo onde cloro e outros halogênios são removidos. Finalmente, o gás de arraste carrega os produtos de combustão da amostra para uma célula de infravermelho não dispersivo onde o CO₂ é detectado.

$$\% \text{Mineralização} = (1 - (\text{COD}_f / \text{COD}_i)) \times 100 \quad (16)$$

Onde COD_f é a absorbância da solução em um tempo $t > 0$ minutos, e COD_i é a absorbância inicial da solução.

3.8. Caracterização dos fotocatalisadores

3.8.1. Medidas de reflectância difusa e estimativa da energia de band gap

Os espectros de reflectância difusa foram obtidos em termos de (%R) vs. comprimento de onda. Todas as medidas foram feitas à temperatura ambiente, com o auxílio de um espectrofotômetro SHIMADZU modelo UV – 1201, utilizando sulfato de bário como referência. Esses espectros foram convertidos para expressar a relação entre a função Kubelka-Munk, equação 17, e a energia incidente.

c

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \approx \frac{k}{s} \quad (17)$$

R é a reflectância difusa absoluta do feixe, F(R) é a função de Kubelka-Munk. Os coeficientes k e s são, respectivamente, os coeficientes de absorção e de espalhamento da amostra analisada. Como s varia de forma muito lenta, F(R) fornece uma boa representação do espectro de absorção do material (Wood e Strens, 1979).

Com base em metodologia proposta por (Liu e Li, 2012), foram obtidos gráficos da relação entre F(R) e a energia dos fótons incidentes, expressa em elétrons-volt. A partir da inclinação da curva no intervalo inicial de absorção foi possível estimar as energias de band gap dos catalisadores.

3.8.2. Difractometria de raios-X

Tanto o TiO₂ P25 como os óxidos sintetizados foram caracterizados por difração de raios-X usando um difratômetro SHIMADZU XRD-6000, e uma fonte monocromática CuK α (λ = 1,54148 nm), no intervalo angular (2θ) compreendido entre 10° e 50°. O passo para contagem foi de 0,02° com tempo de contagem de 3 segundos. Esses ensaios foram utilizados com o objetivo de avaliar a

microestrutura do material e relacioná-la com os diferentes métodos de síntese. Como padrão de difração foi utilizado o silício cristalino.

As fases cristalinas foram identificadas através das fichas cristalográficas JCPDS número 21-1272, 21-1276 e 29-1360 e comparado com os picos obtidos. A atribuição dos picos de Bragg no difratograma experimental, e a sua correlação com o tamanho do cristalito foi estimada a partir do parâmetro largura de banda a meia altura dos picos.

O tamanho das partículas constituintes do material foi calculado a partir da equação de Scherrer (Lessing, 1989), equação 18. A fim de eliminar o alargamento dos picos, causado pelo equipamento, foi obtido um difratograma padrão de SiO₂.

$$TC = \frac{0,94\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (18)$$

Onde:

TC = tamanho médio do cristalito;

λ = comprimento de onda da radiação eletromagnética aplicada do cobre ($K\alpha$) igual a 1,54060 Å;

θ = ângulo de difração de Bragg;

0,94 é um fator de forma, um número adimensional que varia com a forma do cristalito. No caso, corresponde a partículas esféricas;

β = relação entre a largura à meia altura da amostra e a largura meia altura do padrão do pico de intensidade 100%, que é corrigida pela equação 19,

$$\beta^2 = (FWM_{amostra})^2 - (FWM_{padrão})^2 \quad (19)$$

Em que $FWM_{amostra}$ é a largura à meia altura do pico difratado da amostra, com intensidade 100% e $FWM_{padrão}$ é a largura à meia altura de um padrão, como já mencionado. No caso, o SiO₂.

3.8.2.1 - Refinamento pelo Método Rietveld

Os cálculos de refinamento das estruturas cristalinas pelo Método Rietveld (Rietveld, 1969) foram realizados através do software “*FullProf*” (Rodriguezcarvajal, 1993).

O método Rietveld foi realizado para os catalisadores, TiO₂ P25, M02, M10 e M20, as análises de raio x desses catalisadores foram refeitas para aplicação do método, alterando a velocidade de varredura para 0,5°/min com a leitura de 2 θ variando de 10 a 90°. Durante o refinamento espera-se uma diminuição dos valores do índice R_{wp} , para evidenciar a convergência do processo de refinamento. Espera-se valores próximos a 1 para os índices S, R_b e R_f .

3.8.3. Área superficial

A análise da área superficial específica dos catalisadores foi realizada a partir da adsorção de nitrogênio gasoso (BET). Esses ensaios foram realizados com o intuito de avaliar a relação entre a área e a massa de catalisador. A determinação da área específica foi determinada através do método BET com um equipamento ASAP 2020 fisissorção e quimissorção da MICROMETRICS.

As medidas de área superficial foram realizadas por adsorção de nitrogênio ao material, o qual, conduzido por diferença de pressão, adsorve na superfície do material. Nos ensaios utilizou-se aproximadamente 0,01 g de material previamente seco.

3.8.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Um microscópio eletrônico de varredura marca FEI Inspect F50, foi utilizado na análise da morfologia (via elétrons secundários) dos óxidos sintetizados. As medidas foram feitas a partir da deposição desses materiais em suporte de sílica usando suspensões preparadas em acetona. Após a secagem do filme de óxido, este foi recoberto com ouro.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Avaliação da atividade fotocatalítica dos catalisadores obtidos via planejamento fatorial

Os catalisadores foram sintetizados variando as condições de síntese de acordo com os níveis definidos no planejamento fatorial. Todos os catalisadores obtidos tiveram sua eficiência testada pela mineralização do corante sintético Ponceau 4R (P4R), e a mineralização foi considerada a variável resposta.

Na Tabela 5, encontra-se a matriz gerada pelo planejamento fatorial 2^{5-1} , e as porcentagens de mineralização do corante P4R, obtidas a partir dos testes fotocatalíticos com cada catalisador sintetizado.

Tabela 5. Matriz do planejamento fatorial fracionado 2^{5-1} para a síntese do TiO_2 .

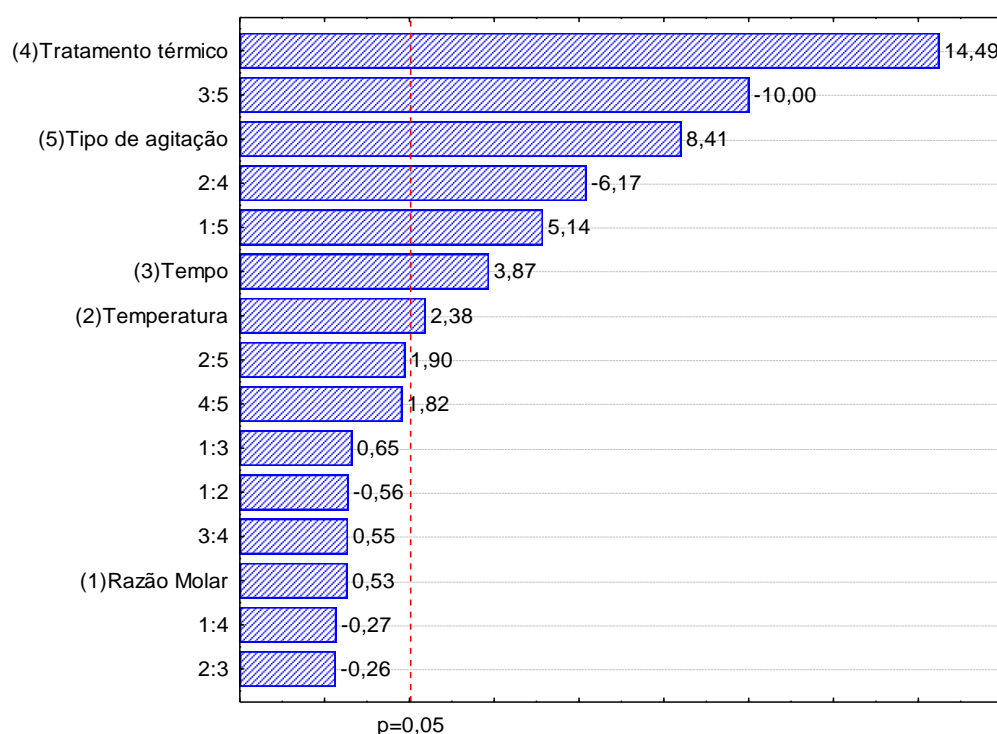
Catalisador	Razão Molar	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Tratamento térmico	Agitação	Mineralização (%)
M01	1:10 (-1)	3 (-1)	30 (-1)	Mufla (-1)	Mag (1)	43,00
M02	1:30 (1)	3 (-1)	30 (-1)	Mufla (-1)	US (-1)	33,00
M03	1:10 (-1)	25 (1)	30 (-1)	Mufla (-1)	US (-1)	49,00
M04	1:30 (1)	25 (1)	30 (-1)	Mufla (-1)	Mag (1)	54,00
M05	1:10 (-1)	3 (-1)	90 (1)	Mufla (-1)	US (-1)	45,00
M06	1:30 (1)	3 (-1)	90 (1)	Mufla (-1)	Mag (1)	42,90
M07	1:10 (-1)	25 (1)	90 (1)	Mufla (-1)	Mag (1)	45,00
M08	1:30 (1)	25 (1)	90 (1)	Mufla (-1)	US (-1)	44,00
M09	1:10 (-1)	3 (-1)	30 (-1)	Hidro (1)	US (-1)	51,00
M10	1:30 (1)	3 (-1)	30 (-1)	Hidro (1)	Mag (1)	62,00
M11	1:10 (-1)	25 (1)	30 (-1)	Hidro (1)	Mag (1)	58,00
M12	1:30 (1)	25 (1)	30 (-1)	Hidro (1)	US (-1)	41,00
M13	1:10 (-1)	3 (-1)	90 (1)	Hidro (1)	Mag (1)	54,00
M14	1:30 (1)	3 (-1)	90 (1)	Hidro (1)	US (-1)	58,00
M15	1:10 (-1)	25 (1)	90 (1)	Hidro (1)	US (-1)	57,00
M16	1:30 (1)	25 (1)	90 (1)	Hidro (1)	Mag (1)	56,00

Após a síntese e ensaios fotocatalíticos, gerou-se o gráfico de Pareto a partir dos dados contidos na Tabela 5, onde se avaliou o efeito de cada variável e suas interações, sobre a capacidade de mineralização do corante.

As variáveis principais definidas para verificar sua influência no processo de síntese de catalisadores mais eficientes, foram: (1) Razão Molar, (2) Temperatura, (3) Tempo de agitação, (4) Tratamento térmico, e (5) Tipo agitação.

Observa-se, a partir do gráfico de Pareto, que o efeito das interações 2:5, 4:5, 2:1, 1:2, 3:4, 1:4, e 2:3, com nível de significância menor que 0,05, não tiveram influência no processo de síntese e foram desconsiderados nas análises estatísticas subsequentes, Figura 6. As interações 3:5, 2:4 e 1:5, foram significativas na mineralização do corante P4R, e serão discutidas adiante.

Figura 7. Gráfico de Pareto obtido a partir das diferentes rotas de síntese de TiO_2 em função da mineralização.



A análise de Pareto é uma técnica estatística utilizada em tomadas de decisão, que permite selecionar e priorizar um número pequeno de itens capazes de produzir grande efeito na melhoria de um processo. O Princípio de Pareto,

também conhecido como regra 80/20, se baseia na ideia de que 80% dos resultados correspondem a apenas 20% das variáveis, o que justifica a priorização (Pareto, 1963). Em outras palavras, em termos de melhoria da qualidade, a grande maioria dos problemas (80%) é produzida por apenas algumas causas essenciais (20%) (Skinner *et al.*, 2003).

Assim, o gráfico de Pareto aplicado ao presente estudo mostra que o tratamento térmico foi o parâmetro mais significativo em seu nível alto no processo de síntese. Assim, a maior mineralização do corante P4R foi atingida quando após a síntese o catalisador foi submetido ao tratamento hidrotermal para obtenção das fases cristalinas.

A variável, tipo de agitação se mostrou significativa em seu nível alto, sendo então a agitação magnética a mais indicada. A agitação magnética favoreceu a formação de fotocatalisadores de melhor qualidade, isso pode ser atribuído ao fato desse tipo de agitação promover uma maior dispersão do material durante a etapa de hidrólise, formando provavelmente óxidos menos agregados. De fato, ensaios de caracterização morfológica usando microscopia eletrônica de varredura (Seção 4.3.4) corroboram com esta hipótese: as partículas formadas via agitação magnética (Figura 11 A e B) mostram-se bem menos agregadas que as preparadas usando agitação ultrassônica.

É possível ver na imagem de MEV do M10 (Figura 12B), por exemplo, regiões com menor concentração de partículas. Já na imagem do M02 (Figura 11A), todas as regiões mostram partículas altamente aglomeradas. Além disso, no preparo de soluções com ambos os catalisadores pode-se visualizar que o catalisador M02 permaneceu com aspecto transparente, enquanto que para o M10 a solução possuía aspecto mais leitoso, provavelmente porque as partículas menos agregadas do catalisador M10 são mais fáceis de serem dispersadas.

As variáveis (3) e (5) são significativas e positivas, mas a interação entre elas (3:5) é negativa. Isto é, quando associadas, resultam em catalisadores menos eficientes, se obedecidas as tendências de cada um dos efeitos principais.

É necessário, portanto, inverter a tendência de um desses parâmetros, para que a obtenção de catalisadores com maior atividade fotocatalítica seja favorecida. Como a variável, tipo de agitação (5) é mais significativa que a

variável tempo de agitação (3), esta última variável foi invertida, aplicando o tempo de agitação em seu nível baixo, 30 minutos.

A interação entre (2:4), temperatura da água de hidrólise e tipo de tratamento térmico, respectivamente, também foi significativa e negativa. Para contornar isso, a temperatura de hidrólise da água foi considerada em seu nível baixo, em torno de 3 °C, já que a variável (4) foi a mais significativa no processo de síntese.

A interação entre (1:5), razão molar Tit/álcool isopropílico e tipo de agitação, respectivamente, é significativa e positiva. Assim, catalisadores mais efetivos para a mineralização do corante P4R podem ser obtidos quando as tendências dos efeitos individuais dessas variáveis são resguardadas. Deste modo, as variáveis (1) e (5) foram aplicadas na síntese em seu nível alto.

A partir da análise estatística foi então possível determinar as melhores condições a serem aplicadas na síntese do catalisador, para a obtenção de catalisador com alta atividade fotocatalítica. As condições selecionadas estão apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6. Tendências para as variáveis.

Parâmetro	Variável	Condição para a síntese
(1)	Razão Molar precursor/álcool isopropílico	1:30
(2)	Temperatura	3°C
(3)	Tempo de agitação	30 minutos
(4)	Tratamento Térmico	Hidrotérmico
(5)	Agitação	Magnética

O catalisador que se enquadra às condições estabelecidas pela análise estatística é o catalisador M10, e, como esperado, ele apresenta a maior atividade fotocatalítica da série, o que será abordado na próxima Seção.

A partir deste ponto, uma vez estabelecidas as variáveis qualitativas, estudos f realizados no sentido de avaliar as variáveis quantitativas que influenciam na obtenção de um catalisador com elevada atividade fotocatalítica.

4.2. Mineralização e descoloração do P4R

Está bem estabelecido que tanto a descoloração como a mineralização, mediadas por fotocatalise heterogênea, seguem uma cinética de pseudo primeira ordem (Machado *et al.*, 2003a; Machado *et al.*, 2012a). A determinação de uma lei de velocidade é simplificada pelo método de isolamento, em que todos os reagentes a exceção de um, estão presentes em grande excesso. Assim, se um reagente está em grande excesso, como é o caso dos radicais hidroxilas nos processos fotocatalíticos, podemos tomar sua concentração como constante durante toda a reação, e a lei de velocidade passa a ser classificada como pseudo primeira ordem.

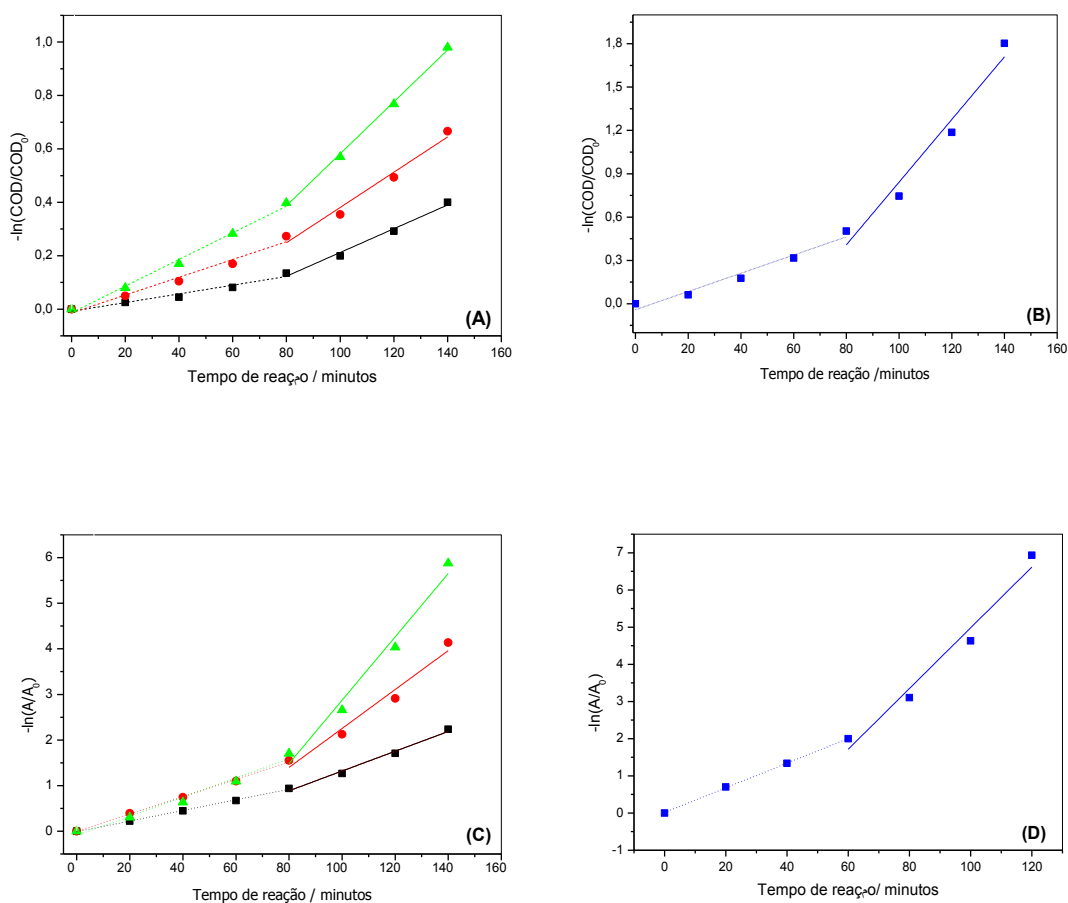
Neste trabalho, todas as cinéticas foram ajustadas para pseudo primeira ordem, através da regressão linear dos dados de $\ln(\text{COD}/\text{COD}_0)$ versus o tempo de reação, para expressar a cinética de mineralização. Para as cinéticas de descoloração fez-se $\ln(A/A_0)$ versus o tempo de reação, em todos os dados experimentais encontrou-se um valor de R^2 maior que 0,95.

Os ensaios foram realizados para todos os catalisadores preparados. No entanto, aqui são apresentados os resultados obtidos com o M02, M03 e M10, respectivamente, sendo M02 apresentando a menor eficiência, M03 eficiência intermediária e M10 maior eficiência fotocatalítica, dentre os 16 óxidos sintetizados via planejamento fatorial, Tabela 3.

Como pode ser visualizado na Figura 7, tanto a mineralização como a descoloração ocorrem em duas etapas tanto para o P25, como para os catalisadores sintetizados e apresentados neste estudo. Nos primeiros 80 minutos a reação ocorre a uma taxa menor que no período entre 80 a 140 minutos, quando a constante de velocidade praticamente dobra para todos os catalisadores, Tabela 7. Isto pode estar relacionado à mineralização de parte do corante, concomitante com a formação de compostos parcialmente oxidados, nos primeiros 80 minutos de reação. Isso faz com que a mineralização dessas espécies e do corante remanescente seja facilitada, sobretudo considerando-se a disponibilidade proporcionalmente maior de espécies reativas produzidas pelo fotocatalisador excitado.

Em nenhum caso constatou-se o surgimento de novas bandas de absorção, na faixa monitorada do espectro eletromagnético, após os ensaios fotocatalíticos (Anexo I).

Figura 8. Cinéticas de mineralização (A, B) e descoloração (C, D) do P4R sob a ação dos catalisadores (■) M02, (■) M03, (▲) M10, e (■) P25. Reator em escala de laboratório, tempo de reação 140 min. Condições experimentais: $[P4R] = 4,0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$; $[\text{fotocatalisador}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH}_{\text{inicial}} = 6,5$; fonte de irradiação = lâmpada de vapor de mercúrio (HPLN) de 400 W.



A descoloração é mais rápida que a mineralização nas duas etapas, como mostra a Tabela 7. Isto ocorre provavelmente porque, embora a mineralização e a descoloração sejam processos que ocorrem simultaneamente, os primeiros grupos a serem comprometidos na descoloração são os grupos cromóforos.

As constantes de velocidade apresentadas na Tabela 7 mostram o catalisador M10 como o melhor entre os óxidos sintetizados seguindo o planejamento fatorial, com o qual o resultado de descoloração foi igual ao catalisador comercial P25.

Tabela 7. Constantes cinéticas de mineralização, descoloração e porcentagem de descoloração do P4R.

Catalisador	$k_{ap(1, 2)}$	Mineralização	$k_{ap(1, 2)}$	Descoloração	Descoloração
		($\times 10^3 \text{ min}^{-1}$)		($\times 10^3 \text{ min}^{-1}$)	(%)
M02	1,63	4,55	11,64	21,68	89,00
M03	3,33	6,60	19,03	42,71	98,00
M10	4,99	9,72	20,99	69,48	100,0
P25	6,31	21,7	33,15	82,65	100,0

As constantes cinéticas de mineralização e de descoloração mais que dobraram do catalisador M02 para o M10, o que está relacionado à maior atividade fotocatalítica deste último. No entanto, o M10 ainda possui uma menor velocidade tanto de descoloração quanto de mineralização do P4R em relação ao catalisador comercial.

4.3. Caracterização dos catalisadores selecionados a partir dos ensaios fotocatalíticos

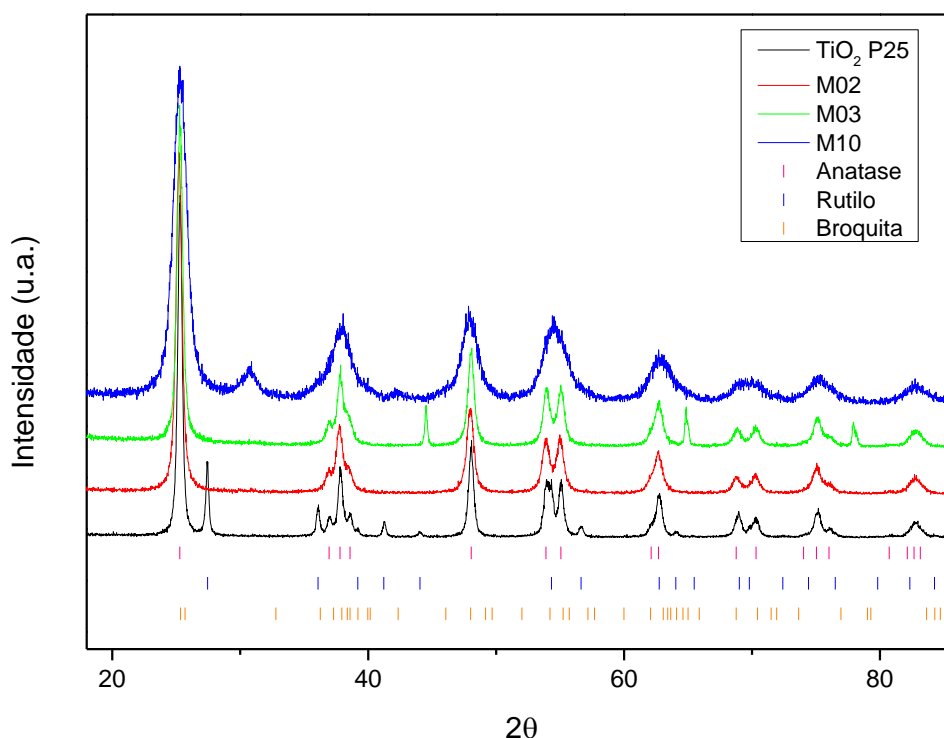
Os catalisadores selecionados com base no desempenho quanto à mineralização do P4R (M02, M03, e M10), foram caracterizados com o intuito de verificar como as características morfológicas influenciam na atividade fotocatalítica.

4.3.1. Difractometria de Raios-X

Os difratogramas de raios-X obtidos mostraram que os três óxidos selecionados apresentaram elevada cristalinidade. Particular menção deve ser dada ao catalisador denominado Lafot 50, a rota de síntese desse catalisador foi o ponto de partida para as demais rotas de síntese proposta neste trabalho, esse catalisador está sobre sigilo, devido ao requerimento de uma patente pelo grupo (Machado *et al.*, 2013).

A Figura 8 apresenta os difratogramas de raios-X obtidos para o P25, M02, M03 e M10. Para o P25, relacionando os dados obtidos com os apresentados na ficha JCPDS número 21-1272, os picos 25,3°, 36,12°, 37,18°, 37,8°, 48,08°, 62,66°, 68,96°, 70,01°, 75,06°, e 82,70° são referentes à fase anatase. Referentes à fase rutilo, segundo a ficha JCPDS número 21-1276, estão os picos a 27,46°, 41,26° e 56,26°. A proporção anatase/rutilo, além de outras características físicas, confere ao P25 uma elevada atividade fotocatalítica (Xie *et al.*, 2014).

Figura 9. Difratoograma de raios-X dos catalisadores TiO₂ P25 (—), M02 (—), M03 (—) e M10 (—), os três últimos sintetizados após planejamento fatorial.



As porcentagens das fases cristalinas foram calculadas pelo método de Refinamento Rietveld, os valores para fase anatase e rutilo no P25 foram respectivamente 83 e 17%, próximo aos valores relatados na literatura, que são em torno (70% anatase e 30% rutilo) (Han *et al.*, 2012b; Machado *et al.*, 2012a). Os gráficos e os parâmetros encontram-se no Anexo II.

O tamanho do cristalito (TC) para o catalisador comercial, calculado usando a equação de Scherrer (Lessing, 1989), foi estimado como estando em torno de 22,0 nm, Tabela 8. A expressiva atividade fotocatalítica apresentada pelo TiO₂ P25 tem sido atribuída principalmente à composição mista das fases e à alta cristalinidade, o que tende a favorecer a coexistência dos portadores de carga por tempo mais longo. O valor estimado neste trabalho para o tamanho de cristalito deste óxido está de acordo com os dados reportados na literatura (Han *et al.*, 2012b; Matejka e Tokarsky, 2014), o que confere confiabilidade aos resultados obtidos para os demais catalisadores apresentados neste trabalho.

Tabela 8. Porcentagens de fases e tamanho de cristalito dos catalisadores TiO₂ P25, M02, M03 e M10, e porcentagem de mineralização do P4R em reações mediadas por estes catalisadores.

Catalisador	% Anatase	% Rutilo	% Broquita	TC* (nm)	% Mineralização
TiO ₂ P25	83	17	-	22,0	83,00
M02	100	-	-	14,9	33,00
M03	100	-	-	15,9	49,00
M10	76	-	24	6,58	62,00

*Tamanho de cristalito.

Para os catalisadores M02 e M03, que tiveram o tratamento térmico em forno mufla, constatou-se a ocorrência apenas da fase anatase, com tamanhos de cristalito respectivamente 14,9 e 15,9 nm, Tabela 8. Sendo a anatase uma fase fotoativa, ambos os catalisadores apresentaram atividade fotocatalítica, observando uma mineralização de 33 e 49%, respectivamente. Enquanto que para o P25 a mineralização foi cerca de 83% no mesmo intervalo de tempo. A inexistência de uma mistura de fases, é a razão provável para a atividade fotocatalítica mediana observada para o M02 e M03 (You *et al.*, 2014).

Já o catalisador M10 apresentou mistura de fases, sendo observado 76 e 24% das fases anatase e broquita, respectivamente. Os gráficos e os parâmetros utilizados para o cálculo das porcentagens das fases encontram-se no Anexo II.

Os picos da anatase referem-se aos mesmos encontrados nos demais catalisadores. O pico a 30,78° está relacionado à fase broquita, de acordo com a ficha JCPDS número 29-1360. Os demais picos referentes à fase broquita devem estar sobrepostos pelos sinais da anatase.

Porém, para este catalisador, observam-se picos mais alargados, possivelmente devido à diminuição do tamanho de cristalito quando o óxido amorfo foi submetido ao tratamento hidrotermal (Lee *et al.*, 2002; Kim e Kwak, 2007). O tipo de tratamento térmico aparenta ser o responsável pela formação da fase broquita (Liu *et al.*, 2014b; Lopez-Munoz *et al.*, 2015).

Todos os catalisadores submetidos ao tratamento hidrotermal apresentaram fase anatase e fase broquita. Estudos relatam que este tipo de tratamento pode retardar a formação da fase rutilo (Peng *et al.*, 2005), o

aparecimento da fase broquita em amostras de TiO_2 preparados pelo método hidrotermal está de acordo com estudos anteriores realizados por Isley e Penn (Isley e Penn, 2006) e demais autores (Liu *et al.*, 2014b; Lopez-Munoz *et al.*, 2015).

A mistura entre a fase anatase e broquita, a sua elevada área superficial e o menor tamanho médio de cristalito em torno de 6,58 nm para o M10, conforme apresenta a Tabela 6, devem ser os responsáveis pela maior atividade fotocatalítica apresentada por este catalisador, quando comparado ao M02, M03 e aos demais catalisadores obtidos via planejamento fatorial, levando a uma mineralização de 63%. Aparentemente o tratamento térmico a que foi submetido o catalisador M10 levou-o a ser mais eficiente.

O alargamento dos picos observado nos catalisadores submetidos ao tratamento hidrotérmico parece estar relacionado à diminuição do tamanho de cristalito, conforme sugerido por (Abazari *et al.*, 2014), o que foi observado para o M10.

As variáveis que diferenciaram a síntese entre os catalisadores com maior e menor atividade fotocatalítica foram, tipo de tratamento térmico e tipo de agitação, sendo estas as variáveis mais significativas na rota de síntese proposta, como mostra o gráfico de Pareto, Figura 6.

Tem-se notado que a mistura entre as fases anatase e broquita favorece a transferência interfacial de elétrons, o que tende a reduzir a recombinação do par elétron/buraco, levando a uma eficiência fotocatalítica mais elevada, conforme observado para o catalisador M10, na comparação com o M02 e o M03 (Ismail *et al.*, 2010; Kandiel *et al.*, 2010; Lopez-Munoz *et al.*, 2015).

4.3.2. Absorção óptica e estimativa das energias de *band gap* dos catalisadores

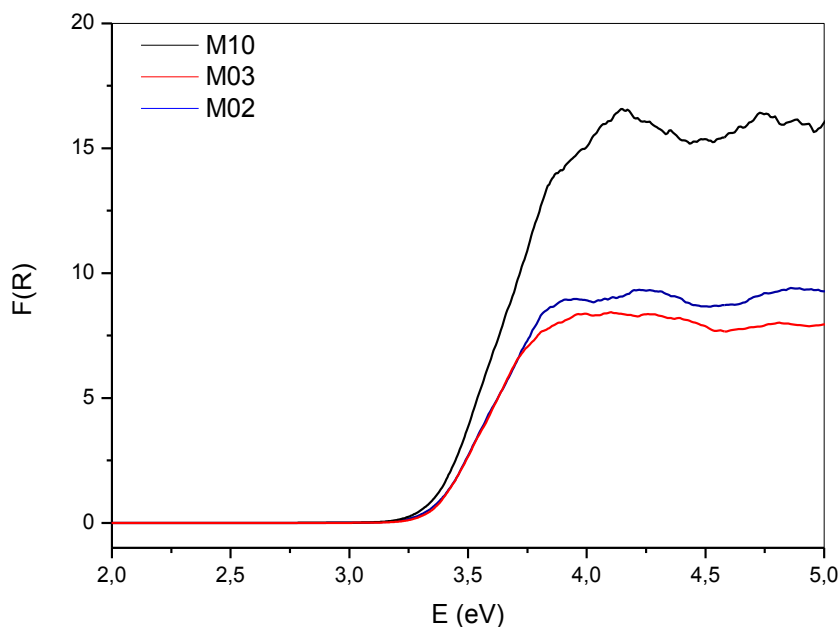
Na Figura 9 são apresentados os espectros da relação entre absorção óptica dos catalisadores, expressos em termos da Função de Kubelka-Munk e a energia dos fótons, para os catalisadores M02, M03, M10, a partir dos quais foram estimadas as energias de band gap.

Conforme observado, o formato dos espectros praticamente não difere do TiO_2 P25 (Agarwala *et al.*, 2014). A partir dos espectros de reflectância e usando o método direto para calcular energia de band gap proposto por (Liu e Li, 2012), foi possível estimar as energias associadas à transição eletrônica da banda de valência para a banda de condução (E_g) para esses catalisadores (Ahmed, 2012).

Deve-se ressaltar que o valor reportado para a energia de *band gap* do P25 é de 3,20 eV (Vyacheslav e Serprone, 2006; Guisbier e Overshelde, 2008).

Os espectros dos catalisadores sintetizados, são caracterizados por uma absorção crescente a partir de 3,33 eV. Este ponto corresponde à transição eletrônica dos orbitais 2p antiligantes do O^{2-} (banda de valência) para o orbital 3d vazio de menor energia do Ti^{4+} (banda de condução) (Lukáč *et al.*, 2007).

Figura 10. Relação entre $F(R)$ e E (eV) dos catalisadores M02 (—), M03 (—) e M10 (—), obtidos a partir da aplicação de planejamento fatorial.



Analisando as E_g para os catalisadores apresentados na Tabela 7, observa-se que não houve diferenças significativas, já que todos os óxidos sintetizados são dióxido de titânio puro. As curvas de reflectância difusa, também, seguem um mesmo perfil.

Tabela 9. Energia de band gap calculado para os catalisadores M02, M03 e M10.

Catalisador	E_g (eV)
M02	3,36
M03	3,36
M10	3,33

Observa-se também uma maior absorção do catalisador M10 em energias mais elevadas, podendo ser um dos motivos da sua maior eficiência frente aos outros dois. Como o M10 absorve mais radiação isso deve potencializar os processos de transferência eletrônica da banda de valência para a banda de condução (Yaghoubi *et al.*, 2015).

4.3.3 - Área superficial

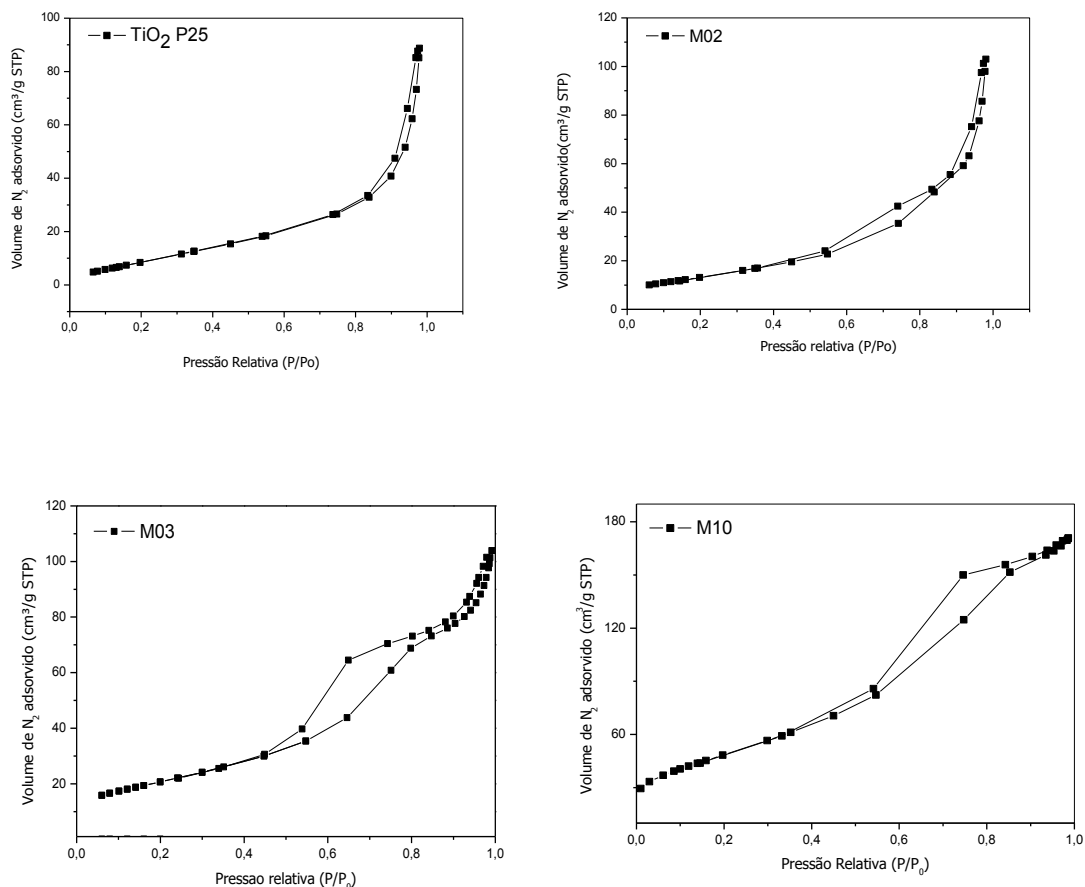
A área específica, ou área de superfície total do sólido por unidade de massa, é parâmetro crucial a ser determinado, pois é na superfície do semicondutor que as reações se processam. Para um catalisador, quanto maior for a superfície disponível para os reagentes, maior será a conversão dos produtos (Blin *et al.*, 2012).

Pelos valores de área superficial podemos perceber que os catalisadores submetidos ao tratamento hidrotermal apresentam maior área específica, dentre outras características, o que resulta em aumento significativo da atividade fotocatalítica (Ahn *et al.*, 2013).

A porosidade das amostras de TiO_2 , foi estimada utilizando isotermas de adsorção e dessorção de $\text{N}_2(\text{g})$, como apresentado na Figura 10. Todas as

isotermas apresentadas são do tipo IV, característica de materiais mesoporosos com diâmetro médio de poros entre 2 e 50 nm, de acordo com a classificação IUPAC. As isotermas são divididas em três partes, monocamada, multicamada e condensação capilar. Quanto menor a inclinação da multicamada, mais homogênea é a distribuição do tamanho de poros. O ponto de inflexão da isoterma corresponde à formação da primeira camada adsorvida, que recobre toda a superfície do material (Sing, 1982). Com base nisto, podemos afirmar que o P25 é o catalisador com maior homogeneidade na distribuição dos poros, e que o M02 e o M03 apresentam também uma boa homogeneidade. Por outro lado, o M10 apresenta uma inclinação muito forte sugerindo heterogeneidade na distribuição do tamanho dos poros.

Figura 11. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio pelos fotocatalisadores: TiO₂ P25, M02, M03, e M10.



Conforme apresentado na Tabela 10, o M10 apresenta área superficial de 176,61 m²g⁻¹, um valor muito elevado na comparação com os demais catalisadores, sendo este um parâmetro importante para definir a atividade fotocatalítica. Para os catalisadores M02 e M03, obtivemos uma área superficial próxima à do catalisador comercial, sendo que o M02 possui menor área específica, apresentando menor atividade fotocatalítica que o M03.

O M10 possui volume de poro de 0,26 cm³g⁻¹, e o M03 e M02 possuem volume de poros de 0,13 e 0,15 cm³g⁻¹, respectivamente. O volume de poro diminui quase pela metade para esses catalisadores, essa diminuição é causada pela alta temperatura de calcinação em que esses catalisadores foram submetidos, em torno de 400°C. Já no M10 a temperatura máxima de calcinação foi igual a 200°C, isso leva à sinterização dos microporos, provocando uma

diminuição nos volumes totais de poros e, por consequência diminuição na área superficial. Assim, a maior área específica desses catalisadores está provavelmente relacionada ao tratamento hidrotermal aplicado.

Tabela 10. Área superficial específica estimada para os catalisadores TiO₂ P25, M02, M03 e M10, através de medidas de BET.

Catalisador	Área superficial específica (m ² g ⁻¹)	Volume de poro (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro médio de poro (nm)
TiO ₂ P25	41,14	0,13	12,58
M02	49,00	0,15	9,58
M03	54,80	0,13	8,20
M10	176,61	0,26	4,77

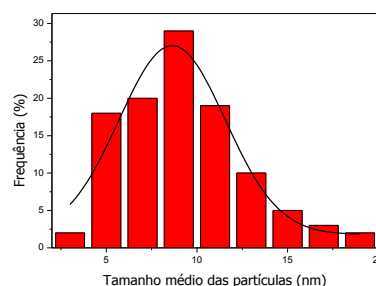
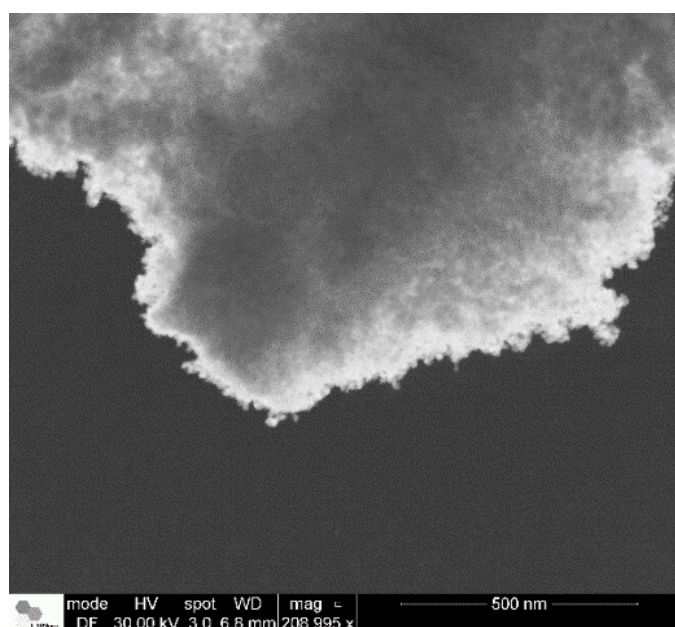
4.3.4. Microscopia eletrônica de varredura

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para os catalisadores M02 e M10 estão apresentados na Figura 11. Observa-se a presença de aglomerados de partículas unitárias com aspecto denso e possui uma forte tendência para um estado de agregação das partículas, dando origem a uma estrutura porosa para todas as amostras, provavelmente devido ao método de síntese.

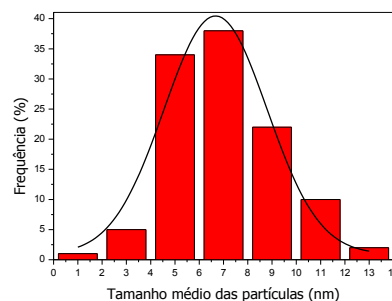
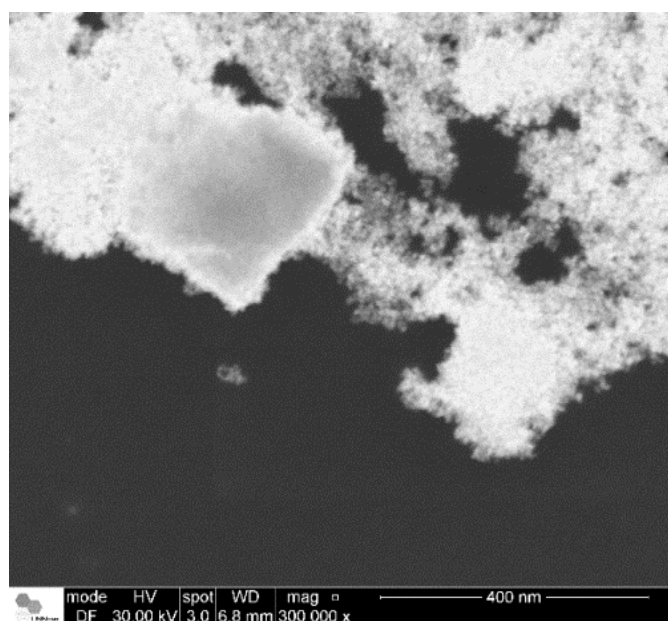
As amostras dos materiais apresentam formato arredondados, consistindo em muitos nanocristalitos formados em conjunto. Às vezes essas partículas são combinadas em maiores aglomerados. Uma possível causa para a formação de aglomerados é o tipo de tratamento térmico ao qual o material sintetizado é submetido. Nesta figura é possível perceber que o M10 está menos aglomerado, o que pode ser atribuído ao tratamento hidrotermal aplicado para a formação das fases cristalinas.

O histograma mostra o tamanho médio das partículas, o M02 possui tamanho médio de partícula em torno de 9 nm, e o do M10 de aproximadamente 7 nm. Esses resultados relacionam-se com as informações disponibilizadas por difratometria de raios – X, onde o catalisador M10 apresenta o menor tamanho de cristalito e de partícula.

Figura 12. Microscopia eletrônica de varredura e frequência de distribuição de tamanho médio de partículas para os fotocatalisadores M02 (A) e M10 (B).



(A)



(B)

4.4. Otimização do catalisador M10

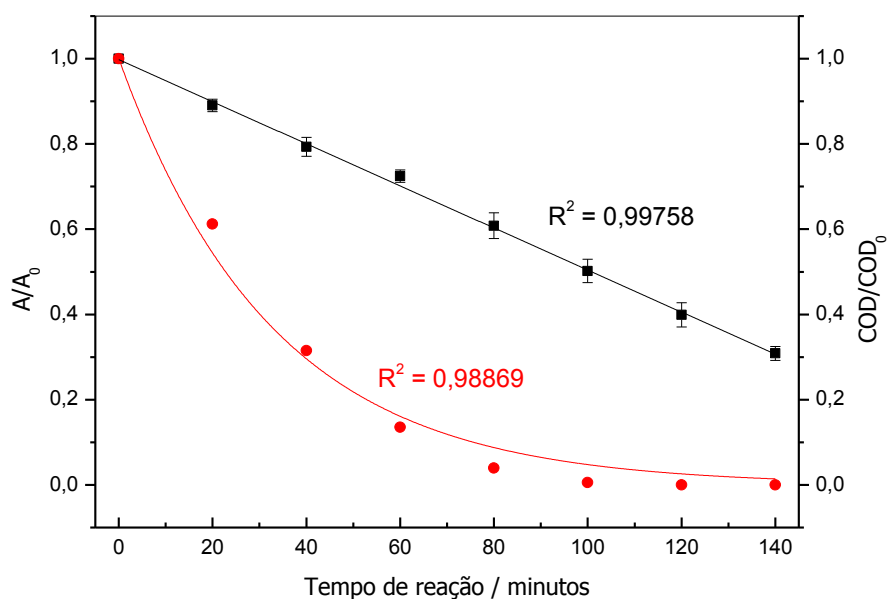
Após estudo realizado com planejamento fatorial obteve-se um catalisador com atividade fotocatalítica expressiva. O M10 apresentou 75% da eficiência apresentada pelo P25 na mineralização do corante P4R. A fim de ampliar a eficiência do M10, foram avaliadas algumas etapas do processo de síntese.

As variáveis qualitativas que foram definidas como positiva e significativa na análise do gráfico de Pareto, como tipo de agitação e tipo de tratamento, foram definidas como sendo as que levam a obtenção de catalisadores mais eficientes. Entretanto, estudos quantitativos podem favorecer o aprimoramento do processo de síntese, podendo resultar em catalisadores com maior atividade fotocatalítica. Assim, com base em evidências apontadas na literatura (Acar *et al.*, 2014; Adjimi *et al.*, 2014b), avaliou-se a influência do tempo de agitação após a hidrólise e o tempo de tratamento hidrotermal sobre as características finais do fotocatalisador.

4.4.1. Papel do tempo de agitação durante a síntese

Segundo o gráfico de Pareto a variável tipo de agitação é uma variável positiva e significativa, sendo que a agitação magnética foi mais eficiente neste caso que agitação usando banho ultrassônico, possivelmente forma partículas menos agregadas. O tempo de agitação é de extrema importância, pois está relacionado à policondensação do material (Alapi *et al.*, 2006). Assim foi sintetizado o M17, alterando o tempo de agitação, que passou de 30 minutos para 24 horas de agitação após a hidrólise, a mineralização passou de 63% para 69%, Figura 12, elevando a eficiência para 87% da apresentada nas mesmas condições pelo catalisador comercial. É possível que o maior tempo de agitação tenha levado a partículas com menor estado de aglomeração, além de favorecer a policondensação do material.

Figura 13. Descoloração (●) e mineralização (■) do P4R em reação mediada pelo catalisador M17. As reações foram efetuadas em escala de laboratório, com um tempo máximo de reação igual a 140 min. Condições experimentais: [P4R] = $4,0 \times 10^{-5}$ mol/L; [M17] = 100 mg L⁻¹; pH = 6,5. A fonte de radiação empregada foi uma lâmpada de mercúrio de alta pressão, de 400 W.



As constantes cinéticas para a mineralização do P4R mediada pelo M17 foram $k_1 = 6,00 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ e $k_2 = 11,30 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, indicando que até 80 minutos de reação a mineralização do corante mediada por este catalisador ocorre com maior velocidade, na comparação com o M10. As constantes cinéticas para descoloração do M17 foram $k_1 = 33,31 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ e $k_2 = 80,23 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Como já observado em outros casos no decorrer deste estudo, a descoloração apresenta constantes cinéticas com valores mais altos que as de mineralização, já que a descoloração está diretamente relacionada à destruição do grupo cromóforo o qual, por sua elevada densidade eletrônica é preferencialmente atacado pelas espécies ativas formadas durante o processo fotocatalítico.

Como pode ser percebido, a reação se torna mais rápida após 80 minutos de reação para todos os catalisadores. Isso ocorre porque a concentração de carbono orgânico total diminui consideravelmente nos primeiros 80 minutos.

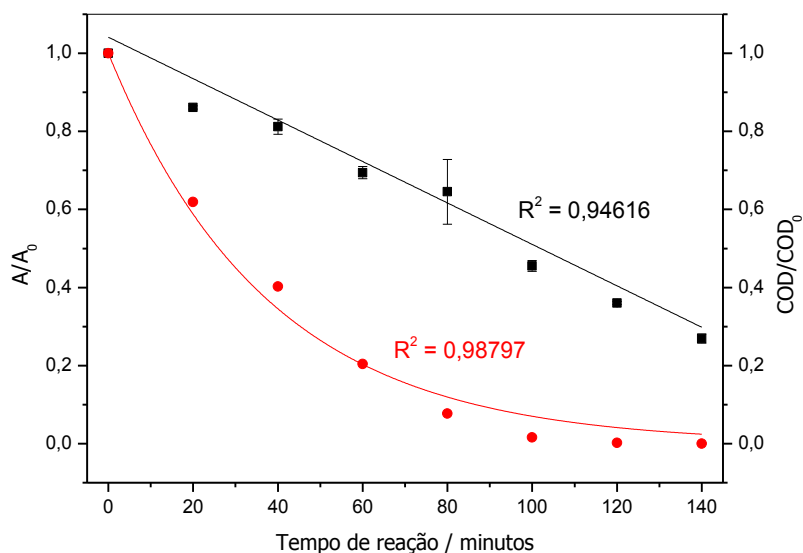
Assim, após esse período, como a concentração de espécies a serem mineralizadas é menor, a velocidade de mineralização tende a aumentar consideravelmente em virtude da disponibilidade proporcionalmente maior de espécies reativas produzidas pelo fotocatalisador excitado.

4.4.2. Tempo de tratamento hidrotermal

De acordo com o gráfico de Pareto, o tipo de tratamento térmico foi a variável que mais influenciou na resposta do material obtido. Sendo que essa variável foi avaliada de forma qualitativa e indicou que para obtenção deste tipo de material o tratamento hidrotermal apresentou resultados mais eficientes. Trabalhos publicados mostram a influência do tempo de tratamento hidrotermal nas propriedades físicas e químicas dos catalisadores (Kim e Kwak, 2007; Cheng *et al.*, 2014a), então fez-se necessário verificar se o tempo de reação hidrotermal também influenciaria na eficiência dos materiais obtidos.

Assim foi sintetizado um catalisador sob as mesmas condições do catalisador M10, alterando apenas o tempo de tratamento hidrotermal, sendo que no catalisador M10 este tempo foi de 4 horas e no catalisador M18 foi de 8 horas. Como podemos observar na Figura 13, a mineralização passou de 63% para 73%, apresentando expressiva melhora na atividade fotocatalítica e na eficiência. Foi possível observar que o tempo de tratamento hidrotermal influenciou mais na atividade fotocatalítica que apenas o aumento do tempo de agitação.

Figura 14. Porcentagem de descoloração (●) e de mineralização (■) do P4R em reação mediada pelo catalisador M18. As reações ocorreram em escala de laboratório. Condições experimentais: Tempo de reação: 140 minutos; [P4R] = $4,0 \times 10^{-5}$ mol/L; [M18] = 100 mg L⁻¹; pH = 6,5. A fonte de radiação empregada foi uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão de 400 W.



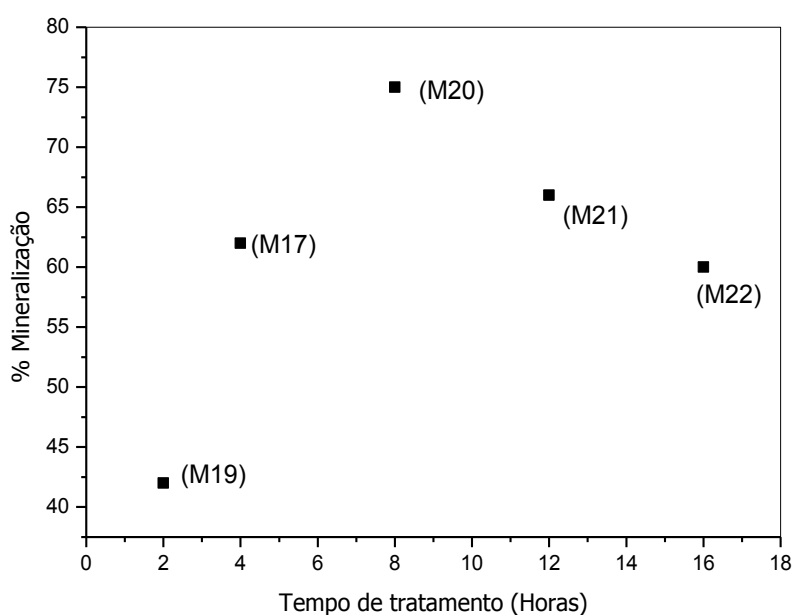
As constantes cinéticas para a mineralização empregando o M18 foram $k_1 = 1,44 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ e $k_2 = 5,46 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, sendo que k_1 do M18 foi maior que para o M10 e M17, indicando que a mineralização foi mais rápida com M18 que com os demais fotocatalisadores. Sendo assim, o tempo do tratamento hidrotermal influenciou positivamente na atividade fotocatalítica. As cinéticas de descoloração foram $k_1 = 31,10 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ e $k_2 = 88,10 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, nota-se que praticamente não houve diferença em relação ao M17, porém a descoloração foi mais rápida quando comparada com M10.

4.4.2.1. Estudo da variação do tempo de tratamento hidrotermal

Após o estudo quantitativo do tempo de agitação e tempo de tratamento hidrotermal, pode-se perceber que estes parâmetros influenciaram para obtenção de catalisadores mais eficientes. A fim de melhorar ainda mais a atividade fotocatalítica dos catalisadores, esses dois parâmetros foram combinados.

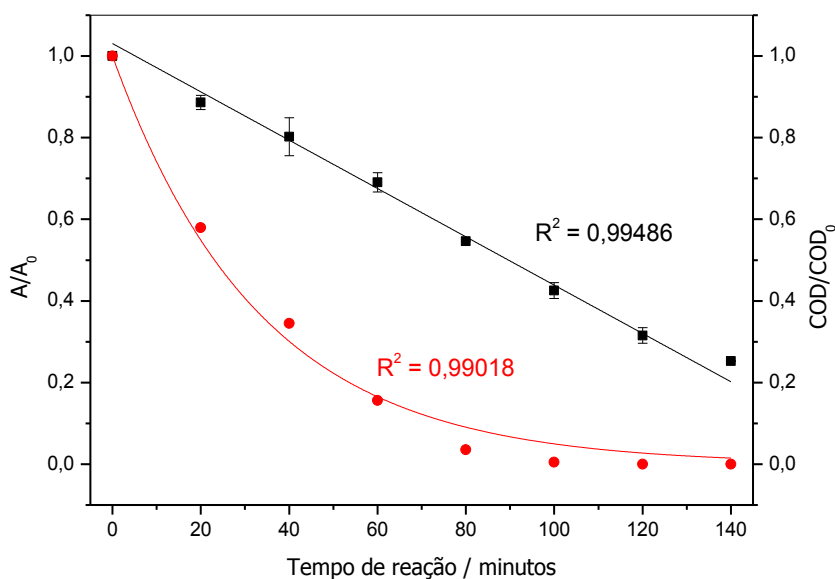
Assim, foram sintetizados catalisadores fixando o tempo de agitação em 24 horas e variando os tempos de tratamento hidrotermal por 2, 4, 8, 12 e 16 horas, obtendo respectivamente os catalisadores M19, M17, M20, M21 e M22. As porcentagens de mineralização obtidas usando esses catalisadores foram de respectivamente 45%, 69%, 75%, 66%, e 60%, Figura 14.

Figura 15. Efeito do tratamento hidrotermal sobre a atividade fotocatalítica, expressa em termos da mineralização do P4R. A reação foi realizada em escala de bancada, com um tempo total de reação de 140 minutos, usando diferentes catalisadores. Condições experimentais: $[P4R] = 4,0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$; $[\text{catalisador}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH} = 6,5$. A fonte de irradiação empregada foi uma lâmpada de mercúrio de alta pressão de 400 W.



Além disso, em 140 minutos de reação, todos os catalisadores levaram a 100% de descoloração do corante. No entanto, foi o catalisador M20 o que induziu a maior porcentagem de mineralização, como mostra Figura 15. A eficiência alcançada pelo M20 na mineralização do corante P4R, frente ao P25, foi de 90%.

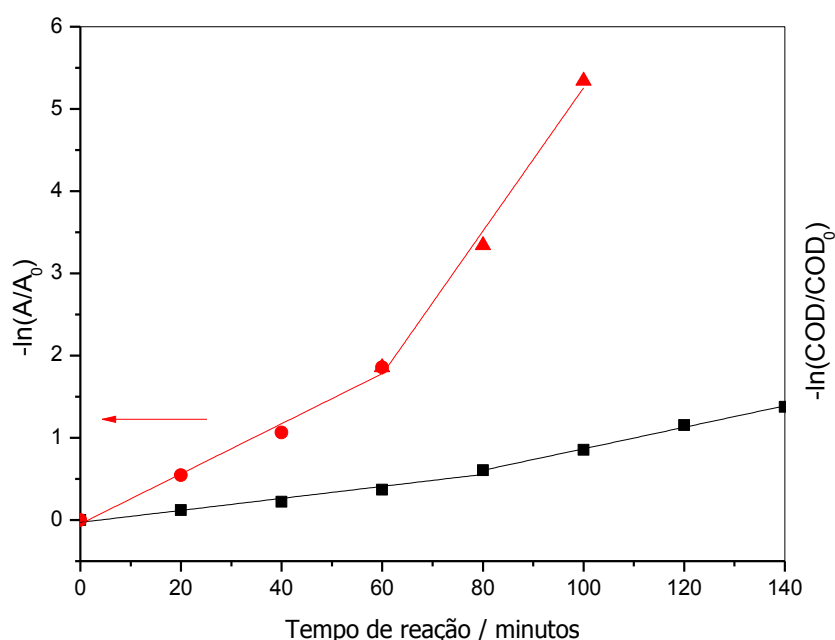
Figura 16. Descoloração (■) e Mineralização (■) do P4R em reação em escala de laboratório catalisada pelo M20. Condições experimentais: Tempo total de reação: 140 minutos; $[P4R] = 4,0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$; $[M20] = 100 \text{ mg L}^{-1}$; pH = 6,5. Uma lâmpada de mercúrio de alta pressão de 400 W foi usada como fonte de irradiação.



A Figura 17 apresenta a cinética da mineralização do P4R mediada pelo catalisador M20, a qual, como observado em casos anteriores, também ocorre em duas etapas, sendo a primeira no período de 0 a 80 minutos, com constante aparente de velocidade, k_1 , igual a $7,00 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, pouco mais rápida que a observada na reação mediada pelo catalisador comercial (P25). No período entre 80 e 140 minutos a mineralização ocorreu a uma taxa cerca de duas vezes maior ($13,00 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$). Constante de mineralização similar foi também estimada na

reação mediada pelo P25. Como apresentado para os demais catalisadores a descoloração também foi mais rápida e ocorreu em duas etapas, com constante aparente de velocidade, k_1 , igual a $30,47 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ e k_2 igual a $87,11 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, em 100 minutos de reação o corante P4R foi completamente descolorido.

Figura 17. Cinética de mineralização (■) do P4R em reação em escala de laboratório mediada pelo catalisador M20. Tempo de reação: 140 minutos. Condições experimentais: $[\text{P4R}] = 4,0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$; $[\text{M20}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH} = 6,5$. A fonte de irradiação foi uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, de 400 W.



4.4.3. Caracterização dos catalisadores após modificações

As modificações realizadas a partir do catalisador M10 não provocaram mudanças significativas nos difratogramas de raios - X, conforme Figura 17. Em todos os catalisadores submetidos ao tratamento hidrotermal predomina a fase broquita, como reportado por (Lopez-Munoz *et al.*, 2015). Observou-se, no

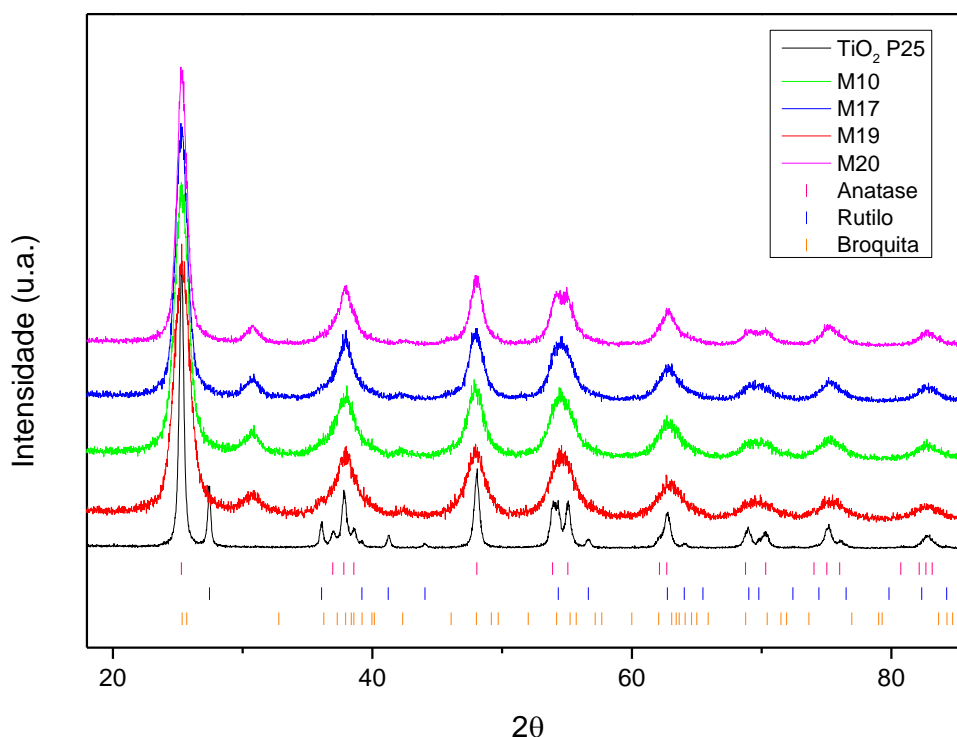
presente trabalho, que o surgimento da fase broquita independe do tempo de tratamento hidrotermal.

A presença da fase broquita em todos os catalisadores submetidos ao tratamento térmico hidrotermal, pode estar relacionada a distorções impostas por este processo na estrutura cristalina, o que tende a diminuir o empacotamento dos cristalitos, favorecendo a formação de estruturas mais empacotadas, como é o caso da broquita (Batista, 2010).

O refinamento Rietveld revela que o conteúdo de broquita no catalisador M20 é de aproximadamente 45%, enquanto que no M10 a porcentagem dessa fase foi de 24%. Os gráficos e os parâmetros para o cálculo da porcentagem de broquita encontram-se no Anexo II.

Provavelmente, esse aumento na porcentagem de fase broquita é um dos fatores principais para o aumento de 21% na atividade fotocatalítica do M20 (75%) na comparação com o M10 (62%). O aumento da porcentagem dessa fase pode ser devido ao maior tempo de tratamento hidrotermal no preparo do catalisador M20, Tabela 11.

Figura 18. Difratoograma de raios - X dos fotocatalisadores TiO₂ P25 (—), M10 (—), M17 (—), M19 (—) e M20 (—).



Apesar do tempo de tratamento hidrotermal não ter causado alterações significativas nas fases cristalinas, este influenciou no tamanho de cristalito dos catalisadores, pois à medida que o tempo de tratamento aumentou, de acordo com a Tabela 11, também houve aumento no tamanho de cristalito.

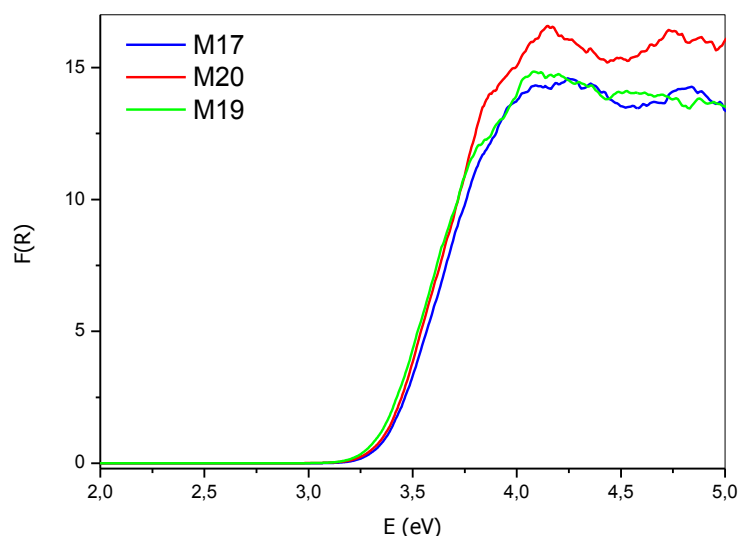
O alargamento dos picos sugere uma característica nanométrica para as partículas que compõem os pós de TiO₂ submetidos ao tratamento hidrotermal (Kim e Kwak, 2007).

Tabela 11. Tamanho de cristalito, tempo de tratamento hidrotermal e energia de band gap para os catalisadores com 24 horas de agitação: TiO₂ P25, M17, M19 e M20.

Catalisador	Tamanho de cristalito (nm)	Tempo de tratamento hidrotermal (Horas)	Energia de band gap (eV)
P25	22,00	-	3,20
M17	7,75	4	3,38
M19	4,09	2	3,33
M20	9,05	8	3,34

Os espectros de F(R) dos catalisadores M17, M19, M20 mostram curvas bastante similares à do TiO₂ P25. Pode-se observar, no entanto, que o M20 apresenta capacidade de absorver mais fótons que os demais catalisadores, Figura 18, o que, juntamente com a elevada área superficial, justifica a maior atividade fotocatalítica apresentada por esse catalisador.

Figura 19. Relação entre $F(R)$ e E (eV) para os fotocatalisadores M17 (—), M20 (—), M19 (—).



A partir dos espectros apresentados e aplicando o modelo proposto por (Liu e Li, 2012) para o cálculo do gap óptico, foi possível estimar as energias associadas à transição de um elétron da banda de valência para a banda de condução dos catalisadores. Deve-se ressaltar que o valor da energia de *band gap* calculada para o TiO_2 P25 concorda com o valor citado na literatura para este fotocatalisador (Vyacheslav e Serprone, 2006; Guisbier e Overshelde, 2008; Pan *et al.*, 2014; Yaghoubi *et al.*, 2015).

Com base na metodologia proposta por (Liu e Li, 2012), foram obtidos gráficos da relação entre $F(R)$ e a energia dos fótons incidentes, expressa em elétrons-volt. A partir da inclinação da curva no intervalo inicial de absorção foi possível estimar as energias de *band gap* dos catalisadores. Observa-se pouca variação nas energias de *band gap* para os catalisadores sintetizados, o que sugere que as alterações introduzidas no processo de síntese não foram capazes de interferir neste parâmetro. Assim, a maior atividade fotocatalítica observada para o catalisador M20 deve estar relacionada à maior capacidade de absorção da radiação, Figura 18.

Os resultados apresentados neste estudo mostram que a área superficial específica dos catalisadores também possui grande influência sobre a atividade fotocatalítica. Observa-se, por exemplo, que os catalisadores submetidos ao

tratamento hidrotermal possuem elevada área superficial e são os que apresentam as maiores atividades fotocatalíticas, com destaque para o catalisador M20. Esse foi o que apresentou o maior desempenho na mineralização do P4R, chegando a uma eficiência de 90% em relação à atividade fotocatalítica apresentada pelo P25. O M20 possui área superficial específica igual a 164,00 m²/g, cerca de 3,34 vezes maior que a do M02, que apresentou a menor atividade fotocatalítica dentre os catalisadores sintetizados.

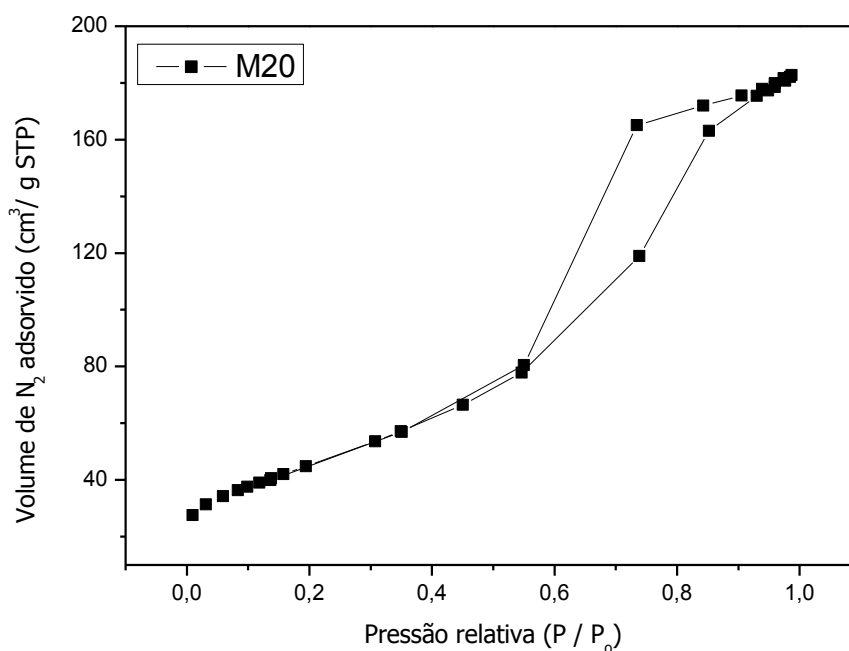
Além disso, o M20 possui volume de poro de 0,28 cm³g⁻¹, no M02 o volume de poro diminui quase pela metade, com valor igual a 0,15 cm³g⁻¹. Essa diminuição é causada pelo tipo de tratamento térmico e temperatura empregada nesse processo. A temperatura de calcinação do M02 foi de 400°C, já no M20 a temperatura máxima foi de 200°C em tratamento hidrotermal. Contudo, o aumento na temperatura de calcinação leva à sinterização dos microporos, provocando uma diminuição nos volumes totais de poros e por consequência diminuição na área superficial (Leonardo e Azário, 2013).

Assim, a expressiva área superficial, maior volume de poro, além da mistura de fases (anatase e broquita), propicia maior capacidade de absorção de fótons, que fazem do M20 o catalisador mais fotoativo dentre os sintetizados no presente trabalho.

A área específica do M20 foi ligeiramente menor que do M10, esse fato pode estar relacionado diretamente ao tempo de agitação após a hidrólise e ao tempo de tratamento hidrotermal durante a síntese. Pois o M10 foi submetido a 30 minutos de agitação após a hidrólise, e 4 horas de tratamento hidrotermal, enquanto isso o M20 foi deixado por 24 horas em agitação após a hidrólise, e em seguida submetido a 8 horas de tratamento hidrotermal.

Sua histerese é também do tipo IV, como apresentado na Figura 19, observando-se uma forte inclinação da multicamada, o que indica uma distribuição de tamanho de poros mais heterogêneos assim como observado para o catalisador M10 (Figura 10-D).

Figura 20. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio pelo fotocatalisador M20.

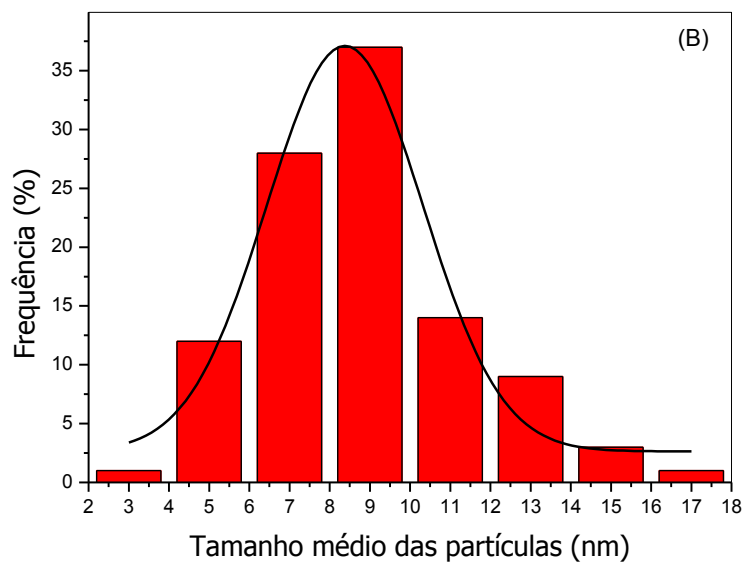
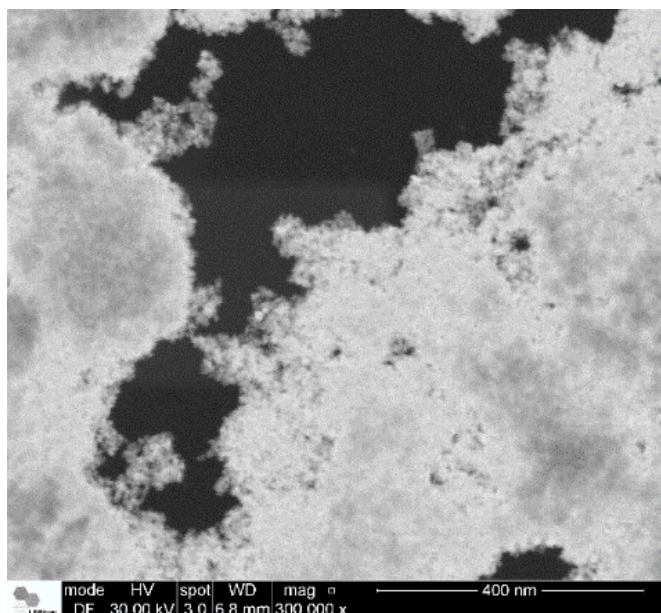


A Figura 20 apresenta a dispersão do tamanho das partículas do M20, obtida pela imagem de MEV. Este dado mostra-se coerente com os valores estimados a partir dos difratogramas de raios – X deste catalisador, obteve-se um tamanho de partícula em torno de 9 nm.

É provável que a maior atividade fotocatalítica do M20 está também relacionada à formação de partículas esféricas bem definidas e menos aglomeradas.

Figura 21. Microscopia eletrônica de varredura (A) e frequência de distribuição de tamanho médio de partículas (B) para o fotocatalisador M20.

(A)



4.4.4. Sumário das condições de síntese

Todas as modificações foram realizadas com base no catalisador M10, uma vez que esse foi o mais eficiente entre os 16 sintetizados via planejamento fatorial. A Tabela 12 apresenta as variáveis que foram mantidas em relação ao catalisador M10 utilizando o símbolo de igualdade (=), e identifica as variáveis que foram modificadas.

Tabela 12. Condições de síntese dos fotocatalisadores sintetizados a partir do M10.

Catalisador e condições de síntese							
Variável	M10	M17	M18	M20	M22	M19	M21
1	1:30	=	=	=	=	=	=
2	3 °C	=	=	=	=	=	=
3	30 min	ON	=	ON	ON	ON	ON
4	Hidro	=	Hidro	Hidro	Hidro	Hidro	Hidro
	4h		8h	8h	16h	2h	12h
5	Mag	=	=	=	=	=	=
% Mineralização	63	69	73	75	60	45	66

ON = Overnight

Hidro = Hidrotermal

Mag = Agitação magnética

4.5 - Fotocatálise solar empregando o compósito TiO₂/FtZn 1,6% m/m

Os resultados até aqui mostram que modificações planejadas no processo de síntese podem influenciar diretamente a eficiência dos catalisadores. Além disso, foi possível verificar quais etapas são capazes de influenciar em determinadas características. Por exemplo, os catalisadores que foram submetidos a agitação magnética formaram partículas menos agregadas; os que foram submetidos ao tratamento hidrotermal apresentaram maior área superficial.

Entretanto, o interesse em usar sistemas irradiados pela luz solar requer que o catalisador absorva radiação no visível. O TiO₂ em razão da sua energia

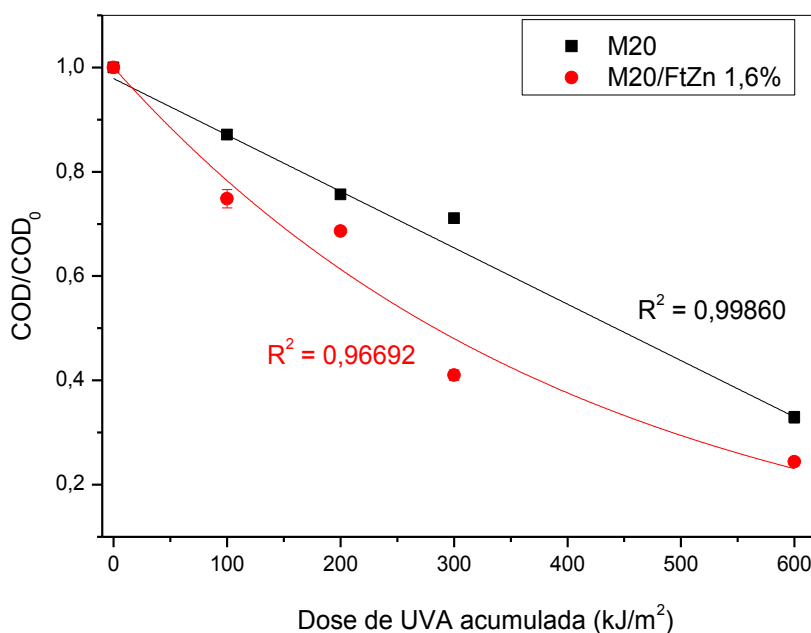
de band gap por si só é incapaz de catalisar reações sob a ação de energia solar. Por outro lado, a dopagem do TiO_2 e/ou sua associação com outros óxidos podem ser alternativas para estender a capacidade de absorção de fótons de menores energias por um fotocatalisador (Machado *et al.*, 2012b; Patrocínio *et al.*, 2013). Outra alternativa é a associação do fotocatalisador a fotossensibilizadores (Machado *et al.*, 2008; Machado *et al.*, 2012b). A adsorção física de ftalocianina de zinco ao TiO_2 (Machado *et al.*, 2008; Machado *et al.*, 2013) sob certas concentrações resulta em um sistema fotocatalisador capaz de mediar reações fotocatalíticas sob irradiação solar (Machado *et al.*, 2003a; Machado *et al.*, 2008).

Com base nisso, no presente trabalho, preparou-se uma associação entre o catalisador M20 e a ftalocianina de zinco (FtZn), usando procedimento similar ao descrito por Machado (Machado *et al.*, 2003b; Machado *et al.*, 2008), produzindo um compósito contendo 1,6% em massa do corante fotossensibilizador.

Os experimentos com o compósito foram realizados utilizando radiação solar. Esses experimentos foram acompanhados por medidas de dose de radiação UVA (kJ/m^2).

Com o compósito, obteve-se uma mineralização de 76%, cerca de 12% maior que quando foi empregado o M20 puro (68% de mineralização), para uma dose de UVA igual a 600 kJ/m^2 , conforme apresentado na Figura 21.

Figura 22. Mineralização do P4R em reação catalisada sob irradiação solar: (●) M20/FtZn 1,6% m/m, (■) M20. Condições experimentais: $[P4R] = 4,0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$; $[\text{fotocatalisador}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH} = 6,5$. Dose de radiação UVA acumulada: 600 kJ m^{-2} .

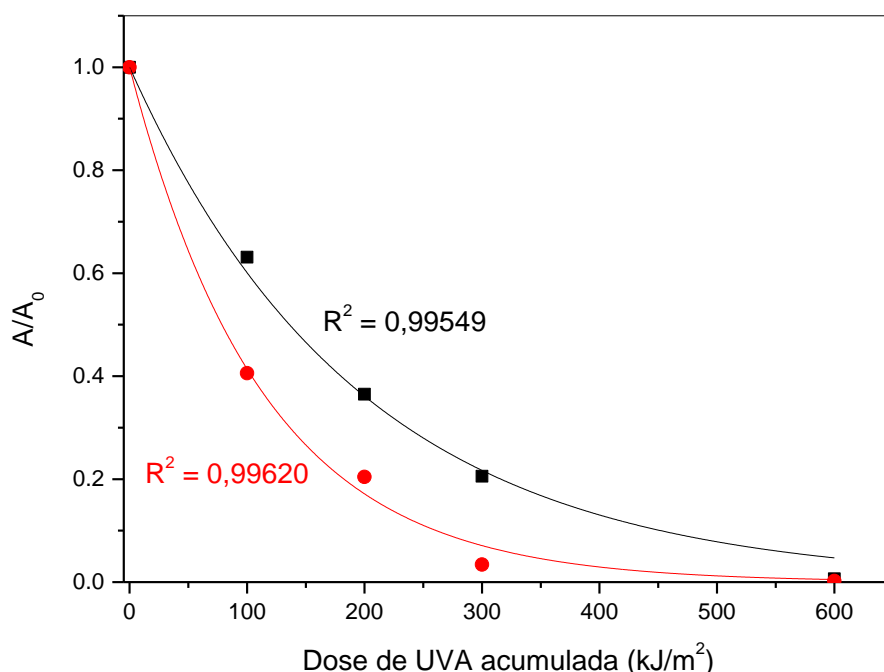


A mineralização do P4R proporcionada pelo compósito segue aparentemente uma lei de velocidade de pseudo-primeira ordem com referência à dose de UVA, dada a tendência de decaimento exponencial observada, o que está de acordo com o esperado para processos fotocatalíticos heterogêneos solares (Machado *et al.*, 2008). Já usando o óxido puro, a lei de velocidade para a mineralização do P4R se aproxima de um processo de ordem zero, o que é bastante incomum e requer por isso um estudo adicional para a compreensão do que está realmente ocorrendo. Esses resultados sugerem que, por irradiação solar, a mineralização deve seguir mecanismos bem diferentes com os dois catalisadores.

A descoloração do corante (Figura 22) mediada pelo compósito sob irradiação solar foi ainda mais acentuada e seguiu, nos dois casos, com referência à dose de UVA, um perfil cinético que pode estar relacionado a leis de velocidade relacionadas a processos de pseudo-primeira ordem, dada a tendência de decaimento exponencial observada nos dois casos. Com uma dose

de UVA acumulada de 300 kJ/m² a descoloração usando o catalisador M20 foi de 79%, enquanto que com o compósito chegou a 96% (Figura 22). Com 600 kJ/m² de energia acumulada a descoloração mediada por ambos os catalisadores atingiu 100%.

Figura 23. Descoloração do P4R em reação catalisada usando radiação solar: (●) M20/FtZn 1,6% m/m e (■) M20,. Condições experimentais: [P4R] = 4,0 x 10⁻⁵ mol/L; [fotocatalisador] = 100 mg L⁻¹; pH = 6,5. Dose de radiação UVA acumulada: 600 kJ/m².

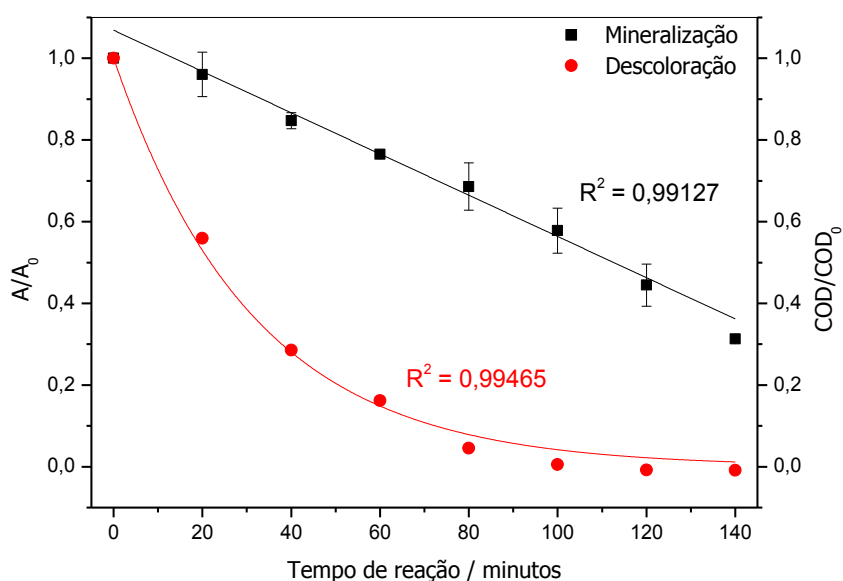


Em experimentos realizados com o compósito catalisador M20/FtZn 1,6% em escala de laboratório, usando radiação artificial, obteve-se uma mineralização do P4R de cerca de 68% (Figura 23) em 140 minutos de reação, enquanto que sob a ação do óxido puro a mineralização alcançada foi cerca de 10% maior (75%). Isto sugere que o catalisador sensibilizado possui menor eficiência quando a radiação incidente é majoritariamente UV, conforme sugerido por Machado (Machado *et al.*, 2008; Machado *et al.*, 2012a).

Um aspecto a ser ressaltado é que tanto a mineralização como a descoloração do P4R pela ação do compósito, ocorridas em escala de laboratório, segue um decaimento exponencial, típico de processos de primeira ordem, coerente com o esperado para reações fotocatalíticas (Machado *et al.*, 2003a).

A incorporação de corantes fotossensibilizadores na superfície do catalisador viabiliza o uso da radiação solar, pois o ataque à matéria orgânica ocorre através de outros mecanismos de descoloração que não somente via ataque do radical HO• (Machado *et al.*, 2008; Ananth *et al.*, 2014).

Figura 24. Descoloração (●) e mineralização (■) do P4R em reação em laboratório, usando radiação artificial e o compósito TiO₂/FtZn. Condições experimentais: Tempo de reação 140 minutos; [P4R] = 4,0 x 10⁻⁵ mol/L; [Compósito M20/FtZn 1.6% m/m] = 100 mg L⁻¹; pH = 6,5. A fonte de radiação empregada foi uma lâmpada de mercúrio de alta pressão de 400 W.

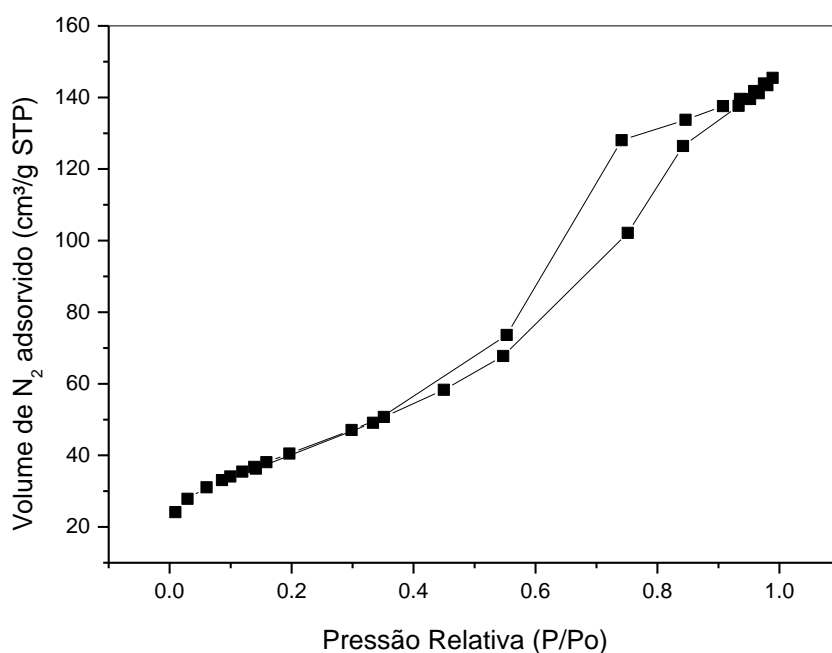


A área superficial específica do M20/FtZn 1,6% foi estimada em 146 m²/g. Esse resultado indica que a área específica do compósito é cerca de 10% menor que a área do M20 puro. Similarmente, Machado e colaboradores (Machado *et al.*, 2008) reportou uma diminuição de cerca de 30% em razão da incorporação

da ftalocianina de zinco ao TiO_2 -P25, sugerindo que a incorporação do corante comprometeu parcialmente a porosidade do catalisador puro.

Na análise de adsorção/dessorção observa-se que a histerese do compósito é bastante similar à apresentada pelo M20. Ou seja, é também do tipo IV (Figura 24). Observa-se, na comparação com o catalisador M20, uma pequena inclinação da multicamada, indicando uma distribuição de poros mais homogênea no compósito que no M20, provavelmente em decorrência de um empilhamento organizado do corante fotossensibilizador sobre as partículas de TiO_2 , provocando a diminuição no volume de poros (Machado *et al.*, 2008).

Figura 25. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio no compósito fotocatalisador M20/FtZn 1,6% m/m.



5. CONCLUSÕES

Diante do exposto nesta Tese, conclui-se que o planejamento fatorial fracionado foi uma alternativa interessante para propor uma rota de síntese na obtenção de TiO_2 com alta atividade fotocatalítica. O planejamento fatorial de experimentos possibilitou o estudo de 5 variáveis que poderiam influenciar na síntese, as variáveis estudadas foram: razão molar tetraisopropóxido de titânio/2-propanol, temperatura de hidrólise, tempo de agitação após hidrólise, tipo de tratamento térmico e tipo de agitação.

Dentre os 16 catalisadores sintetizados seguindo a matriz gerada no planejamento, o catalisador M10 foi o que apresentou maior atividade fotocatalítica, sendo que esse respeita todas as condições obtidas pela análise do gráfico de Pareto. A atividade fotocatalítica dos catalisadores foi avaliada através da mineralização do P4R.

A análise dos DRX mostrou que todos os catalisadores sintetizados neste estudo apresentaram elevada cristalinidade, e que o tratamento térmico hidrotermal levou à formação da fase broquita, sendo este um dos fatores responsáveis para maior eficiência do catalisador M10.

Além disso, aplicando a equação de Scherrer nos difratogramas obtidos calculou-se o tamanho de cristalito dos fotocatalisadores, sendo que os valores encontrados foram respectivamente iguais a 14,90 nm, 15,90 nm e 6,58 nm para os catalisadores M02, M03 e M10. Evidencia-se que o catalisador submetido ao tratamento hidrotermal (M10) apresentou menor tamanho de cristalito em relação aos que foram submetidos ao tratamento térmico em forno mufla.

As medidas de reflectância difusa, possibilitou estimar a energia de band gap desses catalisadores, e não houve diferenças significativas nesses valores. Porém, o M10 apresentou maior absorção de radiação em comprimentos de onda mais elevados quando comparado aos demais, isso pode ter favorecido sua ação fotocatalítica.

No que se refere à área superficial, o M02 teve uma área de $49 \text{ m}^2/\text{g}$ e o M10 de $177 \text{ m}^2/\text{g}$, o maior valor da área superficial do M10 possivelmente é devido ao tratamento hidrotermal.

Quanto aos dados cinéticos, todos os catalisadores tiveram suas cinéticas divididas em duas etapas, sendo a primeira mais lenta, ocorrendo entre 0 e 80

minutos, e a segunda etapa mais rápida, ocorrendo por sua vez entre 80 e 140 minutos, provavelmente devido diminuição expressiva da concentração inicial do carbono orgânico total no início da reação.

No estudo realizado para aumentar a eficiência do M10, foram avaliadas quantitativamente as variáveis, tempo de agitação e tempo de tratamento térmico hidrotermal. Quando o tempo de agitação passou de 30 minutos para 24 horas, a eficiência do catalisador aumentou de 62 para 69%.

Ao manter o tempo de agitação em 24 horas, variando-se o tempo de tratamento hidrotermal em 2, 4, 8, 12 e 16 horas, os catalisadores obtidos levaram respectivamente às seguintes mineralizações: 45, 62, 75, 66 e 60%, mostrando que a melhor combinação entre tempo de agitação e tempo de tratamento hidrotermal é de 24 e 8 horas, respectivamente. O catalisador obtido nessas condições foi denominado de M20.

O tempo de tratamento hidrotermal não influenciou no aparecimento da fase broquita, já que tanto o catalisador submetido a 2 horas de tratamento hidrotérmico, como a 16 horas, apresentaram a fase broquita além da anatase. Entretanto, o tempo de tratamento hidrotermal influenciou na porcentagem dessas fases, sendo que o catalisador M20 submetido a 8 horas de tratamento hidrotermal apresentou 45% de fase broquita, ao passo que no M10 (4 horas) a porcentagem de broquita foi de 24%.

O tamanho do cristalito aumentou com o aumento do tempo de tratamento hidrotermal, passando de 4,09 nm com 2 horas (M19), para 6,58 nm com 4 horas (M10) e 9,05 nm, com 8 horas (M20).

O compósito preparado pela associação do catalisador M20 com o corante ftalocianina de zinco, M20/FtZn 1,6% m/m, foi capaz de mineralizar 76% do P4R usando radiação solar, enquanto que o M20 nas mesmas condições mineralizou 68%. Este resultado tem sido atribuído ao melhor aproveitamento de fótons do espectro visível pelo compósito.

Deste modo, os resultados apresentados permitiram identificar variáveis que influenciam significativa e positivamente nas sínteses dos catalisadores, possibilitando a obtenção de óxidos com atividade fotocatalítica melhorada.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a capacidade de produção de hidrogênio para os diferentes óxidos sintetizados, de modo a obter um panorama da atividade fotocatalítica desses catalisadores neste quesito;
- Avaliar, para os melhores fotocatalisadores definidos para a produção de hidrogênio, seu desempenho sob ação de radiação solar;
- Aprimorar os compósitos para aplicação em fotocatalise solar, estudando a incorporação do corante fotossensibilizador por diferentes técnicas químicas e físicas. Uma alternativa muito estudada, é a modificação de ftalocianinas e porfirinas adicionando grupos ancoradores que possibilitem ligação química com o catalisador, de modo a viabilizar a aplicação em fotocatalise solar;
- Fazer a dopagem do M20 com metais de modo a deslocar a absorção do óxido para a região do visível. Avaliar o efeito dessas incorporações sobre as estruturas cristalina e eletrônica, e conseqüentemente sobre o tempo de recombinação dos pares elétron/buraco;
- Estudar os mecanismos envolvidos na mineralização do P4R sob ação do compósito estudado neste trabalho e do catalisador M20, em fotocatalise solar, visando compreender os processos envolvidos.

7. REFERÊNCIAS

A. E. H. MACHADO et al. Metal oxides for photoinduced hydrogen production and dye-sensitized solar cell applications. In: MÉNDEZ-VILAS A. (Ed.). **Materials and processes for energy: communicating current research and technological developments**. Badajoz: Formatex, 2013. p.867-879.

A.E.H. MACHADO et al. Potential applications for solar photocatalysis: from environmental remediation to energy conversion. In: BABATUNDE, E. B. (Ed.). **Solar Radiation**. Rijeka: InTech, 2012. cap. 19, p.339-378.

ABAZARI, R.; MAHJOUB, A. R.; SANATI, S. A facile and efficient preparation of anatase titania nanoparticles in micelle nanoreactors: morphology, structure, and their high photocatalytic activity under UV light illumination. **Rsc Advances**, v. 4, n. 99, p. 56406-56414, 2014. ISSN 2046-2069.

ABDELAAL, M. Y.; MOHAMED, R. M. Environmental remediation from thiophene solution by photocatalytic oxidation using a Pd/ZrO₂-chitosan nanocomposite. **Ceramics International**, v. 40, n. 6, p. 7693-7699, 2014. ISSN 0272-8842.

ABID, M. F. et al. Designing and operating a pilot plant for purification of industrial wastewater from toxic organic compounds by utilizing solar energy. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 31, n. 7, p. 1194-1203, 2014. ISSN 0256-1115.

ACAR, C.; DINCER, I.; ZAMFIRESCU, C. A review on selected heterogeneous photocatalysts for hydrogen production. **International Journal of Energy Research**, v. 38, n. 15, p. 1903-1920, 2014. ISSN 0363-907X.

ADJIMI, S. et al. Photocatalytic oxidation of ethanol using paper-based nano-TiO₂ immobilized on porous silica: A modelling study. **Chemical Engineering Journal**, v. 251, p. 381-391, 2014a. ISSN 1385-8947.

ADJIMI, S. et al. Photocatalytic paper based on sol-gel titania nanoparticles immobilized on porous silica for VOC abatement. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 154, p. 123-133, 2014b. ISSN 0926-3373.

AGARWALA, P. et al. The Effect of Heat Treatment of TiO₂ Nanoparticles on Photovoltaic Performance of Fabricated DSSCs. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 23, n. 10, p. 3703-3709, 2014. ISSN 1059-9495.

AHMED, M. A. Synthesis and structural features of mesoporous NiO/TiO₂ nanocomposites prepared by sol-gel method for photodegradation of methylene blue dye. **Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry**, v. 238, p. 63-70, 2012. ISSN 1010-6030.

AHN, K. H. et al. Effects of Surface Area of Titanium Dioxide Precursors on the Hydrothermal Synthesis of Barium Titanate by Dissolution-Precipitation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 37, p. 13370-13376, 2013. ISSN 0888-5885.

AKIN, S.; SONMEZOGLU, S. Nanostructured TiO₂ thin films: synthesis and characterisations. **Materials Technology**, v. 27, n. 5, p. 342-349, 2012. ISSN 1066-7857.

ALAPI, T. et al. Synthesis and characterization of titania photocatalysts: The influence of pretreatment on the activity. **Applied Catalysis a-General**, v. 303, n. 1, p. 1-8, 2006. ISSN 0926-860X.

AMIN, M. T.; ALAZBA, A. A. A review of nanomaterials based membranes for removal of contaminants from polluted waters. **Membrane Water Treatment**, v. 5, n. 2, p. 123-146, 2014. ISSN 2005-8624.

AN, Y. et al. Synthesis and characterization of carbon nanotubes-treated Ag@TiO₂ core-shell nanocomposites with highly enhanced photocatalytic performance. **Optical Materials**, v. 36, n. 8, p. 1390-1395, 2014. ISSN 0925-3467.

ANANTH, S. et al. Direct synthesis of natural dye mixed titanium dioxide nano particles by sol-gel method for dye sensitized solar cell applications. **Optik**, v. 125, n. 1, p. 495-498, 2014. ISSN 0030-4026.

ANDREOZZI, R. et al. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, v. 53, p. 51 - 59, 1999.

APOPEI, P. et al. Mixed-phase TiO₂ photocatalysts: Crystalline phase isolation and reconstruction, characterization and photocatalytic activity in the oxidation of 4-chlorophenol from aqueous effluents. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 160, p. 374-382, 2014. ISSN 0926-3373.

ARAB, S. et al. Solvothermal synthesis of a highly branched Ta-doped TiO₂. **Journal of Materials Research**, v. 26, n. 20, p. 2653-2659, 2011. ISSN 0884-2914.

ARABI-KATBI, O. I.; WEGNER, K.; PRATSINIS, S. E. Aerosol synthesis of titania nanoparticles: Effect of flame orientation and configuration. **Annales De Chimie-Science Des Materiaux**, v. 27, n. 6, p. 37-46, 2002. ISSN 0151-9107.

ARCHANA, P. S. et al. Tungsten doped titanium dioxide nanowires for high efficiency dye-sensitized solar cells. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 16, p. 7448-7454, 2014. ISSN 1463-9076.

AROUTIOUNIAN, V. M.; ARAKELYAN, V. M.; SHAHNAZARYAN, G. E. Metal oxide photoelectrodes for hydrogen generation using solar radiation-driven water splitting. **Solar Energy**, v. 78, n. 5, p. 581-592, 2005. ISSN 0038-092X.

AUGUGLIARO, V. et al. Photocatalytic Degradation of Nitrophenols in Aqueous Titanium-Dioxide Dispersion. **Applied Catalysis**, v. 69, n. 2, p. 323-340, 1991. ISSN 0166-9834.

BAIJU, K. V. et al. Photocatalytic activity of sol-gel-derived nanocrystalline titania. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 21, p. 7612-7622, 2007. ISSN 1932-7447.

BATISTA, P. D. S. **Propriedades morfológicas e estruturais e rendimento quântico de geração de radicais hidroxila em amostras sintetizadas de dióxido de titânio**. 2010. 122 (Doutorado). Universidade Federal de Uberlândia

BLIN, J. L.; STEBE, M. J.; ROQUES-CARMES, T. Use of ordered mesoporous titania with semi-crystalline framework as photocatalyst. **Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 407, p. 177-185, 2012. ISSN 0927-7757.

BORGES, M. E.; HERNANDEZ, T.; ESPARZA, P. Photocatalysis as a potential tertiary treatment of urban wastewater: new photocatalytic materials. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 16, n. 2, p. 431-436, 2014. ISSN 1618-954X.

CARBAJO, J. et al. Effect of water composition on the photocatalytic removal of pesticides with different TiO₂ catalysts. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 21, p. 12233-12240, 2014. ISSN 0944-1344.

CASTRO, Y.; DURAN, A. Mesoporous and mesostructured TiO₂ coatings for photocatalytic applications. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 70, n. 2, p. 254-262, 2014. ISSN 0928-0707.

CHEN, Z. R. et al. Photocatalytic Activity Enhancement of Anatase TiO₂ by Using TiO. **Journal of Nanomaterials**, 2014. ISSN 1687-4110.

CHENG, P. F. et al. Hydrothermally growth of novel hierarchical structures titanium dioxide for high efficiency dye-sensitized solar cells. **Journal of Power Sources**, v. 268, p. 19-24, 2014a. ISSN 0378-7753.

CHENG, Y. H. et al. One-pot solvothermal synthesis of dual-phase titanate/titania Nanoparticles and their adsorption and photocatalytic Performances. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 214, p. 67-73, 2014b. ISSN 0022-4596.

CLAESSENS, C. G.; HAHN, U.; TORRES, T. Phthalocyanines: From Outstanding Electronic Properties to Emerging Applications. **The Chemical Record**, v. 8, p. 75 – 97, 2008.

DA SILVA, J. C. C. et al. Photodegradation of bisphenol A in aqueous medium: Monitoring and identification of by-products by liquid chromatography coupled to high-resolution mass spectrometry. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, v. 28, n. 9, p. 987-994, 2014a. ISSN 0951-4198.

DA SILVA, J. C. C. et al. Photolysis and photocatalysis of ibuprofen in aqueous medium: characterization of by-products via liquid chromatography coupled to high-resolution mass spectrometry and assessment of their toxicities against *Artemia Salina*. **Journal of Mass Spectrometry**, v. 49, n. 2, p. 145-153, 2014b. ISSN 1076-5174.

DE FRANCO, M. A. E. et al. Photocatalytic degradation of nicotine in an aqueous solution using unconventional supported catalysts and commercial ZnO/TiO₂ under ultraviolet radiation. **Science of the Total Environment**, v. 494, p. 97-103, 2014. ISSN 0048-9697.

DE OLIVEIRA, F. M. et al. Cellulose microfiber functionalized with N,N'-bis (2-aminoethyl)-1,2-ethanediamine as a solid sorbent for the fast preconcentration of Cd(II) in flow system analysis. **Talanta**, v. 85, n. 5, p. 2417-2424, 2011. ISSN 0039-9140.

DEBOWSKI, M. et al. Fenton Reaction Influence on the Reduction of H₂S Generated and Putrefaction of Municipal Wastewater. **Rocznik Ochrona Srodowiska**, v. 10, p. 289-300, 2008. ISSN 1506-218X.

DEMIRBAS, A. Waste management, waste resource facilities and waste conversion processes. **Energy Conversion and Management**, v. 52, n. 2, p. 1280-1287, 2011. ISSN 0196-8904.

DI IACONI, C.; DE SANCTIS, M.; LOPEZ, A. A single-stage biological process for municipal sewage treatment in tourist areas. **Journal of Environmental Management**, v. 144, p. 34-41, 2014. ISSN 0301-4797.

FONTANA, R.; RAPALLO, F.; ROGANTIN, M. P. A characterization of saturated designs for factorial experiments. **Journal of Statistical Planning and Inference**, v. 147, p. 204-211, 2014. ISSN 0378-3758.

FROST, M. B.; DIJKSTERHUIS, G.; MARTENS, M. Sensory perception of fat in milk. **Food Quality and Preference**, v. 12, n. 5-7, p. 327-336, 2001. ISSN 0950-3293.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, v. 238, n. 5358, p. 37-+, 1972. ISSN 0028-0836.

GALVEZ, J. B.; RODRIGUEZ, S. M. Solar Detoxification. **Natural science** v. Único, p. 245, 2001.

GHASEMZADEH, G. et al. Applications of nanomaterials in water treatment and environmental remediation. **Frontiers of Environmental Science & Engineering**, v. 8, n. 4, p. 471-482, 2014. ISSN 2095-2201.

GUISBIER, G.; OVERSHELDE, O. V. Teoretical investigation of size and shape effects on the melting temperature and energy bandgap of TiO₂ nanostructures. **Applied Physics Letters**, v. 92, p. 103-121, 2008.

GUPTA, S. K. et al. Synthesis, phase to phase deposition and characterization of rutile nanocrystalline titanium dioxide (TiO₂) thin films. **Applied Surface Science**, v. 264, p. 737-742, 2013. ISSN 0169-4332.

HAN, X. G. et al. Control of Anatase TiO₂ Nanocrystals with a Series of High-Energy Crystal Facets via a Fluorine-Free Strategy. **Chemistry-an Asian Journal**, v. 7, n. 11, p. 2538-2542, 2012a. ISSN 1861-4728.

HAN, Y.; KIM, H. S.; KIM, H. Relationship between Synthesis Conditions and Photocatalytic Activity of Nanocrystalline TiO₂. **Journal of Nanomaterials**, 2012b. ISSN 1687-4110.

HIDAKA, H. et al. Photodegradation of surfactants. V. Photocatalytic degradation of surfactants in the presence of semiconductor particles by solar exposure. **Photochem. Photobiol. A: Chem**, v. 47, p. 103 - 112, 1989.

HOFFMANN, M. R. et al. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 1, p. 69-96, 1995. ISSN 0009-2665.

HORAKOVA, M. et al. The synergistic effect of advanced oxidation processes to eliminate resistant chemical compounds. **Surface & Coatings Technology**, v. 241, p. 154-158, 2014. ISSN 0257-8972.

HUISMAN, C. L.; GOOSSENS, A.; SCHOONMAN, J. Photodoping of zinc phthalocyanine: Formation, mobility, and influence of oxygen radicals in phthalocyanine-based solar cells. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 41, p. 10578-10584, 2002. ISSN 1520-6106.

ISLEY, S. L.; PENN, R. L. Relative brookite and anatase content in sol-gel-synthesized titanium dioxide nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 31, p. 15134-15139, 2006. ISSN 1520-6106.

ISMAIL, A. A.; KANDIEL, T. A.; BAHNEMANN, D. W. Novel (and better?) titania-based photocatalysts: Brookite nanorods and mesoporous structures. **Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry**, v. 216, n. 2-3, p. 183-193, 2010. ISSN 1010-6030.

JANITABAR-DARZI, S. Structural and Photocatalytic Activity of Mesoporous N-Doped TiO₂ with Band-to-Band Visible Light Absorption Ability. **Particulate Science and Technology**, v. 32, n. 5, p. 506-511, 2014. ISSN 0272-6351.

JIANG, P. et al. An easily sedimentable and effective TiO₂ photocatalyst for removal of dyes in water. **Separation and Purification Technology**, v. 122, p. 128-132, 2014. ISSN 1383-5866.

KANDIEL, T. A. et al. Direct Synthesis of Photocatalytically Active Rutile TiO₂ Nanorods Partly Decorated with Anatase Nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 11, p. 4909-4915, 2010. ISSN 1932-7447.

KIM, D. S.; KWAK, S. Y. The hydrothermal synthesis of mesoporous TiO₂ with high crystallinity, thermal stability, large surface area, and enhanced photocatalytic activity. **Applied Catalysis a-General**, v. 323, p. 110-118, 2007. ISSN 0926-860X.

LANFREDI, S. et al. Photodegradation of phenol red on a Ni-doped niobate/carbon composite. **Ceramics International**, v. 40, n. 7, p. 9525-9534, 2014. ISSN 0272-8842.

LEE, K. R. et al. Photocatalytic characteristics of nanometer-sized titania powders fabricated by a homogeneous-precipitation process. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 85, n. 2, p. 341-345, 2002. ISSN 0002-7820.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical Processes for Water-Treatment. **Chemical Reviews**, v. 93, n. 2, p. 671-698, 1993. ISSN 0009-2665.

LEONARDO, W. S.; AZÁRIO, L. M. Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica de catalisadores nanoestruturados de TiO₂ dopados com metais **Quim. Nova**, v. 36, n. 3, p. 382-386, 2013.

LEONG, S. W. et al. TiO₂ based photocatalytic membranes: A review. **Journal of Membrane Science**, v. 472, p. 167-184, 2014. ISSN 0376-7388.

LESSING, P. A. Mixed-Cation Oxide Powders Via Polymeric Precursors. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 68, n. 5, p. 1002-1007, 1989. ISSN 0002-7812.

LINSEBIGLER, A. L.; LU, G.; YATES, J. T. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 3, p. 735-758, 1995. ISSN 0009-2665.

LIU, B. S. et al. Thermodynamic and kinetic analysis of heterogeneous photocatalysis for semiconductor systems. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 19, p. 8751-8760, 2014a. ISSN 1463-9076.

LIU, C. S.; LI, F. Natural path for more precise determination of band gap by optical spectra. **Optics Communications**, v. 285, n. 12, p. 2868-2873, 2012. ISSN 0030-4018.

LIU, G. et al. Titanium Dioxide Crystals with Tailored Facets. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 19, p. 9559-9612, 2014b. ISSN 0009-2665.

LIU, N. et al. A review on TiO₂-based nanotubes synthesized via hydrothermal method: Formation mechanism, structure modification, and photocatalytic applications. **Catalysis Today**, v. 225, p. 34-51, 2014c. ISSN 0920-5861.

LOPEZ-MUNOZ, M. J.; REVILLA, A.; ALCALDE, G. Brookite TiO₂-based materials: Synthesis and photocatalytic performance in oxidation of methyl orange and As(III) in aqueous suspensions. **Catalysis Today**, v. 240, p. 138-145, 2015. ISSN 0920-5861.

LU, D.; ZHANG, G. K.; WANG, J. T. Facile synthesis of anatase titania microspheres by a novel pyrolysis method and their photocatalytic properties. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 27, p. 985-993, 2014. ISSN 1369-8001.

LU, J. W. et al. N-doped Ag/TiO₂ hollow spheres for highly efficient photocatalysis under visible-light irradiation. **Rsc Advances**, v. 3, n. 3, p. 720-724, 2013. ISSN 2046-2069.

LUAN, J. F. et al. Research on Different Preparation Methods of New Photocatalysts. **Current Organic Chemistry**, v. 14, n. 7, p. 683-698, 2010. ISSN 1385-2728.

LUCKY, R. A.; CHARPENTIER, P. A. Synthesis of Fe Doped TiO₂ Nanostructures in Supercritical CO₂: Morphology and Photocatalytic Properties. **Science of Advanced Materials**, v. 1, n. 2, p. 167-174, 2009. ISSN 1947-2935.

LUKÁČ, J. et al. Influence of Zr as TiO₂ doping ion on photocatalytic degradation of 4-chlorophenol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 74, n. 1–2, p. 83-91, 2007. ISSN 0926-3373.

MACHADO, A. E. et al. Photophysics and spectroscopic properties of 3-benzoxazol-2-yl-chromen-2-one. **Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc**, v. 59, n. 2, p. 345-55, 2003a. ISSN 1386-1425 (Print)

1386-1425 (Linking).

MACHADO, A. E. H. et al. **Processo de preparação de catalisadores baseados em óxido de titânio dopado e suas utilizações**. Brazil: 1-32 p. 2013.

MACHADO, A. E. H. et al. Characterization and evaluation of the efficiency of TiO₂/zinc phthalocyanine nanocomposites as photocatalysts for wastewater treatment using solar irradiation. **International Journal of Photoenergy**, 2008. ISSN 1110-662X.

MACHADO, A. E. H. et al. **Compósitos de ftalocianina de zinco e óxido de titânio, para emprego em processos fotocatalíticos e método para sua obtenção**. Brazil 2003b.

MACHADO, A. E. H. et al. Evaluating the effectiveness of photocatalysts based on titanium dioxide in the degradation of the dye Ponceau 4R. **Dyes and Pigments**, v. 92, n. 1, p. 563-572, 2012a. ISSN 0143-7208.

MACHADO, A. E. H. et al. Potential applications for solar photocatalysis: from environmental remediation to energy conversion. In: BABATUNDE, E. B. (Ed.). **Solar Radiation**. Rijeka: InTech, 2012b. cap. 19, p.339-378.

MAIA, C. G. et al. Optimization of the photocatalytic degradation of commercial azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions. **Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis**, v. 113, n. 1, p. 305-320, 2014. ISSN 1878-5190.

MAITI, S.; MAITI, U. N.; CHATTOPADHYAY, K. K. Hierarchical TiO₂ Nanowire Over Pabric Platform: Potential Candidate for Wearable Field Emitter and Photocatalyst. **Synthesis and Reactivity in Inorganic Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry**, v. 44, n. 9, p. 1255-1260, 2014. ISSN 1553-3174.

MANSILLA, H. D. et al. Homogeneous and heterogeneous advanced oxidation of a bleaching effluent from the pulp and paper industry. **Water Science and Technology**, v. 35, n. 4, p. 273-278, 1997. ISSN 0273-1223.

MARCHISIO, D. L. et al. Effect of mixing and other operating parameters in sol-gel processes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 19, p. 7202-7210, 2008. ISSN 0888-5885.

MARINHO, Z. A. et al. Rapid Preparation of (BiO)₂CO₃ Nanosheets by Microwave-Assisted Hydrothermal Method with Promising Photocatalytic Activity Under UV-Vis Light. v. 26, n. 3, p. 498-505, 2015.

MATEJKA, V.; TOKARSKY, J. Photocatalytical Nanocomposites: A Review. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 14, n. 2, p. 1597-1616, 2014. ISSN 1533-4880.

MIYAUCHI, T. et al. The enhanced characteristics of osteoblast adhesion to photofunctionalized nanoscale TiO₂ layers on biomaterials surfaces. **Biomaterials**, v. 31, n. 14, p. 3827-3839, 2010. ISSN 0142-9612.

PALMISANO, G. et al. Photocatalysis: a promising route for 21st century organic chemistry. **Chemical Communications**, n. 33, p. 3425-3437, 2007a. ISSN 1359-7345.

PALMISANO, G. et al. Photocatalysis: a promising route for 21st century organic chemistry. **Chemical Communications**, v. 33, p. 3425–3437, 2007b.

PAN, J. H.; WANG, Q.; BAHNEMANN, D. W. Hydrous TiO₂ spheres: An excellent platform for the rational design of mesoporous anatase spheres for

photoelectrochemical applications. **Catalysis Today**, v. 230, p. 197-204, 2014. ISSN 0920-5861.

PARETO, V. Unemployment and Depreciation of the Rate of Exchange. **Cahiers Vilfredo Pareto**, n. 1, p. 145-148, 1963. ISSN 0008-0497.

PATROCINIO, A. O. T. et al. Metal oxides for photoinduced hydrogen production and dye-sensitized solar cell applications. In: MÉNDEZ-VILAS A. (Ed.). **Materials and processes for energy: communicating current research and technological developments**. Badajoz: Formatex, 2013. p.867-879.

PENG, T. Y. et al. Synthesis of titanium dioxide nanoparticles with mesoporous anatase wall and high photocatalytic activity. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 11, p. 4947-4952, 2005. ISSN 1520-6106.

PICHAT, P. et al. Purification/deodorization of indoor air and gaseous effluents by TiO₂ photocatalysis. **Catalysis Today**, v. 63, n. 2-4, p. 363-369, 2000. ISSN 0920-5861.

POLO-LOPEZ, M. I. et al. Assessment of solar photo-Fenton, photocatalysis, and H₂O₂ for removal of phytopathogen fungi spores in synthetic and real effluents of urban wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 257, p. 122-130, 2014. ISSN 1385-8947.

RACHEL, A. et al. Comparison of several titanium dioxides for the photocatalytic degradation of benzenesulfonic acids. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 37, n. 4, p. 293-300, 2002. ISSN 0926-3373.

RAMASWAMY, V. et al. Photocatalytic decomposition of methylene nanocrystalline titania prepared by different blue on methods. **Materials Research Bulletin**, v. 43, n. 5, p. 1145-1152, 2008. ISSN 0025-5408.

RAMIREZ, J. et al. Control of Porosity and Surface-Area in TiO₂-Al₂O₃ Mixed Oxides Catalytic Supports - a Statistical Approach. **Applied Catalysis a-General**, v. 118, n. 1, p. 73-86, 1994. ISSN 0926-860X.

RANGEL, R. et al. Advantages of Hydrothermal Synthesis to Produce Tunable TiO₂ Nanomicro Sized Photocatalysts and Their Effect in Lignin Degradation. **Nano**, v. 10, n. 3, 2015. ISSN 1793-2920.

RIEGER, R.; BALLSCHMITER, K. Semivolatile Organic-Compounds - Polychlorinated Dibenzo-P-Dioxins (Pcdd), Dibenzofurans (Pcdf), Biphenyls (Pcb), Hexachlorobenzene (Hcb), 4,4'-Dde and Chlorinated Paraffins (Cp) - as

Markers in Sewer Films. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v. 352, n. 7-8, p. 715-724, 1995. ISSN 0937-0633.

RIETVELD, H. M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, p. 65-8, 1969. ISSN 0021-8898.

RIZZO, L.; FERRO, G.; MANAIA, C. M. Wastewater Disinfection by Solar Heterogeneous Photocatalysis: Effect on Tetracycline Resistant/Sensitive Enterococcus Strains. **Global Nest Journal**, v. 16, n. 3, p. 455-462, 2014. ISSN 1790-7632.

RODRIGUEZCARVAJAL, J. Recent Advances in Magnetic-Structure Determination by Neutron Powder Diffraction. **Physica B**, v. 192, n. 1-2, p. 55-69, 1993. ISSN 0921-4526.

SADIK, W. A.; NASHED, A. W.; EL-DEMERDASH, A. G. M. Photodecolourization of ponceau 4R by heterogeneous photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry**, v. 189, n. 1, p. 135-140, 2007. ISSN 1010-6030.

SALVADOR, A. et al. Analytical methodologies for atomic spectrometric determination of metallic oxides in UV sunscreen creams. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 22, n. 2, p. 301-306, 2000. ISSN 0731-7085.

SATTLER, C. et al. Solar photocatalytic water detoxification of paper mill effluents. **Energy**, v. 29, n. 5-6, p. 835-843, 2004. ISSN 0360-5442.

SHAVIV, R. Synthesis of TiN and TiNxCy: Optimization of reaction parameters. **Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing**, v. 209, n. 1-2, p. 345-352, 1996. ISSN 0921-5093.

SING, K. S. W. Reporting Physisorption Data for Gas Solid Systems - with Special Reference to the Determination of Surface-Area and Porosity. **Pure and Applied Chemistry**, v. 54, n. 11, p. 2201-2218, 1982. ISSN 0033-4545.

SKINNER, K. R.; MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. Process monitoring for multiple count data using generalized linear model-based control charts. **International Journal of Production Research**, v. 41, n. 6, p. 1167-1180, 2003. ISSN 0020-7543.

TIAN, J. et al. Recent progress in design, synthesis, and applications of one-dimensional TiO₂ nanostructured surface heterostructures: a review. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 20, p. 6920-6937, 2014. ISSN 0306-0012.

UCHIDA, S. et al. Application of titania nanotubes to a dye-sensitized solar cell. **Electrochemistry**, v. 70, n. 6, p. 418-420, 2002. ISSN 1344-3542.

VIRKUTYTE, J.; JEGATHEESAN, V.; VARMA, R. S. Visible light activated TiO₂/microcrystalline cellulose nanocatalyst to destroy organic contaminants in water. **Bioresource Technology**, v. 113, p. 288-293, 2012. ISSN 0960-8524.

VYACHESLAV, N. K.; SERPRONE, N. Visible light absorption by various titanium dioxide specimens. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p. 25203-25209, 2006.

WANG, Y. et al. Review of the progress in preparing nano TiO₂: An important environmental engineering material. **Journal of Environmental Sciences-China**, v. 26, n. 11, p. 2139-2177, 2014. ISSN 1001-0742.

WARWICK, M. E. A. et al. Hybrid chemical vapour and nanoceramic aerosol assisted deposition for multifunctional nanocomposite thin films. **Thin Solid Films**, v. 519, n. 18, p. 5942-5948, 2011. ISSN 0040-6090.

WATANABE, I. D. K.; TAKAGI, N.; MATSUMOTO, Y. Electron transfer dynamics from organic adsorbate to a semiconductor surface: zinc phthalocyanine on TiO₂(110). **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, p. 18018 – 18024, 2005.

WEN, F. Y. et al. Photocatalytic Hydrogen Production Utilizing Solar Energy. **Progress in Chemistry**, v. 21, n. 11, p. 2285-2302, 2009. ISSN 1005-281X.

WOOD, B. J.; STRENS, R. G. J. Diffuse reflectance spectra and optical properties of some sulphides and related minerals. **Mineralogical Magazine**, v. 43, p. 509-518, 1979.

WOODS, S. L.; FERGUSON, J. F.; BENJAMIN, M. M. Characterization of Chlorophenol and Chloromethoxybenzene Biodegradation during Anaerobic Treatment. **ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY**, v. 23, n. 1, p. 62-68, 1989. ISSN 0013-936X.

XIE, Y. J. et al. Synthesis and Photocatalytic Mechanisms of the Mixed-Phase TiO₂ Photocatalysts. **Progress in Chemistry**, v. 26, n. 7, p. 1120-1131, 2014. ISSN 1005-281X.

XING, J. et al. Inorganic Photocatalysts for Overall Water Splitting. **Chemistry-an Asian Journal**, v. 7, n. 4, p. 642-657, 2012. ISSN 1861-4728.

XU, Y. Y. et al. Controllable hydrothermal synthesis, optical and photocatalytic properties of TiO₂ nanostructures. **Applied Surface Science**, v. 315, p. 299-306, 2014. ISSN 0169-4332.

YAGHOUBI, H. et al. Toward a Visible Light-Driven Photocatalyst: The Effect of Midgap-States-Induced Energy Gap of Undoped TiO₂ Nanoparticles. **Acs Catalysis**, v. 5, n. 1, p. 327-335, 2015. ISSN 2155-5435.

YASMINA, M. et al. Treatment heterogeneous photocatalysis; Factors influencing the photocatalytic degradation by TiO₂. **Technologies and Materials for Renewable Energy, Environment and Sustainability (Tmrees14 - Eumisd)**, v. 50, p. 559-566, 2014. ISSN 1876-6102.

YOU, Y. F. et al. Structural characterization and optical property of TiO₂ powders prepared by the sol-gel method. **Ceramics International**, v. 40, n. 6, p. 8659-8666, 2014. ISSN 0272-8842.

YUAN, Z. Y.; SU, B. L. Titanium oxide nanotubes, nanofibers and nanowires. **Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 241, n. 1-3, p. 173-183, 2004. ISSN 0927-7757.

ANEXO I

Figura 1. Espectro de varredura típico para as alíquotas recolhidas ao longo das reações fotocatalíticas em escala de laboratório. Tempo de reação igual a 140 min. Condições experimentais: $[P4R] = 4,0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$; $[M02] = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH}_{\text{inicial}} = 6,5$; Fonte de irradiação = lâmpada de vapor de mercúrio (HPLN) de 400 W.

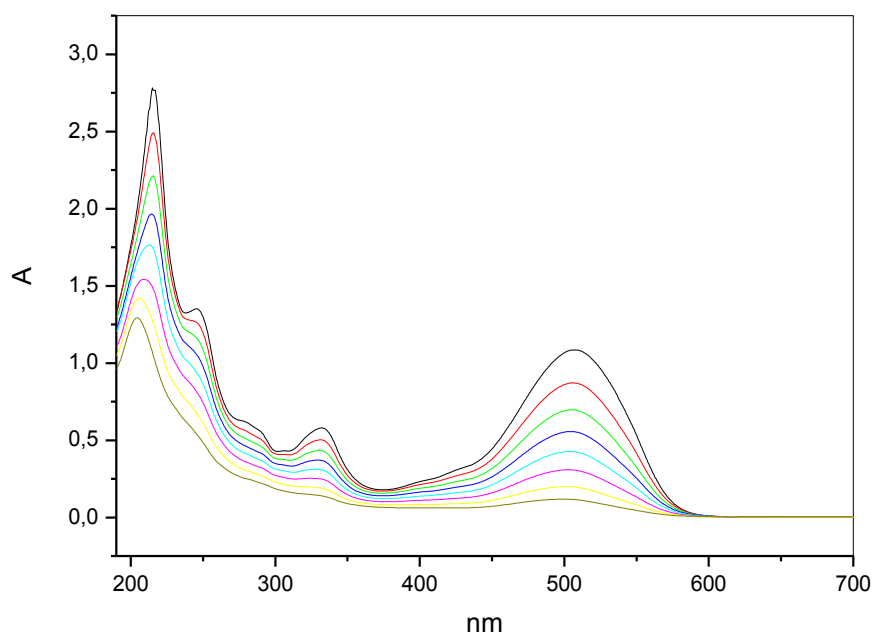


Figura 2. Espectro de varredura típico para as alíquotas recolhidas ao longo das reações fotocatalíticas em escala de laboratório. Tempo de reação igual a 140 min. Condições experimentais: $[P4R] = 4,0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$; $[M03] = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH}_{\text{inicial}} = 6,5$; Fonte de irradiação = lâmpada de vapor de mercúrio (HPLN) de 400 W.

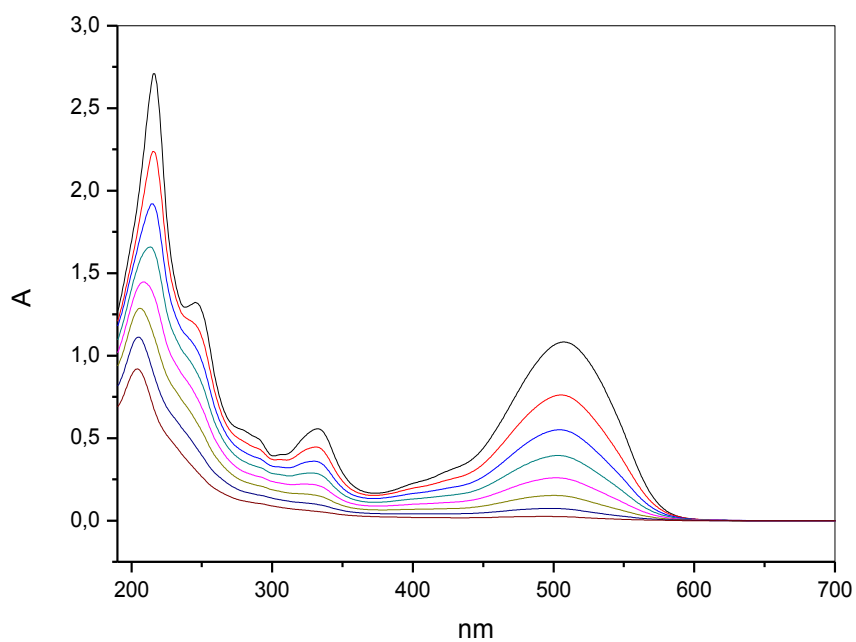
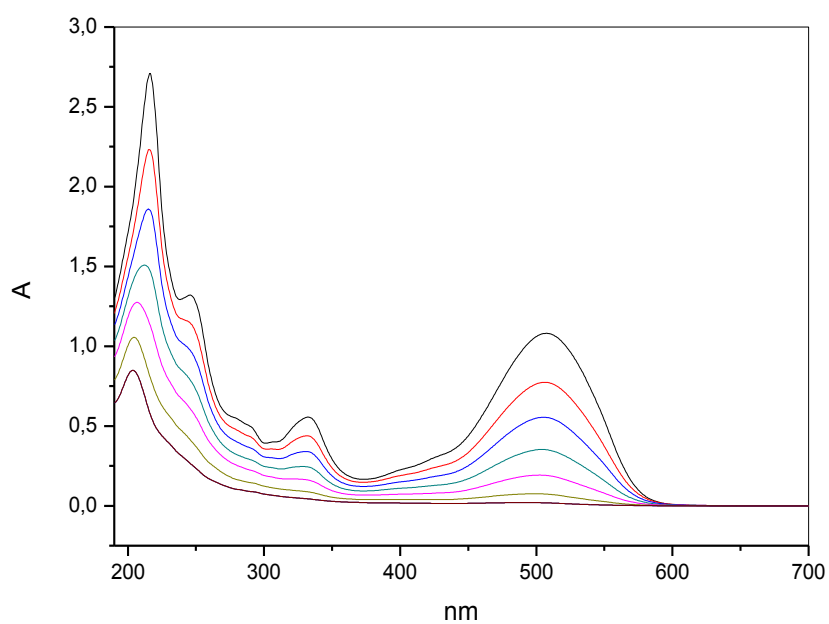


Figura 3. Espectro de varredura típico para as alíquotas recolhidas ao longo das reações fotocatalíticas em escala de laboratório. Tempo de reação igual a 140 min. Condições experimentais: $[P4R] = 4,0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$; $[M10] = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH}_{\text{inicial}} = 6,5$; Fonte de irradiação = lâmpada de vapor de mercúrio (HPLN) de 400 W.



ANEXO II

Refinamento Rietveld dos dados de DRX foi feito pela forma do pico por “Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt * Axial divergence asymmetry” produzindo os parâmetros estruturais. Durante o refinamento foi observado uma diminuição dos valores do índice R_{wp} , o que evidenciou a convergência do processo de refinamento. Valores próximos a 1 para os índices S, R_b e R_f são indicativos de um bom ajuste dos padrões de difração de raios X. Os resultados estão apresentados nas Figuras 4, 5, 6 e 7, e os dados na Tabela 1.

Figura 4. Rietveld da análise de raio x do TiO_2 P25.

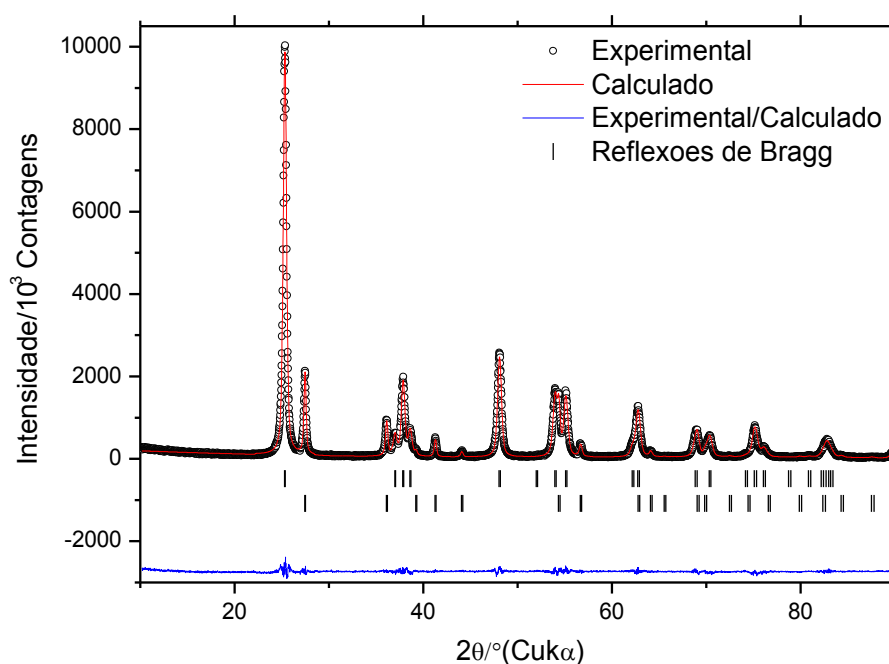


Figura 5. Rietveld da análise de raio x do M02.

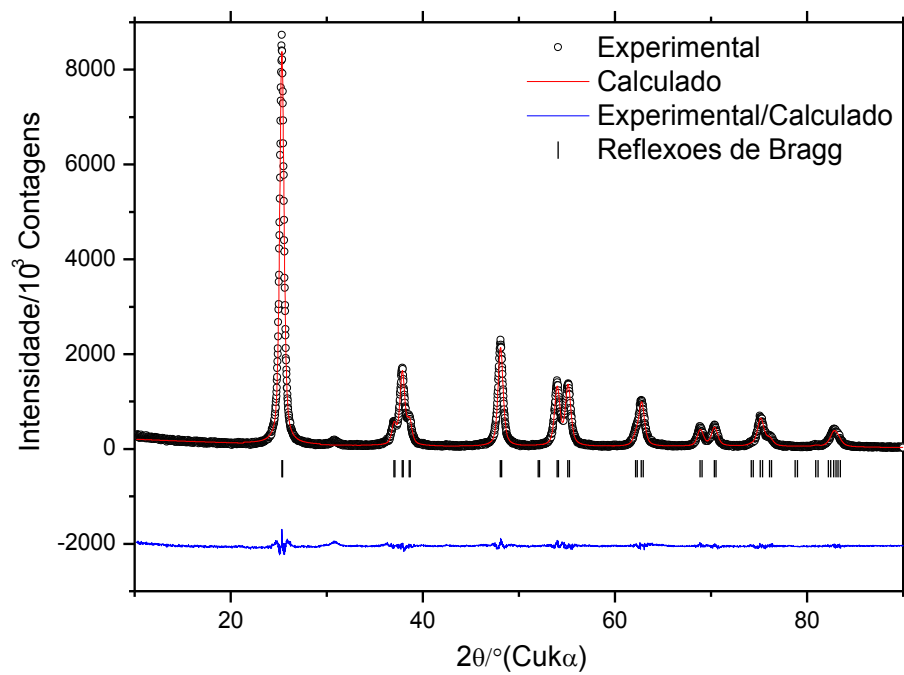


Figura 6. Rietveld da análise de raio x do M10.

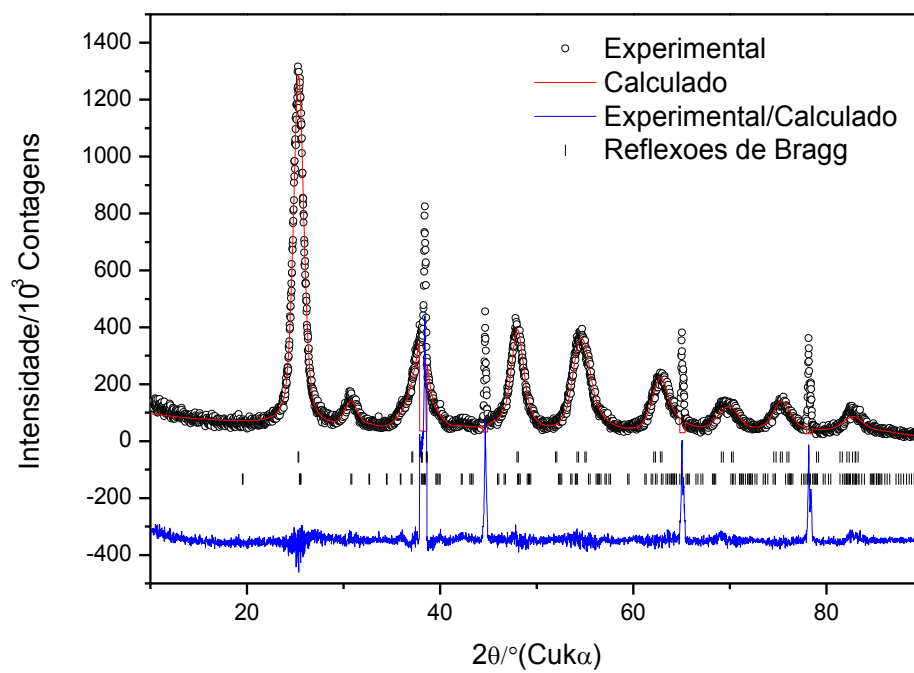


Figura 7. Rietveld da análise de raio x do M20.

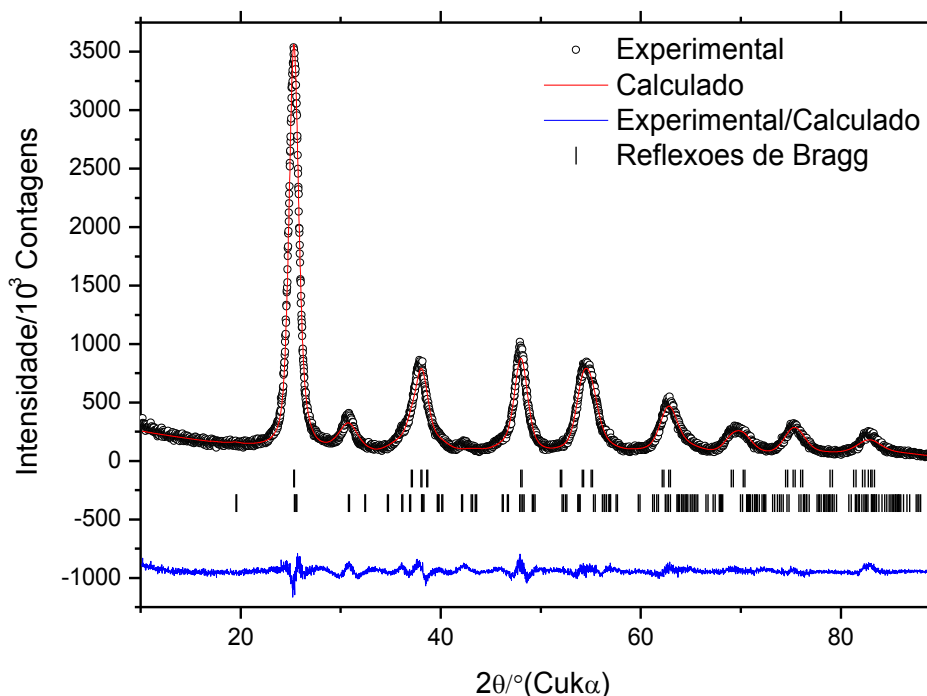


Tabela 1. Parâmetros obtidos pelas análises de Rietveld.

Parameter	M02	M20	TiO ₂ -P25	M10
R _p	7.11	8.48	6.14	11.8
R _{wp}	10.40	10.90	8.91	15.0
R _{exp}	7.08	7.12	6.67	12.61
S*	1.46	1.53	1.33	1.19
χ ²	3.39	2.34	2.57	1.62
Volume	135.929	135.745 / 259.102	136.105 / 62.376	135.833 / 259.416
Composição das fases (%)	100.00 (A)	55.37 (Anatase) 44.63 (Broquita)	83.42 (Anatase) 16.58 (Rutile)	75.61 / 24.39
R _b	2.09	1.15 / 2.59	1.97 / 2.95	2.74 / 3.90
R _i	1.70	1.08 / 1.18	1.73 / 3.01	1.71 / 2.45
Tamanho do cristalito (nm)	26.243 (0.989)	15.001 (2.023) 4.016 (1.027)	35.517 (2.054) 45.984 (6.727)	84.75 / 349.60
Deformação ()	23.1098 (4.0873)	126.4437 (2.2082) 251.9824 (21.5096)	21.5620 (0.0146) 15.418 (0.0039)	78.5560 / 205.0749
Parâmetros (Anatase)				
a	3.7829	3.7878	3.7843	3.79106
b	3.7829	3.7878	3.7843	3.79106
c	9.4989	9.4615	9.5038	9.45114

$$* S = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}$$