

Alexandre de Oliveira Jorgetto

Síntese de híbridos de sílica-titânia e de sílica-titânia-magnetita e sua organofuncionalização e sensibilização com íons Fe^{3+} para fotocatalise degradativa de 4-clorofenol sob UV e luz visível

Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Rocha de Castro

Araquara
2018

FICHA CATALOGRÁFICA

J82s Jorgetto, Alexandre de Oliveira
Síntese de híbridos de sílica-titânia e de sílica-titânia-
magnetita e sua organofuncionalização e sensitização com íons
 Fe^{3+} para fotocatalise degradativa de 4-clorofenol sob UV e luz
visível / Alexandre de Oliveira Jorgetto. –
Araraquara : [s.n.], 2018
108 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto
de Química
Orientador: Gustavo Rocha de Castro

1. Fotocatálise. 2. Semicondutores - Superfícies. 3. Águas
residuais - Purificação. 4. Água - Purificação - Oxidação.
5. Cristalização. I. Título.

Elaboração: Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação
Biblioteca do Instituto de Química, Unesp, câmpus de Araraquara

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: "Síntese de híbrido de sílica-titânia e de sílica-titânia-magnetita e sua organofuncionalização e sensibilização com íons Fe^{3+} para fotocatalise degradativa de 4-clorofenol sob UV e luz visível"

AUTOR: ALEXANDRE DE OLIVEIRA JORGETTO

ORIENTADOR: GUSTAVO ROCHA DE CASTRO

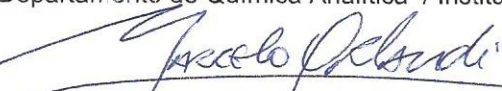
Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:


Prof. Dr. GUSTAVO ROCHA DE CASTRO

Departamento de Química e Bioquímica / Instituto de Biociências - UNESP - Botucatu


Profª. Drª. RAQUEL FERNANDES PUPO NOGUEIRA

Departamento de Química Analítica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara


Prof. Dr. MARCELO ORNAGHI ORLANDI

Departamento de Físico-Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara


Profª Drª KATIA JORGE CIUFFI

Núcleo de Pesquisas Em Ciências Exatas e Tecnológicas / Universidade de Franca - UNIFRAN - Franca


Dra. SILVANA RUELLA DE OLIVEIRA

Departamento de Física e Química / Faculdade de Ciências Farmacêuticas - USP - Ribeirão Preto

Araraquara, 09 de março de 2018

DADOS PESSOAIS

Nome: Alexandre de Oliveira Jorgetto

Nascimento: 11 de janeiro de 1985

Nacionalidade: Brasileira

Naturalidade: Botucatu – SP

Filiação: Antonio Carlos Jorgetto

Dalziza Batista de Oliveira Jorgetto

Nome em citações bibliográficas: Jorgetto, A.O.

FORMAÇÃO ACADÊMICA

Graduação em Química (Bacharelado)

Universidade Estadual de Maringá, UEM, Brasil.

Título do Trabalho de Conclusão de Curso: "Análise Nutricional de Mortadelas do Tipo Bologna, de Frango Defumado e de Peito Cozido e Defumado"

Período: 2006 – 2009

Orientador: Prof. Dr. Edgardo Alfonso Gómez Pineda

Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, UNESP, Brasil.

Título: Síntese e aplicação de sílica mesoporosa, modificada com o ligante 4-amino-2-mercaptopirimidina, na pré-concentração Cd (II), Cu(II), Pb(II), Zn(II) e Ni(II) em amostras de águas naturais

Período: 08/2011 - 08/2013

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Rocha de Castro

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Artigos publicados ou aceitos em periódicos científicos

1. Ivassechen, J.R.; **JORGETTO, A.O.**; WONDRACEK, M.H.P.; SILVA, A.C.P.; ZARA, L.F.; PEDROSA, V.A.; ROCHA, B.P.; SAEKI, M.J.; CASTRO, G.R.; Adsorptive properties of mesoporous silica modified with Lewis base molecule and its application for the pre-concentration of Cu(II), Co(II) and Cd(II) from aqueous media. Turkish Journal of Chemistry (aceito), 2018.
2. SILVA, A.C.P.; **JORGETTO, A.O.**; WONDRACEK, M.H.P.; GALERA, R.M.; SCHNEIDER, J.F.; SAEKI, M.J.; PEDROSA, V.A.; ZARA, L.F.; CASTRO, G.R.; Properties, characteristics and application of grinded *Malpighia emarginata* seeds in the removal of toxic metals from water. Groundwater for Sustainable Development, v.6, p.50 - 56, 2018.
3. WONDRACEK, M.H.P.; **JORGETTO, A.O.**; SILVA, A.C.P.; IVASSECHEN, J.R.; SCHNEIDER, J.F.; SAEKI, M.J.; PEDROSA, V.A.; YOSHITO, W.K.; COLAUTO, F.O.; WILSON, A.; CASTRO, G.R.; Synthesis of mesoporous silica-coated magnetic nanoparticles modified with 4-amino-3-hydrazino-5-mercapto-1,2,4-triazole and its application as Cu(II) adsorbent from aqueous samples. Applied Surface Science, v.367, p.533 - 541, 2016.
4. **JORGETTO, A.O.**; PEREIRA, S.P.; SILVA, R.I.V.; SAEKI, M.J.; MARTINES, M.A.U.; PEDROSA, V.A.; CASTRO, G.R.; Application of mesoporous SBA-15 silica functionalized with 4-amino-2-mercaptopyrimidine for the adsorption of Cu(II), Zn(II), Cd(II), Ni(II) and Pb(II) from water. Acta Chimica Slovenica. , v.62, p.111 - 121, 2015.
5. SILVA, A.C.P.; **JORGETTO, A.O.**; WONDRACEK, M.H.P.; SAEKI, M.J.; SCHNEIDER, J.F.; PEDROSA, V.A.; MARTINES, M.A.U.; CASTRO, G.R. Characterization of Corn (*Zea mays*) Leaf Powder and Its Adsorption Properties Regarding Cu(II) and Cd(II) from Aqueous Samples. Bioresources (Raleigh, N.C), v.10, p.1099 - 1114, 2015.
6. PEDROSO, D.P.; SANTOS, F.A.; **JORGETTO, A.O.**; QUELUZ, J.G.T.; ROCHA, B.P.; JORGE, S.M.A.; MARTINES, M.A.U.; CASTRO, G.R.; Environmental Implications of a Stabilization Pond Effluent Released in Paraná River at IlhaSolteira, Brazil: The Quality of Water and Sediment. Orbital: the Electronic Journal of Chemistry, v.7, p.348 - 357, 2015.
7. **JORGETTO, A.O.**; SILVA, A.C.P.; WONDRACEK, M.H.P.; SILVA, R.I.V.; VELINI, E.D.; SAEKI, M.J.; PEDROSA, V.A.; CASTRO, G.R.; Multilayer adsorption of Cu(II) and Cd(II) over Brazilian Orchid Tree (Pata-de-vaca) and its adsorptive properties. Applied Surface Science, v.345, p.81 - 89, 2015.
8. PEREIRA, M.S.; MARTINS, A.E.; **JORGETTO, A.O.**; SANTOS, F.A.; SILVA, R.I.V.; SAEKI, M.J.; MARTINES, M.A.U.; Jorge, S.M.A.; CASTRO, G.R.; Castor leaf powder as a biosorbent for Cu(II) removal and preconcentration of natural water samples. Environmental Engineering and Management Journal (aceito). 2014.
9. **JORGETTO, A.O.**; SILVA, A.C.P.; Cavecci B.; BARBOSA, R.C.; MARTINES, M.A.U.; CASTRO, G.R. Cassava root husks as a sorbent material for the uptake and pre-concentration of cadmium(II) from aqueous media. Orbital: the Electronic Journal of Chemistry, v.5, p.206 - 212, 2013.
10. **JORGETTO, A.O.**; SILVA, A.C.P.; SILVA, R.I.V.; SAEKI, M.J.; Jorge, S.M.A.; BARBOSA, R.C.; SCHNEIDER, J.F.; MARTINES, M.A.U.; CASTRO, G.R. Cassava

root husks powder as green adsorbent for the removal of Cu(II) from natural river water. Applied Surface Science, v.288, p.356 - 362, 2013.

11. **JORGETTO, A.O.**; SILVA, R.I.V.; LONGO, M.M.; SAEKI, M.J.; PADILHA, P.M.; MARTINES, M.A.U.; ROCHA, B.P.; CASTRO, G.R.; Incorporation of dithiooxamide as a complexing agent into cellulose for the removal and pre-concentration of Cu(II) and Cd(II) ions from natural water samples. Applied Surface Science, v.264, p.368 - 374, 2013.
12. MARTINS, A.E.; PEREIRA, M.S.; **JORGETTO, A.O.**; MARTINES, M.A.U.; SILVA, R.I.V.; SAEKI, M.J.; CASTRO, G.R.; The reactive surface of Castor leaf [*Ricinus communis* L.] powder as a green adsorbent for the removal of heavy metals from natural river water. Applied Surface Science, v.276, p.24 - 30, 2013.

Artigos submetidos a periódicos científicos

1. **JORGETTO, A.O.**; MILBRAT, A.; SCHNEIDER, J.F.; LI, Z.; GIAMMARIA, G.; SAEKI, M.J.; MUL, G.; CASTRO, G.R.; Magnetically-extractable hybrid of magnetite, mesoporous silica and titania for the photo-degradation of organic compounds in water. Submetido ao periódico Applied Surface Science, 2017.
2. GALERA, R.M.; **JORGETTO, A.O.**; WONDRACEK, M.H.P.; SILVA, J.M.; SILVA, A.C.P.; SAEKI, M.J.; PEDROSA, V.A.; SCHNEIDER, J.F.; ZARA, L.F.; CASTRO, G.R.; Characterization and application of *Diospyros Kaki L.f. (Ebenaceae)* as a low cost adsorbent for the removal of heavy metals from aqueous samples. Submetido ao periódico Adsorption, 2018.

Capítulo de Livro

1. CASTRO, G.R., **JORGETTO, A.O.**, WONDRACEK, M.H.P., SILVA, A.C.P.; CASSAVA USE FOR ENVIRONMENTAL PURPOSE: REMOVAL OF METAL SPECIES FROM WATER In: CASSAVA PRODUCTION, NUTRITIONAL PROPERTIES AND HEALTH EFFECTS. 1 ed. Nova York: Nova Science Publishers, Inc., 2014, v.1, p. 1-23.

Trabalhos publicados em eventos científicos

1. SOUZA, N.R.; YUKIMITY, K.; **JORGETTO, A.O.**; CASTRO, G.R.; Estudo da Interação de Espécies Vegetais com Piromorfita Formada em Solos Contaminados com Pb. VI Congresso de La Sociedad Iberoamericana de Física y Química Ambiental, 2011, Cancún, México.
2. RABELO, J.; PASTA, P.C.; SILVA, J.M.; SILVA, A.C.P.; **JORGETTO, A.O.**; CASTRO, G.R.; Adsorption of Cu²⁺, Zn²⁺, Cr³⁺ and Cd²⁺ using *Typha ssp.* as adsorbent material. III Workbiotech: Workshop da pós graduação em biotecnologia e II Symposium on cellular dynamics: building insights and breaking boundaries, 2017, Botucatu, Brasil.
3. MARON, J.B.V.; CASTRO, G.R.; ALEXANDRE, D.C.; SILVA, A.C.P.; **JORGETTO, A.O.**; Application of modified PVC in the adsorption of Cu(II) from aqueous samples. III Workbiotech: Workshop da pós graduação em biotecnologia e II Symposium on cellular dynamics: building insights and breaking boundaries, 2017, Botucatu, Brasil.
4. PASTA, P.C.; RABELO, J.; SILVA, J.M.; SILVA, A.C.P.; **JORGETTO, A.O.**; CASTRO, G.R.; Characterization of taboa (*Typha angustifolia* L.) for application as a biosorbent

in the removal of antimicrobial agents from aqueous medium. III Workbiotech: Workshop da pós graduação em biotecnologia e II Symposium on cellular dynamics: building insights and breaking boundaries, 2017, Botucatu, Brasil.

5. PASTA, P. C.; BERNARDO, C. H.; RABELO, J.; SILVA, J. M.; SILVA, A. C. P.; **JORGETTO, A.O.**; CASTRO, G.R.; Evaluation of cadmium and copper removal by crustaceans shell in aqueous medium. III Workbiotech: Workshop da pós graduação em biotecnologia e II Symposium on cellular dynamics: building insights and breaking boundaries, 2017, Botucatu, Brasil.
6. SILVA, A.C.P.; **JORGETTO, A.O.**; WONDRAČEK, M.H.P.; RABELO, J.; PASTA, P.C.; MARON, J.B.V.; ALEXANDRE, D.C.; SILVA, J.M.; CASTRO, G.R.; Incorporation of molecules containing Lewis bases on the surface of PVC (Polyvinyl Chloride) for application in the continuous extraction process of metallic species in aqueous samples. III Workbiotech: Workshop da pós graduação em biotecnologia e II Symposium on cellular dynamics: building insights and breaking boundaries, 2017, Botucatu, Brasil.
7. **JORGETTO, A.O.**; WONDRAČEK, M. H. P.; MILBRAT, A.; MUL, G.; CASTRO, G.R.; Magnetically-extractable magnetite-silica-titania photocatalyst and its application in the degradation of 4-chlorophenol. 7th International Contaminated Site Remediation Conference CleanUp 2017, 2017, Melbourne, Australia.
8. CASTRO, G.R.; IVASSECHEN, J.R.; **JORGETTO, A.O.**; SILVA, A.C.P.; WONDRAČEK, M.H.P.; ZARA, L.F.; SAEKI, M.J.; MARTINES, M.A.U.; ROCHA, B.P.; Synthesis and modification of mesoporous silica modified with 4-amino-5-hydrazino-1,2,4-triazole-3-thiol and its application in the removal of Cu(II), Co(II) and Cd(II) from aqueous media. XVI Brazilian MRS Meeting, 2017, Gramado, Brasil.
9. **JORGETTO, A.O.**; WONDRAČEK, M.H.P.; IVASSECHEN, J.R.; SILVA, R.I.V.; SAEKI, M.J.; CASTRO, G.R.; ADSORCIÓN DE ESPECIES METÁLICAS DE MEDIOS ACUOSOS POR SÍLICA MESOPOROSA FUNCIONALIZADA CON 4-AMINO-2-MERCAPTOPIRIMIDINA. 2° Simposio Iberoamericano de Adsorción (IBA-2), 2015, Cartagena de Indias, Colômbia.
10. SILVA, A.C.P.; **JORGETTO, A.O.**; WONDRAČEK, M.H.P.; SAEKI, M.J.; CASTRO, G.R.; CHARACTERIZATION OF CORN (ZEA MAYS) LEAF POWDER AND ITS ADSORPTION PROPERTIES REGARDING Cu(II) AND Cd(II) FROM AQUEOUS SAMPLES. 2° Simposio Iberoamericano de Adsorción (IBA-2), 2015, Cartagena de Indias, Colômbia.
11. WONDRAČEK, M.H.P.; **JORGETTO, A.O.**; SILVA, A.C.P.; SAEKI, M.J.; SANTOS, F.A.; CASTRO, G. R.; SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ORGANICALLY MODIFIED MAGNETIC SILICA APPLIED TO THE ADSORPTION OF Cu (II) AND Cd (II) FROM AQUEOUS SAMPLES. 2° Simposio Iberoamericano de Adsorción (IBA-2), 2015, Cartagena de Indias, Colômbia.
12. WONDRAČEK, M.H.P.; **JORGETTO, A.O.**; SILVA, A.C.P.; CASTRO, G.R.; SILVA, R.I.V.; SAEKI, M.J.; MARTINES, M.A.U.; JORGE, S.M.A.; Cassava root husks powder as green adsorbent for the removal of Cu(II) from natural river water. 10° Encontro Brasileiro sobre Adsorção, 2014, Guarujá, Brasil.
13. **JORGETTO, A.O.**; WONDRAČEK, M.H.P.; SILVA, A.C.P.; PEREIRA, S.P.; SILVA, R.I.V.; SAEKI, M.J.; MARTINES, M.A.U.; CASTRO, G.R.; Adsorption of Cu(II), Cd(II), Zn(II), Pb(II) and Ni(II) by mesoporous silica modified with 4-amino-2mercaptopyrimidine. 10° Encontro Brasileiro sobre Adsorção, 2014, Guarujá, Brasil.
14. SILVA, A.C.P.; **JORGETTO, A.O.**; WONDRAČEK, M.H.P.; SAEKI, M.J.; SILVA, R.I.V.; CASTRO, G.R.; Utilização de biomassa (*Zeamays*) triturada na extração de

- Cu(II) e Cd(II) de meio aquoso. 10º Encontro Brasileiro sobre Adsorção, 2014, Guarujá, Brasil.
15. **JORGETTO, A.O.**; SILVA, R.I.V.; SAEKI, MARGARIDA J.; MARTINES, M.A.U.; CASTRO, G.R.; Lewis base modified mesoporous silica as adsorbent for Cu(II) ions from aqueous samples. XII Brazilian Materials Research Society Meeting, 2013, Campos do Jordão, Brasil.
 16. **JORGETTO, A.O.**; EBURNEO, A.; PEREIRA, M.S.; SANTOS, F.A.; PADILHA, P.M.; NEVES; SILVA, R. I. V.; SAEKI, M.J.; MARTINES, M.A.U.; CASTRO, G. R.; Polvo de Hojas de Ricino (*Ricinus Communis L.*) como un biosorvente para la remoción y preconcentración de Cu(II) de muestras de aguas naturales. XI Encuentro Química Analítica y Ambiental, 2012, Antofagasta, Chile.
 17. **JORGETTO, A.O.**; Jorge, S.M.A.; PADILHA, P.M.; SILVA, R.I.V.; MARTINES, M.A.U.; Souza, E.J.; CASTRO, G.R.; Attachment of 2,2-bipyridine onto a Silica Gel for Application as a Sequestering Agent for Copper Ions from an Aqueous Medium. X Brazilian MRS Meeting, 2011, Gramado, Brasil.
 18. EBURNEO, A.; PEREIRA, M.S.; **JORGETTO, A.O.**; PADILHA, P.M.; MARTINES, M.A.U.; CASTRO, G.R.; Funcionalização de Celulose com Ácido Rubeânico e Aplicação do Material em Experimento de Adsorção de Cd(II) em Função do Tempo. 3ª Reunião Técnica do PosMat, 2011, Bauru, Brasil.
 19. **JORGETTO, A.O.**; CASTRO, G.R.; NEVES; PADILHA, P.M.; Jorge, S.M.A.; MARTINES, M.A.U.; SILVA, R.I.V.; SANTOS, F.A.; Solid phase extraction of Cu(II) and Pb(II) from natural river water followed by its quantification using atomic absorption spectrometry. Colloquium Spectroscopicum Internationale XXXVII, 2011, Armação dos Búzios, Brasil.
 20. MARTINS, AMANDA E.; **JORGETTO, A.O.**; PEREIRA, MILENE S.; MARTINES, M.A.U.; PADILHA, P.M.; CASTRO, G.R.; Utilização de biomassa (*Ricinus communis*) na remoção de íons Cu(II), Pb(II) e Cd(II) de amostras aquosas. Congresso Brasileiro de Química - CBQ, 2011, São Luís, Brasil.

SUPERVISÃO CIENTÍFICA

1. Supervisão Científica da aluna de Iniciação Científica Adrielli Cristina Peres da Silva realizado no período de 01/01/2014 a 01/07/2014.
2. Supervisão Científica da aluna de Iniciação Científica Janaína Macedo da Silva realizado no período de 01/05/2017 a 01/11/2017.

OUTRAS ATIVIDADES ACADÊMICAS RELEVANTES

1. Estágio docência na disciplina Química II para o curso de Ciências Biológicas durante o curso de mestrado, 2012.
2. Estágio de um ano em *Photocatalytic Synthesis Group (University of Twente, Países baixos)*, 2015 – 2016.
3. Palestra prático-teórica: Introdução às Técnicas Analíticas para Análises Ambientais, 2014. Instituição promotora: Faculdade Sudoeste Paulista, Avaré, Brasil.
4. Parecer científico para o periódico Orbital - The Electronic Journal of Chemistry (1 artigo), 2013.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente à minha família pelo apoio, carinho e por acreditar em mim. Jamais teria alcançado qualquer coisa sem a orientação de meus pais, Antonio Carlos Jorgetto e Dalziza Batista de Oliveira Jorgetto, e sem a força recebida de minhas irmãs, Vanessa de Oliveira Jorgetto Nunes da Silva e Lizandra Oliveira Jorgetto.

Sou grato a meu orientador Dr. Gustavo Rocha de Castro pela amizade, pela confiança depositada em mim, por toda a orientação recebida, pelo apoio durante todo meu mestrado e doutorado, e por sempre me encorajar em minhas ideias e ambições. Foi uma grande honra poder ter aprendido com ele, e ter contribuído de alguma forma com sua pesquisa.

Agradeço também à professora Margaria Juri Saeki, à professora Giuseppina Pace Pereira Lima e à professora Sônia Maria Alves Jorge pelas diversas parcerias, pela amizade e por compartilharem um pouco de seus conhecimentos comigo.

Sou grato ao Thiago Gianeti pela amizade, e por ter sido sempre tão solícito em prestar suporte técnico às atividades de pesquisa. Também agradeço ao Igor Minatel pelo auxílio prestado nas análises cromatográficas.

Gostaria de deixar expresso meu agradecimento à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Fapesp), pois este trabalho não teria sido desenvolvido sem seu suporte financeiro por meio de bolsas de doutorado e reserva técnica (processos 2013/22955-2 e 2015/05224-0).

Gostaria de agradecer também aos colegas de laboratório e amigos Marcos, Adrielli, Paula, Janaína, Josiane, Josiana, Alessandra e Vinícius por compartilharem tantos momentos bons e ruins, risadas e angústias, conquistas e frustrações no laboratório. Com certeza a companhia de vocês tornou as dificuldades mais toleráveis, e proporcionou diversos momentos descontração no laboratório.

Finalmente sou grato aos colegas de departamento Gabi, Fabinho e Dani por todo o auxílio prestado.

Obrigado a todos!

RESUMO

A contaminação de corpos d'água e águas subterrâneas por substâncias tóxicas ocasiona a redução da qualidade da água e até mesmo sua inapropriação para consumo. Atualmente as técnicas convencionais de tratamento de águas e resíduos aquosos não são capazes de descontaminá-los totalmente, pois substâncias recalcitrantes e substâncias parcialmente removidas/degradadas – como alguns clorofenóis (CPs) e substâncias desreguladoras endócrinas (SDEs) – permanecem na água mesmo após submetida aos tratamentos convencionais, reforçando a necessidade do desenvolvimento de procedimentos mais completos, sustentáveis e que também sejam economicamente viáveis. A exemplo, a fotocatalise heterogênea utilizando materiais semicondutores ativados pela radiação UV para produção, principalmente, de radicais hidroxilos pode ser aplicada para se degradar contaminantes em meio aquoso, sendo o óxido de titânio o material mais empregado devido à elevada atividade, baixo custo, estabilidade, disponibilidade e propriedades químicas, físicas e biológicas adequadas. Apesar de diversas vantagens associadas ao seu uso em fotocatalise heterogênea, sua aplicação na forma de suspensões (a fim de fazer melhor proveito da área superficial das partículas) ainda é restrita devido principalmente a dificuldades de separação/remoção destas após o processo de degradação. Neste trabalho, fotocatalisadores híbridos a base de titânia foram produzidos para realizar fotocatalise heterogênea de compostos orgânicos em meio aquoso. Como abordagem alternativa para implementação da separação de suspensões, realizou-se a deposição de sílica mesoporosa e titânia sobre núcleos de magnetita, sendo a magnetita responsável por possibilitar a separação magnética do material híbrido de suspensões, enquanto que a sílica mesoporosa incrementaria a atividade da titânia por meio do aumento de sua área superficial. No caso do recobrimento por titânia, uma nova rota por meio de ebulição de etanol foi desenvolvida. Análises de difração de raios X indicaram que o recobrimento de sílica preveniu a conversão dos núcleos de magnetita à hematita após calcinação. Foi notado também a formação da fase anatase de titânia nos materiais híbridos para composições de titânia iguais ou maiores que 43 % em massa. Análises de espectroscopia de infravermelho reforçaram a presença de titânia juntamente à sílica, e também apontou para um limite de deposição para a titânia, que foi posteriormente verificado também por espectrofotometria de fluorescência de raios X. Através de microscopia eletrônica de varredura, observou-se a formação e crescimento da fase anatase sobre partículas de sílica e magnetita para composições de 53 % de titânia ou maiores, e análises de espectroscopia de energia dispersiva de raios X demonstraram os elementos Si e Ti se encontrarem bem-distribuídos ao redor das partículas de magnetita, sílica e titânia. O material híbrido produzido apresentou estrutura mesoporosa como o da sílica MCM-41, no entanto de área superficial específica menor, atingindo em torno de $248 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Análises de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si indicaram haver ligação química entre as fases sólidas de sílica e titânia. Experimentos de fotodegradação demonstraram que os híbridos de magnetita, sílica e titânia consistem de adsorventes ineficientes de 4-clorofenol. A atividade fotocatalítica destes materiais apresentou relação com o crescimento da textura de titânia, sendo os materiais fotoativos aqueles com composições de 53 % ou maiores. Cinéticas de degradação de ordem zero foram observadas para todos os materiais. Os materiais fotoativos também se demonstraram indiferentes ao pH do meio, com eficiências similares em pH 3,0 e 7,2. Ao se comparar as eficiências dos materiais híbridos, em termos de suas taxas iniciais de degradação, com as de

materiais comerciais Hombikat 100 UV e Aeroxide® TiO₂ P25 estabeleceu-se que a ordem decrescente de eficiência sob concentrações de catalisador otimizadas foi Aeroxide® TiO₂ P25 > Hombikat 100 UV > híbrido de sílica e titânia > híbrido de magnetita, sílica e titânia. Concluiu-se dos experimentos de degradação que a incorporação de sílica e magnetita aos fotocatalisadores de titânia compromete a eficiência degradativa destes; em contrapartida, no caso dos materiais contendo núcleos de magnetita, sua recuperação magnética pode consistir de uma propriedade compensatória em termos de aplicação. A fim de se incrementar a atividade fotocatalítica dos materiais, estes foram sujeitos a etapas de modificação superficial por meio da incorporação de ácido rubeânico (AR) por silanização ou adsorção direta e/ou também por complexação de íons Fe³⁺ em meio aquoso, com a finalidade de se sensibilizar os fotocatalisadores. A imobilização do AR por meio de silanização demonstrou-se mais eficiente, enquanto sua dessorção foi verificada para o material modificado por adsorção direta. No caso dos materiais modificados com Fe³⁺, constatou-se que a complexação destes íons sobre os materiais híbridos implicou na redução da fotoatividade destes, enquanto nenhum efeito foi notado em pH 6 para a fotoatividade de Hombikat 100 UV modificado. Mais experimentos seriam necessários para se determinar as taxas de degradação iniciais dos materiais estudados. Nos experimentos sob luz visível apenas Hombikat 100 UV e sua respectiva versão modificada apresentaram atividade. Ao se aplicar o material Hombikat 100 UV modificado com Fe³⁺ em pH 3,0, notou-se evidência de aumento de eficiência sob iluminação UV.

Palavras chave: fotocatalise, titânia, híbrido, extração magnética, degradação, sílica mesoporosa, descontaminação, 4-clorofenol.

ABSTRACT

The contamination of waters and groundwaters by toxic substances reduces the quality of water and can even make it inadequate for consumption. Currently, the conventional techniques for treatment of waters and wastewaters are not able to completely decontaminate them. This is attributed to the presence of partially removed/degraded and recalcitrant substances such as chlorophenols (CPs) and endocrine-disrupting chemicals (EDCs), since they persist in water even after the conventional treatment. This emphasizes the need for the development of more complete and sustainable processes that are also economically viable. For instance, heterogeneous photocatalysis utilizing UV-activated semiconductors for the production, mainly, of hydroxyl radicals is applied in the degradation of contaminants in aqueous medium. In this aspect, titanium oxide is the most used material in virtue of its high activity, low cost, stability, availability and suitable chemical, physical and biological properties. Despite so many advantages for the application of titanium oxide in heterogeneous photocatalysis, its application as slurries (to make better use of the surface area of particles) is still restrained by drawbacks related to separation/extraction steps. In this work, titania-based photocatalist hybrids were produced to perform heterogeneous photocatalysis of organic compounds in aqueous medium. As an alternative to implement particle separation from slurries, titania and mesoporous silica were deposited on the surface of magnetite cores. The incorporation of magnetite to the hybrid aimed to enable its magnetic separation from slurries whereas the incorporation of silica had the purpose of incrementing its activity by increasing the surface area of the hybrid material. A new route has been developed to perform the titania coating, which was based on the boiling of ethanolic medium. X-ray diffraction analyses indicated that the silica layer prevented phase conversion of magnetite cores to hematite after calcination. The formation of titania anatase phase was also observed for the hybrid materials for the mass composition of 43 % or greater. Infrared spectroscopy supported the presence of titania along with silica, and also pointed to a deposition limit for the titania layer that was also verified posteriorly through x-ray fluorescence spectrophotometry. Scanning electron microscopy enabled the observation of the formation and growth of anatase phase over magnetite-silica particles for compositions of 53 % or greater. Energy-dispersive x-ray spectroscopy demonstrated that Si and Ti were well- distributed over the magnetite-silica-titania particles. The hybrid material presented mesoporous structure likewise MCM-41, but with a smaller specific surface area of approximately $248 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. ^{29}Si nuclear magnetic resonance provided evidence that silica and titania phases were chemically bonded. Photodegradation experiments demonstrated that magnetite-silica-titania hybrids are inefficient 4-chlorophenol adsorbents. The photocatalytic activity of the hybrids demonstrated to have relation with the growth of the titania texture, being the photoactive materials those with mass compositions of 53 % or greater. The kinetic behavior of the materials was found to have zero order and was pH-independent, having similar performances at pH 3.0 and 7.2. As the efficiencies of the hybrids are compared with those of commercial materials Hombikat 100 UV and Aeroxide® TiO_2 P25, the decreasing order of efficiency could be obtained as Aeroxide® TiO_2 P25 > Hombikat 100 UV > silica-titania hybrid > magnetite-silica-titania hybrid. Degradation experiments allowed to conclude that the incorporation of silica and magnetite to the titania photocatalists compromise their efficiencies; on the other hand, in the case of the materials containing magnetite cores, the possibility of magnetic retrieval may consist of a compensatory property with regard to practical application. To increment

the photocatalytic activity of the materials, they underwent surface modification steps to have immobilized rubeanic acid (RA) either through silanization or through direct adsorption. The complexation of Fe^{3+} to the surface of the hybrids was also tested in combination with rubeanic acid or without it to perform the sensitization of the photocatalysts. The immobilization of RA via silanization demonstrated to be more efficient, whereas its desorption could be verified for the material modified with RA by direct adsorption. In the case of hybrid materials modified with Fe^{3+} ions, the complexation of the ions led to a decay in their performance whereas no effect was observed at pH 6 for the material Hombikat 100 UV modified with Fe^{3+} . More experiments are necessary to determine the initial degradation rates of the studied materials. In the experiments under visible light, only Hombikat 100 UV and its modified version presented photoactivity. When Fe^{3+} -modified Hombikat 100 UV was tested at pH 3.0, evidence of increase in activity was noted under UV illumination.

Keywords: photocatalysis, titânia, hybrid, magnetic extraction, degradation, mesoporous silica, decontamination, 4-chlorophenol.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – CPs mono-, di-, tri-, tetra- e pentassubstituídos.....	20
Figura 1.2 – Efeito quântico de tamanho demonstrando a redução do <i>band-gap</i> para um semiconductor com o aumento do tamanho de partícula. Os termos <i>HOMO</i> e <i>LUMO</i> referem-se ao “mais alto orbital molecular ocupado” e ao “mais baixo orbital molecular desocupado”, respectivamente.....	27
Figura 1.3 – Promoção de um elétron da camada de valência da titânia à sua banda de condução. Em (a) o elétron da camada de valência (e_{vb}^-) absorve um fóton de energia ($h\nu$) maior ou igual ao <i>band-gap</i> da titânia sendo promovido à banda de condução. Em (b), observa-se formado um par <i>elétron-da-banda-de-condução</i> (e_{cb}^-) e <i>buraco-da-camada-de-valência</i> (h_{vb}^+).....	28
Figura 1.4 – Mecanismos de aprisionamento de elétrons da banda de condução (e_{cb}^-) e buracos da camada de valência (h_{vb}^+) na superfície da titânia (I), bem como de sua recombinação (II). Tempos característicos também estão representados para os processos de transferência de carga.....	29
Figura 1.5 – Buracos e elétrons aprisionados em grupos titanóis superficiais e a atuação destes em processos de oxidação e redução. Em (a), um buraco aprisionado na superfície recebe um elétron de uma espécie redutora do meio (<i>Red</i>), enquanto um elétron aprisionado é transferido a uma espécie oxidante (<i>Ox</i>). Em (b) observa-se a restauração dos grupos titanóis superficiais e a produção de espécies oxidadas ($Red^{\bullet+}$) e reduzidas ($Ox^{\bullet-}$).....	29
Figura 1.6 – Rotas de degradação para 4-CP. Em azul apresentam-se as identificações dos compostos, enquanto em vermelho, as identificações das rotas.....	37
Figura 1.7 – Etapas de síntese de sílica mesoporosa.....	48
Figura 1.8 – Distribuição de espécies solúveis de Fe^{3+} em meio aquoso em função do pH (1 a 4). Força iônica = 0,1; concentração de Fe^{3+} = 0,5 mmol L ⁻¹	52
Figura 3.1 – Representação esquemática da síntese dos materiais MST-#, experimento fotocatalítico e sua extração magnética (a), e representação análoga para o material ST-60 (não-magnético) (b).....	55
Figura 3.2 – Rotas de modificação dos materiais com AR por silanização (a) e por adsorção (b).....	59
Figura 3.3 – Sistema multitestes utilizado para se avaliar a performance dos materiais fotocatalisadores (a) indicando algumas dimensões importantes (a'), e sistema de tubos de quartzo utilizado para os estudos de sensibilização (b) também com algumas dimensões indicadas (b').....	62
Figura 4.1 – Análise de DRX para os materiais precursores individuais (a), e para os materiais híbridos recobertos com titânia (b). Os picos de difração de magnetita encontram-se designados pelo sobrescrito ^M , enquanto os de anatase pelo sobrescrito ^A	66
Figura 4.2 – Espectros de Raman dos materiais recobertos com titânia.....	69
Figura 4.3 – Espectros de transmissão de infravermelho dos materiais híbridos, juntamente com as atribuições dos grupos vibracionais.....	70
Figura 4.4 – Composição química dos materiais híbridos (a) e a relação entre a composição de titânia medida e a composição calculada (b). A linha vermelha tracejada indica a curva de composição estimada (caso ideal).....	71
Figura 4.5 – Imagens de MEV de alta resolução dos materiais precursores (a-c) e dos materiais recobertos com titânia MST-43, MST-53 e MST-60 (d-f) mostrando suas respectivas texturas.....	73

Figura 4.6 – Análise de EDX do material MS(c) (b, c) e do MST-60 (e-g) mostrando sua distribuição elementar. Imagens de MEV de alta resolução dos respectivos mapeamentos também podem ser encontradas para comparação (a, d).....	76
Figura 4.7 – Isotermas de adsorção de nitrogênio para os materiais precursores S(c) e M, para o material híbrido MS(c), e para o material MST-60.....	78
Figura 4.8 – RMN de ^{29}Si para os materiais S(c) e ST-60.....	80
Figura 4.9 – Espectros de UV-vis dos sobrenadantes de lavagem dos materiais não-modificados e modificados com AR por meio das rotas de silanização ou adsorção. O espectro de AR em meio aquoso (20 mg L^{-1}) também foi incluso para comparação.....	82
Figura 4.10 – Experimentos de degradação no escuro (a, b) e sob luz UV (c, d) para os materiais MST-# realizados em pH $\sim 3,0$ (a, c) e $\sim 7,2$ (b, d). Condições de pH e regimes de escuro/UV estão especificados sobre as legendas. Concentração de catalisador = $0,75 \text{ g L}^{-1}$	84
Figura 4.11 – Razão da taxa de degradação pela porcentagem em massa determinada (por FRX) de TiO_2 (foram usadas para os cálculos as inclinações das curvas determinadas por meio dos experimentos realizados em pH 7).....	86
Figura 4.12 – Fotodegradação em função da concentração de 4-CP (concentração de catalisador = $0,75 \text{ g L}^{-1}$; pH $\sim 7,2$) (a), espectros de absorção das amostras para diferentes tempos (concentração de catalisador = $1,25 \text{ g L}^{-1}$, pH $\sim 7,2$) (b) e taxa de degradação inicial em função da concentração de catalisador para o material MST-60 (c1) e para outros materiais (c2).....	89
Figura 4.13 – Teste de atividade fotocatalítica para os materiais de Hombikat modificados com AR e/ou íons Fe^{3+} podem ser vistos em (a); em (b) encontram-se os testes de atividade de materiais híbridos modificados de titânia e sílica, com ou sem magnetita; e em (c), encontram-se materiais de Hombikat oriundos de suspensões com diferentes concentrações de Fe^{3+} . Os testes de materiais não-modificados também encontram-se junto a seus respectivos modificados, para comparação. Concentração de catalisador = $0,75 \text{ g L}^{-1}$; pH $\sim 6,8$	91
Figura 4.14 – Experimentos de fotocatalise com os híbridos sintetizados e seus respectivos modificados com íons Fe^{3+} . Foram analisados o efeito do pH, da irradiação incidente e da ausência de irradiação (concentração de catalisador = $3,0 \text{ g L}^{-1}$).....	94
Figura 4.15 – Cromatogramas dos experimentos de degradação de 4-CP dos materiais Hombikat em pH 6 (a), em pH 3 (c), e do material Hombikat-Fe(688) em pH 6 (b) e em pH 3 (d) (tempo = 40 min, concentração de catalisador = $3,0 \text{ g L}^{-1}$).....	96
Figura A1 – Difractogramas dos materiais ST-60 e MT-60. O difratograma do material ST-60 apresentou padrões de difração de titânia (anatase), enquanto o do material MT-60 apresentou apenas padrões de difração de magnetita.....	103
Figura A2 – Espectro de Raman do material M(c) (a), demonstrando bandas vibracionais com boa correspondência às bandas de hematita, e do material MST-13 (b). Padrões de anatase não foram observados para este material.....	103
Figura A3 – Espectros de infravermelho dos materiais MST-#.....	104
Figura A4 – Imagens de MEV dos aglomerados dos materiais M, S(c) e MS(c) mostrando a irregularidade em seus tamanhos e formas.....	104
Figura A5 – Imagens de EDX dos materiais MST-13, MST-43, MST-53 e MST-60. A coluna da esquerda corresponde à distribuição de Fe, a do meio à de Si, e a da direita à de Ti.....	105
Figura A6 – Concentração de 4-CP sob UV sem materiais e em pH 3 e 7.....	106

Figura A7 – Cromatogramas dos materiais MST-60 (a), MST-60-Fe(688) (b), ST-60 (c), ST-60-Fe(688) (d), Hombikat (e) e Hombikat-Fe(688) (f) para tempos de 40 min sob UV. Concentrações de catalisador = 3,0 g L ⁻¹	107
Figura A8 – Cromatograma de padrão de 30 ppm de 4-CP (pH ~ 7).....	108

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 – Oxidantes e catalisadores utilizados em POAs e alguns arranjos destes.....	24
Tabela 4.1 – Tamanho dos cristalitos estimados pela equação de Scherrer.....	68
Tabela 4.2 – Composição química dos materiais híbridos de titânia com relação a seus constituintes majoritários (em percentagem de massa).....	72
Tabela 4.3 – Medidas de área superficial obtidas para os materiais individuais e híbridos.....	79
Tabela 4.4 – Populações percentuais das espécies de Si presentes nas amostras, obtidas da integração dos espectros de RMN- ²⁹ Si.....	81

LISTA DE ABREVIATURAS

<i>AR</i>	Ácido rubeânico
<i>-AR</i>	Material modificado com ácido rubeânico por silanização
<i>-AR(ads)</i>	Material modificado com ácido rubeânico por adsorção
<i>BET</i>	Brunauer–Emmett–Teller
<i>CPs</i>	Clorofenóis
<i>CPTS</i>	3-cloropropiltrietoxisilano
<i>DMF</i>	N,N-dimetilformamida
<i>DRX</i>	Difratometria de raios X
<i>EDX</i>	Espectroscopia de energia dispersiva de raios X
<i>EPA</i>	<i>United States Environment Protection Agency</i>
<i>BCTA</i>	Brometo de cetiltrimetilamônio
<i>FRX</i>	Fluorescência de raios X
<i>FTIR-RTA</i>	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier em modo de reflectância total atenuada
<i>FWHM</i>	Largura total à meia altura
<i>-Fe(#)</i>	Material produzido a partir de uma solução com concentração de Fe ³⁺ de # mg L ⁻¹
<i>HQ</i>	Hidroquinona
<i>Hombikat</i>	Hombikat 100 UV
<i>IARC</i>	<i>International Agency for Research on Cancer</i>
<i>IPT</i>	Isopropóxido de titânio
<i>M</i>	Magnetita
<i>MCM-41</i>	<i>Mobil Composition of Matter</i> No. 41
<i>MEV</i>	Microscopia eletrônica de varredura
<i>MS(c)</i>	Magnetita recoberta com sílica após a calcinação
<i>MST-#</i>	Magnetita recoberta com sílica e titânia contendo supostamente # % em massa de titânia
<i>MT-60</i>	Magnetita recoberta com titânia contendo supostamente 60 % em massa de titânia

<i>ONLs</i>	Oxigênios não-ligantes
<i>POAs</i>	Processos oxidativos avançados
<i>PTFE</i>	Politetrafluoroetileno
<i>P25</i>	Aeroxide® TiO ₂ P25
<i>RMN-²⁹Si</i>	Ressonância magnética nuclear de ²⁹ Si
<i>S(c)</i>	Sílica mesoporosa calcinada
<i>SDEs</i>	Substâncias desreguladoras endócrinas
<i>ST-60</i>	Sílica recoberta com titânia contendo supostamente 60 % em massa de titânia
<i>TEOS</i>	Tetraetil ortosilicato
<i>UHPLC</i>	Cromatografia líquida de ultra-alta eficiência
<i>UV</i>	Ultravioleta
<i>vis</i>	Visível
<i>4-CD</i>	4-clorodihidroxiciclodienil
<i>4-CP</i>	4-clorofenol

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
1.1 Contaminação antropogênica da água	19
1.2 Contaminação e toxicidade de clorofenóis (CPs)	20
1.3 Métodos convencionais de degradação e a eliminação de micropoluentes	22
1.4 Processos oxidativos avançados (POAs)	23
1.5 Fotocatálise heterogênea para descontaminação de águas e efluentes	25
1.6 Utilização de TiO ₂ para fotodegradação de compostos orgânicos – principais mecanismos	26
1.7 Propriedades superficiais do TiO ₂	34
1.8 Mecanismo de degradação de 4-CP e possíveis intermediários	36
1.9 Parâmetros que afetam a atividade fotocatalítica	38
1.9.1 Tipo e composição	39
1.9.2 Intensidade de irradiação e comprimento de onda	39
1.9.3 Tipo e concentração do poluente	40
1.9.4 Concentração do catalisador	41
1.9.5 Efeito do pH	41
1.9.6 Presença de espécies interferentes	42
1.9.7 Uso oxidantes/aceptores de elétrons	43
1.9.8 Modo de aplicação do fotocatalisador	44
1.9.9 Temperatura de calcinação	45
1.9.10 Efeito de dopagem	46
1.10 Desenvolvimento de um material híbrido de magnetita, sílica e titânia	48
1.11 Sensitização de fotocatalisadores	49
1.12 Processos Fenton e foto-Fenton	49
2 OBJETIVOS	54
2.1 Objetivos gerais	54
2.2 Objetivos específicos	54
3 PARTE EXPERIMENTAL	55
3.1 Síntese dos catalisadores heterogêneos de magnetita, sílica e titânia	55
3.1.1 Síntese da magnetita	55
3.1.2 Recobrimento da magnetita por sílica mesoporosa do tipo MCM-41	56
3.1.3 Recobrimento com titânia por meio de ebulição de etanol	56
3.1.4 Modificação dos materiais com ácido rubeânico (AR) e íons Fe ³⁺	58
3.1.4.1 Imobilização de AR sobre a superfície dos fotocatalisadores heterogêneos por meio de silanização	58
3.1.4.2 Imobilização de AR sobre a superfície dos fotocatalisadores heterogêneos por meio de adsorção	59
3.1.4.3 Teste de dessorção de AR dos materiais modificados	60
3.1.4.4 Complexação de íons Fe ³⁺ sobre os fotocatalisadores	60
3.2 Caracterização dos materiais	60
3.3 Experimentos de fotodegradação	61
3.3.1 Experimentos sobre plataforma de agitação multitestes	61
3.3.2 Experimentos em tubos de quartzo	63
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	65

4.1 Caracterização dos materiais	65
4.1.1 <i>Análises de difração de raios X (DRX) e espectroscopia Raman</i>	65
4.1.2 <i>Análises de FTIR-RTA e FRX</i>	69
4.1.3 <i>Análises de MEV e EDX</i>	72
4.1.4 <i>Medidas de área superficial</i>	77
4.1.5 <i>Análise de RMN-²⁹Si</i>	79
4.1.6 <i>Testes de dessorção de AR para os materiais organofuncionalizados</i>	81
4.2 Experimentos de fotodegradação	82
4.2.1 <i>Atividade fotocatalítica dos materiais modificados com AR e íons Fe³⁺</i>	91
5 CONCLUSÕES	97
6 REFERÊNCIAS	99
ANEXO	103

1 INTRODUÇÃO

1.1 Contaminação antropogênica da água

O estilo de vida consumista da sociedade associado ao crescimento populacional acelerado consiste da principal causa de geração e emissão de poluentes em suas diversas formas ao ambiente. Estes difundem-se pelo ar, pelos corpos d'água, e pelos solos podendo afetar significativamente o bem-estar da sociedade.¹⁻⁵

Citando como exemplo a contaminação dos corpos d'água, o manejo inadequado de resíduos oriundos de atividades industriais, agrícolas ou urbanas manifesta-se como contaminação das águas naturais, atingindo desde águas superficiais a até mesmo águas subterrâneas, e a ingestão de água imprópria para o consumo tem sido a causa do surgimento de inúmeras moléstias graves ou mesmo da morte de diversas pessoas.^{1,2} Tal cenário vem sendo ainda mais agravado com a inserção na natureza de compostos sintéticos, principalmente nas formas de herbicidas e inseticidas, os quais têm sido produzidos em escalas cada vez maiores desde o período da Segunda Guerra Mundial.²

Nações economicamente mais desenvolvidas têm se empenhado em realizar o controle e minimização da emissão de seus poluentes, no entanto, este tipo de precaução encontra-se quase ausente em nações menos desenvolvidas, fazendo com que estas sofram de modo mais acentuado com a propagação de doenças provenientes de corpos d'água contaminados.¹

Apesar de a preocupação e conscientização sobre a preservação dos recursos ambientais estarem promovendo a implementação de técnicas de remediação ambiental, a presença de poluentes no ambiente está longe de ser um problema solucionado. Especialmente no caso da remediação de águas e efluentes aquosos, os tratamentos convencionais são incapazes de realizar a completa descontaminação destes, devido à presença de substâncias recalcitrantes, ou de substâncias não-completamente removidas/degradadas que ainda permanecem a baixas concentrações.^{2,6} Tal ineficiência dos processos de tratamento atuais, somados à elaboração de regulamentações cada vez mais rigorosas sobre a qualidade de água

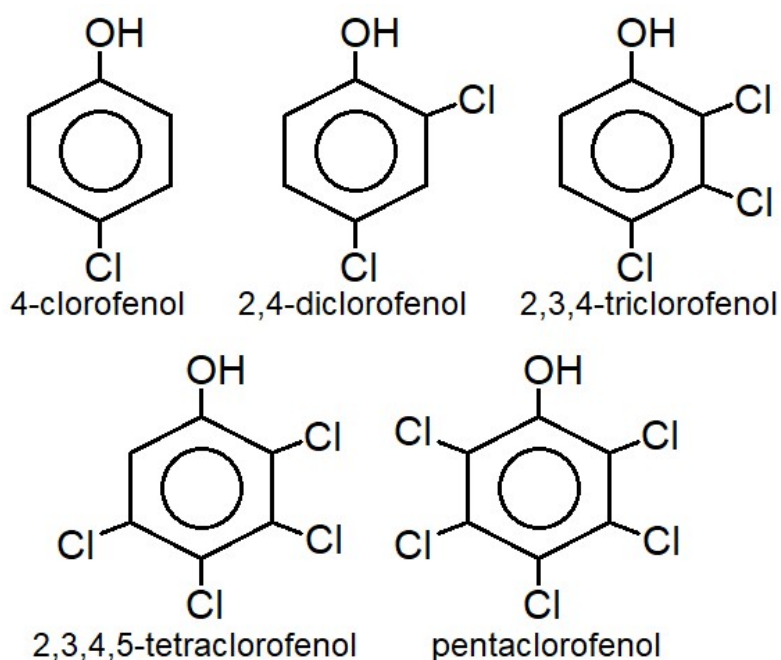
e sobre a remediação de efluentes, tem sido a força motriz para o desenvolvimento de processos mais completos de remediação de águas, e isto deixa evidente a urgência sobre o desenvolvimento de processos de tratamento sustentáveis que sejam também viáveis economicamente.

1.2 Contaminação e toxicidade de clorofenóis (CPs)

Pesticidas e compostos fenólicos têm gerado grande preocupação devido à sua toxicidade, e por muitas vezes consistirem de substâncias refratárias no ambiente.^{7,8} Devido a tais contaminantes não serem completamente removidos/degradados em tratamentos de resíduos convencionais, podem se apresentar em baixas concentrações em águas tratadas, e consequentemente estarem associados a danos endócrinos e efeitos genotóxicos.^{8,9}

Entre as diversas classes de contaminantes ambientais, podemos citar os CPs. Esta classe consiste de compostos orgânicos constituídos pela estrutura de um fenol contendo de um a cinco átomos de cloro ligados ao anel aromático. CPs podem ser mono-, di-, tri-, tetra- ou pentaclorados, havendo um total de 19 tipos nesta classe. Alguns exemplos destes podem ser encontrados na Figura 1.1:

Figura 1.1 – CPs mono-, di-, tri-, tetra- e pentassubstituídos.



Fonte: autoria própria.

Com exceção do 2-clorofenol, que se encontra no estado líquido, os demais se apresentam no estado sólido. Os mono- e diclorofenóis consistem das espécies mais voláteis. Em geral, apresentam forte odor mesmo a baixas concentrações, e, quando dissolvidos em água, podem ser detectados pelo paladar mesmo a concentrações da ordem de microgramas por litro a miligramas por litro, provocando também gosto desagradável em peixes contaminados por esta classe.¹⁰

Todos os 19 tipos são produzidos comercialmente em larga escala, uma vez que os CPs encontram aplicação como antissépticos, conservantes para madeira, desinfetantes, herbicidas e pesticidas.¹⁰ As espécies mono- ou dicloradas também podem ser produzidas involuntariamente em baixas concentrações durante o tratamento de água, devido a reações de alguns compostos orgânicos com o cloro utilizado no tratamento de água.¹⁰ Os CPs são emitidos ao ambiente principalmente como pesticidas, e tendem a residir predominantemente em corpos d'água, havendo concentrações mínimas no ar, uma vez que podem ser arrastados pelas chuvas.⁶ Uma vez em águas naturais, podem ser imobilizados por sedimentos e serem degradados por ação microbiana.¹⁰ São geralmente encontrados em água potável a concentrações de nanogramas por litro, sendo a ingestão de água contaminada uma de suas principais rotas de entrada no metabolismo humano, juntamente com a sua absorção pela pele.¹⁰

Com relação a levantamentos toxicológicos de CPs¹⁰, há relato de óbito de um indivíduo que teve contato direto de 2,4-diclorofenol após contato deste composto puro sobre com pele. Ainda, trabalhadores encarregados da produção de pesticidas expostos cronicamente a CPs manifestaram acne, dano leve no fígado e ligeiro aumento no risco de câncer, não sendo, no entanto, conclusiva a associação entre CPs e os efeitos observados, uma vez que os trabalhadores também mantinham contato com outras substâncias químicas.

Em estudos com animais¹⁰, dificuldade de ganho de peso foi reportada para animais abastecidos de água contaminada com CPs. Para o caso de alimentação contendo altas concentrações de CPs, cobaias apresentaram comprometimento do fígado e do sistema imune. Altas doses de 2,4-diclorofenol por longos períodos levaram ratos e

camundongos a desenvolverem câncer, e estudos similares com 2,4,6-triclorofenol provocaram o desenvolvimento de leucemia em ratos e câncer de fígado em camundongos, sendo a classe dos CPs determinada como possivelmente carcinogênicas pela *International Agency for Research on Cancer (IARC)*. Grupos em risco de ingestão de CPs consistem de pessoas habitando ao redor de plantas industriais que usam ou produzem estes compostos.¹⁰ É recomendado pelo *United States Environment Protection Agency (EPA)* que a concentração de 2-clorofenol não exceda $40 \mu\text{g L}^{-1}$, e a de 2,4-diclorofenol seja abaixo de $20 \mu\text{g L}^{-1}$. Para que águas contendo CPs não apresentem gosto, é recomendado que a concentração de CPs esteja abaixo de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ para monoclorofenóis, $0,3 \mu\text{g L}^{-1}$ para 2,4-diclorofenol, e $1 \mu\text{g L}^{-1}$ para 2,4,5-triclorofenol e 2,3,4,6-tetraclorofenol.¹⁰

1.3 Métodos convencionais de degradação e a eliminação de micropoluentes

Entre os métodos de tratamento de esgoto, precipitação química, adsorção por carvão ativado, troca iônica, evaporação, uso de lodos ativados e uso de membranas têm se demonstrado eficientes, enquanto tratamentos biológicos têm cada vez mais ganhado popularidade.¹¹ Apesar da vasta aplicação destes tratamentos, estes não são desenvolvidos especificamente para concentrações traço de contaminantes orgânicos,¹¹ os quais se encontram inseridos na classe de micropoluentes. Uma vez não sendo devidamente eliminados, os micropoluentes podem ingressar na cadeia alimentar, podendo comprometer a saúde e causar danos aos seres vivos, inclusive ocasionando óbitos.

Como micropoluentes que requerem atenção especial da perspectiva de saúde pública, podemos citar as substâncias desreguladoras endócrinas (*SDEs*), as quais têm origem em anticoncepcionais, plásticos, e produtos de cuidado diário como pigmentos, shampoos etc. Como seu nome sugere, seus efeitos se manifestam principalmente no sistema endócrino, interferindo no controle hormonal de organismos por meio de substâncias que mimetizam parcialmente a estrutura química de hormônios, consequentemente ocasionando riscos à saúde como, por exemplo, alterando etapas da reprodução ou promovendo o desenvolvimento de câncer, entre outros.¹¹

A eliminação de SDEs em etapas comuns do tratamento de esgoto (assentamento primário, volatilização por aeração, precipitação química e absorção por lodo ativado) não é completa.¹¹ Em um estudo,^{11,12} 62 tipos de compostos, entre estes, SDEs, produtos de higiene pessoal e farmacêuticos, tiveram sua degradação avaliada por diferentes métodos, tais como tratamentos químicos, uso de carvão ativado, ozonação, cloração e esgotamento oxidante (*oxidant quenching*), e constatou-se que todos os métodos são capazes de eliminar grande parte dos compostos; no entanto, alguns tratamentos afetam a qualidade da água devido ao uso excessivo de reagentes químicos, outros convertem determinados compostos em diferentes espécies de SDEs, sendo assim, o referido estudo conclui que métodos convencionais de tratamento de efluentes não são adequados para se tratar completamente resíduos aquosos.

Apesar da biodegradação ter demonstrado boa eficiência na degradação de micropoluentes, como SDEs (por meio de micro-organismos, bactérias, fungos e leveduras que convertem hidrocarbonetos a dióxido de carbono e água), variações operacionais (como a concentração inicial de poluentes, propriedades químicas do influente, aspectos estruturais da planta, e fatores ambientais, por exemplo), comumente apresentadas em plantas de biodegradação, podem comprometer o processo degradativo, consequentemente implicando em perda de eficiência.¹¹ De qualquer forma, evidências indicam que os tratamentos de esgoto caminham para se tornarem cada vez mais completos e complexos, compreendendo diversas etapas complementares/suplementares, a fim de se obter a eliminação de poluentes específicos.¹¹

1.4 Processos oxidativos avançados (POAs)

POAs consistem da aplicação de reações de oxidação fazendo-se uso de agentes oxidantes, (foto)catalisadores e/ou radiação [visível ou ultravioleta (UV)]^{2,13–15} sendo o principal meio de ação destes, processos baseados na formação de espécies de oxigênio reativas [principalmente radicais hidroxilo ($\text{HO}\cdot$), mas também radicais sulfato ($\text{SO}_4\cdot^-$) entre outros] no meio reacional. Radicais como os hidroxilos são altamente reativos (sendo apenas menos reativos que átomos de flúor) e sua baixa seletividade por compostos orgânicos possibilita que os POAs sejam aplicados na degradação de

uma infinidade de substâncias das mais diversas classes, tais como hidrocarbonetos (alifáticos e aromáticos), halocarbonetos, fenóis, cetonas, éteres etc.² Uma vez formados no meio, estes radicais reagem com outras moléculas do meio e podem dar origem a radicais orgânicos, os quais, por sua vez, propagarão as reações radicalares e promoverão a mineralização ou conversão dos poluentes a formas desejavelmente menos tóxicas.^{2,16} Entre as principais formas de ação dos radicais hidroxilos, podemos citar abstração de átomos de hidrogênio em compostos alifáticos, adição às duplas ligações em compostos aromáticos e transferência de elétrons.^{2,17}

Alguns agentes oxidantes, catalisadores (homogêneos/heterogêneos) ou irradiação, ou combinações destes utilizados em POAs encontram-se representados na Tabela 1.1.²

Tabela 1.1 – Oxidantes e catalisadores utilizados em POAs e alguns arranjos destes.

Agente oxidante	Catalisador homogêneo/heterogêneo	Radiação	Referência
-	-	UV	18
H ₂ O ₂	-	UV	19,20
O ₃	-	UV	21,22
O ₃ -H ₂ O ₂	-	UV	23
-	TiO ₂	UV	24
Fe(III)	TiO ₂	UV-vis	25
H ₂ O ₂	Fe(II)	-	26–30
H ₂ O ₂	Fe(II)/ Fe(III)	UV	31–38

Fonte: Adaptado de MACHULEK JR. *et al.* (2012).²

Pode-se notar, a partir da Tabela 1.1, que o emprego de irradiação nos POAs tem sido muito explorado, e processos fotoquímicos e fotocatalíticos realizados dentro de comprimentos de onda de 250 a 400 nm^{2,39} [faixa compreendida dentro da região espectral do UV] apresentam-se entre as principais alternativas a se tornarem tratamentos viáveis, por serem muito eficientes na conversão ou mineralização de poluentes.² Processos fotoquímicos e fotocatalíticos também são atrativos pela possibilidade de se fazer uso da irradiação solar, a qual também compreende comprimentos de onda da região de UV; assim tornando o tratamento ambientalmente

amigável e contribuindo para a redução de custos.² Como mais uma vantagem dos POAs, estes geralmente também fazem uso de baixas ou moderadas concentrações de reagentes que oferecem baixo risco de contaminação após o tratamento.² De acordo com PIGNATELLO *et al.* (2006)²⁹, os processos Fenton e foto-Fenton apresentam-se como os mais promissores para aplicação industrial.

1.5 Fotocatálise heterogênea para descontaminação de águas e efluentes

Com relação aos POAs, podemos citar a aplicação de materiais semicondutores para fotodegradação de espécies orgânicas refratárias de meios aquosos, ou, em outras palavras, degradação por *fotocatálise heterogênea*, a qual vem sendo muito estudada recentemente para diferentes materiais, entre os quais podemos citar a titânia (TiO₂) e o óxido de zinco (ZnO), o sulfeto de cádmio (CdS) e o trióxido de tungstênio (WO₃).^{40–44} Citando-se como exemplo o TiO₂, reporta-se seu emprego na decomposição diversas classes de substâncias tais como alcanos, haloalcanos, álcoois alifáticos, ácidos carboxílicos, alcenos, hidrocarbonetos aromáticos, haloaromáticos, fenóis, polímeros, surfactantes, herbicidas, pesticidas, pigmentos e bisfenis policlorados.⁴⁵

Como mecanismo geral em fotocatalise heterogênea exploram-se os buracos na banda de valência e elétrons fotoexcitados formados a partir da incidência de irradiação (luz visível ou UV) sobre materiais semicondutores, os quais ocasionam a oxidação ou redução de compostos orgânicos no meio, provocando assim sua conversão principalmente a CO₂ e H₂O (*mineralização*) (maiores detalhes com relação ao mecanismo químico é fornecido no item 1.6). Para tal aplicação, materiais semicondutores comumente na forma de eletrodos ou suspensões de partículas são utilizados. No primeiro caso, ou os buracos na camada ou os elétrons fotoexcitados atuam para realizar os processos degradativos no meio, enquanto, no segundo, ambos são os responsáveis por tais processos. Assim, para suspensões de partículas de materiais semicondutores, tanto processos de oxidação como de redução devem ser levados em conta em estudos de fotodegradação de compostos orgânicos⁴⁵, tendo como um dos principais requisitos para degradação de compostos orgânicos estar o potencial de redução do par H₂O/•OH compreendido dentro do domínio do *band-gap* do fotocatalisador, dado que •OH + e⁻ = OH⁻ (E° = +2,8 V).⁴⁵

O processo de degradação por fotocatalise heterogênea de poluentes é governado por uma série de fatores tais a composição do catalisador, sua forma cristalina, a concentração inicial do composto orgânico, a intensidade da radiação incidente e seu comprimento de onda, o modo de preparo do catalisador, o pH do meio, a concentração do catalisador, a presença de íons e/ou agentes oxidantes no meio, e a forma em que os catalisadores estão sendo aplicados (se depositados como um filme ou suspensos no meio).^{6,45} Reporta-se, por exemplo, que a presença de espécies tais como BrO_3^- , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, IO_4^- , ClO_3^- entre outras permite incrementar a eficiência degradativa em processos de fotocatalise heterogênea.⁸

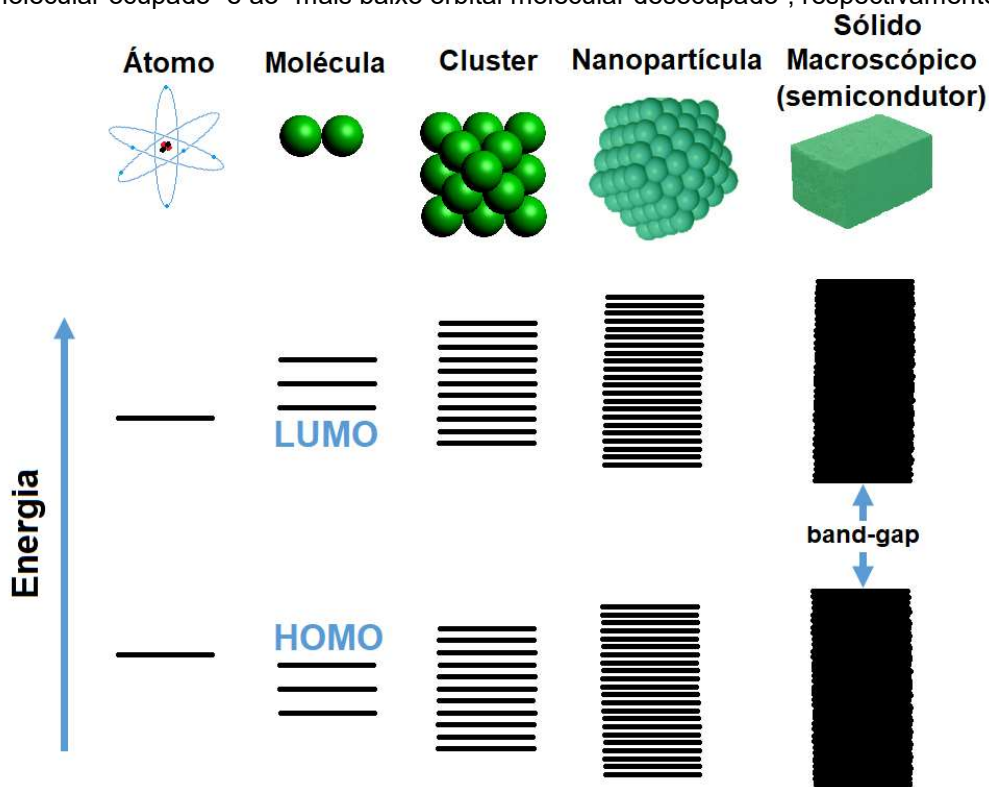
Entre os principais atrativos da fotocatalise heterogênea encontra-se a possibilidade de sua realização fazendo uso de radiação solar, uma vez que esta fornece (próximo à superfície terrestre) de 0,2 a 0,3 mol de fótons por metro quadrado a cada hora, cujo comprimento de onda está compreendido entre 300 e 400 nm (dentro da região de UV), e com um fluxo é de 20 a 30 W m^{-2} . Sendo assim, a aplicação de fotocatalise degradativa está associada ao aproveitamento energético de uma fonte de energia ecológica.⁸

1.6 Utilização de TiO_2 para fotodegradação de compostos orgânicos – principais mecanismos

Com relação ao potencial de aplicação do TiO_2 em fotocatalise degradativa em grande escala, este material apresenta grandes vantagens em comparação aos demais catalisadores, tais como elevada atividade, baixo custo, grande disponibilidade e propriedades químicas, físicas e biológicas adequadas (boa resistência à corrosão química e fotocorrosão; inerte química e biologicamente).^{8,45} No entanto, não só a natureza de um semicondutor está relacionada à sua capacidade de realizar a degradação de compostos orgânicos, mas há ainda outros fatores a serem levados em conta uma vez que estes podem afetar grandemente fenômenos como a adsorção de moléculas e a taxa de recombinação entre elétrons fotoexcitados e buracos da banda de valência. Entre tais fatores, podemos salientar a área superficial do material, a distribuição de tamanho de partícula, a porosidade do material, seu *band-gap*, a presença e concentração de impurezas e defeitos cristalinos, a densidade de

hidroxilas superficiais entre outros⁸ que serão abordados em maiores detalhes a seguir.

Figura 1.2 – Efeito quântico de tamanho demonstrando a redução do *band-gap* para um semiconductor com o aumento do tamanho de partícula. Os termos *HOMO* e *LUMO* referem-se ao “mais alto orbital molecular ocupado” e ao “mais baixo orbital molecular desocupado”, respectivamente.



Fonte: Adaptado de HOFFMANN *et al.* (1995).⁴⁵

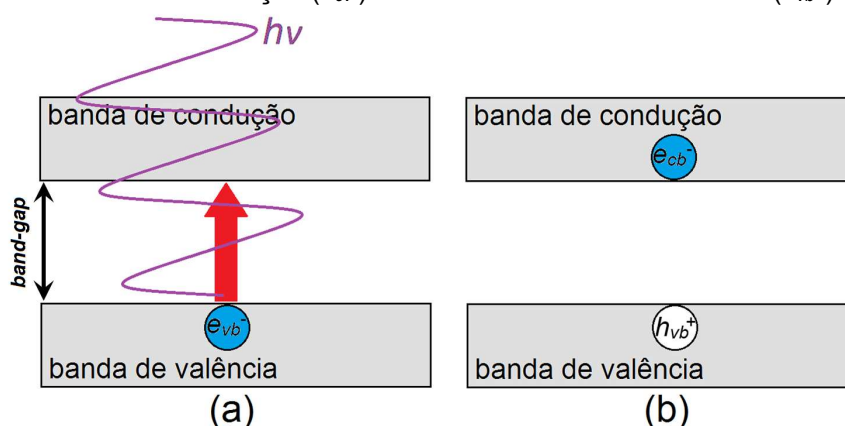
O princípio teórico sobre a atividade fotocatalítica da titânia está baseado em suas propriedades semicondutoras, onde os orbitais moleculares da rede cristalina da titânia dão origem a bandas de condução e de valência conforme ilustrado esquematicamente na Figura 1.2 [a qual foi elaborada com base no trabalho de HOFFMANN *et al.* (1995)⁴⁵]. Desta, nota-se que a ligação entre orbitais atômicos originam orbitais moleculares ligantes e antiligantes. Ao se ter cada vez mais orbitais atômicos participando na formação de orbitais moleculares, estes adquirem mais níveis energéticos com menor diferença de energia entre si. No caso de um semiconductor macroscópico, estes níveis encontram-se tão próximos uns dos outros que tornam-se praticamente contínuos, assim dando origem a bandas de valência e de condução. Tais bandas são separadas por uma diferença energética comumente denominada *band-gap*, como representado na Figura 1.2. Durante a “construção” das

bandas de valência e condução, percebe-se que há uma redução do *band-gap* do material, com o aumento do tamanho da partícula, fenômeno denominado *efeito quântico de tamanho*.

Elétrons presentes na banda de valência (e_{vb}^-) podem ser promovidos à banda de condução por meio de excitação utilizando-se de radiações eletromagnéticas como o UV [Figura 1.3 (a)], entre outras maneiras. Como consequência de tal promoção eletrônica, tem-se a formação de um elétron fotoexcitado à camada de condução da titânia (e_{cb}^-), e também um “buraco” (em inglês, “hole” - h_{vb}^+) gerado na camada de valência (Figura 1.3 (b)).

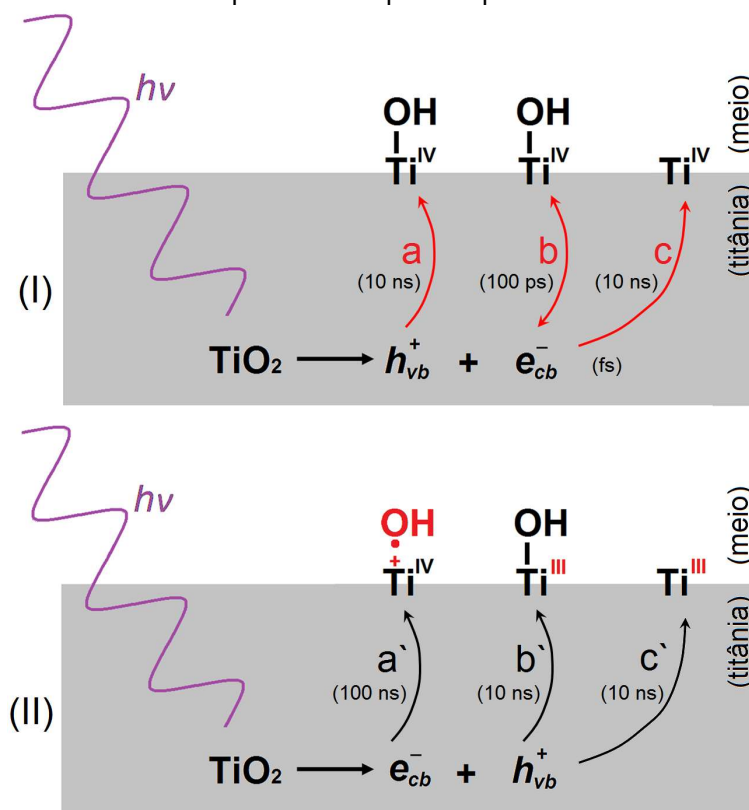
A inter-relação entre as propriedades semicondutoras da titânia e sua atividade fotocatalítica na degradação de compostos orgânicos foi revisada por HOFFMANN *et al.* (1995)⁴⁵, a qual é até os dias de hoje amplamente aceita e inspirou os esquemas simplificados da Figura 1.4 e da Figura 1.5. Na Figura 1.4 (I), onde tem-se representada a estrutura cristalina da titânia (em cinza) e sua interface com o meio externo, pode ser vista a produção de buracos na banda de valência da titânia (h_{vb}^+), e de elétrons promovidos à banda de condução da titânia (e_{cb}^-), por meio da incidência de um fóton de energia $h\nu$ (neste caso, h representa a constante de Planck) suficiente para realizar tal transição eletrônica.

Figura 1.3 – Promoção de um elétron da camada de valência da titânia à sua banda de condução. Em (a) o elétron da camada de valência (e_{vb}^-) absorve um fóton de energia ($h\nu$) maior ou igual ao *band-gap* da titânia sendo promovido à banda de condução. Em (b), observa-se formado um par *elétron-da-banda-de-condução* (e_{cb}^-) e *buraco-da-camada-de-valência* (h_{vb}^+).



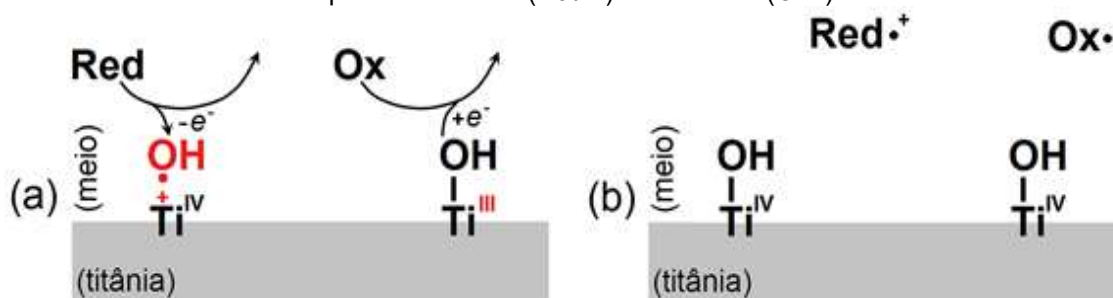
Fonte: Adaptado de HOFFMANN *et al.* (1995).⁴⁵

Figura 1.4 – Mecanismos de aprisionamento de elétrons da banda de condução (e_{cb}^-) e buracos da camada de valência (h_{vb}^+) na superfície da titânia (I), bem como de sua recombinção (II). Tempos característicos também estão representados para os processos de transferência de carga.



Fonte: Adaptado de HOFFMANN *et al.* (1995).⁴⁵

Figura 1.5 – Buracos e elétrons aprisionados em grupos titanóis superficiais e a atuação destes em processos de oxidação e redução. Em (a), um buraco aprisionado na superfície recebe um elétron de uma espécie redutora do meio (*Red*), enquanto um elétron aprisionado é transferido a uma espécie oxidante (*Ox*). Em (b) observa-se a restauração dos grupos titanóis superficiais e a produção de espécies oxidadas ($\text{Red}^{\bullet+}$) e reduzidas ($\text{Ox}^{\bullet-}$).



Fonte: Adaptado de HOFFMANN *et al.* (1995).⁴⁵

Também podemos observar a partir da referida figura que tanto o buraco da camada de valência, como o elétron da banda de condução têm diferentes destinos, podendo ser aprisionados em grupos titanóis superficiais (rotas *a* e *b* da Figura 1.4 (I)) ou em sítios Ti^{IV} da titânia (rota *c* da Figura 1.4 (I)), como também podem ocasionar a oxidação/redução de espécies no meio [Figura 1.5]. Conforme podemos observar da

Figura 1.4 (I), os buracos da banda de valência podem converter grupos titanóis superficiais a radicais hidroxilos adsorvidos ($\text{HO}\bullet$, em vermelho, na Figura 1.4 (II)) por meio da rota *a*, os quais consistem de espécies ativas para se realizar a posterior degradação de compostos orgânicos/inorgânicos.

Os elétrons promovidos à banda de condução da titânia, por sua vez, também podem interagir com grupos titanóis superficiais (rota *b*), reduzindo assim Ti^{IV} para Ti^{III} nestes grupos, sendo que tal aprisionamento de elétrons é reversível e sua recombinação também pode ser observada por consistir de um “poço energético raso” para tais elétrons. Ainda, os elétrons gerados podem também reduzir sítios Ti^{IV} a Ti^{III} presentes na titânia (rota *c*), sendo este processo irreversível.

No caso da Figura 1.4 (II), encontram-se representadas três rotas de recombinação entre elétrons da banda de condução e buracos da camada de valência (*a'*, *b'* e *c'*), em que os radicais hidroxilos adsorvidos sobre a superfície da titânia são novamente restaurados a grupos titanóis (rota *a'*), como também os grupos titanóis reduzidos ($\text{Ti}^{\text{III}}\text{OH}$) são restaurados a $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}$ (rota *b'*) e os sítios Ti^{III} a Ti^{IV} (rota *c'*). Sendo assim, a formação de elétrons e buracos na estrutura eletrônica da titânia também pode contribuir para a recombinação de elétrons e buracos aprisionados em sua superfície. É interessante notar ao se comparar os tempos entre as partes (I) e (II) da Figura 1.4, que em geral os processos de recombinação observados em (II) são mais lentos que os de aprisionamento superficial (I), o que indica que estes últimos são cineticamente favorecidos, e, portanto, espera-se que sejam predominantemente observados.

Após a ocorrência do aprisionamento de elétrons e buracos na superfície da titânia, estes podem atuar na degradação de espécies orgânicas por meio de processos de oxidação ou redução, conforme representados na Figura 1.5, uma vez que os buracos da camada de valência consistem de poderosos oxidantes, enquanto os elétrons fotoexcitados podem ser considerados bons redutores.⁴⁵ Na parte (a) desta figura, uma espécie redutora presente no meio ou adsorvida sobre a titânia (*Red*) pode doar elétrons aos buracos aprisionados na superfície da titânia, ocasionando, consequentemente a oxidação desta espécie ($\text{Red}\bullet^+$), e a restauração do grupo titanol ($\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}$) em uma etapa com duração da ordem de 100 nanosegundos. Similarmente, um elétron aprisionado na forma de um grupo $\text{Ti}^{\text{III}}\text{OH}$ da titânia pode transferir um

elétron a espécies oxidantes do meio (Ox), reduzindo-as ($Ox^{\bullet}$) (milisegundos). É importante notar, com base nos esquemas da Figura 1.4 e da Figura 1.5, que os grupos titanóis superficiais desempenham papel fundamental no processo de fotocatalise degradativa, uma vez que estes agem como “prisões” de elétrons foto-excitados e de buracos da banda de valência, e também podem atuar diretamente em processos de óxido-redução de espécies do meio; como consequência, fatores como a densidade superficial de grupos titanóis sobre as partículas de titânia, o tamanho das partículas e sua área superficial são de grande relevância aos processos de fotocatalise, bem como governam diretamente sua eficiência.

Também fica claro pelos esquemas das referidas figuras que outro fator que afeta significativamente a eficiência do processo de fotodegradação por catálise heterogênea é a existência de espécies no meio (ou adsorvidas) para participarem de processos de óxido-redução, fazendo proveito dos elétrons foto-excitados ou buracos da camada de valência, sendo que, do contrário, haverá a recombinação destes na titânia, e dissipação de energia na forma de calor. Portanto, pode-se concluir que tanto o aumento do tempo de recombinação entre elétrons e buracos, como uma eficiente transferência de elétrons e buracos a espécies oxidantes/redutoras do meio podem ser considerados efeitos desejáveis para processos de degradação fotocatalítica, uma vez que isso implicaria em um maior *rendimento quântico*, Φ [medida da eficiência da conversão de fótons em reações químicas, onde, Φ = número de moléculas decompostas/número de fótons absorvidos, para o caso de fotodegradação].⁴⁵ Daí vê-se a importância da ocorrência de transferência interfacial de cargas para o processo de fotocatalise degradativa, e temos que o rendimento quântico é ultimamente governado por processos de recombinação de cargas, de aprisionamento de elétrons e buracos, e de transferência interfacial de cargas.⁴⁵

A consequente degradação de compostos orgânicos pode se dar tanto pela ação de radicais hidroxilos (oriundos do aprisionamento de buracos na superfície das partículas, ou formados a partir de reações entre buracos e íons hidróxidos, ou entre buracos e moléculas adsorvidas de água), bem como por meio dos buracos da camada de valência tanto do interior, como da superfície de tais partículas.⁴⁵ Ainda, a presença de oxigênio molecular dissolvido também pode desempenhar um papel importante no processo, uma vez que este pode atuar comoceptor primário dos

elétrons da banda de condução da titânia, sendo reduzido por estes, e produzindo subsequentemente peróxido de hidrogênio no meio. Este, por sua vez, poderá posteriormente originar uma série de espécies de oxigênio ativas (entre estas também radicais hidroxilos) que atuarão na mineralização de compostos orgânicos. Ainda, a presença de compostos orgânicos oxidáveis também permite a produção de quantidades extras de peróxido de hidrogênio, bem como de peróxidos orgânicos.⁴⁵

Para uma maior compreensão dos processos fotocatalíticos, é importante que se realize a elucidação dos intermediários formados; no entanto, até mesmo a degradação de uma molécula relativamente simples como o 4-clorofenol (4-CP) pode originar estruturas intermediárias distintas contendo de 2 a 6 carbonos, em diferentes estados de oxidação.² Efluentes, por sua vez, podem conter uma infinidade de poluentes, tornando impraticável a identificação e quantificação de todos os intermediários.² No entanto, a observação de intermediários hidroxilados durante a degradação de compostos aromáticos clorados apontam para atuação dos radicais hidroxilos como principal mecanismo.⁴⁵ Tal mecanismo é reforçado pela constatação da presença de radicais hidroxilo e hidroperoxilo em soluções aquosas contendo titânia sob irradiação de luz, e pelo fato de que já se observou a formação de intermediários similares aos obtidos por fotocatalise degradativa quando se reagem determinados compostos aromáticos com os referidos radicais.⁴⁵

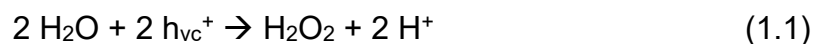
Ainda, experimentos demonstraram haver uma correlação entre a concentração de poluentes orgânicos adsorvidos e sua taxa de degradação, o que se sugeriu estar relacionado à imediata disponibilidade de radicais hidroxilos adsorvidos sobre a superfície (buracos aprisionados).⁴⁵ Não obstante as observações que apontam para o processo de degradação como um fenômeno interfacial (heterogêneo) entre a estrutura cristalina da titânia e o meio, também é reportada sua ocorrência por meio de hidroxilação homogênea em meio aquoso.⁴⁵

Verificou-se também, com base na taxa de degradação de etanos clorados, que os processos degradativos poderiam consistir de uma função das forças de ligações CH, o que sugeria que o mecanismo de degradação destes compostos poderia estar relacionado à extração de átomos de hidrogênio por radicais hidroxilos,⁴⁵ no entanto, também foi observada a oxidação direta de compostos orgânicos não-hidrogenados

por buracos da camada de valência (transferência de elétrons a partir do substrato adsorvido).⁴⁵ Com base neste caso, conclui-se que apesar de relatada, a extração de átomos de hidrogênio por radicais hidroxilos não consiste de uma etapa universal e obrigatória para a degradação de compostos orgânicos.

Alternativamente à formação direta de radicais hidroxilos na superfície da titânia, há também a formação substancial de peróxido de dihidrogênio como espécie oxigenada ativa no meio, o qual pode posteriormente também se converter em radicais hidroxilos por meio de cisão homolítica; no entanto, as próprias espécies de peróxido de dihidrogênio podem contribuir diretamente para a degradação fotocatalítica atuando como agentes oxidantes.⁴⁵

Além da produção de peróxido de dihidrogênio pela reação de buracos da banda de valência com moléculas de água (Equação 1.1)⁴⁵, este pode também ser formado pela redução de oxigênio molecular pelos elétrons da banda de condução juntamente à sua protonação, conforme demonstrado pela Equação 1.2.⁴⁵

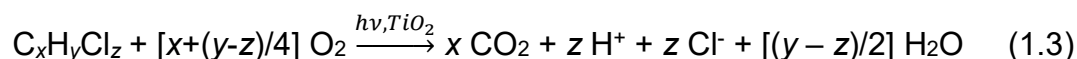


Em vista da possibilidade de conversão do oxigênio molecular a peróxido de dihidrogênio, a produção deste último pode ser promovida pela aeração da solução contendo o catalisador, ou também pelo aumento da pressão parcial de oxigênio sobre a solução.⁴⁵

De fato, afirma-se que, em ausência de alguma espécie oxidante no meio (por exemplo, H_2O_2 , BrO_4^- , IO_4^- , HSO_5^-), os processos degradativos serão comprometidos, sendo necessário que haja um abastecimento contínuo de alguma espécie oxidante, pois, de outra forma, pode haver o esgotamento de receptores primários de elétrons, o que acarretará em uma queda drástica da taxa de oxidação fotocatalítica, e também em um aumento da taxa de recombinação de cargas, uma vez que, sob estas condições, os únicos agentes oxidantes a contribuir para os processos

degradativos serão os radicais hidroxilos formados sobre a superfície da titânia (buracos aprisionados).⁴⁵

Como exemplo do processo de mineralização por fotocatalise heterogênea, segue a equação genérica global para a degradação de um hidrocarboneto clorado (Equação 1.3).⁴⁵



1.7 Propriedades superficiais do TiO₂

As propriedades superficiais da titânia possuem grande influência nos processos fotocatalíticos, pois podem influenciar a forma de interação entre a superfície da titânia e as espécies presentes no meio. Titânia, por consistir de um óxido metálico, pode ter sua superfície protonada e desprotonada, tendo suas propriedades anfóteras associadas a seus grupos titanóis superficiais (grupos terminais dos retículos cristalinos da titânia). Desta forma, uma suspensão aquosa contendo titânia atua como uma solução de ácido diprótico, apresentando dois valores de pK_a superficiais distintos (pK_{a1}^s e pK_{a2}^s).⁴⁵ As reações para os equilíbrios químicos que ocorrem na superfície da titânia em função do pH são descritas pela Equação 1.4 e Equação 1.5.⁴⁵



Conforme pode ser observado pelas referidas equações, os grupos titanóis superficiais serão encontrados em sua forma diprotonada ($>Ti-OH_2^+$) (onde $>$ significa que estes grupos encontram-se ligados à superfície) quando o pH da solução for inferior ao valor de pK_{a1}^s , e conseqüentemente a superfície da titânia apresentará uma carga global positiva. No entanto, ao se elevar o pH da solução até que este encontre-se entre a faixa de valores compreendidos entre pK_{a1}^s e pK_{a2}^s , grande parte dos grupos titanóis superficiais terão um dos prótons removidos e se apresentarão na forma monoprotonada ($>Ti-OH$), a qual é eletrostaticamente neutra [desprezando-se

neste caso sua carga parcial (polaridade)]. Finalmente, ao se elevar o pH a valores acima de pK_{a2}^s , haverá a desprotonação dos grupos titanóis à sua forma $>TiO^-$, de carga negativa, e assim a carga global da superfície também será negativa.

A carga global sobre a superfície da titânia é um parâmetro muito importante ao se analisar suas interações superficiais com espécies presentes no meio, pois está intimamente relacionada ao fenômeno superficial de adsorção, o qual pode contribuir significativamente para a ocorrência de processos fotoquímicos, como a transferência de elétrons e buracos aprisionados sobre a superfície da titânia a espécies receptoras ou doadoras de elétrons.⁴⁵

Em vista da importância da carga superficial para catalisadores heterogêneos em geral, faz-se necessária a determinação do pH de carga zero destes (frequentemente referido como “ponto de carga zero”, e representado por pH_{pzc}), o qual indica o pH do meio em que a superfície do material possui carga global nula. Uma das variedades comerciais mais estudadas de titânia tem sua estrutura cristalina caracterizada por cerca de 75 % anatase, e 25 % rutilo, sendo seu ponto de carga zero igual a 6,25, e valores de pK_{a1}^s e pK_{a2}^s , iguais a 4,5 e 8,0, respectivamente⁴⁵. Com base neste valor de pH_{pzc} , pode-se afirmar que para valores de $pH < pH_{pzc}$, a superfície deste tipo de titânia se apresentará positivamente carregada, e a adsorção de espécies aniônicas será favorecida, enquanto que, para $pH > pH_{pzc}$, a carga global da superfície será negativa, e, por sua vez, a adsorção de espécies catiônicas será favorecida.⁴⁵

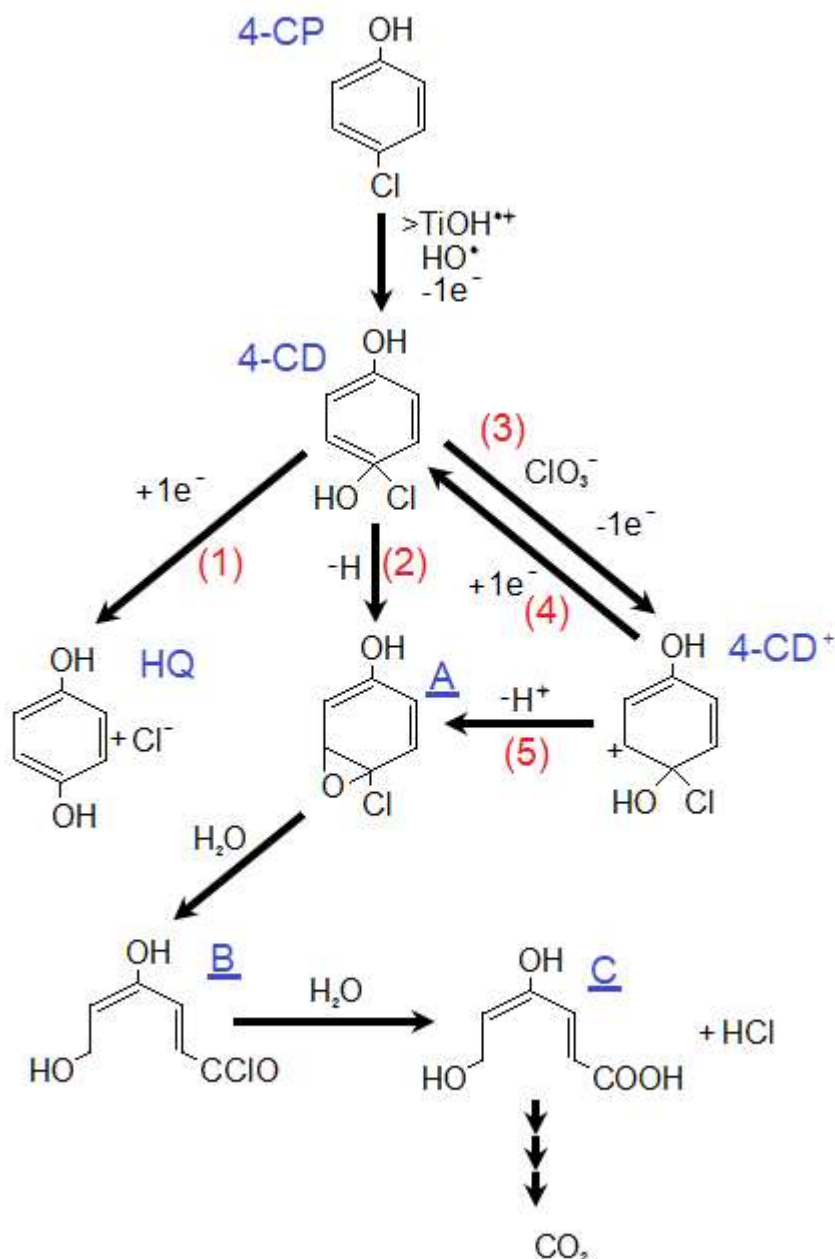
Apesar da relação entre o binômio (carga superficial)-(carga do composto molecular no meio) consistir de um valioso guia para se compreender a interação entre o catalisador e os compostos no meio, os fenômenos de degradação sobre os catalisadores não devem meramente ser analisados com base em fenômenos de adsorção, ou em simples interações eletrostáticas entre a superfície da titânia e espécies carregadas no meio, mas também se deve levar em consideração a natureza química dos compostos estudados, sua estrutura⁴⁵ e a possibilidade de ocorrência de estereoseletividade. Ainda com base nos fenômenos interfaciais de catalisadores, tem-se que as interações responsáveis pela aproximação entre a superfície do catalisador e espécies oxidantes ou redutoras do meio são governadas por um balanço entre diversas forças químicas e eletrostáticas, tais como substituição de

ligante de esfera interna, forças de van der Waals, interações dipolo-dipolo induzidas, interações dipolo-dipolo, ligação hidrogênio, complexação de esfera externa, troca-iônica, particionamento de matéria orgânica superficial, hidrofobicidade de sorbato e formação de hemimicela,⁴⁵ e, segundo HOFFMANN *et al.* (1995)⁴⁵, a sorção de espécies oxidantes e redutoras sobre a superfície de um semiconductor é uma etapa crítica em processos de fotodegradação. De forma simplificada, interações eletrostáticas e efeitos hidrofóbicos são os principais responsáveis pela condução de espécies orgânicas do meio até a superfície do fotocatalisador, sendo o efeito hidrofóbico relacionado ao tamanho da cadeia orgânica do composto. Por meio destas duas interações, moléculas orgânicas são guiadas em direção à superfície do fotocatalisador, onde são incorporadas à dupla camada eletrostática e à camada de água vicinal ali adsorvida.⁴⁵

1.8 Mecanismo de degradação de 4-CP e possíveis intermediários

Devido à possibilidade de adsorção de moléculas de substrato em diferentes configurações sobre a superfície do catalisador, pode haver diferentes mecanismos concorrentes em um processo fotocatalítico. Especificamente para o caso de 4-CP, possíveis mecanismos de degradação por foto-oxidação foram propostos por MILLS *et al.* (1993),⁴⁶ sendo estes respaldados por diversos outros estudos de mecanismo⁴³. De acordo com o que é proposto, três rotas reacionais são possíveis e concorrentes entre si, sendo uma delas explicada com base na presença de um agente oxidante (ClO_3^-). O esquema da Figura 1.6 ilustra estes possíveis mecanismos:

Figura 1.6 – Rotas de degradação para 4-CP. Em azul apresentam-se as identificações dos compostos, enquanto em vermelho, as identificações das rotas.



Fonte: Adaptado de HOFFMANN *et al.* (1995).⁴⁵

De acordo com este esquema, pode-se observar a formação do radical 4-clorodihidroxiciclodienil (4-CD) como etapa obrigatória na degradação de 4-CP, a partir do qual o mecanismo se ramifica. Segundo a rota (1) indicada na figura, o 4-CD pode ser reduzido por um elétron da banda de condução para dar origem à hidroquinona (HQ) e íon cloreto, consistindo a HQ de um composto estável. As rotas (2) e (3) dão origem ao composto instável indicado por (A), o qual é formado segundo a rota (2) por meio da extração de um átomo de hidrogênio por uma espécie ativa de

oxigênio ($\text{HO}\cdot$, $\text{H}_2\text{O}\cdot$ etc.), ou pela abstração de um elétron por um buraco da camada de valência seguida de desprotonação. Alternativamente, a espécie (A), pode também ser formada por intermédio de um agente oxidante (no esquema exemplificado pela espécie ClO_3^-), no entanto esta rota implica na formação da espécie intermediária 4-CD^+ , produto da oxidação do 4-CD pelo agente oxidante. Esta etapa é reversível uma vez que o 4-CD^+ pode novamente retornar a 4-CD, por meio de sua redução ocasionada por um elétron fotoexcitado da banda de condução. Caso a reação reversa não ocorra, poderá haver a desprotonação de 4-CD^+ para formar a espécie (A). Devido à sua instabilidade química, esta espécie sofre facilmente reações sucessivas de hidrólise, as quais inicialmente ocasionam a abertura do anel e formação de um cloreto ácido orgânico (B), o qual, em sequência, dá origem a ácido carboxílico (C) e HCl. O ácido carboxílico formado, após etapas de decomposição subsequentes rendem, ao final, CO_2 e H_2O . Ainda, além deste mecanismo baseado na formação inicial de 4-CD, reporta-se também haver a formação de 4-clorocatecol como possível intermediário da degradação de 4-CP.

Em vista da ocorrência de diferentes mecanismos concorrentes sobre a superfície do catalisador, o uso de agentes que selecionem rotas degradativas mais eficazes pode consistir de uma boa estratégia para se incrementar a eficiência fotocatalítica do catalisador.⁴⁵

1.9 Parâmetros que afetam a atividade fotocatalítica

Conforme já foi mencionado anteriormente, diversos fatores podem influenciar a atividade fotocatalítica de catalisadores heterogêneos, sendo alguns desses fatores relacionados às propriedades do material, enquanto outros estão relacionadas ao meio reacional. AHMED *et al.* (2011)⁸ reuniu alguns dos principais fatores capazes de alterar a atividade fotocatalítica de catalisadores, sendo aqui destacados entre estes seu tipo e composição, intensidade de luz e comprimento de onda, o tipo e concentração do poluente, a concentração de catalisador, o pH do meio, a presença de substâncias interferentes, o uso de oxidantes/aceptores de elétrons, o modo de aplicação (se em suspensão, ou depositados), a temperatura de calcinação dos materiais e o efeito de dopagem.

1.9.1 Tipo e composição

O tipo e composição de um catalisador relacionam-se à estrutura e à natureza química deste. São estas a área superficial, a forma cristalina, a distribuição de tamanho de partícula, a porosidade, o *band-gap* e a densidade de hidroxilas superficiais. Algumas destas propriedades estão ainda inter-relacionadas, tais como a área superficial, a distribuição do tamanho de partícula e o *band-gap* do material. Uma vez que se diminui a distribuição do tamanho de partículas, há como consequência o aumento da área superficial do material, e se os cristalitos atingem um tamanho crítico de aproximadamente 10 nm ou menor, o efeito quântico de tamanho (Figura 1.2) se torna mais evidente.⁴⁵

Ainda com base no aspecto de composição/estrutura de catalisadores, diversos tipos de óxido de titânio comerciais já tiveram suas propriedades fotocatalíticas avaliadas para a degradação de uma infinidade de compostos. Estes catalisadores variam grandemente em sua composição cristalina e morfologia, o que lhes atribui eficiência variável para a degradação de compostos orgânicos.⁸ Com relação ao TiO_2 , é relatado na literatura que este apresenta três fases cristalinas, anatase, rutilo e broquita, sendo a fase anatase a que geralmente apresenta maior atividade fotocatalítica para aplicações de purificação de água e ar⁴, no entanto, a co-existência das fases anatase e rutilo também pode favorecer o processo fotocatalítico. HURUN *et al.* (2003)⁴⁷ propõe que o menor *band-gap* do rutilo favorece a promoção de elétrons, os quais são transferidos à fase anatase, onde ficam detidos, consequentemente inibindo a recombinação entre buracos e elétrons.^{8,47} Além disto, propriedades como tamanho de partícula e porosidade estão profundamente relacionadas a fenômenos de adsorção, os quais têm um papel muito importante em processos de catálise heterogênea.⁸

1.9.2 Intensidade de irradiação e comprimento de onda

A intensidade de luz relaciona-se diretamente à taxa de recombinação entre pares de elétrons e buracos, desta forma, governando a conversão de compostos orgânicos e a eficiência de degradação.⁸ Como regra geral, o aumento da intensidade de emissão pela lâmpada está geralmente relacionado ao aumento da capacidade de degradação

de compostos orgânicos. No entanto, apesar de ser constatada tais relações entre intensidade de luz e a taxa de reação, quando a intensidade se torna muito alta, tal dependência entre ambas deixa de existir.⁸

Além da influência da intensidade de luz, também é de fundamental importância que se leve em consideração seu comprimento de onda, pois a energia para se promover elétrons da camada de valência à camada de condução em um semicondutor depende da energia da radiação incidente, a qual está diretamente relacionada a seu comprimento de onda. Mais especificamente, para que haja a formação de um par elétron-buraco em um material semicondutor, a energia da radiação incidente deve ter no mínimo a energia correspondente à energia do *band-gap* do semicondutor.⁴⁵ No caso da titânia, geralmente é reportado um *band-gap* de 3,2 eV, o que indica que a titânia pode ter seus elétrons excitados e apresentar atividade fotocatalítica sob incidência de UV-A. Apesar disto, também é reportada na literatura que a incidência de UV-A, UV-B e UV-C em conjunto pode incrementar significativamente o processo de degradação, o que é atribuído, no entanto, não só à atividade fotocatalítica do material, mas também à ocorrência simultânea de fotólise e a efeitos sinérgicos entre fotocatalise e fotólise.⁸

1.9.3 Tipo e concentração do poluente

A concentração inicial para uma grande variedade de poluentes apresenta uma tendência geral em que, conforme se aumenta a concentração, também um significativo aumento na taxa de degradação pode ser observado. No entanto, assim que determinadas concentrações relativamente altas são atingidas, há então um decréscimo na referida taxa.⁸ Uma explicação para tal fenômeno foi dada por LATHASREE *et al.* (2004)⁴⁸ em um estudo para a degradação de fenol utilizando ZnO como catalisador. Nesta, afirma-se que, para dadas condições de intensidade de luz, concentração de catalisador e duração de irradiação, uma quantidade constante de espécies HO• e O₂•⁻ se forma no meio. Ao se aumentar a concentração de um composto orgânico neste meio, há conseqüentemente uma maior demanda por estas espécies, até que se atinge uma concentração crítica, a partir da qual a quantidade de moléculas orgânicas excede a quantidade das espécies reativas produzidas, momento em que se verifica uma queda da taxa de degradação do poluente. Além

disto, a formação de espécies intermediárias e sua adsorção sobre a superfície do catalisador pode provocar sua inativação, contribuindo também para a redução da taxa de degradação, sendo este efeito mais pronunciado em elevadas concentrações de poluente. Consequentemente, constata-se que a aplicação de fotocatalise é inadequada para efluentes com elevadas concentrações de poluentes orgânicos.

Para o caso de baixas concentrações, reporta-se com frequência o comportamento degradativo de fotocatalisadores apresentar cinética aparente de primeira ordem.⁸

1.9.4 *Concentração do catalisador*

Da mesma forma como acontece com o aumento da concentração de poluente, também, ao se aumentar a concentração de catalisador, observa-se que a taxa de degradação aumenta até um limite crítico. Ao se elevar a concentração de catalisador além deste limite, há então um decaimento da taxa de degradação. Tal decaimento é atribuído a fenômenos de espalhamento e bloqueio da irradiação incidente, como também ao favorecimento da formação de aglomerados para elevadas concentrações de catalisador, o que consequentemente contribui para a diminuição de sua área superficial efetiva.⁸ A consequência dos fatores associados à concentração do catalisador é a existência de uma concentração ótima para atividade fotocatalítica.⁸

1.9.5 *Efeito do pH*

Os poluentes presentes em efluentes podem ter suas estruturas alteradas pelas condições do meio, o que poderá, consequentemente, alterar as propriedades de suas espécies, tais como sua solubilidade e hidrofobicidade.⁸ Um dos principais parâmetros associados a meios aquosos é o pH, e alguns compostos podem apresentar diferentes formas em função do pH do meio, as quais podem ser mais ou menos resistentes a processos fotodegradativos.⁸ Sendo assim, é de fundamental importância que, ao se estudar a degradação de um poluente orgânico em meio aquoso, se leve em consideração seu pK_a , para se saber a forma como este é encontrado no meio, bem como sua carga eletrostática.⁸ Ainda, pelo fato de o pH do meio não só estar relacionado à carga eletrostática da espécie orgânica, mas também da superfície do catalisador, este parâmetro governará fenômenos de atração e repulsão no meio, o

que poderá alterar, em última instância, a eficiência do processo fotocatalítico. As cargas eletrostáticas sobre a superfície do catalisador também estão associadas à formação de aglomerados de partículas no meio, favorecendo ou restringindo sua formação, relacionando-se assim à sua área superficial efetiva.⁸

Com relação ao mecanismo de fotocátalise, considera-se que em pH baixo, os buracos na camada de valência são os principais contribuintes para atuar na oxidação de espécies orgânicas, enquanto que, em valores de pH próximos à neutralidade ou altos, a presença de íons hidróxido no meio contribui para a formação de radicais hidroxilo, tornando esta espécie a principal responsável pela degradação fotocatalítica.⁸

1.9.6 *Presença de espécies interferentes*

O desenvolvimento de fotocatalisadores visando a descontaminação de efluentes é constantemente desafiado pela infinidade de substâncias contidas nestes, as quais poderão afetar significativamente a atuação do catalisador dependendo de sua natureza química. Sendo assim, faz-se necessário elucidar os possíveis efeitos de interferentes mais comumente encontrados em efluentes sobre processos de fotocátalise, para se avaliar seu potencial de aplicação. A alteração na atividade de um fotocatalisador por espécies interferentes pode ocorrer por diferentes mecanismos como, por exemplo, a adsorção destas sobre a superfície do catalisador, atenuação da irradiação incidente, formação de espécies recalcitrantes, contribuição com a turbidez do meio entre outros. Vale ressaltar que a presença de espécies interferentes pode não somente comprometer o processo fotocatalítico, mas também favorecê-lo em circunstâncias específicas,⁸ como no caso da presença de determinados agentes oxidantes (discutido no item 1.9.7).

Com base nos efeitos associados a espécies interferentes, estudos demonstraram que espécies como ferro, zinco, cobre, bicarbonato, fosfato, nitrato, sulfato, cloreto e matéria orgânica podem influenciar a atividade fotocatalítica devido à sua adsorção sobre a superfície da titânia, o que muito frequentemente pode ocasionar a inativação de seus sítios ativos.^{8,45}

Com relação aos radicais hidroxilos adsorvidos oriundos do aprisionamento de buracos na superfície ($>\text{TiOH}\cdot^+$), um mecanismo de sua desativação consiste na troca de elétrons com alguma espécie redutora interferente do meio, a qual doa um elétron a este, regenerando-o à sua forma menos ativa ($>\text{TiOH}$). Este mecanismo reduz a taxa de oxidação de espécies-alvo, havendo um maior efeito inibidor sobre a atividade do fotocalisador para concentrações crescentes de espécies redutoras.⁴⁵ Além disto, a presença de outros compostos orgânicos além das espécies-alvo contribui para um maior consumo de agentes oxidantes do meio, devido à não-seletividade destes, o que implica que uma maior quantidade de agentes oxidantes deverão ser produzidos para se degradar as espécies-alvo, e conseqüentemente uma redução da taxa de degradação será verificada.⁸

Finalmente, radicais hidroxilos formados no meio podem também reagir com ânions tais como bicarbonato, fosfato, nitrato, sulfato e cloreto, dando origem a radicais aniônicos de menor poder oxidativo, comprometendo assim a atividade fotocatalítica.⁴ Em contrapartida, em favor da eficiência fotocatalítica, é reportado que a presença de metais de transição pode contribuir em alguns casos com a degradação de compostos orgânicos. Como exemplo, Naeem e Feng (2008)⁴⁹ demonstraram a presença de Fe^{3+} até determinada concentração contribuiu para a degradação de fenol.

1.9.7 *Uso oxidantes/aceptores de elétrons*

Uma vez que a ocorrência da degradação fotocatalítica está associada à promoção de elétrons da banda de valência à banda de condução em semicondutores, tal processo pode ser comprometido se os elétrons excitados não forem eficientemente transferidos a agentes oxidantes e/ou receptores de elétrons, implicando assim em um aumento da taxa de recombinação associado a um mal aproveitamento energético⁸. Neste aspecto, a utilização de agentes oxidantes no meio reacional tem sido reportada como um fator capaz de incrementar a atividade fotocatalítica de catalisadores, devido à eficiente remoção dos elétrons fotoexcitados da banda de condução por agentes oxidantes do meio, o que previne assim a recombinação de elétrons e buracos no fotocatalisador, e também promove o aumento da concentração de espécies reativas no meio, como radicais (entre estes o hidroxilo) e outras espécies oxidantes.⁸ Entre os vários agente oxidantes, o oxigênio dissolvido tem sido

amplamente utilizado, no entanto, outras substâncias como H_2O_2 , BrO_3^- , IO_4^- , ClO_3^- e $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ também têm sido estudadas para catálise fotodegradativa de diversos compostos, sendo vários destes agentes mais eficazes que o oxigênio molecular para se potencializar os processos de degradação fotocatalítica.⁸

1.9.8 Modo de aplicação do fotocatalisador

As formas de aplicação de catalisadores heterogêneos mais frequentemente reportadas são as suspensões (ou *slurries*, em inglês), ou depositados sobre um material-suporte [vidro, sobre “tentos” (*beads*) de alumina, vidro ou zeólitas, ao redor de fibras ou membranas, ou ainda sobre as paredes de um tipo de reator].^{8,45} Reporta-se que suspensões comumente fornecem melhores resultados em comparação aos catalisadores imobilizados devido à melhor transferência de massa ocorrente em tais sistemas,⁸ no entanto esta forma de aplicação é considerada impraticável, devido a limitações impostas por etapas de recuperação do catalisador como, por exemplo, filtração, centrifugação, coagulação e floculação.^{8,45} Com relação à aplicação de catalisadores depositados sobre suportes, podemos citar mais notavelmente seu uso em reatores de leito fixo ou de leito fluidizado, podendo ainda serem depositados sobre o invólucro de uma fonte luminosa, onde serão diretamente fotoativados.⁴³ Entre os tipos mais práticos, encontramos os reatores de leito fixo, nos quais o material catalisador encontra-se na forma de partículas imobilizadas, ou como membrana. Desta forma, um fluído (líquido ou gás) pode ser tratado neste reator continuamente sem a necessidade de uma etapa de filtração, por exemplo.

Em contrapartida, apesar da aplicação mais prática de fotocatalisadores imobilizados, estes estão associados a maiores gastos de manejo, em virtude da desativação superficial, bem como de fenômenos de incrustação que levam à obstrução de poros do catalisador. Tal desativação superficial se dá em decorrência da redução da quantidade de hidroxilas superficiais, as quais têm papel fundamental nos processos de fotocatalise⁸, conforme discutido no item 1.6, e portanto eficientes formas de regeneração superficial se fazem necessárias. Ainda, há o comprometimento da eficiência fotocatalítica atribuído a processos de absorção e espalhamento no interior de reatores, e também à sua baixa relação de área superficial por volume.⁴⁵

Reporta-se também que a imobilização de titânia sobre zeólitas dos tipos HY ou NaY ou ainda sobre variedades de sílicas porosas levou a um aumento da eficiência fotocatalítica dos materiais híbridos na degradação de compostos orgânicos, o que foi atribuído ao incremento da área superficial, bem como à deslocalização dos elétrons promovidos à camada de condução em tais materiais.⁸ Outra vantagem com relação à deposição de TiO_2 sobre materiais mesoporosos consiste da inibição da formação de agregados de partículas e inibição do espalhamento de luz pelo TiO_2 , permitindo assim um melhor aproveitamento da irradiação incidente.⁸

Alternativamente, fotocatalisadores também podem ser aplicados como nanopartículas, no entanto, também reporta-se uma menor fotoatividade de nanopartículas em comparação a partículas não-nanoscópicas, o que possivelmente pode ser atribuído à especiação superficial e densidade de defeitos superficiais.⁴⁵

1.9.9 *Temperatura de calcinação*

Propriedades como área superficial, arranjo cristalino (fases existentes e tamanho dos cristalitos), e a distribuição do tamanho de partículas dependem profundamente de processos de síntese, bem como de eventuais etapas de calcinação, e, portanto, têm grande influência sobre a atividade fotocatalítica da titânia, sendo também válidos para diversos outros catalisadores heterogêneos.^{8,45}

Como já apresentadas no item 1.9.1, a titânia possui três fases cristalinas, sendo estas as fases anatase, rutilo e broquita. A anatase consiste de uma fase metaestável encontrada em menores condições de temperatura e pressão,⁵⁰ no entanto, ao se realizar seu recozimento a temperaturas superiores a 600 °C sob condições normais de pressão, esta é convertida a rutilo.⁸ A anatase possui maior atividade fotocatalítica para processos de degradação;⁴⁵ entretanto, argumenta-se que a fase rutilo pode apresentar atividade seletiva para determinados compostos (sendo inativa para 4-CP).⁴⁵ Com relação à degradação de 4-CP, verificou-se que a atividade da titânia aumenta até a temperatura de calcinação de 400 °C, havendo posterior decaimento da atividade para temperaturas acima de 500 °C.⁴⁵ Apesar disto, reporta-se também que a variação de parâmetros em sínteses de diferentes tipos de titânia ou compósitos de titânia pode alterar a temperatura de calcinação em que ocorre máxima atividade

fotocatalítica dentro de uma faixa que varia de 350 a 900 °C. A razão para tal alteração da temperatura de calcinação em função da síntese está associada a diversos fatores como o método de síntese, processos de nucleação, presença de dopantes (como C, F, I, Zr, Co, N, Re e Pt), e morfologia das partículas (tamanho de partículas/cristalito e presença ou ausência de poros).⁸ Por sua vez, o aumento da atividade pode ser explicado pelo aumento da cristalinidade da fase anatase, ou pela retenção de fase ocasionada pela presença de dopantes.⁸ Estes, por sua vez, podem também auxiliar no processo fotocatalítico inibindo a recombinação de pares de elétrons e buracos e/ou reduzindo o *band-gap* do fotocatalisador⁴ (como será discutido no item 1.9.10).

Ao se realizar calcinações de titânia em temperaturas excessivamente altas, uma drástica queda da atividade fotocatalítica da titânia é observado. Isto se dá pois em elevadas temperaturas, promove-se não somente a transição para a fase rutilo (menos fotoativa), como há também o crescimento de grãos e a consequente diminuição da área superficial. Há ainda a redução da densidade de grupos titanóis superficiais, os quais desempenham papel importante no “aprisionamento” de cargas superficiais, e na fotodegradação de compostos orgânicos^{8,45} (conforme abordado no item 1.6), comprometendo assim a atividade fotocatalítica da titânia.

1.9.10 *Efeito de dopagem*

A titânia tem sido um dos materiais mais estudados para degradação de compostos orgânicos devido às diversas vantagens físicas, químicas e biológicas já discutidas sobre este material. No entanto, com o *band-gap* relativamente alto da titânia (3,2 a 3,6 eV), apenas radiações eletromagnéticas de comprimentos de onda de aproximadamente 387 nm ou inferiores são capazes de promover elétrons à banda de condução da titânia, e tal faixa espectral compreende apenas uma pequena fração do espectro solar, o que limita grandemente o aproveitamento da abundante radiação solar que nos é gratuitamente fornecida diariamente pelo Sol. A fim de se viabilizar a fotocatalise degradativa sob luz visível, estudos sobre a dopagem da titânia com metais e não-metais têm sido realizados, a fim de se reduzir o *band-gap* de compósitos de titânia, permitindo assim um aproveitamento melhor da luz visível para se realizar a fotodegradação por catálise heterogênea de poluentes. Ainda, a inserção de espécies dopantes também tem como intuito, a redução da taxa de recombinação

entre elétrons fotoexcitados da banda de condução e os buracos na camada de valência do semicondutor.^{8,45} Em vista do potencial incremento à fotoatividade associado ao processo de dopagem, não é surpreendente que muitas espécies dopantes já foram estudadas para se aprimorar as propriedades fotocatalíticas de grande variedade de semicondutores, e obviamente o aprimoramento obtido depende profundamente de fatores como a natureza da espécie dopante, sua concentração, a forma em que esta se encontra no semicondutor, e a rota de síntese empregada (desprezando-se fatores externos como a natureza do composto orgânico, tipo do reator etc.)⁸

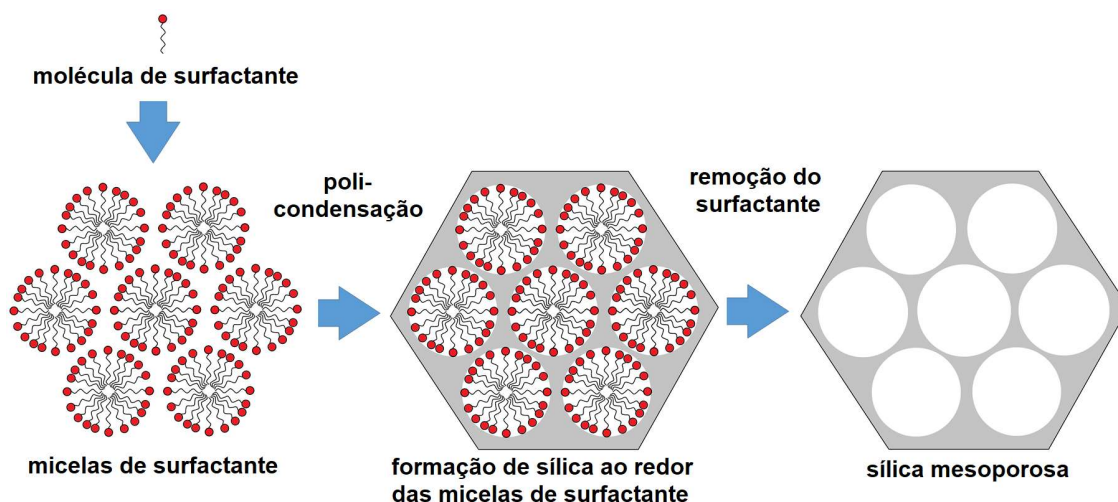
Em relação à dopagem com íons metálicos, diversos trabalhos relatam um aumento significativo da eficiência fotocatalítica, e a ocorrência de alteração no *band-gap* da titânia dopada, o que geralmente é atribuído à incorporação de orbitais atômicos/moleculares das espécies dopantes às bandas de condução e/ou de valência da titânia⁸, no entanto, também há trabalhos que se contradizem com relação ao efeito de dopagem de determinados íons metálicos. Para o caso de dopagem de TiO₂ com íons Fe(III), relata-se um aumento do rendimento quântico devido à inibição de recombinação de elétrons e buracos para redução de N₂ e de metil viologen, enquanto pouco efeito é notado para degradação de fenol.⁴⁵ Ainda, para um pH de 2,6, a dopagem com íons ferro a 2,5 % (em átomos) pode quadruplicar a degradação de ácido dicloroacético em comparação a soluções coloidais de TiO₂ puro, e defende-se também que íons férricos são responsáveis pela inibição de recombinação de buracos e elétrons fotoexcitados.⁴⁵ Em estudos com partículas nanométricas, a dopagem com 0,5 % em íons Fe(III) demonstrou poder incrementar em 18 vezes a redução de CCl₄, e a oxidação de CHCl₃ em 15 vezes, em comparação com partículas não-dopadas.⁴⁵ Além disto, constatou-se que a dopagem com íons Fe(III), V(IV), Mo(V) e Ru(III) foi responsável pelo aumento do tempo de recombinação de buracos e elétrons fotoexcitados de < 200 μs para partículas não-dopadas, para 50 ms para partículas dopadas com estes íons.⁴⁵

Finalmente, vale ressaltar que não-metais, tais como N, F, S e C, também têm sido utilizados como dopantes, por contribuírem para a redução dos *band-gap* da titânia, o que conseqüentemente possibilita a utilização de luz visível para processos de fotocatalise.⁸

1.10 Desenvolvimento de um material híbrido de magnetita, sílica e titânia

Apesar do sucesso descrito para a fotocatalise utilizando o óxido de titânio, tal método poderia ser ainda mais aperfeiçoado se algumas limitações fossem contornadas. Primeiramente, o óxido de titânio comercial em pó geralmente atinge áreas superficiais específicas de dezenas a até poucas centenas de metros quadrados por grama⁸, o que não o torna um material inadequado para esta aplicação, mas ainda consiste de um parâmetro com potencial a ser aprimorado. Além disto, o uso do óxido de titânio como uma suspensão implica na dificuldade de separá-lo e recuperá-lo (conforme discutido no item 1.9.8), o que limita sua aplicação em larga escala.^{45,51} Uma abordagem alternativa para se aumentar a área superficial específica de um material de óxido de titânio seria sua síntese na forma de um híbrido deste com sílica porosa. Atualmente, são descritos na literatura diversos estudos com sílicas sintetizadas através do processo sol-gel (sendo que o óxido de titânio também pode ser produzido via sol-gel), cujos tamanhos de poro são altamente controláveis por meio da adição de *templates* (surfactantes ou polímeros), obtendo-se materiais cujas áreas específicas podem chegar a mais de $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.⁵² Tal processo explora a etapa de policondensação da sílica ao redor de micelas de surfactante, os quais, após sua remoção, liberam os mesoporos ocupados pelas micelas, originando assim partículas de sílica porosas, conforme ilustrado na Figura 1.7.

Figura 1.7 – Etapas de síntese de sílica mesoporosa.



Fonte: Adaptado de WALCARIUS e MERCIER (2010).⁵²

Com relação à separação e recuperação do fotocatalisador do efluente contaminado, uma estratégia alternativa seria a incorporação de núcleos de magnetita ao material híbrido de sílica e óxido de titânio, o que possivelmente permitiria a separação magnética deste híbrido do meio.

1.11 Sensitização de fotocatalisadores

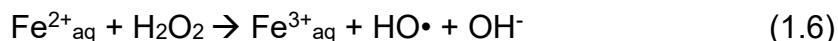
Apesar de a titânia já naturalmente apresentar propriedades fotocatalíticas e ser amplamente estudado para degradação de compostos orgânicos, ainda existe grande interesse em se aprimorar suas propriedades, a fim de se produzir um material com propriedades superiores. Conforme discutido no item 1.9.7 e 1.9.10, o incremento da atividade fotocatalítica de semicondutores pode ser alcançado pela redução da taxa de recombinação de portadores de carga, e pelo aumento da taxa de transferência interfacial.⁴⁵ Alguns estudos utilizando óxido de titânio para fotocatálise demonstraram que as propriedades fotocatalíticas deste material também podem ser aprimoradas por meio da sensitização de sua superfície^{6,53}. Este processo consiste da incorporação de ligantes (geralmente pigmentos) e/ou íons metálicos à sua superfície, os quais auxiliam na formação e separação de cargas, como também em sua transferência aos substratos do meio.

Neste aspecto, pigmentos consistem de ótimos coletores de fótons, podendo fornecer seus elétrons fotoexcitados à camada de condução do TiO_2 ⁵³. Metais, por sua vez, assim como os dopantes, contribuem através da incorporação de seus níveis de energia ao *band-gap* de semicondutores, promovendo, assim, a absorção de irradiações com comprimentos de onda maiores, possivelmente na região espectral da luz visível para o caso do TiO_2 .⁵³

1.12 Processos Fenton e foto-Fenton

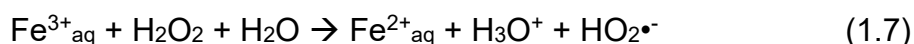
Ao se ter íons Fe(II) dissolvidos em meio acidificado juntamente com H_2O_2 , eventuais moléculas orgânicas presentes neste meio poderão ser oxidadas, podendo até serem mineralizadas com o decorrer deste processo. Este tipo de degradação de moléculas orgânicas fazendo-se uso de íons Fe(II) e H_2O_2 em meio acidificado recebe o nome de *processo Fenton*, ou *reação Fenton*, em homenagem a seu descobridor.

Similarmente aos demais POAs, a degradação de compostos orgânicos pelo processo Fenton baseia-se principalmente na formação de radicais hidroxilos, conforme representado pela Equação 1.6:



Para a aplicação do processo Fenton na degradação de compostos orgânicos, obtiveram-se a faixa ótima de pH entre 3 e 4, e uma relação Fe(II) : H₂O₂ ótima de 1,5.²

Como pôde se observar da Equação 1.6, a ocorrência da reação consome os íons Fe(II), por meio de sua conversão a Fe(III); no entanto, este pode ser regenerado, conforme a Equação 1.7:



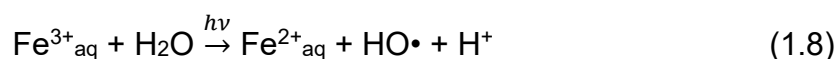
Apesar de haver a regeneração de íons Fe(II) no meio, a reação descrita pela Equação 1.7 é muito mais lenta que a descrita pela Equação 1.6, e consequentemente, íons Fe(III) tendem a se acumular no meio reacional, havendo assim um decaimento da eficiência da degradação com o tempo. A fim de se manter a taxa de degradação, uma estratégia consiste do suprimento de mais íons Fe(II) durante o processo degradativo.

Outro inconveniente associado ao processo Fenton se dá devido à formação de ácido oxálico no meio reacional, o qual é subproduto da degradação de algumas espécies orgânicas e resistente à degradação, tendendo a se acumular no meio. Por se tratar de um ácido relativamente forte (pK_a de 1,4), sua formação continuada ocasiona o decaimento do pH do meio, fazendo com que este se desloque da condição ótima (entre 3 e 4), inibindo, desta forma, a ocorrência da reação Fenton. Além de seu efeito sobre o pH do meio, o ácido oxálico também é um eficiente quelante de íons Fe(III) na ausência de irradiação, impossibilitando também a regeneração dos íons Fe(III) a íons Fe(II). No entanto, a adição de dihidroxibenzenos tais como catecol, hidroquinona e seus derivados (os quais consistem de intermediários da degradação de compostos

aromáticos, como discutido brevemente no item 1.8) promove a regeneração de Fe(III), incrementando a eficiência do processo Fenton.²

Ao se verificar que a incidência de luz visível ou UV acelera consideravelmente a degradação de compostos orgânicos quando combinada ao processo Fenton,² combinaram-se então estes componentes para se dar origem ao *processo foto-Fenton*, ou *reação foto-Fenton*.

A principal contribuição da irradiação no processo foto-Fenton encontra-se expressa na Equação 1.8:

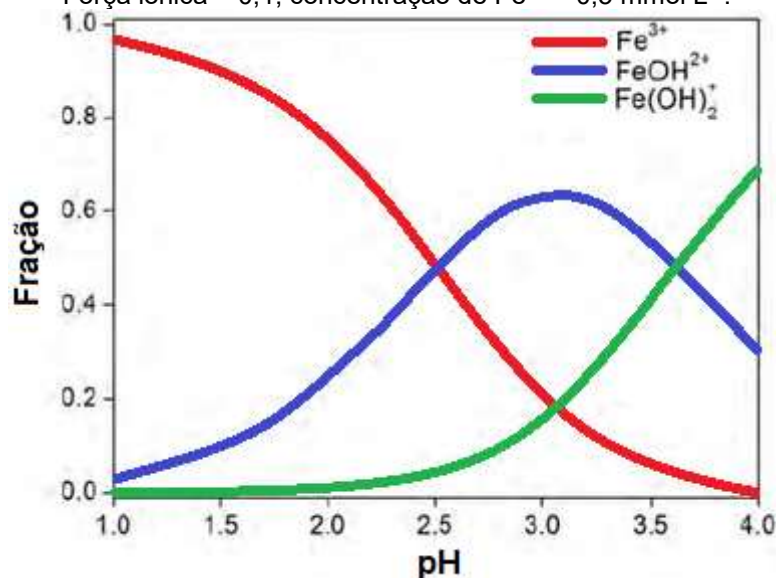


Podemos observar, a partir da Equação 1.8, que a incidência de irradiação no processo foto-Fenton auxilia na regeneração de íons Fe(II), bem como na formação de radicais hidroxilos. Como consequência da regeneração mais eficiente dos íons Fe(II), tem-se que quantidades menores de sais de ferro são necessárias neste processo. Ainda, a regeneração de Fe(II) se dá por meio do consumo de H₂O, conforme expresso pela Equação 1.8, sem necessidade de se consumir H₂O₂, como ocorre com o processo Fenton (Equação 1.7); desta forma, o processo foto-Fenton também possibilita a redução da demanda de H₂O₂.

Para o processo foto-Fenton, diferentemente do processo Fenton, a presença de ácidos carboxílicos contribui para uma maior eficiência deste, o que se deve à complexação de íons Fe(III) pelos ânions carboxilatos de tais ácidos.^{2,29} No caso do processo Fenton, como já foi discutido, pode haver a formação de ácido oxálico no meio, o qual consiste de um intermediário resistente à degradação, e inibidor deste processo, no entanto, para o processo foto-Fenton, a presença de íons oxalatos promove a degradação de espécies do meio, aumentando sua eficiência por meio da formação de complexos ferrioxalatos, cuja absorção se dá a comprimentos de onda tão grandes quanto 570 nm. Isto permite a ocorrência deste processo na região espectral da luz visível e um aproveitamento energético maior, o que torna o processo promovido por ânions oxalatos atrativo para aplicações sob luz solar. Ainda, no

processo foto-Fenton promovido por oxalato, os complexos ferrioxalatos são facilmente decompostos a CO_2 e Fe(II) .

Figura 1.8 – Distribuição de espécies solúveis de Fe^{3+} em meio aquoso em função do pH (1 a 4). Força iônica = 0,1; concentração de Fe^{3+} = 0,5 mmol L^{-1} .



Fonte: Adaptado de MACHULEK JR. *et al.* (2012).²

Com relação ao efeito do pH sobre o processo foto-Fenton, temos que o pH afeta consideravelmente a especiação dos íons de ferro em meio aquoso. A distribuição de suas espécies do pH 1 ao 4 encontra-se representada na Figura 1.8.

Como é possível observar da Figura 1.8, em pH abaixo de 3, há predominância de íons Fe(III) [mais fielmente expressos por $\text{Fe(H}_2\text{O)}_6^{3+}$]. Esta espécie apresenta absorção de UV mais intensa em comprimentos de onda menores que 340 nm, o que implica na necessidade de radiações mais energéticas para haver conversão de Fe(III) a Fe(II) . Em pH em torno de 3, a espécie de Fe(III) predominante passa a ser o íon Fe(OH)^{2+} [= $\text{Fe(H}_2\text{O)}_5(\text{OH})^{2+}$], o qual possui absorbância em comprimentos de onda menores que 400 nm, havendo assim absorção em uma faixa espectral mais larga, e consequentemente uma maior eficiência de degradação neste pH.² Nesta condição de pH, a conversão de Fe(III) se dá segundo a Equação 1.9, a qual também é responsável pela formação de radicais hidroxilos.



Em virtude do aprimoramento associado à incorporação de irradiação no processo foto-Fenton, e de suas vantagens operacionais e ambientais, fica evidente que o processo foto-Fenton é superior ao processo Fenton em termos de implementação e eficiência. Alguns autores defendem que o processo foto-Fenton é o processo oxidativo avançado mais promissor de se tornar viável para aplicação em tratamento de efluentes industriais, devido ao seu relativo baixo custo, e por se tratar de um processo ambientalmente amigável que faz uso de concentrações relativamente baixas de reagentes compatíveis com o ambiente,^{2,29} no entanto, a aplicação em larga escala de qualquer tecnologia fotoquímica ainda é um desafio.^{2,29}

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

Desenvolver híbridos magnéticos à base de magnetita, sílica e titânia, e não-magnéticos à base de sílica e titânia para degradação fotocatalítica de compostos orgânicos de meios aquosos. Sensitizar os materiais produzidos por meio de organofuncionalização com ácido rubeânico e complexação de íons Fe^{3+} a fim de incrementar a atividade fotocatalítica destes.

2.2 Objetivos específicos

- Desenvolver um material híbrido de sílica e titânia por meio da deposição de titânia sobre a superfície de sílica mesoporosa MCM-41 com a finalidade de se aumentar a área superficial da titânia;
- Desenvolver um material híbrido de magnetita, sílica e titânia com propriedades magnéticas para possibilitar sua extração magnética de meios aquosos;
- Avaliar a efetividade das etapas de síntese/recobrimento, e propriedades dos materiais produzidos por meio da caracterização destes por DRX, espectroscopia Raman, FTIR-RTA, FRX, medidas de área superficial, MEV, EDX e RMN- ^{29}Si ;
- Avaliar a eficiência dos materiais na degradação de 4-clorofenol de meios aquosos sob diferentes condições, e compará-la à de materiais comerciais;
- Modificar a superfície dos materiais por meio da organofuncionalização com ácido rubeânico e/ou complexação de íons Fe^{3+} a fim de sensitizá-los e incrementar sua atividade fotocatalítica;

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Síntese dos catalisadores heterogêneos de magnetita, sílica e titânia

Um esquema simplificado demonstrando a rota de síntese e aplicação dos materiais de magnetita, sílica e titânia (*MST-#*, onde # representa a composição em porcentagem de titânia) encontra-se na Figura 3.1 (a). Na rota (b) da mesma figura indicam-se etapas seguidas para um material de sílica e titânia contendo 60 % em massa de titânia (denominado *ST-60*). Nos itens a seguir as etapas são descritas em detalhes.

Figura 3.1 – Representação esquemática da síntese dos materiais *MST-#*, experimento fotocatalítico e sua extração magnética (a), e representação análoga para o material *ST-60* (não-magnético) (b).



Fonte: Autoria própria.

3.1.1 Síntese da magnetita

6,0 g de FeCl_3 (Sigma-Aldrich, 97 %) foi solubilizado em 74,0 mL de água deionizada. Em outro recipiente, 6,0 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, > 99 %) foi solubilizado em 37,0 mL de água deionizada. As duas soluções foram misturadas sob atmosfera de nitrogênio, e a mistura foi aquecida até 80 °C. Após atingir a temperatura, 50,0 mL de NH_4OH (Dinâmica, 30%) foram adicionados, e a agitação foi mantida por 30 min. A magnetita foi precipitada com auxílio de um campo magnético e então o sobrenadante foi cuidadosamente removido. Adicionou-se água deionizada para lavagem do material, agitando-o novamente, e repetiu-se o processo de precipitação e remoção de sobrenadante. Realizou-se o processo de lavagem com água deionizada por mais duas vezes, e então armazenou-se o material em água deionizada em geladeira. Posteriormente determinou-se a concentração da suspensão coloidal de magnetita, a qual rendeu ~ 34 mg de magnetita por mililitro. Como foi realizada mais de uma síntese

de magnetita, para garantir a reprodutibilidade dos materiais sintetizados posteriormente, os demais procedimentos de síntese de magnetita tiveram suas concentrações ajustadas à concentração mencionada pela decantação das partículas de magnetita e adição ou remoção da água sobrenadante. Ao longo do texto o material obtido por esta síntese será chamado de “M”, fazendo referência ao seu nome, magnetita. Uma fração deste material foi calcinada a 600 °C por 4 h, a fim de se estudar os possíveis efeitos da calcinação sobre a magnetita pura e o tamanho de seus cristalitos, sendo identificado no texto por “M(c)”.

3.1.2 *Recobrimento da magnetita por sílica mesoporosa do tipo MCM-41*

250 mL de água deionizada foram misturadas com 205 mL de NH₄OH (Dinâmica, 30%). Aqueceu-se a mistura a 40 °C, e então adicionou-se 2 g de brometo de cetiltrimetilamônio (BCTA) (Sigma; ≥ 99 %) sob agitação suave para evitar a formação de espuma, e aguardou-se a solubilização total do surfactante. Acrescentaram-se à mistura 20 mL da suspensão de magnetita descrita no item anterior (contendo cerca de 1 g de magnetita), e, em seguida, também foram adicionados 10 mL de tetraetoxisilano (TEOS) (Sigma-Aldrich, > 99%). Após a adição do TEOS, a mistura de coloração escura contendo a magnetita adquiriu coloração acinzentada. A mistura foi mantida sob agitação por 2 h, e então, o material foi filtrado em funil de Büchner, e armazenado em estufa a 55 °C para remoção do solvente. Após suave maceração do material, este foi calcinado a 600 °C por 4 h, e foi denominado “MS(c)” (Figura 3.1)

3.1.3 *Recobrimento com titânia por meio de ebulição de etanol*

O material, MS(c), teve sua superfície ativada a 105 °C em estufa de secagem a pressão ambiente por uma hora, então 1,2 g deste foi transferido para um béquer contendo 80 mL de etanol absoluto (AA Chemie B.V., 99.8 %). A mistura sob agitação foi aquecida em chapa de aquecimento até que ebulição branda fosse alcançada (~ 80 °C), e assim que tal condição foi atingida, isopropóxido de titânio (IPT) (Sigma-Aldrich, 97%) foi adicionado ao recipiente. O aquecimento foi mantido para redução do volume de etanol, no entanto, assim que a mistura adquiriu alta viscosidade, foi necessário revolver a mistura manualmente com um bastão de vidro (esta etapa requereu muita cautela, pois a mistura aquecida apresentou projeção intensa de

material e de gases). Ao término desta etapa, obtiveram-se agregados de partículas que foram macerados e levados à mufla, onde o material foi calcinado a 500 °C por 4 h. Para se realizar o recobrimento com titânia, diferentes volumes de IPT foram usados, sendo estes 0,7; 3,5; 5,3; 7,0 e 14,0 mL, os quais deveriam fornecer composições em massa de titânia de aproximadamente 13, 43, 53, 60 e 75 %, respectivamente [considerando-se que todo o IPT tenha sido convertido a titânia, e que esta encontra-se totalmente depositada sobre as partículas do material MS(c)]. Embora tais valores, muito provavelmente, não correspondam às percentagens reais nos diferentes materiais sintetizados, estas porcentagens foram usadas para se referir aos diferentes materiais seguindo-se a seguinte nomenclatura: *MST-13*, *MST-43*, *MST-53*, *MST-60* e *MST-75*. Finalmente, a fim de se selecionar as partículas mais eficientes em relação a separação magnética, uma etapa de separação foi realizada, a qual consistiu em se agitar cada um dos materiais em uma solução (1,7 g de material para 100 mL) de NaOH (Impex, > 99 %) em pH 10 por 5 h, e posteriormente coletar e reter as partículas dentro do béquer com o auxílio de um ímã de nióbio envolvido em um plástico impermeável. O ímã foi mantido dentro da solução contendo um dos materiais sintetizados por 10 min sem agitação, então o sobrenadante foi vertido do béquer do material e descartado em seguida, juntamente com as partículas que não ficaram aderidas ao ímã. Após esta etapa realizada em meio alcalino, o material foi disperso em água deionizada e o procedimento de separação magnética repetido novamente, por diversas vezes, coletado novamente com o auxílio do ímã por outros 10 min da mesma forma que acabou de ser descrito. Esta etapa em água deionizada foi repetida diversas vezes, e as partículas que não foram eficientemente retidas pelo ímã dentro do tempo estabelecido para extração foram descartadas juntamente com o sobrenadante, até que este se tornasse virtualmente translúcido dentro dos 10 min estabelecidos. O motivo para se agitar o material em solução de NaOH a pH 10 foi promover a desagregação das partículas do material por meio de carregamento superficial eletrostático devido à desprotonação superficial. Alternativamente, a fim de se averiguar a contribuição de cada componente que constituía os híbridos para o processo de degradação, aplicou-se a rota para obtenção do material *MST-60* diretamente sobre as partículas de magnetita (M) e sobre a sílica mesoporosa calcinada [S(c)], ao invés de ao material MS(c), cujas sínteses deram origem aos materiais intitulados *MT-60* e *ST-60*, respectivamente. As eficiências destes materiais foram comparadas às dos demais materiais de titânia, o que se deu em termos de

suas taxas iniciais de degradação (inclinação das isotermas na origem). As rotas dos materiais de magnetita, sílica e titânia, e do material ST-60 podem ser verificadas por meio da Figura 3.1 (a) e Figura 3.1 (b), respectivamente.

3.1.4 Modificação dos materiais com ácido rubeânico (AR) e íons Fe^{3+}

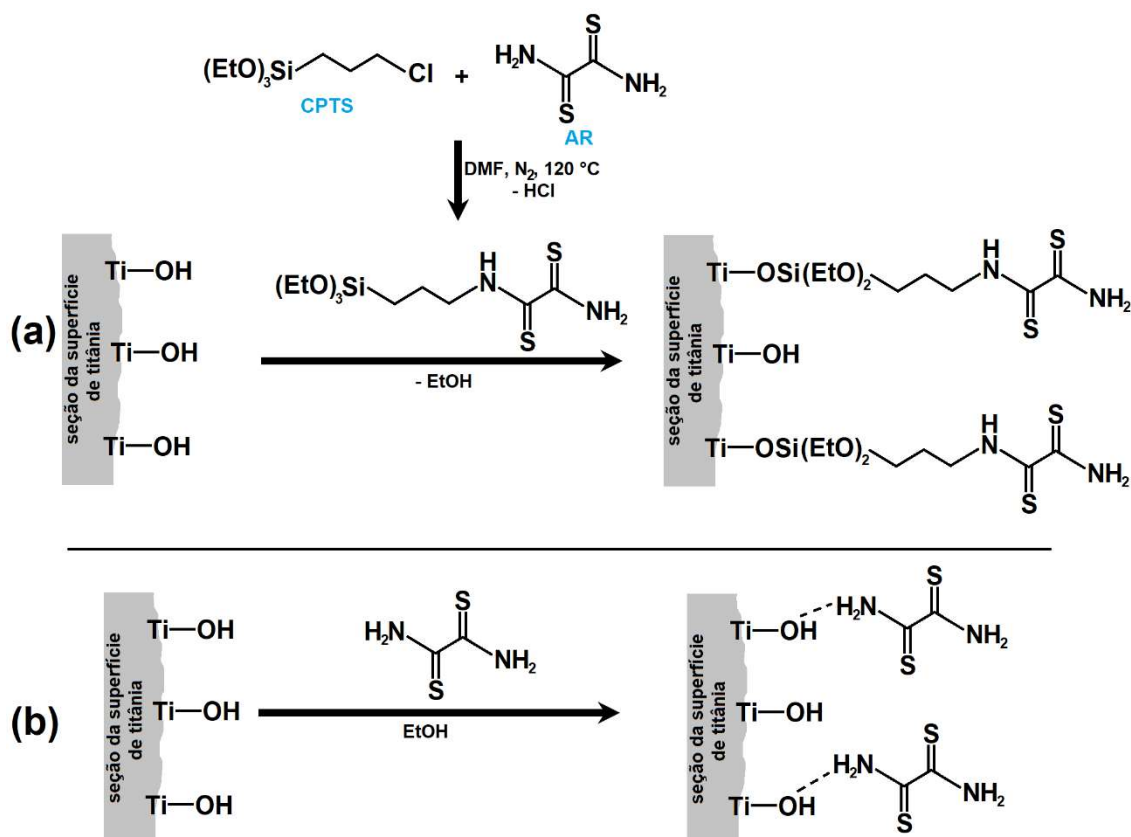
A fim de se incrementar a atividade fotocatalítica dos materiais, estes foram sujeitos a etapas de modificação superficial por meio da incorporação de AR e/ou íons Fe^{3+} , com a finalidade de sensibilizar os fotocatalisadores. No caso da sensibilização com AR, duas rotas foram exploradas: (i) imobilização de AR por meio de silanização e (ii) por adsorção direta sobre a superfície dos materiais. As rotas de modificação com AR encontram-se ilustradas na Figura 3.2. No caso da incorporação de íons Fe^{3+} , esta se deu por meio de adsorção em meio aquoso contendo diferentes concentrações de Fe^{3+} .

3.1.4.1 Imobilização de AR sobre a superfície dos fotocatalisadores heterogêneos por meio de silanização

A rota de modificação superficial por meio de silanização explorou uma rota comumente aplicada na organofuncionalização de sílicas. Esta aproveita-se da reação de moléculas organoalcóxissilano [neste caso, 3-cloropropiltrietoxissilano (CPTS)] com os grupos silanóis superficiais da sílica.⁵² No entanto, neste trabalho, ao invés de se modificar a superfície de sílica, realizou-se a reação entre CPTS e os grupos titanóis superficiais da titânia. Para isto, o material foi deixado em estufa a vácuo a 105 °C por 1 h para ativação da superfície do material. A um sistema de refluxo sob atmosfera de nitrogênio, 50 mL de N,N-dimetilformamida (DMF) (Sigma-Aldrich, 99,8 %) foram adicionados, ajustando-se a temperatura para ~ 120 °C. Ao DMF contido no balão de reação, acrescentaram-se 120 mg de AR (Dinâmica, 98 %) aguardando-se sua solubilização total, então fez-se a adição de 1,5 mL de trietilamina (Sigma-Aldrich, 99,5 %), deixando-se que a desprotonação do AR ocorresse por 15 min. 0,26 mL de 3-cloropropiltrietoxissilano (CPTS) (Aldrich, 95 %) foi adicionado ao balão de reação a fim de se substituir seus átomos de cloro pela molécula de AR. Esta reação se deu por 2 h, então finalmente 1 g do material MST-60 foi adicionado ao sistema de reação, o qual foi mantido sob agitação por 5 h. O material organofuncionalizado foi então

lavado com acetona e etanol, e armazenado em estufa a 55 °C para remoção dos solventes de lavagem. Esta rota encontra-se representada na Figura 3.2 (a), e os materiais modificados segundo esta, receberam a terminação “-AR” em suas denominações.

Figura 3.2 – Rotas de modificação dos materiais com AR por silanização (a) e por adsorção (b).



Fonte: Autoria própria.

3.1.4.2 Imobilização de AR sobre a superfície dos fotocatalisadores heterogêneos por meio de adsorção

Sensitização da superfície de materiais fotocatalisadores também foi testada pela adsorção direta de AR [rota ilustrada na Figura 3.2 (b)]. A adsorção se deu pela dissolução de 120 mg de AR em 20 mL de etanol (Neon, 95 %) em um béquer, ao qual 1 g de material (MST-60, ST-60) foi suspenso e mantido sob agitação por 24 h. Posteriormente o material foi filtrado e lavado com etanol a fim de se remover moléculas de AR não-adsorvidas. Finalmente o material foi seco em estufa a 55 °C.

Neste caso, os materiais modificados segundo esta rota receberam a terminação “-AR(ads)”.

3.1.4.3 Teste de dessorção de AR dos materiais modificados

Com a finalidade de se descobrir se os métodos de imobilização de AR foram efetivos, uma alíquota de 1 g de cada um dos materiais sintetizados foi lavada com 20 mL de água deionizada por 4 h, sendo a mistura posteriormente centrifugada e filtrada. O sobrenadante obtido de cada mistura foi analisado por meio de espectrofotometria de UV-vis em um espectrofotômetro *Genesys 10uv* da marca *Spectronic Unicam*. Os espectros foram coletados e comparados ao de uma solução de 20 mg L⁻¹ de AR.

3.1.4.4 Complexação de íons Fe³⁺ sobre os fotocatalisadores

Complexação de íons Fe³⁺ sobre a superfície dos materiais se deu agitando-se 1 g dos materiais sintetizados em 100 mL de solução de FeCl₃ (Sigma-Aldrich, 97 %) a concentrações de Fe³⁺ de 34, 430, 688, 860 e 1720 mg L⁻¹ (não houve ajuste de pH, encontrando-se o pH inicial das soluções entre a faixa de 2,8 a 3,1). Os materiais ficaram sob agitação por 24 h, e foram posteriormente centrifugados, lavados com porções de 20 mL de água deionizada e novamente centrifugados. O procedimento foi repetido por algumas vezes até a coloração característica de FeCl₃ deixar de estar aparente na solução de lavagem. Ao final, os materiais foram secos em estufa a 100 °C.

3.2 Caracterização dos materiais

Espectros de infravermelho por transformada de Fourier das amostras foram coletados em modo de reflectância total atenuada (*FTIR-RTA*), em um equipamento *Perkin Elmer Spectrum 100 series spectrometer* à resolução de 4 cm⁻¹. Os difratogramas de raios X foram coletados em um equipamento da marca *Bruker*, modelo *D2 phaser* e a faixa 2θ estudada estava compreendida entre 10 e 100°. O incremento de 2θ foi de 0,051°, e o tempo de contagem a cada passo angular foi de 0.50 s. A faixa completa levou 1781 passos e a voltagem usada foi de 30 kV. Análise de Raman foi realizada em um equipamento da marca *Bruker*, modelo *Senterra*

Microscope a um comprimento de onda 532 nm, utilizando-se uma lente objetiva com magnificação de 50x. Microscopia eletrônica de varredura (*MEV*) e mapeamento por energia dispersiva de raios X (*EDX*) foram obtidos em um equipamento da marca *Zeiss*, modelo *Merlin HR-SEM*, utilizando-se um detector *in-lens*. Isotermas de adsorção de nitrogênio foram coletadas em um equipamento *ASAP 2400 Micromeritics*, e as áreas superficiais dos materiais investigados foram determinadas de acordo com o modelo de BET. Análise de fluorescência de raios X (*FRX*) foi realizada em um equipamento da marca *Bruker*, modelo *S8 Tiger*, e as amostras foram preparadas por meio de sua fusão a 1100 °C a fim de se obter *beads* (pastilhas na forma de tentos), os quais foram então analisados. Análises de ressonância magnética de ^{29}Si (*RMN- ^{29}Si*) foram realizadas em um campo magnético de 9,4 T em um espectrômetro da marca *Varian Unity INOVA*. As amostras foram rotacionadas até 5 kHz em rotores de zircônia de 7 mm sob a condição de ângulo mágico. Os espectros foram obtidos a partir de experimentos de pulso único (polarização direta) usando $\pi/2$, duração de 5.0 μs , atraso de reciclo de 500 s, and coletando-se até 400 sinais. Uma amostra de tetraquis(trimetilsililo)silano foi utilizada como padrão secundário para o deslocamento químico de ^{29}Si (-9,9 ppm com relação ao tetrametilsilano).

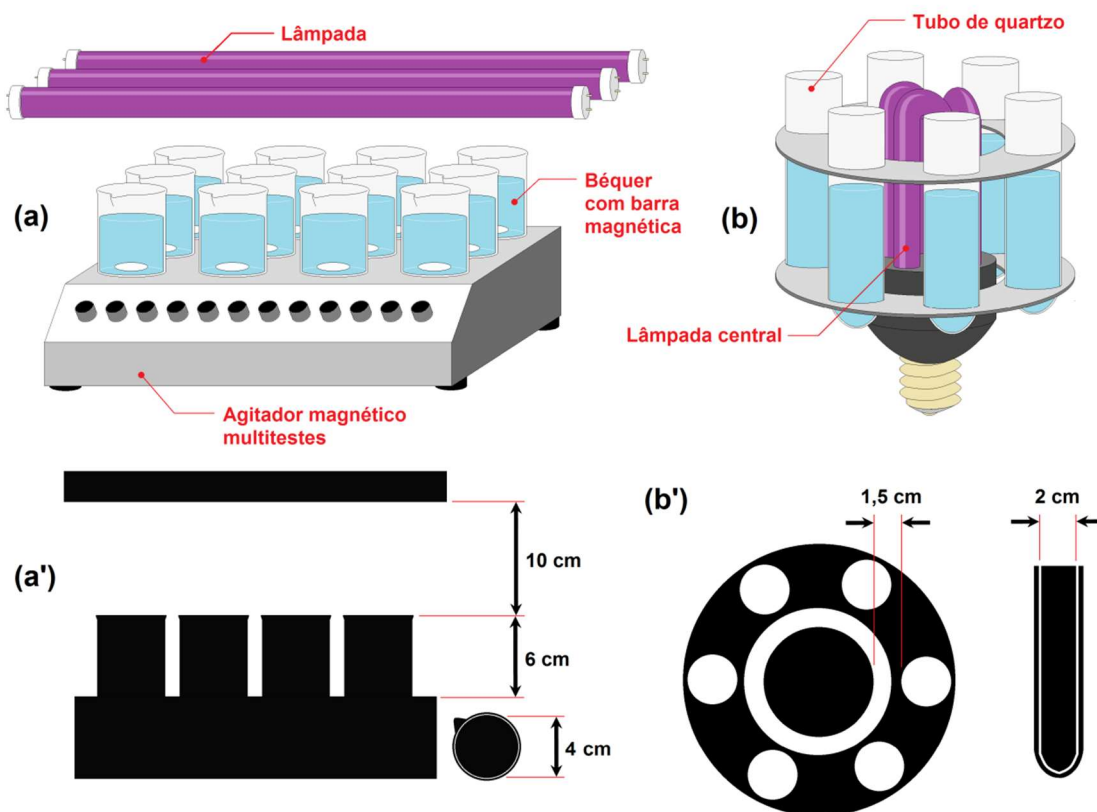
3.3 Experimentos de fotodegradação

3.3.1 Experimentos sobre plataforma de agitação multitestes

A atividade dos materiais híbridos em relação a degradação de compostos orgânicos em água foi avaliada em termos da conversão de 4-CP. Os experimentos foram realizados por meio da agitação individual dos materiais fotocatalisadores em 20,0 mL de uma solução de 4-CP de concentração conhecida. Os experimentos foram realizados em dois regimes, sendo estes no escuro e sob iluminação UV, os quais se deram em uma câmara fechada provida de uma plataforma de agitação magnética para múltiplos testes, conforme ilustrada na Figura 3.3 (a, a'). Embora as partículas tenham sido agitadas pelo uso de barras magnéticas imersas na solução, a rotação de 600 RPM demonstrou ser mais do que suficiente para prevenir a deposição destas sobre a superfície das barras. As fontes de radiação UV consistiram de sete lâmpadas de luz negras *Philips TL-D black lights* de 18 W (emissão mais intensa em $\lambda \sim 375 \text{ nm}$), as quais foram posicionadas sobre os recipientes onde se deram as reações de

fotocatálise. Os parâmetros estudados consistiram de tempo de contato (5 a 300 min), pH ($\sim 3,0$ e $\sim 7,2$), concentração de catalisador ($0,25$ a $10,0 \text{ g L}^{-1}$) e concentração de 4-CP (~ 16 a 31 mg L^{-1}), os quais foram avaliados em modo univariável. Ao final dos períodos pré-estabelecidos para uma determinada condição, alíquotas de 3 mL foram coletadas e transferidas a tubos Falcon de 15 mL, os quais foram submetidos a um campo magnético externo oriundo de ímãs de nióbio por 40 min para retenção das partículas dentro dos tubos. Em seguida, uma subalíquota de 2 mL do sobrenadante foi cuidadosamente coletada e transferida para uma cubeta de quartzo para se determinar a concentração de 4-CP em um espectrômetro de UV (*Thermo Scientific Evolution 600 UV-Vis*) no comprimento de onda de 225 nm. Anteriormente aos experimentos de degradação, as soluções de 4-CP tiveram ar sintético borbulhado por estas durante 1 h para que estas pudessem ser saturadas com ar.

Figura 3.3 – Sistema multitestes utilizado para se avaliar a performance dos materiais fotocatalisadores (a) indicando algumas dimensões importantes (a'), e sistema de tubos de quartzo utilizado para os estudos de sensibilização (b) também com algumas dimensões indicadas (b').



Fonte: Autoria própria.

A fim de se comparar a eficiência dos híbridos sintetizados com a de fotocatalisadores comerciais bem-conhecidos, as taxas iniciais de degradação de Hombikat 100 UV

(*Hombikat*) (100 % anatase) e Aeroxide® TiO₂ P25 (*P25*) (~ 25 % rutilo e ~ 75 % anatase) também foram determinadas, e tais materiais não-magnéticos foram filtrados em anéis-filtros (*Spartan 30/0.2 RC* adquiridos da companhia *GE Healthcare*). Neste caso, os experimentos foram realizados a temperatura de 20 °C.

3.3.2 Experimentos em tubos de quartzo

A fim de se aprimorar a dispersão das partículas durante os testes fotocatalíticos, utilizou-se também um arranjo de tubos de quartzo ao redor de uma lâmpada de luz negra (Foxlux, 27 W) [ou de luz visível (Ourolux, 25 W)], conforme ilustrado na Figura 3.3 (b, b'). O sistema era provido de capilares de PTFE, os quais borbulhavam ar continuamente pelo sistema durante todo o experimento fotocatalítico a partir do fundo dos tubos de quartzo. Neste sistema, os experimentos foram realizados da seguinte maneira: 20,0 mL de solução de 4-CP (~ 20 mg L⁻¹) foram adicionadas aos tubos e tiveram ar borbulhado por 1 h anteriormente à adição dos materiais fotocatalisadores. Então massas de 15,0 mg foram adicionadas aos tubos de quartzo onde permaneceram sob agitação por borbulhamento sem incidência de iluminação UV por 15 min para haver desaglomeração dos materiais. Após as lâmpadas de luz negra serem ligadas, alíquotas das amostras foram coletadas em diferentes tempos (0 a 40 min) para separação do sobrenadante e análise em UHPLC (modelo *UltiMate 3000 UHPLC⁺ focused*, fabricado por Thermo/Dionex, provido de detector de arranjo de diodos). Materiais magnéticos foram retidos com o auxílio de ímãs de nióbio, aplicando-se um campo magnético ao exterior dos tubos Falcon de 15 mL que continham as alíquotas. Por sua vez, materiais não-magnéticos foram filtrados por filtros de seringas com membranas de poros de 0,2 µm de abertura. (UNIFLO, Puradisc 25 PTFE).

Os cromatogramas foram coletados com 12 min de corrida, utilizando-se metanol (TEDIA, > 99,9 %) e solução de ácido acético 0,1 % como fases móveis. Inicialmente, a concentração de metanol era de 70 %, sendo gradativamente reduzida a 0 % ao tempo de 8 min; então a concentração deste componente foi aumentada novamente a 70 % até o tempo de 10 min, permanecendo constante até o final da corrida a um fluxo contínuo de 0,2 mL min⁻¹. Foram realizadas injeções de 20 µL das amostras, as

quais foram analisadas nos comprimentos de onda de 225, 235, 254 e 280 nm. A coluna utilizada era da marca *Luna*, de especificações 2,5 μ , C18(2) HST 50 x 2,0 mm.

Especificamente no caso dos testes de atividade fotocatalítica discutidos no item 4.2.1, foram coletadas amostras após estas permanecerem 60 min no escuro. Após o acendimento das lâmpadas, foram coletadas amostras aos tempos de 0 e 180 min sob incidência de luz UV, as quais tiveram alíquotas de 2 mL coletadas e separadas dos materiais (centrifugação e filtração/separação magnética) anteriormente à análise em espectrofotômetro de UV-vis (modelo *Genesys 10uv*, fabricado por *Spectronic Unicam*).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos materiais

4.1.1 Análises de difração de raios X (DRX) e espectroscopia Raman

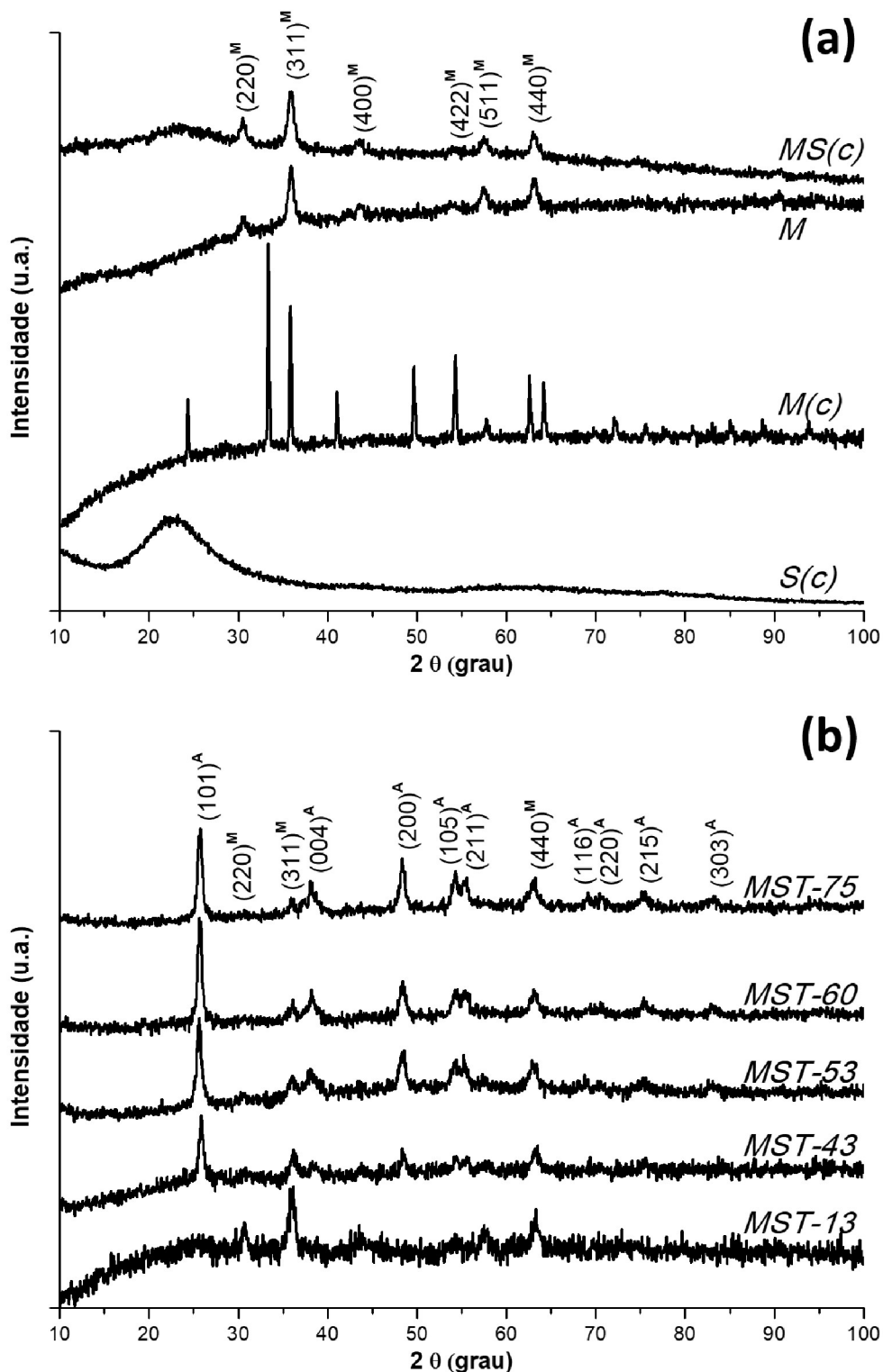
A fim de se investigar a presença de TiO_2 nos materiais sintetizados, bem como sua fase cristalina, uma análise de DRX foi realizada e os difratogramas podem ser encontrados na Figura 4.1. A partir dos difratogramas de M [Figura 4.1 (a)], observam-se alguns picos característicos reportados para magnetita, cujas orientações cristalinas foram indicadas no topo desta figura,⁵³ e estão assinaladas com M . Ao se comparar o difratograma de magnetita com o de magnetita calcinada [M(c)], pode-se notar que a calcinação deste componente isolado foi acompanhada de uma transição de fase de magnetita para hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ⁵⁴, o que provavelmente foi causado pela oxidação de M durante a etapa de calcinação. Também nota-se que os picos de magnetita aparecem mais largos, enquanto os de hematita são mais estreitos e melhor definidos, indicando que os cristalitos de magnetita são menores que aqueles da hematita.

Neste momento questiona-se se magnetita é realmente a fase encontrada para os núcleos dos materiais híbridos, uma vez que o híbrido de magnetita e sílica [MS(c)] foi calcinado anteriormente à deposição de titânia. Também é importante ressaltar que a transformação de magnetita à hematita é altamente indesejada para os materiais híbridos, pois a hematita não apresenta magnetização suficiente, podendo por sua vez tornar o processo de extração magnética impraticável. No entanto, a camada de sílica sobre os núcleos de magnetita inibiram que esta se convertesse a hematita durante a calcinação, indicando assim um recobrimento eficiente das partículas de magnetita. Isto pode ser explicado pela obstrução do acesso de oxigênio molecular para se oxidar as partículas de magnetita à temperatura de calcinação, preservando assim a estrutura cristalina da magnetita nos núcleos do material híbrido.

A partir do padrão de difração da sílica [S(c), na Figura 4.1 (a)], pode-se observar que, como esperado, esta consiste de um material não-cristalino, o que é demonstrado por um halo largo entre 15 e 30°, e que ambas as características de magnetita e sílica

podem ser encontradas no difratograma do material MS(c), uma vez que estes são seus principais constituintes.

Figura 4.1 – Análise de DRX para os materiais precursores individuais (a), e para os materiais híbridos recobertos com titânia (b). Os picos de difração de magnetita encontram-se designados pelo sobrescrito ^M, enquanto os de anatase pelo sobrescrito ^A.



Fonte: Autoria própria.

Ao se verificar os difratogramas dos materiais recobertos com titânia [Figura 4.1 (b)], percebe-se que, para todos os materiais com exceção do MST-13, picos característicos de fase anatase puderam ser observados⁵⁵ (orientações cristalinas também podem ser encontradas no topo desta figura, contendo o sobrescrito ^A). Além disto, o difratograma do material MST-13 apresentou uma semelhança muito maior com o do material M, em contraste àqueles dos materiais recobertos com titânia. Isto indica que, provavelmente, a quantidade de titânia depositada neste material ainda foi insuficiente para dar origem a cristallitos de titânia (será discutido adiante no item 4.1.2 que TiO₂ também foi detectado para MST-13 por meio de FRX). Ainda com relação a análise de DRX, todos os demais materiais recobertos com titânia (do MST-43 ao MST-75) apresentaram poucas características em comum com os difratogramas de ambas (sílica e magnetita), a não ser os picos de difração mais intensos de magnetita (311)^M e (440)^M observados na Figura 4.1 (b). Tal atenuação de seus padrões de difração podem estar relacionados a um recobrimento efetivo da superfície destas partículas, inibindo e atenuando assim a obtenção dos padrões de difração dos constituintes internos dos materiais híbridos.

Os padrões de difração dos materiais MT-60 e ST-60 também foram coletados e picos de titânia puderam ser observados apenas para o material ST-60, enquanto apenas padrões de difração de magnetita foram constatados para o material MT-60 (verificar Figura A1 do ANEXO). Isto implica que a deposição direta de titânia sobre partículas de magnetita não foi efetiva, conforme a rota de recobrimento aqui proposta.

A Tabela 4.1 apresenta os tamanhos de cristallitos calculados de acordo com a equação de Scherrer (Equação 4.1)⁵⁶ para os componentes isolados e híbridos. A partir destes dados pôde-se reforçar a observação sobre o maior tamanho dos cristallitos de hematita [M(c)] perante a magnetita não-calcinada (M), cujos tamanhos renderam $39,1 \pm 4,0$ e $13,7 \pm 0,9$ nm, respectivamente. Também é possível observar a partir desta tabela que os cristallitos de magnetita para os diferentes materiais encontraram-se na faixa entre 10,5 e 17,1 nm, o que pôde ser correlacionado com as análises de microscopia eletrônica de varredura, conforme será discutido no item 4.1.3. Adicionalmente, os tamanhos de cristallito da fase anatase dos materiais híbridos apresentaram boa correlação entre si, indicando que a diferença

composicional entre os materiais não ocasionou alteração significativa nos tamanhos de cristalito para cada composição.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta_{1/2} \cos \theta} \quad (4.1)$$

D : tamanho médio dos cristalitos (Å);

K : constante de Scherrer (~ 0.94);

λ : comprimento de onda do raio-X utilizado para difração (Å) (1.5406 Å);

$\beta_{1/2}$: largura total de meia altura do pico de difração (rad);

θ : ângulo de Bragg associado ao pico de difração (rad).

Tabela 4.1 – Tamanho dos cristalitos estimados pela equação de Scherrer.

Material / fase cristalina	Tamanho de cristalito (nm)
M(c) / hematita	39,1 ± 4,0*
M / magnetita	13,7 ± 0,9
MS(c) / magnetita	11,8 ± 4,0
MST-75 / magnetita	13,5**
MST-60 / magnetita	10,5
MST-53 / magnetita	12,2
MST-43 / magnetita	12,6
MST-13 / magnetita	17,1
MST-75 / anatase	15,2 ± 1,4
MST-60 / anatase	15,7 ± 2,0
MST-53 / anatase	13,7 ± 1,7
MST-43 / anatase	16,8 ± 1,8

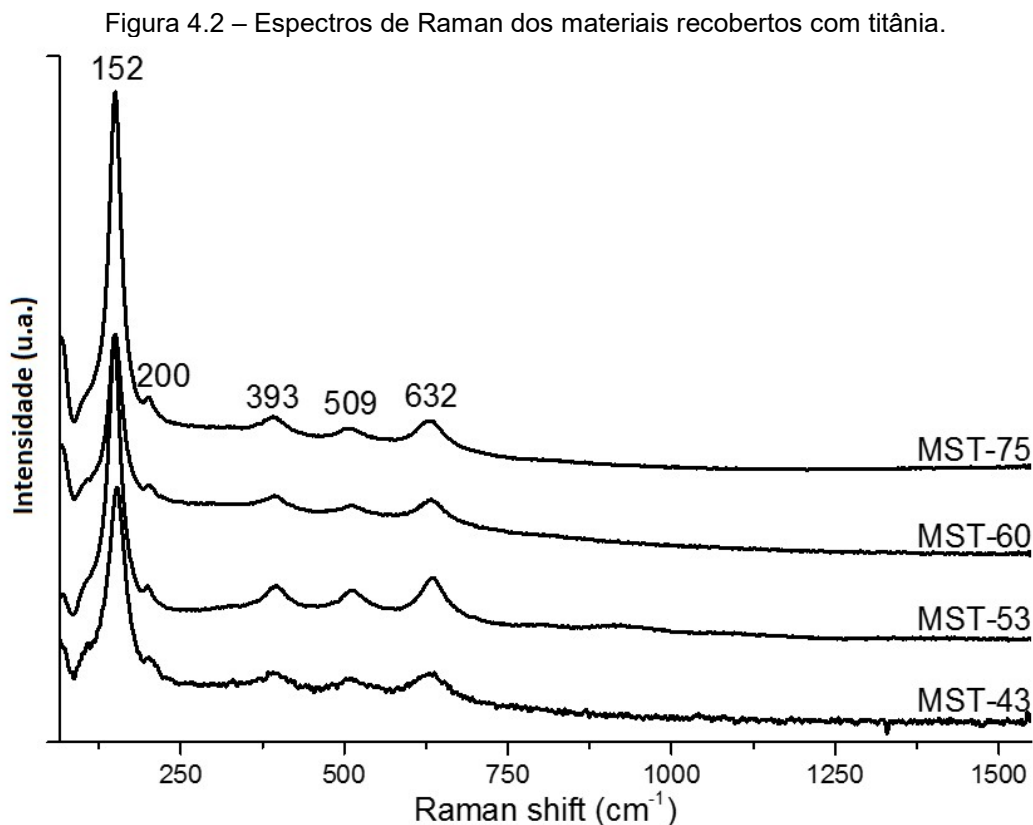
* Os desvios foram determinados com base na medida da largura de meia altura dos três picos mais intensos de cada difratograma.

** Os desvios para a fase magnetita dos híbridos contendo titânia não puderam ser calculados, pois apenas um dos picos relacionados a esta fase apresentava definição suficiente para determinação do tamanho de cristalito.

Fonte: Autoria própria.

A espectroscopia Raman forneceu resultados análogos àqueles vistos para a análise de DRX. Neste caso, foi observada o surgimento da fase hematita (um padrão para hematita pode ser encontrado em ⁵⁷) para o material M(c) e a não-detecção de anatase

para o material MST-13 (resultados encontrados na Figura A2 do ANEXO). A espectroscopia Raman também possibilitou confirmar a presença de anatase para os demais materiais recobertos com titânia, e os espectros coletados podem ser vistos na Figura 4.2.

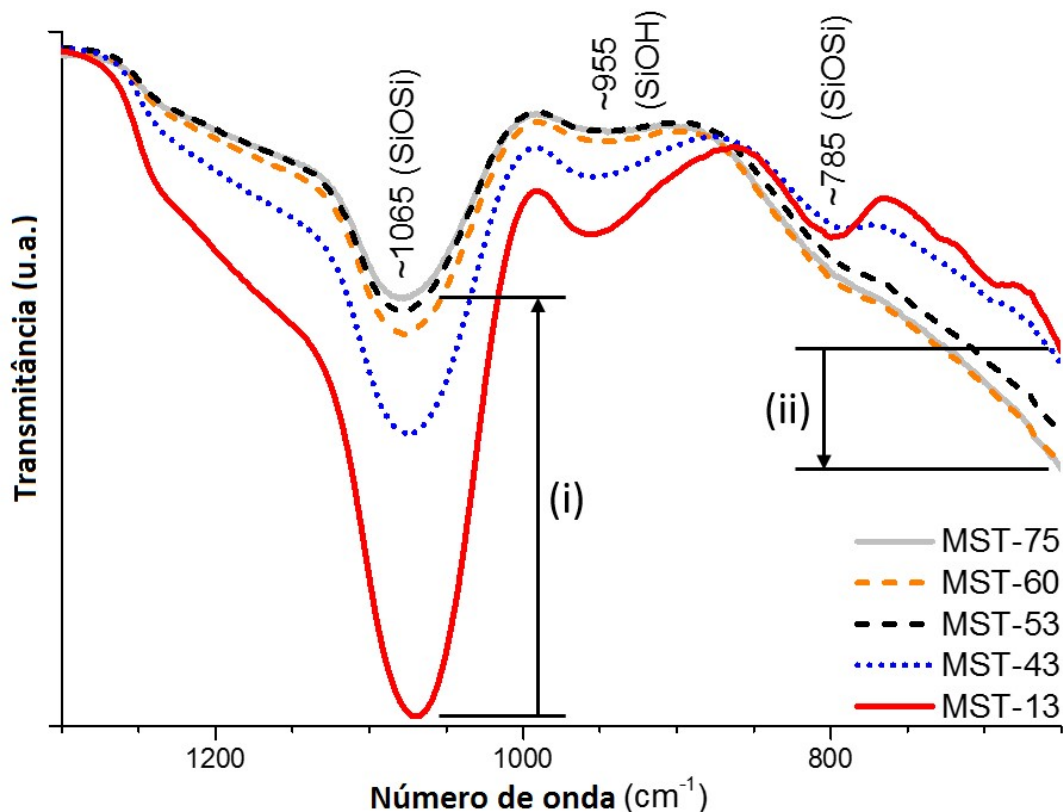


Fonte: Autoria própria.

4.1.2 Análises de FTIR-RTA e FRX

Os espectros de infravermelho coletados para os materiais recobertos com titânia encontram-se na Figura 4.3. Como todos os materiais apresentaram espectros muito parecidos entre si (Figura A3 do ANEXO), apenas a faixa espectral com as diferenças mais notáveis está representada na Figura 4.3. (É importante mencionar que todos os espectros foram graficados sem qualquer ajuste em altura e intensidade, e que todas as amostras analisadas pela técnica FTIR-RTA foram submetidas à mesma pressão enquanto na sonda óptica do equipamento.)

Figura 4.3 – Espectros de transmissão de infravermelho dos materiais híbridos, juntamente com as atribuições dos grupos vibracionais.



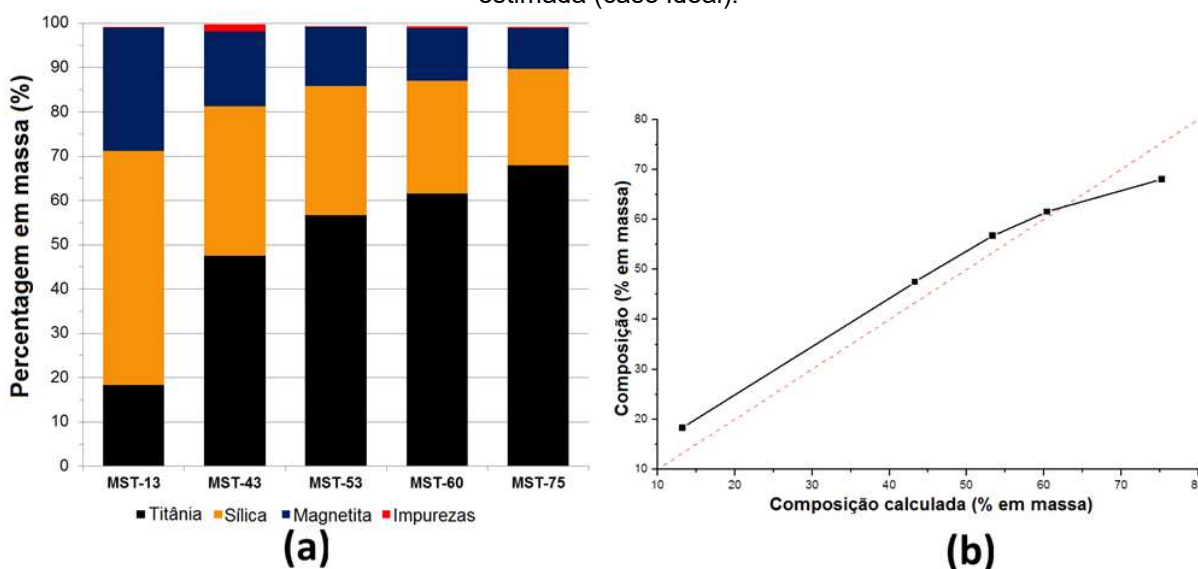
Fonte: Autoria própria.

Como pode ser observado, as bandas mais notáveis nesta região foram atribuídas aos modos vibracionais dos grupos da sílica e, de acordo com a literatura⁵⁸, a fase anatase do TiO_2 tem apenas uma banda de posição altamente variável em torno de 650 cm^{-1} , no limite espectral de menor energia exibido nesta figura. Apesar dos espectros aparentemente fornecerem a mesma informação, uma alteração notável pode ser observada a partir de suas respectivas intensidades. Com base na seta indicada como (i), nota-se que o aumento da composição de titânia a partir do material MST-13 ao material MST-75 foi seguida por um decaimento da intensidade da banda de transmitância mais intensa de sílica em 1065 cm^{-1} (de vibrações de estiramento assimétricas de grupos Si-O-Si), também evidenciado para a banda em 955 cm^{-1} (para vibração de estiramento e dobramento assimétricos de grupos Si-OH). Em contrapartida, pode-se verificar a partir da seta (ii) que tal aumento da composição de titânia foi acompanhado por um aumento da intensidade no extremo espectral da figura (estabelecido pela faixa espectral disponível para o equipamento utilizado). Ainda, tanto a redução de intensidade da banda em 1065 cm^{-1} como o aumento da

intensidade na extremidade espectral em 650 cm^{-1} não foram lineares, mas tenderam a um limite, apresentando os materiais MST-53, MST-60 e MST-75 aproximadamente as mesmas intensidades de transmitância nas referidas regiões espectrais.

Observando-se tal comportamento espectral, é possível supor que o que está ocorrendo aos materiais híbridos é que, conforme mais titânia é depositada sobre a superfície da sílica, a radiação infravermelha incidente passa a interagir menos efetivamente com a camada de sílica interna, tendo sua absorção gradualmente atenuada por este constituinte. Por outro lado, o aumento na intensidade observada na extremidade dos espectros dos materiais pode ser explicado pela existência da banda mais intensa da anatase em aproximadamente 650 cm^{-1} , como já mencionada. Portanto, quanto mais titânia é depositada sobre os materiais híbridos, maior é a atenuação dos modos vibracionais de sílica enquanto o comportamento oposto também pode ser observado para o componente de titânia. Além do mais, a não-linearidade notada para tal fenômeno fornece evidências de que a etapa reacional de recobrimento aplicada às partículas é restringida por um limite de deposição, a partir do qual a superfície destas atingiria uma saturação de deposição, e daí o precursor de titânia não poderia mais ser depositado sobre a superfície destes materiais por meio da rota proposta.

Figura 4.4 – Composição química dos materiais híbridos (a) e a relação entre a composição de titânia medida e a composição calculada (b). A linha vermelha tracejada indica a curva de composição estimada (caso ideal).



Fonte: Autoria própria.

Tabela 4.2 – Composição química dos materiais híbridos de titânia com relação a seus constituintes majoritários (em percentagem de massa).

Material	Magnetita (%)	Sílica (%)	Titânia (%)
MST-13	27,8	52,9	18,3
MST-43	16,9	33,8	47,5
MST-53	13,2	29,2	56,7
MST-60	11,8	25,6	61,5
MST-75	9,13	21,7	68

Fonte: Autoria própria.

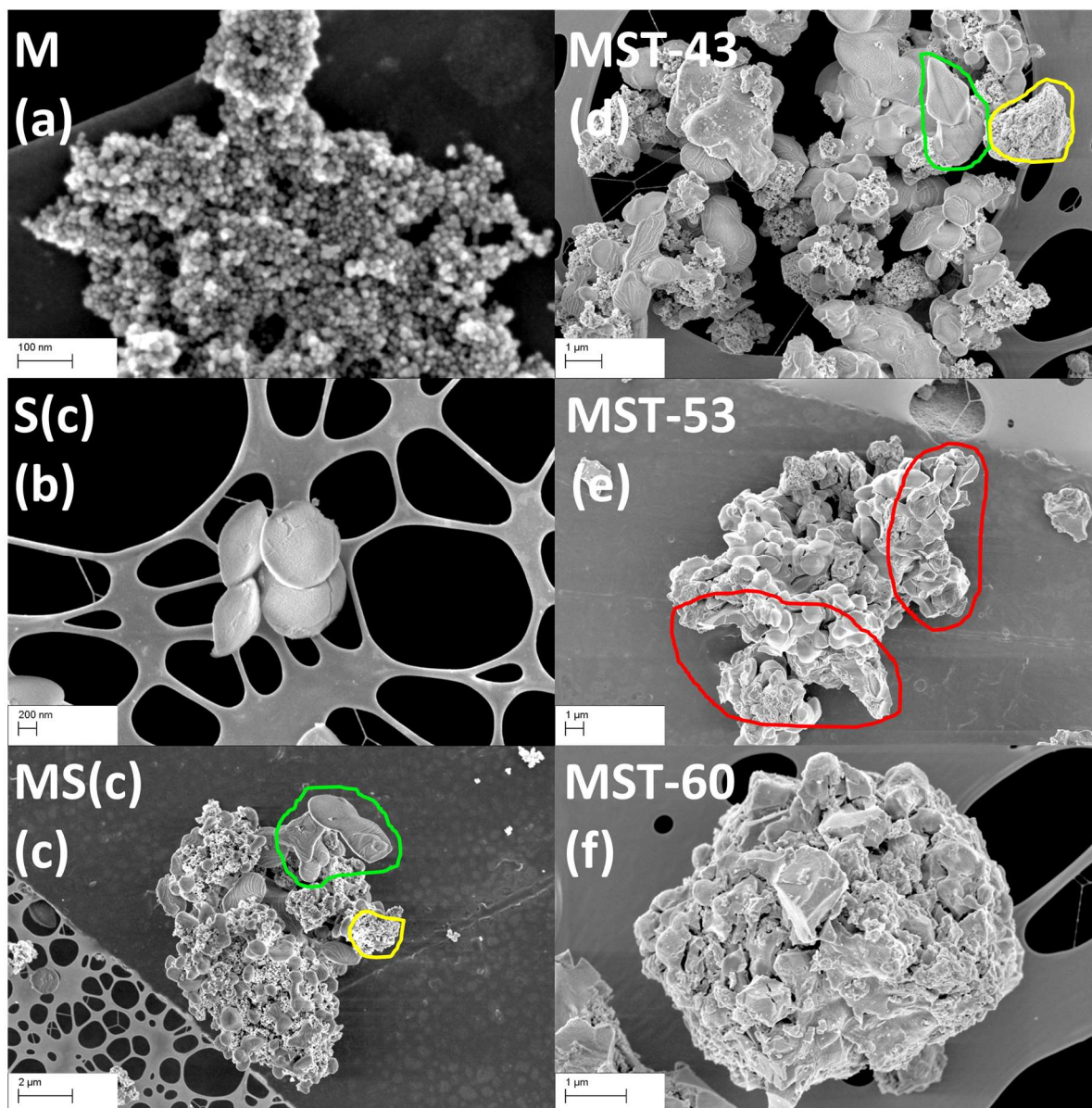
Com relação à análise de Fluorescência de Raios X (FRX), esta permitiu obter a composição para os materiais sintetizados, tal como ilustrado na Figura 4.4 (a) e expressa na Tabela 4.2, e não surpreendentemente indica magnetita, sílica e titânia como principais constituintes dos híbridos. Pode-se notar ao observar a Figura 4.4 (a) e a Tabela 4.2 que o aumento da quantidade de IPT levou ao aumento da quantidade de titânia, e que a relação sílica:magnetita foi de cerca de 2:1 em todos os casos. Isso se deve ao fato de que todos os materiais recobertos com titânia foram derivados do mesmo material precursor [MS(c)]. Na Figura 4.4 (b), por sua vez, há uma relação entre a composição de titânia determinada por FRX e a composição calculada com base na quantidade de precursor usado em cada síntese, e é possível observar que houve uma boa correlação para a rota de recobrimento utilizada. Ainda, esta técnica aponta para um limite de deposição de titânia, como já discutido com base nos espectros de infravermelho dos materiais híbridos, uma vez que os materiais com composições maiores de titânia levaram a quantidades superestimadas de titânia, e então se observa que a incorporação da titânia no material não foi linear, indicando um limite de deposição, ou saturação, da superfície.

4.1.3 Análises de MEV e EDX

A partir das imagens obtidas por MEV, a Figura 4.5 foi elaborada. Tal figura tem como finalidade desvendar tanto a textura superficial dos materiais precursores sem recobrimento de titânia [Figura 4.5 (a-c)], como também dos materiais recobertos com titânia MST-43, MST-53 e MST-60 [Figura 4.5 (d-f)]. Ainda, a partir das imagens de MEV foi possível observar que, como regra geral, os materiais eram constituídos de

aglomerados de tamanhos e formas variadas, sendo a distribuição de tamanho de tais aglomerados encontrada na Figura A4 do ANEXO.

Figura 4.5 – Imagens de MEV de alta resolução dos materiais precursores (a-c) e dos materiais recobertos com titânia MST-43, MST-53 e MST-60 (d-f) mostrando suas respectivas texturas.



Fonte: Autoria própria.

Como pode-se verificar para o material M [Figura 4.5 (a)], suas partículas são constituídas de várias partículas menores e esféricas com cerca de 10 nm de diâmetro, o que atribui à superfície deste material uma textura altamente rugosa e granular. A dimensão dos grânulos esféricos corresponde aproximadamente ao tamanho de cristalito (conforme disposto na Tabela 4.1) determinado pelos dados de

DRX e pela equação de Scherrer, indicando que cada grânulo observado na textura do material M possivelmente corresponde a um cristalito de magnetita.

Também é razoável supor, julgando por esta imagem, que os aglomerados do material M são altamente porosos devido à possível presença de interstícios entre seus cristalitos. Ainda, a rugosidade apresentada é um aspecto superficial atrativo para a deposição de camadas subsequentes, pois permite assim uma maior adesão às camadas mais externas.

Ao observar a imagem do material S(c), [Figura 4.5 (b)], nota-se que a sílica apresenta uma textura superficial muito mais suave e lisa que a da magnetita, com tendência a formar estruturas com formatos globulares. Também pode-se encontrar muitas falhas e sulcos em sua superfície.

Finalmente, ao se analisar o material MS(c) [Figura 4.5 (c)], observa-se que tanto as características da magnetita (marcada em amarelo) como a da sílica (marcada em verde) coexistem e coalescem neste material, e que a sílica aparentemente não recobre todo o núcleo de magnetita, mas deu origem a incrustações sobre a superfície desta. Ainda, a forma globular da sílica é agora encontrada distorcida sobre a superfície de magnetita, o que implica que tal superfície pode ter atuado como um nucleador para o crescimento de sílica, assim consistindo de uma superfície favorável para a deposição de sílica.

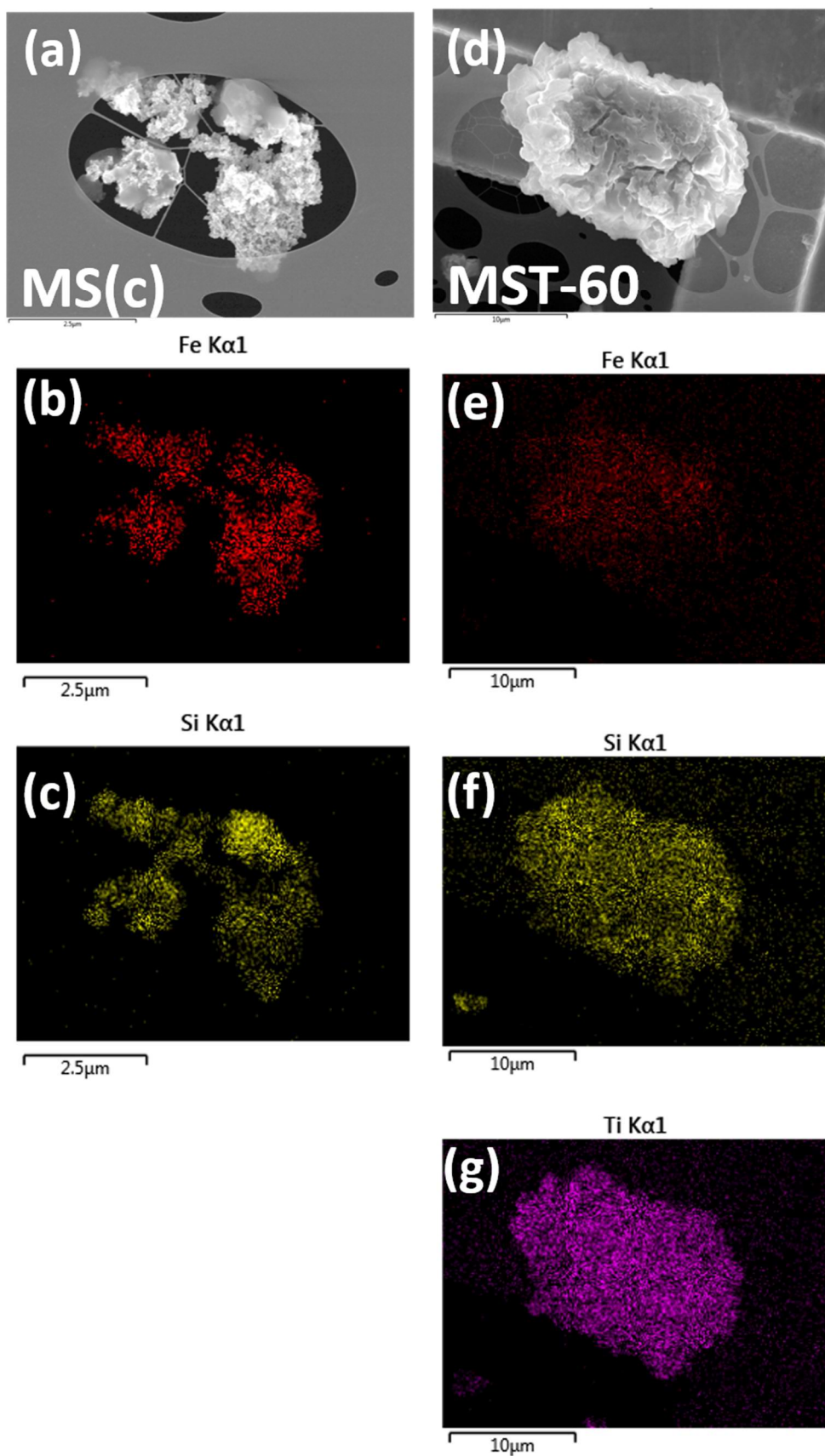
Uma vez que a sílica virtualmente não recobriu a superfície de magnetita, o recobrimento não poderia ter contribuído para a manutenção da fase de magnetita durante a calcinação (como discutido no item 4.1.1), no entanto, isto pode indicar duas possibilidades: (1) tanto a evolução de gases oriunda da decomposição do surfactante durante a calcinação pode ter prevenido o acesso de oxigênio molecular aos núcleos de magnetita, assim prevenindo sua oxidação, como (2) a deposição de sílica, além da formação de incrustações sobre a superfície de magnetita, também levou à formação de uma camada muito fina de sílica sobre as demais regiões superficiais, a qual não pôde ser identificada por meio da microscopia, pois intimamente recobre os núcleos de magnetita como também reproduz fielmente sua textura.

Agora, com relação aos materiais recobertos com titânia [Figura 4.5 (d-f)], para o caso do material MST-43 [Figura 4.5 (d)], vê-se que sua textura basicamente forneceu as mesmas características descritas para o material MS(c) (novamente tendo a textura de sílica marcada em verde e a de magnetita em amarelo), o que implica que a quantidade de titânia para esta composição não foi suficiente para originar uma textura característica e ser visualizada neste material. Ao se verificar o material MST-53 [Figura 4.5 (e)], observa-se o surgimento de uma nova textura não descrita anteriormente (marcada em vermelho), a qual é constituída por planos (facetadas) com arestas e ângulos definidos, tendo sido atribuída à titânia. Quando se analisa o material MST-60 [Figura 4.5 (f)], é possível notar uma partícula que é inteiramente recoberta pela textura de titânia e repleta de falhas superficiais. Em suma, as imagens apresentadas indicaram que, à medida que a composição de titânia é aumentada a partir do material MST-43 ao MST-60, um crescimento de cristalitos de titânia pode ser observado.

A fim de coletar mais informações sobre a composição química da superfície dos materiais híbridos, estes foram submetidos a um mapeamento através da técnica de EDX, o que basicamente indicou resultados análogos para a distribuição de Fe, Si, e Ti para todos os materiais MST-#. Além disto, estes três componentes principais estavam presentes em todas as partículas individuais observadas a partir de uma vista ampla (Figura A5 do ANEXO), o que indica uma distribuição ubíqua de todos os elementos sobre todas as partículas dos materiais, independentemente da composição de titânia.

Como um exemplo representativo desta análise, a Figura 4.6 foi elaborada com o mapeamento de EDX dos materiais MS(c) e MST-60, juntamente com as respectivas imagens de MEV das regiões utilizadas para coletar os mapas de EDX. Para a imagem de MEV do material MS(c) [Figura 4.6 (a)], observa-se tanto a textura rugosa da magnetita, como a textura mais lisa da sílica. Ao se comparar estas regiões com diferentes texturas com as distribuições de Fe [Figura 4.6 (b)] e Si [Figura 4.6 (c)], nota-se que as regiões em que encontram-se incrustações de sílica, o sinal de Si coletado é muito mais intenso, enquanto que para esta mesma região, Fe aparece muito mais tênue. Esta observação é devida ao efeito de blindagem contra os raios X ocasionado pelas incrustações de sílica sobre a magnetita.

Figura 4.6 – Análise de EDX do material MS(c) (b, c) e do MST-60 (e-g) mostrando sua distribuição elemental. Imagens de MEV de alta resolução dos respectivos mapeamentos também podem ser encontradas para comparação (a, d).



Fonte: Autoria própria.

Ainda, apesar do sinal de sílica também aparecer bem-distribuído sobre a textura de magnetita na Figura 4.6 (b) [o que suportaria a presença de uma camada muito fina de sílica nestas regiões, como hipotetizado no caso (2) deste mesmo item] esta análise não é conclusiva para se garantir tal afirmação, pois as análises de EDX possuem tipicamente resoluções espaciais de $1\ \mu\text{m}^3$.⁵⁹

Analisando-se o mapa de EDX do material MST-60, pode-se verificar a presença de sílica e titânia em uma partícula deste material [Figura 4.6 (e, f)]. O sinal intenso de Ti [Figura 4.6 (g)] reforça que a nova textura observada realmente pertence à titânia. Mais notável, no entanto, é que a deposição de titânia sobre a superfície desta partícula levou a uma drástica atenuação do sinal de Fe (levando-se em consideração que todos estes mapas elementares do MST-60 foram coletados sob a exata e mesma exposição aos raios X), e aponta, portanto, para um recobrimento eficiente de titânia.

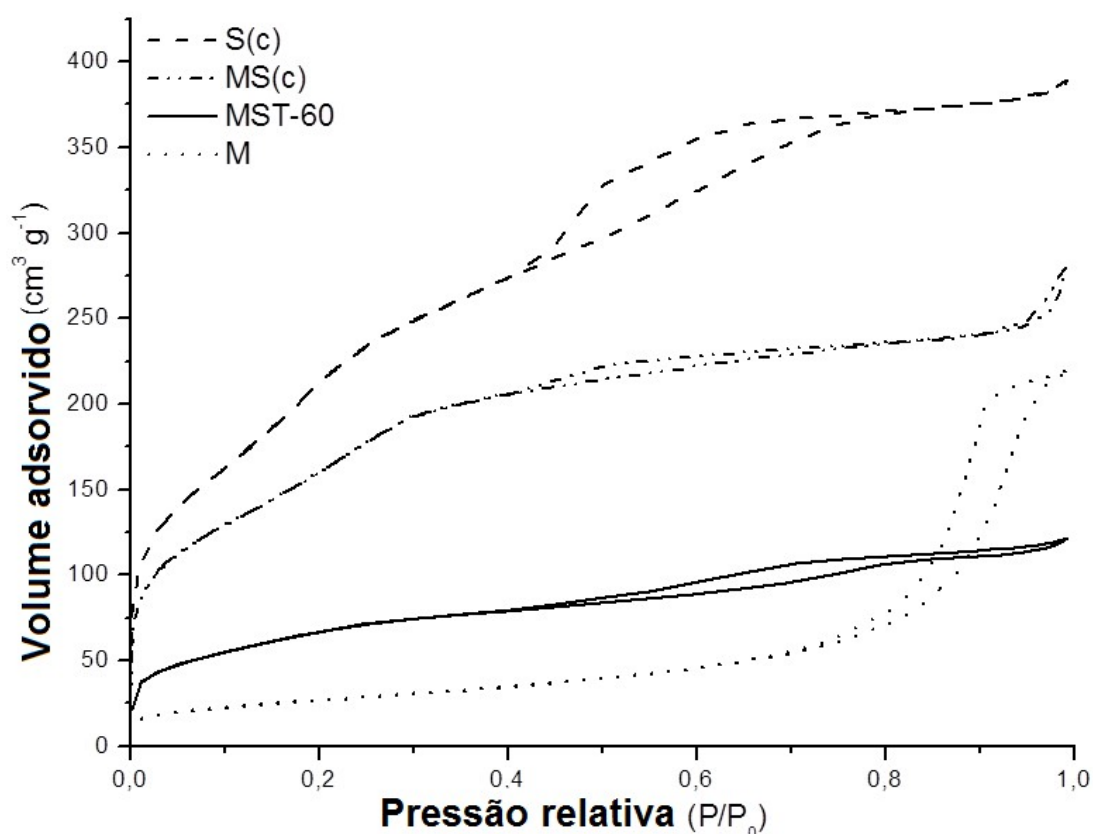
4.1.4 Medidas de área superficial

Medidas de área superficial foram realizadas para se obter informações sobre suas superfícies bem como sobre algumas transformações que ocorreram durante as etapas de recobrimento. As isotermas obtidas dos materiais M, S(c), MS(c) e MST-60 podem ser encontradas na Figura 4.7. Vê-se por meio de tal figura que os materiais S(c), MS(c) e MST-60 apresentaram isotermas com elevadas inclinações na região de $P/P_0 \sim 0$, o que é uma evidência da existência de microporos (cujos diâmetros são menores que 2 nm), em contraste com M, em que a inclinação é muito pequena, e portanto pode-se concluir que a microporosidade vista para os materiais a base de sílica provém da sílica.

Outra constatação sobre as isotermas é que todas são isotermas de adsorção do tipo IV com presença de histerese, o que é tipicamente atribuído a materiais mesoporosos cujos diâmetros encontram-se na faixa de 2 a 50 nm. Isto não é inesperado para os materiais S(c) e MS(c), dado que a rota sintética de sílica empregada fez uso de *template* orgânico para se obter sílica do tipo MCM-41. Entretanto é importante ressaltar que apesar de o material MST-60 ter sido submetido a uma etapa de recobrimento de titânia, este recobrimento não foi suficiente para bloquear completamente o acesso de nitrogênio aos poros de sílica, uma vez que

mesoporosidade também pode ser verificada para este material. Supõe-se que tanto pode haver regiões do material MST-60 em que os poros de sílica estão expostos à adsorção de nitrogênio, como também moléculas de nitrogênio possam estar se difundindo através das falhas (vistas como característica da textura da titânia), assim atingindo a fase de sílica recoberta.

Figura 4.7 – Isotermas de adsorção de nitrogênio para os materiais precursores S(c) e M, para o material híbrido MS(c), e para o material MST-60.



Fonte: Autoria própria.

Além disto, esta análise permitiu determinar as respectivas áreas superficiais dos materiais, as quais podem ser encontradas na Tabela 4.3. Julgando pelos valores vistos nesta tabela, vê-se para o material MS(c) que a incorporação de sílica de elevada área superficial à magnetita de baixa área superficial não-supreendentemente forneceu um valor de área superficial intermediário entre aqueles de cada componente isolado. Possivelmente, se o recobrimento de sílica tivesse dado origem a uma camada homogeneamente distribuída sobre os aglomerados de magnetita (ao invés da formação de incrustações), a contribuição deste componente teria, talvez, levado

o material MS(c) a atingir áreas superficiais específicas tão grandes quanto aquela de S(c). Finalmente, também percebe-se da Tabela 4.3 que o recobrimento de titania para o material MST-60 causou um decaimento da área superficial [em comparação ao material MS(c)], e isto pode ser explicado pela obstrução parcial dos poros da sílica pela deposição da camada de titânia.

Tabela 4.3 – Medidas de área superficial obtidas para os materiais individuais e híbridos.

Material	Área superficial (BET) (m ² g ⁻¹)
M	97,50 (± 0,10)
S(c)	811 (± 21)
MS(c)	589,1 (± 6,7)
MST-60	247,8(± 1,2)

Fonte: Autoria própria.

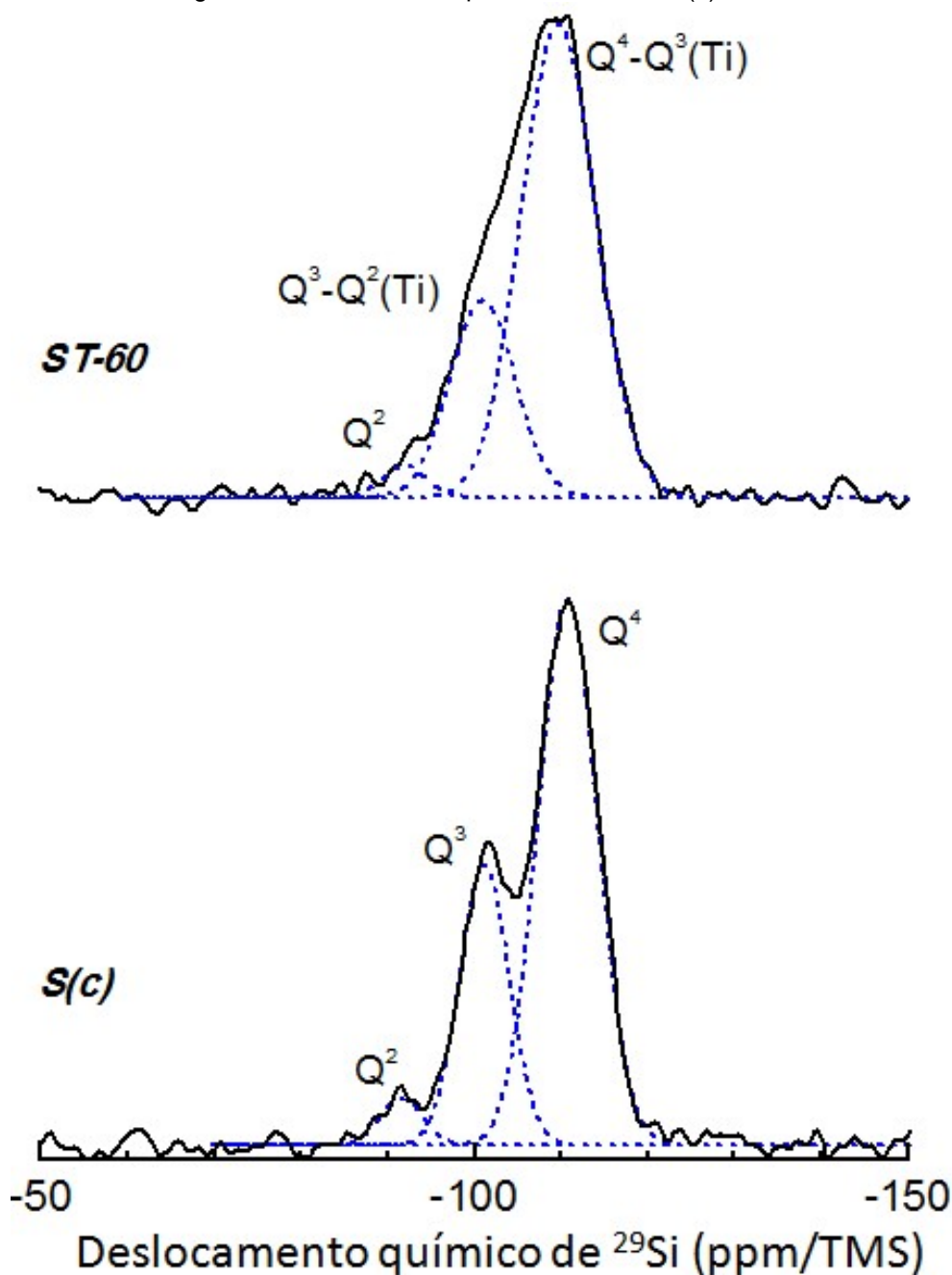
4.1.5 Análise de RMN-²⁹Si

A Figura 4.8 abaixo mostra os espectros de RMN de ²⁹Si para as amostras de sílica mesoporosa [S(c)] e o material ST-60. O espectro da sílica mesoporosa mostra três ressonâncias correspondentes a grupos tetraédricos silicato de tipo Q⁴, Q³ e Q². Um ajuste de mínimos quadrados de três funções gaussianas, mostradas em linhas tracejadas na figura, permite calcular as intensidades integradas destas ressonâncias, que são diretamente proporcionais às populações das três espécies tetraédricas. A Tabela 4.4 mostra os parâmetros obtidos: desvio químico isotrópico médio δ_{cs} , largura total a meia altura (FWHM) e a população percentual.

Para o caso do material ST-60, o espectro mostra três ressonâncias parcialmente resolvidas, que podem ser atribuídas às mesmas espécies de tetraedros. As ressonâncias mantêm as mesmas posições que as de S(c), mas têm incrementos substanciais na largura. Em ambas as amostras, a largura de cada ressonância está determinada pela dispersão de valores de desvio químico isotrópico, que resulta da distribuição de ambientes químicos e/ou estruturais ao redor de cada espécie Qⁿ, com variações de distâncias interatômicas e/ou ângulos de ligação. No caso da amostra

ST-60, a presença de Ti, estabelecendo ligações com oxigênios não-ligantes (ONLs) dos grupos Q^n , causa desvios na ressonância do núcleo de ^{29}Si desses tetraedros, determinando os alargamentos observados nas linhas espectrais. Como consequência destas alterações sobre o espectro de ^{29}Si após a incorporação de titânia à sílica, tem-se forte evidência da interação química entre a sílica e a titânia após o processo de recobrimento descrito no item 3.1.3, e de que estas não se encontram separadas nos materiais híbridos sintetizados.

Figura 4.8 – RMN de ^{29}Si para os materiais S(c) e ST-60.



Fonte: Autoria própria.

Os ajustes de mínimos quadrados não permitem resolver separadamente as ressonâncias dos tetraedros com e sem ligação a Ti, Q^n e $Q^n(Ti)$, devido à pequena diferença de frequência causada pelo Ti comparada com os alargamentos das linhas. Portanto, as populações de Q^n mostradas na Tabela 4.4 contêm contribuições de $Q^n(Ti)$. Pode-se observar que as larguras das linhas de Q^3 e Q^4 sofrem alargamentos, associados à presença do Ti. A maior variação observada para δ_{cs} entre ambas as amostras ocorre para Q^4 , indicando o efeito do Ti se ligando ao ONL de tetraedros Q^3 . De forma análoga, a ligação de Ti em ONLs de grupos Q^2 pode estar ocorrendo, com menor probabilidade devido à menor concentração destas espécies.

Tabela 4.4 – Populações percentuais das espécies de Si presentes nas amostras, obtidas da integração dos espectros de RMN- ^{29}Si .

Amostra	Q^4			Q^3			Q^2		
	δ_{cs}	FWHM	População	δ_{cs}	FWHM	População	δ_{cs}	FWHM	População
	(ppm)	(ppm)	(%)	(ppm)	(ppm)	(%)	(ppm)	(ppm)	(%)
S(c)	-110.8	8.1	67	-101.2	6.8	29	-91.5	5.8	4
ST-60	-109.9	10.2	70	-101.0	8.9	27	-91.8	6.0	3

Fonte: Autoria própria.

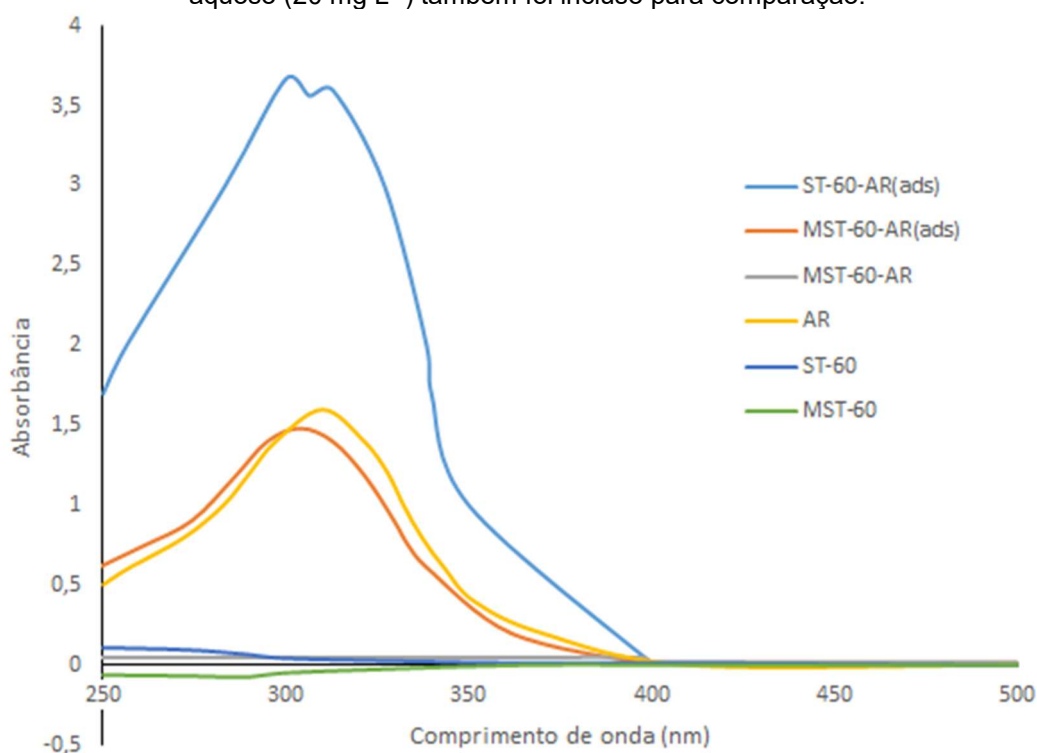
4.1.6 Testes de dessorção de AR para os materiais organofuncionalizados

Os materiais modificados por silanização ou adsorção foram testados quanto à efetividade da imobilização de AR sobre suas superfícies. O teste consistiu em dispersar os materiais em água deionizada, separando-os posteriormente e analisando a presença de AR no sobrenadante, conforme descrito no item 3.1.4.3. Os espectros absorção coletados para as diferentes amostras de sobrenadante encontram-se na Figura 4.9. Neste teste, os materiais sujeitos à modificação superficial com AR por adsorção ou por silanização receberam a terminação “-AR(ads)” ou “-AR”, respectivamente, às suas denominações.

É possível notar, a partir do espectro de AR, que este composto apresenta uma banda com absorção máxima no comprimento de onda de 310 nm. Bandas similares de absorção puderam ser observadas para os sobrenadantes dos materiais MST-60-AR(ads) e ST-60-AR(ads). Uma vez que tais bandas não foram notadas para os sobrenadantes dos materiais não-modificados com AR (MST-60 e ST-60), conclui-

se que as bandas de absorção observadas para os materiais MST-60-AR(ads) e ST-60-AR(ads) devem estar relacionadas à lixiviação de moléculas de AR da superfície destes materiais, indicando não ter havido uma imobilização efetiva de AR pela rota de adsorção. Por outro lado, ao se observar o espectro do sobrenadante do material MST-60-AR, constata-se que este não apresentou banda de absorção, indicando que a rota de imobilização de AR por silanização ser a mais eficiente. Em virtude disto, os materiais modificados por meio de silanização foram selecionados para se dar continuidade aos experimentos de fotodegradação.

Figura 4.9 – Espectros de UV-vis dos sobrenadantes de lavagem dos materiais não-modificados e modificados com AR por meio das rotas de silanização ou adsorção. O espectro de AR em meio aquoso (20 mg L^{-1}) também foi incluído para comparação.



Fonte: Autoria própria.

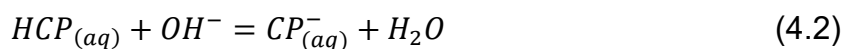
4.2 Experimentos de fotodegradação

O efeito do pH do meio é um parâmetro muito importante a ser estudado para processos de fotocatalise degradativos, pois este pode afetar a ocorrência de muitos fenômenos interfaciais e no meio que governam a atividade fotocatalítica. Entre estes fenômenos, pode-se citar a maneira que um substrato interage com a superfície do catalisador (promovendo ou comprometendo processos de adsorção), interferindo na

produção de espécies ativas de oxigênio, e/ou distorcendo o *band-gap* de materiais semicondutores.^{8,45,60} Então, para este estudo valores de pH de ~3.0 e ~7.2 foram selecionados para avaliação da performance fotocatalítica dos materiais.

O efeito de um meio alcalino também seria importante para um melhor entendimento do papel dos íons hidróxidos na performance dos materiais, entretanto, a determinação da concentração de 4-CP na faixa compreendida entre $\text{pH} = \text{pK}_{\text{a}(4\text{-CP})} \pm 2,0$ (ou mais explicitamente $9,4 \pm 2,0$) demonstrou-se difícil em um comprimento de onda fixo, uma vez que a protonação/desprotonação de 4-CP nesta faixa é altamente sensível a variações de pH. Dentro da referida faixa, pequenas variações do pH levam a drásticas variações nas concentrações de espécies protonadas e desprotonadas do 4-CP, as quais possuem absorção máxima de UV em comprimentos de onda distintos (225 e 244 nm, respectivamente).

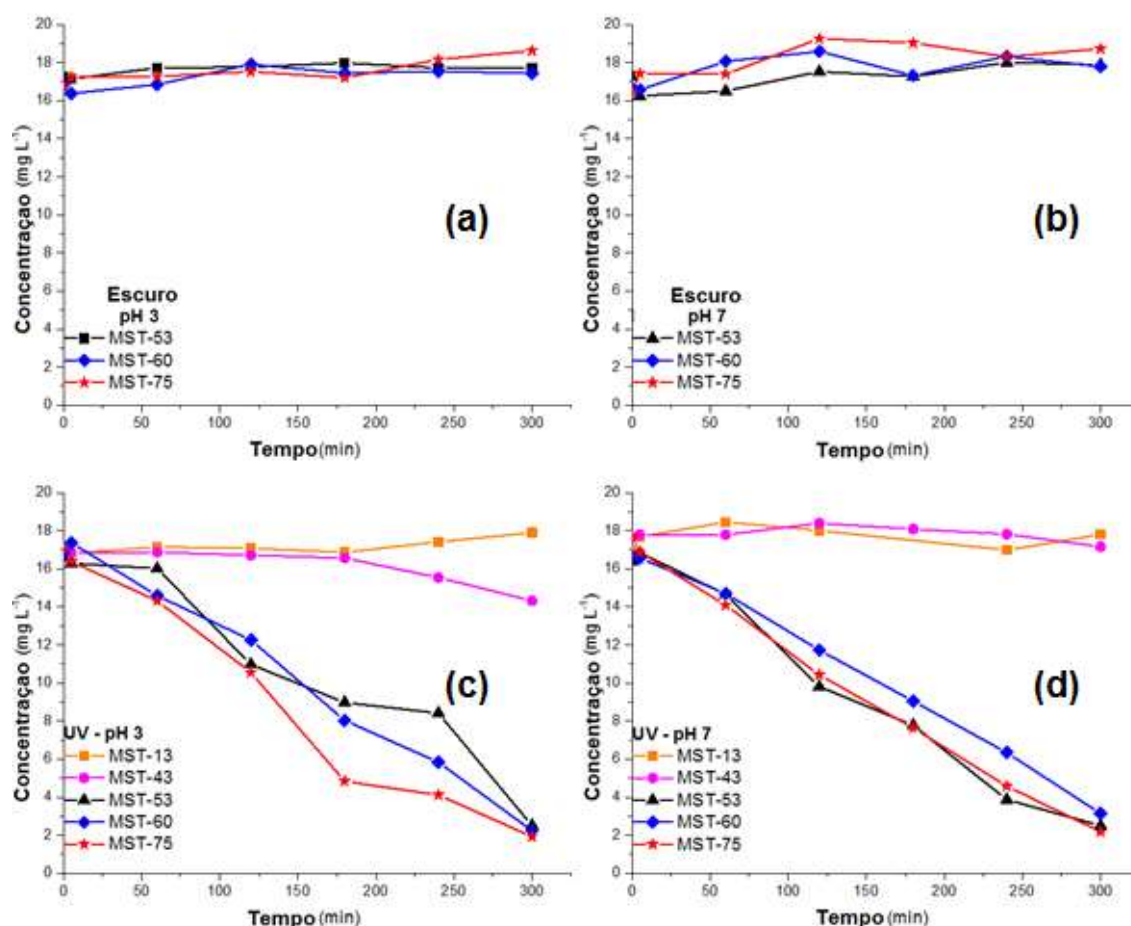
Com a finalidade de ilustrar este fenômeno, apresenta-se a seguir a Equação 4.2, a qual demonstra o equilíbrio entre as espécies de 4-CP, em que HCP representa a espécie protonada, enquanto CP^- representa a espécie desprotonada. Como resultado deste efeito, variações de concentração observadas para as amostras não necessariamente implicam que 4-CP foi degradado, mas que pode ter sido convertido a outra forma (protonada ou desprotonada) devido a pequenas variações de pH. Também em decorrência deste efeito, as curvas de calibração forneceram coeficientes de correlação linear muito baixos dentro desta faixa de pH.



Em uma tentativa de contornar tal inconveniência, a degradação de 4-CP pelos híbridos também foi realizada em $\text{pH} > 11,4$ [$= \text{pK}_{\text{a}(4\text{-CP})} + 2,0$], no entanto houve o surgimento de intensa turbidez nas amostras coletadas, indicando que estes materiais não são quimicamente estáveis em tais condições e, de fato, um acentuado aumento da solubilidade de sílica é reportado para valores de pH acima de 10,⁵⁶ o que pode ter causado o desprendimento da camada de titânia das partículas, dando origem então à formação de turbidez no meio.

Com relação aos experimentos realizados em pH $\sim 3,0$ e $\sim 7,2$, os dados coletados foram usados para construir a Figura 4.10, em que se encontram experimentos realizados sob luz UV e no escuro. Para estes estudos, materiais que não apresentaram atividade fotocatalítica não foram testados no escuro, e não foi observada a degradação de 4-CP para soluções expostas simplesmente ao UV, sem a adição de materiais fotoativos (Figura A6 do ANEXO) [para estes experimentos e para os experimentos cujos dados originaram os gráficos da Figura 4.12, utilizou-se o sistema ilustrado na Figura 3.3 (a)].

Figura 4.10 – Experimentos de degradação no escuro (a, b) e sob luz UV (c, d) para os materiais MST-# realizados em pH $\sim 3,0$ (a, c) e $\sim 7,2$ (b, d). Condições de pH e regimes de escuro/UV estão especificados sobre as legendas. Concentração de catalisador = $0,75 \text{ g L}^{-1}$.



Fonte: Autoria própria.

Como principais constatações desta investigação, tem-se que apenas os materiais que apresentaram atividade fotocatalítica foram os materiais MST-53, MST-60 e MST-75 [Figura 4.10 (c, d)], e todos estes demonstraram ter comportamentos cinéticos muito similares independentemente do pH do meio.

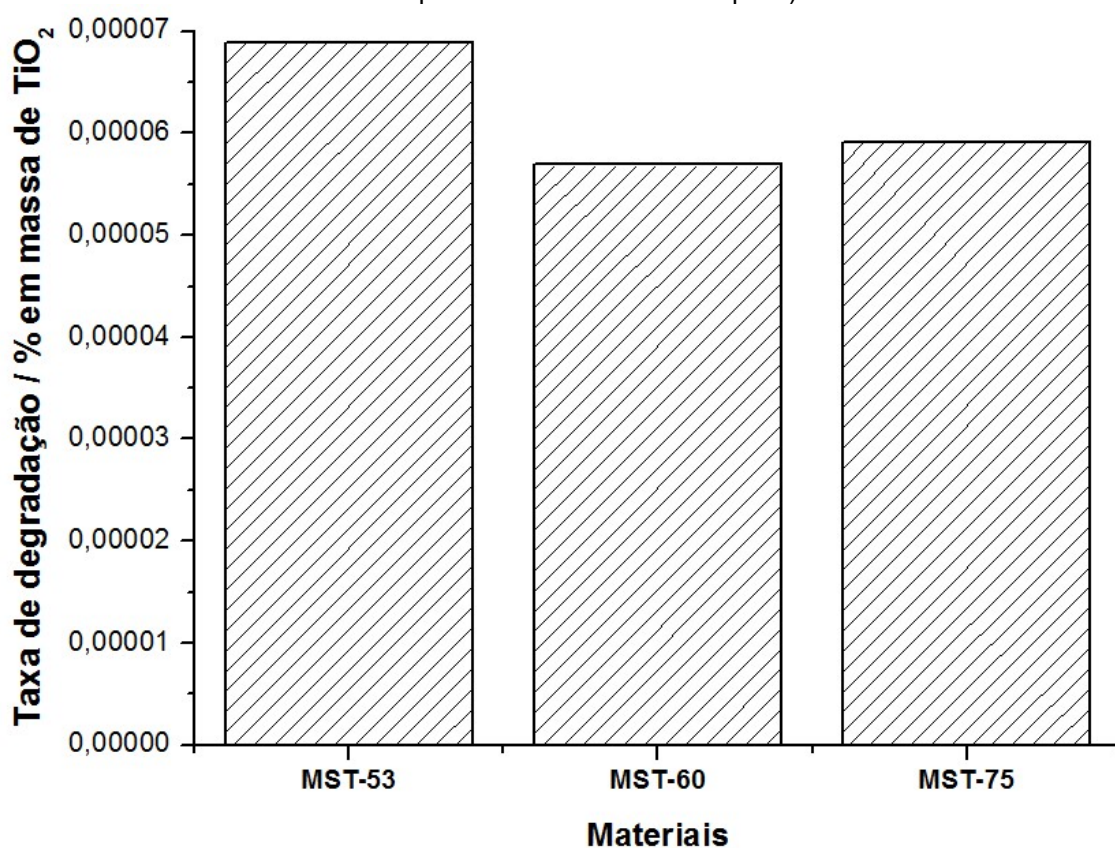
Ainda, os únicos materiais a apresentarem atividade fotocatalítica foram aqueles em que a textura de titânia pôde ser claramente notada pelas imagens de MEV, e o fato de que estes materiais com composições calculadas distintas apresentaram aproximadamente o mesmo comportamento cinético e eficiência está de acordo com o que foi anteriormente proposto de que está havendo uma saturação da superfície com titânia, assim como foi discutido com base nos espectros de infravermelho e nos dados de FRX (verificar item 4.1.2). Isto indica que apesar destes materiais serem sintetizados com diferentes quantidades de precursor de titânia, a quantidade determinada tende a atingir uma deposição limite, e, de fato, a diferença entre os materiais MST-53, MST-60 e MST-75 é de aproximadamente 10 % (conforme obtido por FRX), o que pode explicar o mesmo comportamento degradativo para 4-CP.

Outra observação com relação aos experimentos de degradação é que a fase anatase foi claramente detectada para o material MST-43 por meio tanto de espectroscopia Raman e DRX (como visto no item 4.1.1), no entanto este material apresentou fotoatividade muito baixa. Poderia se supor, com base neste resultado, que os cristalitos de titânia formados para MST-43 são pequenos o suficiente para que efeitos quânticos de tamanho possam atuar a tais composições de titânia, e assim deslocar o limite de absorção de UV a comprimentos de onda inferiores aos fornecidos pelas lâmpadas de luz negra utilizadas, de forma que não houvesse uma eficiente produção de portadores de carga. Tal afirmação é razoável com base nas imagens de MEV, pois praticamente nenhuma textura de titânia foi detectada para o material MST-43 [ver Figura 4.5 (d)], no entanto, a estimativa do tamanho de cristalitos para as diferentes composições de titânia indica que o tamanho dos cristalitos de anatase são praticamente iguais para todas as composições. Sendo assim, a diferença de atividade para as diferentes de composições de titânia pode estar associada à dispersão e densidade de cristalitos de anatase sobre as partículas dos híbridos, ao invés de seu tamanho.

Ainda com relação à fotodegradação sob UV, nota-se que em ambos os valores de pH, as taxas de degradação observadas foram aproximadamente constantes, e que as curvas de degradação para os materiais fotoativos tendem a apresentar linearidade. Tal tendência implica que a degradação de 4-CP dos materiais híbridos

obedece a uma cinética de reação de ordem zero, em que a taxa de degradação é constante. Assim, as taxas de degradação correspondem à inclinação das curvas de degradação, as quais foram utilizadas para se calcular sua relação com a quantidade de titânia depositada (em porcentagem em massa) para os materiais fotoativos (MST-53, MST-60 e MST-75), conforme ilustrado na Figura 4.11. Desta figura nota-se que o material MST-53 possui uma razão ligeiramente maior de eficiência de degradação por quantidade de titânia depositada.

Figura 4.11 – Razão da taxa de degradação pela porcentagem em massa determinada (por FRX) de TiO_2 (foram usadas para os cálculos as inclinações das curvas determinadas por meio dos experimentos realizados em pH 7).



Fonte: Autoria própria.

Em relação aos experimentos realizados no escuro [Figura 4.10 (a, b)], observa-se que a concentração de 4-CP é mantida aproximadamente constante para todos os materiais, o que indica que estes de fato consistem de adsorventes ineficientes para 4-CP. Como implicação desta observação, tem-se que, contrariamente ao que é reportado na literatura,⁴³ a adsorção do substrato aparentemente não possui um papel essencial no mecanismo de degradação para este caso, a menos que a formação de

portadores de carga na superfície destes fotocatalisadores promova a adsorção de 4-CP, o que é ainda uma especulação um tanto elusiva, e requereria uma nova série de estudos para ser devidamente elucidada. No entanto, é razoável supor que, possivelmente, não houve ocorrência de adsorção para os casos aqui estudados, e isto aponta para um mecanismo de degradação em que espécies de oxigênio ativas formadas na superfície dos fotocatalisadores foram responsáveis pela mineralização de 4-CP após migrarem ao meio aquoso. Esta observação está de acordo com outros trabalhos que relatam a degradação de compostos orgânicos por TiO_2 sem ocorrência de adsorção.⁵⁷ De fato, sabe-se que 4-CP é pouco adsorvido por superfícies de TiO_2 para concentrações inferiores a 100 mg L^{-1} ,⁶¹ o que é explicado pelo deslocamento do equilíbrio de adsorção do 4-CP por moléculas de água, pois estas apresentam maior afinidade pelos sítios de adsorção do TiO_2 .⁶²

Relata-se também que a degradação de 4-CP por fotocatalise com TiO_2 pode seguir no mínimo três rotas baseadas em mecanismos mediados por radicais hidroxilo, dando origem a hidroquinona (HQ), 4-catecol (4-CC) e intermediários não-aromáticos.⁶² Após a conversão a HQ e 4-CC, estes compostos podem ser adsorvidos para serem subsequentemente mineralizados. Propõe-se aqui que espécies reativas de oxigênio formadas na superfície do catalisador desorvem-se para a solução, para gerar HQ e 4-CC no meio, os quais são posteriormente adsorvidos e mineralizados na superfície de TiO_2 . Tal proposição está de acordo com o trabalho de CHOI *et al.*,⁶³ o qual demonstra forte evidência da desorção de espécies reativas de oxigênio da superfície do TiO_2 em meio aquoso.

De forma alternativa, portadores de carga da superfície dos materiais poderiam ter sido transferidos às espécies de substrato por meio de contato transiente em um meio turbulento, tal como nos experimentos de degradação, e dado que o tempo de transferência de buracos e elétrons fotoexcitados aprisionados são estimados encontrarem-se na ordem de 100 ns e ms, respectivamente.⁴⁵

Finalmente, quando comparamos os experimentos realizados nestes dois valores de pH para um mesmo regime (sob UV ou no escuro), percebemos que estes fornecem resultados muito similares, o que significa que, dentro da faixa de pH estudada, o pH não afeta significativamente a degradação de 4-CP. Isto pode estar altamente

relacionado com a não-adsorção do substrato sobre a superfície dos catalisadores em ambos os valores de pH utilizados, pois se o pH favorecesse a adsorção em qualquer das condições usadas, a transferência de cargas poderia se dar mais eficientemente, melhorando assim o processo de degradação.

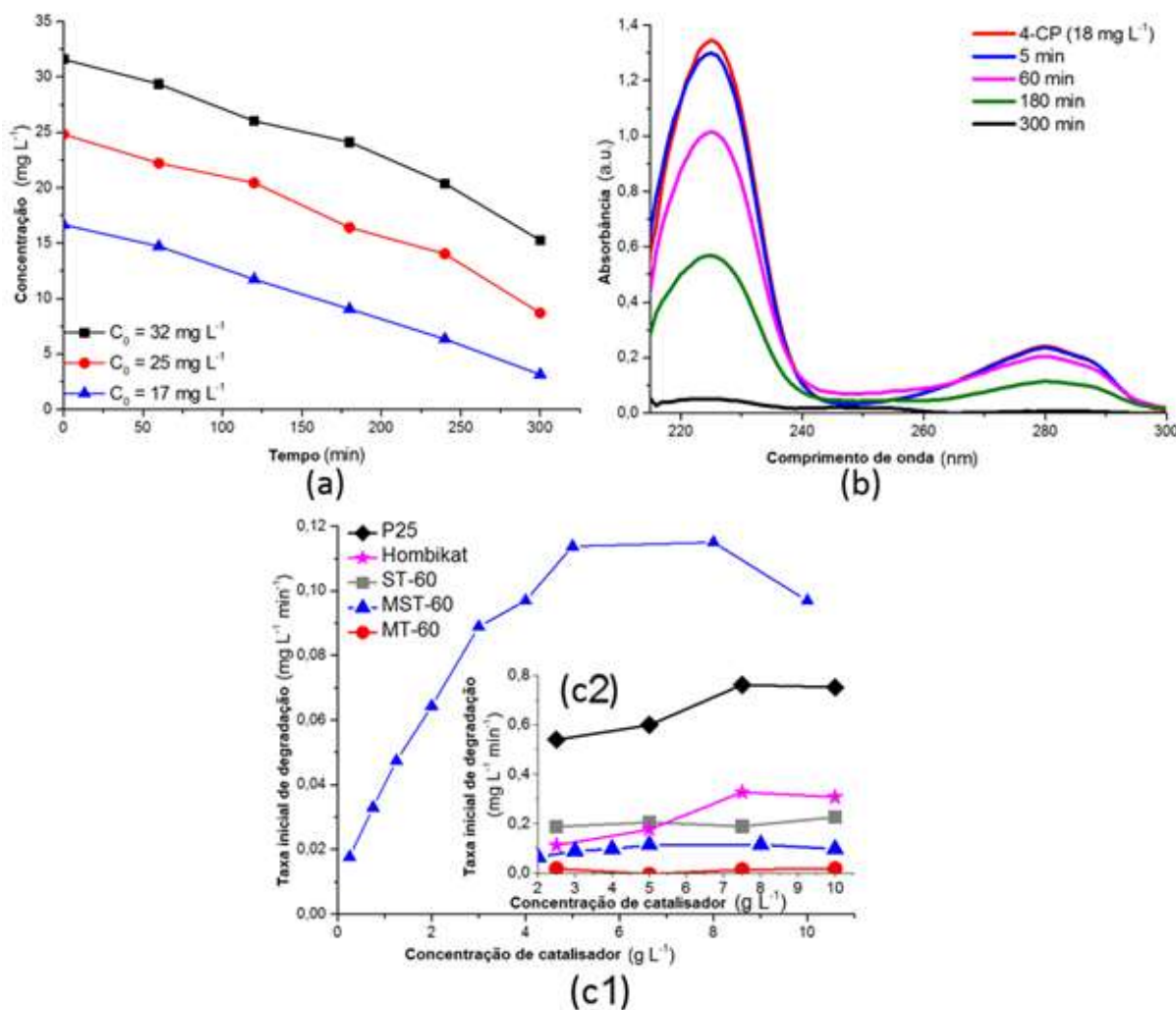
Com base nos resultados discutidos até o momento, selecionou-se o material MST-60 para se realizar os experimentos seguintes, os quais visaram investigar sua eficiência perante diferentes concentrações de 4-CP, e a concentração ótima de catalisador. A partir dos experimentos em função da concentração de 4-CP, construiu-se o gráfico (a) da Figura 4.12. Como pode ser visto nesta figura, reforçou-se a observação sobre o comportamento cinético de ordem zero com relação à degradação de 4-CP (em que a taxa de degradação é independente da concentração de 4-CP). No entanto, é importante mencionar que o mecanismo de degradação pode variar de analito para analito, e que também depende da ocorrência ou não de adsorção sobre o catalisador.

A partir da Figura 4.12 (b), pode-se ver a redução das bandas de absorção de 4-CP, confirmando assim a conversão deste composto durante o processo de fotodegradação. Finalmente em (c1), notam-se os resultados oriundos da avaliação da eficiência do material MST-60 e também de outros materiais [Figura 4.12 (c2)] com base em suas taxas iniciais de degradação em função da concentração de catalisador.

Como pode ser observado a partir da curva experimental do material MST-60, este possui um máximo em eficiência entre a faixa de 5 a 8 g L⁻¹ de catalisador, e o perfil da curva pode ser explicado em termos da concentração de catalisador e efeitos de absorção/espalhamento ocorrendo no meio. O aumento inicial em eficiência de conversão visto entre as concentrações de catalisador entre 0,25 e 5,0 g L⁻¹ podem ser explicados pelo aumento da quantidade de partículas do catalisador nos meios, o que levou a uma maior produção de espécies de oxigênio ativas, e consequentemente a uma maior taxa de degradação de 4-CP. Assim que a quantidade de partículas se torna suficientemente alta (≥ 8 g L⁻¹), o espalhamento e absorção da luz incidente pelas partículas suspensas passa a comprometer uma efetiva iluminação das demais partículas no meio, especialmente a das partículas que se encontram mais ao final do caminho óptico e, portanto, a geração de espécies de oxigênio ativas é reduzida, o

que ocasiona o decaimento da eficiência de degradação visto na faixa entre 8,00 e 10,0 g L⁻¹.

Figura 4.12 – Fotodegradação em função da concentração de 4-CP (concentração de catalisador = 0,75 g L⁻¹; pH ~ 7,2) (a), espectros de absorção das amostras para diferentes tempos (concentração de catalisador = 1,25 g L⁻¹, pH ~ 7,2) (b) e taxa de degradação inicial em função da concentração de catalisador para o material MST-60 (c1) e para outros materiais (c2).



Fonte: Autoria própria.

Ao se comparar o material MST-60 com outros materiais comercialmente disponíveis (P25 e Hombikat), nota-se que, em geral, a eficiência dos materiais sintetizados é muito menor que aquela dos materiais comerciais [Figura 4.12 (c2)]; no entanto, a eficiência do material MST-60 pode ser comparável à do Hombikat para uma concentração de catalisador de 2,50 g L⁻¹. Também é importante salientar que, apesar da eficiência de fotodegradação do material MST-60 ser muito menor à do P25 e à do Hombikat, o grande inconveniente para estes materiais comerciais consiste da dificuldade de sua aplicação como *suspensões* para processos em larga escala

devido à necessidade de inserção de etapas tais como filtração, centrifugação ou coagulação e floculação no processo, o que o torna economicamente menos atrativo.⁴⁵ Em vista disto, a comparação entre as eficiências do material híbrido e dos materiais comerciais não é algo que possa ser feito diretamente, devido ao complexo balanço existente entre eficiência degradativa e aplicabilidade, o qual necessitaria um estudo complementar.

Como observações adicionais sobre os experimentos de fotodegradação, também encontram-se ilustradas as curvas de taxa de degradação dos materiais MT-60 e ST-60, cujas sínteses assemelhavam-se à do material MST-60 (e encontram-se descritas no item 3.3), diferindo-se apenas nos materiais precursores constituintes, e cujas composições em titânia calculadas deveriam render ao redor de 60 % em massa.

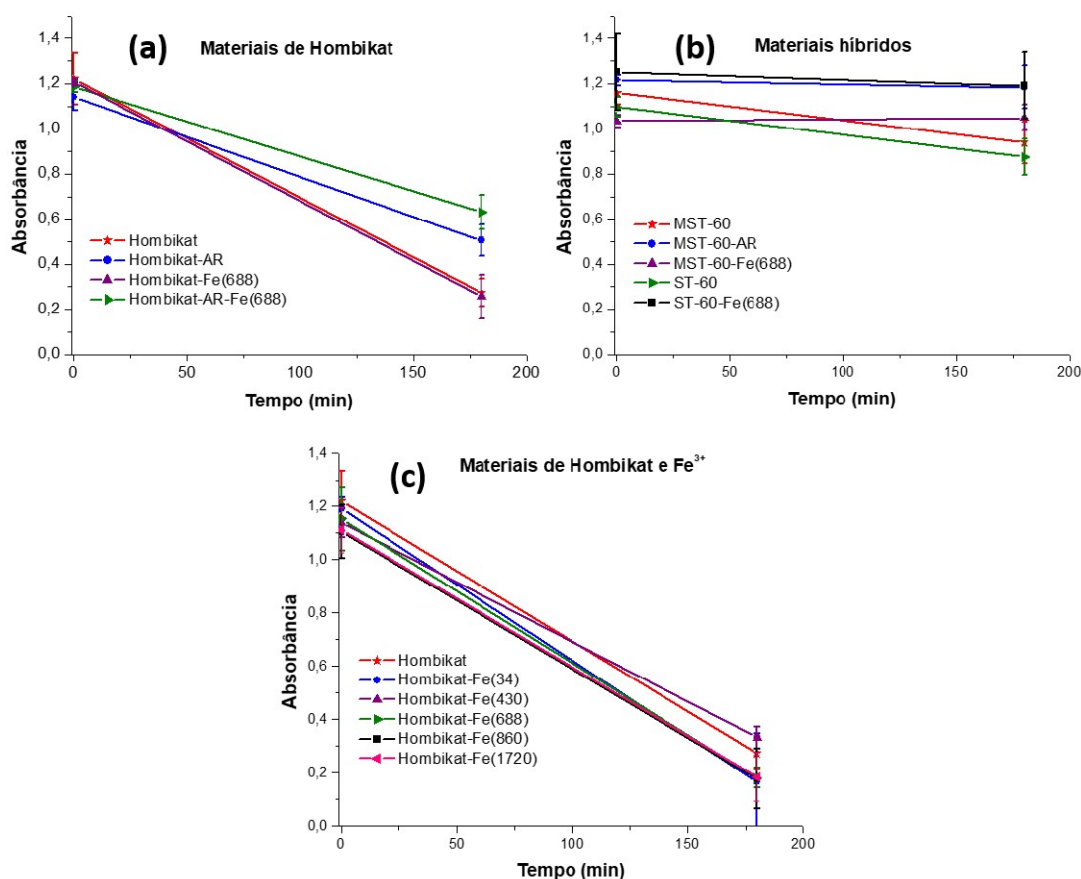
A eficiência muito baixa observada para o material MT-60 encontra-se de acordo com o que já foi discutido com relação à análise de DRX para este material (ver item 4.1.1 e Figura A1 do ANEXO), em que a fase anatase não pôde ser detectada, e portanto é razoável supor que a quantidade de titânia realmente depositada neste não corresponde à quantidade esperada. Além do mais, esta análise nos permite concluir que a camada intermediária de sílica teve um papel crucial de fornecer uma superfície favorável ao crescimento de cristalitos de titânia para os materiais MST-# por meio da rota de deposição proposta.

Ao se avaliar a eficiência do material ST-60, percebe-se que, em geral, este apresentou uma eficiência maior que a do MST-60, em toda faixa de concentração de catalisador estudada, o que pode ser devido à deposição de titânia diretamente sobre o material S(c) [de área superficial muito maior que a do material MS(c), o qual deu origem ao material MST-60 (ver Tabela 4.3)], e também por não possuir núcleos de magnetita que podem absorver grande parte dos fótons incidentes, convertendo-os a outras formas de energia que não podem ser aproveitadas no processo de fotocatalise. No entanto este material também apresenta os mesmos empecilhos que qualquer fotocatalisador empregado na forma de *suspensões*, sendo impraticável sua aplicação em larga escala.

4.2.1 Atividade fotocatalítica dos materiais modificados com AR e íons Fe^{3+}

Os materiais Hombikat, MST-60 e ST-60 tiveram suas superfícies modificadas com AR e/ou com íons Fe^{3+} , conforme descrito nos itens 3.1.4.1 e 3.1.4.2, e as denominações dos materiais modificados adquiriram as terminações “-AR”, “-Fe(%)” ou “-AR-Fe(%)”, para os modificados com ácido rubeânico por meio de silanização, com íons Fe^{3+} , ou a combinação de ambos, respectivamente. O símbolo “#” entre parênteses representa o valor numérico da concentração de Fe^{3+} , em mg L^{-1} .

Figura 4.13 – Teste de atividade fotocatalítica para os materiais de Hombikat modificados com AR e/ou íons Fe^{3+} podem ser vistos em (a); em (b) encontram-se os testes de atividade de materiais híbridos modificados de titânia e sílica, com ou sem magnetita; e em (c), encontram-se materiais de Hombikat oriundos de suspensões com diferentes concentrações de Fe^{3+} . Os testes de materiais não-modificados também encontram-se junto a seus respectivos modificados, para comparação. Concentração de catalisador = $0,75 \text{ g L}^{-1}$; pH $\sim 6,8$.



Fonte: Autoria própria.

A atividade destes materiais foi testada na degradação de 4-CP, por meio do sistema ilustrado na Figura 3.3 (b), e os resultados encontram-se expressos na Figura 4.13. É

possível notar desta figura, que os materiais Hombikat e Hombikat-Fe(688) foram os que apresentaram maior eficiência em degradar 4-CP, apresentando absorbâncias finais praticamente iguais. Para a Figura 4.13 (a), os materiais de Hombikat modificados com AR [Hombikat-AR e Hombikat-AR-Fe(688)] tiveram menores eficiências com relação ao Hombikat não-modificado. Tal observação também pôde ser verificada para os materiais MST-60 e MST-60-AR [Figura 4.13 (b)], em que o material modificado teve sua atividade fotocatalítica praticamente totalmente inibida pela incorporação de AR à sua superfície. Isto indica possivelmente que, ou a presença de moléculas de AR sobre a superfície dos materiais fotocatalisadores pode ter comprometido a atividade fotocatalítica destes, ou que a silanização do material não permitiu uma adequada sensibilização dos fotocatalisadores com AR. Adicionalmente a esta última possibilidade, o CPTS utilizado na imobilização de AR, por ser desprovido de duplas ligações, deve consistir de um mal mediador de cargas entre a superfície fotoativa do TiO_2 e o ligante. Em virtude da redução da atividade fotocatalítica pela incorporação de AR aos fotocatalisadores, não foi dada continuidade aos experimentos de degradação com os materiais modificados com esta molécula.

Tomando-se como referências o material Hombikat [Figura 4.13 (a)], e os híbridos ST-60 e MST-60 [Figura 4.13 (b)], e os comparando às suas versões modificadas com Fe^{3+} [Hombikat-Fe(688), ST-60-Fe(688) e MST-60-Fe(688), respectivamente], nota-se que a incorporação de íons Fe^{3+} não implicou em incremento na atividade para o material Hombikat-Fe(688), enquanto, para os casos dos híbridos ST-60-Fe(688) e MST-60-Fe(688), houve até mesmo um decaimento em eficiência para estes materiais, praticamente inativando-os. Tal observação para os híbridos pode ter sido devida à absorção competitiva de UV entre os íons Fe^{3+} e o TiO_2 , uma vez que o FeCl_3 apresenta intensa absorção na região do UV.⁶⁴ Assim, sua incorporação à superfície da titânia pode ter atuado como um limitador de UV para a titânia, reduzindo assim a formação de cargas na superfície deste material. Este comportamento não foi notado para o material Hombikat-Fe(688). Neste caso a redução na eficiência de degradação de 4-CP pode ter sido negligenciável em virtude da maior eficiência do Hombikat em comparação aos materiais híbridos.

Com o intuito de se verificar se a quantidade de íons Fe^{3+} sobre a titânia poderia influenciar em sua eficiência fotocatalítica, testes com materiais supostamente contendo diferentes quantidades de íons Fe^{3+} foram realizados, e os resultados destes testes encontram-se representados na Figura 4.13 (c), lembrando que os números entre parênteses na nomenclatura destes correspondem às concentrações de Fe^{3+} das suspensões que originaram cada material modificado de Hombikat. Conforme pode ser notado todos os materiais apresentaram atividades fotocatalíticas muito similares para um tempo de 180 min, reforçando que a incorporação do Fe^{3+} a estes não implicaram em qualquer incremento na eficiência fotocatalítica da titânia. Outro fator que pode estar comprometendo a atividade fotocatalítica dos materiais modificados com Fe^{3+} , é a presença de íons Cl^- , do FeCl_3 , uma vez que se descobriu serem estes inibidores de reações foto-Fenton.²

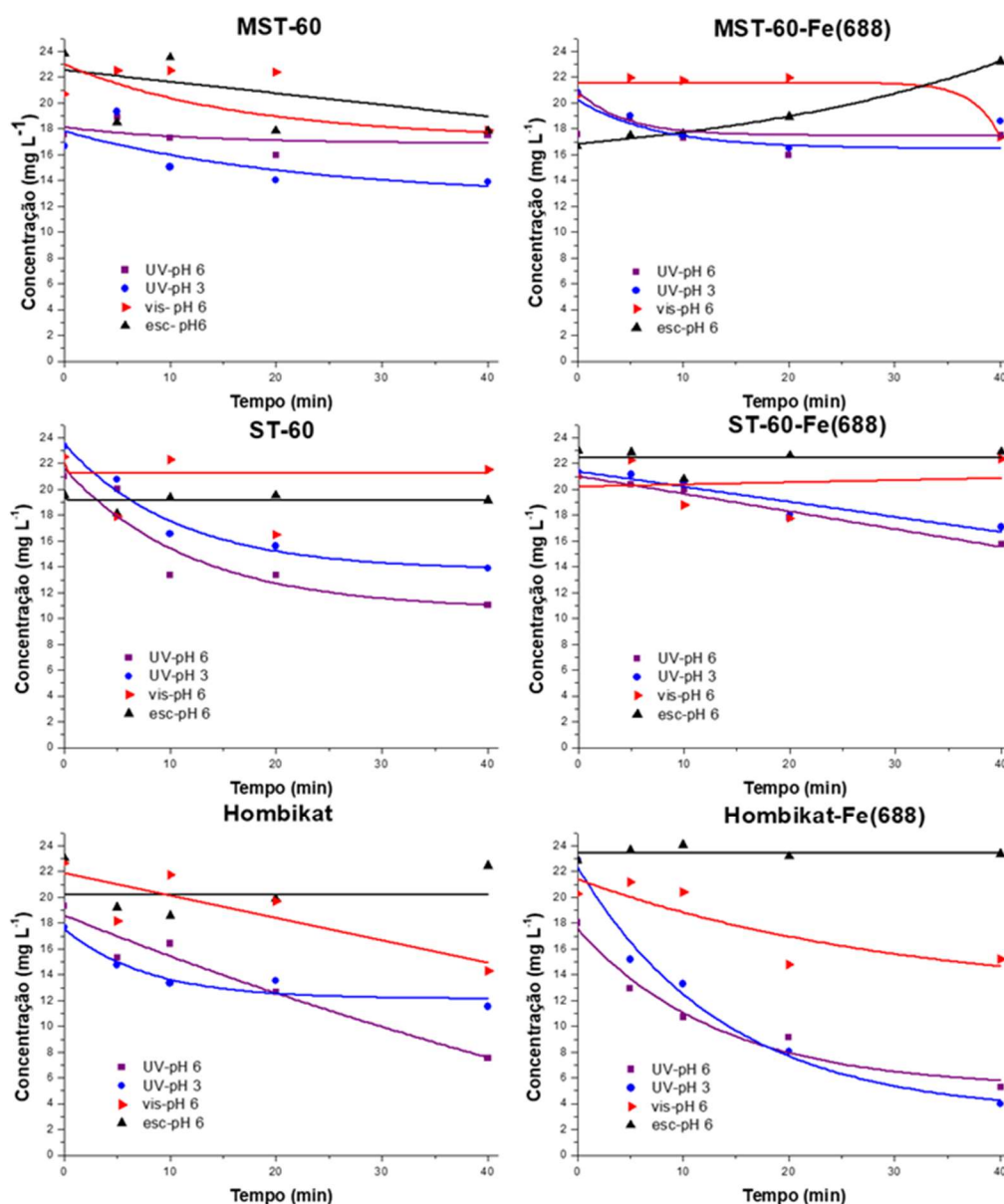
Apesar de tais testes consistirem de indicativos sobre a eficiência fotocatalítica dos materiais testados, convencionalmente estima-se a eficiência de catalisadores em termos de suas taxas iniciais de degradação; sendo assim, experimentos em tempos menores foram realizados a fim de se determinar tais taxas [também realizados no sistema ilustrado na Figura 3.3 (b)], e os dados obtidos destes experimentos foram utilizados para elaborar os gráficos da Figura 4.14. Nesta figura, encontram-se expressos experimentos sob diferentes condições, tais como sob UV em pH 6 (identificado na legenda como “UV-pH 6”), sob UV em pH 3 (“UV-pH 3”), sob luz visível em pH 6 (“vis-pH 6”), e em ausência de iluminação em pH 6 (“esc-pH 6”). Em tais experimentos as concentrações de 4-CP foram determinadas em UHPLC, para se verificar a presença de possíveis intermediários que absorvessem na região do UV.

Ao se analisar as isotermas de degradação para os materiais MST-60 e MST-60-Fe(688), conclui-se que os dados para tempos menores foram impróprios para se estimar suas taxas de degradação inicial, uma vez que os dados para experimentos sob irradiação apresentaram-se muito próximos aos dos experimentos no escuro.

Uma vez que o material MST-60 apresentou atividade para o teste em 180 min (Figura 4.13), a taxa de degradação para este material é muito baixa para ser determinada nos experimentos em menores tempos (Figura 4.14). Presume-se que a mudança de

sistema reacional [do sistema da Figura 3.3 (a) para o da Figura 3.3 (b)] tenha contribuído para a impossibilidade em se determinar a taxa inicial de degradação para os materiais de menores eficiências. De uma forma mais explícita, fenômenos de reflexão e absorção parcial da iluminação pelos tubos de quartzo do sistema (por não apresentarem transparência ideal ao UV) podem ter implicado em um fluxo menor de fótons sobre as partículas dos materiais em comparação ao sistema da Figura 3.1 (a), e consequentemente menor eficiência, apesar de tal sistema promover uma melhor suspensão das partículas.

Figura 4.14 – Experimentos de fotocatalise com os híbridos sintetizados e seus respectivos modificados com íons Fe^{3+} . Foram analisados o efeito do pH, da irradiação incidente e da ausência de irradiação (concentração de catalisador = $3,0 \text{ g L}^{-1}$).



Fonte: Autoria própria.

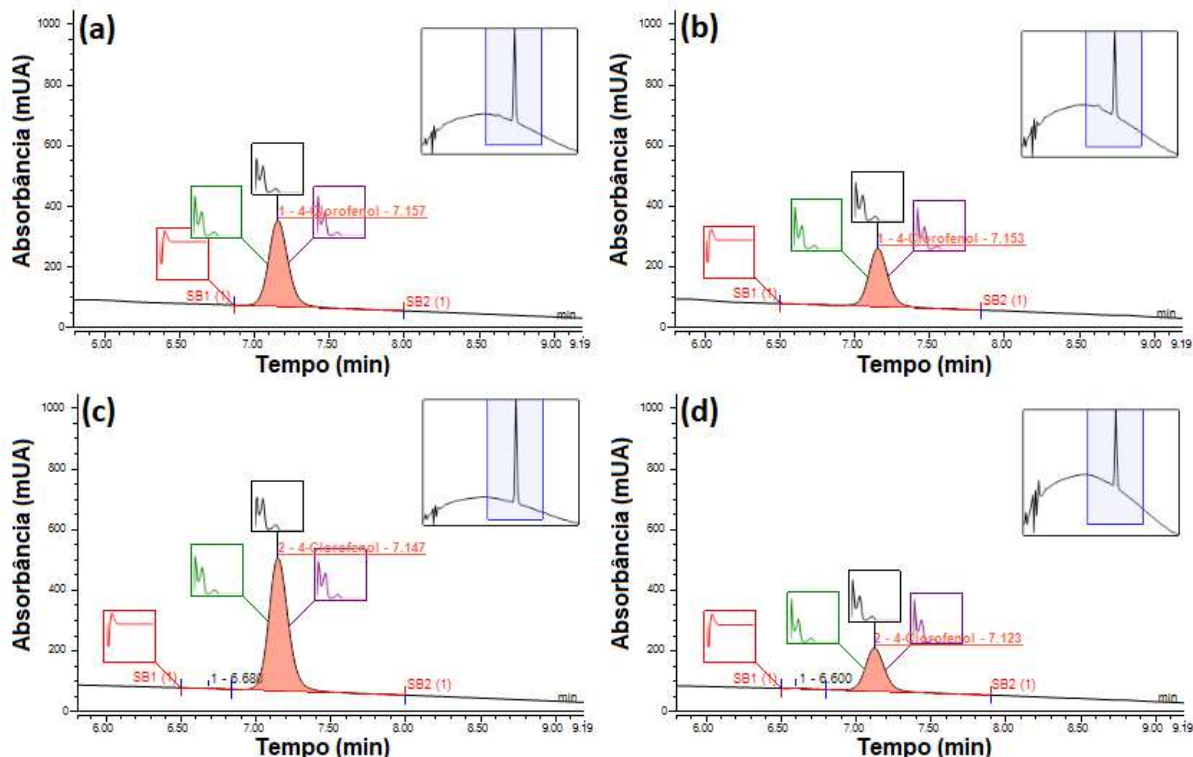
Com relação aos materiais ST-60, ST-60-Fe(688), Hombikat e Hombikat-Fe(688) também é difícil tirar interpretações concretas sobre suas taxas iniciais de degradação em virtude da alta dispersão dos dados utilizados para construir as isotermas de degradação, no entanto, pode-se notar evidência de uma eficiência ligeiramente maior para a atividade destes materiais sob UV em pH 3 e 6, o que não é surpreendente uma vez que a radiação UV é mais energética e com comprimento de onda suficiente para ativar materiais fotocatalisadores à base de titânia.

Ainda, como já constatado anteriormente, observa-se uma tendência para uma eficiência maior para o material comercial Hombikat e seu respectivo modificado com íons Fe^{3+} , Hombikat-Fe(688), em comparação aos híbridos análogos ST-60 e ST-60-Fe(688). Suspeita-se ainda, ao se comparar as atividades dos materiais Hombikat e Hombikat-Fe(688) em pH 3, que a incorporação dos íons Fe^{3+} possa ter atuado incrementando a atividade do material Hombikat-Fe(688) para este pH, uma vez que a faixa de pH ótima para reações Fenton e foto-Fenton encontra-se entre 3 e 4.² Caso isso possa ser confirmado, implicará na atuação conjunta da reação foto-Fenton com fotocatalise heterogênea, cujos mecanismos poderão encontrar-se interrelacionados.

No que tange ao efeito da luz visível, aparentemente esta não foi capaz de ativar os materiais fotocatalisadores híbridos. Apenas os materiais Hombikat e Hombikat-Fe(688) apresentaram algum indício de atividade fotocatalítica, sem diferença significativa entre ambos, no entanto, tal indício poderia estar relacionado à contribuição da componente UV de lâmpadas fluorescentes, uma vez que tais lâmpadas fazem uso de mercúrio em gás como elemento emissor de radiação, cujas linhas espectrais compreendem comprimentos de onda de UV que podem não ser completamente absorvidos pelo recobrimento destas lâmpadas.

Cromatogramas típicos obtidos para se determinar as concentrações de 4-CP para os diferentes materiais e condições encontram-se na Figura A7 do ANEXO. A seguir, na Figura 4.15, encontram-se os cromatogramas de degradação para os materiais Hombikat e Hombikat-Fe(688), os quais apresentaram as maiores eficiências na degradação de 4-CP:

Figura 4.15 – Cromatogramas dos experimentos de degradação de 4-CP dos materiais Hombikat em pH 6 (a), em pH 3 (c), e do material Hombikat-Fe(688) em pH 6 (b) e em pH 3 (d) (tempo = 40 min, concentração de catalisador = 3,0 g L⁻¹).



Fonte: Autoria própria.

Ao se comparar os cromatogramas da Figura 4.15 com o cromatograma de um padrão de 30 mg L⁻¹ de 4-CP (Figura A8 do ANEXO), é possível notar que os cromatogramas dos materiais se apresentaram praticamente iguais aos do padrão de 4-CP, sem qualquer alteração significativa do espectro do composto, o que implica que intermediários aromáticos como catecol e hidroquinona, tipicamente relatados para a decomposição de compostos aromáticos, podem já ter sido degradados/adsorvidos, ou, ainda, suas concentrações encontram-se abaixo do limite de detecção do equipamento.

5 CONCLUSÕES

Um material híbrido que pode ser separado magneticamente foi sintetizado a base de magnetita, sílica do tipo MCM-41 e titânia (anatase), o qual pôde ser aplicado como fotocatalisador, e uma rota de recobrimento com titânia foi desenvolvida, a qual faz uso da ebulição de meio etanólico. A etapa de recobrimento forneceu uma boa correlação entre a quantidade de titânia calculada e a quantidade medida, no entanto a deposição de titânia tendeu a um limite máximo de deposição. Interessantemente a fase anatase de titânia não pôde ser detectada por DRX para um material com composição de titânia de 18 %. Com o aumento da quantidade de precursor de titânia pôde ser observada a formação de uma textura característica de titânia à composição de ~ 57 % de TiO_2 . A rota de recobrimento demonstrou ser ineficiente para depositar titânia diretamente sobre partículas de magnetita e isto indicou que a camada de sílica serviu como um componente intermediário favorável à deposição de titânia sobre magnetita seguindo-se a referida rota proposta. O material híbrido manteve as características mesoporosas de sílica e também demonstrou ter microporos, no entanto a distribuição de titânia dentro dos poros requer uma investigação mais minuciosa. O material demonstrou não ser quimicamente estável em meios altamente alcalinos ($\geq 11,4$) e ser um adsorvente ineficiente para 4-clorofenol, o que sugere que o mecanismo de degradação é relacionado à produção de espécies de oxigênio ativas e ao contato transiente entre as partículas de catalisador e as moléculas de substrato. Atividade fotocatalítica foi observada apenas para composições de titânia ≥ 57 %. Para os materiais com menores composições de titânia, a maior dispersão de cristalitos de anatase, bem como a menor densidade destes sobre as partículas dos híbridos podem ter comprometido atividade fotocatalítica destes materiais. O comportamento degradativo para 4-clorofenol demonstrou ser aproximadamente o mesmo para composições de titânia ≥ 57 %, o que pode estar relacionado à existência de um limite de deposição de titânia sobre os materiais. A degradação de 4-clorofenol apresentou cinética de ordem zero tanto em pH ~ 3,0 como em ~ 7,2. O material híbrido com composição de 61,5 % de titânia apresentou máxima eficiência de degradação dentro da faixa de concentração de catalisador de 5,0 a 8,0 g L⁻¹, a qual se encontrou abaixo daquelas obtidas para fotocatalisadores comercialmente disponíveis (Hombikat 100 UV e Aeroxide® TiO_2 P25), entretanto, a inter-relação entre eficiência fotocatalítica e aplicabilidade deve ser estudada mais a fundo. Além do mais, o fotocatalisador

proposto é composto de constituintes de baixa toxicidade, os quais o tornam um material com bom potencial para aplicações ambientais. No caso da organofuncionalização dos materiais com ácido rubeânico, a imobilização desta molécula por meio de silanização demonstrou-se mais eficiente do que por sua adsorção. Apesar disto, a incorporação de ácido rubeânico aos materiais ocasionou redução de atividade fotocatalítica para os materiais testados. Similarmente, a complexação de íons Fe^{3+} também reduziu a atividade fotocatalítica dos materiais de sílica e titânia, e de magnetita, sílica e titânia, não tendo, no entanto, efeito significativo para materiais a base de Hombikat em pH próximo à neutralidade. Em pH em torno de pH 3, por sua vez, notou-se evidência de incremento na atividade fotocatalítica Hombikat 100 UV, após a complexação de íons Fe^{3+} sobre sua superfície, o que pode estar relacionado ao favorecimento de reações (foto-)Fenton nesta condição. Finalmente, a sensitização dos materiais fotocatalisadores tanto por organofuncionalização com ácido rubeânico, como por complexação de íons Fe^{3+} não contribuíram para a ativação destes sob luz visível.

6 REFERÊNCIAS

1. MANAHAN, S. E. **Environmental Science and Technology**. Boca Raton: Lewis Publishers, 1997.
2. MACHULEK JR., A. *et al.* Fundamental Mechanistic Studies of the Photo-Fenton Reaction for the Degradation of Organic Pollutants. In: PUZYN, T. (Ed.). **Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention - Environmental and Analytical Update**. [s.l.] InTech, 2012.
3. CHONG, M. N. *et al.* Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. **Water Research**, v. 44, n. 10, p. 2997–3027, 2010.
4. PELAEZ, M. *et al.* A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 125, p. 331–349, 2012.
5. JEGANNATHAN, K. R.; NIELSEN, P. H. Environmental assessment of enzyme use in industrial production – a literature review. **Journal of Cleaner Production**, v. 42, p. 228–240, 2013.
6. SARAVANAN, R.; GRACIA, F.; STEPHEN, A. Basic Principles, Mechanism, and Challenges of Photocatalysis. In: KHAN, M. M.; PRADHAN, D.; SOHN, Y. (Eds.). **Nanocomposites for Visible Light-induced Photocatalysis**. [s.l.] Springer International Publishing AG, 2017. p. 19–40.
7. ERIKSSON, E. *et al.* Risk assessment of xenobiotics in stormwater discharged to Harrestrup Å, Denmark. **Desalination**, v. 215, n. 1, p. 187–197, 2007.
8. AHMED, S. *et al.* Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 3, p. 311–330, mar. 2011.
9. ARQUES, A. *et al.* Detoxification and/or increase of the biodegradability of aqueous solutions of dimethoate by means of solar photocatalysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, n. 3, p. 447–452, 2007.
10. U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological profile for chlorophenols. Atlanta: 1999.
11. RAJASULOCHANA, P.; PREETHY, V. Comparison on efficiency of various techniques in treatment of waste and sewage water – A comprehensive review. **Resource-Efficient Technologies**, v. 2, n. 4, p. 175–184, 2016.
12. WESTERHOFF, P. *et al.* Fate of Endocrine-Disruptor, Pharmaceutical, and Personal Care Product Chemicals during Simulated Drinking Water Treatment Processes. **Environmental Science & Technology**, v. 39, n. 17, p. 6649–6663, 2005.
13. LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. **Chemical Reviews**, v. 93, n. 2, p. 671–698, 1993.
14. VON SONNTAG, C. Advanced oxidation processes: mechanistic aspects. **Water Science and Technology**, v. 58, n. 5, p. 1015 LP-1021, 1 set. 2008.
15. MATILAINEN, A.; SILLANPÄÄ, M. Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes. **Chemosphere**, v. 80, n. 4, p. 351–365, 2010.
16. KHAN, M. M.; ADIL, S. F.; AL-MAYOUF, A. Metal oxides as photocatalysts. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 19, n. 5, p. 462–464, 2015.
17. BAUER, R.; FALLMANN, H. The Photo-Fenton Oxidation --- A cheap and efficient wastewater treatment method. **Research on Chemical Intermediates**, v.

23, n. 4, p. 341–354, 1997.

18. GONZALEZ, M. G. *et al.* Vacuum-ultraviolet photolysis of aqueous reaction systems. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 5, n. 3, p. 225–246, 2004.

19. HO, T.-F. L.; BOLTON, J. R. Toxicity changes during the UV treatment of pentachlorophenol in dilute aqueous solution. **Water Research**, v. 32, n. 2, p. 489–497, 1998.

20. GRYGLIK, D.; OLAK, M.; MILLER, J. S. Photodegradation kinetics of androgenic steroids boldenone and trenbolone in aqueous solutions. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 212, n. 1, p. 14–19, 2010.

21. ESPLUGAS, S.; YUE, P. L.; PERVEZ, M. I. Degradation of 4-chlorophenol by photolytic oxidation. **Water Research**, v. 28, n. 6, p. 1323–1328, 1994.

22. MACHULEK, A. *et al.* Kinetic and mechanistic investigation of the ozonolysis of 2,4-xylidine (2,4-dimethyl-aniline) in acidic aqueous solution. **Separation and Purification Technology**, v. 67, n. 2, p. 141–148, 2009.

23. YUE, P. L. Modelling of kinetics and reactor for water purification by photo-oxidation. **Chemical Engineering Science**, v. 48, n. 1, p. 1–11, 1993.

24. GAYA, U. I.; ABDULLAH, A. H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 9, n. 1, p. 1–12, 2008.

25. DOMÍNGUEZ, C. *et al.* Photocatalytic oxidation of organic pollutants in water. **Catalysis Today**, v. 40, n. 1, p. 85–101, 1998.

26. DAO, Y. H.; LAAT, J. DE. Hydroxyl radical involvement in the decomposition of hydrogen peroxide by ferrous and ferric-nitrilotriacetate complexes at neutral pH. **Water Research**, v. 45, n. 11, p. 3309–3317, 2011.

27. HADDOU, M. *et al.* Oxidative Degradation of 2,4-Dihydroxybenzoic Acid by the Fenton and Photo-Fenton Processes: Kinetics, Mechanisms, and Evidence for the Substitution of H₂O₂ by O₂. **Helvetica Chimica Acta**, v. 93, n. 6, p. 1067–1080, [s.d.].

28. KWON, B. G. *et al.* Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent. **Water Research**, v. 33, n. 9, p. 2110–2118, 1999.

29. PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 36, n. 1, p. 1–84, 2006.

30. PONTES, R. F. F. *et al.* A mechanistic kinetic model for phenol degradation by the Fenton process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 176, n. 1, p. 402–413, 2010.

31. BENITEZ, F. J. *et al.* Comparison of different chemical oxidation treatments for the removal of selected pharmaceuticals in water matrices. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, n. 3, p. 1149–1156, 2011.

32. HUSTON, P. L.; PIGNATELLO, J. J. Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulations in water by the photo-assisted Fenton reaction. **Water Research**, v. 33, n. 5, p. 1238–1246, 1999.

33. SOO-MYUNG, K.; ALFONS, V. Degradation of Organic Pollutants by the Photo-Fenton-Process. **Chemical Engineering & Technology**, v. 21, n. 2, p. 187–191, 29 jan. 1999.

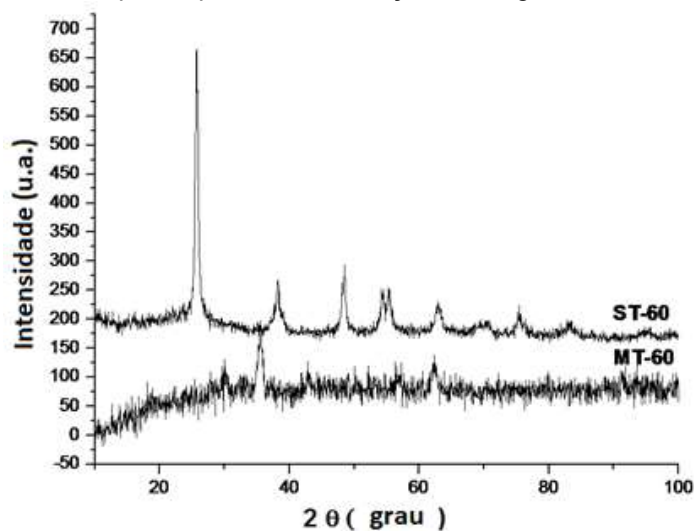
34. KIWI, J.; PULGARIN, C.; PERINGER, P. Effect of Fenton and photo-Fenton reactions on the degradation and biodegradability of 2 and 4-nitrophenols in water

- treatment. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 3, n. 4, p. 335–350, 1994.
35. MACHULEK, A. *et al.* Abatement of the Inhibitory Effect of Chloride Anions on the Photo-Fenton Process. **Environmental Science & Technology**, v. 41, n. 24, p. 8459–8463, 1 dez. 2007.
 36. MARTYANOV, I. N.; SAVINOV, E. N.; PARMON, V. N. A comparative study of efficiency of photooxidation of organic contaminants in water solutions in various photochemical and photocatalytic systems 1. Phenol photooxidation promoted by hydrogen peroxide in a flow reactor. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 107, n. 1, p. 227–231, 1997.
 37. NICHELA, D. *et al.* Degradation kinetics of hydroxy and hydroxynitro derivatives of benzoic acid by fenton-like and photo-fenton techniques: A comparative study. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 98, n. 3, p. 171–179, 2010.
 38. RUPPERT, G.; BAUER, R.; HEISLER, G. The photo-Fenton reaction — an effective photochemical wastewater treatment process. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 73, n. 1, p. 75–78, 1993.
 39. **Glossary of terms used in photocatalysis and radiation catalysis (IUPAC Recommendations 2011)**. **Pure and Applied Chemistry**, 2011. Disponível em: <<https://www.degruyter.com/view/j/pac.2011.83.issue-4/pac-rec-09-09-36/pac-rec-09-09-36.xml>>
 40. SWARNALATHA, B.; ANJANEYULU, Y. Studies on the heterogeneous photocatalytic oxidation of 2,6-dinitrophenol in aqueous TiO₂ suspension. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 223, n. 1, p. 161–165, 2004.
 41. JI, P. *et al.* Ordered Mesoporous CeO₂ Synthesized by Nanocasting from Cubic Ia3d Mesoporous MCM-48 Silica: Formation, Characterization and Photocatalytic Activity. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 46, p. 17809–17813, 2008.
 42. JI, P. *et al.* Study of adsorption and degradation of acid orange 7 on the surface of CeO₂ under visible light irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 85, n. 3, p. 148–154, 2009.
 43. LIN, C.-F.; WU, C.-H.; ONN, Z.-N. Degradation of 4-chlorophenol in TiO₂, WO₃, SnO₂, TiO₂/WO₃ and TiO₂/SnO₂ systems. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, n. 1, p. 1033–1039, 2008.
 44. VORA, J. J. *et al.* Kinetic study of application of ZnO as a photocatalyst in heterogeneous medium. **E-Journal of Chemistry**, v. 6, p. 531–536, 2009.
 45. HOFFMANN, M. R. *et al.* Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 1, p. 69–96, 1995.
 46. MILLS, A.; DAVIES, R. H.; WORSLEY, D. Water purification by semiconductor photocatalysis. **Chem. Soc. Rev.**, v. 22, n. 6, p. 417–425, 1993.
 47. HURUM, D. C. *et al.* Explaining the Enhanced Photocatalytic Activity of Degussa P25 Mixed-Phase TiO₂ Using EPR. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 19, p. 4545–4549, 2003.
 48. LATHASREE, S. *et al.* Heterogeneous photocatalytic mineralisation of phenols in aqueous solutions. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 223, n. 1, p. 101–105, 2004.
 49. KASHIF, N.; OUYANG, F. Parameters effect on heterogeneous photocatalysed degradation of phenol in aqueous dispersion of TiO₂. **Journal of Environmental Sciences**, v. 21, n. 4, p. 527–533, 2009.
 50. HANAOR, D. A. H.; SORRELL, C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 4, p. 855–874, 2011.

51. GUPTA, S. M.; TRIPATHI, M. A review of TiO₂ nanoparticles. **Chinese Science Bulletin**, v. 56, n. 16, p. 1639, 2011.
52. WALCARIUS, A.; MERCIER, L. Mesoporous organosilica adsorbents: nanoengineered materials for removal of organic and inorganic pollutants. **J. Mater. Chem.**, v. 20, n. 22, p. 4478–4511, 2010.
53. PEI, D.; LUAN, J. Development of Visible Light-Responsive Sensitized Photocatalysts. **International Journal of Photoenergy**, v. 2012, p. 1–13, 2012.
54. XU, S. *et al.* Spin orientation, structure, morphology, and magnetic properties of hematite nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, v. 117, n. 17, p. 17A315, 2015.
55. IJADPANA-SARAVY, H. *et al.* Synthesis of Titanium Dioxide Nanoparticles for Photocatalytic Degradation of Cyanide in Wastewater. **Analytical Letters**, v. 47, n. 10, p. 1772–1782, 2014.
56. SALAVATI-NIASARI, M.; DAVAR, F. Synthesis of copper and copper(I) oxide nanoparticles by thermal decomposition of a new precursor. **Materials Letters**, v. 63, n. 3, p. 441–443, 2009.
57. SZATKOWSKI, T. *et al.* Novel nanostructured hematite-spongin composite developed using an extreme biomimetic approach. **RSC Adv.**, v. 5, n. 96, p. 79031–79040, 2015.
58. LINSTROM, P. J.; MALLARD, W. G. The NIST Chemistry WebBook: A Chemical Data Resource on the Internet. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 46, n. 5, p. 1059–1063, 1 set. 2001.
59. RADES, S. *et al.* High-resolution imaging with SEM/T-SEM{,} EDX and SAM as a combined methodical approach for morphological and elemental analyses of single engineered nanoparticles. **RSC Adv.**, v. 4, n. 91, p. 49577–49587, 2014.
60. SHIFU, C.; GENGYU, C. Photocatalytic degradation of organophosphorus pesticides using floating photocatalyst TiO₂/SiO₂/beads by sunlight. **Solar Energy**, v. 79, n. 1, p. 1–9, jul. 2005.
61. GRAETZEL, M. Artificial photosynthesis: water cleavage into hydrogen and oxygen by visible light. **Accounts of Chemical Research**, v. 14, n. 12, p. 376–384, 1 dez. 1981.
62. DUONGHONG, D.; BORGARELLO, E.; GRAETZEL, M. Dynamics of light-induced water cleavage in colloidal systems. **Journal of the American Chemical Society**, v. 103, n. 16, p. 4685–4690, 1 ago. 1981.
63. CHOI, W. *et al.* Photocatalytic reactivity and diffusing OH radicals in the reaction medium containing TiO₂ particles. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 18, n. 6, p. 898–902, 2001.
64. ADAMEK, E.; BARAN, W.; SOBCZAK, A. Effect of FeCl₃ on the photocatalytic processes initiated by UVa and vis light in the presence of TiO₂-P25. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 172–173, p. 136–144, 2015.

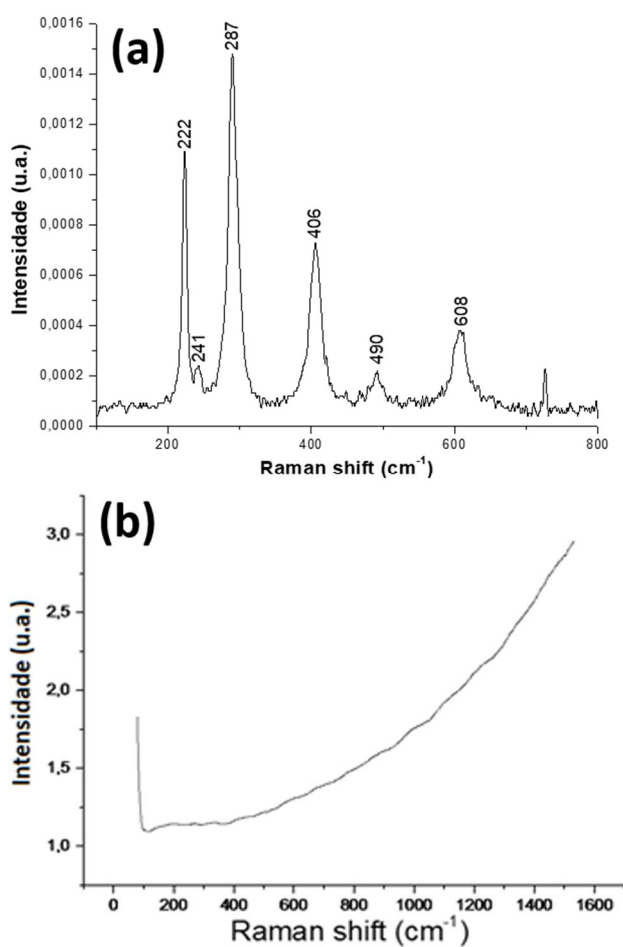
ANEXO

Figura A1 – Difratomogramas dos materiais ST-60 e MT-60. O difratograma do material ST-60 apresentou padrões de difração de titânia (anatase), enquanto o do material MT-60 apresentou apenas padrões de difração de magnetita.



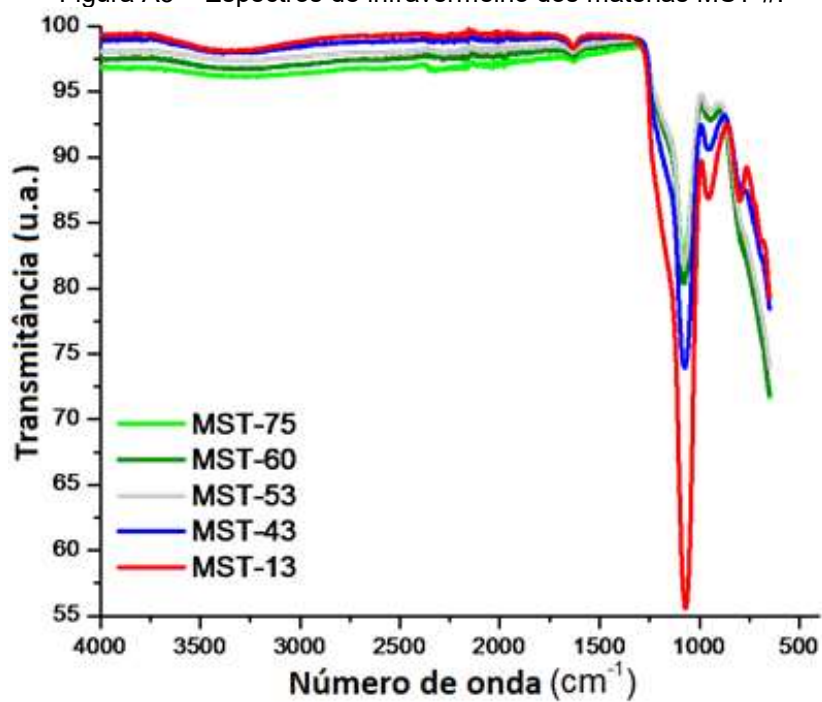
Fonte: Autoria própria.

Figura A2 – Espectro de Raman do material M(c) (a), demonstrando bandas vibracionais com boa correspondência às bandas de hematita, e do material MST-13 (b). Padrões de anatase não foram observados para este material.



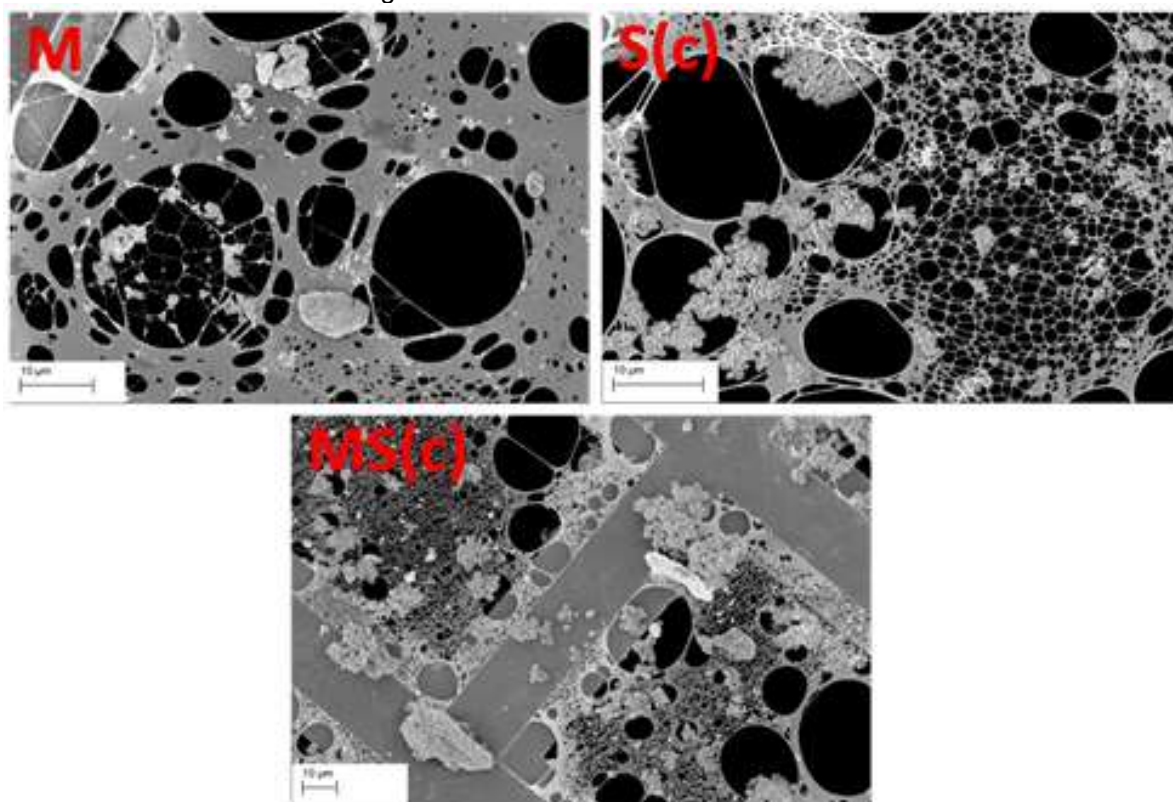
Fonte: Autoria própria.

Figura A3 – Espectros de infravermelho dos materiais MST-#.



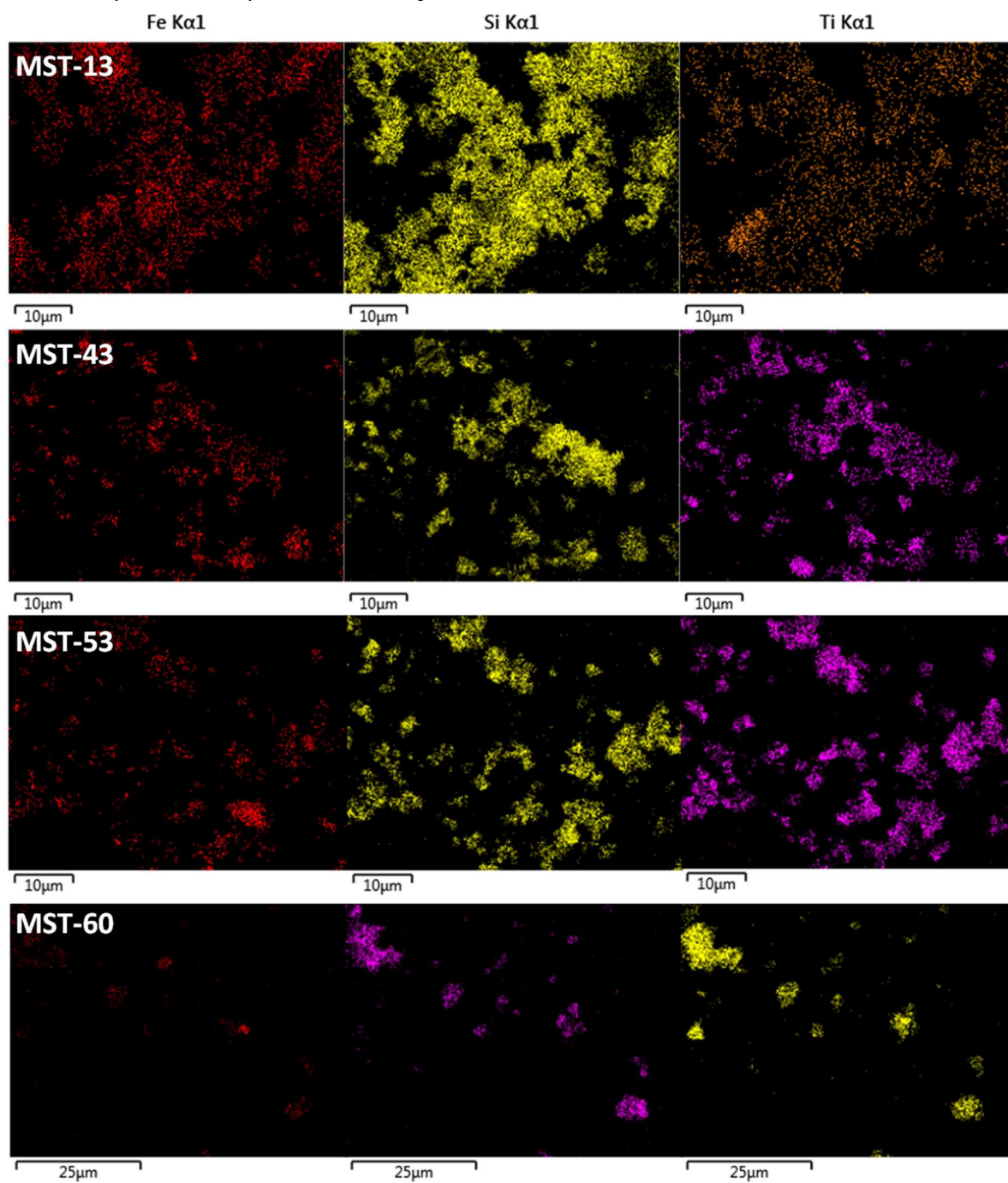
Fonte: Autoria própria.

Figura A4 – Imagens de MEV dos aglomerados dos materiais M, S(c) e MS(c) mostrando a irregularidade em seus tamanhos e formas.



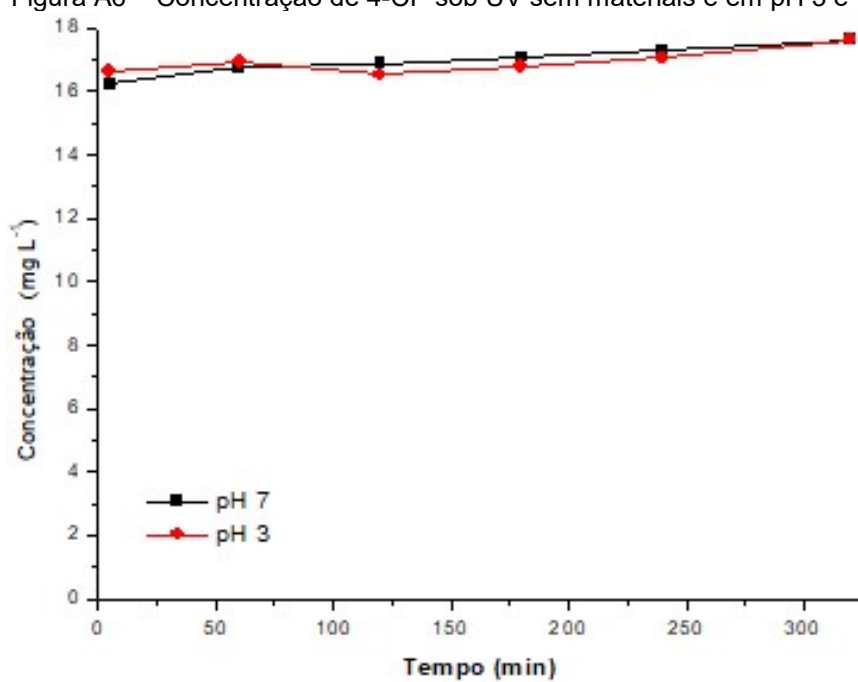
Fonte: Autoria própria.

Figura A5 – Imagens de EDX dos materiais MST-13, MST-43, MST-53 e MST-60. A coluna da esquerda corresponde à distribuição de Fe, a do meio à de Si, e a da direita à de Ti.



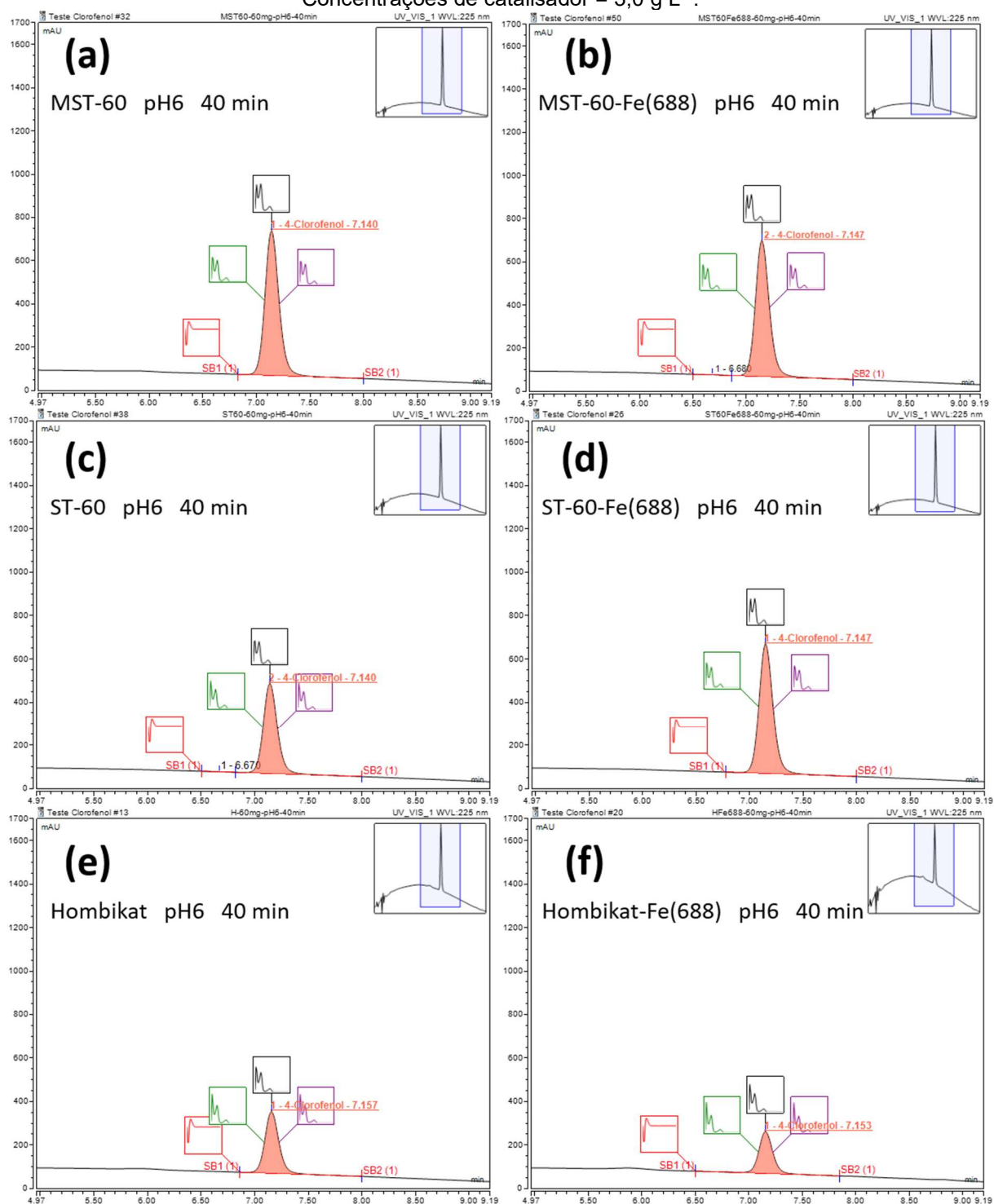
Fonte: Autoria própria.

Figura A6 – Concentração de 4-CP sob UV sem materiais e em pH 3 e 7.



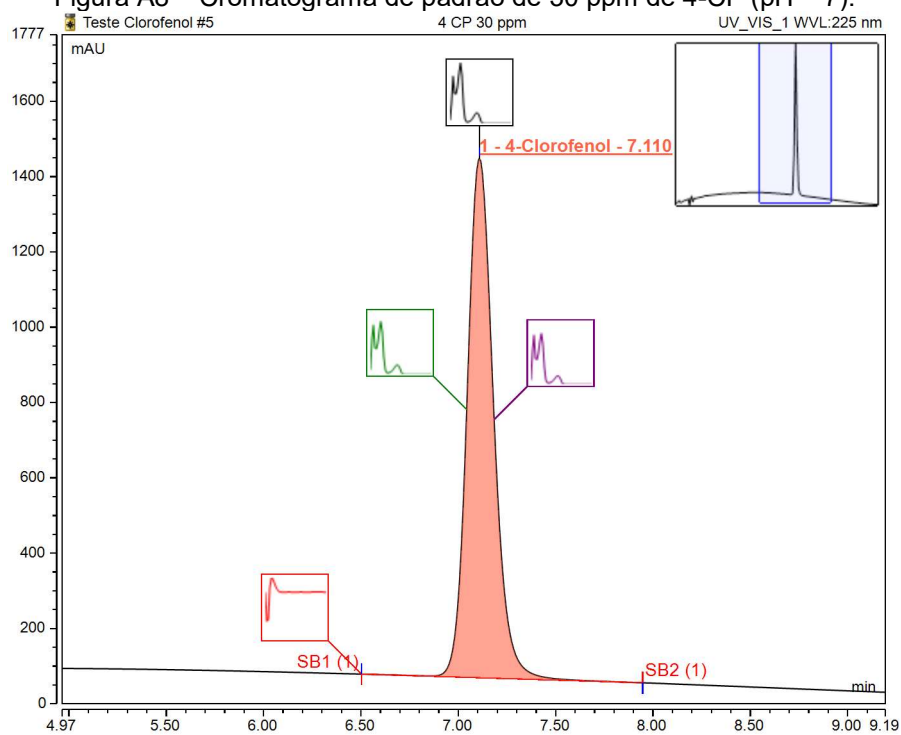
Fonte: Autoria própria.

Figura A7 – Cromatogramas dos materiais MST-60 (a), MST-60-Fe(688) (b), ST-60 (c), ST-60-Fe(688) (d), Hombikat (e) e Hombikat-Fe(688) (f) para tempos de 40 min sob UV. Concentrações de catalisador = 3,0 g L⁻¹.



Fonte: Autoria própria.

Figura A8 – Cromatograma de padrão de 30 ppm de 4-CP (pH ~ 7).



Fonte: Autoria própria.