

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE - UNESC  
PRÓ-REITORIA ACADÊMICA  
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS - PPGCEM  
MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**SILVIANY GOULART**

**SÍNTESE E SENSIBILIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE  
DIÓXIDO DE TITÂNIO COM CORANTES NATURAIS PARA  
EXERCER ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA NO ESPECTRO  
VISÍVEL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - PPGCEM da Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC, como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Gonçalves Dal Bó  
Co-Orientador: Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin

**CRICIÚMA  
2020**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

G694s Goulart, Silvianny.

Síntese e sensibilização de nanopartículas de dióxido de titânio com corantes naturais para exercer atividade fotocatalítica no espectro visível / Silvianny Goulart. - 2020. 167 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, 2020.

Orientação: Alexandre Gonçalves Dal-Bó.

Coorientação: Adriano Michael Bernardin.

1. Dióxido de titânio. 2. Fotocatálise. 3. Nanopartículas. 4. Corantes naturais. - I. Título.

CDD 23. ed. 620.189322

Bibliotecária Elisângela Just Steiner - CRB 14/1576  
Biblioteca Central Prof. Eurico Back - UNESC

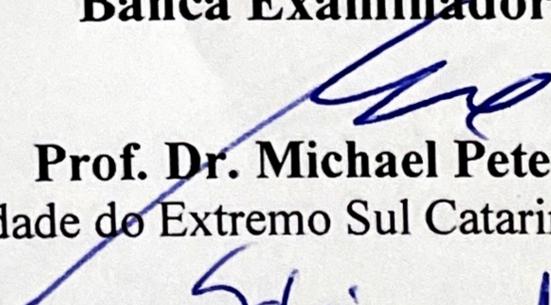
Silviany Goulart

Síntese e sensibilização de nanopartículas de dióxido de titânio com corantes naturais para exercer atividade fotocatalítica no espectro visível.

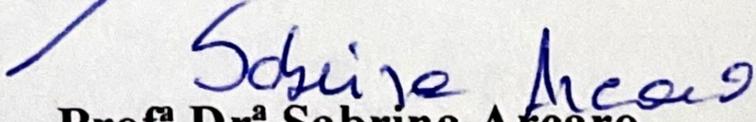
Esta dissertação foi julgada adequada à obtenção do grau de Mestre (a) em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

Criciúma, SC, 27 de fevereiro de 2020.

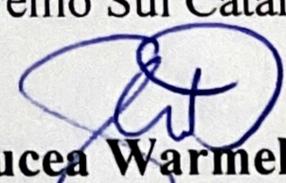
**Banca Examinadora:**

  
**Prof. Dr. Michael Peterson**

Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC

  
**Profª Drª Sabrina Arcaro**

Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC

  
**Profª Drª Glauce Warmeling Duarte**  
Centro Universitário Barriga-Verde - UNIBAVE

## AGRADECIMENTOS

A Deus, razão da minha existência, pela sua eterna misericórdia, infinito amor, maravilhosa graça e todas às providências.

Ao meu esposo e melhor amigo, Helder de Souza Gonçalves, por ser meu grande apoiador e incentivador, pelo seu amor e compreensão de todos os momentos ausentes, por sempre acreditar em mim, estando sempre ao meu lado me dando ânimo, auxílio e proteção, seja qual for a situação.

Aos meus pais Silvio Goulart e Valkiria de Oliveira Goulart, e aos meus irmãos, Vanessa Goulart e Silvio Goulart Junior, por todo apoio, afeto, orações, conselhos e compreensão dos dias de ausência.

Aos meus orientadores Prof. Dr. Alexandre Gonçalves Dal Bó e Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin, por todo o suporte e contribuições necessárias para o desenvolvimento deste trabalho. Em especial ao Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin, que nos últimos cinco anos compartilhou comigo seus conhecimentos na área de fotocatalise, o qual me acompanhou desde o TCC, projetos de pesquisa e desenvolvimento.

A Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Sabrina Arcaro e ao Dr. Tiago Bender Wermuth, por todo auxílio com as análises realizadas na UFRGS. Ao Prof. Dr. Marcelo Barbalho Pereira, do CEOMat da UFRGS, pela realização das análises de espectrofotometria de refletância difusa (UV-Vis).

Aos meus colegas do laboratório GMC dos últimos anos, Dr.<sup>a</sup> Leidy Johana Jaramillo Nieves, por toda sua ajuda, sempre atenciosa e disposta para ajudar quem precisa, a Mariana Souza Pereira, pelo apoio com os infinitos ensaio de fotocatalise e adsorção, ao Erick Zobot Valvassori, pelas conversas (de água) e adrenalina compartilhadas nas sínteses com cloreto, a Steicy Lopes Martins pela ajuda nas lavagens das sínteses e todo auxílio, ao Fábio Elyseu pelas análises realizadas no LABVALORA, a Gécica Cardoso Bellettini, pelas conversas e companhia. Agradeço a todos eles pelo apoio, amizade e ambiente agradável no local de trabalho.

Agradeço também a minha querida amiga Priscila Sayoko Silva Wakabayashi do LAPP, por sua sincera amizade dos últimos nove anos, e por seu suporte com as vidrarias e reagentes.

A FAPESC (Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Estado de Santa Catarina), pelo auxílio financeiro e a UNESC, por disponibilizar a estrutura para a realização do projeto.



“Mas os que esperam no Senhor renovarão as forças, subirão com asas como águias; correrão, e não se cansarão; caminharão, e não se fatigarão. O Senhor está comigo; não temerei o que me pode fazer o homem.”

Is 40:31 - Sl 118:6



## RESUMO

O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) é o semicondutor com ação de fotocatalisador mais utilizado para o processo de fotocatalise heterogênea. Todavia, existe uma limitação da sua aplicação, pois este é ativado apenas sob a radiação ultravioleta. A luz solar possui apenas cerca de 5 % de radiação UV, e ambientes internos com iluminação artificial como as lâmpadas de led, são desprovidos de radiação ultravioleta, afetando o aumento de sua eficiência, e conseqüentes limitações na sua aplicação e comercialização. O presente estudo tem por objetivo obter pós nanoestruturados de  $\text{TiO}_2$  fotocatalíticos sob luz visível, através de uma rota de síntese viável, com obtenção de fases anatásio e rutilo sem tratamento térmico, e posterior etapa de sensibilização com corantes naturais para absorverem luz visível. O planejamento experimental fatorial  $2^k$  foi utilizado para avaliar os fatores interferentes nos processos de síntese e sensibilização. Nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  com alta área superficial foram sintetizadas via precipitação controlada, em seguida foram sensibilizadas por via úmida com curcumina e microalga *Chlorella Pyrenoidosa* para exercerem atividade fotocatalítica sob a luz visível. Os materiais obtidos foram caracterizados por DRX, DSC/TG, FTIR, BET, DLS, ELS, UV-Vis, FEG-EDS e teste de atividade fotocatalítica. O  $\text{TiO}_2$  nanoparticulado comercial P25 foi utilizado como fotocatalisador padrão para comparação com as amostras obtidas. A área superficial medida pelo método BET para as amostras sintetizadas foi aproximadamente três a cinco vezes maior quando comparada ao P25. A fotoatividade das amostras sintetizadas e do P25 foram medidas frente à degradação dos corantes azul de metileno e rodamina b, sob radiação UVA. A fotoatividade das amostras após o processo de sensibilização com os corantes naturais foi avaliada frente à degradação do fenol e dos corantes azul de metileno, rodamina b e alaranjado de metila, sob luz visível com lâmpadas de led convencionais. Os resultados dos testes de atividade fotocatalítica comprovam que as amostras sintetizadas possuem eficiência equivalente à amostra comercial e após o processo de sensibilização possuem eficiência superior. A obtenção de nanopartículas via precipitação controlada utilizando-se apenas dois reagentes mostrou ser uma rota altamente viável e promissora, pois dispensa tratamento térmico para cristalização do dióxido de titânio e ainda é capaz de produzir uma mistura de fases ideais para retardar a recombinação do par elétron fotogerado, contribuindo para o aumento da eficiência fotocatalítica. A sensibilização com corantes naturais

mostrou ser capaz de produzir nanopartículas fotocatalíticas na luz visível, comprovando ser um método econômico, rápido e sustentável.

**Palavras-chave:** nanopartículas, fotocatalise, sensibilização, corantes naturais.



## ABSTRACT

Titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) is the most used photocatalyst semiconductor for the heterogeneous photocatalysis process. However, its application is limited, because it only occurs under ultraviolet radiation. The sunlight has only about 5% UV radiation, and indoor environments with artificial lighting, such as led lamps, are devoided of ultraviolet radiation, affecting its efficiency and causing limitations in its application and commercialization. The present study aims to obtain nanostructured  $\text{TiO}_2$  powders with photocatalytic effect under visible light, through a viable synthesis route, obtaining anatase and rutile phases without heat treatment, and subsequent stage of sensitization with natural dyes to absorb visible light.  $2^k$  factorial experimental design was used to evaluate the interfering factors in the synthesis and sensitization processes.  $\text{TiO}_2$  nanoparticles with a high surface area were synthesized via controlled precipitation, and then, sensitized wetly with curcumin and microalgae *Chlorella Pyrenoidosa* to exert photocatalytic activity under visible light. The obtained materials were characterized by XRD, DSC/TG, FTIR, BET, DLS, ELS, UV-Vis, FEG-EDS and photocatalytic activity test. The P25 commercial  $\text{TiO}_2$  nanoparticulate was used as a standard photocatalyst for comparisons with the obtained samples. The surface area measured by the BET method showed a surface area for the synthesized samples approximately three to five times higher compared to P25. The photoactivity of the synthesized samples and P25 were measured by the degradation of methylene blue and rhodamine b dyes, under UVA radiation. The photoactivity of the samples after the sensitization process with natural dyes was evaluated by the degradation of phenol and methylene blue, rhodamine b and methyl orange dyes, under visible light with conventional led lamps. The results of the photocatalytic activity prove that the synthesized samples have equivalent efficiency to the commercial sample and, after the sensitization process, have superior efficiency. The synthesis of nanoparticles via controlled precipitation using only two reagents has proved to be a highly viable and promising route, as it does not require thermal treatment for the crystallization of titanium dioxide and it is still capable of producing a ideal mixture of phases to delay recombination by photogenerated electrons, contributing to the increase of photocatalytic efficiency. The sensitization with natural dyes proved to be capable of producing photocatalytic nanoparticles under visible light, proving to be an economical, fast and sustainable method.

**Keywords:** nanoparticles, photocatalysis, sensitization, natural dyes.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mecanismo de fotocatalise.	42
Figura 2 - Representação da estrutura cristalina do TiO <sub>2</sub> (a) anatásio, (b) rutilo, (c) broquita.	44
Figura 3 - Número das publicações na base de dados do Science Direct de artigos que abordaram o tema de fotocatalise, sensibilização e corantes naturais, para os temas fotocatalise, sensibilização e corantes e para fotocatalise e dopagem.	48
Figura 4 - Mecanismo de fotocatalise com semicondutor sensibilizado por corante.	50
Figura 5 - Estrutura molecular da curcumina.	53
Figura 6- Estrutura molecular da clorofila a (a) e da clorofila b (b).	54
Figura 7 - Estrutura molecular dos corantes utilizados nos testes de degradação fotocatalítica, (a) azul de metileno (b), rodamina b, (c) alaranjado de metila.	56
Figura 8 - Estrutura molecular no fenol.	57
Figura 9 - Fluxograma da metodologia utilizada.	60
Figura 10 - Esquema do aparato utilizado para as sínteses.	63
Figura 11 - Esquema do método utilizado para o processo de sensibilização.	65
Figura 12 - DRX das sínteses preliminares.	70
Figura 13 - DSC/TG das sínteses preliminares (a) com oxissulfato e (b) com tetracloreto de titânio.	71
Figura 14 - Difratograma das sínteses realizadas e da amostra comercial P25.	73
Figura 15 - DSC/TG das amostras (a) S1, (b) S2, (c) S3, (d) S4, (e) P25.	

Nota-se que as amostras (a) (S1) e (c) (S3) apresentam um ligeiro ombro exotérmico em torno de 440 °C, podendo ser atribuído à cristalização de estrutura amorfa, possivelmente presente em alguma porção nestas amostras, já que na análise de DRX, Figura 14, as amostras apresentaram cristalinidade na estrutura. 79

Figura 16 - Espectros de FTIR para as amostras sintetizadas e para o P25. 80

Figura 17 - Espectros de refletância difusa das amostras sintetizadas e do P25. 84

Figura 18 - Espectros de refletância difusa para determinação da energia de band gap das amostras sintetizadas e para o P25. 85

Figura 19 - Microscopia eletrônica (FEG) com aumento de 80.000x das amostras sintetizadas S1 (a), S2 (b), S3 (c), S4 (d) e P25 (e). 87

Figura 20 - Atividade fotocatalítica  $C/C_0$  versus tempo para o corante azul de metileno. 90

Figura 21 - Atividade fotocatalítica  $C/C_0$  versus tempo para o corante rodamina b. 91

Figura 22 - Gráficos lineares de pseudo-primeira ordem de  $\ln(C/C_0)$  versus tempo de irradiação para a cinética de degradação do corante azul de metileno. 92

Figura 23 - Gráficos lineares de pseudo-primeira ordem de  $\ln(C/C_0)$  versus tempo de irradiação para a cinética de degradação do corante rodamina b. 93

Figura 24 - Curvas  $C/C_0$  versus tempo para o teste de adsorção com corante azul de metileno. 95

Figura 25 - Difratoograma da curcumina e da chlorella. 96

Figura 26 - Difratoograma das amostras sensibilizadas com curcumina. 97

Figura 27 - Difratoograma das amostras sensibilizadas com chlorella.	98
Figura 28 - Termogramas da curcumina (a) e da chlorella (b).	99
Figura 29 - Termogramas das amostras sensibilizadas com curcumina, (a) SS1 (b) SS2 (c) SS5 (d) SS6.	100
Figura 30 - Termogramas das amostras sensibilizadas com chlorella, (a) SS3 (b) SS4 (c) SS7 (d) SS8.	101
Figura 31 - Espectros de FTIR para a curcumina e chlorella.	102
Figura 32 - Espectros de FTIR para as amostras sensibilizadas com curcumina.	104
Figura 33 - Espectros de FTIR das amostras sensibilizadas com chlorella.	105
Figura 34 - Amostras após o processo de sensibilização, (a) SS1, (b) SS2, (c) SS3, (d) SS4, (e) SS5, (f) SS6, (g) SS7, (h) SS8.	107
Figura 35 - Espectros de refletância difusa das amostras curcumina e Chlorella.	109
Figura 36 - Espectros de refletância difusa das amostras sensibilizadas com curcumina.	110
Figura 37 - Espectros de refletância difusa das amostras sensibilizadas com chlorella.	110
Figura 38 - Espectros de refletância difusa para determinação da energia de <i>band gap</i> da curcumina e da chlorella.	112
Figura 39 - Espectros de refletância difusa para determinação da energia de <i>band gap</i> das amostras sensibilizadas com curcumina.	112
Figura 40 - Espectros de refletância difusa para determinação da energia de <i>band gap</i> das amostras sensibilizadas com chlorella.	113

Figura 41 - Microscopia eletrônica (FEG) com aumento de 80.000x das amostras sensibilizadas SS1 (a), SS2 (b), SS3 (c), SS4 (d) e SS5 (e), SS6 (f), SS7 (g), SS8 (h). 114

Figura 42 - Resultados do teste de atividade fotocatalítica realizado com o corante azul de metileno.  $C/C_0$  versus tempo, para as amostras sensibilizadas com curcumina. 117

Figura 43 - Resultados do teste de atividade fotocatalítica realizado com o corante azul de metileno.  $C/C_0$  versus tempo, para as amostras sensibilizadas com chlorella. 118

Figura 44 - Resultados do teste de atividade fotocatalítica realizado com o corante rodamina b.  $C/C_0$  versus tempo para as amostras sensibilizadas com curcumina. 119

Figura 45 - Resultados do teste de atividade fotocatalítica realizado com o corante rodamina b.  $C/C_0$  versus tempo para as amostras sensibilizadas com chlorella. 119

Figura 46 - Resultados do teste de atividade fotocatalítica realizado com o corante alaranjado de metila.  $C/C_0$  versus tempo para as amostras sensibilizadas com curcumina. 120

Figura 47 - Resultados do teste de atividade fotocatalítica realizado com o corante alaranjado de metila.  $C/C_0$  versus tempo para as amostras sensibilizadas com chlorella. 121

Figura 48 - Resultados do teste de atividade fotocatalítica realizado com fenol.  $C/C_0$  versus tempo para as amostras sensibilizadas com curcumina. 122

Figura 49 - Resultados do teste de atividade fotocatalítica realizado com fenol.  $C/C_0$  versus tempo para as amostras sensibilizadas com chlorella.

Figura 50 - Amostras das soluções de azul de metileno após 180 minutos sob radiação de luz visível no teste de atividade fotocatalítica, para as amostras sensibilizadas (a) SS1, SS2, SS5 e SS6, (b) SS3, SS4, SS7, SS8 (c) solução do corante azul de metileno (4 mg/l) sem exposição à luz. 125

Figura 51 - Possíveis compostos intermediários formados na fotodegradação do corante azul de metileno. 128

Figura 52 - Amostras das soluções de rodamina b após 180 minutos sob radiação de luz visível do teste de atividade fotocatalítica, para as amostras sensibilizadas (a) SS1, SS2, SS5 e SS6, (b) SS3, SS4, SS7 e SS8 (c) solução do corante rodamina b (4 mg/l) sem exposição à luz. 129

Figura 53 - Espectros de absorção (absorbância versus comprimento de onda) e soluções de corante rodamina b durante o teste de degradação fotocatalítica com  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{BiOX}$ . 131

Figura 54 - Possíveis compostos intermediários formados na fotodegradação do corante rodamina b. 133

Figura 55 - Amostras das soluções de alaranjado de metila após 180 minutos sob radiação de luz visível no teste de atividade fotocatalítica, para as amostras sensibilizadas (a) SS1, SS2, SS5 e SS6, (b) SS3, SS4, SS7 e SS8 (c) solução do corante alaranjado de metila (4 mg/l) sem exposição à luz. 134

Figura 56 - Gráficos lineares de pseudo-primeira ordem de  $\ln(C/C_0)$  versus tempo de irradiação para a cinética de degradação do corante azul de metileno: (a) para as amostras sensibilizadas com curcumina, e (b) para as amostras sensibilizadas com chlorella. 136

Figura 57 - Gráficos lineares de pseudo-primeira ordem de  $\ln(C/C_0)$  versus tempo de irradiação para a cinética de degradação do corante

rodamina b: (a) para as amostras sensibilizadas com curcumina, e (b) para as amostras sensibilizadas com chlorella.	136
Figura 58 - Curvas $C/C_0$ versus tempo para o teste de adsorção com ocorante azul de metileno.	139
Figura 59 - Curvas $C/C_0$ versus tempo para o teste de adsorção com ocoranterodamina b.	139
Figura 60 - Curvas $C/C_0$ versus tempo para o teste de adsorção com o corante alaranjado de metila.	140
Figura 61 - Curvas $C/C_0$ versus tempo para o teste de adsorção com fenol.	140
Figura 62 - Amostras da solução de azul de metileno após 180 minutos no escuro para o teste de adsorção com as NPs sensibilizadas(a) SS1, SS2, SS5 e SS6, (b) SS3, SS4, SS7 e SS8.	141
Figura 63 - Amostras da solução de rodamina b após 180 minutos no escuro para o teste de adsorção com as NPs sensibilizadas (a) SS1, SS2, SS5 e SS6, (b) SS3, SS4, SS7 e SS8.	142
Figura 64 - Amostras da solução de alaranjado de metila após 180 minutos no escuro para o teste de adsorção com as NPs sensibilizadas (a) SS1, SS2, SS5 e SS6, (b) SS3, SS4, SS7 e SS8.	142
Figura 65 - Diagrama de Pareto para a degradação $\xi$ (%) do corante azul de metileno.	146
Figura 66 - Diagrama de Pareto para a degradação $\xi$ (%) do corante rodamina b.	147
Figura 67 - Diagrama de Pareto para a degradação $\xi$ (%) do corante alaranjado de metila.	147
Figura 68 - Diagrama de Pareto para a degradação $\xi$ (%) do fenol.	148

Figura 69 – Mapa de contorno para a eficiência de degradação com as interações para o modelo de poluente azul de metileno.	149
Figura 70 - Mapa de contorno para a eficiência de degradação com as interações para os modelos de poluente rodamina b.	149
Figura 71 - Mapa de contorno para a eficiência de degradação com as interações para o modelo de poluente alaranjado de metila.	150
Figura 72 - Mapa de contorno para a eficiência de degradação com as interações para o modelo de poluente fenol.	150



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados.	39
Tabela 2 - Fatores utilizados para o planejamento experimental fatorial do tipo 2 <sup>2</sup> para as sínteses das NPs.	61
Tabela 3 - Matriz de planejamento experimental fatorial 2 <sup>2</sup> das sínteses.	61
Tabela 4 - Fatores utilizados para o planejamento experimental fatorial do tipo 2 <sup>3</sup> para a sensibilização das NPs.	61
Tabela 5 - Matriz de planejamento experimental fatorial 2 <sup>3</sup> para a sensibilização.	62
As NPs sensibilizadas foram a amostra comercial P25 e a amostra S1, do planejamento experimental fatorial para o processo de sínteses, Tabela 3.	65
Tabela 6 - Valores do tamanho médio de cristalito e valores semiquantitativos para a proporção de fases presentes nas amostras sintetizadas e P25.	75
Tabela 7 - Rendimento das reações.	77
Tabela 8 - Área superficial das amostras sintetizadas.	81
Tabela 9 - Valores do diâmetro hidrodinâmico (DH) e índices de polidispersão (PDI) das amostras sintetizadas e do P25.	82
Tabela 10 - Valores de Potencial Zeta e condutividade para as amostras sintetizadas e P25.	83
Tabela 11 - Composição química por EDS das amostras.	88
Tabela 12 - Eficiência de degradação para as amostras sintetizadas e para o P25.	91

Tabela 13 - Constantes de velocidade de degradação e coeficientes de determinação para os testes fotocatalíticos com o corante azul de metileno.	93
Tabela 14 - Constantes de velocidade de degradação e coeficientes de determinação para os testes fotocatalíticos com o corante rodamina b.	93
Tabela 15 - Número do cartão correspondente na identificação de fase pelo banco de dados ICDS para as amostras sensibilizadas com curcumina.	97
Tabela 16 - Número do cartão correspondente na identificação de fase pelo banco de dados ICDS para as amostras sensibilizadas com Chlorella.	98
Tabela 17 - Valores de área superficial para as amostras sensibilizadas com as condições experimentais.	106
Tabela 18 - Valores de potencial zeta das amostras sensibilizadas com os corantes curcumina e chlorella.	108
Tabela 19 - Medidas de pH para os modelos de poluente utilizados.	117
Tabela 20 - Eficiência de degradação sob luz visível dos modelos de poluentes utilizados para as amostras sensibilizadas.	123
Tabela 21 - Constantes de velocidade de degradação e coeficientes de determinação para os testes fotocatalíticos com o corante azul de metileno.	137
Tabela 22 - Constantes de velocidade de degradação e coeficientes de determinação para os testes fotocatalíticos com rodamina b.	137
Tabela 23 - Valores de adsorção dos modelos de poluente para as amostras sensibilizadas.	141
Tabela 24 - Análise de variância para a eficiência de degradação $\xi$ (%) do corante azul de metileno.	144

Tabela 25 - Análise de variância para a eficiência de degradação  $\xi$  (%)  
do corante rodamina b. 144

Tabela 26 - Análise de variância para a eficiência de degradação  $\xi$  (%)  
do corante alaranjado de metila. 144

Tabela 27 - Análise de variância para a eficiência de degradação  $\xi$  (%)  
do fenol. 145

Por fim, nas análises de atividade fotocatalítica, quando utilizado o  
fenol, apenas o fator tipo de NPs mostrou confiabilidade nos resultados,  
Tabela 27. 145



## LISTA DE ABREVIACÕES

ANOVA = Análise de Variância  
BET = Brunauer-Emmet-Teller  
DLS = Espalhamento de luz dinâmico  
DOE = *Experimental Design*  
DRX = Difração de Raios X  
DSC = Calorimetria Exploratória Diferencial  
DSSC = Dye-sensitized solar cell  
EDS = *Energy-dispersive X-ray spectroscopy*  
ELS = Espalhamento de luz eletroforético  
EPA = Agência de Proteção Ambiental  
FEG = *Field Emission Gun*  
FTIR = *Fourier transform infrared spectroscopy*  
HOMO = Orbital molecular mais alto  
ICR = Índice de Reprodução de Cor  
LUMO = Orbital molecular desocupado  
NH<sub>4</sub>OH = Hidróxido de amônia  
NPs = Nanopartículas  
P.A. = Para análise  
pH = Potencial hidrogeniônico  
POAs = Processos oxidativos avançados  
TG = Termogravimetria  
TiCl<sub>4</sub> = Tetracloroeto de titânio  
TiO<sub>2</sub> = Dióxido de titânio  
TiOSO<sub>4</sub> = Oxissulfato de titânio  
UE = Mobilidade eletroforética  
UV-Vis = Radiação ultravioleta e visível  
UVA = Radiação ultravioleta A



## LISTA DE SÍMBOLOS

$\text{\AA}$  = Ângstrom

$D$  = Diâmetro médio dos cristalitos

$\lambda$  = Comprimento de onda da radiação eletromagnética

$e_{BC}$  = Banda de condução

$E_o$  = Potencial de oxidação

$E_g$  = Energia do fóton

$h_{BV}^+$  = Banda de valência

$h\nu$  = radiação

$K$  = Fator de forma

$R^2$  = Coeficientes de determinação

$\beta$  = Largura na metade da altura do pico de difração

$\zeta$  = Potencial zeta

$\Theta$  = Ângulo de difração

$\xi$  = Eficiência de degradação

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>33</b>
<b>2 OBJETIVOS</b>	<b>36</b>
2.1 OBJETIVOS GERAIS	36
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	36
<b>3 RERENCIAL TEÓRICO</b>	<b>37</b>
3.1 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA)	37
3.2 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA	40
<b>3.2.1 Mecanismo fotocatalítico</b>	<b>41</b>
3.3 CATALISADORES	42
3.4 DIÓXIDO DE TITÂNIO	43
3.5 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA	45
3.6 PROCESSOS DE SÍNTESE	46
3.8 CORANTES NATURAIS	50
<b>3.8.1 Curcumina</b>	<b>52</b>
<b>3.8.2 Chlorella – Clorofila</b>	<b>53</b>
3.9 MODELO DE POLUENTE	55
3.10 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	57
4.1 MATERIAIS	59
<b>4.1.1 Reagentes</b>	<b>59</b>
<b>4.1.2 Corantes</b>	<b>59</b>
<b>4.1.3 Dióxido de titânio</b>	<b>59</b>
4.2 MÉTODOS	60
<b>4.2.1 Planejamento experimental</b>	<b>60</b>
<b>4.2.2 Sínteses das NPs</b>	<b>62</b>
<b>4.2.3 Sensibilização das NPs</b>	<b>65</b>
4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	65
<b>4.3.1 Difração de Raios X (DRX)</b>	<b>66</b>
<b>4.3.2 Análise térmica diferencial e termogravimetria (DSC/TG)</b>	<b>66</b>
<b>4.3.3 Espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)</b>	<b>66</b>
<b>4.3.4 Determinação da área superficial pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET)</b>	<b>67</b>
<b>4.3.5 Espalhamento de luz dinâmico (DLS)</b>	<b>67</b>
<b>4.3.6 Espalhamento de luz eletroforético (ELS)</b>	<b>67</b>
<b>4.3.7 Espectrofotometria por refletância difusa UV-Vis</b>	<b>68</b>
<b>4.3.8 Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FEG)</b>	<b>68</b>
<b>4.3.9 Teste de Atividade Fotocatalítica</b>	<b>68</b>

<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>70</b>
5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS SÍNTESES PRELIMINARES	70
5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS SÍNTESES COM $TiCl_4$	72
5.2.1 Difração de Raios X	72
5.2.2 Rendimento	77
5.2.3 Análise Térmica Diferencial e termogravimetria – DSC/TG	78
5.2.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier - FTIR	79
5.2.5 Determinação da área superficial pelo método Brunauer-Emmett-Teller – BET	81
5.2.6 Espalhamento de luz dinâmico (DLS)	81
5.2.7 Potencial Zeta ( $\zeta$ )	83
5.2.8 Espectrofotometria por refletância difusa– UV-Vis	84
5.2.9 Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FEG)	86
5.2.10 Análise de atividade fotocatalítica	88
5.2.11.1 Cinética de reação	92
5.2.11.2 Adsorção	94
5.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SENSIBILIZADAS	96
5.3.1 Difração de Raios X	96
5.3.2 Análise Térmica Diferencial e termogravimetria – DSC/TG	99
5.3.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR	102
5.3.4 Determinação da área superficial por Brunauer-Emmett-Teller – BET	106
5.3.5 Potencial Zeta ( $\zeta$ )	107
5.3.6 Espectrofotometria por refletância difusa UV-Vis	109
5.3.7 Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FEG)	114
5.3.8 Análise de atividade fotocatalítica	116
5.3.8.1 Cinética de reação	135

<b>5.3.8.1 Adsorção</b>		
<b>138</b>		
<b>5.3.9 Análise Estatística</b>		
<b>143</b>		
<b>5.3.9.1 Análise de variância – ANOVA</b>		
<b>143</b>		
<b>5.3.9.3 Mapas de contorno</b>		
<b>148</b>		
<b>6 CONCLUSÃO</b>	<b>152</b>	
<b>7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b>		<b>154</b>
<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>155</b>	



## 1 INTRODUÇÃO

Atualmente, existe uma crescente preocupação para minimizar os impactos ambientais causados pela geração de resíduos em águas, solos, poluição do ar e contaminação do meio ambiente de modo geral. Nos últimos anos do século XX novas tecnologias começaram a se desenvolver para otimizar a aplicabilidade e eficiência dos tratamentos ambientais convencionais.

Os Processos Oxidativos Avançados constituem uma série de processos baseados na produção de radicais hidroxila altamente reativos, como: a fotocatalise heterogênea e homogênea, processos tipo Fenton, Foto-Fenton e ozonização (DEWIL et al., 2017).

Uma das suas principais vantagens em relação às tecnologias convencionais é que esses processos degradam de forma efetiva uma série de componentes tóxicos e/ou recalcitrantes sem que ocorra a geração de resíduos secundários, como no caso dos processos de coagulação, floculação, osmose reversa, adsorção no carvão ativado, ultrafiltração, utilizados para reduzir os efluentes de corantes tóxicos das águas residuais (KUMAR E PANDEY, 2017).

Os processos oxidativos avançados (POA) são largamente utilizados, pois oferecem a vantagem da utilização de energia solar, que está naturalmente disponível e é uma fonte de luz renovável, podendo assim, ser considerados processos verdes e sustentáveis (CIARA BYRNE et al., 2018).

Nos últimos anos, muitos estudos têm sido realizados na área da tecnologia fotocatalítica, devido ao grande número de aplicações que esta proporciona, incluindo os campos relacionados ao meio ambiente e à energia.

Desde os estudos realizados por Fujishima e Honda em 1972, certas propriedades fotocatalíticas de alguns materiais foram usadas para converter energia solar em energia química para oxidar ou reduzir algumas substâncias, obtendo-se, por exemplo, hidrogênio e hidrocarbonetos, bem como a remoção de uma série de poluentes orgânicos e contaminantes (NAKATAAE FUJISHIMA, 2012).

A fotocatalise pode ser utilizada em uma ampla gama de áreas de pesquisas, como o desenvolvimento de materiais com superfícies autolimpantes, promovendo o efeito esterilizante, efeito antiembaçante, purificação do ar, purificação da água, e até mesmo em tratamentos antitumorais (FUJISHIMA et al., 2000).

A fotocatalise faz parte dos processos oxidativos avançados, muito utilizada na foto degradação de produtos tóxicos. É um processo

onde ocorre a aceleração de uma reação química na presença de substâncias chamadas de fotocatalisadores, que possuem a capacidade de absorver quantas de luz com comprimentos de onda específicos.

A fotocatalise pode ser dividida basicamente em heterogênea e homogênea, sendo que a primeira ocorre na presença de catalisadores sólidos, e a homogênea encontra-se em apenas uma fase. (ETACHERI et al., 2015; KUMAR E PANDEY, 2017).

A fotocatalise heterogênea é caracterizada pela capacidade da geração de radicais hidroxilas, como também superóxidos, produzidos quando um catalisador semicondutor absorve a radiação quando está em contato com a água e oxigênio. Normalmente os semicondutores utilizados são,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{SnO}_2$ .

Desde 1977, quando FRANK e BARD estudaram as possibilidades da aplicação do  $\text{TiO}_2$  para decompor o cianeto em água, ocorreu um grande interesse por diversos pesquisadores para a utilização deste catalisador (FUJISHIMA et al., 2000).

O dióxido de titânio é o semicondutor mais amplamente utilizado, os aspectos mais importantes para a sua larga utilização são a sua disponibilidade, seu poder altamente oxidante, atoxidade, fotoestabilidade, estabilidade química, baixo custo e fácil preparação (ETACHERI et al., 2015; FUJISHIMA et al., 2000; HAN et al., 2009).

O mecanismo de fotocatalise ocorre quando o fotocatalisador é exposto a uma energia maior que a sua energia de *band gap*, causando uma excitação nos elétrons, conduzindo estes da banda de valência para a banda de condução, resultando na formação de pares de elétrons gerados na banda de condução, sendo bons agentes redutores, e geram-se lacunas na banda de valência, sendo fortes agentes oxidantes (ETACHERI et al., 2015).

Contudo, existe uma limitação do uso do  $\text{TiO}_2$ , pois este é ativado apenas sob a radiação ultravioleta (comprimento de onda menor que 390 nm), devido à sua energia de *band gap* de 3,2 eV para a fase polimórfica anatásio e de 3,0 eV para a fase rutilo. Diversas abordagens têm sido aplicadas para otimizar a eficiência do fotocatalisador, com a finalidade de melhorar a utilização fotocatalítica no espectro da luz visível.

Algumas alternativas recentemente estudadas são a dopagem do  $\text{TiO}_2$  com íons metálicos e não metálicos, como também a sensibilização do semicondutor com corantes orgânicos naturais e/ou sintéticos. Essas técnicas têm a finalidade de melhorar as propriedades de alguns

semicondutores (BUDDEE et al., 2014; LIM et al., 2017; PELAEZ et al., 2012).

Visando a obtenção de nanopartículas de dióxido de titânio fotocataliticamente mais eficientes, com método alternativo de síntese, este trabalho propõe um processo de síntese e sensibilização deste semicondutor com corantes naturais, para que seja possível a absorção em comprimentos de ondas no espectro da luz visível, deste modo ampliando seus campos de aplicação, como para superfícies cerâmicas fotocatalíticas, purificação do ar, purificação de águas, uso em indústria têxtil, entre outras aplicações.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVOS GERAIS

Sintetizar nanopartículas de dióxido de titânio e avaliar a sensibilização com corantes naturais para aplicação em fotocatalise heterogênea, induzindo a absorção do semicondutor no espectro da luz visível.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar e avaliar nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  pela rota de precipitação controlada com  $\text{TiCl}_4$  e  $\text{NH}_4\text{OH}$ ;
- Realizar análise estrutural, verificando as possíveis fases cristalinas obtidas das NPs sintetizadas;
- Determinar o efeito da sensibilização sobre a atividade fotocatalítica na luz visível das NPs de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas e comercial.

### 3 REERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA)

A preocupação para minimizar os impactos ambientais provenientes da contaminação por águas residuais vem aumentando atualmente. Durante décadas, a melhoria nos processos convencionais para remoção da poluição foi alvo de diversas pesquisas (DEWIL et al., 2017).

Os processos oxidativos avançados foram inicialmente propostos para tratamento de água potável nos anos 1980, definidos como processos de oxidação envolvendo a geração de radicais hidroxila para promover a purificação da água, e no decorrer dos anos este conceito foi estendido para a oxidação envolvendo radicais de sulfatos (GLAZE, 1987; YANG et al., 2015).

Diferentes de oxidantes comuns, como o cloro e o ozônio, que possuem importante influência e aplicação na descontaminação e desinfecção de águas, os POA têm sua principal função no uso para destruição de contaminantes orgânicos ou inorgânicos em meio aquoso (YANG et al., 2015).

Os processos oxidativos avançados podem ser definidos como sendo métodos de oxidação em fase aquosa com base na interação de espécies altamente reativas, como os radicais de hidroxilas, que no mecanismo do processo levam à destruição do poluente alvo.

Nas últimas décadas, as pesquisas e desenvolvimentos de tecnologias relacionadas com os POA vêm aumentando consideravelmente, devido às diversas áreas de aplicação, à diversidade de tecnologias envolvidas no processo e à diminuição na geração de resíduos secundários (DEWIL et al., 2017; KLAVARIOTI et al., 2009).

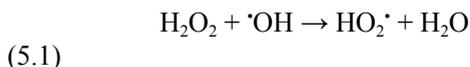
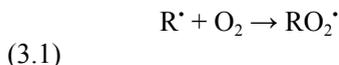
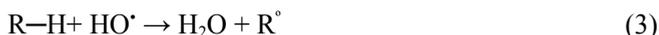
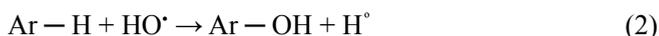
Os radicais de hidroxilas são os agentes oxidantes mais reativos no tratamento em meio aquoso, com potencial de oxidação entre 2,8 V (pH 0) e 1,95 V (pH 14). Esses radicais são não seletivos e reagem rapidamente com inúmeras espécies, com constantes de velocidade na ordem de  $10^8 - 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  (TCHOBANOGLIOUS et al., 2003).

Por causa do seu alto potencial padrão de redução, os radicais de hidroxilas possuem a capacidade de oxidar uma larga gama de compostos orgânicos a  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e íons inorgânicos decorrentes de heteroátomos, conforme mostra a equação (1) (NOGUEIRA et al., 2007).



$\cdot\text{OH}$  atacam os poluentes orgânicos por quatro vias básicas; por meio de reações de adição eletrofílica (equação 2), abstração de hidrogênio (equação 3 e 3.1), transferência de elétrons (equação 4) e combinação de radicais (equação 5 e 5.1), causando a geração de outros agentes oxidativos de menor atividade redox (DENG et al., 2015).

As reações de transferência de elétrons ocorrem quando a adição eletrofílica e abstração de hidrogênio não são favorecidas. Podem ocorrer também outras reações radicalares, que seriam a combinação de radicais (reações radical-radical), porém estas não são desejáveis para a oxidação de compostos orgânicos, pois prejudicam a eficiência do processo de fotodegradação, devido ao consumo de radicais  $\cdot\text{OH}$ .



Na equação 2 Ar representa um composto aromático. A reação de abstração de hidrogênio gera radicais orgânicos, representada na equação 3, onde R representa um composto orgânico de cadeia aberta e  $\text{R}\cdot$  o composto oxidado. Posteriormente ocorre adição de oxigênio molecular formando radicais peróxido (equação 3.1), iniciando reações térmicas em cadeia conduzindo à degradação até  $\text{CO}_2$ , água e sais inorgânicos.

As equações 5 e 5.1 representam reações radical-radical, que dependerão de alguns fatores, como a concentração do substrato orgânico, bem como também sua recalcitrância (BRITO et al., 2012; NOGUEIRA et al., 2007; SILVA 2012).

A formação de radicais de hidroxilas pode ocorrer pela aplicação da radiação ultravioleta, reações envolvendo fortes agentes oxidantes como o ozônio ( $\text{O}_3$ ), peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), pela

combinação da radiação e dos agentes oxidantes, semicondutores, como também pela combinação de peróxido de hidrogênio com íons ferrosos, que é o caso dos chamados reagentes de Fenton (AZBARET al., 2004).

Nos POA os radicais de hidroxilas são gerados por vários sistemas, que podem ser classificados como sistemas homogêneos, onde a degradação do poluente orgânico não ocorre na presença de catalisadores sólidos, e divide-se basicamente no processo de fotólise direta com ultravioleta e pela geração de radicais de hidroxilas, e sistemas heterogêneos, onde os processos ocorrem na presença de catalisadores sólidos semicondutores.

Esses elementos proporcionam o aumento da velocidade das reações, atingindo o equilíbrio químico sem provocar alterações químicas; essas reações aceleradas são chamadas de catalíticas (CIOLA, 1981; TEIXEIRA E JARDIM, 2004).

A Tabela 1 apresenta os sistemas típicos dos Processos Oxidativos Avançados.

Tabela 1 - Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados.

	<b>Com Irradiação</b>
	UV (fotólise)
	O <sub>3</sub> /ultravioleta (ozonização fotocatalítica)
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV
	Feixes de elétrons
	Ultrassom (US)
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /US
	UV/US
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>+2</sup> (Fe <sup>+3</sup> )/UV (foto-fenton)
	<b>Sem Irradiação</b>
	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	O <sub>3</sub> /OH <sup>-</sup>
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>+2</sup> (reagente Fenton)
	<b>Com Irradiação</b>
	Semicondutor/O <sub>2</sub> /UV (fotocatálise)
	Semicondutor/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV (fotocatálise)
	<b>Sem Irradiação</b>
	Elétron-Fenton
<b>SISTEMAS HOMOGÊNEOS</b>	
<b>SISTEMAS HETEROGÊNEOS</b>	

Fonte: Adaptado de HUANG et al (1993).

As diferenças entre os processos homogêneos e heterogêneos descritos na Tabela 1 basicamente estão nos mecanismos e nos reagentes para produção dos radicais de hidroxilas e a fase que o fotocatalisador se encontra (FATTA-KASSINOS et al., 2011).

### 3.2 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Segundo FUJISHIMA et al., 2008, os primeiros relatos de fotocatalise surgiram em 1921 por Renz, na Universidade de Lugano, Suíça, onde ele descreveu que o titânio é parcialmente reduzido na presença de compostos orgânicos, quando recebe radiação da luz solar.

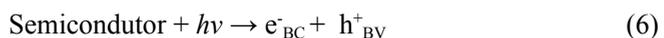
O autor relatou que fenômenos semelhantes também ocorriam com o  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Em 1924, Baur e Perret, no Instituto Federal Suíço de Tecnologia, descreveram o processo fotocatalítico de sal de prata em óxido de zinco para produzir prata metálica. Estes autores supuseram que ocorria um processo de oxidação, como também de redução, simultaneamente (FUJISHIMA et al., 2008).

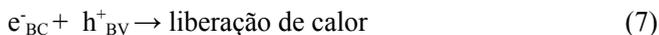
Em seguida, vários estudos foram iniciados na área de processos fotocatalíticos. Foi quando, em 1972, Fujishima e Honda comprovaram a descoberta da fotocatalise heterogênea por experimentos realizados de foto-oxidação da água em suspensão de  $\text{TiO}_2$  sob irradiação em uma célula fotoeletroquímica, obtendo-se a geração de hidrogênio e oxigênio (BYRNE et al., 2018; FUJISHIMA E HONDA, 1972).

Os processos fotocatalíticos têm sido freqüentemente usados e estudados nos últimos anos, sendo aplicados e descritos como um POA eficaz para o tratamento e degradação de poluentes orgânicos (BYRNE et al., 2018).

Na fotocatalise heterogênea as reações ocorrem na superfície de um material semicondutor que atua como fotocatalisador, quando este recebe irradiação na sua superfície com comprimentos de ondas específicos.

Se a energia recebida for igual ou maior que a energia de *band gap* do semicondutor, fótons são excitados e promovem a locomoção de elétrons da banda de valência para a banda de condução. Esse fenômeno induz a formação de vacâncias positivas na banda de valência ( $h^+_{bv}$ ) (BOCZKAJ e FERNANDES, 2017).





A eficiência deste processo está intimamente ligada com as possíveis recombinações das espécies portadoras de cargas que foram geradas formando sítios redutores e oxidantes, sendo que estas espécies geradas podem reagir com as espécies receptoras/doadoras de elétrons que ficaram adsorvidas no semicondutor ou que estiverem presentes na interface sólido-líquido.

As equações 6 e 7 representam, respectivamente, as reações de separação e recombinação dos pares elétrons/buraco (HERRMANN, 1999; MAZZARINO e PICCININI, 1999; SILVA, 2012; ZIOLLI e JARDIM, 1998).

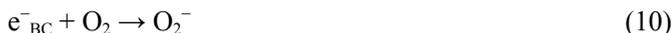
### 3.2.1 Mecanismo fotocatalítico

O mecanismo fotocatalítico inicia-se logo após o semicondutor fotocatalisador receber irradiação com comprimentos de ondas específicos em sua superfície. Os fótons de luz provocam uma excitação nos elétrons possuindo uma energia suficiente para promover a locomoção da banda de valência para a banda de condução (equação 8).

Com isso formam-se buracos na banda de valência, que atuam como sítios oxidantes, gerando-se radicais de hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) e íons de hidrogênio (equação 9).

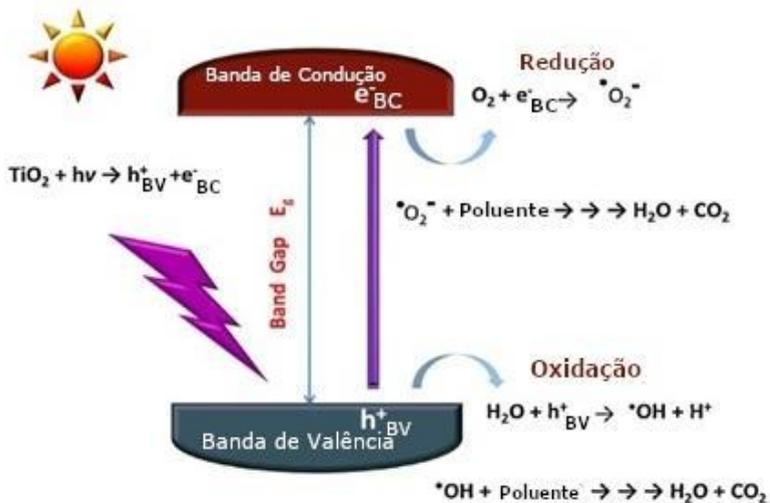
Os elétrons que foram excitados e estão localizados na banda de condução reagem com o oxigênio ( $\text{O}_2$ ), produzindo radicais superóxidos ( $\text{O}_2^-$ ) (equação 10) ou radicais hidroperóxido ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Essas espécies geradas são altamente reativas, capazes de degradar uma série de poluentes orgânicos em água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) e dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). Etapas secundárias de degradação também podem ocorrer usando os radicais de superóxidos (BOCZKAJ E FERNANDES, 2017; BYRNE et al., 2018).

Nas equações a seguir, o  $\text{TiO}_2$  representa o fotocatalisador,  $h\nu$  a fonte de irradiação absorvida, BV a banda de valência, e BC a banda de condução.



A seguir é mostrado esquematicamente o mecanismo fotocatalítico que ocorre nas superfícies dos semicondutores fotocatalisadores.

Figura 1- Mecanismo de fotocatalise.



Fonte: Adaptado de BANERJEE et al (2015).

### 3.3 CATALISADORES

De acordo com LANDROCK, 1995, os catalisadores podem ser definidos como sendo substâncias capazes de causar uma aceleração de uma reação química, quando adicionados aos reagentes em menores quantidades, sem alterar a composição química dos produtos e reagentes (LANDROCK, 1995).

Catalisadores podem ser classificados de acordo com sua condutividade elétrica. Os materiais condutores, semicondutores e isolantes, possuem suas características eletrônicas descritas pela teoria de banda. Cada banda possui uma energia diferente, e os elétrons preenchem essas bandas das mais baixas até as de mais alta energia.

A faixa que é preenchida com maior energia é chamada de banda de valência, e a outra banda é chamada de banda de condução. Essas duas bandas são separadas por um "espaço" de energia, conhecido como *band gap* ( $E_g$ ). O preenchimento e tamanho do *band gap* de um

sólido irá determinar se o material é condutor, semicondutor ou isolante (KONDARIDES, 2010).

Os materiais condutores possuem níveis de energia contínuos na sua estrutura de banda, a banda de valência se sobrepõe à banda de condução, não havendo separação entre elas. Os semicondutores possuem uma diferença entre as bandas, com um *gap* suficientemente pequeno que pode, por meio de estímulos, promover elétrons da banda de valência para a banda de condução, formando pares elétron/buraco, apresentando certa condutividade elétrica (KONDARIDES, 2010)

Já os materiais isolantes possuem a banda de valência completamente preenchida com elétrons, possuindo uma descontinuidade muito grande entre as bandas, impossibilitando o fluxo de elétrons entre elas (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Sendo assim, os materiais mais indicados para o processo fotocatalítico seriam os materiais semicondutores, pois, quando é irradiada uma fonte de luz com energia igual ou maior que a energia de seu *band gap*, formam-se pares elétrons/buracos, ocorrendo diversas reações com espécies químicas adsorvidas na superfície (OTURAN e AARON, 2014).

Segundo HERRMANN (1999), para que um semicondutor possa ser usado como um bom catalisador para o processo de fotocatalise heterogênea, este deve possuir as seguintes características: possibilidade de estímulo fotoinduzido por luz, elevada área específica, tamanho de partícula com distribuição uniforme, ausência de porosidade interna e formato esférico das partículas, não deve apresentar toxicidade e deve ser insolúvel em água (HERRMANN, 1999; SILVA, 2012).

Vários óxidos e sulfetos têm sido estudados e utilizados no processo de fotocatalise, como o  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ . Mas devido as suas características e desempenho frente ao processo, o mais usado como fotocatalisador é o dióxido de titânio (HERRMANN, 2005).

### 3.4 DIÓXIDO DE TITÂNIO

O  $\text{TiO}_2$  é um material muito versátil, possuindo diversas aplicações, como pigmentos de tinta, produtos cosméticos e farmacêuticos, com destaque na aplicação em protetores solares, é usado em capacitores, células solares, eletrodos eletroquímicos, aditivos na indústria de alimentos, corantes alimentícios, purificação de ar e água, revestimentos anti-reflexo, em sensores químicos para gases e até como

materiais cerâmicos para implantes ósseos (AKPAN e HAMEED, 2009; FRANÇA, 2015; LEE et al., 2002; MIYAUCHI et al., 2010).

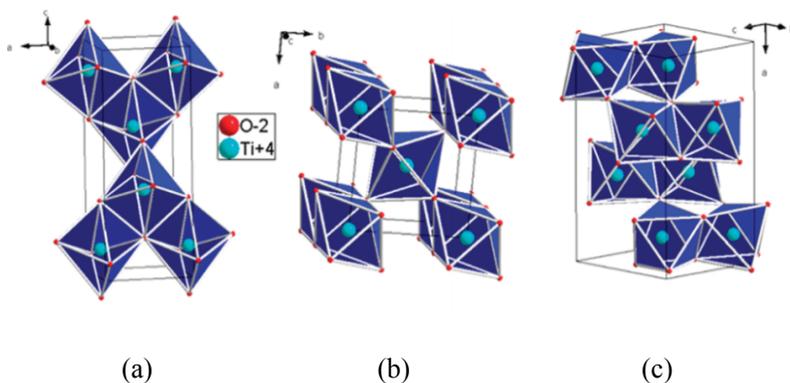
O  $\text{TiO}_2$  tem sido o semicondutor mais amplamente estudado e aplicado na área da fotocatalise heterogênea, desde os relatos de Fujishima e Honda em 1972, promovendo um avanço na área dos materiais fotocatalíticos.

Este semicondutor, utilizado como fotocatalisador, possui uma série de características e propriedades que favorecem sua eficiência fotocatalítica, como por exemplo: elevada capacidade oxidante para degradação de poluentes orgânicos, superhidrofilicidade, estabilidade química em ampla faixa de pH, atoxicidade, longa durabilidade, baixo custo, fácil preparação. As propriedades fotocatalíticas do  $\text{TiO}_2$  derivam da formação de portadores de cargas fotogerados (elétron/buraco), que ocorre após a absorção da luz ultravioleta (NAKATA e FUJISHIMA, 2012).

O  $\text{TiO}_2$  possui três fases polimórficas, que são, anatásio, rutilo, e broquita. A fase termodinamicamente mais estável é o rutilo, porém a fase considerada mais fotocatalítica é o anatásio, e esta é metaestável, porém possui maior gap, de 3,2 eV, em comparação ao rutilo, de 3,0 eV, possuindo também uma maior área superficial (BYRNE et al., 2018).

Nas três formas do titânio a estrutura é formada por seis átomos de oxigênio, formando um octaedro. O anatásio é constituído por octaedros com vértices que formam planos (0 0 1), resultando em uma estrutura tetragonal, o rutilo também possui a estrutura tetragonal em planos (0 0 1), e a broquita possui uma estrutura ortorrômbica, conforme ilustrado na Figura 2.

Figura 2 - Representação da estrutura cristalina do  $\text{TiO}_2$  (a) anatásio, (b) rutilo, (c) broquita.



Fonte: DAMBOURNET et al (2009).

Pesquisadores apontam que os catalisadores que possuem uma maior quantidade da fase anatásio, mas com uma pequena fração da fase rutilo ou broquita, apresentam aumento da atividade fotocatalítica, se comparados apenas com a fase anatásio pura, como resultado da redução da recombinação de elétrons e buracos entre as duas fases (YU et al., 2001; JIANG et al., 2014; FRANÇA, 2015).

### 3.5 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

Existem algumas características determinantes na atividade fotocatalítica de semicondutores, podendo afetar sua eficiência, e algumas delas são: razão entre a recombinação do par elétron/buraco, a formação e a mobilidade de radicais de hidroxilas, a estrutura cristalina do semiconductor, a mobilidade dos portadores de carga, área superficial específica e o tamanho de partícula (DRIEL et al., 2016).

Segundo PELAEZ (2012) a recombinação de portadores de carga fotogerados é a limitação principal na eficiência fotocatalítica de semicondutores, uma vez que reduz a eficiência quântica global.

Quando ocorre a recombinação, o elétron excitado reverte sua posição para a banda de valência, não reagindo mais com as espécies adsorvidas através da radiação ou não, dissipando a energia em forma de luz ou calor. A recombinação também pode ocorrer devido às impurezas e defeitos na superfície do semiconductor (PELAEZ et al., 2012).

Apesar do semiconductor  $\text{TiO}_2$  ser o fotocatalisador mais pesquisado e utilizado na área de fotocatalise heterogênea, devido possuir uma série de características benéficas ao processo, ele apresenta uma grande desvantagem.

Atualmente o  $\text{TiO}_2$  puro pode utilizar apenas a radiação ultravioleta ( $< 390 \text{ nm}$ ) como fonte de energia para promover a atividade fotocatalítica, devido ao seu grande intervalo de banda de 3,2 eV para a fase anatásio. A luz solar possui apenas cerca de 5 % de radiação UV, afetando assim o aumento de sua eficiência e, conseqüentemente, sua comercialização.

Por conseguinte, tem sido alvo de grande interesse de diversos pesquisadores ampliar a eficiência fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$  para a luz visível (400 - 700 nm), pois a luz solar é composta por cerca de 42 % de luz visível. Sendo assim, seria possível explorar de forma mais eficaz as radiações solares e outras fontes de luzes artificiais, promovendo a

ampliação da aplicação deste semicondutor na área de atividade fotocatalítica (BYRNE et al., 2018; ETACHERI et al., 2015).

### 3.6 PROCESSOS DE SÍNTESE

Vários estudos têm sido realizados para verificar os métodos de síntese para a produção de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ . Estas pesquisas possuem o objetivo de controlar o processo para se obter nanopartículas com características específicas, como, controle nas fases, no tamanho de partícula, na porosidade e área superficial, com o intuito de alcançar os parâmetros ideais para as devidas aplicações (FRANÇA, 2015; GUPTA e TRIPATHI, 2011; LU et al., 2014).

Na área da fotocatalise heterogênea utilizando-se semicondutores, a cristalinidade, as fases cristalinas, o tamanho dos cristais, bem como a área superficial específica podem influenciar na capacidade de produção do par elétron/buraco e nas reações dos compostos adsorvidos na superfície, influenciando de forma significativa a eficiência do processo da atividade fotocatalítica (ANANTH et al., 2013).

Contudo, torna-se essencial a realização de sínteses controladas de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , para a obtenção de fotocatalisadores que possuam principalmente tamanhos de cristais relativamente pequenos e homogêneos, elevada área superficial específica e controle de fases, a fim de obter uma boa atividade fotocatalítica (LU et al., 2014).

Atualmente, várias rotas de síntese são utilizadas para a obtenção de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , e os métodos podem ser classificados quanto à fase, líquida ou gasosa, onde a síntese será realizada. Em fase gasosa, os mais utilizados são: por deposição química de vapor, oxidação em chama, evaporação de gás à baixa pressão, sendo que o processo de oxidação em chama é o método utilizado pela empresa Evonik para a produção do  $\text{TiO}_2$  comercial mais vendido, o P25 Aeroxide® (FRANÇA, 2015; LEE et al., 2013).

Os métodos em fase líquida são os processos mais utilizados entre vários pesquisadores, devido à possibilidade de maior controle estequiométrico dos reagentes, o que permite um processo de síntese mais controlado.

Dentre os métodos de síntese em fase líquida para a obtenção de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  reportados na literatura, os mais destacados são: método sol-gel, precipitação controlada, co-precipitação, solvotérmico, hidrotérmico, microemulsão e eletroquímico (ANANTH et al., 2013; GUPTA e TRIPATHI, 2012; LEE et al., 2013; LU et al., 2014).

Dentre os métodos de sínteses mais utilizados por via líquida para a produção de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , os que mais se destacam são o sol-gel, precipitação controlada, e hidrotermal (FRANÇA, 2015; LU et al., 2014; SHAJUDHEEN et al., 2016).

O método sol-gel é o mais comumente usado entre os pesquisadores, devido ao controle das morfologias obtidas, e pode ser realizado em temperaturas ambientes. Este método é baseado na polimerização de reações inorgânicas, com consecutivas etapas de hidrólise, policondensação, secagem e decomposição térmica (ANANTH et al., 2013; GUPTA e TRIPATHI, 2011; SHARMILADEVI et al., 2014).

O processo hidrotérmico é uma técnica atraente para produzir nanopartículas monodispersas e homogêneas, muito utilizada nas sínteses de materiais nano-híbridos e nanocompósitos. Consiste em uma reação de precipitação heterogênea em meio aquoso, realizada em temperaturas acima da temperatura ambiente e com pressões controladas em sistema fechado (GUPTA e TRIPATHI, 2012; VIJAYALAKSHMI e RAJENDRAN, 2012; WANG et al., 2014).

A precipitação controlada é um método versátil para a obtenção de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , e muitas pesquisas têm sido realizadas utilizando esta técnica, pois é considerada um método vantajoso devido à obtenção de fases puras e partículas com morfologias adequadas.

A preparação é realizada em temperaturas relativamente baixas, porém deve-se realizar controles durante o processo para evitar grandes aglomerações, e uma boa distribuição dos tamanhos das partículas (GUPTA e TRIPATHI, 2012; LIU et al., 2012; RATHOD et al., 2015; SHAJUDHEEN et al., 2016; TRIPATHI et al., 2014).

Este método basicamente consiste em uma reação química entre um precursor como agente precipitante e um mineralizante (uma base), sob constante agitação e geralmente com aquecimento (CRUZ et al., 2014). Devido a sua simplicidade de preparação, rapidez de reação e controle nos tamanhos de partículas, este será o método escolhido para a produção de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  neste trabalho.

### 3.7 SENSIBILIZAÇÃO DO $\text{TiO}_2$ PARA ATIVAÇÃO SOB LUZ VISÍVEL

Diversos processos estão sendo estudados e desenvolvidos para ativar o fotocatalisador dióxido de titânio na luz visível. Apesar de este semicondutor ser o óxido mais amplamente utilizado como catalisador na área de fotocatalise heterogênea, possui uma grande limitação devido

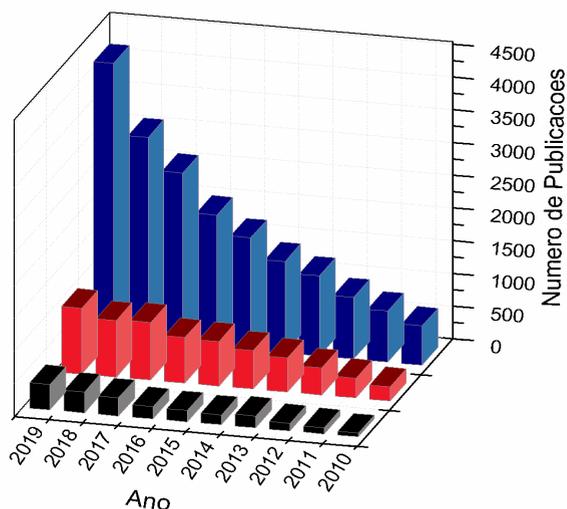
à elevada banda de energia, de 3,2 eV para a fase anatásio. Como esta é a fase mais fotoativa, torna-se ainda mais limitado seu uso devido seu tamanho de banda, sendo ativado apenas sob irradiação da luz ultravioleta (LIM et al., 2017; TAN et al., 2014).

Dentre os métodos mais utilizados nos últimos anos para ativar o  $\text{TiO}_2$  sob a luz visível, pode-se citar; a dopagem do  $\text{TiO}_2$  com metais e não metais, deposição de metais nobres, compósitos de semicondutores, defeitos induzidos, modificação do  $\text{TiO}_2$  rico em oxigênio e sensibilização com corantes (ETACHERI et al., 2015; PELAEZ et al., 2012; TAN et al., 2014).

A Figura 3 traz o gráfico com a quantidade de publicações na base de dados *Science Direct* desde 2010 até o final do ano de 2019, de artigos que abordaram o tema de fotocatalise, sensibilização e corantes naturais, em relação aos temas fotocatalise, sensibilização e (apenas) corantes e também para fotocatalise e dopagem. Para demonstrar a quantidade de trabalhos executados que envolveram o processo de fotocatalise na luz visível.

Figura 3 - Número das publicações na base de dados do Science Direct de artigos que abordaram o tema de fotocatalise, sensibilização e corantes naturais, para os temas fotocatalise, sensibilização e corantes e para fotocatalise e dopagem.

- Photocatalysis, Sensitization, Natural Dye ( Total = 1.943)
- Photocatalysis, Sensitization, Dye ( Total = 6.171)
- Photocatalysis, Doped ( Total = 18.602)



Fonte: Adaptado de *SCIENCE DIRECT* (2020).

Observa-se que a quantidade de publicações envolvendo o processo de fotocatalise com o uso de dopagem é muito maior em relação à quantidade de publicações que envolvem sensibilização com corantes e ainda menor, quando envolve corantes naturais, devido ser um processo que vêm despertando a atenção entre os pesquisadores mais recentemente, devido à eficiência com as DSSC.

Estes dados representados no gráfico da Figura 3 são de muita relevância, pois mostram que trabalhos na área de sensibilização com corantes naturais para aplicação em fotocatalise devem ser mais investigados entre os pesquisadores, para explorar o desenvolvimento de produtos inovadores, viáveis e sustentáveis.

A sensibilização do dióxido de titânio com corantes têm atraído grande atenção tanto no meio científico, como no meio industrial, principalmente para a aplicação na área de células solares (DSSC). Há diversos trabalhos para promover a ativação deste semiconductor como

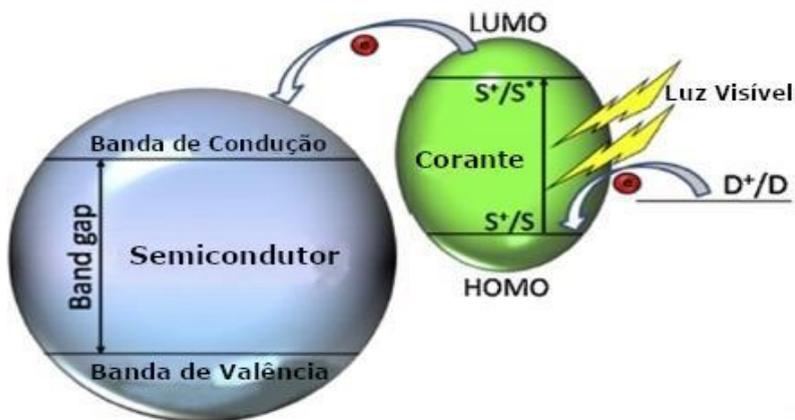
substituição para as placas solares que utilizam silício cristalino, sendo uma alternativa mais viável, com tecnologia de fabricação mais acessível e amplas possibilidades de aplicação (HOSEINZADEH et al., 2018; JIAO et al., 2018; KUMARA et al., 2017; NAN et al., 2017).

O mecanismo de sensibilização por corante para promover atividade fotocatalítica está representado na Figura 4, basicamente consiste na absorção de luz visível pela excitação de elétrons do corante do orbital molecular mais alto (HOMO) ao orbital molecular desocupado (LUMO).

A molécula do corante excitada promove a transferência de elétrons para a banda de condução do  $\text{TiO}_2$ , enquanto o próprio corante é convertido em radical catiônico. Geralmente nessas reações o  $\text{TiO}_2$  atua como mediador para a transferência de elétrons do sensibilizador ao substrato na superfície do  $\text{TiO}_2$  como aceitador de elétrons, sendo que a banda de valência do semiconductor não é afetada.

Os elétrons excitados são transferidos rapidamente para a superfície do titânio, ocorrendo conseqüentemente as reações de formação de radicais superóxidos, peróxidos de hidrogênio e hidroxilas. Essas transferências de elétrons irão depender da natureza do sensibilizador e da interação com o semiconductor (ANANTH et al., 2013; ETACHERI et al., 2015; PELAEZ et al., 2012).

Figura 4 - Mecanismo de fotocatalise com semiconductor sensibilizado por corante.



Fonte: Adaptado de ETACHERI et al (2015).

Para que os corantes atuem como fotossensibilizadores de forma eficiente, estes devem estar quimicamente ligados às superfícies do semicondutor, devem ser capazes de absorver uma ampla gama de luz incidente e possuir estruturas moleculares adequadas, além disso, as condições mais ideais para se obter eficiências fotocatalíticas são a rápida transferência de elétrons para o semicondutor e a lenta recombinação do par elétron/buraco.

As injeções de elétrons na sensibilização com corantes ocorrem na escala de femtosegundo, em comparação com a recombinação, que ocorrem em escalas de nano e milissegundos, sendo estas as principais vantagens das reações fotocatalíticas sensibilizadas por corantes (ETACHERI et al., 2015; KUMARA et al., 2017).

### 3.8 CORANTES NATURAIS

A ativação do  $\text{TiO}_2$  sob luz visível, por meio de fotossensibilização com corantes para aplicação em fotocatalise, foi relatada por alguns grupos de pesquisa como uma alternativa eficaz nos últimos anos, sendo um processo recente e bem menos explorado comparado aos demais procedimentos realizados para levar semicondutores a absorverem a luz visível (ABOU-GAMRA et al., 2016; KHANDAN et al., 2018; AIEMPANAKIT et al., 2019).

No desenvolvimento de células solares sensibilizadas por corantes, os corantes naturais ganham grande destaque, sendo utilizados por diversos pesquisadores e comprovando o aumento da eficiência das DSSC. Isto demonstra o grande potencial para aplicação com outras finalidades, como para a fotocatalise heterogênea (AKPAN et al., 2009; ANANTH et al., 2014; AL-ALWANI et al., 2015; AIEMPANAKIT et al., 2019).

Nos últimos anos, os corantes naturais começaram a ser um substituto promissor para processos de sensibilização de semicondutores, em relação a metais pesados, como compostos de CdS e Ru, visando o aumento de absorção da luz para a região visível e diminuindo a toxicidade (ZYOUD et al., 2013).

Os principais corantes naturais utilizados nos últimos anos para o processo de sensibilização de semicondutores são as antocianinas, os flavonóides, a clorofila, os carotenóides e os curcuminóides (KHANDAN et al., 2018; DIL et al., 2019).

Neste trabalho, os agentes sensibilizadores utilizados como corantes naturais no processo de sensibilização foram a curcumina, do grupo dos curcuminóides, e a microalga *Chlorella Pyrenoidosa*, para a

utilização da clorofila, contida em alta concentração nesta espécie de alga.

Apesar de o pigmento clorofila ser o agente de sensibilização objetivado neste trabalho, foi utilizado para os processos de sensibilização o pó de chlorella sem purificação adicional, não extraíndo-se apenas a clorofila para o processo.

Em alguns trabalhos recentemente publicados consta a chlorella como um bom agente sensibilizante de semicondutores. SHARMA et al., 2018, denominaram como síntese verde a utilização de chlorella durante o processo de síntese de  $\text{TiO}_2$ . KHALAFI et al., 2019, denominaram como biosíntese o processo de obtenção de NPS de  $\text{ZnO}$  com chlorella, onde a síntese realizada através da interação entre átomos de oxigênio de grupos bifuncionais (hidroxila, etc.) na presença de extrato de chlorella e íons de sal do precursor de zinco forneceram NPs ativáveis na luz visível.

Para evitar etapas adicionais, aumentando-se assim os custos envolvidos no processo, neste trabalho procurou-se investigar os efeitos causados nas NPs de  $\text{TiO}_2$  com a adsorção da chlorella como um todo, não apenas do pigmento clorofila, apesar disto, denominou-se como “corantes” os agentes sensibilizadores utilizados neste estudo.

### 3.8.1 Curcumina

A curcumina é um pigmento natural de coloração amarela, abundantemente encontrado na cúrcuma longa, é dos produtos naturais mais extensivamente investigados por pesquisadores nas áreas biológicas e química, devido ao seu grande efeito anti-carcinogênico, antioxidante e anti-inflamatório, além de ser amplamente utilizada como pigmento biológico e corante alimentício (FARAZUDDIN et al., 2014; PRASAIN et al., 2014; NONG et al., 2016; SINGH et al., 2017).

O espectro de absorção da curcumina é largo no comprimento de onda visível, variando na região de 420 - 525 nm, com pico de absorção máxima em aproximadamente 450 nm (SOFYAN et al., 2017).

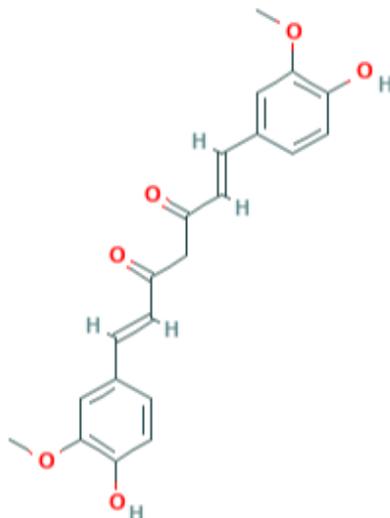
O nome IUPAC da curcumina é (1*E*, 6*E*)-1,7-bis(4-hidroxi-3-metoxifenil)-1,6-heptadieno-3,5-diona, com a fórmula química  $C_{21}H_{20}O_6$ . Possui dois sistemas de anéis aromáticos contendo grupos o-metoxifenólicos, conectados por um ligante de sete carbonos que consiste em uma porção de  $\alpha$ - $\beta$ -insaturada  $\beta$ -dicetona (NONG et al., 2016).

Os métodos de extração mais utilizados para a separação da curcumina da cúrcuma longa são; extração de Soxhlet, extração ultrassônica por pulso e assistida por microondas, sendo que a extração de solvente seguida por cromatografia em coluna é o método mais relatado entre os pesquisadores (KIM et al., 2013; LI et al., 2014; PRIYADARSINI, 2014).

A curcumina é pouco solúvel em água, dentre os vários reagentes utilizados para o processo de extração estão, hexano, acetato de etila, acetona, metanol e etanol, sendo este último o de maior uso entre eles (PRIYADARSINI, 2014).

A estrutura molecular da curcumina está representada na Figura 5.

Figura 5 - Estrutura molecular da curcumina.



Fonte: PUBCHEM (2020).

### 3.8.2 Chlorella – Clorofila

A *Chlorella Pyrenoidosa* é uma espécie de alga verde unicelular microscópica, pode se reproduzir em água doce ou em água marinha, da família *chlorellaceae*, pertencente à classe *Trebouxiophyceae*.

O pigmento mais abundante na microalga chlorella é a clorofila, que pode atingir 1 - 2 % do seu peso seco, sendo que possui de 10 a 50 vezes mais clorofila comparada com alguns vegetais. Os principais procedimentos de extração da clorofila da Chlorella são por extração Soxhlet, ultrassonicação, microondas e por meios do contato com solventes, como o clorofórmio, acetona, metanol e etanol (LEY et al., 2003; SAFI et al., 2014; MOLNÁR et al., 2013).

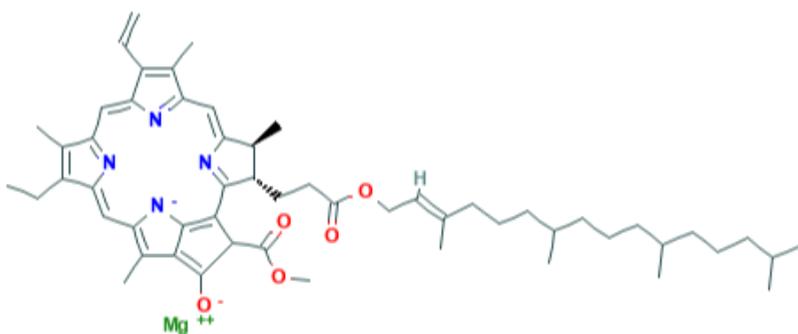
Os principais tipos de clorofila são, clorofila a, com absorvância máxima no comprimento de onda de 665 nm, e a clorofila b (considerada como um pigmento acessório), com absorvância máxima no comprimento de onda de 654 nm. Na chlorella, a clorofila a se encontra em maior quantidade em relação à clorofila b (AMIN et al., 2018).

A estrutura molecular das clorofilas é formada por quatro anéis pirrólicos, um átomo central de magnésio ligado a quatro átomos de nitrogênio e uma longa cadeia lateral de isoprenoide.

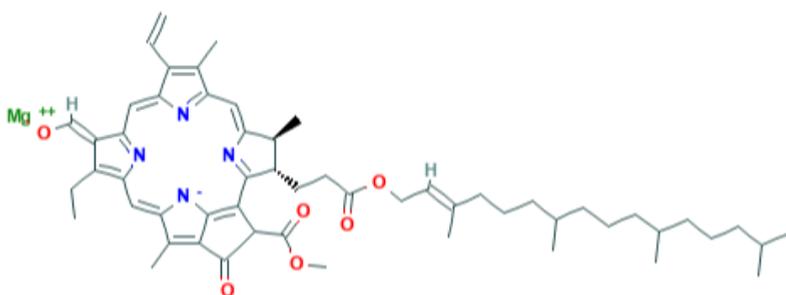
A principal diferença entre esses dois tipos de clorofila é que a clorofila a se caracteriza por apresentar um grupo metil ligado ao carbono 3, enquanto que na clorofila b, um grupo aldeído substitui o grupo metil. A proporção de clorofila a e b encontradas na natureza é de 3 : 1 (AMIN et al., 2018).

A estrutura molecular da clorofila está representada na Figura 6.

Figura 6- Estrutura molecular da clorofila a (a) e da clorofila b (b).



(a)



(b)

Fonte: PUBCHEM (2020).

### 3.9 MODELO DE POLUENTE

Muitos estudos nos últimos anos na área da fotocatalise heterogênea têm utilizado corantes orgânicos como modelo de poluentes para a comprovação da atividade fotocatalítica de semicondutores (VISWANATHAN., 2018 ; BARUAH et al., 2019).

Isto está atrelado ao fato de que há muitos problemas ambientais provenientes das águas residuais em indústria têxtil, devido a grande aplicação e produção em larga escala. Contudo estes corantes são nocivos ao meio ambiente e à vida humana.

Entre os principais corantes causadores destes problemas ambientais estão os da classe Azo, além de poderem provocar problemas cancerígenos. Os corantes Azo compõe de 60 a 70 % dos corantes mais utilizados nas indústrias têxteis, devido a sua grande estabilidade química, porém, possuem alta toxicidade e não são biodegradáveis (ZANONI e YAMANAKA, 2016)

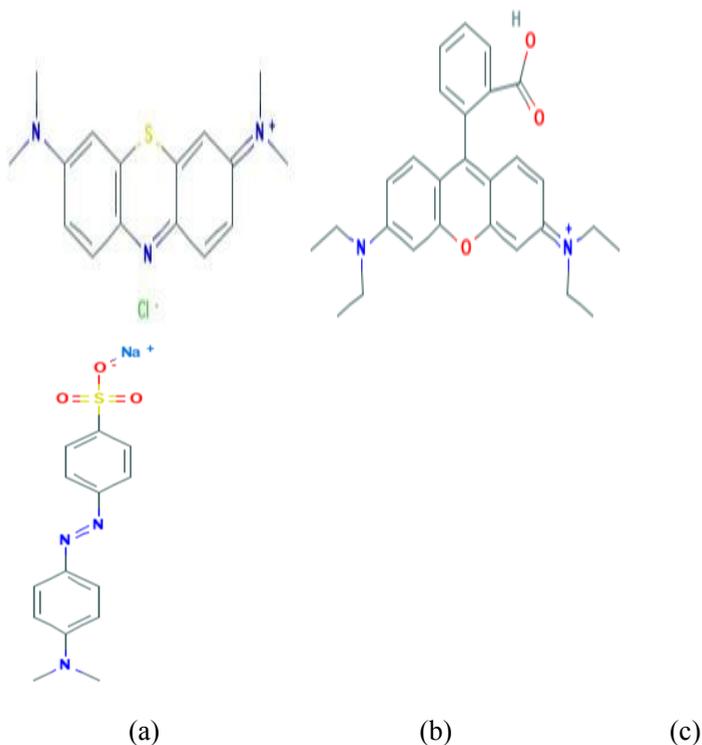
Várias técnicas de descontaminação foram utilizadas ao longo dos anos, como a floculação, coagulação, adsorção, entre outros, mas alguns possuem custos elevados, e outros podem produzir resíduos secundários.

Todavia, a purificação das águas residuais contaminadas por corantes, pelo processo de fotocatalise heterogênea, passou a ser uma grande área de pesquisa e desenvolvimento. Entre os modelos de poluentes mais utilizados entre os pesquisadores para os testes de atividade fotocatalítica estão o azul de metileno, rodamina b, rodamina 6G, alaranjado de metila, vermelho do Congo, verde de malaquita, fenol, vermelho fenol e eosina Y (BARUAH et al., 2019; CHIU et al., 2019).

Neste trabalho os corantes utilizados como modelo de poluentes foram o azul de metileno, alaranjado de metila e rodamina b.

As estruturas moleculares dos corantes estão representadas na Figura 7.

Figura 7 - Estrutura molecular dos corantes utilizados nos testes de degradação fotocatalítica, (a) azul de metileno (b), rodamina b, (c) alaranjado de metila.



Fonte: PUBCHEM (2020).

Além dos corantes orgânicos, os compostos fenólicos são extensivamente estudados na degradação fotocatalítica, por serem de alta toxicidade, promoverem grandes problemas em águas residuais e danos à saúde humana, sendo um dos primeiros compostos incluídos na lista de poluentes prioritários da EPA dos EUA (BENDER et al., 2019).

Os compostos fenólicos podem ser gerados como resíduos de diferentes indústrias, como a indústria têxtil, indústria plástica, tintas, papel, refino de petróleo, metalúrgicas, entre outras.

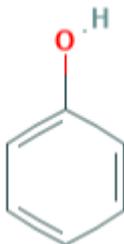
Apesar de tratamentos convencionais serem empregados, ainda há problemas com custo e geração de resíduos secundários. Sendo que a fotocatalise heterogênea torna-se uma grande alternativa no tratamento

das águas residuais de compostos fenólicos, devido aos seus diversos benefícios, comparada aos tratamentos convencionais.

Além dos corantes orgânicos utilizados nos testes de degradação fotocatalítica, o fenol também foi utilizado como modelo de poluente nos testes de degradação fotocatalítica na luz visível deste trabalho.

A Figura 8 ilustra a estrutura molecular no fenol.

Figura 8 - Estrutura molecular no fenol.



Fonte: PUBCHEM (2020).

### 3.10 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Em um trabalho de pesquisa, geralmente há vários parâmetros variáveis que podem influenciar os resultados desejados, onde cada parâmetro pode interferir de maneira diversa.

Para uma melhor definição das condições experimentais e obtenção de resultados relevantes e confiáveis, se faz necessário o uso de ferramentas estatísticas, isto torna os experimentos envolvidos na pesquisa mais otimizados. Trazendo uma série de benefícios, como a mensuração da significância dos resultados experimentais e a economia de tempo, além de uma melhor avaliação dos parâmetros envolvidos (CUNICO et al., 2008)

DOE (*Experimental Design*) é uma ferramenta matemática, utilizada para uma melhor compreensão sistemática dos parâmetros variáveis que afetam os resultados, além das interações entre estas variáveis, ajudando a definir a importância, interferência e significância de cada variável envolvida e suas interações no processo dos experimentos envolvidos (WAGNER et al., 2014).

Existem vários métodos de planejamento experimental, sendo que o planejamento fatorial está entre os mais utilizados e indicados,

quando objetiva-se o estudo de duas ou mais variáveis que causam interferência nos resultados obtidos, pois estes permitem medir a interação entre cada grupo diferente de fatores (YAHIAOUI et al., 2010).

Neste trabalho utilizou-se o *software* Statistica 8.0, com a ferramenta DOE, realizando-se um planejamento fatorial  $2^k$ , para elaborar a matriz de planejamento experimental, e estudar melhor as condições de trabalho envolvidas.

Para a primeira etapa do trabalho, que envolve os processos de sínteses, o planejamento utilizado foi o  $2^2$ , com um valor máximo e mínimo, ou seja, dois fatores e dois níveis diferentes, totalizando em quatro experimentos distintos.

Já para a segunda etapa deste trabalho, que envolve sensibilização das NPs, foi utilizado o planejamento experimental fatorial  $2^3$ , com dois fatores e três níveis diferentes, totalizando oito experimentos distintos.

Os resultados obtidos foram submetidos à análise de variância (ANOVA), assumindo um valor de  $p < 0,05$ , técnica estatística utilizada para avaliar e comparar as várias médias populacionais.

Para analisar os parâmetros que exerceram influência significativa sobre cada variável de resposta foi plotado e avaliado o diagrama de Pareto. A metodologia de mapa de contorno com curvas de nível foi utilizada para uma melhor verificação dos parâmetros e fatores envolvidos nos experimentos realizados.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 MATERIAIS

#### 4.1.1 Reagentes

Os reagentes utilizados para a síntese das NPs foram o tetracloreto de titânio ( $\text{TiCl}_4$ ) pureza  $\geq 98,0\%$  e o oxissulfato de titânio ( $\text{TiOSO}_4$ )  $\geq 29\%$  de Ti, ambos da marca Sigma-Aldrich, utilizados como precursores do agente precipitante, e o hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) PA com teor de  $\text{NH}_3$  mínimo de  $27\%$  da marca Synth, como o mineralizante da reação.

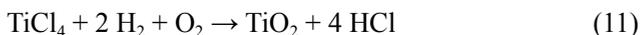
#### 4.1.2 Corantes

Como agentes fotossensibilizadores foram utilizados a curcumina pureza  $\geq 65\%$  da marca Sigma-Aldrich e a fim de sensibilizar com a clorofila, foi utilizada a alga verde *Chlorella Pyrenoidosa* adquirida da empresa Nattubras, utilizados sem purificação adicional.

#### 4.1.3 Dióxido de titânio

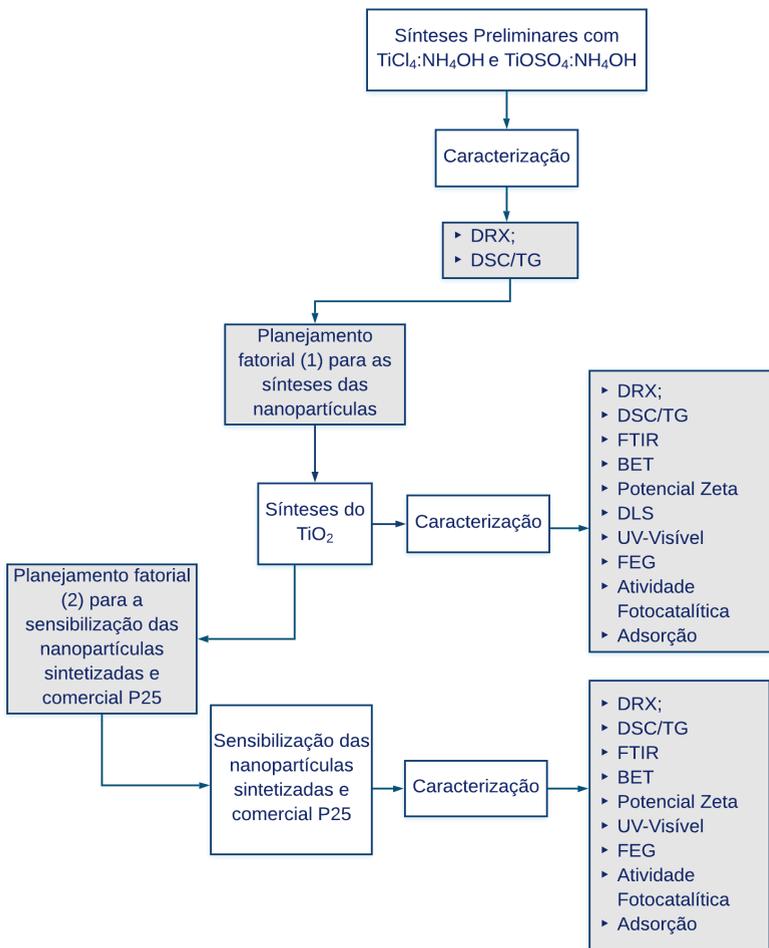
Como nanopartículas comerciais, para comparação com as nanopartículas sintetizadas, foi utilizado o dióxido de titânio P25 da Evonik Aeroxide<sup>®</sup>, que segundo o fabricante, possui uma mistura de fase cristalina de aproximadamente  $80\%$  anatásio e  $20\%$  rutilo, com tamanho médio de partículas primárias (cristalito) de  $21\text{ nm}$  e área superficial na faixa de  $35$  a  $65\text{ m}^2/\text{g}$  (EVONIK, 2020).

O método de obtenção do P25 é pelo processo AEROSIL<sup>®</sup>, processo patenteado pela empresa, onde o  $\text{TiCl}_4$  é vaporizado em chama com ar e hidrogênio, a reação dos gases ocorre entre as temperaturas de  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  a  $2400\text{ }^\circ\text{C}$ , segundo a reação descrita na equação 11 (EVONIK, 2020).



## 4.2 MÉTODOS

Figura 9 - Fluxograma da metodologia utilizada.



Fonte: Da autora (2020).

### 4.2.1 Planejamento experimental

Para realização das síntese foi realizado um planejamento experimental fatorial  $2^2$  (Tabela 2 e 3) para definir a proporção ideal de precursor e agente mineralizante, bem como a melhor ordem de adição

para a realização das sínteses e obtenção de NPs com melhores resultados, como em cristalinidade, proporções de fases anatásio e rutilo, bem como menores tamanhos de partículas.

Tabela 2 - Fatores utilizados para o planejamento experimental fatorial do tipo 2<sup>2</sup> para as sínteses das NPs.

Nível	Proporção (TiCl <sub>4</sub> : NH <sub>4</sub> OH)	Ordem de adição
-1	1:4	TiCl <sub>4</sub> > NH <sub>4</sub> OH
+1	1:8	NH <sub>4</sub> OH > TiCl <sub>4</sub>

Fonte: Da autora (2020).

Tabela 3 - Matriz de planejamento experimental fatorial 2<sup>2</sup> das sínteses.

Experimento	Proporção (TiCl <sub>4</sub> : NH <sub>4</sub> OH)	Ordem de adição
1 – S1	1:4	TiCl <sub>4</sub> > NH <sub>4</sub> OH
2 – S2	1:4	NH <sub>4</sub> OH > TiCl <sub>4</sub>
3 – S3	1:8	NH <sub>4</sub> OH > TiCl <sub>4</sub>
4 – S4	1:8	TiCl <sub>4</sub> > NH <sub>4</sub> OH

Fonte: Da autora (2020).

Para realização da etapa de sensibilização foi realizado um planejamento experimental fatorial 2<sup>3</sup>, com a síntese do experimento 1 (S1) do planejamento experimental descrito na Tabela 3, pois este proporcionou NPs com resultados de atividade fotocatalítica semelhantes às NPs P25.

Com este planejamento experimental objetivou-se estudar o tipo de nanopartícula, o tipo de corante e a concentração de corante utilizada para a sensibilização.

Tabela 4 - Fatores utilizados para o planejamento experimental fatorial do tipo 2<sup>3</sup> para a sensibilização das NPs.

Nível	Tipo de NP	Tipo de Corante	Concentração do corante (%)
-1	S1	Curcumina	0,5
+1	P25	Chlorella	1,0

Fonte: Da autora (2020).

Tabela 5 - Matriz de planejamento experimental fatorial  $2^3$  para a sensibilização.

Experimento	Tipo de NP	Tipo de Corante	Concentração do corante (%)
1 – SS1	S1	Curcumina	0,5
2 – SS2	S1	Curcumina	1,0
3 – SS3	S1	Chlorella	0,5
4 – SS4	S1	Chlorella	1,0
5 – SS5	P25	Curcumina	0,5
6 – SS6	P25	Curcumina	1,0
7 – SS7	P25	Chlorella	0,5
8 – SS8	P25	Chlorella	1,0

Fonte: Da autora (2020).

Os experimentos 1, 2, 3 e 4 do planejamento experimental da Tabela 3 serão descritos neste trabalho como S1, S2, S3 e S4, respectivamente.

As sínteses sensibilizadas dos experimentos 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8 descritos na Tabela 5, serão nomeadas neste trabalho como SS1, SS2, SS3, SS4, SS5, SS6, SS7 e SS8, respectivamente.

#### 4.2.2 Sínteses das NPs

Foram realizadas duas sínteses preliminares para definir qual reagente produziria uma melhor síntese de NPs de dióxido de titânio.

O precursor utilizado para realização das demais sínteses do planejamento experimental, foi escolhido após a caracterização por DRX e DSC das amostras das sínteses preliminares.

A primeira síntese foi realizada com  $\text{TiCl}_4$  e  $\text{NH}_4\text{OH}$  (12) e a segunda com  $\text{TiOSO}_4$  e  $\text{NH}_4\text{OH}$  (13), todas em equilíbrio estequiométrico.

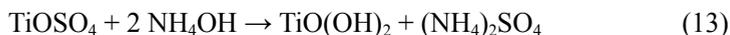
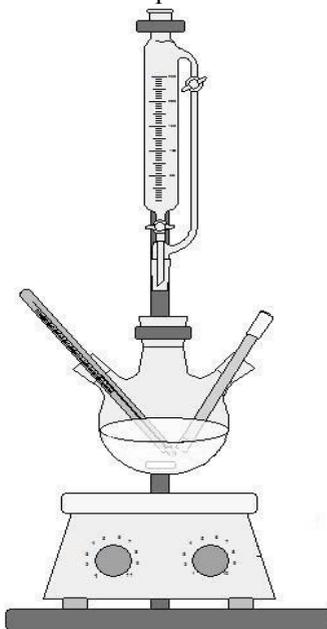


Figura 10 - Esquema do aparato utilizado para as sínteses.



Fonte: Da autora (2020).

Durante as sínteses preliminares o agente precipitante foi adicionado por gotejamento ao agente mineralizante por um funil de adição, sendo este adicionado no balão e mantido em agitação constante durante todo o gotejamento, foi inserido no aparato um termômetro para controle de temperatura e um pHmetro de bancada modelo pH 21 Hanna, para mapeamento do pH durante as sínteses, conforme mostra o esquema ilustrado na Figura 10.

O processo de síntese foi realizado em temperatura ambiente  $\approx 22\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $26\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sem controle externo de temperatura, porém as sínteses aqueceram pelo processo exotérmico da reação, sendo este monitorado.

A síntese ocorreu por gotejamento durante cerca de 20 minutos e depois manteve-se agitação por mais 30 minutos. Para os experimentos S1 e S2, após 10 minutos o pH diminuiu para 1 e ao fim da síntese o meio manteve-se extremamente ácido com pH 1.

Foram então adicionados mais 4 mols de hidróxido de amônio para controle de pH, para os experimentos S1 e S2, em proporção 1:4 de

$\text{TiCl}_4$  :  $\text{NH}_4\text{OH}$ , após a adição de mais 4 mols o pH foi elevado para  $\approx 6,9 - 7,2$ .

Os experimentos S3, e S4 onde foi utilizada a proporção 1:8, no final do processo, encontravam-se em pH 9 e 8,5, respectivamente, logo não realizou-se o acerto de pH após o término da agitação.

A reação foi exotérmica e chegou a uma temperatura de  $\approx 63$  °C, após aproximadamente 20 minutos de agitação. Foi observada a formação instantânea de precipitados.

O produto obtido foi deixado em repouso durante 24 horas para garantir o processo de envelhecimento, após o sobrenadante foi retirado com uma pipeta e o precipitado colocado em estufa por 24 horas a 100 °C, logo em seguida foram lavadas repetidas vezes com água deionizada e centrifugadas durante 10 minutos com rotação de 4000 rpm em centrífuga modelo 80-2B da marca DAIKI, após as NPs obtidas foram levadas para estufa por mais 24 horas a 100 °C, e então desaglomeradas em almofariz de ágata.

Na síntese S2, após as 24 horas de envelhecimento, o pH baixou para 1, adicionou-se então, mais 1 mol de  $\text{NH}_4\text{OH}$  e o pH foi para 8,14, após seguiu os processos de secagem e lavagem descritos anteriormente.

Para a síntese com o oxissulfato de titânio as etapas dos procedimentos experimentais foram as mesmas do procedimento descrito anteriormente, para essa reação a temperatura manteve-se em temperatura ambiente durante todo o processo  $\approx 23$  °C, o pH inicial era de 11,36, após 5 minutos de gotejamento o pH era de 10,5, mantendo-se nesse valor até o fim do processo, logo não foi feito ajuste de pH para a síntese com oxissulfato de titânio.

Após a obtenção das NPs, estas foram caracterizadas por DRX e DSC, onde constatou-se que as NPs produzidas com tetracloreto de titânio já possuíam estrutura cristalina e proporção anatásio rutilo semelhantes às NPs comerciais P25 sem que houvesse nenhum tratamento térmico, já o produto obtido com o oxissulfato de titânio foi amorfo e de menor rendimento comparado à primeira síntese, logo selecionou-se o tetracloreto de titânio como sendo o precursor para o planejamento experimental das sínteses posteriores.

O rendimento das reações foram calculados com base na relação entre o produto teoricamente calculado e o produto real obtido, de acordo com a reação química demonstrada nas equações (12) e (13).

### 4.2.3 Sensibilização das NPs

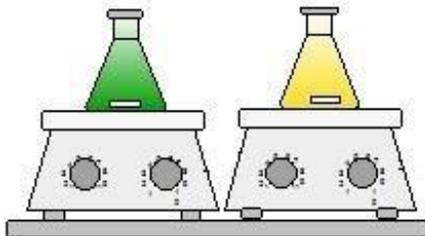
Para a sensibilização das NPs com os corantes naturais, a adsorção foi realizada por via úmida em suspensão com etanol 96 % da marca Santa Cruz, em diferentes concentrações de corantes.

A quantidade de nanopartículas adicionadas foi de 1,0 g para 100 ml de etanol com o corante utilizado para cada experimento. O esquema do método utilizado para o processo de sensibilização está ilustrado na Figura 11.

As NPs sensibilizadas foram a amostra comercial P25 e a amostra S1, do planejamento experimental fatorial para o processo de sínteses, Tabela 3.

As suspensões com os corantes e as NPs, foram mantidas em agitação por 6 horas, após foram lavadas com etanol 96 % repetidas vezes para garantir a completa adsorção na superfície das NPs e eliminar os corantes não adsorvidos, logo após foram levadas para estufa a 100 °C por 24 horas para secagem, e em seguida foram desaglomeradas em almofariz de ágata.

Figura 11 - Esquema do método utilizado para o processo de sensibilização.



Fonte: Da autora (2020).

### 4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Os produtos obtidos pelo processo de síntese, bem como após o processo de sensibilização, foram caracterizadas por difração de raios x (DRX), análise térmica diferencial e termogravimetria (DSC-TG), espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), determinação da área superficial pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET), espalhamento de luz dinâmico (DLS), espalhamento de luz

eletroforético (ELS), espectrofotometria de refletância difusa (UV-Vis), microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo, com sonda EDS (FEG) e teste de atividade fotocatalítica.

#### **4.3.1 Difração de Raios X (DRX)**

A análise de DRX foi realizada para a análise estrutural das amostras e identificação das fases cristalinas presentes. Utilizou-se um difratômetro da PHILIPS (modelo X'Pert MPD), equipado com monocromador curvado de grafite, com radiação incidente Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$ ), operando a 40 kV e 40 mA, varredura  $2\theta$  de  $3^\circ$  a  $80^\circ$  e velocidade de  $0,02^\circ/\text{s}$ , realizados à temperatura ambiente.

O tamanho médio de cristalito foi calculado através da equação de Scherrer, sendo calculado para os três picos de maior intensidade para cada fase presente. Para identificação das fases e análise semiquantitativa foi utilizado o *software* X'Pert High Plus.

As análises foram realizadas no Instituto de Geociências (IGEO) da UFRGS.

#### **4.3.2 Análise térmica diferencial e termogravimetria (DSC/TG)**

O comportamento térmico das amostras obtidas foi avaliado por análise térmica diferencial e termogravimetria (DSC-TG). As análises foram realizadas com rampa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$  até  $1000^\circ\text{C}$ , com atmosfera de ar sintético. O equipamento utilizado foi da marca Netzsch, modelo STA 449. As análises foram realizadas no Laboratório de Valorização de Resíduos (LABVALORA), no iParque.

#### **4.3.3 Espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)**

A fim de investigar as moléculas presentes nas amostras, complementando a análise química, foi realizada a análise de espectroscopia de infravermelho (FTIR), método baseado nas frequências vibracionais específicas para os níveis de energia de cada molécula.

Esta análise foi realizada em um equipamento da marca Bruker, modelo Tensor II, nas amostras em pó. As análises foram realizadas no Laboratório de Valorização de Resíduos (LABVALORA), no iParque.

#### **4.3.4 Determinação da área superficial pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET)**

Para determinação da área específica das amostras sintetizadas e após o processo de sensibilização com os corantes, e dos corantes utilizados como fotossensibilizadores, foi realizada a análise pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), com o equipamento da marca Quantachrome, modelo Nova 1200e, com gás nitrogênio, N<sub>2</sub>. As análises foram realizadas no Laboratório de Valorização de Resíduos (LABVALORA), no iParque.

#### **4.3.5 Espalhamento de luz dinâmico (DLS)**

Para medição da distribuição dos tamanhos de partículas das amostras sintetizadas, realizou-se a técnica de espalhamento de luz dinâmico (DLS). O analisador de tamanho de partícula utilizado foi da marca Brookhaven Instruments Corporation, modelo NanoBrook Omni, para preparação e dispersão das amostras foi utilizado um sonicador de ponteira ultrassônico da marca Ultronique Eco-sonics, modelo QR500.

As análises foram realizadas no Laboratório de Processamento de Polímeros Avançados (LAPPA), no iParque.

#### **4.3.6 Espalhamento de luz eletroforético (ELS)**

A determinação do potencial zeta foi realizada com o uso do equipamento NanoBrook Omni da Brookhaven Instruments Corporation, com controle de temperatura e laser padrão vermelho 640 nm de 40 mW, foram realizadas medições da mobilidade eletroforética (UE) e convertidas em valor em potencial (mV) pelo próprio *software* do equipamento, as medidas foram em vinte ciclos com intervalo de 1 segundo para cada ciclo.

As medidas de espalhamento de luz eletroforético (ELS) foram usadas para determinar o potencial zeta médio da suspensão coloidal das amostras.

As medidas foram realizadas nas amostras dissolvidas em água deionizada para as amostras sintetizadas e para as sensibilizadas, e em álcool para os corantes. As amostras estavam na concentração de 1,0 mg/mL, sendo necessário diluir as amostras na proporção de 1/30, as leituras foram realizadas a 25°C.

As análises foram realizadas no Laboratório de Processamento de Polímeros Avançados (LAPPA), no iParque.

#### 4.3.7 Espectrofotometria por refletância difusa UV-Vis

A técnica de espectrofotometria por refletância difusa UV-Vis foi empregada para obter informações das propriedades ópticas das amostras, bem como para cálculos de energia do *band gap*, através da função de Kubelka-Munk.

O instrumento utilizado foi um espectrofotômetro da marca Agilent modelo Cary 5000, equipado com uma esfera integradora DRA – 1800. As análises foram realizadas no Instituto de Física da UFRGS.

#### 4.3.8 Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FEG)

Para as análises morfológicas e verificação de possíveis contaminações das amostras sintetizadas e após o processo de sensibilização foi realizada a análise por microscopia eletrônica de varredura e emissão de campo (FEG) com sonda de espectroscopia de dispersão de energia (EDS).

Para as análises, as amostras foram recobertas com ouro, o equipamento utilizado foi JSM-6610 Series Scanning Electron Microscope, equipado com sonda EDS. Tal equipamento possui filamento de tungstênio, voltagem de aceleração de 0,5 a 30 kV e aumento de 25 a 300.000 vezes.

As análises foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC.

#### 4.3.9 Teste de Atividade Fotocatalítica

Os teste de atividade fotocatalíticas foram realizados com base na norma ISO 10678:2010 modificada para uso com pós. Este teste baseia-se na fotodegradação de corantes orgânicos, pelo processo de fotocatalise heterogênea, com o uso de semicondutores como fotocatalisadores. As câmaras de radiação UV e luz visível utilizadas para o teste foram fabricadas sob encomenda do laboratório GMC (*home made*).

As lâmpadas para a emissão de radiação UVA foram da marca Philips modelo Actinic BL de 11W; as lâmpadas utilizadas para emissão de luz visível foram da marca Avant modelo refletor slim 50 IP65 de 50 W, com ICR > 70 e potência luminosa de 75 lm/W. Os agitadores

magnéticos utilizados para agitação das amostras durante os testes foram da marca SPLabor, modelo SP-10206/A.

Os contaminantes azul de metileno, rodamin b, alaranjado de metila e fenol foram utilizados como modelos de poluentes. A concentração dos corantes utilizados foi de 4 mg/l, e para o fenol de 50 mg/l. A quantidade de catalisador utilizada foi de 5 mg para 50 ml de solução do contaminante utilizado.

Estas quantidades foram selecionadas com base em trabalhos anteriores desenvolvidos pelo laboratório do Grupo de Materiais Cerâmicos (GMC), localizado no iParque.

O espectrofotômetro utilizado para a mediação das absorbâncias dos corantes utilizados como modelo de poluentes durante os testes de atividade fotocatalítica foi da marca Instrutherm modelo UV-2000A.

Os comprimentos de onda para as leituras foram ajustados de acordo com os comprimentos de absorção máximas para cada corante utilizado. Estes comprimentos foram determinados com o uso de um espectrofotômetro UV-visível da marca SHIMADZU modelo UV-1800, localizado no Laboratório de Pesquisa em Materiais (LAPEM), no iParque. As análises de atividade fotocatalítica foram realizadas no laboratório do Grupo de Materiais Cerâmicos (GMC).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

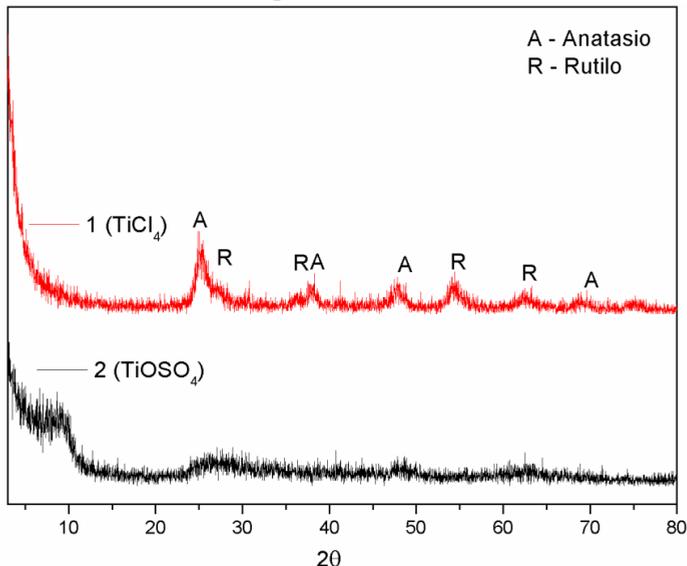
### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS SÍNTESES PRELIMINARES

As duas sínteses preliminares com tetracloreto de titânio e o oxissulfato de titânio foram caracterizadas por DRX para avaliação da estrutura cristalina das NPs obtidas sem tratamento térmico, pois objetivou-se analisar suas estruturas obtidas sem interferência da temperatura, para que fosse possível avaliar com maior clareza os processos recorrentes durante as sínteses, sem interferência externa.

Para identificação das fases e análise semiquantitativa, utilizou-se o *software* X'Pert High Plus, onde as proporções de fase foram mensuradas pelo próprio programa.

O *software* X'Pert High Plus utiliza o método de RIR (Razão das Intensidades de Referência), onde o programa faz uma estimativa com cálculos das frações de massas presentes, com os fatores de escala e a razão das intensidades de referência presentes no banco de dados do próprio *software*, para cada fase identificada (MARTELLI., 2006).

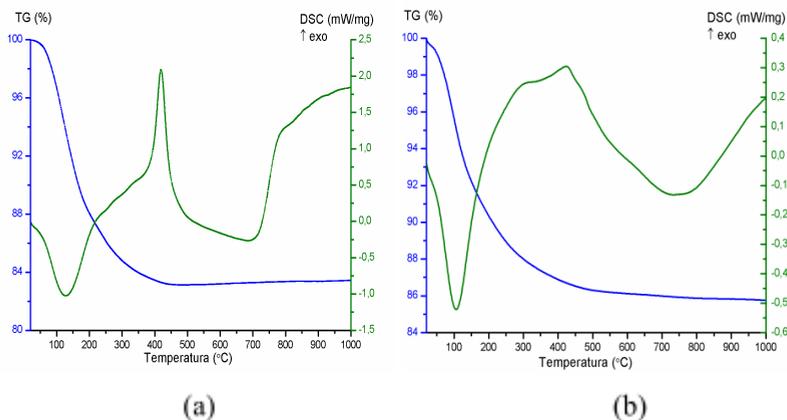
Figura 12 - DRX das sínteses preliminares.



Fonte: Da autora (2020).

Percebe-se na Figura 12 que a síntese realizada com o tetracloreto de titânio apresentou cristalinidade e identificação de fases anatásio e rutilo, mesmo sem haver um tratamento térmico específico, já a síntese realizada com o oxissulfato de titânio apresentou um material amorfo.

Figura 13 - DSC/TG das sínteses preliminares (a) com oxissulfato e (b) com tetracloreto de titânio.



Fonte: Da autora (2020).

Para avaliação do comportamento térmico foi realizada a técnica de DSC/TG, Figura 13. Percebe-se perdas de massas significativas nos intervalos de 100 °C a 400 °C, que correspondem a cerca de 14 % (a) e 16 % (b) para as amostras. Essa primeira perda de massa acompanhada de um pico endotérmico no intervalo de temperatura de 100 °C a 150 °C está relacionada com a perda de água absorvida e adsorvida nas superfícies das nanopartículas sintetizadas.

A cristalização da fase amorfa na Figura (a) é bastante notável com um pico exotérmico acentuado em  $\approx 425$  °C, um ligeiro ombro exotérmico em torno de 440 °C na Figura (b) pode ser atribuído à cristalização de estrutura amorfa possivelmente presente em alguma porção nesta amostra, pois na análise de DRX, Figura 12, as amostras apresentaram cristalinidade na estrutura.

A partir de 800 °C começa um indício de um pico exotérmico para as duas amostras, que provavelmente corresponde à transformação de fase anatásio para rutilo das nanopartículas do dióxido de titânio

(MATTHEWS, 1976; WETCHAKUN e PHANICHPHANT, 2008; MARINESCU et al., 2011).

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS SÍNTESES COM $TiCl_4$

### 5.2.1 Difração de Raios X

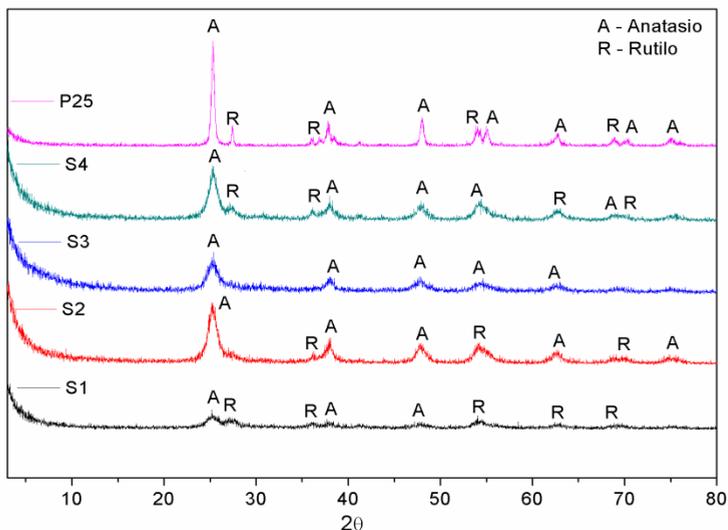
As análises de difração de raios X foram realizadas para identificação da estrutura cristalina e análise semiquantitativa, bem como para cálculos de tamanho médio de cristalitos.

Conforme o planejamento experimental da Tabela 3, os difratogramas das amostras estão representados na Figura 14, juntamente com a amostra comercial P25.

Para a análise semiquantitativa realizada pelo *software* X'Pert High Plus, não foi possível analisar o grau de amorficidade nas amostras, para isso, se faz necessário o uso de métodos mais adequados, como o método pelo refinamento de Rietveld, por exemplo.

Todavia, as baixas intensidades encontradas nas amostras podem estar associadas a picos característicos de nanopartículas, com picos largos e com baixas intensidades (HOLDER e SCHAACK, 2019). Porém, observa-se que as amostras S1 e S3 apresentam picos com menores intensidades relativas.

Figura 14 - Difratograma das sínteses realizadas e da amostra comercial P25.



Fonte: Da autora (2020).

Nota-se que todas as amostras apresentaram estrutura cristalina e a presença das fases anatásio e rutilo, com exceção da amostra S3, onde só foi identificada a fase anatásio, e as condições de sínteses foram,  $\text{NH}_4\text{OH}$  adicionado no  $\text{TiCl}_4$  com proporção de 1:8 ( $\text{TiCl}_4$  :  $\text{NH}_4\text{OH}$ ).

Sínteses para obtenção de NPs de  $\text{TiO}_2$  com o uso de  $\text{TiCl}_4$  têm sido reportadas na literatura, com a preparação de vários métodos distintos.

ZHANG et al., 2003, propuseram a obtenção de NPs de  $\text{TiO}_2$  com o uso de 3 M de  $\text{TiCl}_4$ , água em banho de gelo e solução de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , calcinaram as amostras obtidas em  $400^\circ\text{C}$  por 2 h, com taxa de aquecimento de  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ , e conseguiram obter nanoestrutura de anatásio puro, como também uma quantidade de amostras com mistura de fases, anatásio e rutilo. As amostras que foram apenas secas em  $110^\circ\text{C}$  resultaram amorfas, outras com apenas fase de anatásio e também uma mistura de fases anatásio e rutilo, dependendo da proporção molar e temperatura de reação.

KESWANI et al., 2010, relataram a obtenção NPs com fases cristalinas de rutilo e pseudobroquita em temperatura ambiente, pelo

processo de síntese de microemulsão, utilizando ciclohexano, hexanol, triton X-100,  $\text{TiCl}_4$  e  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Descreveram a obtenção de NPs de  $\text{TiO}_2$  com tamanho de partículas de 10 nma 40 nm.

ANWAR et al, 2012, obtiveram NPs de  $\text{TiO}_2$  com estrutura rutilica, por via sol-gel seguida por hidrólise do  $\text{TiCl}_4$  diluído em água com  $\text{NH}_4\text{OH}$  como catalisador da reação de hidrólise. Obtiveram um gel branco após 2 horas de reação a 50 °C, e calcinaram as amostras nas temperaturas de 300 °C, 500 °C e 700 °C, durante 2 h, conseguindo estruturas rutilicas com área de superfície de 15,3 m<sup>2</sup>/g a 58,3 m<sup>2</sup>/g.

RAB et al., 2018, obtiveram NPs de  $\text{TiO}_2$  na fase anatásio puro, pela hidrólise do  $\text{TiCl}_4$  com glicerol e  $\text{NH}_4\text{OH}$ , os autores calcinaram as amostras em 300 °C e 400 °C por 1 hora com taxa de aquecimento de 10 °C /min. Nessas condições de síntese foram obtidas nanoesfêras de  $\text{TiO}_2$  de anatásio com tamanhos de 9,50 nm a 26,14 nm.

A maioria das publicações que utilizam o  $\text{TiCl}_4$  emprega mais de dois reagentes no processo de síntese. Em sua maior parte, é realizado um tratamento térmico para cristalização da estrutura do  $\text{TiO}_2$ .

Neste trabalho utilizou-se apenas  $\text{TiCl}_4$  e  $\text{NH}_4\text{OH}$  para processo de síntese através da reação de hidrólise. A Tabela 6 traz os valores semiquantitativos para a identificação das fases e tamanhos médios de cristalito.

Os valores calculados dos tamanhos médios de cristalitos foram determinados pela equação de Scherrer (equação 14), sendo o valor apresentado a média dos três picos de maior intensidade para cada fase e a média entre os valores encontrados para cada fase.

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (14)$$

Onde:

$D$  = Diâmetro médio dos cristalitos

$K$  = Constante que depende da forma das partículas (esfera 0,89)

$\lambda$  = Comprimento de onda da radiação eletromagnética ( $\lambda = 0,154184\text{\AA}$  ( $\text{CuK}\alpha$ ))

$\theta$  = Ângulo de difração

$\beta$  = Largura na metade da altura do pico de difração

Tabela 6 - Valores do tamanho médio de cristalito e valores semiquantitativos para a proporção de fases presentes nas amostras sintetizadas e P25.

<b>Amostra</b>	<b>Tam. Médio Cristalito (nm)</b>	<b>Anatásio (%)</b>	<b>Cartão ICPD</b>	<b>Rutilo (%)</b>	<b>Cartão</b>
<b>P25</b>	26,63	82	01-084-1285	18	01-083-2242
<b>S1</b>	12,93	64	01-073-1764	36	01-073-1765
<b>S2</b>	15,52	78	01-071-1166	22	01-078-1508
<b>S3</b>	15,29	100	01-073-1764	0	-
<b>S4</b>	18,19	67	01-071-1166	33	01-075-1748

Fonte: Da autora (2020).

Observa-se que, com exceção da amostra S3, as amostras apresentaram uma mistura de fases anatásio/rutilo, e com tamanho médio de cristalitos de 12,93 nm a 18,19 nm, sendo os valores obtidos menores quando comparadas ao P25, que apresentou um tamanho médio de cristalito de 26,63 nm, o que é confirmado pelo fabricante, que informa o valor de cerca de 21 nm.

OHTANI et al., 2010, fizeram um estudo mais detalhado das fases presentes no P25, e constataram que dependendo da fração analisada, pode ser encontrado de 73 % a 85 % de anatásio, 14 % a 17 % de rutilo e de 0 % a 13 % de estrutura amorfa. Já o fabricante informa valores de aproximadamente 80 % anatásio e 20 % rutilo. Os valores encontrados para o P25 neste trabalho foram de 82 % anatásio e 18 % rutilo, valores de acordo com os resultados encontrados por outros pesquisadores e fornecidos pelo fabricante (OHTANI et al., 2010; EVONIK, 2020).

Segundo LI et al., 2002, em sínteses hidrotérmicas, a temperatura de reação de hidrólise tem um papel importante na cristalização das fases das nanopartículas de TiO<sub>2</sub> quando utilizado o tetracloreto de titânio como precursor inorgânico. Abaixo de 50 °C, a cristalização da fase rutilo é termodinamicamente e cineticamente mais favorável, e acima de 50 °C é mais favorável a formação de fase anatásio, devido à energia de ativação para a fase rutilo ser menor durante esta reação.

MATTHEWS, 1976 e POTTIER et al., 2003, mostraram em seus experimentos com diferentes valores de pH durante as sínteses com TiCl<sub>4</sub> que a formação da estrutura rutilica é favorecida em pH entre 1 e

2, já a estrutura cristalina da fase anatásio é favorecida entre os valores de pH de 2 e 6.

Uma possível explicação descritas pelos autores seria que os íons de  $Ti^{4+}$  primeiramente sofrem hidrólise como espécies de  $[Ti(OH)(OH_2)_5]^{3+}$ , os quais em condições ácidas, são espécies estáveis.

Com o aumento do pH, elas se alteram para espécies de  $[Ti(OH)_2(OH_2)_4]^{2+}$ ,  $[TiO(OH)(OH_2)_4]^+$ . Estas espécies podem formar anatásio ou rutilo, dependendo do pH. Quando o pH é mais alto, a condensação prossegue pelas direções apicais, e ocorre a formação de anatásio pelas cadeias distorcidas.

Os autores ainda descrevem que a taxa de transformação é acelerada, diminuindo o pH da solução, devido às espécies de titânio e oxigênio serem ácidas, e que a formação de anatásio em condições hidrotérmicas deve ser considerada uma consequência da cinética da reação lenta ou metaestável de cristalização (SUN e GAO, 2002).

As sínteses foram realizadas em temperatura ambiente  $\approx 22\text{ }^\circ\text{C}$  a  $26\text{ }^\circ\text{C}$  sem controle externo, porém a reação foi exotérmica e chegou a uma temperatura de  $\approx 63\text{ }^\circ\text{C}$  após 30 minutos de reação, permanecendo nesta temperatura até o final do processo de síntese.

Durante o início da reação, o meio estava extremamente ácido, com pH em torno de 1. Após os 30 minutos de agitação o pH foi ajustado com a adição de  $NH_4OH$ , e o pH foi para  $\approx 6,5 - 7,5$  para as sínteses S1 e S2, já para as sínteses S3 e S4 o pH inicial era ácido e no final ficou em  $\approx 8 - 9$ , sem a necessidade de adição de mais  $NH_4OH$ .

Portanto, uma possível suposição dos processos que ocorreram nos experimentos deste trabalho é que através da hidrólise do  $TiCl_4$ , a cristalização da fase rutilo foi beneficiada pelas espécies de  $[Ti(OH)(OH_2)_5]^{3+}$  que são estáveis em meio ácido. Sendo cristalizada a fase rutilo até a temperatura de  $\approx 50\text{ }^\circ\text{C}$ , que ocorreu nos tempos iniciais das sínteses.

Após os 30 minutos onde a temperatura passou para  $63\text{ }^\circ\text{C}$ , e o pH foi aumentado, iniciou-se a nucleação e cristalização da fase anatásio até o fim da reação, pelas espécies de  $[Ti(OH)_2(OH_2)_4]^{2+}$ ,  $[TiO(OH)(OH_2)_4]^+$ .

Sendo assim, foi possível a obtenção de  $TiO_2$  cristalino com uma mistura de fases que beneficiam o processo de fotocatalise heterogênea, pois a combinação de fases retarda a recombinação do par elétron/buraco fotogerado (LUIS et al., 2011; APOPEI et al., 2014).

Sabe-se que as NPs comerciais tipo P25 da Evonik são obtidas pelo processo de hidrólise por chama de oxi-hidrogênio com  $TiCl_4$ , método patenteado pela empresa Evonik, chamado de Aerosil®.

Com os resultados de DRX, percebe-se que as estruturas obtidas foram muito semelhantes à amostra P25.

Considerando que o precursor utilizado neste trabalho é o mesmo precursor utilizado pela empresa, mas com método de síntese diferente, pode-se sugerir que o sistema utilizado neste trabalho é uma alternativa de método para sintetizar NPs de  $\text{TiO}_2$  muito semelhantes ao P25, de forma rápida e eficiente, com algumas características melhoradas, como o tamanho médio de cristalito, que é consideravelmente menor, o que leva para áreas superficiais maiores, isto será visto adiante.

### 5.2.2 Rendimento

Durante as sínteses, assim que o precursor entrava em contato com a base mineralizante, já era possível observar a formação de precipitado na coloração branca. Assim, estima-se que a formação das nanopartículas de dióxido de titânio durante as sínteses realizadas ocorreu de forma instantânea.

O processo de síntese foi realizado em aparato de laboratório, conforme a ilustração da Figura 10, sem controle de atmosfera, além de possuir abertura das bocas do balão utilizado. Observou-se durante o processo de síntese que parte das nanopartículas eram lançadas para fora do balão, ocorrendo desperdício considerável do produto sintetizado.

Para os cálculos de rendimento de reação, apenas os produtos obtidos após os processos de lavagem e secagem foram considerados, logo, o rendimento real foi maior que o apresentado nos cálculos, pois houve falta de controle durante os processos de sínteses.

Tabela 7 - Rendimento das reações.

<b>Amostra</b>	<b>Rendimento (%)</b>
<b>S1</b>	75,61
<b>S2</b>	66,30
<b>S3</b>	67,20
<b>S4</b>	76,26

Fonte: Da autora (2020).

Observa-se que todas as sínteses realizadas apresentaram rendimento de reação maior que 50 %, sendo que o rendimento real foi um pouco superior.

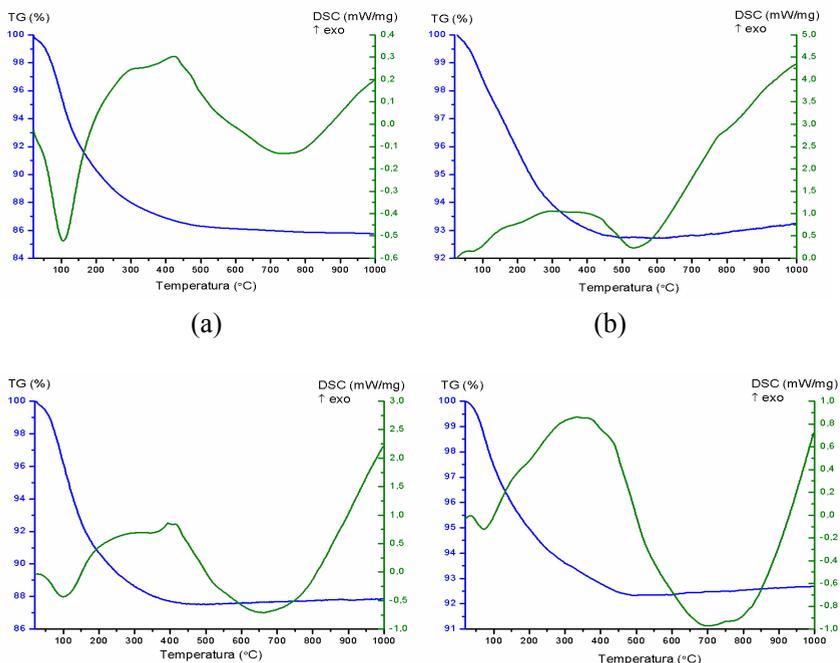
Estes valores de rendimento são para os processos de sínteses realizados com o tetracloreto de titânio, conforme o planejamento experimental representado na Tabela 3. Para a síntese preliminar realizada com oxissulfato de titânio os rendimentos das duplicatas foram, 40,82 % e 46,94 %, respectivamente. Além de serem obtidas nanopartículas com estrutura amorfa e sendo necessário o processo de tratamento térmico, o rendimento foi menor em relação aos produtos obtidos com o precursor tetracloreto de titânio.

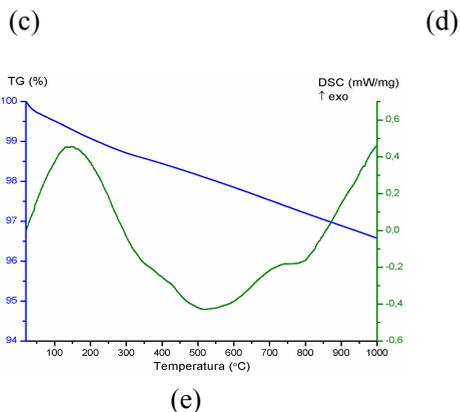
A duplicata da síntese S1 foi realizada para comprovação da estrutura cristalina obtida, onde foram confirmados anatásio e rutilo, e seu rendimento foi de 70,61 %.

### 5.2.3 Análise Térmica Diferencial e termogravimetria – DSC/TG

Para avaliação do comportamento térmico das amostras e observação das reações e perda de massa durante o aumento de temperatura, a análise de DSC/TG foi realizada, Figura 15.

Figura 15 - DSC/TG das amostras (a) S1, (b) S2, (c) S3, (d) S4, (e) P25.





Fonte: Da autora (2020).

Com a análise de termogravimetria, observa-se que nas amostras sintetizadas, até a temperatura de 400 °C ocorreu perda de massa, proveniente da água adsorvida/absorvida nos pós sintetizados, com perda de massa variando de 7 % a 14 %. Já para a amostra P25, houve pouca perda de massa, cerca de 3 %, mantendo-se constante, isto demonstra que o P25 possuía umidade relativamente menor em relação às demais amostras.

Para as análises de DSC, nota-se que o comportamento das amostras sintetizadas foi bem semelhante entre elas, apresentando curvas com características similares. Um pequeno pico endotérmico aparece em aproximadamente 100 °C, que representa a desidratação das amostras.

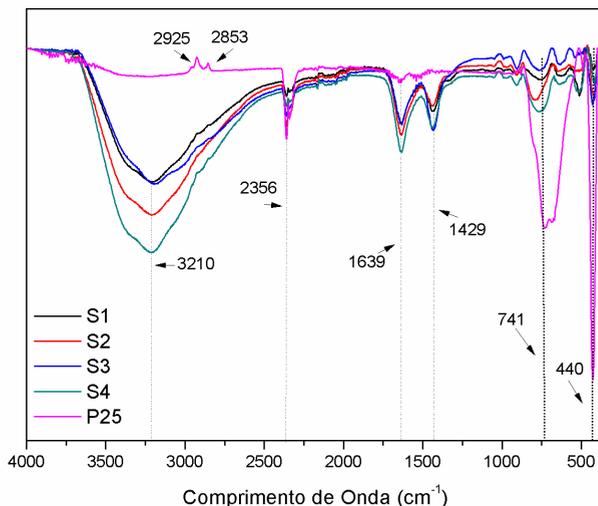
Nota-se que as amostras (a) (S1) e (c) (S3) apresentam um ligeiro ombro exotérmico em torno de 440 °C, podendo ser atribuído à cristalização de estrutura amorfa, possivelmente presente em alguma porção nestas amostras, já que na análise de DRX, Figura 14, as amostras apresentaram cristalinidade na estrutura.

Indícios de um pico exotérmico acima de 800 °C aparecem para todas as amostras, que representa a transformação de fase anatásio para rutilo, sendo também encontrado na amostra comercial P25 (MATTHEWS, 1976; WETCHAKUN e PHANICHPANT, 2008; MARINESCU et al., 2011).

#### 5.2.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier - FTIR

Os espectros na Figura 16 mostram a análise de FTIR realizada para as amostras sintetizadas e para o P25.

Figura 16 - Espectros de FTIR para as amostras sintetizadas e para o P25.



Fonte: Da autora (2020).

Todas as amostras sintetizadas apresentam uma banda de vibração de estiramento dos grupos de hidroxila em  $\approx 3210 \text{ cm}^{-1}$  que correspondem à água adsorvida na superfície (WANG, 2012).

Foram encontradas bandas em  $2925 \text{ cm}^{-1}$  e em  $2854 \text{ cm}^{-1}$  apenas para a amostra P25, também identificadas por LEÓN et al., 2017 e LITKE et al., 2019, podendo ser atribuídas a hidrocarbonetos provenientes de resíduos orgânicos na amostra, ou das condições de análise.

O pico de  $2356 \text{ cm}^{-1}$  encontrado em todas as amostras é relacionado ao  $\text{CO}_2$  proveniente das condições de análise (HOSAKUN., 2017).

Pode ser observado também um pico em  $1639 \text{ cm}^{-1}$  associado às vibrações do estiramento O-H, o que confirma a presença de água ligada às superfícies das amostras (LITKE et al., 2019). O pico encontrado em  $1429 \text{ cm}^{-1}$ , com maior intensidade nas amostras sintetizadas, está relacionado com a vibração das ligações Ti-O-Ti.

Observam-se bandas de baixa frequência nas regiões de  $741\text{ cm}^{-1}$  e  $440\text{ cm}^{-1}$ , que estão associadas ao estiramento das ligações Ti-O-Ti. Picos na região de  $500\text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas à estrutura anatásio, e na região  $700\text{ cm}^{-1}$  são bandas relacionadas para a estrutura rutilo, devido às ligações Ti-O na estrutura rutilo serem menores e mais fortes, possuindo banda em valores de maior energia (TEIXEIRA, 2015; PRADO, 2016).

### **5.2.5 Determinação da área superficial pelo método Brunauer-Emmett-Teller – BET**

A área superficial, ou área específica, é um importante fator a ser determinado e avaliado em catalisadores utilizados para fotocatalise heterogênea, uma vez que as reações fotoativas ocorrem em contato direto com a superfície do catalisador. Logo quanto maior a área exposta, maior a interação com o meio e maior a possibilidade das reações fotocatalíticas ocorrerem, aumentando assim, a eficiência do catalisador utilizado no processo de fotocatalise.

Tabela 8 - Área superficial das amostras sintetizadas.

<b>Amostra</b>	<b>Área Superficial (<math>\text{m}^2/\text{g}</math>)</b>
S1	189
S2	185
S3	232
S4	134

Fonte: Da autora (2020).

Observa-se que todas as amostras sintetizadas possuíram área superficial muito maior que a amostra comercial P25, que, segundo o fabricante, está na faixa de  $50\text{ m}^2/\text{g} \pm 15$ . Foram obtidas áreas superficiais aproximadamente 3 a 5 vezes maiores, o que é um fator relevante e positivo, uma vez que essa característica do material interfere de forma significativa na eficiência dos catalisadores em reações fotocatalíticas.

### **5.2.6 Espalhamento de luz dinâmico (DLS)**

A técnica de espalhamento de luz dinâmico foi utilizada para medição da distribuição do tamanho de partícula em suspensão, que mede o Diâmetro Hidrodinâmico (DH), o qual é a medição da aglomeração ou agregação das partículas, e não o tamanho da partícula

isolada, exceto para partículas extremamente dispersas no meio, onde este método pode alcançar a medição do tamanho das partículas primárias da amostra (SUTTIPONPARNIT et al., 2011; MILOSEVIC et al., 2017; JIANG et al., 2009).

Juntamente com os valores de DH é apresentado os valores de PDI (índice de polidispersão), que consiste basicamente na representação da distribuição das populações de tamanho de partícula das amostras. Valores de PDI na faixa de 0,05 a 0,3 são considerados aceitáveis na área de materiais nanoparticulados (DANAIEI et al., 2018).

A Tabela 9 mostra os valores obtidos para as amostras sintetizadas e para o P25, estas foram sonicadas por ponteira de ultrassom por 4 minutos com água deionizada de pH  $\approx$  6,0, as medições foram realizadas nas suspensões após 24 horas em repouso e em temperatura de 25 °C.

Tabela 9 - Valores do diâmetro hidrodinâmico (DH) e índices de polidispersão (PDI) das amostras sintetizadas e do P25.

<b>Amostras</b>	<b>DH</b>	<b>PDI</b>
P25	429	0,156
S1	476	0,181
S2	412	0,235
S3	477	0,177
S4	436	0,194

Fonte: Da autora (2020).

Observa-se que os valores dos diâmetros hidrodinâmicos foram semelhantes para todas as amostras, com variação de 412 nm a 477 nm, e com índices de polidispersão adequados, na faixa de 0,156 a 0,235.

Como mencionado anteriormente os valores apresentados são dos aglomerados ou agregados das amostras, e não das partículas isoladas, o PCZ do P25 é na faixa de pH 5,5 a 6,5, as medidas para esta análise foram realizadas em pH  $\approx$  6,0, isto representa que a suspensão utilizada estava com uma tendência para aglomeração desta amostra, devido às cargas superficiais (SUTTIPONPARNIT et al., 2011; MILOSEVIC et al., 2017).

JIANG et al., 2009, realizaram um estudo do tamanho, carga superficial e estado de aglomeração das dispersões de nanopartículas de

TiO<sub>2</sub> para estudos toxicológicos, onde observaram para a amostra P25, o DH de 290 nm após sonicação e dispersão com pirofosfato de sódio, e concluíram que parâmetros como o tempo de sonicação, o dispersante utilizado e o valor de pH interferem nos resultados medidos pela técnica de DLS, podendo aumentar ou diminuir os diâmetros hidrodinâmicos, dependendo das condições analisadas.

### 5.2.7 Potencial Zeta ( $\zeta$ )

Para avaliar o estabilidade das nanopartículas em água, medidas de potencial zeta foram realizadas nas amostras sintetizadas e no P25, descritas na Tabela 10.

Tabela 10 - Valores de Potencial Zeta e condutividade para as amostras sintetizadas e P25.

<b>Amostra</b>	<b>Potencial zeta (mV)</b>	<b>Condutividade (<math>\mu</math>S)</b>
P25	+16,04	5
S1	-21,71	7
S2	-6,20	6
S3	-33,21	9
S4	-8,20	10

Fonte: Da autora (2020).

Quanto maior o valor do potencial zeta maior a estabilidade das NPs, no entanto, quando o valor está entre -10 mV e + 10 mV são consideradas NPs com maior tendência à aglomeração, enquanto valores menores que -30 mV e maiores que +30 mV são consideradas mais estáveis, sendo que NPs com valores de potencial zeta menores que -30 mV são consideradas fortemente aniônicas e com valores maiores que +30 mV são consideradas fortemente catiônicas (CLOGSTON e PATRI, 2011; SUN et al., 2016).

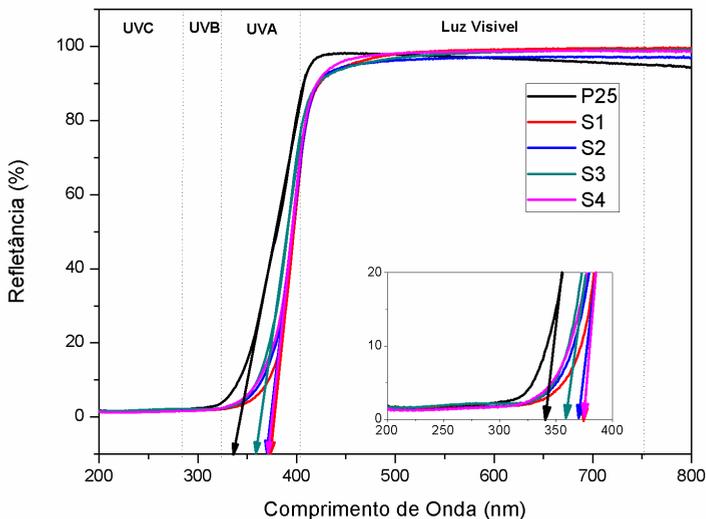
As amostras S2 e S4 possuíram valores de potencial zeta menores, com uma maior tendência à aglomeração. Já as amostras S1 e S3 apresentam valores consideravelmente mais elevados, sendo mais estáveis, e a amostra P25 apresentou um valor intermediário entre as amostras, mas com valor de potencial zeta positivo, diferentemente das amostras sintetizadas, todas com valores negativos.



### 5.2.8 Espectrofotometria por refletância difusa– UV-Vis

A técnica de espectrofotometria por refletância difusa UV-Vis foi realizada para avaliar os espectros de refletância e para cálculos de *band gap*, Figura 17.

Figura 17 - Espectros de refletância difusa das amostras sintetizadas e do P25.



Fonte: Da autora (2020).

As bordas de absorção, ou seja, o aumento súbito da refletância, podem ser identificadas extrapolando a parte linear da curva do gráfico de refletância difusa (LÓPEZ e GOMES, 2011; PRAVEEN et al., 2013).

Os comprimentos de ondas das bordas de absorção identificados no gráfico de refletância difusa foram 336,55 nm para o P25, 374,67 nm para a amostra S1, 369,78 nm para a amostra S2, 358,75 nm para a amostra S3 e 371,02 nm para a amostra S4.

Observa-se que os espectros das amostras sintetizadas possuem maiores valores de comprimento de onda para o início da refletância em relação ao P25. Isto demonstra que as amostras sintetizadas possuem valores um pouco maiores de absorção na faixa de luz UVA (de 320 a 400 nm) em relação à amostra comercial P25, sendo uma característica bastante positiva, pois se exposta, absorverá uma maior quantidade de

luz solar para exercer a atividade fotocatalítica, pois possui o espectro de absorção um pouco mais amplo.

As energias do *band gap* foram calculadas fazendo-se a extrapolação da reta do gráfico  $k/s$  versus energia do fóton, Figura 18.

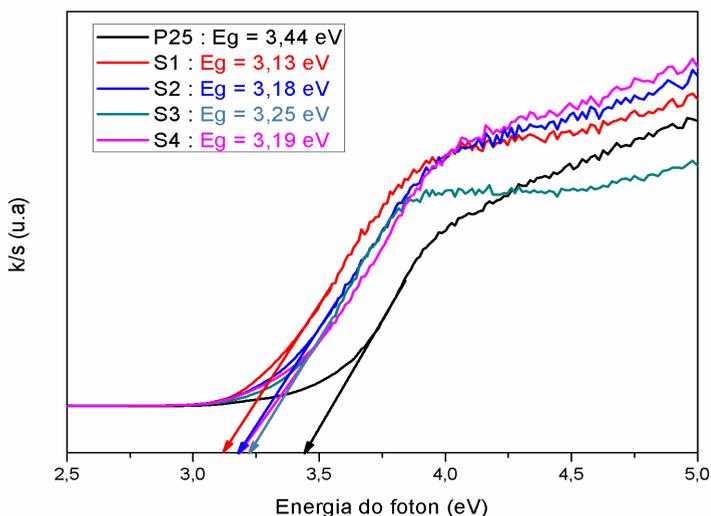
A função de Kubelka-Munk  $F(R)$ , (equação 15), foi utilizada para os cálculos  $k/s$ , onde  $k$  e  $s$  são os coeficientes de absorção e dispersão da amostra, respectivamente, e  $R$  é a refletância (KUBELKA e MUNK, 1931).

$$F(R) = \frac{k}{s} = \frac{(R-1)^2}{2R} \quad (15)$$

Os valores de energia do fóton foram calculadas utilizando-se a equação 16, onde  $E$  é a energia do fóton,  $h$  é a constante de Planck,  $c$  é a velocidade da luz e  $\lambda$  o comprimento de onda.

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda} \quad (16)$$

Figura 18 - Espectros de refletância difusa para determinação da energia de band gap das amostras sintetizadas e para o P25.



Fonte: Da autora (2020).

Todas as amostras sintetizadas apresentaram energia do fóton ( $E_g$ ) menores que a amostra comercial P25, conforme previsto nos espectros de refletância difusa. Sendo que a amostra S1 apresentou o menor valor de *band gap*, de 3,13 eV com razão molar 1:8 ( $\text{TiCl}_4$  :  $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Neste experimento o tetracloreto de titânio é adicionado ao hidróxido de amônio, porém a diferença foi pequena entre as amostras sintetizadas, com uma variação de apenas 0,13 eV entre elas, e uma variação de 0,31 eV entre as amostras S1 e o P25.

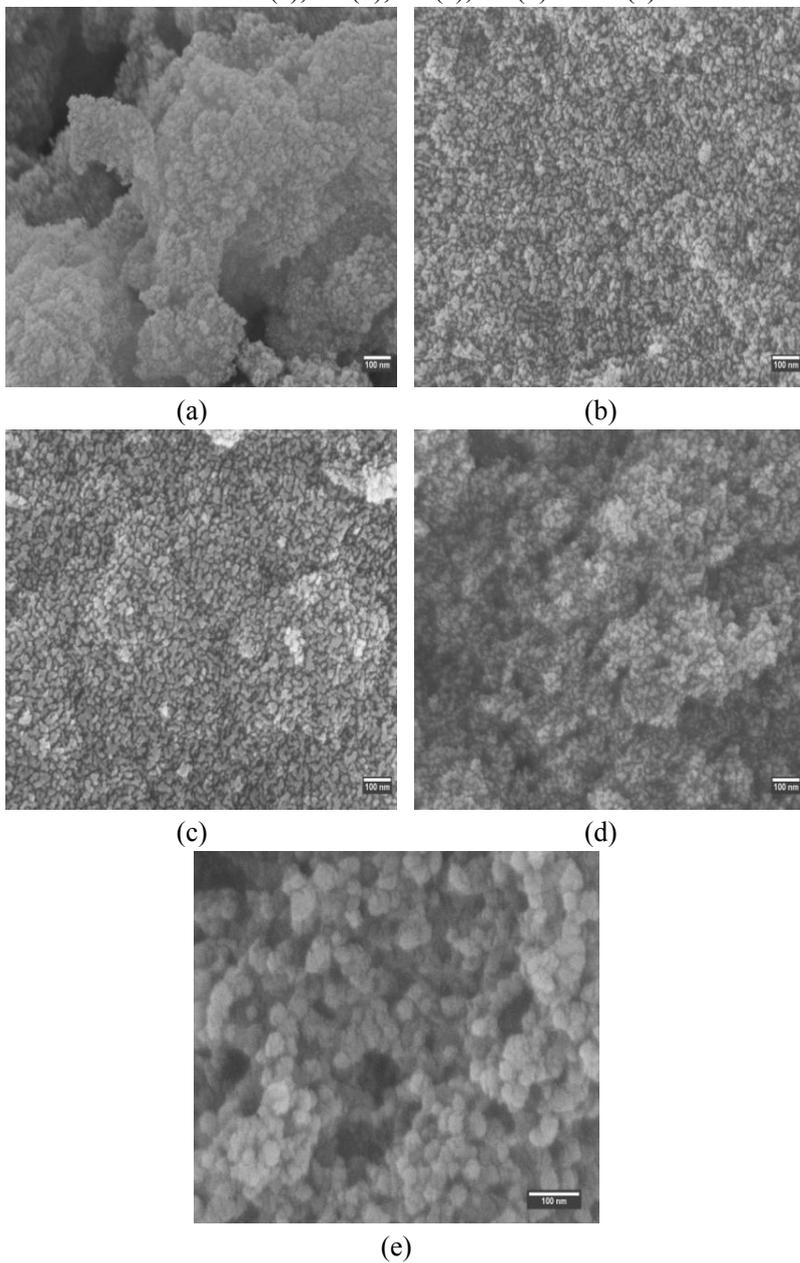
Na literatura, valores de *band gap* para o P25 são exaustivamente reportados como 3,20 eV. Segundo Pérez e Gomes, 2011, há algumas controvérsias quando as transições associadas são consideradas, sendo que vários autores como STENGL et al, 2008, RYU et al, 2007, ZAGHIB et al, 2007, utilizam determinadas equações com exponencial 2 quando estão supondo transição indireta permitida e exponencial  $\frac{1}{2}$  quando se trata de uma transição direta permitida. Já outros autores, como ZAGHIB et al, 2007 e Li et al., 2007, utilizam exponencial 2 considerando transição direta permitida, apresentando assim, uma discordância entre os cálculos.

De acordo com o tipo de equação utilizada para cálculo da energia de *band gap*, pode ocorrer variação nos valores, sendo que no trabalho proposto por PÉREZ e GOMES, 2011, o P25 apresentou uma diferença de 0,5 eV de acordo com a equação utilizada para os cálculos, utilizando dois métodos de cálculos distintos, e concluíram que a extrapolação da reta através do gráfico com a equação de Kubelka-Munk é um dos métodos mais confiáveis, onde encontraram um valor de 3,51 eV para o P25, comparando com o valor encontrado neste trabalho, a variação é de apenas 0,07 eV.

### **5.2.9 Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FEG)**

Foi realizada a análise de microscopia eletrônica de varredura em equipamento equipado com canhão de emissão de campo (FEG) e microsonda de análise química (EDS), esta análise foi realizada para avaliação da morfologia das NPs e verificação da composição química, Figura 19.

Figura 19 - Microscopia eletrônica (FEG) com aumento de 80.000x das amostras sintetizadas S1 (a), S2 (b), S3 (c), S4 (d) e P25 (e).



Fonte: Da autora (2020).

Observa-se que os pós obtidos são de tamanho nano, visualmente a distribuição de tamanho das partículas é consideravelmente uniforme, a morfologia das NPs são semelhantes entre si, com formato aproximadamente esférico, e possuem certa aglomeração, principalmente para a amostra S1.

Todavia, pode-se perceber que a molaridade e a ordem de adição dos reagentes durante as sínteses não provocou mudança significativa nas morfologias das NPs obtidas pelo processo de síntese de precipitação controlada, sendo todas semelhantes entre elas.

A composição química mostrada na Tabela 11 confirma que a contaminação por cloro é muito baixa, representando que o processo de lavagem foi eficiente, obtendo-se NPs de dióxido de titânio com elevada pureza, a amostra P25 também apresentou uma quantidade residual de cloro com valor semelhante às NPs sintetizadas.

As proporções de titânio e oxigênio foram semelhantes para todas as amostras, inclusive se comparadas com a amostra comercial P25.

Tabela 11 - Composição química por EDS das amostras.

Amostra	Elemento Químico (%)		
	O	Cl	Ti
P25	43,96	0,13	55,90
S1	49,77	0,16	50,01
S2	51,38	0,25	48,33
S3	43,74	0,11	56,14
S4	47,14	0,53	52,32

Fonte: Da autora (2020).

### 5.2.10 Análise de atividade fotocatalítica

A atividade fotocatalítica das NPs obtidas e da amostra comercial P25 foi avaliada frente à degradação dos corantes azul de metileno, conforme a ISO 10678:2010, modificada para pós, e com o corante rodamina b.

Os testes foram realizados em uma câmara de radiação UVA, as lâmpadas utilizadas foram da marca Philips modelo Actnic BL 11W, a radiação foi controlada por um medidor de radiação da marca Instrutherm modelo MRUR-202, a radiação medida foi de 12 W/m<sup>2</sup>.

Antes da exposição à radiação ultravioleta, as amostras foram colocadas no escuro por 1 hora, para garantir a adsorção do corante na

superfície do catalisador e evitar que esta adsorção interferisse nos resultados dos cálculos de degradação dos corantes, garantindo que os resultados de eficiência de degradação sejam provenientes apenas do processo de atividade fotocatalítica.

Durante as análises e o tempo de adsorção no escuro, as soluções de corantes foram agitadas constantemente por um agitador magnético. As amostras foram mantidas em temperatura ambiente, sendo que pelo aquecimento das lâmpadas, o ambiente interno da câmara chegou a uma temperatura de  $\approx 40$  °C, a água era repostada nas soluções quando observada evaporação.

A cada 30 minutos, uma alíquota da amostra era retirada e centrifugada, em centrífuga damarca Eppendorf modelo MniSpin 12, com uma rotação de 12.300 rpm.

As análise de absorbância foram medidas por um espectrofotômetro da marca Instrutherm modelo UV-2000A, as medidas foram realizadas no comprimento de onda com base na absorbância máxima dos corantes, 664 nm para azul de metileno e 554 nm para rodamina b.

Para todos os ensaios fotocatalíticos, foram realizadas avaliações da fotólise direta dos corantes, ou seja, foram avaliadas as fotodegradações dos corantes em questão, sem a presença do fotocatalisador, apenas sob a influência da radiação UV, para verificar o real efeito fotocatalítico do fotocatalisador, pois os corantes utilizados podem sofrer fotólise direta, provocando deterioração da molécula do corante apenas sob a exposição à luz UV.

Vale ressaltar que o parâmetro analisado nos testes de atividade fotocatalítica deste trabalho foi a degradação através da observação da cor dos corantes (em relação aos grupos cromóforos presentes), com as medidas das absorbâncias no pico máximo de absorção para cada um.

Durante os processo de fotodegradação pode ocorrer a formação de compostos intermediários, antes da completa mineralização, que transforma os compostos envolvidos em apenas CO<sub>2</sub> e água.

Para analisar com melhor precisão a formação destes compostos intermediários, se faz necessário o uso de técnicas de caracterização mais específicas, como cromatografia líquida de alta resolução (HPLC), cromatografia gasosa com espectrômetro de massa acoplado (CG), cromatografia de íons com detector condutimétrico, e carbono orgânico total (COT).

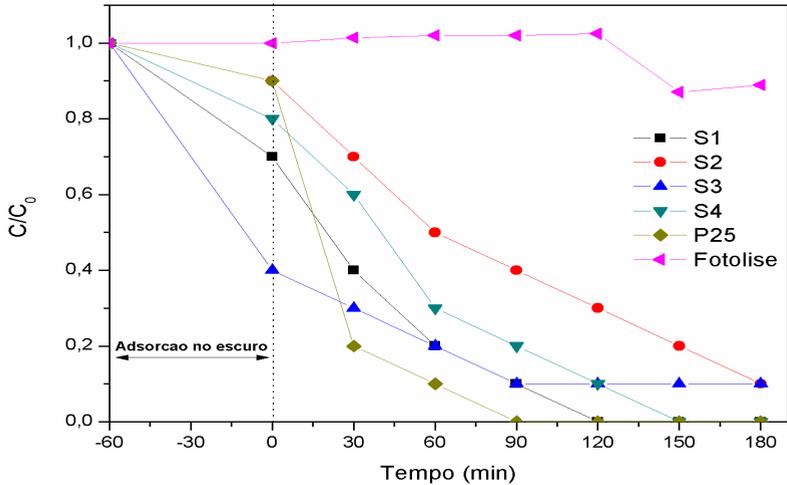
Logo, será considerada como eficiência de degradação neste trabalho a degradação da molécula com absorção máxima nos

comprimentos de onda medidos, o que não representa a afirmação sobre a mineralização completa dos corantes utilizados como modelos de poluentes.

As figuras 19 e 20 mostram os resultados do teste de atividade fotocatalítica com as curvas  $C/C_0$  versus tempo para o corante azul de metileno e rodamina b, respectivamente.

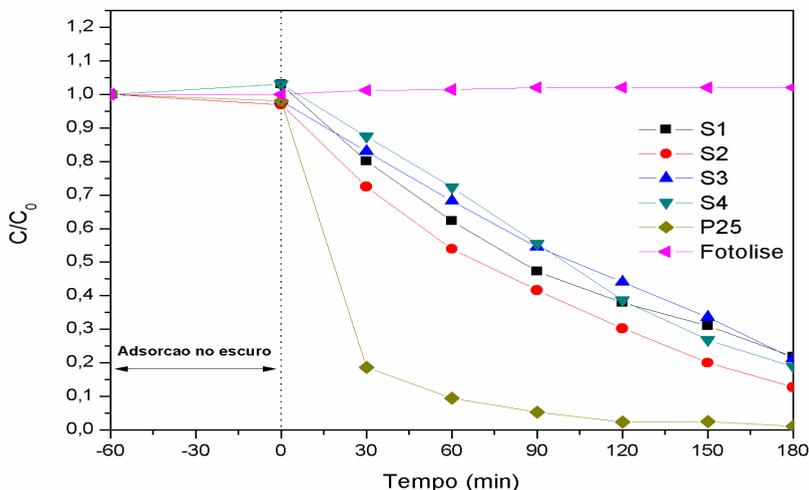
A Tabela 12 mostra os valores de eficiência de degradação para as amostras sintetizadas e para o P25 para os testes de atividade fotocatalítica realizados.

Figura 20 - Atividade fotocatalítica  $C/C_0$  versus tempo para o corante azul de metileno.



Fonte: Da autora (2020).

Figura 21 - Atividade fotocatalítica  $C/C_0$  versus tempo para o corante rodamina b.



Fonte: Da autora (2020).

Tabela 12 - Eficiência de degradação para as amostras sintetizadas e para o P25.

Eficiência de Degradação $\xi$ (%)		
Amostra	Azul de metileno	Rodamina b
S1	100,00	78,69
S2	85,03	86,55
S3	94,75	78,56
S4	95,15	81,50
P25	100,00	98,91

Fonte: Da autora (2020).

Observa-se que, por intermédio da fotólise direta, os corantes não apresentaram degradação significativa.

Com as curvas de degradação e os valores de eficiência de degradação para o corante azul de metileno, observa-se que as amostras S1 e P25 possuíram uma degradação de 100 % do corante, atingindo esta degradação aos 90 minutos para o P25 e 120 minutos para a amostra S1.

Já para as curvas de degradação e os valores de eficiência de degradação para o corante rodamina b, percebe-se que o P25 atingiu um valor de eficiência de degradação um pouco superior em relação às demais amostras.

### 5.2.11.1 Cinética de reação

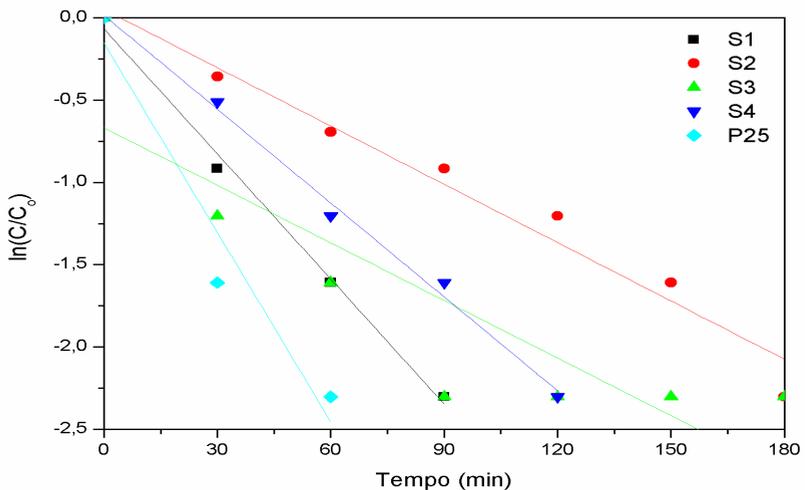
A cinética da taxa de degradação fotocatalítica dos corantes foi determinada usando o modelo de cinética de Langmuir-Hinshelwood:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = k_{app} t \quad (17)$$

A constante da taxa de pseudo-primeira ordem,  $k_{app}$  ( $\text{min}^{-1}$ ), foi calculada a partir da inclinação de  $\ln(C/C_0)$  versus o tempo de irradiação  $t$ .

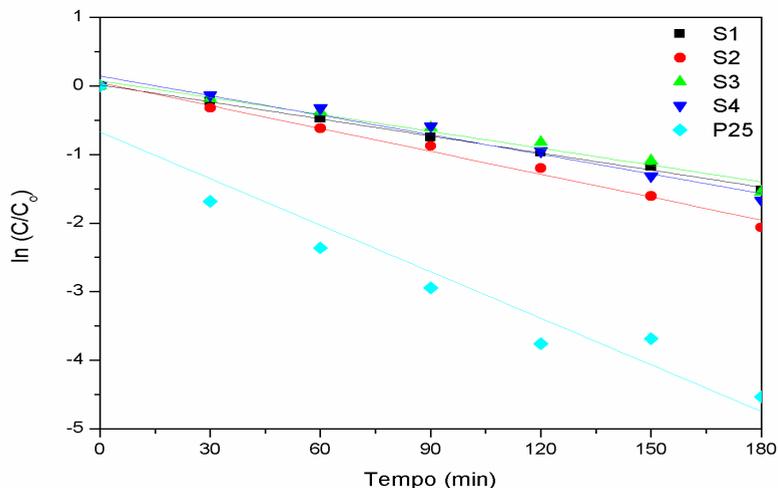
As figuras 21 e 23 trazem os gráficos  $\ln(C/C_0)$  versus tempo de irradiação, para a cinética de degradação dos corantes azul de metileno e rodamina b.

Figura 22 - Gráficos lineares de pseudo-primeira ordem de  $\ln(C/C_0)$  versus tempo de irradiação para a cinética de degradação do corante azul de metileno.



Fonte: Da autora (2020).

Figura 23 - Gráficos lineares de pseudo-primeira ordem de  $\ln(C/C_0)$  versus tempo de irradiação para a cinética de degradação do corante rodamina b.



Fonte: Da autora (2020).

Tabela 13 - Constantes de velocidade de degradação e coeficientes de determinação para os testes fotocatalíticos com o corante azul de metileno.

Amostra	Constante de velocidade $k_{app}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	Coef. Determinação. ( $R^2$ )
S1	0,06694	0,99228
S2	0,05157	0,96477
S3	0,66788	0,69551
S4	0,01539	0,99301
P25	0,15272	0,89972

Fonte: Da autora (2020).

Tabela 14 - Constantes de velocidade de degradação e coeficientes de determinação para os testes fotocatalíticos com o corante rodamina b.

Amostra	Constante de velocidade $k_{app}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	Coef. Determinação. ( $R^2$ )
S1	0,01657	0,99570
S2	0,04636	0,98868
S3	0,07595	0,97024
S4	0,14500	0,96932

---

Fonte: Da autora (2020).

A degradação do corante azul de metileno para a amostra P25 ocorreu em maior velocidade, com uma constante de velocidade de  $0,15272 \text{ m}^{-1}$ , conforme mostra a Tabela 13, os coeficientes de determinação  $R^2$  foram significativos, com exceção da amostra S3, que apresentou um baixo  $R^2$  e alta velocidade de reação, tornando esta medida não confiável.

Para as curvas de degradação e cinética de degradação do corante rodamina b, a amostra comercial P25 apresentou uma maior eficiência de degradação, com uma constante de velocidade superior em relação às demais amostras, os coeficientes de determinação  $R^2$  foram significativos para todas as amostras.

Entretanto, todas as amostras, com exceção da amostra S3, apresentaram proporção anatásio:rutilo, além de proporção Ti:O semelhantes à amostra P25, com elevada área superficial, maiores se comparadas ao P25.

Como observado na análise de microscopia, as amostras sintetizadas ficaram mais aglomeradas que a amostra comercial, podendo ser este um fator determinante para uma menor eficiência de degradação dos corantes, considerando as amostras sintetizadas em relação ao P25, ou também podem ter alguma estrutura amorfa em pequena quantidade, que não foi mensurada neste trabalho.

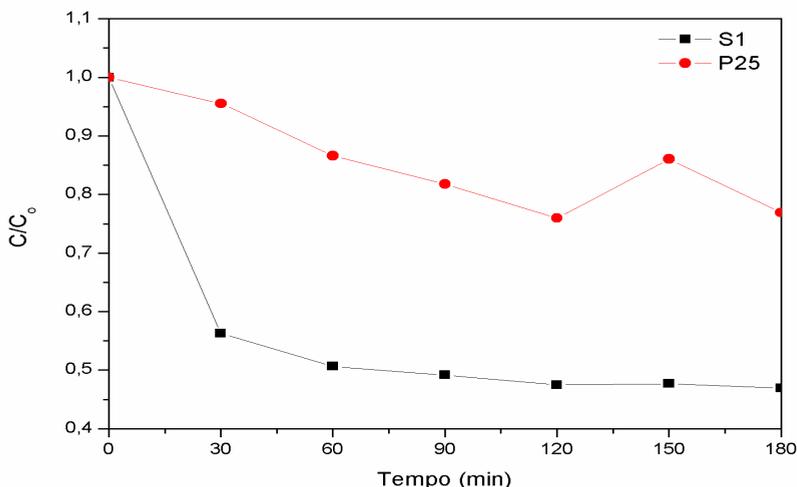
Vale salientar que as amostras foram desaglomeradas em um pequeno almofariz de ágata manualmente. Caso estas passassem por um processo de desaglomeração mais eficiente, como ultrassom, moagem, ou outro, possivelmente as NPs sintetizadas teriam uma desaglomeração mais eficiente, proporcionando uma atividade fotocatalítica mais elevada, com valores semelhantes ao P25 ou superiores. Neste caso maior seria o contato entre as NPs dos semicondutores com a solução do poluente, com mais sítios ativos para o processo fotocatalítico e conseqüente degradação dos corantes poluentes.

### 5.2.11.2 Adsorção

Para analisar com maior clareza a adsorção nas superfícies das NPs, foi realizado o mesmo procedimento utilizado no teste de atividade fotocatalítica, porém sem a irradiação de luz, sendo o teste feito no escuro.

Como a NP escolhida para a sensibilização foi a amostra S1, somente esta e a amostra comercial P25 foram submetidas ao teste de adsorção, e o corante utilizado foi o azul de metileno. A Figura 24 mostra as curvas  $C/C_0$  versus tempo para o teste de adsorção com o corante azul de metileno.

Figura 24 - Curvas  $C/C_0$  versus tempo para o teste de adsorção com o corante azul de metileno.



Fonte: Da autora (2020).

Nota-se que a amostra S1 possui um valor de adsorção muito mais elevado quando comparada à amostra comercial, sendo que esta amostra adsorve uma maior quantidade nos primeiros 60 minutos e após permaneceu praticamente constante. Isto pode ser atribuído ao fato de que a amostra sintetizada possui uma área superficial muito maior, 189  $m^2/g$  em relação à 50  $m^2/g$  da amostra comercial P25.

A mais alta adsorção promovida pela amostra sintetizada pode ser atribuída também ao fato de que o valor do potencial zeta da amostra S1 ser negativo (-21,71 mV), e o valor do potencial zeta para a amostra P25 ser positivo (+16,04 mV), sendo que o corante catiônico azul de metileno possui carga positiva, logo ocorre maior atração e interação eletrostática com as NPs carregadas negativamente, contribuindo para uma maior adsorção na superfície do catalisador (AZEEZ et al., 2018).

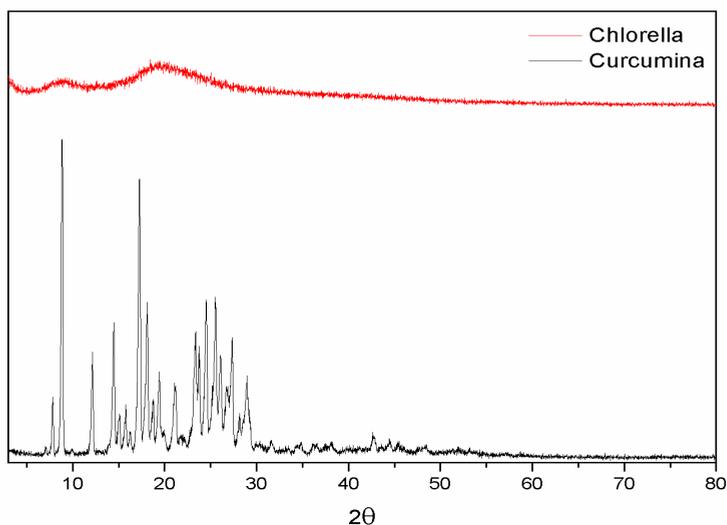
## 5.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SENSIBILIZADAS

### 5.3.1 Difração de Raios X

Foi realizada difração de raios X para a verificação da estrutura das amostras sensibilizadas, para melhor avaliação se estas tiveram alguma modificação, e para analisar a estrutura dos corantes utilizados no processo de sensibilização.

Observa-se na Figura 25 que a curcumina apresenta uma estrutura cristalina, com picos bem definidos e característicos da curcumina, a chlorella apresenta uma estrutura amorfa.

Figura 25 - Difratograma da curcumina e da chlorella.

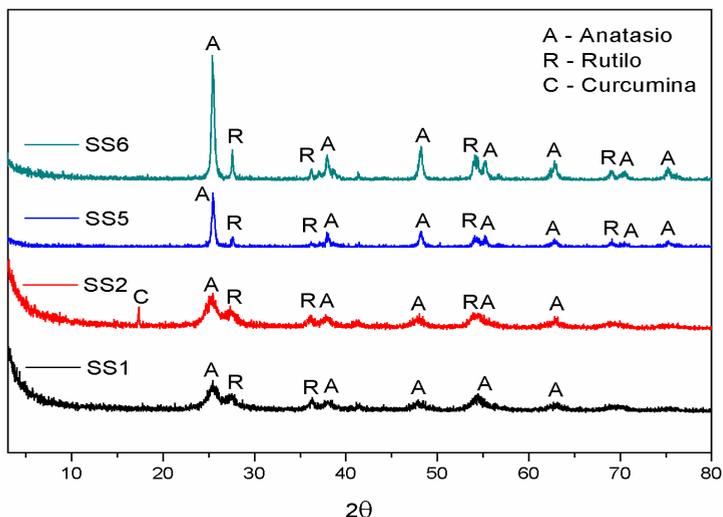


Fonte: Da autora (2020).

A Figura 25 mostra as estruturas das amostras sensibilizadas com curcumina, descritas como SS1 e SS2 para a sensibilização realizada a partir das NPs S1, conforme o planejamento experimental descrito na Tabela 3, SS5 e SS6 para as amostras sensibilizadas a partir das NPs P25.

A Tabela 15 mostra o número do cartão correspondente na identificação de fase pelo banco de dados ICDS para as amostras sensibilizadas com curcumina.

Figura 26 - Difratoograma das amostras sensibilizadas com curcumina.



Fonte: Da autora (2020).

Observa-se nos difratogramas que a única amostra onde foi identificado um pico característico da curcumina (posição  $2\theta$  17,34 °) foi a amostra SS2, sensibilizada com o máximo percentual do corante. As NPs utilizadas foram da amostra S1, conforme o planejamento experimental fatorial para o processo de sensibilização, sendo um indicativo que esta foi a amostra que mais adsorveu o corante no processo de sensibilização e está presente em maior concentração.

Tabela 15 - Número do cartão correspondente na identificação de fase pelo banco de dados ICSD para as amostras sensibilizadas com curcumina.

Amostra	Cartão – ICSD	Cartão – ICSD
	Anatásio	Rutilo
SS1	01-086-1157	01-087-0710
SS2	01-071-1169	01-089-0552
SS5	01-073-1764	01-084-1284
SS6	01-073-1764	01-087-0710

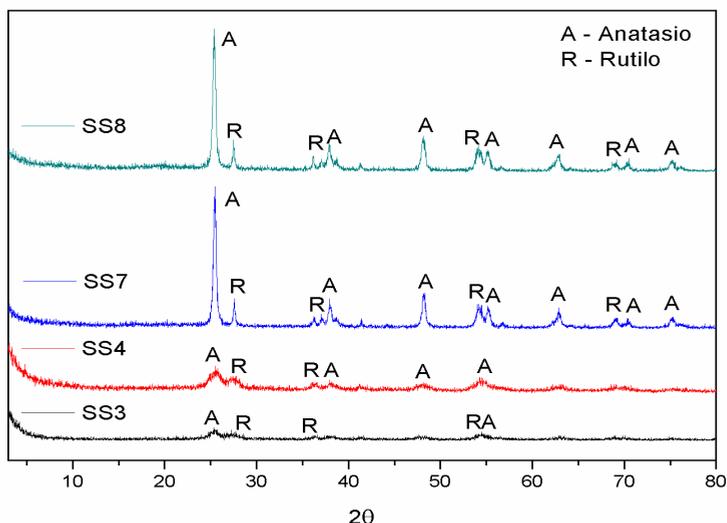
Fonte: Da autora (2020).

A Figura 27 mostra os difratogramas para as amostras sensibilizadas com chlorella, onde SS3 e SS4 são as amostras onde

foram utilizadas as NPs a partir da amostra S1, com mínimo e máximo percentual de corante, respectivamente.

SS7 e SS8 são as amostras sensibilizadas utilizando-se as NPs da amostra P25, também com mínimo e máximo percentual de corante, respectivamente. A Tabela 16 mostra o número do cartão correspondente na identificação de fase pelo banco de dados ICDS para as amostras sensibilizadas com Chlorella.

Figura 27 - Difratoograma das amostras sensibilizadas com chlorella.



Fonte: Da autora (2020).

Tabela 16 - Número do cartão correspondente na identificação de fase pelo banco de dados ICDS para as amostras sensibilizadas com Chlorella.

Amostra	Cartão - ICSD	Cartão - ICSD
	Anatásio	Rutilo
SS3	01-075-1537	01-087-0710
SS4	01-075-1537	01-076-0318
SS7	01-089-4921	01-078-1510
SS8	01-089-4921	01-073-1765

Fonte: Da autora (2020).

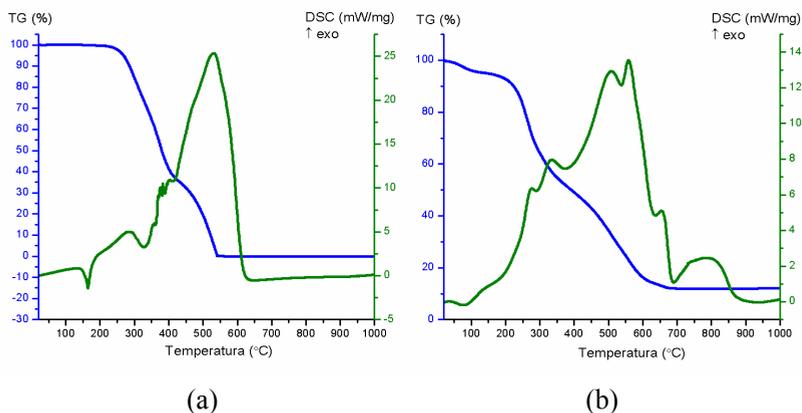
Como confirmado no difratograma mostrado na Figura 25, a chlorella possui uma estrutura amorfa, não sendo identificada nos

difratogramas das amostras sensibilizadas com este corante. Nestes difratogramas, observa-se que as fases e os picos encontrados foram semelhantes às amostras sem sensibilização (Figura 14).

### 5.3.2 Análise Térmica Diferencial e termogravimetria – DSC/TG

O comportamento térmico das amostras sensibilizadas, da curcumina e da chlorella, que foram utilizadas como corantes, foi avaliado por análise térmica diferencial e termogravimetria. Os termogramas dos corantes estão apresentados na Figura 28.

Figura 28 - Termogramas da curcumina (a) e da chlorella (b).



Fonte: Da autora (2020).

Observa-se que a amostra de curcumina, Figura 28 (a), não possui perda de massa significativa até a temperatura de 270 °C, após nota-se perda de massa de 50 % até a temperatura de 380 °C, e em 541,76 °C já houve degradação total da amostra.

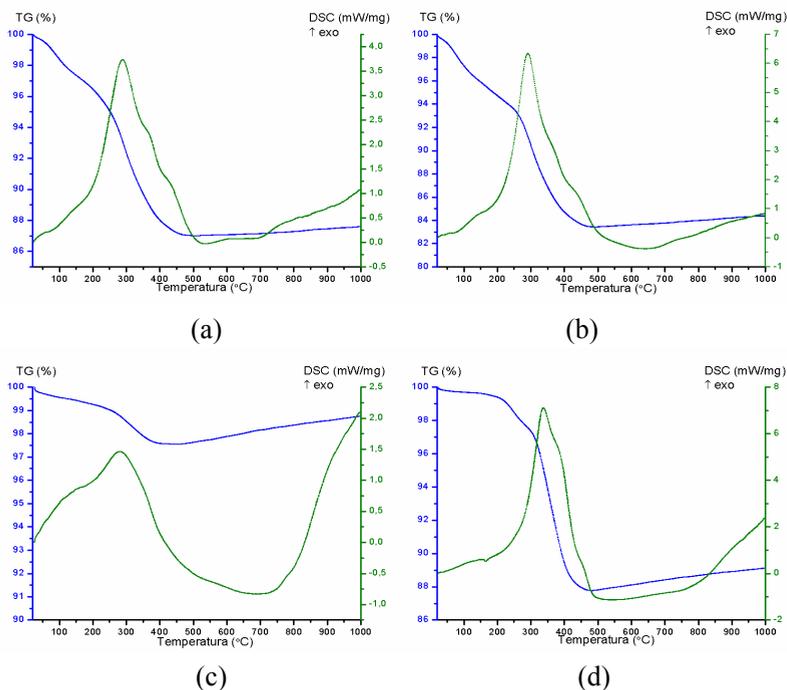
Um evento representado como pico endotérmico acentuado aparece na temperatura de 168 °C, proveniente da fusão da curcumina. O pico endotérmico na temperatura de 328 °C corresponde à evaporação da água ligada internamente na amostra. Na temperatura de 529 °C observa-se um pico exotérmico, correspondente à decomposição da curcumina (HU et al., 2015; LI et al., 2016).

Na Figura 28 (b) observa-se que até a temperatura de  $\approx 201$  °C a amostra de chlorella possui estabilidade térmica, não ocorrendo perda de massa significativa. Logo após ocorre uma rápida perda de massa de 50

% até a temperatura de 386 °C, a perda de massa se mantém constante, ocorrendo a total decomposição da amostra na temperatura de  $\approx 600$  °C.

Notam-se eventos representados como picos endotérmicos, nas temperaturas de  $\approx 273$  °C e 334 °C, provenientes da decomposição de carboidratos e proteínas, tipicamente encontrados em microalgas de *Chlorella*. Logo após, os eventos associados são provenientes da decomposição da amostra (GONZÁLEZ et al., 2014).

Figura 29 - Termogramas das amostras sensibilizadas com curcumina, (a) SS1 (b) SS2 (c) SS5 (d) SS6.



Fonte: Da autora (2020).

Percebe-se nos termogramas das amostras sensibilizadas com curcumina (Figura 29) que para as amostras onde foi utilizada uma maior concentração de corante no processo de sensibilização, SS2 Figura 29 (b) e SS6 Figura 29 (d), a perda de massa ocorreu em maior percentual, até a temperatura de  $\approx 420$  °C, 15,97 % para a amostra SS2 e 11,33 % para a amostra SS6, e em menor quantidade para as outras

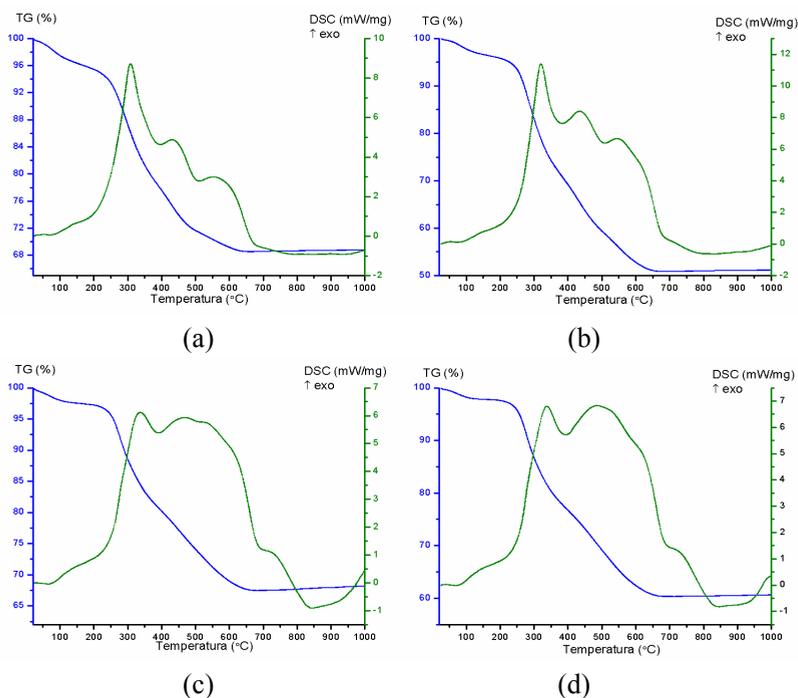
amostras, 12,61 % para a amostra SS1 (a) e 2,46 % para a amostra SS6 (c).

Isto mostra que as amostras sensibilizadas com maior concentração de corante foram adsorvidos em maior concentração nas superfícies das NPs utilizadas. Para a amostra SS5, que é a amostra P25 sensibilizada com o valor mínimo do planejamento experimental, houve pouca adsorção da curcumina em sua superfície.

Para todas as amostras na faixa de temperatura de 90 a 200 °C ocorreu perda de massa de 2 a 5 %, acompanhada de picos endotérmicos, provenientes da evaporação da água das amostras.

Na faixa de temperatura de 250 a 400 °C percebem-se picos exotérmicos em todas as amostras acompanhados de perda de massa, provenientes da decomposição da curcumina.

Figura 30 - Termogramas das amostras sensibilizadas com chlorella, (a) SS3 (b) SS4 (c) SS7 (d) SS8.



Fonte: Da autora (2020).

Observa-se que nos termogramas das amostras sensibilizadas com chlorella, Figura 30, assim como nas amostras sensibilizadas com curcumina, para os experimentos onde foi utilizada uma maior concentração de corante houve uma maior perda de massa, de 49 % para a amostra SS4 (NPs S1) e 39 para a amostra SS8 (NPs P25). Para as amostras com os valores mínimos de concentração de corante, os valores de perda de massa foram, respectivamente, 31 e 32 % para SS3 (NPs S1) e SS7 (NPs P25).

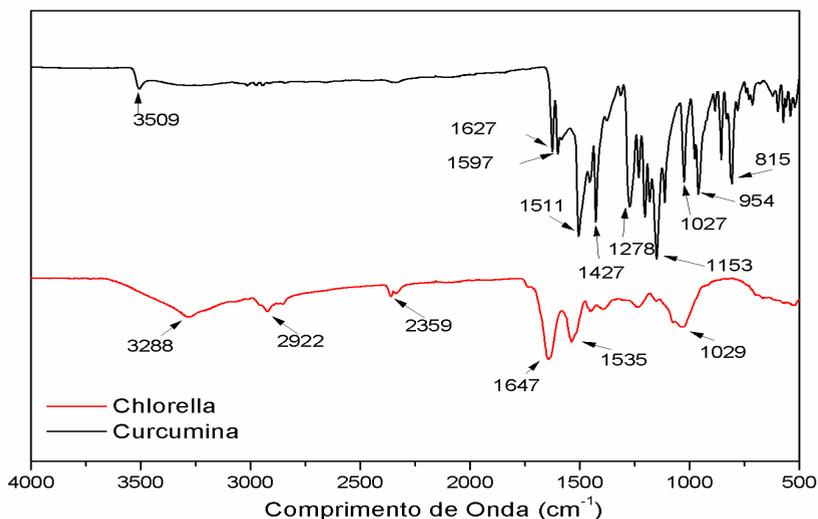
Até a temperatura de  $\approx 100$  °C houve perda de massa de 4 a 6 %, acompanhada de um pico endotérmico, proveniente da evaporação da água das amostras.

Para todas as amostras houve eventos exotérmicos acompanhados de perda de massa na faixa de temperatura de  $\approx 320$  a  $\approx 440$  °C, que conforme visto anteriormente, são provenientes da decomposição de carboidratos e proteínas, tipicamente encontrados em microalgas de chlorella. Isto demonstra que a Chlorella, como um todo, ficou adsorvida nas amostras, não apenas a clorofila, que seria o pigmento verde principal utilizado no processo de sensibilização deste trabalho.

### **5.3.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR**

A Figura 31 mostra o gráfico de FTIR dos agentes sensibilizantes, curcumina e chlorella, utilizados neste trabalho.

Figura 31 - Espectros de FTIR para a curcumina e chlorella.



Fonte: Da autora (2020).

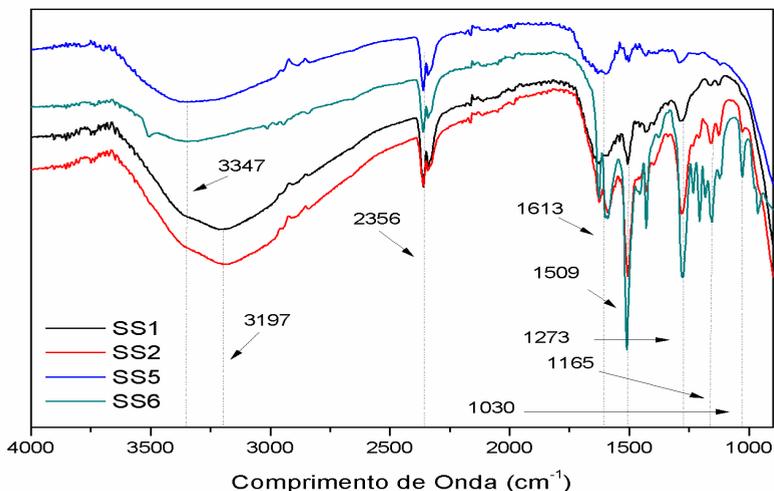
Na amostra de curcumina, foram identificados picos em 3509 cm<sup>-1</sup>, referente à vibração do alongamento do grupo de hidroxila (OH). O pico em 1627 cm<sup>-1</sup> corresponde ao alongamento C=C. Em 1597 cm<sup>-1</sup> está associado às vibrações de estiramento do anel de benzeno. O pico em 1511 cm<sup>-1</sup> está relacionado às vibrações C=O e C=C. Em 1427 cm<sup>-1</sup> corresponde à flexão da vibração do grupo (CH) ligado ao anel de benzeno. Em 1278 cm<sup>-1</sup> e em 1153 cm<sup>-1</sup> correspondem às vibrações de estiramento C-O. O pico em 1027 cm<sup>-1</sup> está associado às vibrações de alongamento do grupo C-O-C, e as bandas em 954 cm<sup>-1</sup> e 815 cm<sup>-1</sup> são atribuídas às vibrações de flexão da ligação CH (CHEN et al., 2015; SILVA et al., 2016; CHIDAMBARAM et al., 2014).

Observa-se na amostra de chlorella, uma banda em 3288 cm<sup>-1</sup> referente à absorção de estiramento do grupo hidroxila (OH). Em 2922 cm<sup>-1</sup> uma pequena banda é atribuída à vibração de estiramento assimétrico C-H do grupo funcional CH<sub>2</sub>. Uma pequena banda em 2359 cm<sup>-1</sup> está relacionada ao CO<sub>2</sub> proveniente das condições de análise.

Em 1647 cm<sup>-1</sup> indica o alongamento C=O do grupo carbonila. Em 1540 cm<sup>-1</sup> representa a flexão N-H das amidas. O pico em 1029 cm<sup>-1</sup> está associado às ligações C-O presentes nos polissacarídeos da amostra (HE et al., 2017; BARTOŠOVÁ et al., 2015; MENG et al., 2014; a BHATTACHARYA et al., 2019)

A Figura 32 representa os espectros de absorção de FTIR para as amostras sensibilizadas com curcumina, conforme a matriz de planejamento experimental representada na Tabela 3.

Figura 32 - Espectros de FTIR para as amostras sensibilizadas com curcumina.



Fonte: Da autora (2020).

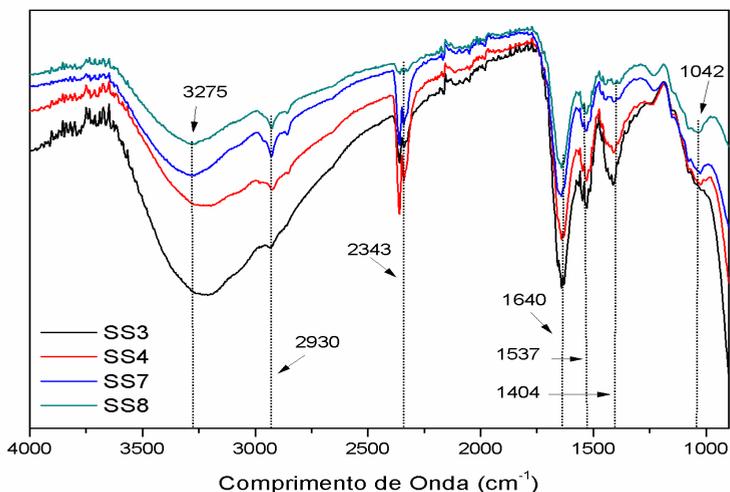
As bandas encontradas em  $3347\text{ cm}^{-1}$  e  $2925\text{ cm}^{-1}$  correspondem à vibração de estiramento dos grupos hidroxila, correspondente à água adsorvida na superfície, o pico de  $2356\text{ cm}^{-1}$  encontrado em todas as amostras está relacionado ao  $\text{CO}_2$  proveniente das condições de análise.

Os picos em  $1613\text{ cm}^{-1}$  e  $1509\text{ cm}^{-1}$  identificados estão relacionados ao alongamento  $\text{C}=\text{C}$ , provenientes da curcumina, em  $1273\text{ cm}^{-1}$  e em  $1165\text{ cm}^{-1}$  correspondem às vibrações de estiramento  $\text{C}-\text{O}$ , e em  $1030\text{ cm}^{-1}$  o pico está associado às vibrações de alongamento do grupo  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ , do corante adsorvido (CHEN et al., 2015; SILVA et al., 2016; CHIDAMBARAM et al., 2014; WANG, 2012; HOSAKUN)

Percebe-se que para a amostra SS5 os picos associados à curcumina no FTIR foram menos intensos em relação às outras amostras, sendo que esta amostra é o P25 sensibilizado com o valor mínimo de corante do planejamento experimental. Isto demonstra que esta amostra promoveu uma menor adsorção do corante em sua superfície, assim como confirmado na análise de DSC.

A Figura 33 mostra os espectros de FTIR para as amostras sensibilizadas com chlorella.

Figura 33 - Espectros de FTIR das amostras sensibilizadas com chlorella.



Fonte: Da autora (2020).

Nos espectro da Figura 33, observa-se que há bandas em 3275  $\text{cm}^{-1}$  e 2930  $\text{cm}^{-1}$ , correspondentes à vibração de estiramento dos grupos hidroxila, provenientes da água adsorvida na superfície, os picos em 2343  $\text{cm}^{-1}$  encontrados em todas as amostras, estão relacionados ao  $\text{CO}_2$  proveniente das condições de análise.

As bandas em 1640  $\text{cm}^{-1}$  e 1537  $\text{cm}^{-1}$  estão associadas ao alongamento  $\text{C} = \text{O}$  do grupo carbonila e a flexão  $\text{N-H}$  das amidas, respectivamente, tipicamente encontrados na Chlorella. As bandas de absorção em 1404  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas ao alongamento da ligação  $\text{C-N}$  de aminoácidos. Pequeno picos em 1042  $\text{cm}^{-1}$  correspondem aos fosfatos presentes na amostra de chlorella (HE et al., 2017; BARTOŠOVÁ et al., 2015; MENG et al., 2014; a BHATTACHARYA et al., 2019; WANG, 2012; HOSAKUN).

Com os espectros de FTIR analisados, confirma-se que houve adsorção dos agentes sensibilizantes nas superfícies das NPs e não apresentam modificações nas ligações químicas, apenas um processo de adsorção, pois não houve deslocamento das bandas de absorção nos espectros. Os gráficos foram plotados até o comprimento de onda de 1000  $\text{cm}^{-1}$ , pois abaixo desse valor não mostraram picos significativos.

### 5.3.4 Determinação da área superficial por Brunauer-Emmett-Teller – BET

A área superficial das NPs foi medida após o processo de sensibilização, para verificar a mudança que o processo com os corantes causaria nas áreas das NPs.

Na Tabela 17 encontram-se os valores de área superficial para as NPs sensibilizadas, conforme a matriz de planejamento experimental descrita na Tabela 5.

Para uma melhor visualização foram adicionadas as condições experimentais (Tipo de NP-Tipo de corante-Percentual do corante) na Tabela 17.

Tabela 17 - Valores de área superficial para as amostras sensibilizadas com as condições experimentais.

<b>Amostra</b>	<b>Experimento</b>	<b>Área Superficial (m<sup>2</sup>/g)</b>
SS1	S1-Cur-Min	207
SS2	S1-Cur-Max	175
SS3	S1-Clh-Min	110
SS4	S1-Chl-Max	50
SS5	P25-Cur-Min	58
SS6	P25-Cur-Max	47
SS7	P25-Clh-Min	34
SS8	P25-Chl-Max	27
Curcumina	-	12
Chlorella	-	8

Fonte: Da autora (2020).

Observa-se que os experimentos com valores mínimos de corante proporcionaram valores de área superficial maiores para as NPs, já os experimentos com valores máximos de corante, proporcionaram valores de área superficial menores para as NPs.

Esta característica está relacionada com as áreas superficiais dos corantes, que apresentam valores bem menores em relação às NPs puras, sem sensibilização. Logo quanto mais forem adsorvidos os corantes nas superfícies das NPs, maior a tendência de diminuir a área superficial das mesmas.

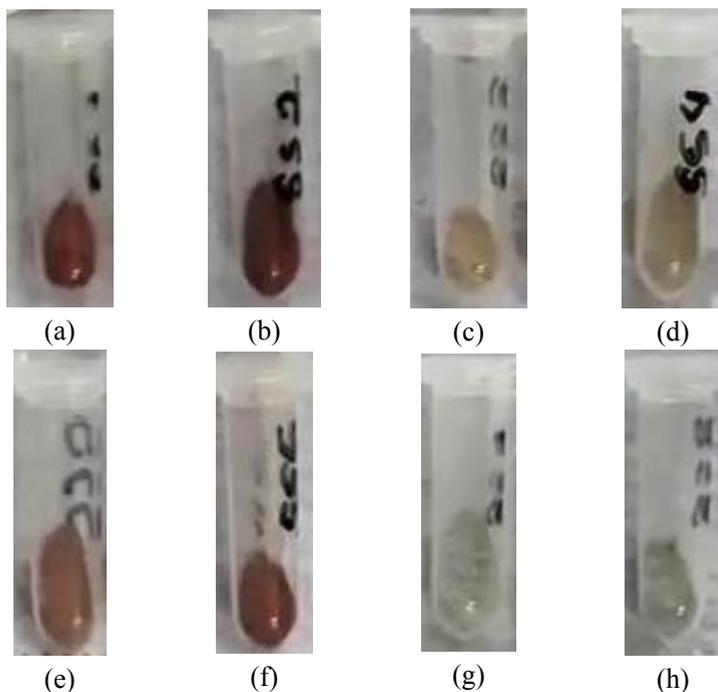
As áreas superficiais das amostras sensibilizadas com curcumina foram maiores em relação às amostras sensibilizadas com

chlorella, pois a área superficial da chlorella é quase a metade do valor de área superficial para a curcumina.

Apesar da estimativa de quanto maior a área superficial, maior a atividade fotocatalítica, pois mais área de contato e sítios ativos estarão disponíveis para o processo, os testes de atividade fotocatalítica apresentados posteriormente evidenciam se essas condições afetam de forma significativa nos processos fotocatalíticos nas condições realizadas neste trabalho.

A Figura 34 traz as imagens das amostras após o processo de sensibilização.

Figura 34 - Amostras após o processo de sensibilização, (a) SS1, (b) SS2, (c) SS3, (d) SS4, (e) SS5, (f) SS6, (g) SS7, (h) SS8.



Fonte: Da autora (2020).

### 5.3.5 Potencial Zeta ( $\zeta$ )

Para mensuração da estabilidade nas NPs sensibilizadas foram realizadas medidas de potencial zeta nas amostras e nos corantes. A Tabela 18 descreve os valores de potenciais zeta medidos.

Tabela 18 - Valores de potencial zeta das amostras sensibilizadas com os corantes curcumina e chlorella.

<b>Amostra</b>	<b>Potencial zeta (mV)</b>
SS1	-27,12
SS2	-24,69
SS3	-25,45
SS4	-25,08
SS5	-4,46
SS6	-22,39
SS7	-31,38
SS8	-33,21
Curcumina	-12,45
Chlorella	-18,20

Fonte: Da autora (2020).

Observa-se que todas as amostras apresentaram valores de potencial zeta negativos, inclusive as amostras que utilizaram as NPs P25, que, pura, apresenta um potencial zeta de +16,04 mV. Isto é explicado pelo fato de que a curcumina e a chlorella utilizadas apresentaram potenciais zeta negativos, e como estão adsorvidas na superfície das NPs, logo o valor de potencial zeta mais provável seria negativo também.

Isto demonstra que possivelmente, os corantes estão bem adsorvidos nas amostras, já que esta análise é realizada em meio aquoso, não sendo o suficiente para que a camada adsorvida se desprendesse do catalisador.

Todas as amostras apresentaram valores de potencial zeta menores que -10 mV, com exceção da amostra SS5 (que representa o P25 sensibilizado com o valor mínimo de curcumina), que apresentou um valor de -4,46 mV, demonstrando uma grande tendência à aglomeração desta amostra, já que valores de potencial zeta entre -10 mV e +10 mV são consideradas NPs com maior tendência à aglomeração.

As amostras SS7 e SS8, que representam o P25 sensibilizado com valor mínimo e máximo de chlorella respectivamente, apresentaram

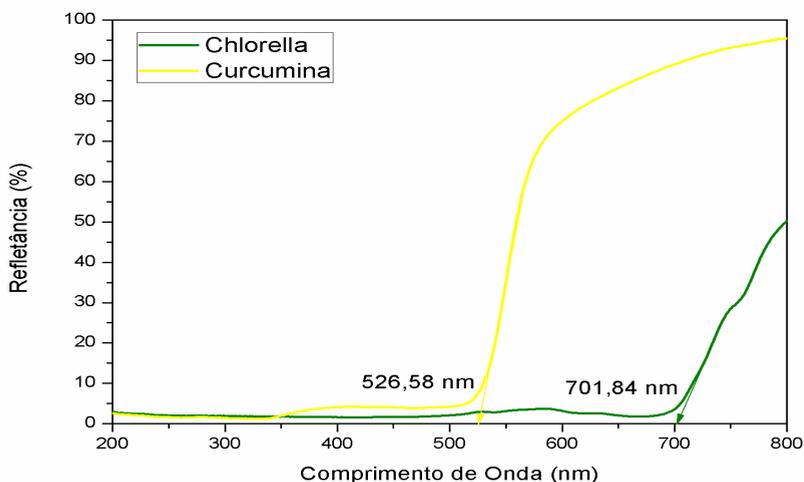
valores de potencial zeta de  $-31,38$  mV e  $-33,21$  mV, mostrando uma maior estabilidade dessas NPs, já que valores menores que  $-30$  mV e maiores que  $+30$  mV são considerada NPs mais estáveis.

Possivelmente a melhor estabilidade dessas NPs ocorre devido ao fato que o valor de potencial zeta para a NP pura, foi positivo, e o valor do respectivo corante foi negativo, logo pode ter ocorrido maior atração e interação eletrostática entre as partículas.

### 5.3.6 Espectrofotometria por refletância difusa UV-Vis

Para avaliar as propriedade ópticas das amostras, foram realizadas medidas pela técnica de espectrofotometria por refletância difusa UV-Vis, com o intuito de avaliar os espectros de refletância e para realização dos cálculos de *band gap* das amostras sintetizadas e dos corantes utilizados. A Figura 35 mostra os espectros de refletância das amostras de curcumina e chlorella.

Figura 35 - Espectros de refletância difusa das amostras curcumina e Chlorella.

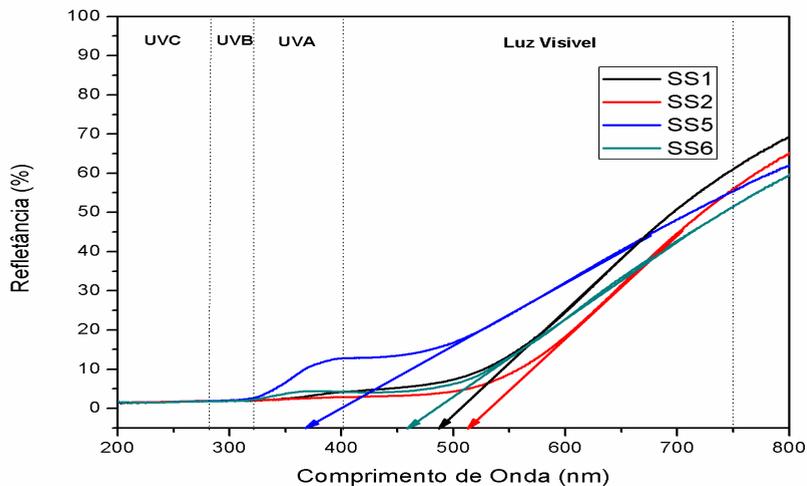


Fonte: Da autora (2020).

Observa-se que a chlorella possui um espectro de absorção mais amplo em relação à curcumina, porém a curcumina também possui um espectro de absorção largo, com borda de absorção em 526 nm, sendo que a borda de absorção para a chlorella é de 701 nm.

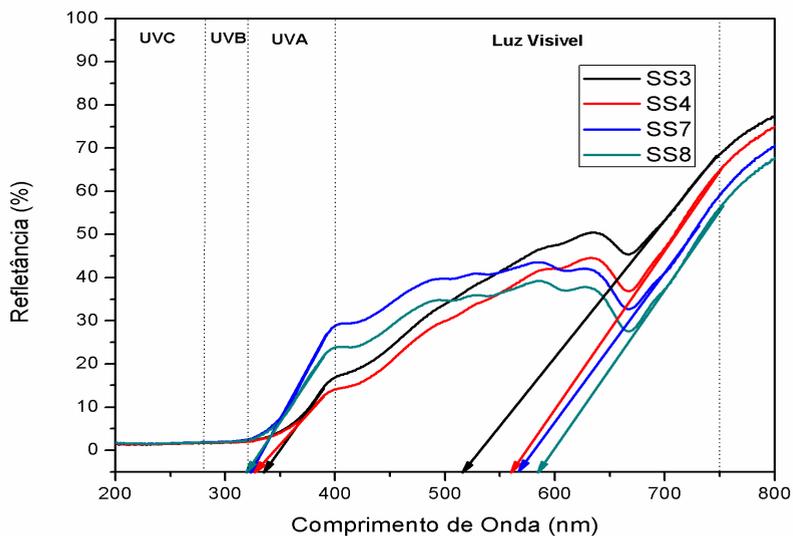
As figuras 35 e 36 mostram os espectros de refletância das amostras sensibilizadas com curcuina e chlorella, respectivamente.

Figura 36 - Espectros de refletância difusa das amostras sensibilizadas com curcumina.



Fonte: Da autora (2020).

Figura 37 - Espectros de refletância difusa das amostras sensibilizadas com chlorella.



Fonte: Da autora (2020).

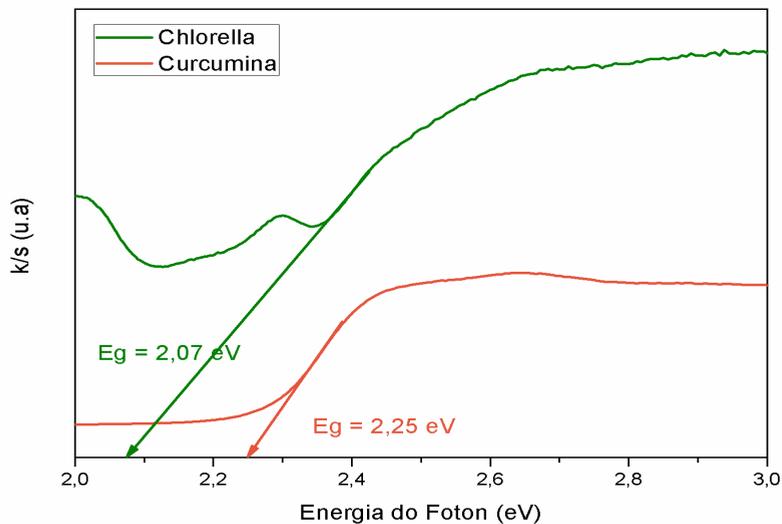
As bordas de absorção para as amostras sensibilizadas com curcumina, Figura 36 (a), são de 488 nm, 517 nm, 369 nm, 460 nm para as amostras SS1, SS2, SS5 e SS6, respectivamente. Percebe-se que as amostras que utilizaram as NPs sintetizadas (SS1 e SS2) têm bordas de absorção maiores em relação às amostras de P25 sensibilizadas (SS5 e SS6). Com isto, supõe-se que há uma maior quantidade de curcumina adsorvida nas superfícies das NPs sintetizadas (S1) em relação à amostra comercial P25. Sendo que a amostra SS5, que é o P25 sensibilizado com o valor mínimo de corante, possui a borda de absorção em 369 nm, indicando que absorve em maior quantidade a luz UVA em relação à luz visível.

Já para as amostras sensibilizadas com chlorella, observam-se duas bordas de absorção para todas as amostras, a primeira na região UVA, com bordas de absorção em, 332 nm, 335 nm, 323 nm, 320 nm, para as amostras SS3, SS4, SS7, SS8, respectivamente, e a segunda região com bordas de absorção na região de luz visível, nos valores de 517 nm, 563 nm, 566 nm, 584 nm, para as amostras SS3, SS4, SS7, SS8, respectivamente.

Isto demonstra que estas amostras absorvem mais a radiação UVA em relação à luz visível, mas absorvem uma certa quantidade de luz visível também. Possivelmente as NPs sensibilizadas com chlorella, não adsorveram uma quantidade suficiente do pigmento clorofila, que é o agente responsável pelo processo de absorção da luz visível.

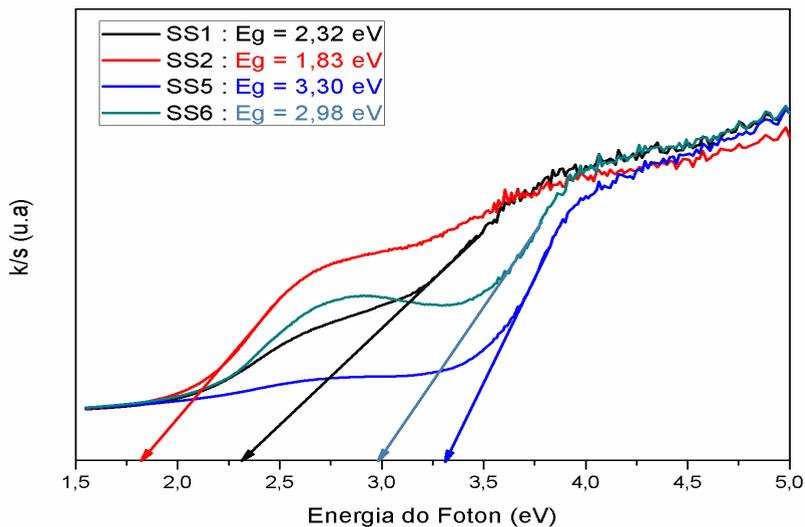
As energias do *band gap* para as amostras sensibilizadas foram calculadas fazendo-se a extrapolação da reta do gráfico  $k/s$  versus energia do fóton, utilizando-se a função de Kubelka-Munk, conforme a equação 15, mostrada anteriormente, sendo mostradas nas figuras 37, 38 e 39.

Figura 38 - Espectros de refletância difusa para determinação da energia de *band gap* da curcumina e da chlorella.



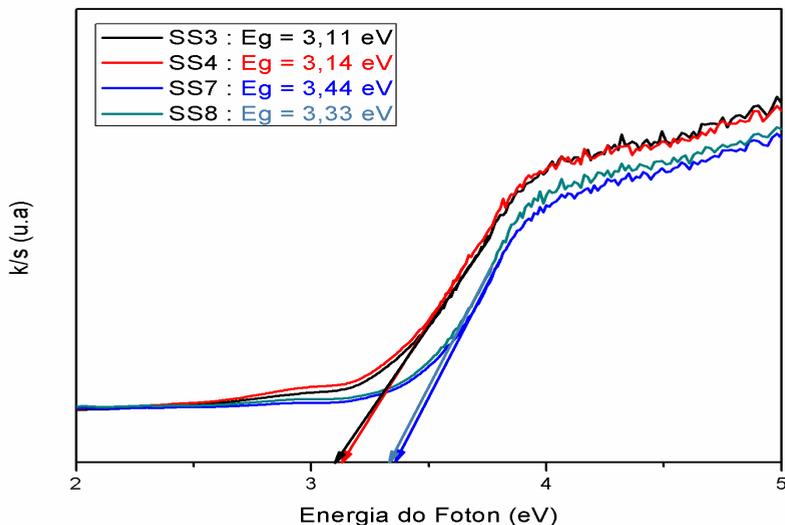
Fonte: Da autora (2020).

Figura 39 - Espectros de refletância difusa para determinação da energia de *band gap* das amostras sensibilizadas com curcumina.



Fonte: Da autora (2020).

Figura 40 - Espectros de refletância difusa para determinação da energia de *band gap* das amostras sensibilizadas com chlorella.



Fonte: Da autora (2020).

Observa-se que as energias de *band gap* calculadas para os corantes utilizados neste trabalho foram de 2,25 eV para a curcumina e 2,07 eV para a chlorella. Esses valores mostram que os corantes utilizados possuem *gaps* de energia capazes de absorverem a luz visível, podendo ser utilizados como fotossensibilizadores em semicondutores, para promover o processo de fotocatalise na luz visível.

SAFIE et al., 2015 e CHO et al., 2019, encontraram valores de *band gap* de 2,48 eV para a curcumina e de 1,78 eV para a Chlorella. Apesar de não serem valores iguais aos valores encontrados neste trabalho, os valores são bastante próximos. Considerando que a amostra, condições de análise e métodos de cálculo interferem nos resultados, e sendo estes parâmetros diferentes em relação aos autores citados, os valores são aceitáveis.

Percebe-se que os valores de *band gap* para as amostras sensibilizadas com curcumina, Figura 39, e com Chlorella, Figura 40, apresentaram valores menores para as amostras sintetizadas (SS1, SS2 com curcumina, e SS3, SS4 com chlorella) em relação às amostras sensibilizadas utilizando o P25 (SS5, SS6 com curcumina, e SS7, SS8 com chlorella), provavelmente devido às NPs sintetizadas possuírem maior capacidade de adsorção, proveniente da sua maior área

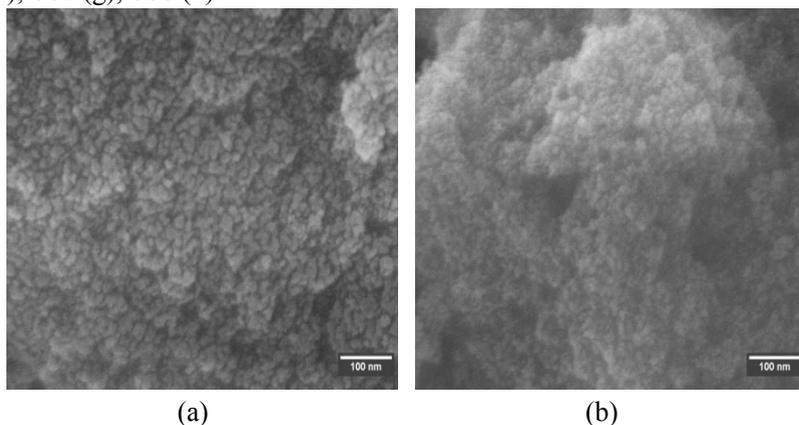
superficial, e possuem uma maior quantidade de curcumina e chlorella adsorvidas na superfície do semiconductor.

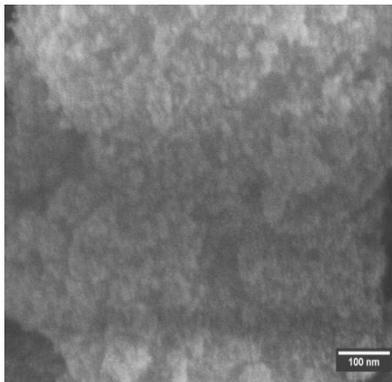
Isto demonstra que as amostras sensibilizadas utilizando as NPs sintetizadas com  $\text{TiCl}_4$  possuem maior capacidade de absorção na luz visível em relação à amostra comercial P25. As amostras sensibilizadas com curcumina possuíram valores menores de *band gap*, em relação às amostras sensibilizadas com chlorella, confirmando que houve maior adsorção do pigmento de curcumina nas NPs.

### 5.3.7 Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FEG)

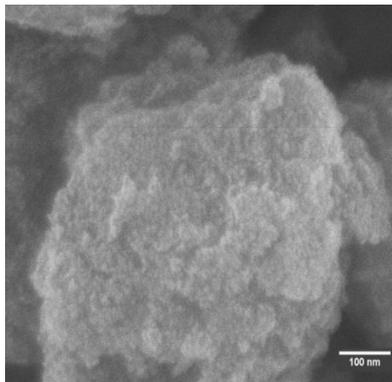
Para as amostras sensibilizadas, também foi realizada a análise de microscopia eletrônica de varredura em equipamento equipado com canhão de emissão de campo (FEG) e microsonda de análise química (EDS). Esta análise foi realizada para avaliação da morfologia das NPs após a sensibilização, para verificar as modificações e verificação da composição química.

Figura 41 - Microscopia eletrônica (FEG) com aumento de 80.000x das amostras sensibilizadas SS1 (a), SS2 (b), SS3 (c), SS4 (d) e SS5 (e), SS6 (f), SS7 (g), SS8 (h).

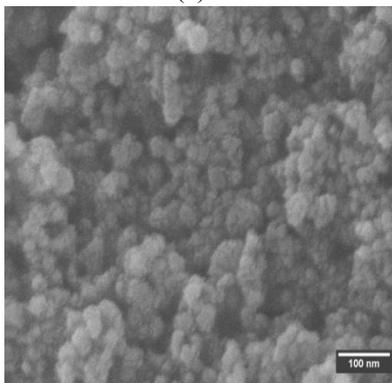




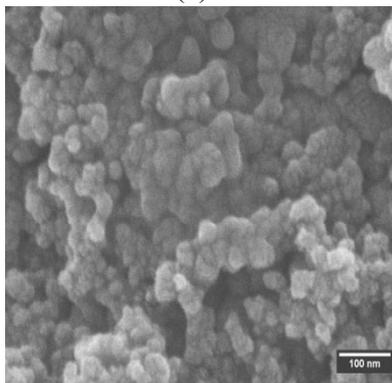
(c)



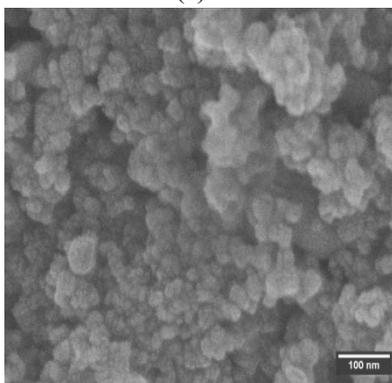
(d)



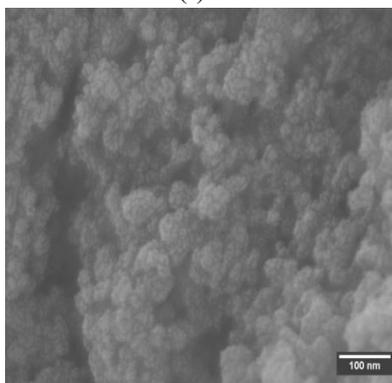
(e)



(f)



(g)



(h)

Fonte: Da autora (2020).

Observando-se as micrografias, percebe-se que as amostras sensibilizadas utilizando a amostra sintetizada S1, Figura 41 (a), (b), (c), (d), adquiriram mudança morfológica mais acentuada e uma pequena mudança no tamanho das partículas, em comparação com as NPs sintetizadas S1 puras.

Para as amostras onde se utilizou o P25 para o processo de sensibilização, percebe-se pouca mudança morfológica, possivelmente atribuída ao fato de que a amostra comercial P25 adsorveu menos corante, por possuir uma área superficial bem menor comparada com a amostra sintetizada.

Percebe-se ainda que, em relação ao tamanho de partícula, as amostras sintetizadas são bem menores do que o P25, pois as micrografias estão na mesma escala de aumento, de 150.000x. As micrografias mostradas na Figura 19 das amostras apenas sintetizadas (puras, sem sensibilização) estavam com ampliação de 80.000x, é claramente mais visível essa diferença nas imagens da Figura 41.

### **5.3.8 Análise de atividade fotocatalítica**

A atividade fotocatalítica das NPs sensibilizadas foi avaliada frente à degradação dos corantes azul de metileno ( $\lambda = 664$ ), rodamina b ( $\lambda = 554$ ), alaranjado de metila ( $\lambda = 465$ ) e também foram avaliadas para a degradação do fenol ( $\lambda = 269$ ). Para os corantes foram utilizadas concentrações de 4 mg/l e para o fenol 50 mg/l.

O mesmo procedimento anteriormente descrito para os testes de atividade fotocatalítica para as amostras sem sensibilização foi utilizado. Este teste foi realizado sob a radiação de luz visível. As lâmpadas utilizadas foram lâmpadas de led comum, com rendimento luminoso de 1.300 lm/W, medido no interior da câmara.

A Tabela 19 mostra os valores dos potenciais hidrogeniônicos medidos para os corantes e para o fenol, utilizados como modelos de poluente. As medidas de pH foram realizadas com um pHmetro modelo pH 21 da marca Hanna. Utilizou-se as soluções conforme preparadas, sem acerto de pH adicional.

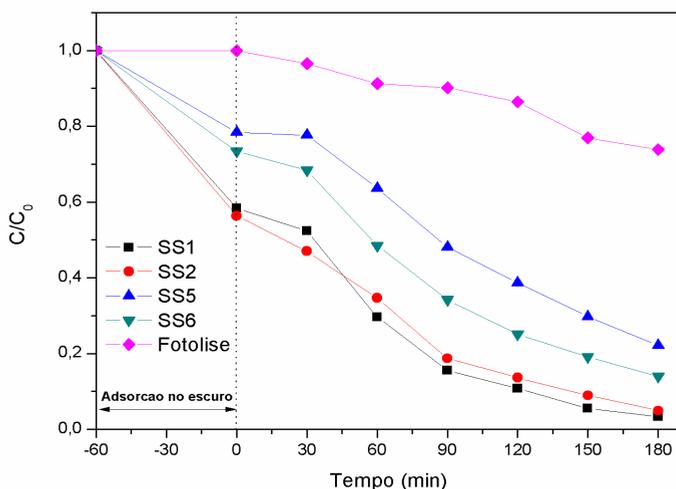
Tabela 19 - Medidas de pH para os modelos de poluente utilizados.

Poluente	pH
Azul de metileno	5,37
Rodamina b	4,78
Alaranjado de metila	6,00
Fenol	6,04

Fonte: Da autora (2020).

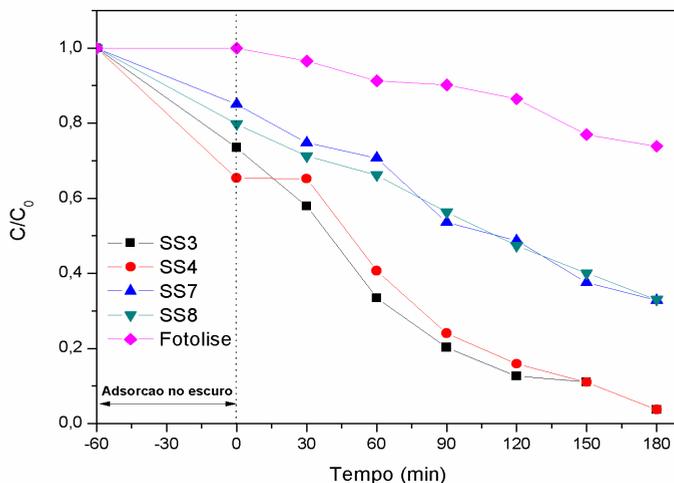
A Figura 42 e a Figura 43 mostram os resultados do teste de atividade fotocatalítica realizado com o corante azul de metileno para as amostras sensibilizadas com curcumina e com chlorella, respectivamente.

Figura 42 - Resultados do teste de atividade fotocatalítica realizado com o corante azul de metileno.  $C/C_0$  versus tempo, para as amostras sensibilizadas com curcumina.



Fonte: Da autora (2020).

Figura 43 - Resultados do teste de atividade fotocatalítica realizado com o corante azul de metileno.  $C/C_0$  versus tempo, para as amostras sensibilizadas com chlorella.



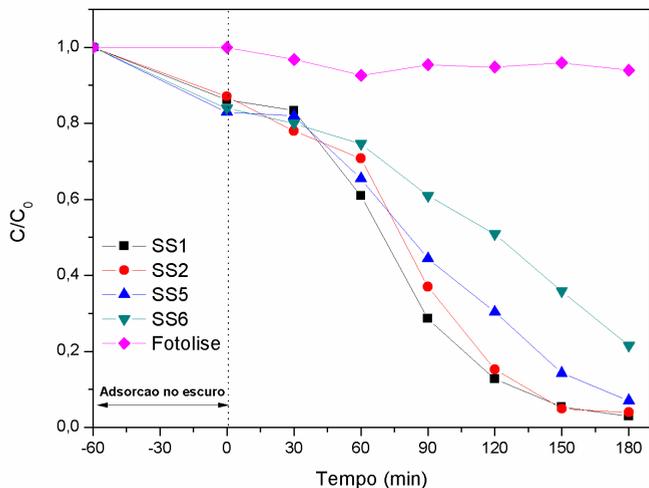
Fonte: Da autora (2020).

Observa-se que as amostras S1 sensibilizadas com curcumina e chlorella, (SS1, SS2, SS3, SS4) promoveram uma maior diminuição da concentração do corante azul de metileno, comparadas com as NPs P25 sensibilizadas com curcumina e chlorella, (SS5, SS6, SS7, SS8), figuras 41 e 42.

A concentração do corante utilizado para a sensibilização não promoveu uma diferença frente aos valores de degradação do corante poluente, mas o tipo de corante utilizado para a sensibilização influenciou os resultados, principalmente para as NPs P25, sendo que quando usada curcumina, estas mostraram uma maior eficiência fotocatalítica.

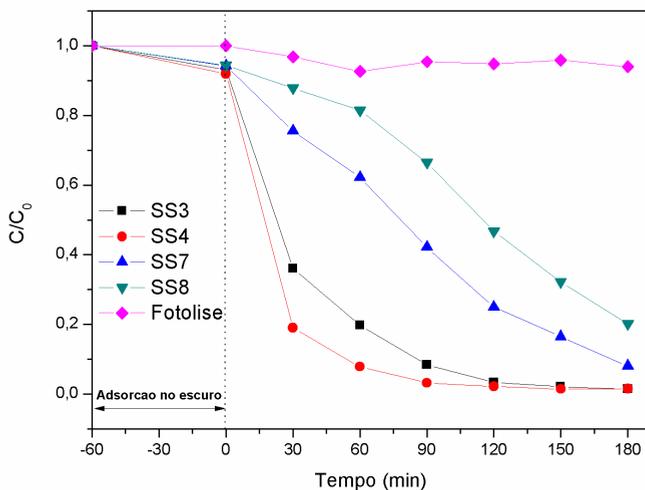
A Figura 44 e a Figura 45 mostram os resultados do teste de atividade fotocatalítica realizado com o corante rodamina b para as amostras sensibilizadas com curcumina e chlorella, respectivamente.

Figura 44 - Resultados do teste de atividade fotocatalítica realizado com o corante rodamina b.  $C/C_0$  versus tempo para as amostras sensibilizadas com curcumina.



Fonte: Da autora (2020).

Figura 45 - Resultados do teste de atividade fotocatalítica realizado com o corante rodamina b.  $C/C_0$  versus tempo para as amostras sensibilizadas com chlorella.



Fonte: Da autora (2020).

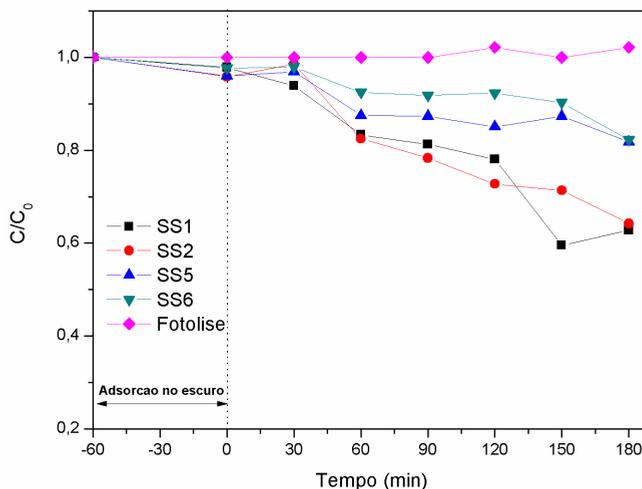
Observa-se que para a degradação da rodamina b, figuras 43 e 44, para as amostras P25 sensibilizadas o fator concentração do corante influenciou de forma mais elevada em relação às amostras S1 sensibilizadas.

Isto pode ser atribuído ao fato de que, como o P25 possui uma menor capacidade de adsorção devido a sua área superficial ser menor, foi necessária uma maior concentração do corante sensibilizador para promover uma eficiência de degradação do poluente maior sob luz visível.

Já para as amostras S1 sensibilizadas, figuras 43 e 44, como possuem boa capacidade de adsorção devido à elevada área superficial, a concentração do corante sensibilizador não afetou de forma significativa a eficiência de degradação do poluente, pois mesmo com a concentração mínima esta foi suficiente para promover o processo de fotocatalise sob luz visível.

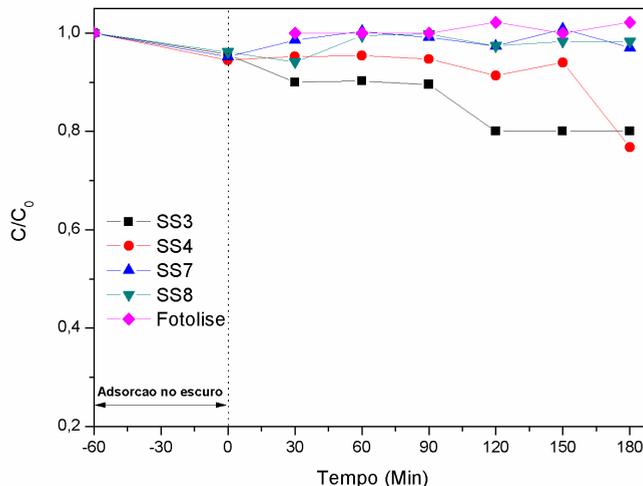
A Figura 46 e a Figura 47 mostram os resultados do teste de atividade fotocatalítica realizado com o corante alaranjado de metila para as amostras sensibilizadas com curcumina e chlorella, respectivamente.

Figura 46 - Resultados do teste de atividade fotocatalítica realizado com o corante alaranjado de metila.  $C/C_0$  versus tempo para as amostras sensibilizadas com curcumina.



Fonte: Da autora (2020).

Figura 47 - Resultados do teste de atividade fotocatalítica realizado com o corante alaranjado de metila.  $C/C_0$  versus tempo para as amostras sensibilizadas com chlorella.



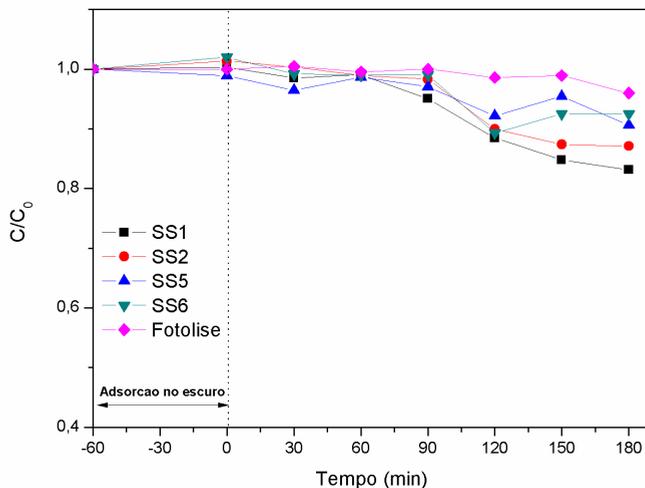
Fonte: Da autora (2020).

Para o poluente alaranjado de metila, as NPs S1 promoveram uma maior eficiência de degradação em comparação ao P25 sensibilizado, figuras 45 e 46. Porém, a eficiência de degradação para este poluente foi bem menor em relação aos outros corantes utilizados como modelos de poluentes, azul de metileno e rodamina b, como visto anteriormente.

Para as NPs sensibilizadas com curcumina os valores de eficiência de degradação foram melhorados. Logo, o tipo de corante ocasionou efeito significativo para a degradação com o alaranjado de metila.

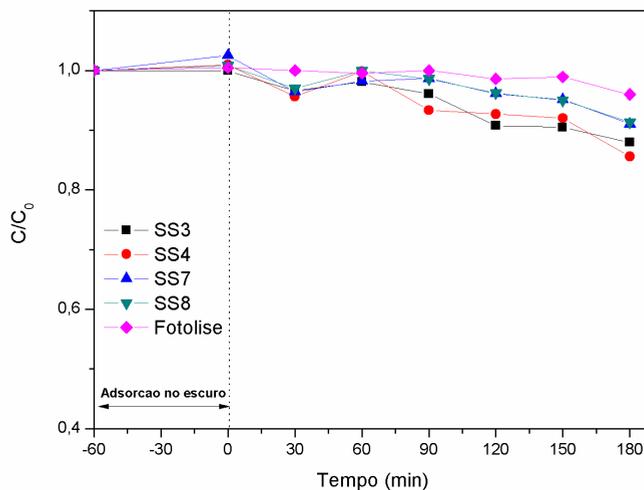
As figuras 47 e 49 mostram as curvas de  $C/C_0$  versus tempo para o teste de degradação do fenol.

Figura 48 - Resultados do teste de atividade fotocatalítica realizado com fenol.  $C/C_0$  versus tempo para as amostras sensibilizadas com curcumina.



Fonte: Da autora (2020).

Figura 49 - Resultados do teste de atividade fotocatalítica realizado com fenol.  $C/C_0$  versus tempo para as amostras sensibilizadas com chlorella.



Fonte: Da autora (2020).

Ao observar os gráficos  $C/C_0$  versus tempo para o fenol, figuras 47 e 48, nota-se que apenas o tipo de NPs S1 sensibilizadas promoveram maiores valores de degradação para o fenol. A concentração e o tipo de corante não influenciaram os resultados de degradação para o fenol.

Assim como o corante alaranjado de metila, a degradação do fenol foi bem menor, se comparada com os valores de eficiência de degradação para os modelos de poluentes azul de metileno e rodamina b. Isto pode ser observado nos valores apresentados na Tabela 20, que mostra os valores dos percentuais calculados para a eficiência de degradação para os modelos de poluentes utilizados neste trabalho.

Tabela 20 - Eficiência de degradação sob luz visível dos modelos de poluentes utilizados para as amostras sensibilizadas.

<b>Eficiência de Degradação <math>\xi</math> (%)</b>				
<b>Amostra</b>	<b>Azul de metileno</b>	<b>Rodamina b</b>	<b>Alaranjado de metila</b>	<b>Fenol</b>
SS1	96,70	97,13	37,14	16,82
SS2	95,11	96,03	35,65	12,83
SS3	96,33	98,55	16,03	12,06
SS4	96,33	98,46	23,10	14,34
SS5	77,86	92,98	18,23	9,41
SS6	86,10	78,45	17,75	7,49
SS7	67,25	91,95	2,80	8,96
SS8	66,99	79,88	1,56	8,69

Fonte: Da autora (2020).

Para todos os testes de atividade fotocatalítica, as NPs S1 sensibilizadas resultaram em maior eficiência, possivelmente pelo fato de que essas NPs apresentam uma maior área superficial em relação às NPs comerciais tipo P25.

A maior área superficial contribui positivamente, pois promove uma melhor adsorção dos corantes sensibilizadores, fazendo com que aumente a capacidade de absorção sob luz visível após o processo de sensibilização, além da maior área de contato com a solução de poluente. Logo, maior a área e sítios ativos para as reações do processo de fotocatalise ocorrerem.

Com os resultados dos testes de atividade fotocatalítica sob luz visível observa-se que os corantes azul de metileno e rodamina b

apresentaram um percentual de degradação bem maior em comparação com o corante alaranjado de metila e com o fenol.

Estes resultados podem ter ocorrido por alguns fatores, como, a diferença de pH das soluções. O ponto de carga zero ou ponto isoelétrico (PCZ) do TiO<sub>2</sub> P25 é reportado na literatura na faixa de 5,5 a 6,5 (SUTTIPONPARNIT et al., 2011; MILOSEVIC et al., 2017). Logo, é neste intervalo que ocorre a maior aglomeração das NPs, pois não há diferença de carga entre elas, prejudicando a eficiência fotocatalítica devido a menor área superficial disponível para ocorrer as reações, devido à aglomeração.

De acordo com os valores de pH para as soluções de corante poluente, Tabela 19, as soluções de alaranjado de metila e fenol apresentam pH de 6,0. Neste trabalho não foi medido o ponto isoelétrico (PCZ) das NPs sintetizadas e, como visto, esta informação é necessária para determinar o efeito do PCZ nos resultados obtidos.

ZYOUD e HILAL, 2013, mostraram que o alaranjado de metila é degradado com mais facilidade em pHs muito ácidos ou muito básicos em relação ao pH neutro; os autores utilizaram como fotocatalizador o TiO<sub>2</sub> sensibilizado com curcúmia.

Outro fator, até mesmo reportado com maior frequência entre os pesquisadores, é a atração eletrostática envolvida no sistema, pois a carga superficial, além de influenciar na aglomeração e superfície disponível para as reações, pode afetar de forma significativa a eficiência do processo em relação à afinidade proveniente das cargas (ZYOUD e HILAL., 2013; PARK et al., 2013; NEETHU e CHOUDHURY., 2018).

Todas as NPs sensibilizadas, conforme visto na Tabela 18 das medidas de potencial zeta, possuem carga negativa. Os corantes azul de metileno e rodamina b possuem carga superficial positiva. Isto promove uma atração eletrostática entre as NPs dissolvidas com as soluções de corantes, aumentando assim a interação entre elas, proporcionando efeito mais positivo no processo fotocatalítico (PARK et al., 2014; PETER et al., 2016).

O corante alaranjado de metila, assim como o fenol, é carregado negativamente, logo ocorre uma repulsão eletrostática entre as NPs, que também estão carregadas negativamente. Isto diminui o contato entre as partículas dos semicondutores sensibilizados e a solução de corante poluente, afetando assim a eficiência do processo de degradação destes contaminantes (NEETHU e CHOUDHURY, 2018).

BI et al., 2018, utilizaram óxido de prata como fotocatalizador para avaliar a fotodegradação sob a luz visível dos corantes azul de

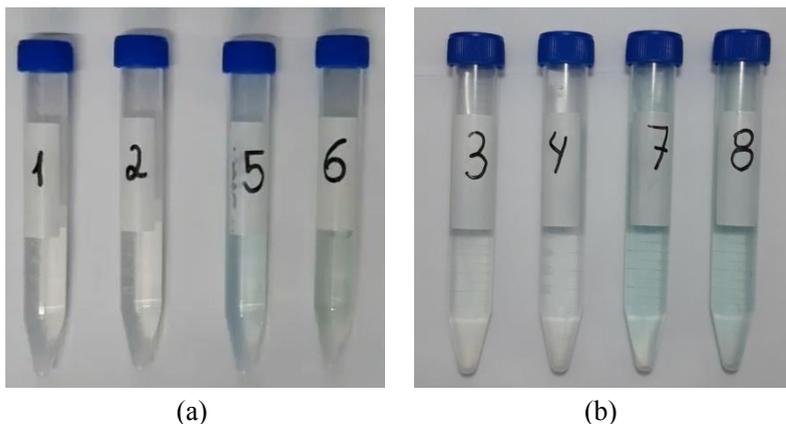
metileno, rodamina b e alaranjado de metila, e observaram valores de degradação (maiores para menores) para o azul de metileno > rodamina b > alaranjado de metila.

PARK et al., 2014, utilizaram nanoestruturas de oxihaletos de bismuto ( $\text{BiOX}$ ,  $X = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  e  $\text{I}$ ) para avaliar a fotodegradação sob a radiação UV e luz visível e também obtiveram valores de degradação (maiores para menores) para o azul de metileno > rodamina b > alaranjado de metila.

NEETHU e CHOUDHURY., 2018, utilizaram membranas de argila pilarizada com titânio (TiPILC) para avaliar a fotodegradação pelo processo de fotocatalise sob a irradiação da luz solar dos corantes azul de metileno e alaranjado de metila, e observaram valores de degradação maiores para o azul de metileno em relação ao alaranjado de metila.

A Figura 50 mostra as soluções do corante azul de metileno após 180 minutos sob irradiação da luz visível, com as amostras sensibilizadas com curcumina e chlorella.

Figura 50 - Amostras das soluções de azul de metileno após 180 minutos sob radiação de luz visível no teste de atividade fotocatalítica, para as amostras sensibilizadas (a) SS1, SS2, SS5 e SS6, (b) SS3, SS4, SS7, SS8 (c) solução do corante azul de metileno (4 mg/l) sem exposição à luz.





(c)

Fonte: Da autora (2020).

Observa-se que, pela coloração, as amostras 1, 2, (a) 3 e 4 (b), que são respectivamente, SS1, SS2, SS3 e SS4, sendo elas as amostras sintetizadas S1 com curcumina (SS1, SS2) e chlorella (SS3, SS4), ficaram completamente incolores. As outras amostras, 5, 6, (a) 7, 8 (b) que são o P25 sensibilizado com curcumina (SS5, SS6) e com chlorella, (SS7, SS8) apresentam coloração levemente azulada, mostrando que não teriam degradado por completo a cor do corante, o que mostra que foram menos eficientes, assim como visto anteriormente nos gráficos de  $C/C_0$  versus tempo.

Como visto anteriormente, durante os processos fotocatalíticos pode haver a formação de compostos intermediários, nem sempre a descoloração do corante no pico de absorção medido representa a completa mineralização do composto orgânico.

Todavia, há várias publicações de trabalhos nos quais os autores complementam a técnica de espectroscopia UV-Vis com técnicas de cromatografia, como o HPLC, juntamente com outras técnicas, comprovando que comumente nas reações fotocatalíticas envolvendo  $TiO_2$  com o corante azul de metileno a mineralização dos compostos intermediários ocorre juntamente com a descoloração deste corante, ou seja, quando ele se torna incolor (LUAN e XU, 2013; CHOI et al., 2015; LIN et al., 2018).

Logo, pode-se dizer que, possivelmente, ao se obter as soluções incolores, ocorreu o processo de mineralização do azul de metileno usado no teste de atividade fotocatalítica realizado.

A Figura 51 mostra os compostos intermediários formados durante a fotodegradação do corante azul de metileno, relatados por LIN et al., (2018), que usaram as técnicas de espectrofotometria UV-visível, espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC), espectrometria de massa de ionização por eletropulverização (ESI-MS) e a técnica de carbono orgânico total (TOC), para identificação dos compostos formados.

Na primeira etapa, os radicais de hidroxila atacam o sistema conjugado enxofre-nitrogênio, formando o composto (b) (ácido 2-amino-4-N,N-dimetil-benzenossulfônico) e o composto (c) (4-amino-N,N-dimetilanilina).

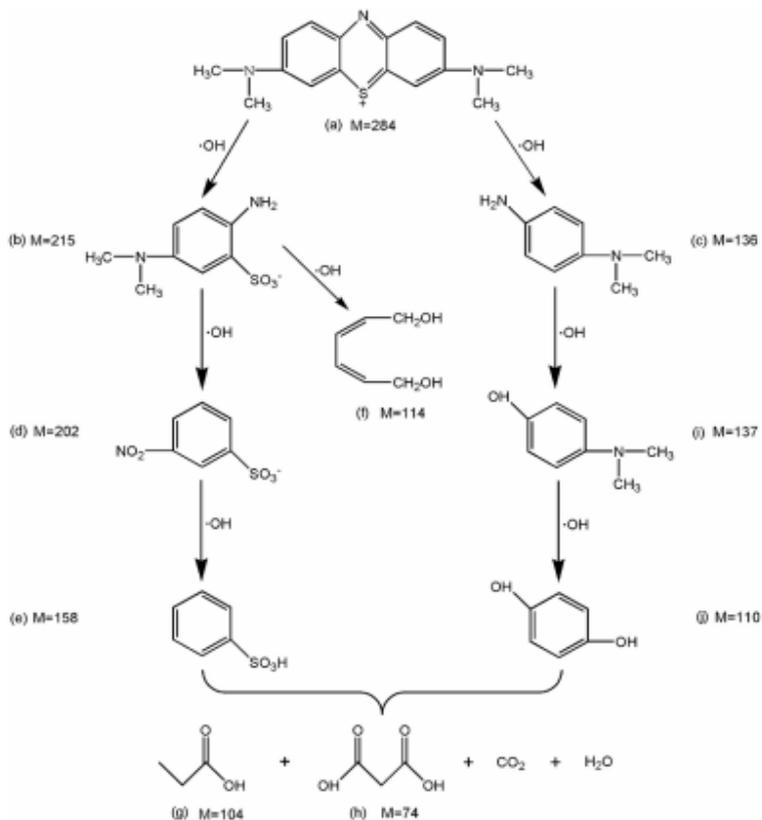
Logo após, ocorrem reações para formar, a partir do composto (b), por oxidação, o composto (d) (ácido nitrobenzenossulfônico), que oxida e forma o composto (e) (ácido benzenossulfônico), o composto (f) é formado a partir da reação de uma parte do composto (b), formando (2,4-hexadieno-1,6-diol).

O composto (c), paralelamente, é oxidado e desaminado, formando o composto (i) (4-N,N-dimetilfenol), que oxida e forma o composto (j) (hidroquinona) (LIN et al., 2018).

Os compostos (e) e (j), em parte, sofrem ataques pelos radicais de hidroxila, logo seus anéis são abertos e formam moléculas orgânicas pequenas, compostos (g) e (h) (ácido propiônico) e (ácido malônico), respectivamente.

Os intermediários restantes sofrem oxidação e transformam-se em pequenas moléculas de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, o que representa a completa mineralização do composto orgânico azul de metileno.

Figura 51 - Possíveis compostos intermediários formados na fotodegradação do corante azul de metileno.



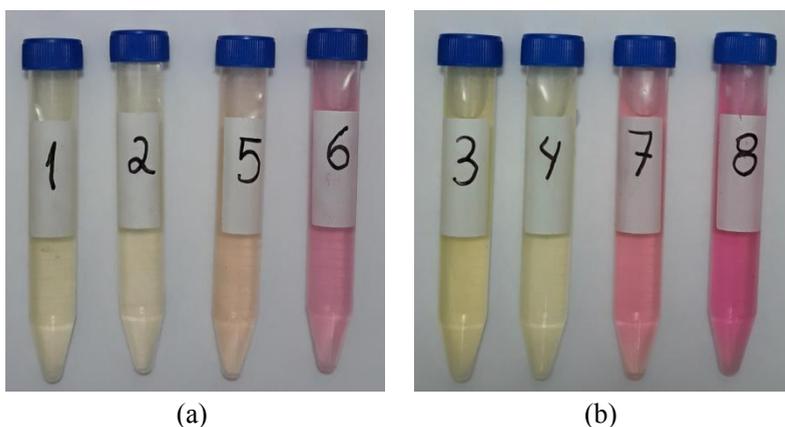
Fonte: LIN et al., (2018).

A Figura 52 mostra as soluções de rodamina b após 180 minutos sob irradiação da luz visível, com as amostras sensibilizadas com curcumina e chlorella, na mesma ordem descrita da Figura 50.

Ao observar a Tabela 20, para eficiência de degradação, percebe-se que os valores de degradação para esse poluente estão entre 78 e 98 %. Porém, ao analisar as imagens, observa-se que as amostras que obtiveram uma degradação de 97 a 98 %, onde foram utilizados os fotocatalisadores SS1, SS2, SS3 e SS4, sendo elas as amostras sintetizadas S1 com curcumina (SS1, SS2) e chlorella (SS3, SS4), apresentaram uma coloração amarela esverdeada.

As outras soluções em que foram utilizadas as amostras P25 sensibilizadas com curcumina (SS5, SS6) e com chlorella (SS7, SS8) ficaram com a cor rosa clara, típica do corante rodamina b. Estas apresentaram valores de degradação desta cor ( $\lambda = 554 \text{ nm}$ ) entre 78 e 92 % (a coloração inicial será vista mais adiante nos teste de adsorção).

Figura 52 - Amostras das soluções de rodamina b após 180 minutos sob radiação de luz visível do teste de atividade fotocatalítica, para as amostras sensibilizadas (a) SS1, SS2, SS5 e SS6, (b) SS3, SS4, SS7 e SS8 (c) solução do corante rodamina b (4 mg/l) sem exposição à luz.





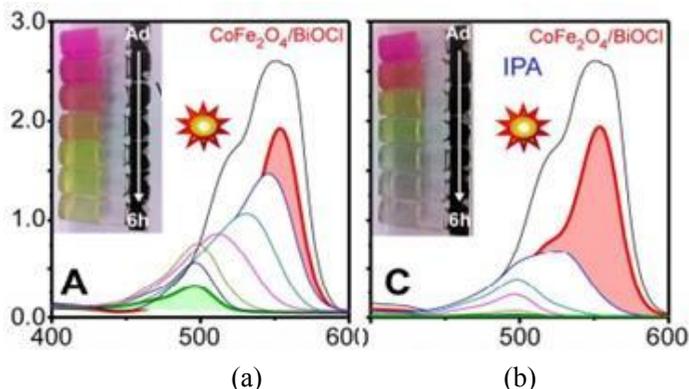
(c)

Fonte: Da autora (2020).

Neste teste sob luz visível com rodamina b percebe-se que há formação de compostos intermediários, pois a coloração passou de rosa para amarelo esverdeado nas amostras que tiveram maior eficiência de degradação com  $\lambda = 554$  nm.

CHOI et al., 2015, utilizaram microflore magnéticas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{BiOX}$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$  e  $\text{I}$ ) para avaliar a fotodegradação de rodamina b, como mostra a Figura 53 para os gráficos de absorção e para as fotos das soluções de corantes, com o fotocatalisador em questão ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{BiOX}$ ) sem o uso de *scavengers* (agentes sequestrantes de elétrons/ buracos, que auxiliam no processo de fotodegradação), Figura 53 (a) e com o uso de álcool isopropílico (IPA) como *scavenger*. O espectro com a banda colorida em vermelho representa a coloração inicial do corante, e a banda em verde claro representa a formação do composto amarelo esverdeado encontrado nos experimentos.

Figura 53 - Espectros de absorção (absorbância versus comprimento de onda) e soluções de corante rodamina b durante o teste de degradação fotocatalítica com  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{BiOX}$ .



Fonte: CHOI et al (2015).

Pode-se perceber uma semelhança visual nas colorações das soluções obtidas neste trabalho, com as obtidas por CHOI et al., 2015. Nota-se, ainda, que o pico característico responsável pela coloração amarelo esverdeada está entre os últimos picos formados na fotodegradação.

Os autores atribuem a coloração amarelo esverdeada, adquirida após 6 horas sob irradiação de luz visível, aos produtos formados pela deetilação por espécies de radicais  $^{\bullet}\text{O}_2^-$ . Para confirmar, repetiram o mesmo teste e adicionaram o *scavenger* (IPA) (Figura 53 (b)) para favorecer os radicais de  $^{\bullet}\text{OH}$ . Percebe-se que a coloração ficou incolor e os picos característicos dos intermediários não existiram após 6 horas sob irradiação de luz visível, enquanto sem o uso de *scavenger* (Figura 53 (a)), permaneceu amarelo esverdeada.

Para o teste com rodamina b realizado neste trabalho, possivelmente a mineralização completa ocorreria com a adição de um *scavenger* ou um maior tempo sob irradiação de luz seria necessário. Porém, esta coloração adquirida é um indício que ocorreu o processo de fotodegradação pelo processo de fotocatalise heterogênea.

Para o teste de atividade fotocatalítica sob radiação UVA, mostrado anteriormente, realizado com as NPs sintetizadas puras sem sensibilização, a coloração do corante rodamina b ficou praticamente incolor.

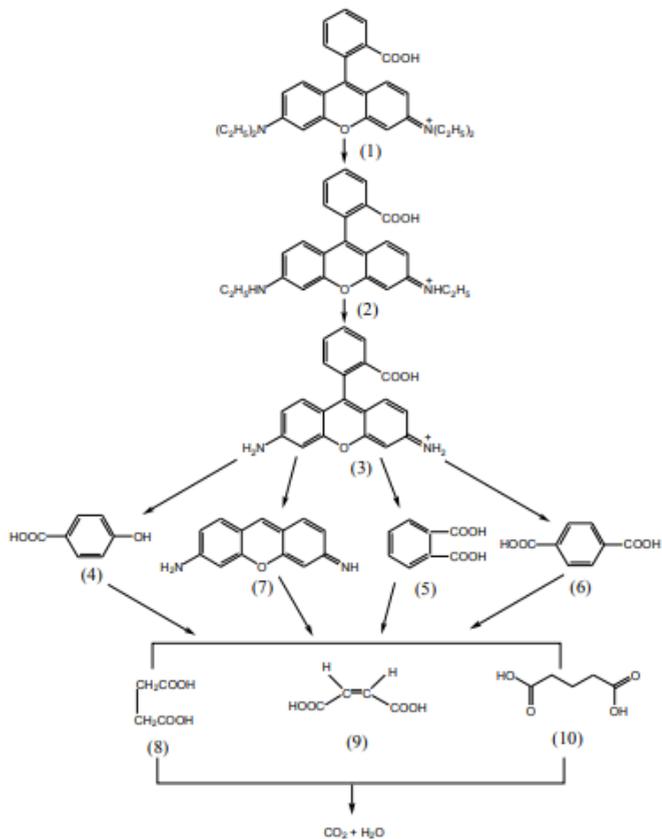
Este resultado possivelmente deve ter ocorrido devido à camada intermediária dos corantes utilizados como fotossensibilizadores (curcumina e chlorella), pois a composição química destes agentes provavelmente resultou em “aglomerados intermediários”, com a adsorção da rodamina b, dificultando a formação de radicais de hidroxilas, necessárias para promover o processo fotocatalítico com maior eficiência.

No processo de fotocatalise, os radicais de  $\cdot\text{OH}$  atacam os poluentes orgânicos por quatro vias básicas; por meio de reações de adição eletrofilica, abstração de hidrogênio, transferência de elétrons e combinação de radicais. Logo, percebe-se que é essencial a presença deste radical para que o processo de fotocatalise apresente resultados satisfatórios (DENG et al., 2015).

A seguir são mostrados os possíveis intermediários formados durante o processo de fotodegradação com rodamina b, proposto por LUAN e XU., 2013. Os autores propõem que a fotodegradação da rodamina b pode ocorrer por dois processos, N-desmetilação, como também o cromóforo pode ter sua estrutura conjugada destruída pelo processo de clivagem.

Na imagem da Figura 54 os autores identificaram nos experimentos que realizaram os compostos (4) 3-hidroxibenzoico, (5) ácido 1,2-benzenodicarboxílico, (6) ácido tereftalático, (8) ácido meleico, (9) ácido succínico, (10) ácido pentanodióico, e após ocorre a completa mineralização.

Figura 54 - Possíveis compostos intermediários formados na fotodegradação do corante rodamina b.

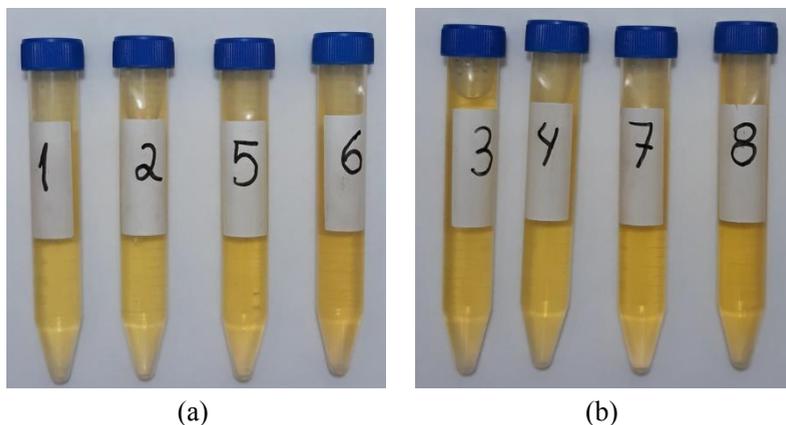


Fonte: LUAN e XU (2013).

A Figura 55 (a) e (b) mostra as imagens das soluções de alaranjado de metila após 180 minutos sob irradiação da luz visível, com as amostras sensibilizadas com curcumina e chlorella, na mesma ordem descrita dos corantes anteriores. A Figura 55 (c) e (d) mostra as soluções após o processo de adsorção, que será descrito posteriormente (como não houve diminuição na concentração pelo processo de adsorção, foram utilizadas como representação para a cor inicial do corante).

Visualmente é pouco perceptível a diferença de coloração, as amostras 1 e 2 (SS1, SS2) tiveram eficiência descoloração de 37 e 35 %, respectivamente, as amostras 3 e 4 (SS3, SS4), 16 e 23 %, respectivamente, e as amostras 5 e 6 (SS5, SS) 18 e 17 %. Para as amostras 7 e 8 (SS7 e SS8) foram respectivamente 2,8 e 1,6 %.

Figura 55 - Amostras das soluções de alaranjado de metila após 180 minutos sob radiação de luz visível no teste de atividade fotocatalítica, para as amostras sensibilizadas (a) SS1, SS2, SS5 e SS6, (b) SS3, SS4, SS7 e SS8 (c) solução do corante alaranjado de metila (4 mg/l) sem exposição à luz.





(c)

Fonte: Da autora (2020).

APOLLO et al., 2014, propuseram a degradação do fenol e do alaranjado de metila com o uso de ZnO, onde avaliaram as concentrações iniciais de fenol e laranja de metila, pH inicial, quantidade do catalisador e tempo de irradiação. E concluíram que todos estes fatores afetam significativamente o processo de fodegradação destes compostos, sendo que cada parâmetro estudado apresenta um valor apropriado e específico único.

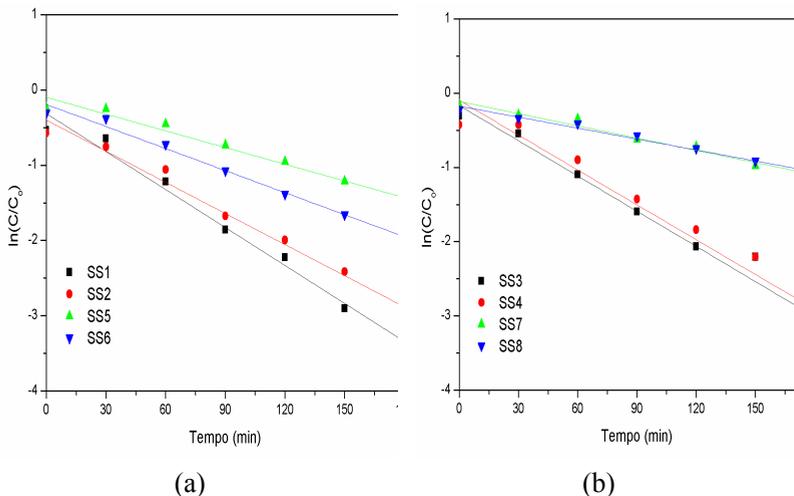
Os autores citam que a quantidade de catalisador mais indicada seria 3,0 g/l para o alaranjado de metila e 1,5 g/l para o fenol. As concentrações de corantes com 20 mg/l para o alaranjado de metila e 10 mg/l para o fenol, com pH 7 para o alaranjado de metila e de 5 ou 7 para o fenol.

Como pode ser observado, seria necessário o estudo destes parâmetros para avaliar com maior clareza as interações fotocatalíticas destes componetes com os fotocatalisadores desenvolvidos neste trabalho.

#### 5.3.8.1 Cinética de reação

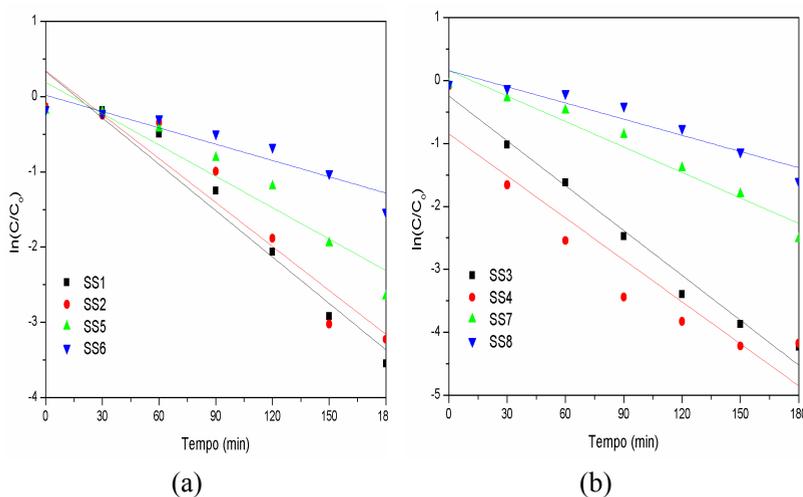
As figuras 54 e 55 trazem os gráficos  $\ln(C/C_0)$  versus tempo de irradiação para a cinética de degradação do corante azul de metileno e rodamina b. Não foram plotados os gráficos para o alaranjado de metila e para o fenol, pois estes não forneceram fotoatividade satisfatória.

Figura 56 - Gráficos lineares de pseudo-primeira ordem de  $\ln(C/C_0)$  versus tempo de irradiação para a cinética de degradação do corante azul de metileno: (a) para as amostras sensibilizadas com curcumina, e (b) para as amostras sensibilizadas com chlorella.



Fonte: Da autora (2020).

Figura 57 - Gráficos lineares de pseudo-primeira ordem de  $\ln(C/C_0)$  versus tempo de irradiação para a cinética de degradação do corante rodamina b: (a) para as amostras sensibilizadas com curcumina, e (b) para as amostras sensibilizadas com chlorella.



Fonte: Da autora (2020).

Tabela 21 - Constantes de velocidade de degradação e coeficientes de determinação para os testes fotocatalíticos com o corante azul de metileno.

<b>Amostra</b>	<b>Constante de velocidade kapp (min<sup>-1</sup>)</b>	<b>Coef. Determinação. (R<sup>2</sup>)</b>
SS1	0,3135	0,9814
SS2	0,3997	0,9784
SS3	0,1664	0,9586
SS4	0,0965	0,9304
SS5	0,0984	0,9643
SS6	0,1921	0,9858
SS7	0,1111	0,9741
SS8	0,1749	0,9794

Fonte: Da autora (2020).

Tabela 22 - Constantes de velocidade de degradação e coeficientes de determinação para os testes fotocatalíticos com rodamina b.

<b>Amostra</b>	<b>Constante de velocidade kapp (min<sup>-1</sup>)</b>	<b>Coef. Determinação. (R<sup>2</sup>)</b>
SS1	0,33264	0,94148
SS2	0,34405	0,90199
SS3	0,24649	0,9814
SS4	0,84934	0,86045
SS5	0,19119	0,89713
SS6	0,01853	0,86502
SS7	0,15917	0,95294
SS8	0,15765	0,89792

Fonte: Da autora (2020).

Observa-se nos gráficos de  $\ln(C/C_0)$  versus tempo, com as constantes de velocidades e valores de  $R^2$ , que de modo geral, as NPs sintetizadas e sensibilizadas com curcuma promoveram maior velocidade para os processos de fotodegradação dos corantes, em relação às demais amostras.

Como visto nos resultados de atividade fotocatalítica, essas amostras promoveram uma maior fotoatividade, comparadas com as outras amostras obtidas do planejamento experimental de sensibilização.

Assim como visto anteriormente, este fato deve-se às características das amostras em relação à área superficial e à capacidade

de adsorção do corante fotosensibilizador, fazendo com que a maior quantidade adsorvida na superfície aumente a absorção no espectro da luz visível, tornando as NPs mais eficientes sob esta radiação.

Em relação aos corantes fotosensibilizadores, na avaliação dos resultados de eficiência de degradação dos poluentes utilizados, observa-se que tanto a curcumina como a chlorella promoveram uma boa fotoatividade na luz visível. Para a degradação dos corantes azul de metileno e alaranjado de metila e para o fenol, quando usadas para o teste as NPs P25 sensibilizadas com chlorella, a eficiência fotocatalítica foi menor.

Possivelmente a menor capacidade de adsorção deve-se a menor área superficial do P25 em comparação às demais amostras. Como a chlorella possui outros elementos orgânicos além do pigmento verde de clorofila em sua composição, isto dificultou o processo de adsorção desde agente sensibilizador nestas NPs, fornecendo uma menor capacidade de absorção na luz visível.

#### 5.3.8.1 Adsorção

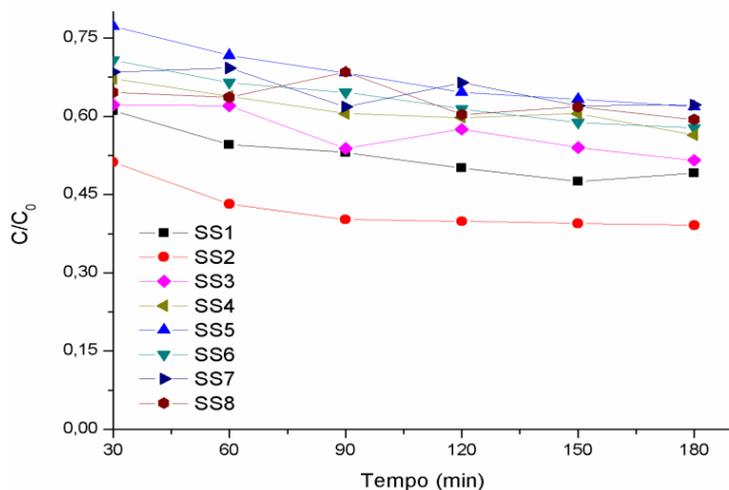
Assim como realizado com as NPs sem sensibilização, foi realizado o teste de adsorção no escuro, dos corantes utilizados como modelo de poluente nas NPs sensibilizadas, para analisar a adsorção nas amostras após o processo de sensibilização.

As figuras 57, 58, 59 e 60 mostram as curvas  $C/C_0$  versus tempo para o teste de adsorção com os mesmos modelos de poluente utilizados no teste de atividade fotocatalítica.

A Tabela 23 mostra os valores de adsorção obtidos para as amostras sensibilizadas.

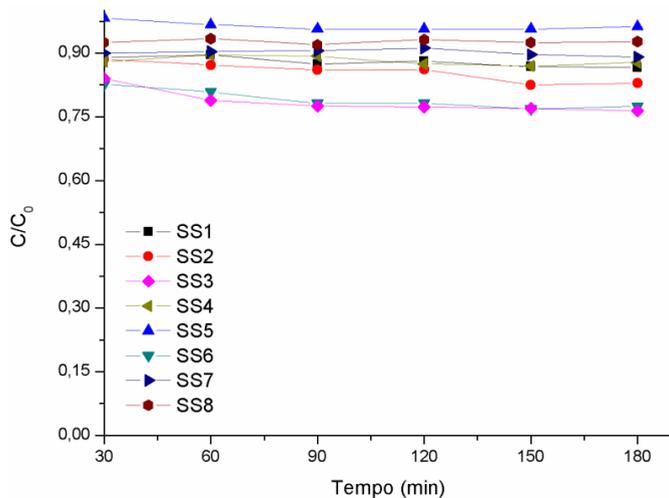
As figuras 61, 62, 63 e 64 mostram as amostras das soluções dos modelos de poluentes após 180 minutos no escuro para o teste de adsorção com as NPs sensibilizadas.

Figura 58 - Curvas  $C/C_0$  versus tempo para o teste de adsorção com ocorante azul de metileno.



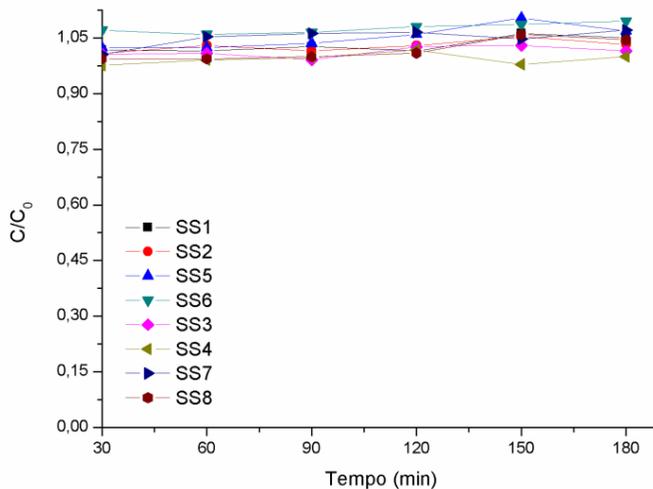
Fonte: Da autora (2020).

Figura 59 - Curvas  $C/C_0$  versus tempo para o teste de adsorção com ocoranterodamina b.



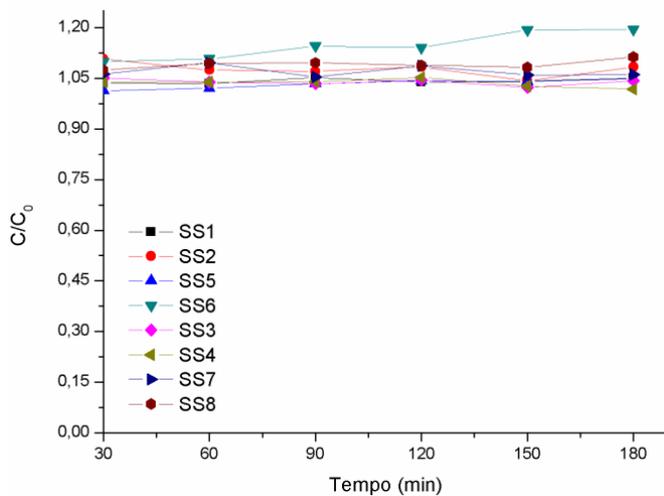
Fonte: Da autora (2020).

Figura 60 - Curvas  $C/C_0$  versus tempo para o teste de adsorção com o corante alaranjado de metila.



Fonte: Da autora (2020).

Figura 61 - Curvas  $C/C_0$  versus tempo para o teste de adsorção com fenol.



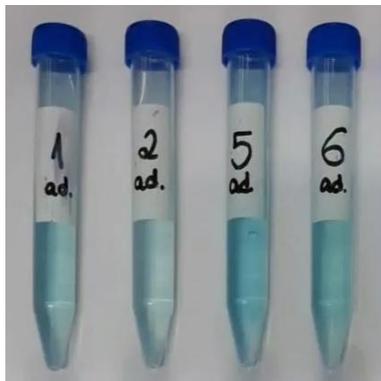
Fonte: Da autora (2020).

Tabela 23 - Valores de adsorção dos modelos de poluente para as amostras sensibilizadas.

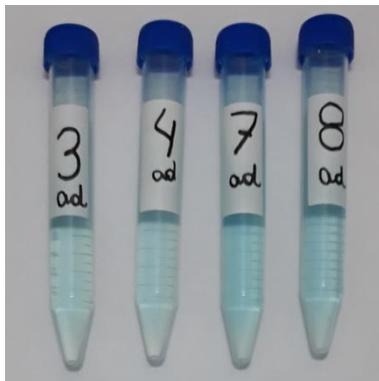
Amostra	Percentual de Adsorção (%)			
	Azul de metileno	Rodamina b	Alaranjado de metila	Fenol
SS1	19,51	2,64	0,00	0,00
SS2	23,64	6,24	0,00	0,00
SS3	17,07	9,09	0,00	0,00
SS4	16,07	0,27	0,00	0,00
SS5	20,00	2,03	0,00	0,00
SS6	18,42	6,26	0,00	0,00
SS7	9,24	1,04	0,00	0,00
SS8	8,07	0,00	0,00	0,00

Fonte: Da autora (2020).

Figura 62 - Amostras da solução de azul de metileno após 180 minutos no escuro para o teste de adsorção com as NPs sensibilizadas(a) SS1, SS2, SS5 e SS6, (b) SS3, SS4, SS7 e SS8.



(a)



(b)

Figura 63 - Amostras da solução de rodamina b após 180 minutos no escuro para o teste de adsorção com as NPs sensibilizadas (a) SS1, SS2, SS5 e SS6, (b) SS3, SS4, SS7 e SS8.

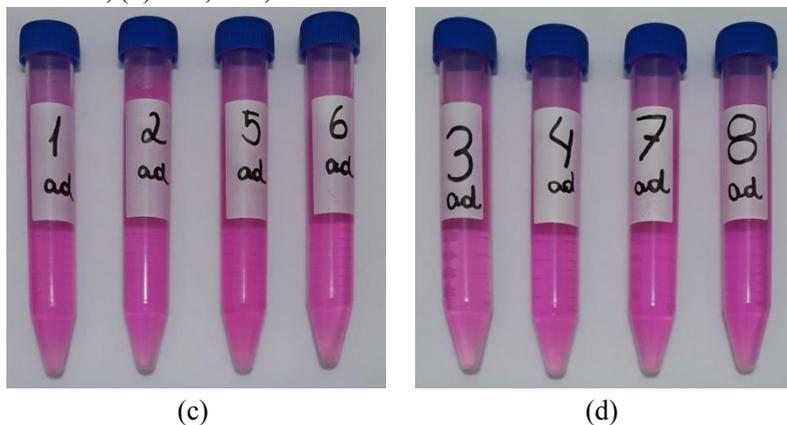
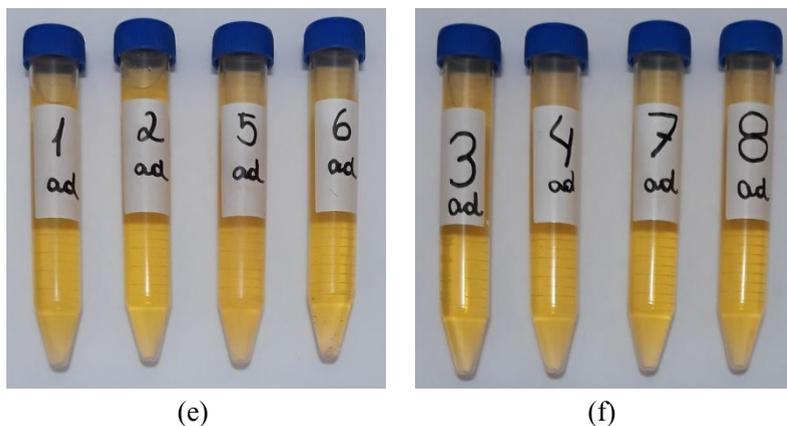


Figura 64 - Amostras da solução de alaranjado de metila após 180 minutos no escuro para o teste de adsorção com as NPs sensibilizadas (a) SS1, SS2, SS5 e SS6, (b) SS3, SS4, SS7 e SS8.



Com o teste de absorção fica clara a interação eletrostática entre as NPs sensibilizada e os corantes utilizados como modelos de poluentes, Tabela 23. Percebe-se que o corante alaranjado de metila e o fenol promovem uma grande repulsão eletrostática com as NPs sensibilizadas, pois não ocorreu nenhuma adsorção na superfície das

NPs. Observa-se este fato em relação ao valores de adsorção, que não são alterados em relação à concentração final após 180 minutos no teste de adsorção no escuro.

O corante azul de metileno foi o que promoveu uma maior adsorção, em relação aos demais corantes, possivelmente por haver uma maior interação entre as NPs sensibilizadas e este corante.

### 5.3.9 Análise Estatística

Para a análise estatística dos planejamentos experimentais fatoriais  $2^k$  deste trabalho realizou-se a análise de variância, a avaliação do diagrama de Pareto e a observação dos mapas de contorno através das curvas de nível.

#### 5.3.9.1 Análise de variância – ANOVA

A análise de variância (ANOVA) consiste em avaliar a significância estatística dos efeitos das variáveis independentes em conjunto com as variáveis dependentes de um planejamento experimental (WEINFURT, 1995).

A ANOVA foi realizada para avaliar a influência dos fatores independentes utilizados para o planejamento experimental fatorial  $2^3$ , realizado para o processo de sensibilização das NPs, em relação à resposta de degradação dos modelos de poluentes utilizados no teste de atividade fotocatalítica, sendo eles os corantes azul de metileno, rodamina b, alaranjado de metila e para a degradação do fenol.

Apesar do planejamento experimental  $2^2$  ter sido utilizado para a realização das sínteses com o  $TiCl_4$ , os valores de resposta de eficiência de degradação dos corantes utilizados foram muito próximos, não sendo possível fazer uma associação estatística da interferência de cada fator nas respostas de atividade fotocatalítica obtidas. Logo, as análises estatísticas foram realizadas apenas para o segundo planejamento experimental, que seria o processo de sensibilização das NPs.

As análises estatísticas foram realizadas com o *software* Statistica® versão 12. Para todos os testes,  $p < 0,05$  foi considerado significativo, e está destacado em vermelho.

A seguir são apresentadas as tabelas 25, 26 e 27, 28, com os resultados para a ANOVA para os corantes azul de metileno, rodamina b, alaranjado de metila e para o fenol, respectivamente, sendo: SQ =

soma dos quadrados; GL = graus de liberdade; MQ = médias quadráticas; F = teste de Fischer; p = teste de confiabilidade.

Tabela 24 - Análise de variância para a eficiência de degradação  $\xi$  (%) do corante azul de metileno.

<b>Fatores</b>	<b>SQ</b>	<b>GL</b>	<b>MQ</b>	<b>F</b>	<b>p</b>
(1) Tipo de NPs	1859,595	1	1859,595	214,1592	0,000000
(2) Tipo de Corante	211,153	1	211,153	24,3174	0,000812
(3) % Corante	9,174	1	9,174	1,0565	0,330847
1 × 2	234,633	1	234,633	27,0213	0,000565
1 × 3	22,329	1	22,329	2,5715	0,143266
2 × 3	11,315	1	11,315	1,3030	0,283119
Erro	78,149	9	8,683		
Total SS	2426,347	15			

$R^2 = 0,96779$ ;  $R_{\text{adi}}^2 = 0,94632$

Fonte: Da autora (2020).

Tabela 25 - Análise de variância para a eficiência de degradação  $\xi$  (%) do corante rodamina b.

<b>Fatores</b>	<b>SQ</b>	<b>GL</b>	<b>MQ</b>	<b>F</b>	<b>p</b>
(1) Tipo de NPs	564,131	1	564,1311	24,18342	0,000827
(2) Tipo de Corante	4,561	1	4,5612	0,19553	0,668787
(3) % Corante	198,109	1	198,1091	8,49263	0,017193
1 × 2	2,979	1	2,9792	0,12771	0,729051
1 × 3	165,870	1	165,8700	7,11059	0,025767
2 × 3	3,468	1	3,4681	0,14867	0,708763
Erro	209,945	9	23,3272		
Total SS	1149,064	15			

$R^2 = 0,81729$ ;  $R_{\text{adi}}^2 = 0,69548$

Fonte: Da autora (2020).

Tabela 26 - Análise de variância para a eficiência de degradação  $\xi$  (%) do corante alaranjado de metila.

<b>Fatores</b>	<b>SQ</b>	<b>GL</b>	<b>MQ</b>	<b>F</b>	<b>p</b>
(1) Tipo de NPs	1237,235	1	1237,235	8,929953	0,015243
(2) Tipo de Corante	1010,004	1	1010,004	7,289871	0,024395
(3) % Corante	12,314	1	12,314	0,088877	0,772377

1 × 2	3,641	1	3,641	0,026280	0,874800
1 × 3	7,467	1	7,467	0,053891	0,821619
2 × 3	25,690	1	25,690	0,185424	0,676881
Erro	1246,940	9	138,549		
Total SS	3543,291	15			

$R^2 = 0,64808$ ;  $R_{adj}^2 = 0,41347$

Fonte: Da autora (2020).

Tabela 27 - Análise de variância para a eficiência de degradação  $\xi$  (%) do fenol.

Fatores	SQ	GL	MQ	F	p
(1) Tipo de NPs	117,8651	1	117,8651	14,70458	0,003999
(2) Tipo de Corante	1,8898	1	1,8898	0,23576	0,638885
(3) % Corante	3,9510	1	3,9510	0,49292	0,500379
1 × 2	4,3814	1	4,3814	0,54661	0,478545
1 × 3	0,0494	1	0,0494	0,00617	0,939115
2 × 3	15,7098	1	15,7098	1,95992	0,195037
Erro	72,1398	9	8,0155		
Total SS	215,9864	15			

$R^2 = 0,666$ ;  $R_{adj}^2 = 0,44333$

Fonte: Da autora (2020).

Ao verificar os resultados da análise de variância, percebe-se que para os corantes, como também para o fenol, o fator tipo de NPs influenciou significativamente em todos os resultados do teste de atividade fotocatalítica.

Ao analisar a Tabela 20, dos resultados de eficiência de degradação, observa-se que a NP que proporcionou resultados mais eficientes de atividade fotocatalítica foi a NP S1, possivelmente pelo fato de que esta possui uma área superficial bem maior que a amostra comercial P25.

Para o corante azul de metileno, além do tipo de NPs, o tipo de corante utilizado para a sensibilização, como também a interação entre esses dois fatores, influenciaram significativamente os resultados, Tabela 24.

Para o corante rodamina b, Tabela 25, os fatores tipo de NPs, concentração do corante e a interação entre esses dois fatores apresentaram uma alta confiabilidade nos valores de resposta analisados.

Ao observar os valores da Tabela 26, percebe-se que, para o corante alaranjado de metila, os fatores isolados tipo de NPs e tipo de

corante influenciaram de forma significativa nos resultados observados, sendo que a interação entre eles não revelou significância estatística.

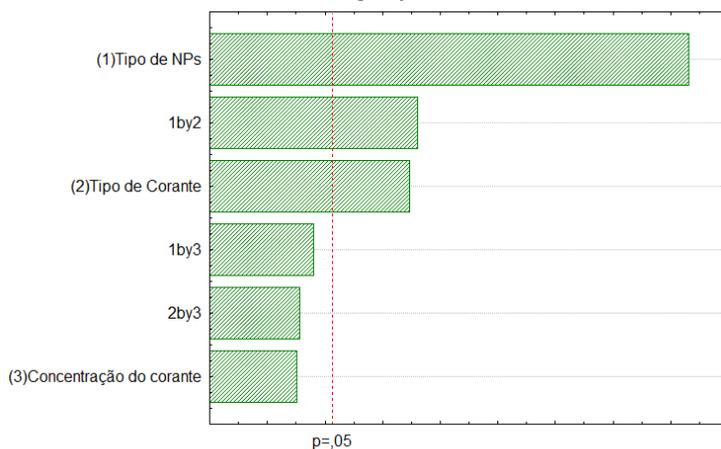
Por fim, nas análises de atividade fotocatalítica, quando utilizado o fenol, apenas o fator tipo de NPs mostrou confiabilidade nos resultados, Tabela 27.

### 5.3.9.2 Diagramas de Pareto

O diagrama de Pareto é uma ferramenta que permite detectar os efeitos dos fatores e as interações entre os fatores mais significativos para análise dos valores de resposta que estão sendo analisados de um planejamento experimental. Além disso, o diagrama de Pareto mostra uma linha de referência, conforme o nível de significância requerido. Os valores que ultrapassam esta linha são considerados potencialmente relevantes diante das respostas analisadas (ANTONY, 2014).

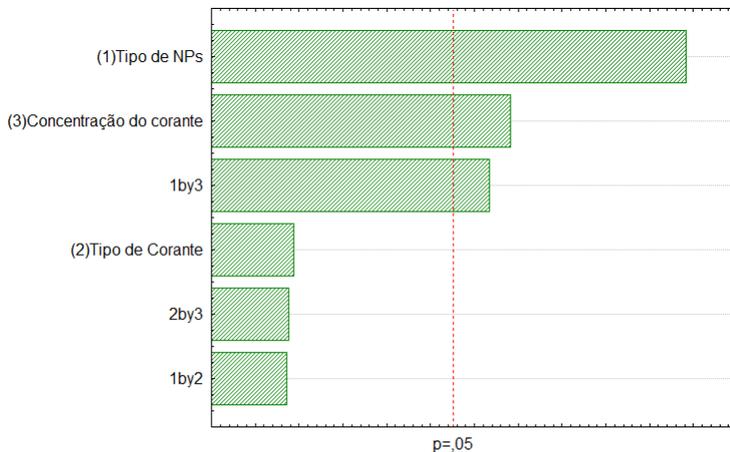
As figuras 64, 65, 66 e 67 mostram os diagramas de Pareto para a degradação dos modelos de poluentes utilizados neste trabalho em relação ao fatores do planejamento experimental utilizados.

Figura 65 - Diagrama de Pareto para a degradação  $\xi$  (%) do corante azul de metileno.



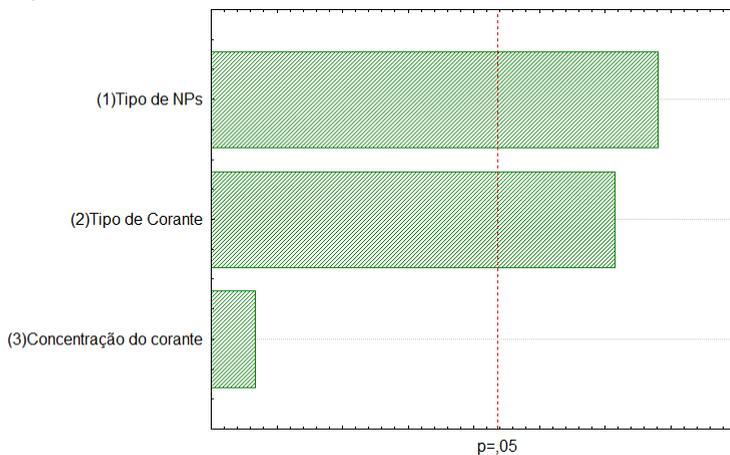
Fonte: Da autora (2020).

Figura 66 - Diagrama de Pareto para a degradação  $\xi$  (%) do corante rodamina b.

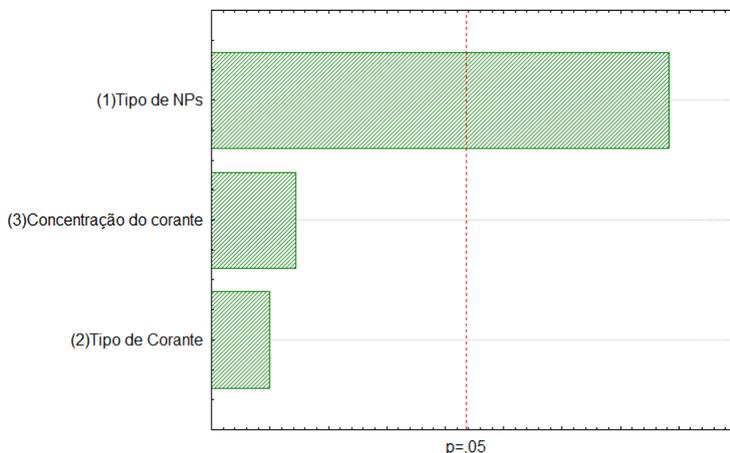


Fonte: Da autora (2020).

Figura 67 - Diagrama de Pareto para a degradação  $\xi$  (%) do corante alaranjado de metila.



Fonte: Da autora (2020).

Figura 68 - Diagrama de Pareto para a degradação  $\xi$  (%) do fenol.

Fonte: Da autora (2020).

Os diagramas de pareto, mostrados nas figuras 64 a 67, confirmam que o fator que mais influenciou nos testes de degradação fotocatalítica foi o tipo de NPs, para todos os modelos de poluente utilizados.

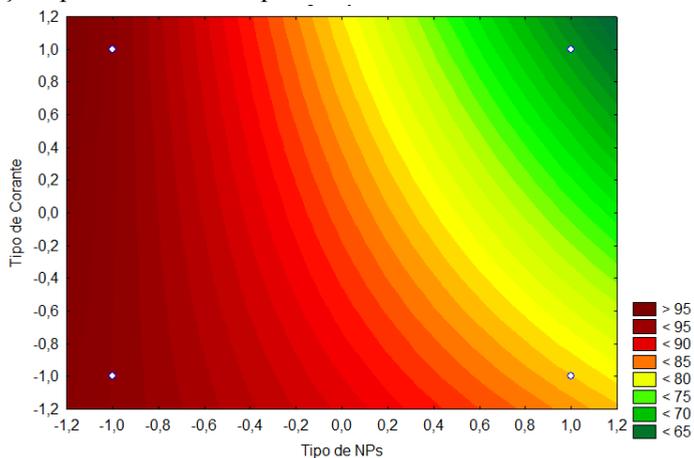
Observa-se também que, apenas para o corante alaranjado de metila, o fator tipo de corante apresentou significância quase equiparada com o fator tipo de NPs, sendo que quando usado o corante curcumina, a eficiência fotocatalítica foi aumentada. Possivelmente pelo fato da interação entre a curcumina e o corante alaranjado de metila ser maior, em relação à chlorella, aumentando assim o poder de degradação.

### 5.3.9.3 Mapas de contorno

Um gráfico ou mapa de contorno é composto por curvas de nível, sendo que a superfície de resposta é vista como um plano bidimensional onde todos os pontos que têm a mesma resposta são conectadas para produzir curvas de nível constituídas por linhas constantes. Caso o modelo contenha os efeitos de interações entre os fatores envolvidos, as linhas de contorno serão curvas e não retas (ANTONY, 2014).

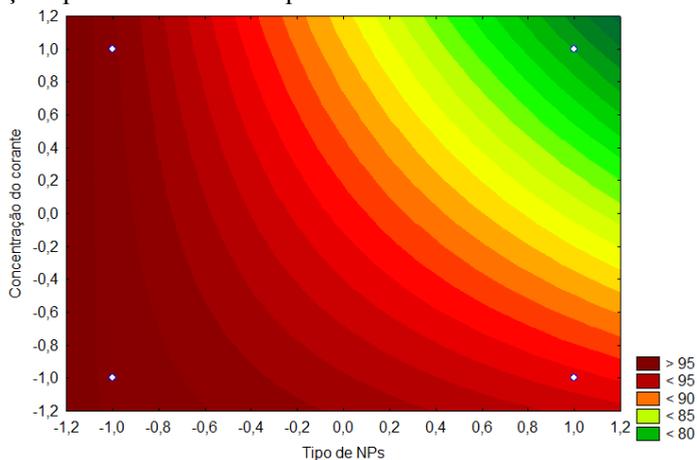
As figuras 68 a 71 mostram os mapas de contorno, os quais foram plotados com os fatores de maior significância estatística em relação à resposta de degradação dos teste de atividade fotocatalítica.

Figura 69 – Mapa de contorno para a eficiência de degradação com as interações para o modelo de poluente azul de metileno.



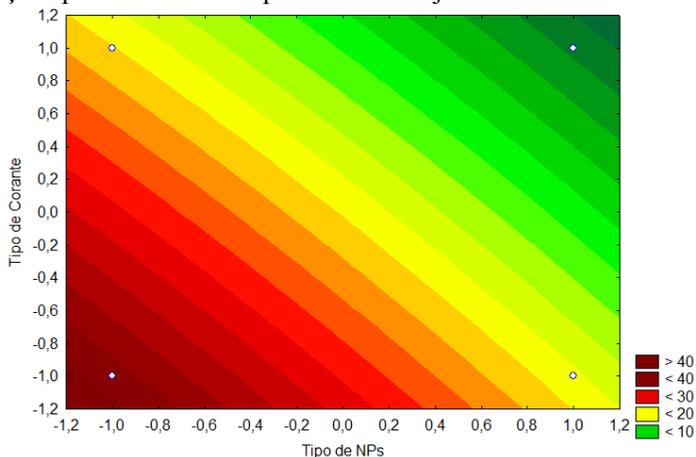
Fonte: Da autora (2020).

Figura 70 - Mapa de contorno para a eficiência de degradação com as interações para os modelos de poluente rodamina b.



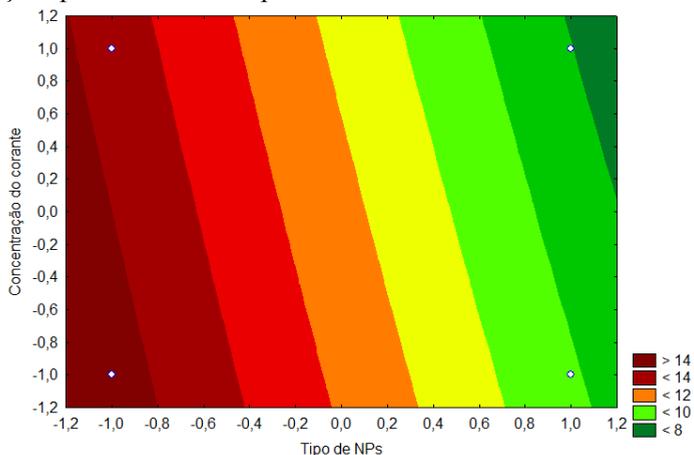
Fonte: Da autora (2020).

Figura 71 - Mapa de contorno para a eficiência de degradação com as interações para o modelo de poluente alaranjado de metila.



Fonte: Da autora (2020).

Figura 72 - Mapa de contorno para a eficiência de degradação com as interações para o modelo de poluente fenol.



Fonte: Da autora (2020).

Observa-se que as linhas de contorno formam curvas apenas quando utilizado o corante azul de metileno, Figura 69, e rodamina b, Figura 70, sendo que para os outros mapas, as linhas foram retas. Isto significa que, conforme observado na Tabela da ANOVA e nos

diagramas de Pareto, apenas para esse dois corantes a interação entre dois fatores apresentou um alto grau de significância estatística.

Ao analisar os mapas, percebe-se que para os corantes azul de metileno e rodamina b, quando o valor para o tipo de NPs é o nível mínimo do planejamento experimental (-1), o outro fator, o tipo de corante, para o azul de metileno, e a concentração do corante, para a rodamina b, se mantém constante, com valores mais altos de degradação fotocatalítica, representado pela cor vermelha escura.

Já para os mapas do corante alaranjado de metila e para o fenol, as linhas foram retas, ou seja, o modelo foi significativo sem as interações entre os fatores.

Além disso, nota-se que para o alaranjado de metila, figura70, a eficiência de descoloração foi maior quando aplicado o nível mínimo (-1) do fator tipo de NPs (amostra S1), como também, o valor mínimo (-1) para o fator tipo de corante (curcumina).

Na Figura 72, utilizando-se o fenol, percebe-se que a eficiência de descoloração foi maior quando aplicado o valor mínimo (-1) do fator tipo de NPs (amostra S1), e apresenta uma leve tendência a maiores valores de eficiência de degradação quando o valor do fator concentração do corante for o nível mínimo.

## 6 CONCLUSÃO

- A síntese por precipitação controlada em temperatura ambiente utilizando-se apenas dois reagentes é muito promissora e viável, com rendimento de reação satisfatório, baixa contaminação dos precursores, pós nanoestruturados de  $\text{TiO}_2$  cristalizado sem a necessidade de tratamento térmico, viabilizando o processo de obtenção das nanopartículas.

- Além de estrutura cristalina sem tratamento térmico, foram obtidas NPs com mistura das fases anatásio e rutilo, essenciais para promover o retardamento da recombinação do par elétron foto gerado, e desta forma, aumentar a eficiência fotocatalítica.

- NPs de elevada área superficial foram obtidas para as amostras sintetizadas, com área maior que a da convencional NP comercial P25. Desta forma, aumenta-se a interação entre o semicondutor e os poluentes, fornecendo mais sítios ativos para o processo de fotocatalise heterogênea. Porém, há uma necessidade de otimização do método de desaglomeração que foi utilizado.

- A análise de DLS mostrou resultados de DH e PDI coerentes com a literatura, porém, deve-se realizar melhores estudos com valores de pH, tempo de sonicação e dispersantes que auxiliem a melhor dispersão das NPs de  $\text{TiO}_2$ .

- O espectro de absorção da luz para as amostras sintetizadas foi mais amplo em relação ao P25. A energia do *band gap* calculada a partir dos espectros de refletância difusa para as amostras resultantes das sínteses foi menor em relação à NP comercial.

- Após o processo de sensibilização com corantes naturais, o espectro de absorção foi ampliado para a luz visível e as energias do *band gap* diminuíram, comprovando a absorção da luz no espectro visível.

- A amostra escolhida para o processo de sensibilização mostrou ter boa estabilidade em suspensão antes e após o processo de sensibilização, confirmada pelas medidas de potencial zeta.

- As micrografias obtidas por microscopia eletrônica confirmam a nanoestrutura das amostras e morfologias aproximadamente esféricas.

- A fotoatividade frente à degradação dos corantes azul de metileno e rodamina b sob radiação UVA foi positiva e equivalente para as NPs sintetizadas e para o P25.

- As NPs sintetizadas promoveram uma maior eficiência fotocatalítica sob radiação de luz visível após o processo de sensibilização com a curcumina e a chlorella, comparadas às NPs

sensibilizadas utilizando a amostra comercial P25, devido à sua maior área superficial e conseqüente capacidade de adsorção.

- Os resultados obtidos a partir das análises realizadas para os produtos fornecidos nos processos de sínteses sugerem um grande potencial de rota alternativa para sínteses de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  cristalizado e com mistura de fases, em apenas uma etapa, sendo viável.

- O trabalho realizado forneceu informações relevantes para processos de sensibilização de semicondutores com corantes naturais, comprovando a eficiência fotocatalítica das amostras desenvolvidas para o espectro da luz visível, apresentando grande potencial para a ampliação de sua aplicação.

- Este estudo traz um novo método de obtenção de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  com proporção anatásio:rutilo ideais e fotoativas na luz visível, de forma rápida, viável e sustentável, contribuindo para os processos oxidativos avançados se tornarem mais acessíveis.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar as sínteses com maior controle de processo, visando uma melhor associação entre a molaridade, pH, temperatura, entre outros parâmetros com as fases formadas.
- Utilização de técnicas mais sofisticadas para os testes de atividade fotocatalítica, para comprovação da completa mineralização e identificação dos compostos intermediários.
- Realização da caracterização por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), para melhor avaliação da configuração eletrônica das amostras.
- Comparar a diferença de valores dos cálculos de *band gap* por outros métodos, como o método de Tauc, considerando as transições envolvidas.
- Realizar a análise de DRX com identificação e quantificação das fases com refinamento pelo método de Ritveld, para comparação com o método utilizado.
- Inserir os ensaios de TEM com medição de tamanho de partículas.

## REFERÊNCIAS

ABOU-GAMRA, Z. M.; AHMED, M. A. Synthesis of mesoporous TiO<sub>2</sub>-curcumin nanoparticles for photocatalytic degradation of methylene blue dye. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 160, p. 134-141, 2016.

ADEDOKUN, Oluwaseun; SANUSI, Yekinni K.; AWODUGBA, Ayodeji O. Solvent dependent natural dye extraction and its sensitization effect for dye sensitized solar cells. **Optik**, v. 174, p. 497-507, 2018.

AKPAN, Uduak G.; HAMEED, Bassim H. **Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts: a review.** Journal of hazardous materials, v. 170, n. 2-3, p. 520-529, 2009.

AL-ALWANI, Mahmoud AM et al. **Effect of solvents on the extraction of natural pigments and adsorption onto TiO<sub>2</sub> for dye-sensitized solar cell applications.** Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, v. 138, p. 130-137, 2015.

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

ANTONY, Jiju. **Design of experiments for engineers and scientists.** Elsevier, 2014.

ANWAR, M. S. et al. One step synthesis of rutile TiO<sub>2</sub> nanoparticles at low temperature. **Journal of nanoscience and nanotechnology**, v. 12, n. 2, p. 1555-1558, 2012.

APOPEI, Petru et al. Mixed-phase TiO<sub>2</sub> photocatalysts: Crystalline phase isolation and reconstruction, characterization and photocatalytic activity in the oxidation of 4-chlorophenol from aqueous effluents. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 160, p. 374-382, 2014.

AZBAR, N; YONAR, T .; KESTIOGLU, K. **Comparação de vários processos avançados de oxidação e métodos de tratamento químico**

**para DQO e remoção de cor de um efluente de tingimento de fibras de poliéster e acetato.** Chemosphere , v. 55, n. 1, p. 35-43, 2004.

AZEEZ, Fadhel et al. The effect of surface charge on photocatalytic degradation of methylene blue dye using chargeable titania nanoparticles. **Scientific reports**, v. 8, n. 1, p. 7104, 2018.

BANERJEE, Swagata; DIONYSIOU, Dionysios D.; PILLAI, Suresh C. **Self-cleaning applications of TiO<sub>2</sub> by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis.** Applied Catalysis B: Environmental, v. 176, p. 396-428, 2015.

BARTOŠOVÁ, Alica; BLINOVÁ, Lenka; GERULOVÁ, Kristína. Characterisation of polysaccharides and lipids from selected green algae species by FTIR-ATR spectroscopy. **Research Papers Faculty of Materials Science and Technology Slovak University of Technology**, v. 23, n. 36, p. 97-102, 2015.

BARUAH, Arabinda et al. Nanotechnology based solutions for wastewater treatment. In: **Nanotechnology in Water and Wastewater Treatment.** Elsevier, 2019. p. 337-368.

BENDER, Ana Flavia; DE SOUZA, Jeanette Beber; DE SOUSA VIDAL, Carlos Magno. **Advanced treatment technologies for the removal of color and phenol from the effluent of paper industry wastewater.** CIENCIA FLORESTAL, v. 29, n. 2, p. 571-582, 2019.

BHATTACHARYA, Arghya et al. Potential role of N-acetyl glucosamine in Aspergillus fumigatus-assisted Chlorella pyrenoidosa harvesting. **Biotechnology for Biofuels**, v. 12, n. 1, p. 178, 2019.

BOCZKAJ, Grzegorz; FERNANDES, André. **Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: a review.** Chemical Engineering Journal, v. 320, p. 608-633, 2017.

BRITO, Núbia Natália; SILVA, Victor Borges Marinho. **Processo oxidativo avançado e sua aplicação ambiental.** REEC-Revista Eletrônica de Engenharia Civil, v. 3, n. 1, 2012.

BUDDEE, Supat et al. **Curcumin-sensitized TiO<sub>2</sub> for enhanced photodegradation of dyes under visible light.** *Journal of nanoparticle research*, v. 16, n. 4, p. 2336, 2014.

BYRNE, Ciara; SUBRAMANIAN, Gokulakrishnan; PILLAI, Suresh C. **Recent advances in photocatalysis for environmental applications.** *Journal of environmental chemical engineering*, v. 6, n. 3, p. 3531-3555, 2018.

CHEN, Xing et al. The stability, sustained release and cellular antioxidant activity of curcumin nanoliposomes. **Molecules**, v. 20, n. 8, p. 14293-14311, 2015.

CHIDAMBARAM, Moorthi; KRISHNASAMY, Kathiresan. Drug-drug/drug-excipient compatibility studies on curcumin using non-thermal methods. **Advanced pharmaceutical bulletin**, v. 4, n. 3, p. 309, 2014.

CHIU, Yi-Hsuan et al. Mechanistic insights into photodegradation of organic dyes using heterostructure photocatalysts. **Catalysts**, v. 9, n. 5, p. 430, 2019.

CHO, Changsoon et al. Multi-bandgap Solar energy conversion via combination of Microalgal photosynthesis and Spectrally Selective photovoltaic cell. **ScientificReports**, v. 9, n. 1, p. 1-10, 2019.

CIOLA, Remolo. **Fundamentos da catálise.** In: *Fundamentos da catálise.* EDUSP/Moderna, 1981.

CHOI, Young In et al. Recyclable magnetic CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/BiOX (X= Cl, Br and I) microflowers for photocatalytic treatment of water contaminated with methyl orange, rhodamine B, methylene blue, and a mixed dye. **RSC Advances**, v. 5, n. 97, p. 79624-79634, 2015.

CRUZ, L. A. et al. **Síntese por coprecipitação de nanopartículas de hidroxiapatita e óxido cúprico para aplicação no agronegócio.** In: *Embrapa Instrumentação-Artigo em anais de congresso (ALICE).* São Carlos, SP: Embrapa Instrumentação, 2014. p. 439-442. Editores: Carlos Manoel Pedro Vaz, Débora Marcondes Bastos Pereira Milori, Silvio Crestana., 2014.

CUNICO, M. W. M. et al. Planejamento fatorial: uma ferramenta estatística valiosa para a definição de parâmetros experimentais empregados na pesquisa científica. **Visão Acadêmica**, v. 9, n. 1, 2008.

DAMBOURNET, Damien; BELHAROUAK, Ilias; AMINE, Khalil. **Tailored preparation methods of TiO<sub>2</sub> anatase, rutile, brookite: mechanism of formation and electrochemical properties.** *Chemistry of materials*, v. 22, n. 3, p. 1173-1179, 2009.

DANAELI, M. et al. Impact of particle size and polydispersity index on the clinical applications of lipidic nanocarrier systems. **Pharmaceutics**, v. 10, n. 2, p. 57, 2018.

DE UGAZ, Olga Lock. **Investigación Fitoquímica, Métodos en el estudio de productos naturales.** Segunda Edición. Univ Católica Peru, 1994.

DENG, Yang; ZHAO, Renzun. **Processos avançados de oxidação (AOPs) no tratamento de águas residuais.** *Current Pollution Reports*, v. 1, n. 3, p. 167-176, 2015.

DEVI, R. Sharmila; VENCKATESH, R.; SIVARAJ, Rajeshwari. **Synthesis of titanium dioxide nanoparticles by sol-gel technique.** *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, v. 3, n. 8, p. 15206-15211, 2014.

DEWIL, Raf et al. **New perspectives for advanced oxidation processes.** *Journal of environmental management*, v. 195, p. 93-99, 2017.

DIL, Marzeh Ataie; HAGHIGHATZADEH, Azadeh; MAZINANI, Babak. Photosensitization effect on visible-light-induced photocatalytic performance of TiO<sub>2</sub>/chlorophyll and flavonoid nanostructures: kinetic and isotherm studies. **Bulletin of Materials Science**, v. 42, n. 5, p. 248, 2019.

ETACHERI, Vinodkumaret al. **Visible-light activation of TiO<sub>2</sub> photocatalysts: Advances in theory and experiments.** *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 25, p. 1-29, 2015.

EVONIK: AEROXIDE® TiO<sub>2</sub> P 25. Disponível em: <<https://corporate.evonik.com/en/products/search-products/pages/product-details.aspx?productId=43469>>. Acesso em: 10 jan. 2020.

FARAZUDDIN, Mohammad et al. Chemotherapeutic potential of curcumin-bearing microcells against hepatocellular carcinoma in model animals. **International Journal of Nanomedicine**, v. 9, p. 1139, 2014.

FATTA-KASSINOS, D.; VASQUEZ, MI; KÜMMERER, K. **Transformação de produtos farmacêuticos em águas superficiais e águas residuais formadas durante a fotólise e processos avançados de oxidação - degradação, elucidação de subprodutos e avaliação de sua potência biológica**. Quimiosfera, v. 85, n. 5, p. 693-709, 2011.

FRANÇA, Marcela Dias et al. **Síntese e caracterização de óxidos semicondutores com atividade fotocatalítica ampliada, para aplicação em fotocatalise heterogênea solar**. 2015.

FUJISHIMA, Akira; HONDA, Kenichi. **Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode**. *nature*, v. 238, n. 5358, p. 37, 1972.

FUJISHIMA, Akira; RAO, Tata N.; TRYK, Donald A. **Titanium dioxide photocatalysis**. *Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry reviews*, v. 1, n. 1, p. 1-21, 2000.

FUJISHIMA, Akira; Zhang, Xintong; TRYK, Donald A. **TiO<sub>2</sub> fotocatalise e fenômenos de superfície relacionados**. *Relatórios de Ciência de Superfície*, v. 63, n. 12, p. 515-582, 2008.

GLAZE, William H. **Drinking-water treatment with ozone**. *Environmental science & technology*, v. 21, n. 3, p. 224-230, 1987.

GUPTA, Shipra; TRIPATHI, Manoj. **A review on the synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles by solution route**. *Open Chemistry*, v. 10, n. 2, p. 279-294, 2012.

HAN, Fanget al. **Fotocatalisadores de dióxido de titânio adaptados para a degradação de corantes orgânicos no tratamento de**

**efluentes: uma revisão.** *Catálise Aplicada A: Geral*, v. 359, n. 1-2, p. 25-40, 2009.

HE, Qiang et al. New insights into the impacts of suspended particulate matter on phytoplankton density in a tributary of the Three Gorges Reservoir, China. **Scientific reports**, v. 7, n. 1, p. 13518, 2017.

HERRMANN, J.-M. **Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications** In honor of Pr. RL Burwell Jr.(1912–2003), Former Head of Ipatieff Laboratories, Northwestern University, Evanston (Ill). *Topics in Catalysis*, v. 34, n. 1-4, p. 49-65, 2005.

HERRMANN, Jean-Marie. **Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants.** *Catalysis today*, v. 53, n. 1, p. 115-129, 1999.

HOLDER, Cameron F.; SCHAAK, Raymond E. **Tutorial on Powder X-ray Diffraction for Characterizing Nanoscale Materials.** 2019.

HOSAKUN, Yanin et al. ATR-FTIR study of the interaction of CO<sub>2</sub> with bacterial cellulose-based membranes. **Chemical Engineering Journal**, v. 324, p. 83-92, 2017.

HOSEINZADEH, Tahereh et al. **Microstructure, fractal geometry and dye-sensitized solar cells performance of CdS/TiO<sub>2</sub> nanostructures.** *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2018.

HU, Liandong et al. Enhancement of oral bioavailability of curcumin by a novel solid dispersion system. **AapsPharmscitech**, v. 16, n. 6, p. 1327-1334, 2015.

ISO 10678:2010. Disponível em:  
<<https://www.iso.org/standard/46019.html>>. Acesso em 01 fev. 2019.

JIANG, Ping et al. **An easily sedimentable and effective TiO<sub>2</sub> photocatalyst for removal of dyes in water.** *Separation and Purification Technology*, v. 122, p. 128-132, 2014.

JIANG, Jingkun; OBERDÖRSTER, Günter; BISWAS, Pratim. Characterization of size, surface charge, and agglomeration state of

nanoparticle dispersions for toxicological studies. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 11, n. 1, p. 77-89, 2009.

JIAO, Yunfei et al. **Effects of meta or para connected organic dyes for dye-sensitized solar cell**. *Dyes and Pigments*, v. 158, p. 165-174, 2018.

JIMMY, C. Yu et al. **Preparation of highly photocatalytic active nano-sized TiO<sub>2</sub> particles via ultrasonic irradiation**. *Chemical Communications*, n. 19, p. 1942-1943, 2001.

JOLIVET, Jean-Pierre et al. Design of oxide nanoparticles by aqueous chemistry. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 46, n. 3, p. 299-305, 2008.

KESWANI, Rahul K. et al. Room temperature synthesis of titanium dioxide nanoparticles of different phases in water in oil microemulsion. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 369, n. 1-3, p. 75-81, 2010.

KHALAFI, Tariq; BUAZAR, Foad; GHANEMI, Kamal. phycosynthesis and enhanced photocatalytic Activity of Zinc oxide Nanoparticles toward organosulfur pollutants. **Scientific reports**, v. 9, n. 1, p. 6866, 2019.

KHANDAN, Farideh Miri et al. Novel uranyl-curcumin-MOF photocatalysts with highly performance photocatalytic activity toward the degradation of phenol red from aqueous solution: effective synthesis route, design and a controllable systematic study. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 29, n. 21, p. 18600-18613, 2018.

KIM, Young-Jun; LEE, HyongJoo; SHIN, Youngjae. Optimization and validation of high-performance liquid chromatography method for individual curcuminoids in turmeric by heat-refluxed extraction. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 61, n. 46, p. 10911-10918, 2013.

KLAVARIOTI, Maria; MANTZAVINOS, Dionissios; KASSINOS, Despo. **Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes**. *Environmentinternational*, v. 35, n. 2, p. 402-417, 2009.

KONDARIDES, Dimitris I. **PHOTOCATALYSIS**, in Catalysis, Ed. Gabriele Centi, in Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS), Developed under the Auspices of the UNESCO, EOLSS Publishers, Oxford, UK. 2010.

KUMAR, Azad; PANDEY, Gajanan. **A review on the factors affecting the photocatalytic degradation of hazardous materials.** Material Sci&EngInt J, v. 1, n. 3, p. 106-114, 2017.

KUMARA, N. T. R. N. et al. **Recent progress and utilization of natural pigments in dye sensitized solar cells: A review.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 78, p. 301-317, 2017.

LANDROCK, Arthur H. **Additives, fillers and reinforcements.** In: Handbook of Plastic Foams. 1995. p. 278-315.

LEE, Kang Ryeol et al. **Photocatalytic Characteristics of Nanometer-Sized Titania Powders Fabricated by a Homogeneous-Precipitation Process.** Journal of the American Ceramic Society, v. 85, n. 2, p. 341-345, 2002.

LEE, Seul-Yi; PARK, Soo-Jin. **TiO<sub>2</sub> photocatalyst for water treatment applications.** Journal of Industrial and Engineering Chemistry, v. 19, n. 6, p. 1761-1769, 2013.

LEÓN, Andrea et al. FTIR and Raman characterization of TiO<sub>2</sub> nanoparticles coated with polyethylene glycol as carrier for 2-methoxyestradiol. **Applied Sciences**, v. 7, n. 1, p. 49, 2017.

LEY, Beth M. **Chlorella: The Ultimate Green Food: Nature's Richest Source of Chlorophyll, DNA & RNA: a Health Learning Handbook.** Bl Publications, 2003.

LI, Jinglei et al. Soluble starch formulated nanocomposite increases water solubility and stability of curcumin. **Food Hydrocolloids**, v. 56, p. 41-49, 2016.

LI, Ming; NGADI, Michael O.; MA, Ying. Optimisation of pulsed ultrasonic and microwave-assisted extraction for curcuminoids by response surface methodology and kinetic study. **Food chemistry**, v. 165, p. 29-34, 2014.

LI, Yuanzhi; FAN, Yining; CHEN, Yi. A novel method for preparation of nanocrystalline rutile TiO<sub>2</sub> powders by liquid hydrolysis of TiCl<sub>4</sub>. **Journal of Materials Chemistry**, v. 12, n. 5, p. 1387-1390, 2002.

LIM, Jonghun; BOKARE, Alok D.; CHOI, Wonyong. **Visible light sensitization of TiO<sub>2</sub> nanoparticles by a dietary pigment, curcumin, for environmental photochemical transformations**. RSC Advances, v. 7, n. 52, p. 32488-32495, 2017.

LIM, Jonghun; BOKARE, Alok D.; CHOI, Wonyong. **Visible light sensitization of TiO<sub>2</sub> nanoparticles by a dietary pigment, curcumin, for environmental photochemical transformations**. RSC Advances, v. 7, n. 52, p. 32488-32495, 2017.

LITKE, Anton et al. Interfacial charge transfer in Pt-loaded TiO<sub>2</sub> P25 photocatalysts studied by in-situ diffuse reflectance FTIR spectroscopy of adsorbed CO. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 370, p. 84-88, 2019.

LIU, Robert et al. **Synthesis and bactericidal ability of TiO<sub>2</sub> and Ag-TiO<sub>2</sub> prepared by coprecipitation method**. International Journal of Photoenergy, v. 2012, 2012.

LÓPEZ-GONZÁLEZ, D. et al. Kinetic analysis and thermal characterization of the microalgae combustion process by thermal analysis coupled to mass spectrometry. **Applied Energy**, v. 114, p. 227-237, 2014.

LU, Dan; ZHANG, Gaoke; WANG, Junting. **Facile synthesis of anatasetitania microspheres by a novel pyrolysis method and their photocatalytic properties**. Materials Science in Semiconductor Processing, v. 27, p. 985-993, 2014.

LUIS, A. M. et al. Influence of calcination parameters on the TiO<sub>2</sub> photocatalytic properties. **Materials Chemistry and Physics**, v. 125, n. 1-2, p. 20-25, 2011.

MARINESCU, Cornelia et al. DSC investigation of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> powder. **Journal of thermal analysis and calorimetry**, v. 103, n. 1, p. 49-57, 2011.

MARTELLI, Marlice Cruz et al. **Transformações térmicas e propriedades cerâmicas de resíduos de caulins das regiões do rio Capim e do rio Jari–Brasil.** 2006.

MATTHEWS, Alan. The crystallization of anatase and rutile from amorphous titanium dioxide under hydrothermal conditions. **American mineralogist**, v. 61, n. 5-6, p. 419-424, 1976.

MAZZARINO, Italo; PICCININI, Paola. **Photocatalytic oxidation of organic acids in aqueous media by a supported catalyst.** Chemical engineering science, v. 54, n. 15-16, p. 3107-3111, 1999.

MELECCHI, Maria Ines Soares. **Caracterização química de extratos de Hibiscustiliaceus: estudo comparativo de métodos de extração.** 2005.

MENG, Yingying et al. Application of Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy in determination of microalgal compositions. **Bioresource technology**, v. 151, p. 347-354, 2014.

MILOSEVIC, Irena et al. Synergistic effect of fluorinated and N doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles leading to different microstructure and enhanced photocatalytic bacterial inactivation. **Nanomaterials**, v. 7, n. 11, p. 391, 2017.

MIYAUCHI, Tomohiko et al. **The enhanced characteristics of osteoblast adhesion to photofunctionalized nanoscale TiO<sub>2</sub> layers on biomaterials surfaces.** *Biomaterials*, v. 31, n. 14, p. 3827-3839, 2010.

MOLNÁR, Éva; RIPPEL-PETHŐ, Dóra; BOCSI, Róbert. Solid-liquid extraction of chlorophyll from microalgae from photoautotroph open-air cultivation. **Hungarian Journal of Industry and Chemistry**, v. 41, n. 2, p. 119-122, 2013.

NAKATA, Kazuya; FUJISHIMA, Akira. **TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Design and applications.** *Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 13, n. 3, p. 169-189, 2012.

NAN, Hui et al. **Studies on the optical and photoelectric properties of anthocyanin and chlorophyll as natural co-sensitizers in dye sensitized solar cell.** *Optical Materials*, v. 73, p. 172-178, 2017.

NOGUEIRA, Raquel FernandesPupo et al. **Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton.** Química Nova, p. 400-408, 2007.

OTURAN, Mehmet A.; AARON, Jean-Jacques. **Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications.** A review. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, v. 44, n. 23, p. 2577-2641, 2014.

PELAEZ, Miguel 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.

POTTIER, Agnes et al. Size tailoring of TiO<sub>2</sub> anatase nanoparticles in aqueous medium and synthesis of nanocomposites. Characterization by Raman spectroscopy. **Journal of Materials Chemistry**, v. 13, n. 4, p. 877-882, 2003.

PRASAIN, Jeevan K.; BARNES, Stephen. Novel Diarylheptanoids and metabolism and bioavailability of curcumin. In: **Studies in natural products chemistry.** Elsevier, 2016. p. 201-214.

PRIYADARSINI, Kavirayani. The chemistry of curcumin: from extraction to therapeutic agent. **Molecules**, v. 19, n. 12, p. 20091-20112, 2014.

RAB, N. et al. Preparation of TiO<sub>2</sub> nanoparticles by hydrolysis of TiCl<sub>4</sub> using water and glycerol solvent system. In: **Journal of Physics: Conference Series.** IOP Publishing, 2018. p. 012065.

RATHOD, P. B.; NEMADE, K. R.; WAGHULE, S. A. **Study of Structure and Optical for Chemically Synthesized Titanium Dioxide Nanoparticles.** 2015.

SAFI, Carl et al. Morphology, composition, production, processing and applications of *Chlorella vulgaris*: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 35, p. 265-278, 2014.

SAFIE, Nur Ezyanie et al. Preliminary study of natural pigments photochemical properties of *Curcuma longa* L. and *Lawsonia inermis* L. as TiO<sub>2</sub> photoelectrode sensitizer. **Malaysian Journal of Analytical Sciences**, v. 19, n. 6, p. 1243-1249, 2015.

SATYANARAYANA, A.; PRABHAKARA RAO, P. G.; RAO, D. G. **Chemistry, processing and toxicology of annatto (Bixaorellana L.)**. Journal of Food Science and Technology, v. 40, n. 2, p. 131-141, 2003.

SCIENCE DIRECT. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/>>. Acesso em: 20 jan. 2020.

SCOTTER, Michael J. **Characterisation of the coloured thermal degradation products of bixin from annatto and a revised mechanism for their formation**. Food Chemistry, v. 53, n. 2, p. 177-185, 1995.

SHAJUDHEEN, VP Muhamed et al. **A simple chemical precipitation method of titanium dioxide nanoparticles using polyvinyl pyrrolidone as a capping agent and their characterization**. Int. Sci. Index Chem. Mol. Eng, v. 10, n. 5, 2016.

SHARMA, Mahima et al. TiO<sub>2</sub>-GO nanocomposite for photocatalysis and environmental applications: A green synthesis approach. **Vacuum**, v. 156, p. 434-439, 2018.

SILVA, Vinicius Costa et al. Avaliação do método de obtenção de scaffolds quitosana/curcumina sobre a estrutura, morfologia e propriedades térmicas. **Revista Matéria**, v. 21, n. 3, p. 560-568.

SILVA, William Leonardo da. **Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica de catalisadores nanoestruturados de TiO<sub>2</sub> dopados com metais**. 2012.

SINGH, Ashwinder; AVUPATI, Vasudeva Rao. Development and Validation of UV-Spectrophotometric method for the Estimation of Curcumin in Standardised Polyherbal Formulations. **Journal of Young Pharmacists**, v. 9, n. 4, p. 491, 2017.

SOFYAN, N. et al. Visible light absorption and photosensitizing characteristics of natural yellow 3 extracted from Curcuma Longa L. for dye-sensitized solar cell. In: **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**. IOP Publishing, 2018. p. 012073.

STREIT, Nivia Maria et al. The chlorophylls. **Ciência Rural**, v. 35, n. 3, p. 748-755, 2005.

SUN, Jing; GAO, Lian. pH effect on titania-phase transformation of precipitates from titanium tetrachloride solutions. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 85, n. 9, p. 2382-2384, 2002.

SUTTIPONPARNIT, Komkrit et al. Role of surface area, primary particle size, and crystal phase on titanium dioxide nanoparticle dispersion properties. **Nanoscale Res Lett**, v. 6, n. 1, p. 27, 2011.

TAN, Huaqiao et al. **A facile and versatile method for preparation of colored TiO<sub>2</sub> with enhanced solar-driven photocatalytic activity**. *Nanoscale*, v. 6, n. 17, p. 10216-10223, 2014.

TCHOBANOGLIOUS, George; BURTON, Franklin L.; STENSEL, H. David. **Wastewater engineering treatment and reuse**. Boston, US: McGraw-Hill HigherEducation, 2003.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. de F. **Processos oxidativos avançados: conceitos teóricos**. *Cadernotemático*, v. 3, p. 83, 2004.

TRIPATHI, Anand Kumar et al. **Synthesis based structural and optical behavior of anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles**. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 23, p. 136-143, 2014.

VAN DRIEL, B. A. et al. **A quick assessment of the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> pigments—From lab to conservation studio!**. *Microchemical Journal*, v. 126, p. 162-171, 2016.

VAN NONG, Hoang et al. Fabrication and vibration characterization of curcumin extracted from turmeric (*Curcuma longa*) rhizomes of the northern Vietnam. **Springerplus**, v. 5, n. 1, p. 1147, 2016.

VIJAYALAKSHMI, R.; RAJENDRAN, V. **Synthesis and characterization of nano-TiO<sub>2</sub> via different methods**. *Archives of Applied Science Research*, v. 4, n. 2, p. 1183-1190, 2012.

VISWANATHAN, B. Photocatalytic Degradation of Dyes: An Overview. **Current Catalysis**, v. 7, n. 2, p. 99-121, 2018.

WAGNER JR, J. R.; MOUNT III, E. M.; GILES JR, H. F. **25-Design of Experiments**. Extrusion. 2014.

WETCHAKUN, N.; PHANICHPHANT, S. Effect of temperature on the degree of anatase–rutile transformation in titanium dioxide nanoparticles synthesized by the modified sol–gel method. **Current Applied Physics**, v. 8, n. 3-4, p. 343-346, 2008.

YAHIAOUI, I.; AISSANI-BENISSAD, F. Experimental design for copper cementation process in fixed bed reactor using two-level factorial design. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 3, n. 3, p. 187-190, 2010.

ZANONI, Maria VB; YAMANAKA, Hideko. **Corantes: Caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento**. Ed. Cultura Acadêmica, 2016.

ZHANG, Qinghong; GAO, Lian; XIE, Huaqing. Analysis of the structure of titanium tetrachloride derived precipitates. **Materials Science and Engineering: A**, v. 343, n. 1-2, p. 22-27, 2003.

ZIOLLI, Roberta Lourenço et al. **Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO<sub>2</sub>**. *Química Nova*, v. 21, n. 3, p. 319-325, 1998.

ZYOUD, Ahed; HILAL, Hikmat. Curcumin-sensitized anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles for photodegradation of methyl orange with solar radiation. In: **2013 1st International Conference & Exhibition on the Applications of Information Technology to Renewable Energy Processes and Systems**. IEEE, 2013. p. 31-36.