



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Síntese, caracterização e aplicação de fotocatalisadores derivados
de dióxido de titânio e óxido de ferro III para degradação do 2,4 –
Diclorofenol[®]

DHENIFFER SANDRA DE OLIVEIRA BUFFON

Toledo – PR, 2023



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Síntese, caracterização e aplicação de fotocatalisadores derivados de dióxido de titânio e óxido de ferro III para a degradação do 2,4 –

Diclorofenol[®]

DHENIFFER SANDRA DE OLIVEIRA BUFFON

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Unioeste/Campus Toledo, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Química.

Orientador(a): Reinaldo Aparecido Bariccatti
Co-orientador(a): Ricardo Schneider

Toledo – PR, 2023

SUMÁRIO

1- INTRODUÇÃO	11
2- OBJETIVOS	12
2.1- Objetivo Geral	12
2.2- Objetivos Específicos	12
3- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
3.1- Agrotóxicos	13
3.1.1- Ácido 2,4 – diclorofenoxiacético e 2,4 – Diclorofenol	13
3.2- Métodos de degradação de agrotóxicos	16
3.2.1- Processos oxidativos avançados	16
3.2.2- Fotocatálise Heterogênea	17
3.2.2.1- Catalisadores de Dióxido de titânio	18
3.2.2.2- Catalisadores de ferro	21
4- MATERIAL E MÉTODOS	26
4.2- Síntese dióxido de titânio preto	26
4.3- Síntese Óxido de ferro III	26
4.4- Métodos de análise e equipamentos	26
4.5- Cinética de adsorção	28
4.6- Fotodegradação	28
5- RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
5.1- Síntese e caracterização do óxido de ferro III e dióxido de titânio preto	31
5.1.1- Difração de raio-X	32
5.1.2- Análise de espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)	34
5.1.3- Análise por microscopia eletrônica de varredura - MEV	37

5.1.4- Análise de calorimetria diferencial de varredura – DSC	38
5.2- Testes de degradação	41
5.2.1- Cinética de adsorção	41
5.2.3- Degradação do 2,4 – diclorofenol com TiO ₂	45
5.2.4-Degradação do 2,4 – diclorofenol com TiO ₂ -Black	47
5.2.5- Cinética geral e ordem de reação	50
6-CONSIDERAÇÕES FINAIS	53
7-REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	54

Lista de Equações

Equação 3.1: $\text{HO}\cdot + \text{RH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{R}\cdot$	16
Equação 3.2: $\text{HO}\cdot + \text{RX} \rightarrow \text{HO}^- + \text{XR}^+$	16
Equação 3.3: $\text{HO}\cdot + \text{X}_2\text{C} = \text{CX}_2 \rightarrow \text{X}_2\text{C}(\text{OH}) - \text{C}\cdot\text{X}_2$	16
Equação 3.4: $\lambda g = E_g/hc$	18
Equação 3.5: $\text{TiO}_2 \xrightarrow{h\nu} h_{BV}^+ + e_{BC}^-$	19
Equação 3.6: $\text{H}_2\text{O} + h_{BV}^+ \rightarrow \text{OH}^- + \text{H}^+$	19
Equação 3.7: $\text{OH}^- + h_{BV}^+ \rightarrow \cdot\text{OH}$	19
Equação 3.8: $\text{RH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{R}\cdot$	20
Equação 3.9: $\text{R}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{ROO}\cdot$	20
Equação 3.10: $\text{ROO}\cdot + n(\cdot\text{OH} / \text{O}_2) \rightarrow x\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	20
Equação 3.11: $n\lambda = 2d \sin\theta$	24
Equação 5.1: $\text{NaBH}_4 + 8 \text{OH}^- \rightarrow \text{NaBO}_2 + 8 e^- + 6 \text{H}_2\text{O}$	34
Equação 5.2: $\text{Ti}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Ti}^{3+}$	34
Equação 5.3: $\text{BH}_4^- + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BO}_2^- + 4 \text{H}_2$	34

Lista de Tabela

Tabela 3.1: Valor máximo permitido para a concentração dos agrotóxicos listados pela Resolução do Conama nº357/05	15
Tabela 3.2: Sistemas mais utilizados dos Processos Oxidativos Avançados	16
Tabela 5.1: Valores de dados pela reação de ordem 1	52

Lista de Figuras

Figura 3.1: Agrotóxicos encontrados em análises de água no Paraná em 2018-2019.....	14
Figura 3.2: Principal produto de degradação do ácido 2,4 - diclorofenoxiacético	15
Figura 3.3: Estrutura de átomos do 2,4 – diclorofenol®.....	15
Figura 3.4: Adição eletrofílica em clorofenóis	17
Figura 3.5: Tipos de estruturas de bandas de energia.....	17
Figura 3.6: Esquema de um fotocatalisador baseado em semicondutor	18
Figura 3.7: Formas estruturais do dióxido de titânio	18
Figura 3.8: Dióxido de titânio preto e branco segundo a literatura.....	20
Figura 3.9: Diferença de band gap do TiO ₂ e TiO ₂ - black	20
Figura 3.10: Geometria estrutural do Fe ₂ O ₃	22
Figura 3.11: Estrutura cristalina da hematita	23
Figura 4.1 - Difratômetro de Raios-X D2 Phaser Bruker.....	27
Figura 4.2 – (FTIR) Frontier Perkin Elmer.....	27
Figura 4.3 - DSC-60 Shimadzu	27
Figura 4.4 - Microscópio ZEISS EVO MA10	28
Figura 4.5 - Espectrofotômetro UV-Vis Shimadzu-1800	28
Figura 4.6: Esquema representativo do fotoreator. a) Caixa em MDF com interior escuro; b) lâmpada com emissão UV-A e UV-B, Osram Ultra-Vitalux 300w; c) Copo metálico para recirculação de ar frio; d) bequer com a solução de agrotóxico; e) mangueiras com circulação; f) banho termostático	29
Figura 5.1: Fotografia do óxido de ferro III sintetizado.....	31
Figura 5.2: Dióxido de titânio preto	31
Figura 5.3: Difratogramas, a) difratograma da amostra sintetizada de Fe ₂ O ₃ , b) difratograma de referência da hematita	32
Figura 5.4: Difratogramas, a) difratograma da amostra de TiO ₂ , b) difratograma da amostra sintetizada de TiO ₂ -Black e c) difratograma referência da fase rutilo.....	33

Figura 5.5: Espectro de FT-IR do óxido de ferro III (Fe ₂ O ₃).....	34
Figura 5.6: Espectro de FT-IR do a) dióxido de titânio e b) dióxido de titânio preto.....	36
Figura 5.7: Espectro de FT-IR da fase rutilo	36
Figura 5.8: Micrografia de MEV de Fe ₂ O ₃ com aumento de 20 mil (A) vezes e 5 mil (B) vezes	37
Figura 5.9: Micrografia de MEV de TiO ₂ DEGUSSA P25 com aumento de 10 mil (A) vezes e 5 mil vezes (B)	38
Figura 5.10: Micrografia de MEV de TiO ₂ -black com aumento de 25 mil vezes (A) e 5 mil vezes (B).....	38
Figura 5.11: DSC do Fe ₂ O ₃	39
Figura 5.12: DSC do TiO ₂	40
Figura 5.13: DSC do TiO ₂ -black.....	40
Figura 5.14: Espectro de absorção molecular do 2,4 – DF nos experimentos de adsorção sobre óxido de ferro III. (concentração= 2,2x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ , temperatura= 25°C)	41
Figura 5.15: Espectro de absorção molecular do 2,4 – DF nos experimentos de adsorção sobre dióxido de titânio preto. (concentração= 2,2x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ , temperatura= 25°C)	42
Figura 5.16: Espectro de absorção molecular do 2,4 – DF nos experimentos de adsorção sobre dióxido de titânio. (concentração= 2,2x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ , temperatura= 25°C)	42
Figura 5.17: Espectro de absorção molecular do 2,4 – DF nos ensaios de fotodegradação usando óxido de ferro III em diferentes pH. (concentração= 2,2x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ , a) neutro, b) básico e c) ácido).....	43
Figura 5.18: Espectro de absorção UV-Vis do Óxido de ferro III	45
Figura 5.19: Espectro de absorção molecular do 2,4 – DF nos ensaios de fotodegradação usando dióxido de titânio comercial. (concentração= 2,2x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ , meio neutro).....	46
Figura 5.20: Espectro de absorção molecular do 2,4 – DF nos ensaios de fotodegradação usando DEGUSSA P25. (concentração= 2,2x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ , meio neutro).....	47

Figura 5.21: Espectro de absorção molecular do 2,4 – DF nos ensaios de fotodegradação usando dióxido de titânio preto em diferentes pH. (concentração= $2,2 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ , a) neutro, b) básico e c) ácido).....	47
Figura 5.22: Espectro de absorção molecular do dióxido de titânio em diferentes formas estruturais	50
Figura 5.23: Espectro de absorção molecular do 2,4 – DF nos ensaios de fotodegradação usando óxido de ferro III em meio ácido. (concentração= $2,2 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹)	51
Figura 5.24: Modelo de ordem 1 do óxido de ferro III em meio ácido	51
Figura 5.25: Modelo de ordem 1 para o dióxido de titânio preto em meio básico	52

Síntese, caracterização e aplicação de fotocatalisadores derivados de dióxido de titânio e óxido de ferro III para a degradação do 2,4 – Diclorofenol®

Dheniffer Sandra de Oliveira Buffon

RESUMO

A contaminação do nosso planeta, com poluentes ambientais gerados pelo uso excessivo de agrotóxicos tem crescido ano após ano. O 2,4 – diclorofenol® (2,4 – DF) é o principal subproduto de degradação do ácido 2,4 – diclorofenoxiacético (2,4 – D), um herbicida classificado como extremamente tóxico, prejudicial à saúde humana e com difícil degradação, que atualmente está no 2º lugar de agrotóxicos mais utilizados no Brasil, com mais de 6 toneladas de vendas por ano. Com esse uso extremamente elevado, métodos convencionais de degradação não são capazes de mineralizar completamente o poluente do meio ambiente. Como proposta de metodologia para mitigar os efeitos desta contaminação, este trabalho teve o objetivo de sintetizar fotocatalisadores baseados em óxido de ferro III e dióxido de titânio preto, com o intuito de utilizá-los em fotodegradações heterogêneas. Os compostos sintetizados foram caracterizados usando calorimetria diferencial exploratória (DSC), difração de raio-X (DRX), infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foram feitos testes de degradação e cinética do agrotóxico 2,4 – DF em concentração de $2,2 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, com os três fotocatalisadores, sendo óxido de ferro III (Fe₂O₃), dióxido de titânio (TiO₂) e dióxido de titânio preto (TiO₂-Black), em meios básico, ácido e neutro. Verificou-se que as três partículas tiveram efeito fotocatalítico e a completa mineralização do poluente em 4 horas, obtendo um catalisador barato, de fácil síntese e efetivo. Logo, entre os fotocatalisadores estudados, a partícula de óxido de ferro em pH básico obteve a constante de velocidade mais rápida na degradação, com valor de 0,02859 min.⁻¹ em um intervalo de tempo de 60 minutos.

Palavras chaves: processos oxidativos avançados; dióxido de titânio preto; fotodegradação heterogênea; óxido de ferro III.

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND APPLICATION OF PHOTOCATALYSTS DERIVED FROM TITANIUM DIOXIDE AND IRON OXIDE III FOR DEGRADATION OF 2,4 – DICHLOROPHENOL

Dheniffer Sandra de Oliveira Buffon

ABSTRACT

The contamination of our planet, with environmental pollutants generated by the excessive use of pesticides has grown year after year. The 2,4 – dichlorophenol® (2,4 – DF) is the main degradation by-product of 2,4 – dichlorophenoxyacetic acid (2,4 – D), a herbicide classified as extremely toxic, harmful to human health and with difficult degradation, which is currently in the 2nd place of most used pesticides in Brazil, with more than 6 tons of sales per year. With this extremely high use, conventional degradation methods are not able to fully mineralize the pollutant from the environment. As a proposed methodology to mitigate the effects of this contamination, this work aimed to synthesize photocatalysts based on iron III oxide and black titanium dioxide, with the aim of using them in heterogeneous photodegradations. The synthesized compounds were characterized using differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM). Degradation and kinetics tests of the pesticide 2,4 – DF were performed at a concentration of 2.2×10^{-4} mol L⁻¹, with the three photocatalysts, iron oxide III, titanium dioxide and titanium dioxide black, in basic, acidic and neutral media. It was verified that the three particles had a photocatalytic effect and the complete mineralization of the pollutant in 4 hours, obtaining a cheap catalyst, of easy synthesis and effect. Therefore, among the photocatalysts studied, the iron oxide particle at basic pH obtained a faster degradation rate constant, with a value of 0.02859 min^{-1} over a 60 minute timeframe.

Keywords: advanced oxidative processes; black titanium dioxide; heterogeneous photobleaching; iron III oxide.

1- INTRODUÇÃO

Atualmente, o aumento da população contribui para o excesso de poluentes, desgastando o meio ambiente. Como exemplo, para que um alimento seja gerado de forma rápida e com aspecto saudável, a humanidade se sujeita a meios efetivos e com baixo custo, como os agrotóxicos, corantes, conservantes entre outros. Contudo, estes processos geram resíduos industriais e agrícolas que se depositam em sistemas naturais, contaminando a flora e fauna [1].

Existem diversas formas de tratamento de contaminantes ambientais, entre eles o uso de fotocatalisadores com alto potencial de degradação. A fotocatalise heterogênea é conhecida desde o ano de 1970 e consegue tratar eficientemente poluentes contendo pequenas concentrações de compostos organoclorados, pesticidas orgânicos nitrogenados, hidrocarbonetos aromáticos, ácidos carboxílicos entre outros [1,2]

Os fotocatalisadores mais utilizados atualmente em fotocatalise são: dióxido de titânio (TiO_2), óxido de ferro (Fe_2O_3), óxido de zinco (ZnO) e sulfeto de cádmio (CdS). Todos são metais semicondutores que geram um radical oxidativo quando estão expostos a uma fonte de energia luminosa de comprimento de onda adequado [1].

Neste processo, ocorrem reações fotoquímicas nas superfícies de óxidos de metais semicondutores, eles possuem uma diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução. Entre as bandas, há intervalos de energia nos quais não há estados eletrônicos “permitidos”, sendo que cada um destes intervalos é chamado de banda de energia proibida ou gap. A teoria ocorre na absorção de um fóton com energia superior ao band gap, proveniente de um comprimento de onda específico, resultando uma excitação de elétrons para a banda de condução, com isso, gerando oxidantes poderosos resultantes dessas lacunas geradas na banda de valência. Os elétrons gerados pela banda de condução para “tampar” os “buracos”, são redutores hábeis, desta maneira o par elétron/buraco formam um centro redox que iniciam reações fotocatalíticas [2].

Para reduzir os efeitos destes poluentes propõe-se a síntese de novos materiais com propriedades fotocatalíticas, devido sua facilidade de síntese, baixo custo, não toxicidade para o meio ambiente e seu alto poder de degradação. Para isto, fotocatalisadores a base de TiO_2 e Fe_2O_3 dopados com diferentes óxidos metálicos, ou alterações estruturais, tem boas chances de melhorar a eficiência dos processos oxidativos avançados e contribuir de forma efetiva para a remediação ambiental. Contudo, o TiO_2 não tem uma boa absorção na faixa do visível, assim recombinações com outros semicondutores que absorvem na região do visível como o óxido de ferro e modificações em sua estrutura são necessárias para ter maior faixa de absorção de luz. [2-5]

Logo, o trabalho terá o conceito de sintetizar diferentes fotocatalisadores, como o dióxido de titânio preto (TiO_2 -black) e óxido de ferro III com intuito de degradar o poluente extremamente tóxico, 2,4 – diclorofenol®, baseado no princípio da fotocatalise heterogênea sendo uma técnica ambientalmente favorável.

2- OBJETIVOS

2.1- Objetivo Geral

Avaliar a funcionalidade de degradação do 2,4 – diclorofenol® por meio de processos oxidativos avançados, utilizando fotocatalisadores sintetizados baseados em dióxido de titânio (TiO_2), óxido de ferro III (Fe_2O_3) e dióxido de titânio preto (TiO_2 – Black).

2.2- Objetivos Específicos

- Realizar a síntese dos fotocatalisadores, óxido de ferro III (Fe_2O_3) e o dióxido de titânio preto (TiO_2 – Black);
- Caracterizar as partículas sintetizadas por meio das técnicas de: Difração de raio-X, Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), Espectrofotometria na região do UV-visível, Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Calorimetria diferencial de varredura (DSC);
- Avaliar a capacidade fotocatalítica das partículas sintetizadas em diferentes pH's, na degradação do 2,4 – diclorofenol®, por meio de fotocatalise heterogênea;
- Avaliar a cinética e a viabilidade do processo na degradação do poluente.

3- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1- Agrotóxicos

As substâncias usadas para conter pragas são chamadas de defensivos agrícolas ou agrotóxicos, entrando na classe dos pesticidas. A norma regulamentadora nº31 diz mostra o significado de agrotóxico, como:

Agrotóxicos: produtos químicos com propriedades tóxicas utilizados na agricultura para controlar pragas, doenças ou plantas daninhas que causam danos às plantações. Afins são produtos com características ou funções semelhantes aos agrotóxicos [6].

O Brasil está entre os cinco países que mais consome agrotóxicos no mundo, isso tudo começou no ano de 1970, quando as políticas governamentais incentivavam e financiavam os produtores rurais a comprarem agrotóxicos e fertilizantes, naquela época e até hoje não se sabe quais malefícios cada produto pode conter, ainda poucos estudos são desenvolvidos nessa área. Alguns agrotóxicos já foram proibidos mundialmente, contudo ainda restam vestígios em solo [7].

Como tudo no planeta tem sua função, o solo também possui funções próprias de defesa, tendo um mecanismo natural que fotodegrada as toxinas usando a luz solar, entretanto, com o descontrolado aumento de efluentes que contaminam o solo essa propriedade natural não tem capacidade de total degradação [7].

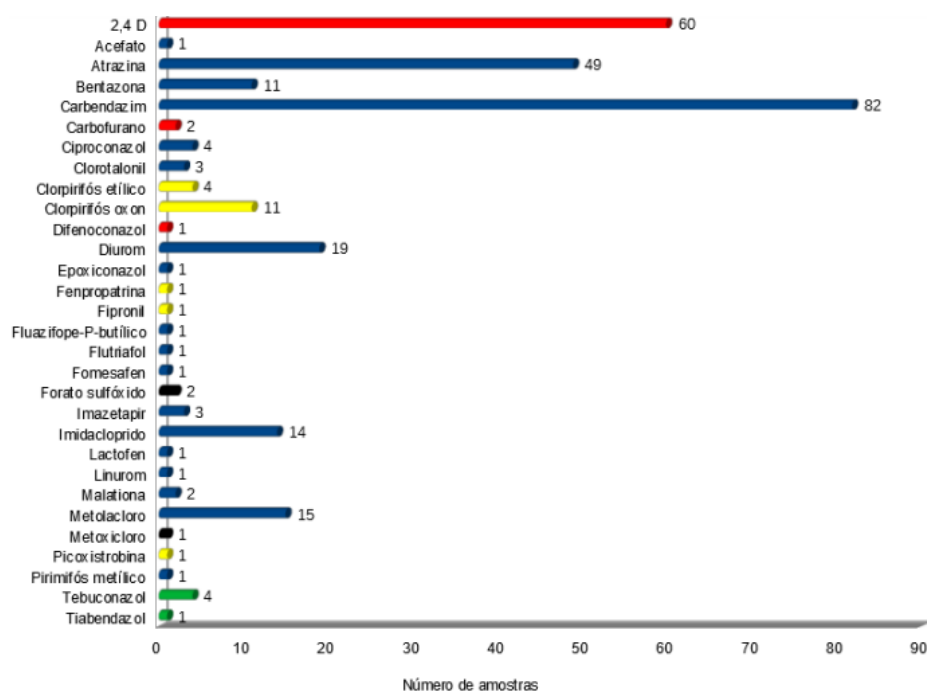
Existem vários métodos atuais de degradação de agrotóxicos, como a fotólise, hidrólise, volatilização, sorção, biodegradação, oxidação, escoamento superficial, processos oxidativos avançados entre outros [8].

3.1.1- Ácido 2,4 – diclorofenoxiacético e 2,4 – Diclorofenol

Situado em 2º lugar no ranking de agrotóxicos mais vendidos no Brasil, chegando com a venda de 6,562 toneladas no Brasil no ano de 2019, o ácido 2,4 – diclorofenoxiacético, é herbicida com maior utilização em soja, milho, arroz e trigo. Quimicamente falando, possui massa molar de $224,01 \text{ g mol}^{-1}$, podendo ser encontrado puro na forma de pó, flocos e material cristalino, é branco e contém odores fenólicos, solúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos. A principal função do 2,4-D é estimular o crescimento da planta de interesse, rejuvenescer as células velhas, estimular as células novas e a morte das plantas daninhas, sendo um herbicida de sistema sistêmico e seletivo sendo transportado pela planta, acumulando-se nos tecidos das raízes. O 2,4-D é classificado pela Anvisa como categoria 1, uma de contaminantes extremamente tóxicos, um composto não biodegradável que requer difíceis alternativas para a oxidação [9,10].

No Paraná, segundo o plano estadual de vigilância e atenção à saúde de populações expostas aos agrotóxicos (PEVASPEA – 2020-2023), no ano de 2019 foram consumidas 95,286 toneladas de agrotóxicos, sendo Toledo uma das 10 cidades que mais consomem, com 1.241,7 toneladas. Nas análises de água de 2018-2019 no Paraná, foram encontrados vários agrotóxicos, conforme (FIG. 3.1). Dentre os agrotóxicos mais utilizados estão o glifosato, atrazina, paraquate, carbedazim, 2,4-D entre outros. [11]

Figura 3.1: Agrotóxicos encontrados em análises de água no Paraná em 2018-2019



FONTE: PEVASPEA, 2020-2023 [11].

Contudo existe uma larga diferença entre os limites fixados para o Brasil e para a União Europeia sobre os agrotóxicos, em especial o herbicida 2,4 – D, que seu valor máximo estabelecido segundo a resolução Conama nº 357, é de $30\mu\text{g L}^{-1}$, sendo 30 vezes maior que da União Europeia que é de $0,1\mu\text{g L}^{-1}$, com grande risco a saúde humana pelo consumo do 2,4-D abusivamente pela água e alimentos [11].

O 2,4 – D já foi usado como agente desfolhante ou “agente laranja” na Guerra do Vietnã, quando misturado com o 2,4,5- T, cujo objetivo em usar o composto era acabar com as plantações e matas aos arredores das bases militares americanas, para que pudessem ter melhor visão e segurança, porém a mistura desses dois compostos forma o chamado 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina (TCDD), um composto que causa câncer, má formação fetal, danos hormonais, danos nos nervos, entre outros problemas [12].

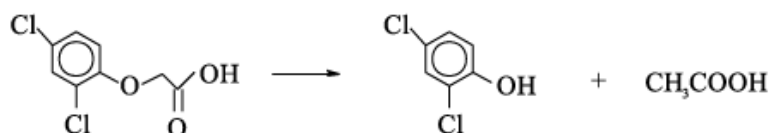
Segundo Machado (2004), os principais sintomas observados em seres humanos em relação ao uso do 2,4-D puro, é:

- Efeitos agudos: vômitos, diarreias, perda da visão, memória e concentração, severa dermatite, neurotoxicidade e tóxico para os rins e fígado, irritante gastrointestinal e causa a morte por fibrilação ventricular.
- Efeitos crônicos: altamente tóxico, se acumula no tecido adiposo, pode inibir a função imunológica do timo, pode causar efeitos mutagênicos em microrganismos, células humanas e animais, considerado como alterador do sistema endócrino e reprodutor, diminui o número de espermatozoides e sua mobilidade.

Além disso, dentre os herbicidas, o 2,4 – D tem sido associado ao aumento dos índices de câncer do tipo linfoma de não-Hodgkin entre os agricultores que o aplicam, sendo assim, novas técnicas de tratamento de poluentes que tem maiores capacidades de degradação precisam ser desenvolvidas [12].

O composto químico 2,4 – diclorofenol® (2,4-DF) é o principal subproduto formado pela degradação do ácido 2,4- diclorofenoxiacético (2,4-D) FIG 3.2, além da clorohidroquinona. Classificado pelo Conama como classe 1, e a sua máxima concentração admissível em corpos d’água de classe 1, é de $0,3\mu\text{g L}^{-1}$, listado pelos parâmetros do Conama 357/05, (TAB. 3.1) [13,10].

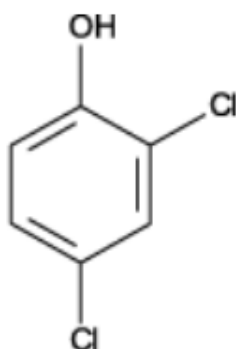
Figura 3.2: Principal produto de degradação do ácido 2,4 - diclorofenoxiacético



FONTE: JUNIOR, et. al., 2003 [9].

O poluente 2,4 – DF possui em sua estrutura átomos de cloro ligados a um grupamento fenol, (FIG. 3.3). Sua molécula apresenta difícil biodegradação, pois possuem uma cinética lenta e incompleta e os produtos formados são muito tóxicos ao meio ambiente e ao ser humano [13, 10].

Figura 3.3: Estrutura de átomos do 2,4 – diclorofenol®



Fonte: SILVA, 2021 [10].

Tabela 3.1: Valor máximo permitido para a concentração dos agrotóxicos listados pela Resolução do Conama n°357/05

Agrotóxico	Valor Máximo ($\mu\text{g L}^{-1}$)	
	Classe 1 e 2	Classe 3
Alaclor	20	-
Atrazina	2	2
Carbaril	0,02	70
DDT	0,002	1
2,4 – diclorofenol®	0,3	-
Glifosato	65	280

FONTE: ARAÚJO, et. al., 2021 [30].

De acordo com Silva (2021), o 2,4 – DF absorve radiação na faixa do ultravioleta (UV) no comprimento de onda em 235 nm, próximo ao comprimento de onda do 2,4 – D, de 280 nm, assim medidas de fotodegradação usando fotocatalisadores nessa faixa de comprimento são viáveis na sua degradação e mineralização [9].

3.2- Métodos de degradação de agrotóxicos

3.2.1- Processos oxidativos avançados

Os métodos convencionais de tratamentos de resíduos como oxidação biológica, suspensão física, decantação etc., são métodos usados pelo seu baixo custo, eficácia e baixo risco, porém, compostos que apresentam alta instabilidade e de difícil degradação, como compostos orgânicos, voláteis, metais pesados, agrotóxicos, é preciso utilizar um método de tratamento mais eficaz. Neste contexto é viável a utilização dos processos oxidativos avançados (POAs), uma vez que aceleram a eliminação dos poluentes transformando-o em moléculas de dióxido de carbono, água, ânions inorgânicos ou substâncias menos tóxicas, que podem ser utilizadas tecnologias mais acessíveis. No entanto vale ressaltar que o produto de degradação necessariamente tem que ser menos tóxico que o reagente inicial [14].

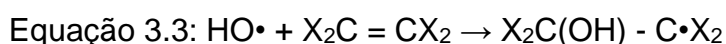
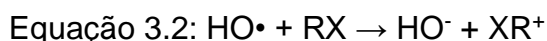
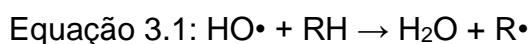
Os processos oxidativos avançados são uma tecnologia bastante utilizada atualmente devido ao seu elevado rendimento em mineralização de efluentes e resíduos. Podendo ser divididos em sistemas que variam entre homogêneos e heterogêneos com ou sem irradiação de energia, TAB. 3.2. A ozonização, processo fenton, foto-fenton, fotocatalise heterogênea, oxidação eletroquímica entre outros são exemplos de POAs, que são divididos em processos heterogêneos e homogêneos. Geralmente são utilizados radicais como hidroxilas ($\bullet\text{OH}$), porém existem outros radicais como o cloro ($\text{Cl}\bullet$), e ânion sulfato ($\text{SO}_4\bullet^-$), sendo eles altamente reativos atuando como os principais oxidantes. O principal radical utilizado é o ($\bullet\text{OH}$) pois apresenta baixa seletividade e alto poder oxidante. A baixa seletividade, faz com que os compostos que contenham o radical hidroxila envolvam uma grande quantidade de compostos que podem ser fotodegradados [14, 15].

Tabela 3.2: Sistemas mais utilizados dos Processos Oxidativos Avançados

Processo	Homogêneo	Heterogêneo
Com irradiação	O_3/UV $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ Foto-Fenton	Fotocatalise Heterogênea ($\text{TiO}_2/\text{O}_2/\text{UV}$)
Sem irradiação	O_3/HO $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ Reativo de Fenton	$\text{O}_3/\text{catalisador}$

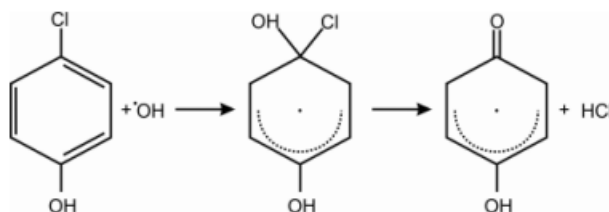
FONTE: AUTOR, 2023.

A oxidação acontece por uma sequência de reações em cadeia entre o radical hidroxila e os compostos orgânicos, podendo ser por adição a dupla ligação ou abstração do átomo de hidrogênio em moléculas orgânicas alifáticas, resultando em radicais orgânicos que reagem com os átomos de oxigênios nas moléculas dando início a uma série de reações em cadeia. Os mecanismos básicos da oxidados pelo radical hidroxila, incluem: abstração de hidrogênios de carbonos alifáticos, adição eletrofílica em duplas ligações ou insaturações em anéis aromáticos, transferências de elétrons e reações radical-radical EQ. 3.1, 3.2 e 3.3 [10].



Na etapa da adição eletrofilica em moléculas de clorofenóis acontece a rápida quebra da ligação cloro-fenol formando ácido clorídrico, (FIG. 3.4).

Figura 3.4: Adição eletrofilica em clorofenóis



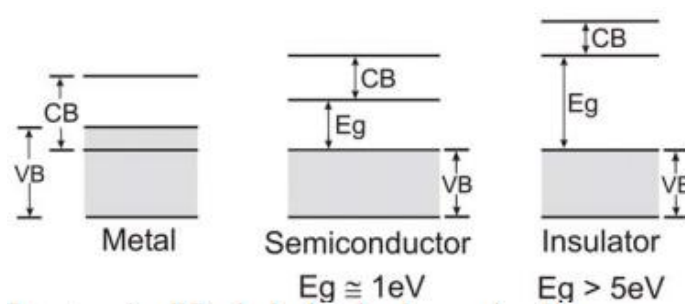
FONTE: BRITO & SILVA, 2012 [29].

3.2.2- Fotocatálise Heterogênea

A fotocatalise heterogênea é um processo que utiliza-se de um metal semiconductor, usualmente um catalisador sólido com duas fases distintas, sob irradiação de luz UV e UV-Vis para produzir radicais livres hidroxil ($\bullet\text{OH}$) que reagem com o poluente degradando-o [15].

Um semiconductor é caracterizado, principalmente por ser um compósito que apresenta uma pequena distância entre a banda de valência para a banda de condução, chamado de “band gap” FIG. 3.5, podendo conduzir eletricidade apenas se há alguns elétrons em sua banda de condução ou lacunas na camada de valência [18].

Figura 3.5: Tipos de estruturas de bandas de energia



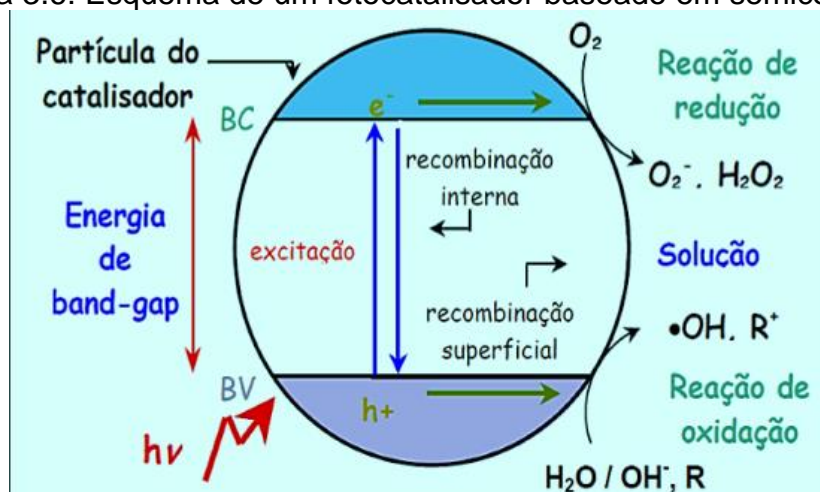
FONTE: FRUETT, S/D [18].

Um semiconductor puro é chamado de intrínseco, quando possui portadores de elétrons livres na camada de condução iguais ao número de lacunas livres na camada de valência. Para que os portadores se tornem livres, as cargas requerem alguma energia de ativação, por exemplo, ativação térmica [15].

A forma de gerar o par lacuna/elétron é via irradiação por luz com comprimento de onda dado pela EQ. 3.4. A absorção de fótons de energia maior que E_g (fotoexcitação) promove elétrons da banda de valência para a banda de condução ($e\text{-BC}$), e para cada elétron promovido, produz-se uma lacuna na banda de valência ($h\text{-BV}$). Como a maioria dos semicondutores é constituída por sólidos nanocristalinos, as cargas do par elétron/lacuna pode migrar para a superfície da partícula e produzir sítios oxidantes e redutores como mostra a (FIG. 3.6) [16, 17].

Equação 3.4: $\lambda g = E_g / hc^1$

Figura 3.6: Esquema de um fotocatalisador baseado em semicondutor



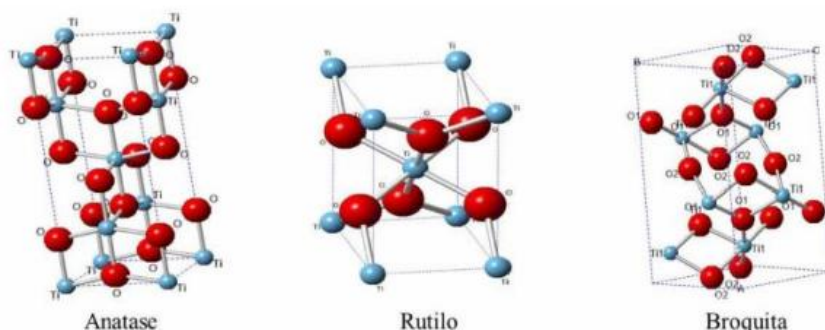
FONTE: MELO, 2019 [14].

Os catalisadores semicondutores aumentam a velocidade de reação de degradação, sendo que compostos como o dióxido de titânio, óxido de ferro, óxido de zinco etc., são normalmente utilizados. A principal vantagem da catálise heterogênea sobre a homogênea é a separação dos componentes catalisadores posteriormente às reações de degradação dando oportunidade para seu reuso [1].

3.2.2.1- Catalisadores de Dióxido de titânio

O dióxido de titânio é um semicondutor extrínseco do tipo N, possuindo 3 formas cristalinas alotrópicas, a brookita (ortorrômbica), anatase (tetragonal mais distendida) e rutilo (tetragonal), cada uma com suas propriedades físicas e químicas distintas, (FIG. 3.7). A brookita e anatase são fases metaestáveis, sendo que a brookita é de difícil síntese. A fase rutilo é a mais estudada em áreas de superfícies. Contudo, atualmente, vem aumentando suas pesquisas na área da fotocatalise utilizando a fase anatase.

Figura 3.7: Formas estruturais do dióxido de titânio



FONTE: BRAGA, 2019 [31].

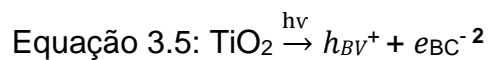
¹ em que, h é a constante de Planck, λ é o comprimento de onda, E_g é a energia proibida e c é a velocidade da luz no vácuo.

As estruturas cristalinas do dióxido de titânio diferem da distorção do seu octaédrico, cada Ti^{4+} está rodeado de átomos de O^{2-} , formando uma geometria octaédrica, a estrutura do rutilo apresenta uma leve distorção ortorrômbica. As distâncias entre as moléculas de titânio e oxigênio na forma anatase são de 1,934 e 1,980 Å contra 1,949 e 1,980 Å na forma rutilo [52].

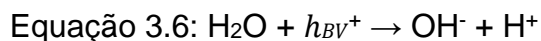
A anatase e a rutilo são as duas fases fotocatalíticas do dióxido de titânio, sendo a anatase de melhor utilidade na área de fotocatalisadores, apresentando band gap em torno de 3,2eV e a rutilo em torno de 3,0eV, pesquisadores sugerem que o rutil não é a melhor fase para estudos fotocatalíticos, devido à alta recombinação dos elétrons/lacunas das bandas de valência e condução e por apresentar baixa adsorção de oxigênio, tendo uma baixa atividade fotocatalítica. Embora a fase rutilo apresente uma energia de condução menor do que a fase anatase, (3,0 eV e 3,2 eV), a mesma também apresenta propriedades fotocatalíticas.

Estudos mostram que a maior atividade fotocatalítica é em misturas de 15% de anatase e 85% de rutilo, o exemplo mais conhecido é do Degussa P25[®] que contém 70% de anatase e 30% de rutilo, os motivos para a mistura oferecer melhor potencial de fotodegradação do que em formas puras ainda não são bem fixas, no entanto uma possível explicação seja porque o P25[®] proporcione uma melhor adesão superficial por moléculas orgânicas [52].

A forma anatase é estudada por ser semicondutor de elevada excelência, tendo pares de elétrons livres, que quando excitados pelos fótons da luz ultravioleta (UV), geram um par elétron-buraco ($e^- + h^+$) conforme mostra a Equação 3.5, que em seguida migram e se separam em cargas para a superfície.

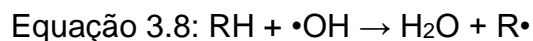


Estas lacunas formam potenciais positivos, capazes de gerar radicais livres $\bullet OH$, sendo que a fase anatase é a mais estudada, pois apresenta valor de band gap de 3,23 eV, diferente da fase rutilo com band gap de 3,02 eV, fazendo com que as recombinações sejam rápidas e eficientes. Existe a recombinação interna na qual o elétron sai da banda de condução e vai para a banda de valência, e a lacuna deixada pelo elétron é ocupada pelo h^+ gerado, ou a recombinação externa, na qual o elétron se desloca para a superfície do semicondutor se envolvendo em reações de oxiredução, com absorção de moléculas de H_2O e OH , conforme ilustrado na (EQ. 3.6 e 3.7) [1, 9, 12].

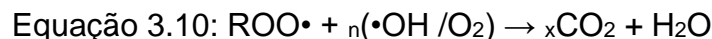


O radical hidroxila gerado se baseia em 3 tipos de mecanismos de degradação, a abstração de próton, adição eletrofílica e a transferência eletrônica, neste caso ocorrerá somente a abstração de próton. O radical hidroxila atacará uma ligação carbono-hidrogênio do poluente orgânico, e o novo radical (R^\bullet) reage com o oxigênio molecular transformando-o em um radical peroxila, como ilustrado nas reações (EQ. 3.8 e 3.9) [1, 9, 12].

² e_{BC}^- : Elétron da banda de condução
 h_{BV}^+ : Lacuna da banda de valência



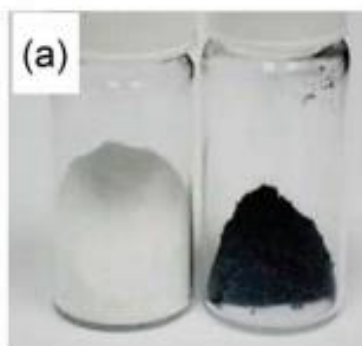
O radical $\text{ROO}\bullet$ pode iniciar uma sequência oxidativa que leva à mineralização e degradação do composto orgânico tratado, de acordo com a reação, (EQ. 3.10).



Geralmente nos POA's de catálise heterogênea é usado dióxido de titânio, que é um material ecológico, não tóxico, estável, relativamente barato e com alto poder de oxidação, porém este catalisador somente absorve na região do ultravioleta (UV) e segundo Araújo et. al. (2018), apresenta alta band gap no valor entre 2,97 e 3,2eV, logo este valor de band gap necessita de alta energia para excitar o fóton, dificultando a sua eficiência. Contudo, essas e outras deficiências podem ser melhoradas com o acoplamento de outros semicondutores ou modificações em sua estrutura. Mudanças químicas, ópticas, morfológicas, estruturais e eletrônicas na síntese do TiO_2 vem sendo estudadas nos últimos anos, fazendo grande diferença para as propriedades fotocatalíticas do material [1, 9, 12 e 13].

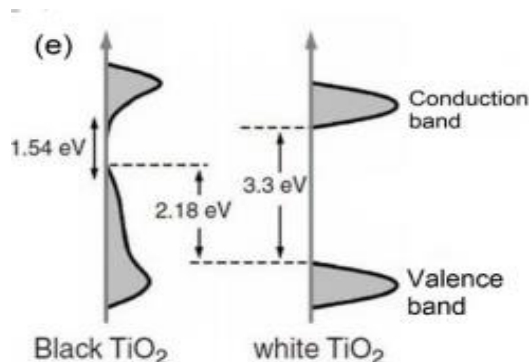
Atualmente o dióxido de titânio preto, TiO_2 – black ou Ti_2O_3 , FIG. 3.8, é um novo material que utiliza-se da redução do titânio, transformando o número de oxidação de 4^+ para 3^+ , e apresenta uma melhor atividade fotocatalítica pois seu band gap é alterado, passando a ser 1,54 eV, segundo a literatura de LIU, *et al.*, (2016) como mostra a (FIG. 3.9).

Figura 3.8: Dióxido de titânio e dióxido de titânio preto



FONTE: LIU, *et al.*, 2016 [19].

Figura 3.9: Diferença de band gap do TiO_2 e TiO_2 - black



AUTOR: LIU, *et al.*, 2016 [19].

A propriedade fotocatalítica melhorada foi atribuída aos íons Ti^{3+} , vacâncias de oxigênio criadas na superfície pela hidrogenação com absorção de luz visível aprimorada, retenção de portadores de carga e separação de carga, maior produção de hidrogênio, defeitos de superfície e centros de recombinação de carga. Segundo Liu *et al.*, (2016) mostra na tabela 3. vários métodos de síntese do dióxido de titânio preto, sua cor e suas propriedades [19 e 20].

Tabela 3.3 – Métodos de síntese do TiO_2 – Black

Table 1. Preparation methods and properties of black TiO_2 nanomaterials

Preparation method	Color	Properties	Ref.
Hydrogenation	Black, blue to gray	Ti^{3+} , oxygen vacancies, valence band shift, core-shell structure, Ti-H and Ti-OH	[87, 99, 103, 104, 135-137]
Chemical reduction (Mg, Al, $NaBH_4$, NaH)	Black, blue, dark grey, brown	Ti^{3+} , oxygen vacancies, valence band shift, core-shell structure, Ti-H and Ti-OH	[77, 106-109, 138, 139]
Chemical oxidation	Black, blue to brown	Ti^{3+} , oxygen vacancies, valence band shift	[113-115]
Electrochemical reduction	Black, blue	Ti^{3+} , oxygen vacancies, valence band shift	[116, 117, 140-142]
Anodization annealing	Black	Ti^{3+} , oxygen vacancies	[118]
Ultrasonication	Various degrees of blackness	Ti^{3+} , oxygen vacancies, valence band shift, amorphous, Ti-H and Ti-OH	[119]
Laser modification	Black, gray	Ti^{3+} , oxygen vacancies, valence band shift, surface disorder, Ti-H and Ti-OH	[120]

FONTE: LIU, *et al.*, 2016 [19].

Segundo Andronic & Enesca, (2020) o dióxido de titânio preto aumentou a absorção por luz visível, e essa propriedade aconteceu pelo fato de aumentar as vacâncias de oxigênio e defeitos de Ti^{3+} . Ele mostra algumas estratégias de como reduzir o titânio como: utilizar o uso de espécies de hidrogênio altamente ativas, como gases H_2 , N_2 , e hidretos metálicos ($NaBH_4$, CaH_2), redução por metais ativos como alumínio, magnésio e zinco, ou moléculas orgânicas como imidazol e ácido ascórbico.

Segundo Chen, *et al.*, (2017) fizeram uma estratégia mais simples e ecológica, combinando luz ultravioleta, recozimento em baixa temperatura á $300^\circ C$ com fluxo de N_2 sob pressão atmosférica. Posteriormente eles investigaram o contaminante Rodamina B, utilizando luz UV-Vis, o trabalho comprovou a melhora fotocatalítica utilizando o TiO_2 – Black, isso devido aos íons H que diminuíram os estados localizados de pares elétrons/buraco de Ti^{3+} ou os elétrons da banda de condução que foram responsáveis pela forte absorção da luz visível.

3.2.2.2- Catalisadores de ferro

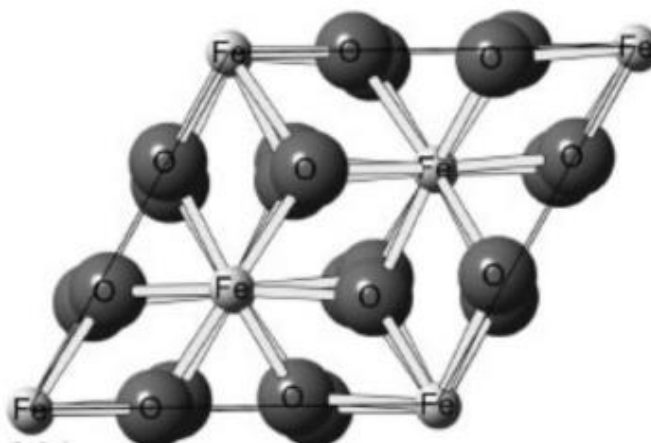
Os óxidos de ferro são ótimos semicondutores fotocatalíticos, pois são amplamente acessíveis, baratos e eficientes, sendo o ferro o metal mais abundante da Terra, apresentam band gap de $2,2eV$ e, assim absorvem luz na região do visível, podendo utilizar a luz solar como fonte de energia [2, 3 e 4].

A classe dos óxidos de ferro, é diferenciada em geral pela sua dureza, densidade, cores, propriedades físicas e magnéticas e solubilidade. Atualmente são

conhecidas 16 fases de óxido de ferro, incluindo hidróxidos, óxidos e óxi-hidróxidos, são eles, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Fe_3O_4 , FeO , cinco polimorfos de FeOOH e quatro de Fe_2O_3 (α - Fe_2O_3 , β - Fe_2O_3 , δ - Fe_2O_3 , ϵ - Fe_2O_3) [28].

A hematita (α - Fe_2O_3), é a principal fase do óxido de ferro, e a mais natural encontrada na natureza, sendo a mais estável e abundante. É um tipo de óxido de ferro semicondutor que possui em sua estrutura os íons Fe^{3+} , não possuindo característica magnética, contudo possui alta capacidade fotocatalítica com band gap pequeno de 2,1 eV, sendo bastante estudada para fotodegradação em meios aquosos. A sua geometria é formada por formas octaédricas contendo em algumas arestas o íon Fe^{3+} , (FIG. 3.10). Além disso é facilmente sintetizada por vários procedimentos químicos. O nome hematita originou-se de hemos, que quer dizer sangue em grego, em referência à cor marrom vermelha. O mineral possui em geral 70% de Fe e 30% de O, densidade em torno de 5,3 g/cm^3 , parâmetros de rede $a = b = 5,0317 \text{ \AA}$, $c = 13,737 \text{ \AA}$ e número de coordenação 6, (FIG. 3.11) [21 e 39].

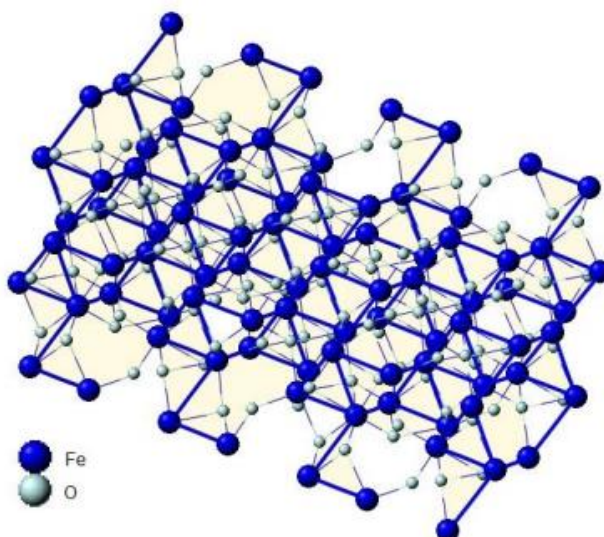
Figura 3.10: Geometria estrutural do Fe_2O_3



FONTE: OLIVEIRA, et. al., 2013 [53].

Esse material tem características semicondutoras devido ao excesso de íons Fe^{3+} , sendo que a banda de valência e de condução são determinadas em relação ao íon, com valor de band gap variando entre 1,9 e 2,3 eV. Por essas características esse material é comumente utilizado nos processos Fenton e foto-Fenton na degradação de poluentes.

Figura 3.11: Estrutura cristalina da hematita



FONTE: HENRIQUES, 2012 [40].

O óxido de ferro se comporta como um material isolante no seu estado fundamental a uma temperatura de 0 K, devido aos seus elétrons que preenchem totalmente a camada de valência deixando a camada de condução vazia. Quando excitado termicamente ou por radiação, os elétrons da banda de valência vão para a banda de condução deixando lacunas, se comportando como um semiconductor intrínseco do tipo n, que não precisa de dopagem devido ao excesso de íons Fe^{+3} . Seu valor de band gap varia de 1,9 e 2,3eV dependendo da sua síntese e cristalização, sendo isso uma das principais características favoráveis do seu uso como um fotocatalisador [27 e 26].

3.2.2.3- Novos materiais para uso como fotocatalisadores

No mundo atual da química de fotocatalise vários pesquisadores estão estudando inéditos fotocatalisadores com novas moléculas, novos compostos, novas combinações etc. O tempo reduzido de degradação é a principal característica que determina se o fotocatalisador é viável ou não, seguido de capacidade de se fotodegradar com a luz solar, fácil acesso, sistema de operação econômico, reutilização, ambientável, solventes verdes, entre outros.

Kamakura *et al.*, (2022) desenvolveram um novo material capaz de degradar CO_2 em HCOO e carbono, utilizando-se a luz solar como fonte de energia. Composto por polímeros de coordenação (CPs) não porosos, o novo material consiste de CPs com ligações chumbo e tiadiazol, denominado de KGF-9 [22].

Krivtsov *et al.* (2019) sintetizaram nanopartículas coloidais de nitreto de carbono polimérico, que atuam como fotocatalisadores altamente eficientes e com fácil reciclabilidade. O fotocatalisador é solúvel em água e seu sistema é quase homogêneo, mas é facilmente recuperado adicionando-se sal na mistura [23].

Rosa (2020) sintetizou o nanocatalisador de nitreto de carbono grafítico para o uso em fotodegradação de azul de metileno, onde avaliou os fatores que influenciam no processo fotocatalítico com embriões da espécie zebrafish. Mostrando que os resultados da fotocatalise na degradação do poluente formou espécies com menor toxicidade aguda que o reagente inicial [24].

3.3- Principais métodos de análises

3.3.1- Difractometria de raio-x (DRX)

A difração de raios-X (DRX) é uma técnica usada para analisar a estrutura cristalina e quantificar qual está presente no composto.

Os elétrons do cristal são incididos por um feixe de raio – X, onde será detectado os fótons difratados em um material que possui átomos arranjados periodicamente no espaço. A técnica obedece a lei de Bragg EQ. 3.11, deve se permitir que ocorra interferência construtiva para determinados espaçamentos interplanares d , para que ocorra a interferência construtiva, e seu posicionamento dos átomos na célula unitária [25].

$$\text{Equação 3.11: } n\lambda = 2d \sin\theta$$

3.3.2- Infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

A espectroscopia do infravermelho baseia-se no fato de que quase todos os compostos que contenham ligações covalentes sejam inorgânicos ou orgânicos, absorvem na região do infravermelho por meio de vibrações de ligações atômicas. Essa região envolve comprimentos de onda maiores do que a região do visível indo de 12.800 a 4000 cm^{-1} referente a parte do infravermelho próximo, de 4000 a 300 cm^{-1} ao infravermelho médio e de 300 a 10 cm^{-1} referente ao infravermelho distante.

As vibrações de dipolo da molécula analisada, resulta em vibrações moleculares de estiramento e deformação, classificadas em simétricas e assimétricas. O resultado das vibrações é um espectro, que serve como uma característica de "impressão digital molecular" que pode ser usada para identificar moléculas orgânicas ou inorgânicas, por meio de seus grupos funcionais, assim identificando a amostra [26 e 27].

3.3.3- Calorimetria diferencial por varredura (DSC)

Calorimetria diferencial de varredura (DSC) é uma das ferramentas analíticas mais frequente usada para investigar as propriedades térmicas de mudança de fase dos materiais. Esta técnica mede as diferenças no fluxo de calor entre a amostra e uma substância de referência termicamente inerte enquanto ambas são submetidas a uma rampa controlada de temperatura.

DSC detecta a capacidade de calorífica, mudança de fase, reações e calorimetria. Exemplos de estes processos são as transições de fase, processos de cristalização, oxidações irreversíveis, desidratações e decomposições [28].

3.3.4- Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O MEV é um instrumento muito utilizado atualmente na área do desenvolvimento de materiais, pois consegue obter dados morfológicos e da superfície do material. Os fatores que colaboram para o uso desta técnica nas diversas áreas, mas principalmente na química de materiais, é a sua alta resolução na faixa de 2 a 5 nm, a elevada profundidade de foco (3D) e a possibilidade de combinar a análise microestrutural com a microanálise química [32, 33].

O princípio da técnica ocorre entre os elétrons do equipamento e a matéria a ser analisada. O microscópio eletrônico de varredura lança um feixe de elétrons sobre a amostra continuamente fazendo uma varredura na superfície desse analito. Assim através de um detector acoplado no equipamento é possível gerar um sinal de energia da interação dos elétrons com a superfície, gerando uma imagem sobre isso.

As informações obtidas da técnica são em relação a sua morfologia, como por exemplo, a orientação e qualidade da interface de fibras de reforço, a interface entre matriz e fase dispersa de blendas imiscíveis, presença de impurezas, bolhas, trincas, superfícies irregulares, entre outras coisas [32 e 33].

3.3.5- Análises espectrofotométricas em UV-vis

As análises de espectrofotométricas na região do ultravioleta-visível é uma técnica analítica para medir a quantidade de absorção de radiação eletromagnética de um analito de interesse e relacionar com a concentração desse analito. Essa região envolve comprimentos de onda indo de 800 a 400 nm referente a parte do visível e comprimentos de ondas menores que 400 nm referente ao ultravioleta [34 e 35].

A técnica irá medir quanto o analito absorve de luz em determinado comprimento de onda, assim podendo identificar substâncias, pois as curvas de absorção são uma espécie de “impressão digital” das substâncias e caracterizam a presença desses compostos, também podendo identificar grupamentos químicos [34 e 35].

3.4- Considerações finais da revisão literária

As partículas de dióxido de titânio e óxido de ferro III buscados na literatura tiveram sucesso na aplicação como fotocatalisadores por meio de processos oxidativos avançados. Tendo conhecimento de que o dióxido de titânio preto pode ter um aumento no seu potencial fotocatalítico comparado com o dióxido de titânio branco.

É com esse contexto que se insere este trabalho utilizando os fotocatalisadores estudados acima por meio da fotocatalise heterogênea para a degradação do 2,4 – diclorofenol®.

4- MATERIAL E MÉTODOS

4.1 – Reagentes

- Dióxido de titânio (Vtec);
- Dióxido de titânio P25 (DEGUSSA);
- Sulfato de ferro III – $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (Synth) 98%;
- 2,4 – diclorofenol® (Aldrich Chemical Company) 99%;
- Borohidreto de sódio (NaBH_4) 98% (Neon).

4.2- Síntese dióxido de titânio preto

A síntese seguiu a literatura de Andronic & Enesca (2020), utilizou-se 2,0g de dióxido de titânio comercial da marca (Vtec), misturado com 0,75g de borohidreto de sódio (NaBH_4) 98% (Neon), seguido de aquecimento em mufla a 400°C por 120 minutos. A amostra foi então resfriada, lavada com água destilada e etanol 95% v/v, repetidas vezes e seca em 110°C na estufa por 24 horas [36].

4.3- Síntese Óxido de ferro III

As partículas foram preparadas com base no método de coprecipitação desenvolvido por Panta (2013). Preparou-se 50 mL de solução de 0,625 mol L⁻¹ de sulfato de ferro III – $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (Synth) 98%, em meio aquoso, colocou-se em agitação em um béquer adicionando lentamente a solução de hidróxido de sódio - NaOH 1,9 mol L⁻¹ até atingir pH 8. Após a adição de 80 mL da solução NaOH, aqueceu-se a solução em 80°C por 60 minutos. A amostra foi filtrada a vácuo, lavada com etanol 95% v/v e água destilada várias vezes e seca em estufa em 80°C por 24 horas [37].

4.4- Métodos de análise e equipamentos

As análises por DRX foram realizadas em difratômetro de Raios-X – D2 Phaser Bruker FIG. 4.1, com fonte de raio-X um tubo com ânodo de cobre com linha de emissão característica de 1,54 Å / 8,047 keV (Cu-K α 1) e potência máxima de 300W (30 kV x 10 mA). As condições de análise compreenderam varredura de 5° a 70°, com incremento de 0,01 e tempo de retenção de 0,5 seg.

Para as análises de infravermelho, foi usado um Espectrofotômetro Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR – Frontier Perkin Elmer (FIG. 4.2). As análises de FTIR foram realizadas utilizando a metodologia de pastilhas de KBr, previamente secas em estufa á 70°C. As análises foram obtidas na faixa de 4000 a 500 cm⁻¹, com 16 acumulações e resolução de 1cm⁻¹. Os gráficos foram construídos a partir das medidas de transmitância. As análises ocorreram com todos os materiais previamente secos em estufa a 100° por 24 horas e moídos no pistilo e almofariz.

As análises de Calorimetria Diferencial por Varredura - DSC foram realizadas por um equipamento DSC-60 Shimadzu FIG. 4.3, em atmosfera de nitrogênio 5.0, com uma vazão de 16mL/min na faixa de temperatura variando de 30 a 600°C com razão de aquecimento de 10°C/min.

As partículas de óxido de ferro, dióxido de titânio e dióxido de titânio preto foram caracterizadas por imagem por Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV,

realizada em microscópio ZEISS EVO MA10 FIG. 4.4, e as imagens analisadas com ampliação de 5 mil vezes. Para realização da análise a amostra é preparada com o recobrimento de fina camada de íons metálicos de ouro, na qual as amostras são colocadas em uma câmara com pressão em torno de 0,1 mbar na qual o ouro é bombardeado com gás inerte e se deposita sobre a amostra a ser analisada.

As análises espectrofotométricas foram realizadas em um espectrofotômetro de UV-Vis modelo Shimadzu-1800 FIG. 4.5 e software UVProbe, em uma varredura de análise de 200 a 700 nm, com cubeta de quartzo com campo óptico de 10mm. Os dados foram tratados e os gráficos foram construídos no software OriginPro 8.

Figura 4.1 - Difratômetro de Raios-X D2 Phaser Bruker



Figura 4.2 – (FTIR) Frontier Perkin Elmer



Figura 4.3 - DSC-60 Shimadzu



Figura 4.4 - Microscópio ZEISS EVO MA10

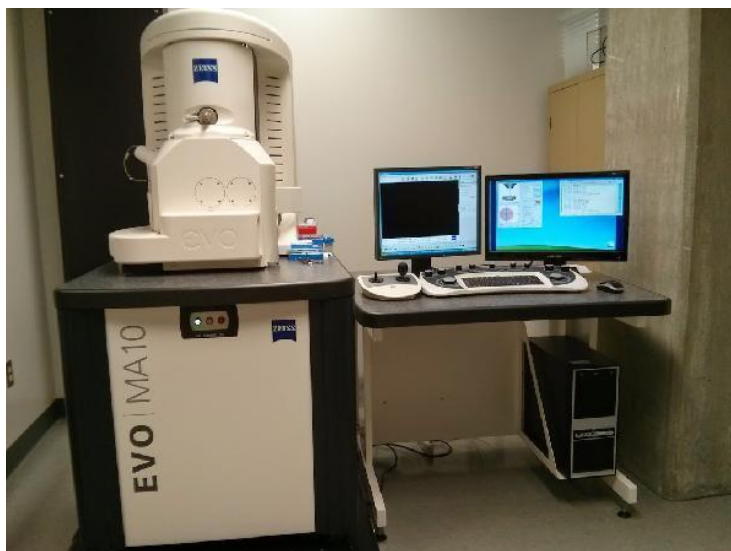


Figura 4.5 - Espectrofotômetro UV-Vis Shimadzu-1800



4.5- Cinética de adsorção

Colocou-se 30mL de solução aquosa de de 2,4 – diclorofenol® (Aldrich Chemical Company) 99% com concentração de $2,2 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ em frascos de plástico recobertos com papel alumínio. Mediu-se a absorção no tempo inicial. Posteriormente adicionou-se 0,015g dos fotocatalisadores óxido de ferro III, dióxido de titânio e dióxido de titânio preto, (Fe₂O₃, TiO₂, TiO₂-Black) respectivamente, deixou-se em agitação de 10.500 rpm e temperatura de 25°C na incubadora Shaker. Retirou-se alíquotas das soluções, centrifugando-as e medindo a absorvância da solução a cada 15 minutos pelo período de 60 minutos, devolvendo ao frasco original após medidas [38].

4.6- Fotodegradação

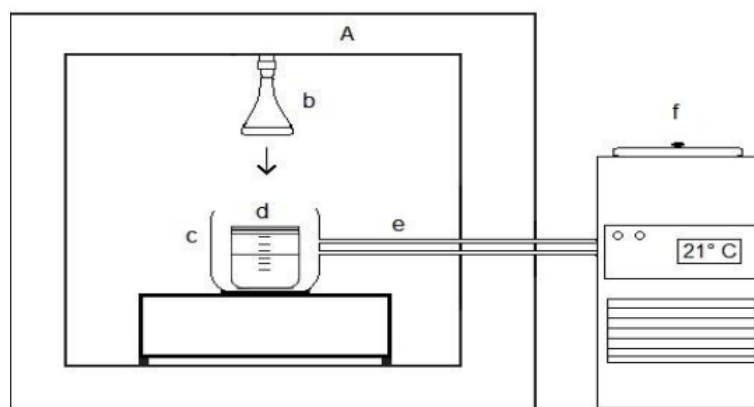
Para a etapa de estudo da fotodegradação foram realizados testes de degradação com os fotocatalisadores sintetizados e comerciais: óxido de ferro III, dióxido de titânio e dióxido de titânio preto. O poluente utilizado foi o 2,4 – diclorofenol®, princípio

ativo do agrotóxico comercial 2,4 – D®. Os experimentos foram realizados em um fotoreator com uma lâmpada Osram Ultra-Vitalux com potência de 300W e que emite radiações UV-A e UV-B semelhante ao espectro solar, porém com intensidade cerca de 10 a 100 vezes menor. A lâmpada foi instalada em fotoreator com o interior revestido em preto para não haver reflexo e ausência de luz externa que causasse influência na fotodegradação. Como há grande aquecimento da lâmpada, podendo chegar a 300 °C, a solução foi mantida em controle de temperatura a 25°C com auxílio de um banho termostatizado. A FIG. 4.6 apresenta o esquema representativo do fotoreator.

A concentração de agrotóxico utilizada foi de $2,2 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹. Uma massa de 0,010g de fotocatalisadores puros e sintetizados foram colocados em um béquer de 50 mL. Para o óxido de ferro III e o dióxido de titânio preto, fez-se testes em pH neutro, ácido e básico, utilizando como agente ácido o ácido clorídrico 1 mol L⁻¹ e o agente básico o hidróxido de sódio 1 mol L⁻¹. Em seguida, foram adicionados 30 mL da solução contendo o herbicida, deixando-se por um período de 60 minutos em completo escuro para que ocorresse a adsorção das moléculas antes da fotodegradação. Após a adsorção foi então retirada uma alíquota de 3 mL para medida de absorvância nesse instante (T= 0min).

A solução contendo o poluente e o fotocatalisador foi irradiada sem agitação, a uma distância de 6 cm da lâmpada. As alíquotas para a realização da leitura da absorvância foram retiradas a cada 15 minutos para acompanhamento da degradação. Para a retirada da alíquota do material, centrifugou-se por 3 minutos em 11.000 rpm a solução, para decantar as partículas do fotocatalisador, fazendo com que essas ficassem ao fundo, sendo possível coletar uma amostra do material livre das partículas sintetizadas. Foi realizando a devolução da alíquota retirada para a amostra antes de retornar para recebimento da luz a fim de não haver diferença no volume final da solução irradiada [31].

Figura 4.6: Esquema representativo do fotoreator. a) Caixa em MDF com interior escuro; b) lâmpada com emissão UV-A e UV-B, Osram Ultra-Vitalux 300w; c) Copo metálico para recirculação de ar frio; d) bequer com a solução de agrotóxico; e) mangueiras com circulação; f) banho termostático



FONTE: AUTOR, 2022.

4.7- Teste de degradação com dióxido de titânio P25

A concentração de agrotóxico utilizada foi de $2,2 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹. Os fotocatalisadores utilizado foi o TiO₂ P25 (Degussa) 98%, foi pesado 0,010g e colocado em um béquer de 50 mL, em seguida, foram adicionados 30 mL da solução contendo o herbicida. Deixou-se por um período de 60 minutos em completo escuro para ocorrer a

adsorção antes da fotodegradação. Após a adsorção foi então retirada uma alíquota de 3 mL para medida de absorvância nesse instante ($T=0$ min).

A solução contendo o poluente e o fotocatalisador foi irradiada sem agitação, com distância de 6 cm da lâmpada, o acompanhamento da degradação foi no período de 4 horas sempre realizando a devolução da alíquota retirada para a amostra antes de retornar para recebimento da luz a fim de não haver diferença no volume final da solução irradiada. Para a retirada da alíquota do material, centrifugou-se por 3 minutos em 11.000 rpm a solução, para decantar a partícula do fotocatalisador, fazendo com que essas ficassem ao fundo, sendo possível coletar uma amostra do material livre.

4.8- Cinética de degradação do 2,4 – diclorofenol

Para os cálculos de cinética utilizou-se a plataforma do Origin 8.5®, onde foi grafitado a abs vs tempo, $\ln.abs/abs_0$ vs tempo e $1/abs$ vs tempo, para o mecanismo de ordem 0, 1 e 2 respectivamente. O melhor modelo matemático foi selecionado utilizando o R^2 .

5- RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1- Síntese e caracterização do óxido de ferro III e dióxido de titânio preto

A síntese do óxido de ferro III, foi de acordo com a literatura, obtendo-se um sólido de cor marrom avermelhada (FIG. 5.1). Esse óxido possui fraco ferromagnetismo quando puro, sendo atraído somente por fortes fontes de magnetismo.

A síntese do dióxido de titânio preto, teve algumas dificuldades na sua metodologia, como por exemplo encontrar um sistema fechado com gás nitrogênio, assim fez-se modificações na metodologia para que obtivesse a síntese sem o sistema que a literatura sugere. Conseguiu-se obter um sólido cinza FIG. 5.2, ao invés de preto conforme a foto da literatura de Liu *et. al.*, (2016), logo utilizou-se o mesmo para futuros estudos e aplicações fotocatalíticas.

Figura 5.1: Fotografia do óxido de ferro III sintetizado



FONTE: AUTOR, 2022.

Figura 5.2: Dióxido de titânio preto



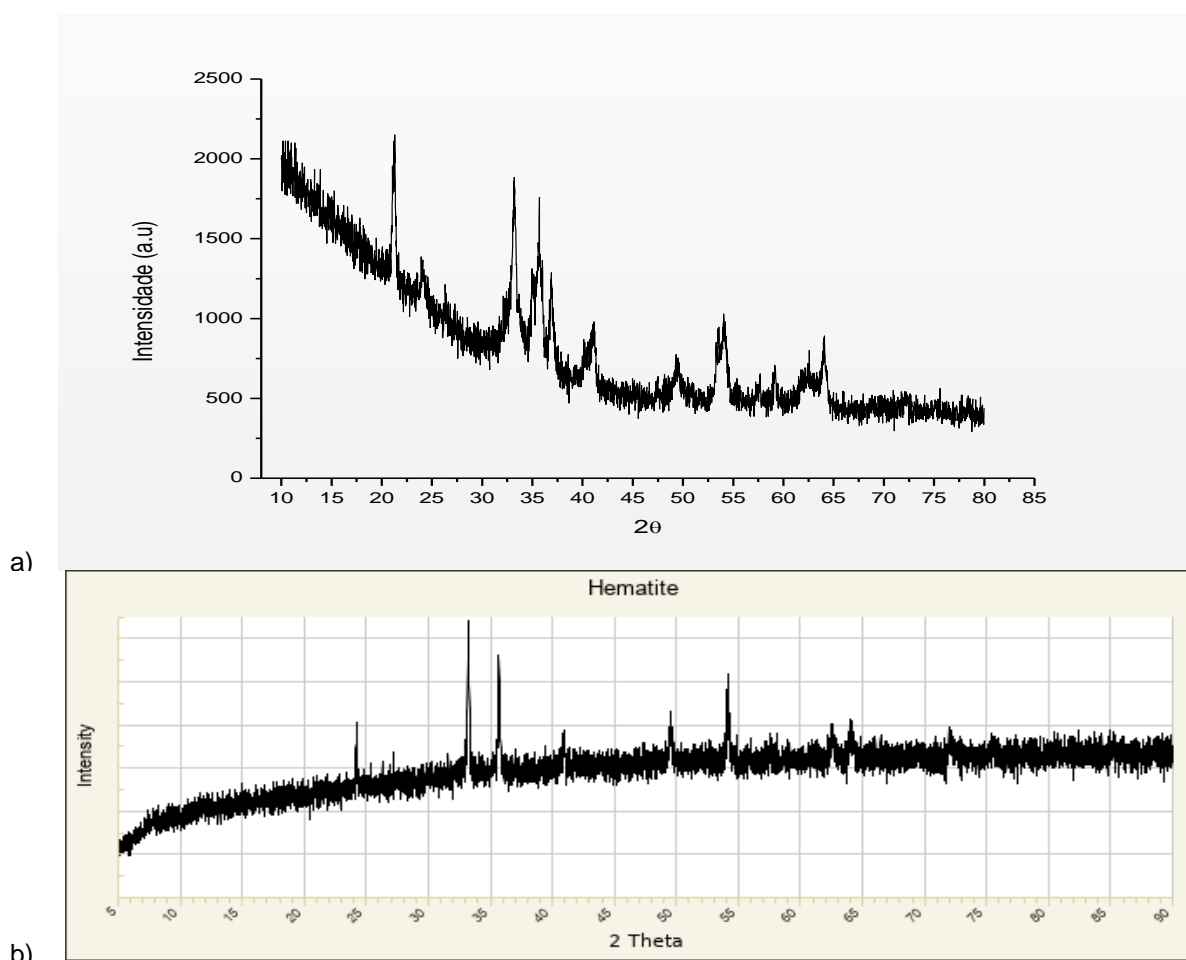
FONTE: AUTOR, 2022.

5.1.1- Difração de raio-X

Com a difração de raio-X em 2θ , foi possível analisar e determinar as fases cristalográficas das partículas estudadas. Os picos característicos para as partículas sintetizadas foram condizentes comparando-os com a literatura teórica da plataforma RRUFF, website que contém informações químicas sobre minerais.

O difratograma de raio-X da partícula sintetizada de Fe_2O_3 , FIG. 5.3, possui picos característicos, condizendo com o difratograma padrão da fase cristalográfica da hematita [29].

Figura 5.3: Difratogramas, a) difratograma da amostra sintetizada de Fe_2O_3 , b) difratograma de referência da hematita

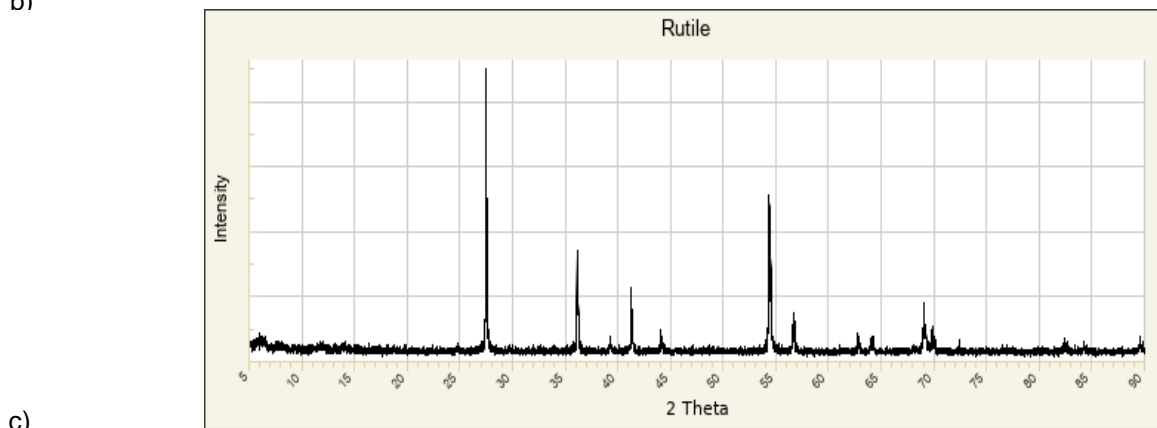
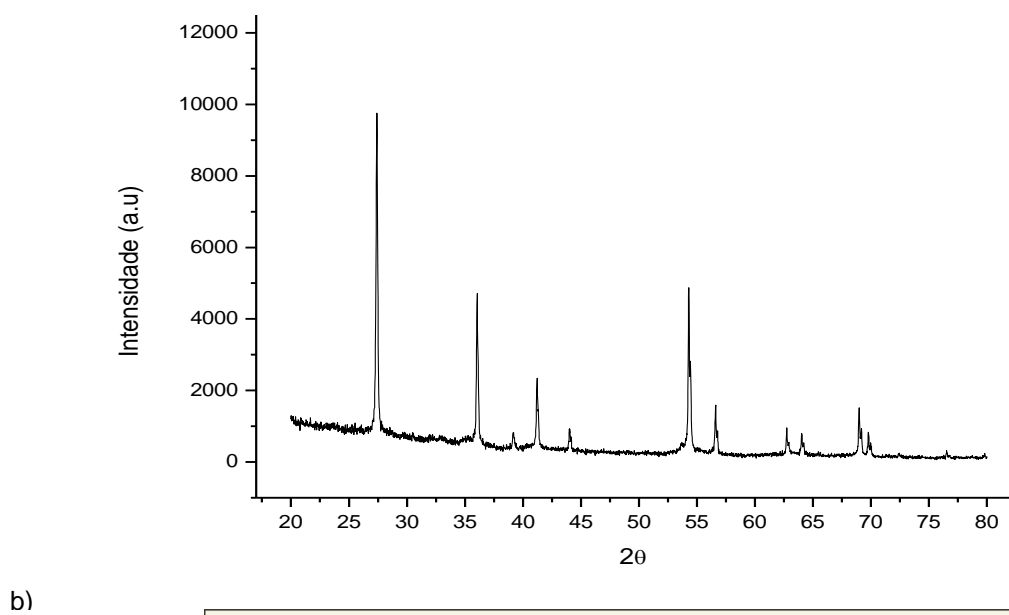
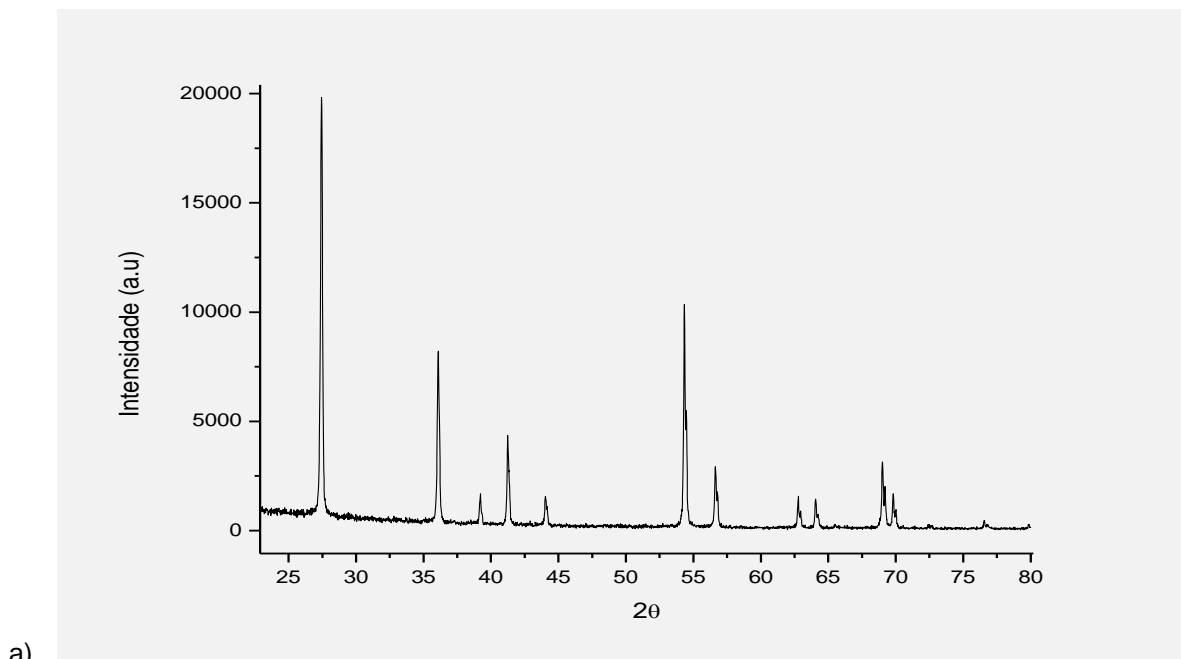


FONTE: RRUFF, 2023.

O aumento da linha base do difratograma da amostra gerado, é supostamente do suporte de acrílico do difratômetro de raios-X.

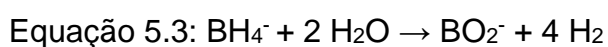
O difratograma de raio-X da partícula de TiO_2 e TiO_2 - Black, FIG. 5.4 – a) e b), condiz com o difratograma padrão da literatura, FIG. 5.4 – c), demonstrando que o composto presente é a fase cristalográfica do rutilo.

Figura 5.4: Difratomogramas, a) difratograma da amostra de TiO₂, b) difratograma da amostra sintetizada de TiO₂-Black e c) difratograma referência da fase rutilo



FONTE: RRUFF, 2023.

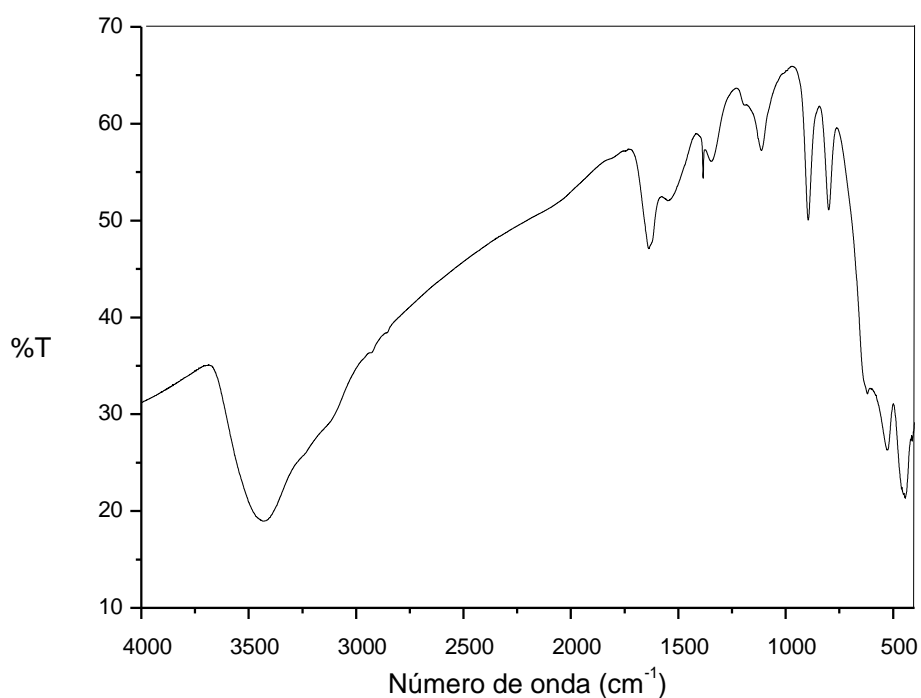
Isso sugere que a rede estrutural do TiO_2 não mudou após a sua redução, e continua sendo a fase rutilo. Entretanto a estrutura cristalina do dióxido de titânio preto apresenta a redução do titânio para Ti^{3+} rodeado de vacâncias de oxigênio, pela mudança de coloração. Na síntese utilizou-se um agente redutor, para reduzir o dióxido de titânio (Ti^{4+}) em dióxido de titânio preto (Ti^{3+}) in situ, com o intuito de que essas modificações melhorassem o aspecto fotocatalítico do fotocatalisador, aumentando sua absorção para luz visível. O agente redutor escolhido foi o borohidreto de sódio, que em temperatura ambiente consegue-se reduzir múltiplas espécies, conforme mostra as equações (5.1 a 5.3)



5.1.2- Análise de espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

O espectro obtido do óxido de ferro, FIG. 5.5, mostra a água intersticial presente no composto, possuindo bandas alargadas e características de vibração de estiramento oxigênio e hidrogênio por volta de 3400 cm^{-1} e bandas de estiramento angular por volta de 1630 cm^{-1} .

Figura 5.5: Espectro de FT-IR do óxido de ferro III (Fe_2O_3)



Vibrações de bandas de 1500 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} e 660 cm^{-1} são atribuídas a ligação oxigênio (O) – enxofre (S), devidas as impurezas ainda contidas na estrutura da partícula, sendo o sulfato utilizado como reagente de síntese. As bandas referentes as vibrações Ferro (Fe) – oxigênio (O) são encontradas em 485 e 565 cm^{-1} , sendo vibrações transversais.

As bandas atribuídas a hematita aqui, também foram observadas por outros autores, como Jezini, (2015), que apresentou espectros de infravermelho de óxido de ferro III sintetizados pelo método polimérico [39].

Os espectros vibracionais do dióxido de titânio e dióxido de titânio preto também mostraram bandas alargadas características de água intersticial na superfície do TiO_2 , (FIG. 5.6) As bandas características das vibrações Ti-O da fase rutilo são apresentadas no espectro obtido entre 1000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} conforme a FIG. 5.7 da literatura [42].

O espectro de FT-IR do dióxido de titânio preto, apresenta bandas características de água intersticial com maior intensidade e alargamento, devido a sua síntese de redução química, que acarreta maiores quantidades de átomos de oxigênio e hidrogênio em sua composição, devido a estrutura de Ti-OH e Ti-H. O TiO_2 -black apresenta uma banda diferente do TiO_2 referência entre 1000 e 1100 cm^{-1} , segundo Filho, 2012, essa banda é características as vibrações de ligação de C-O e C-C-O e C-O-Ti [44].

Figura 5.6: Espectro de FT-IR do a) dióxido de titânio e b) dióxido de titânio preto

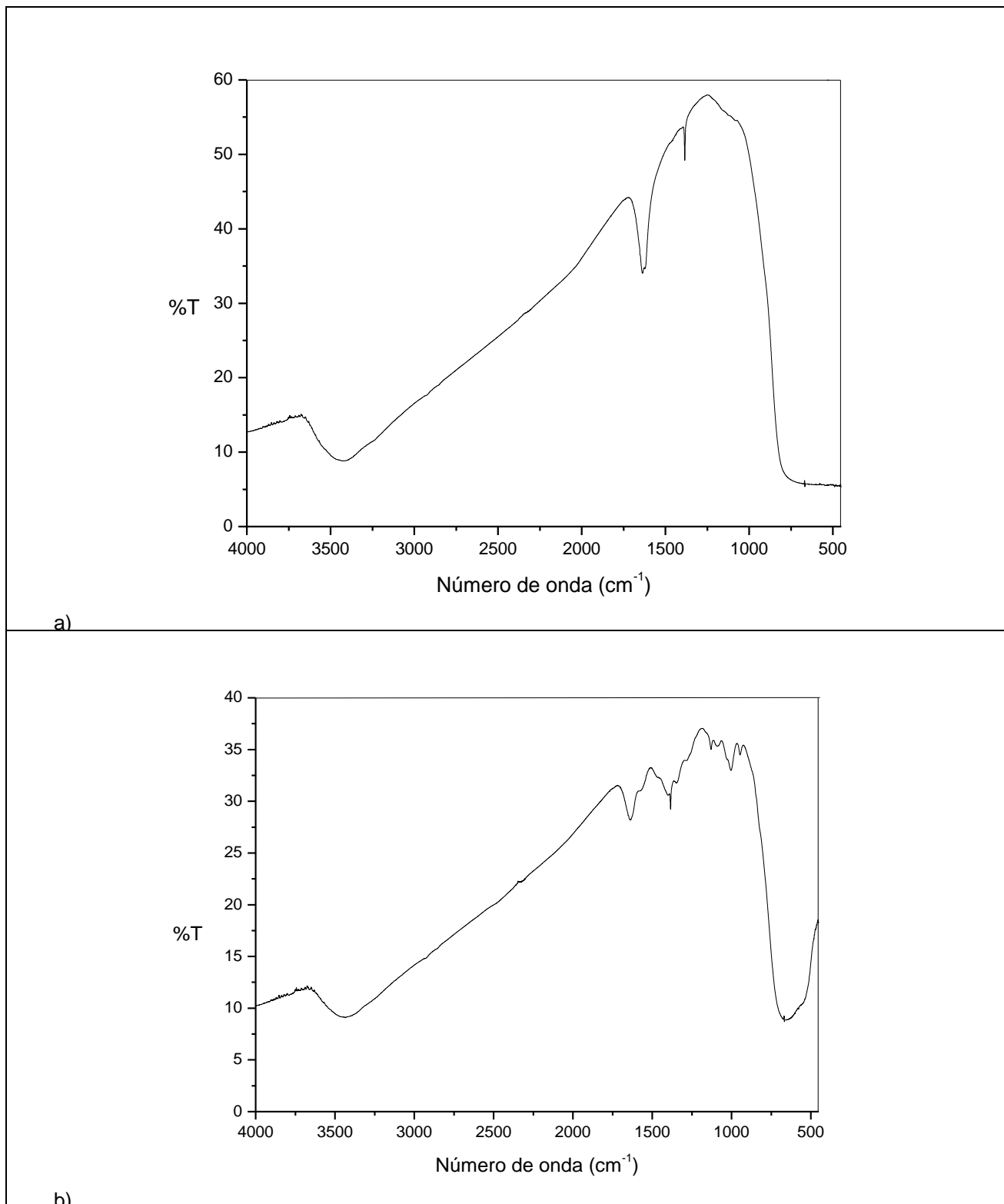
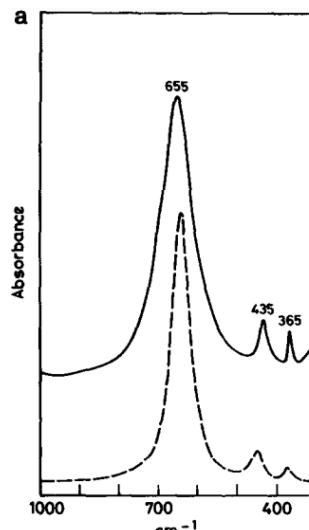


Figura 5.7: Espectro de FT-IR da fase rutilo



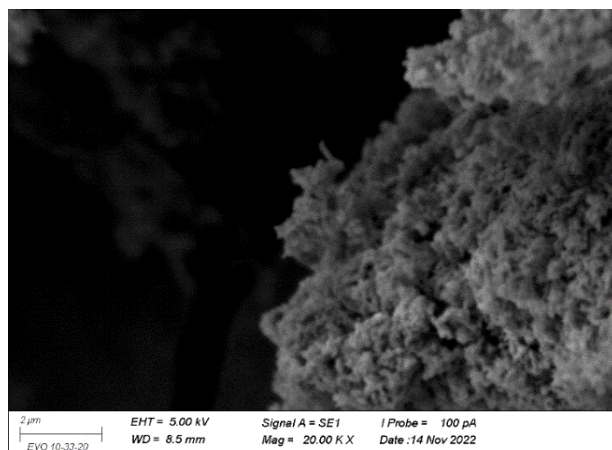
FONTE: OCAÑA, (1988) [43].

5.1.3- Análise por microscopia eletrônica de varredura - MEV

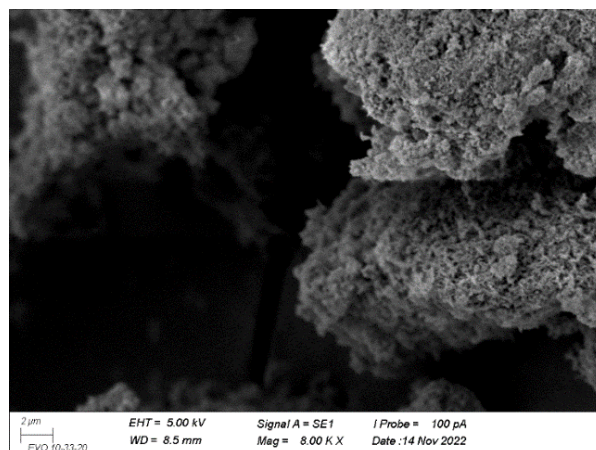
As partículas estudadas foram analisadas por MEV para a caracterização do tamanho das partículas e análise morfológica. A imagem foi analisada com ampliação de 10 a 25 mil vezes, e os cálculos de tamanho de partícula foram feitos manualmente analisando a média de 10 cristalitos de cada componente.

As imagens obtidas, demonstraram partículas com dimensões variando de 220 nm a 330 nm, a FIG. 5.8, 5.9, 5.10, são do Fe_2O_3 , TiO_2 e TiO_2 -black respectivamente.

Figura 5.8: Micrografia de MEV de Fe_2O_3 com aumento de 20 mil (A) vezes e 5 mil (B) vezes



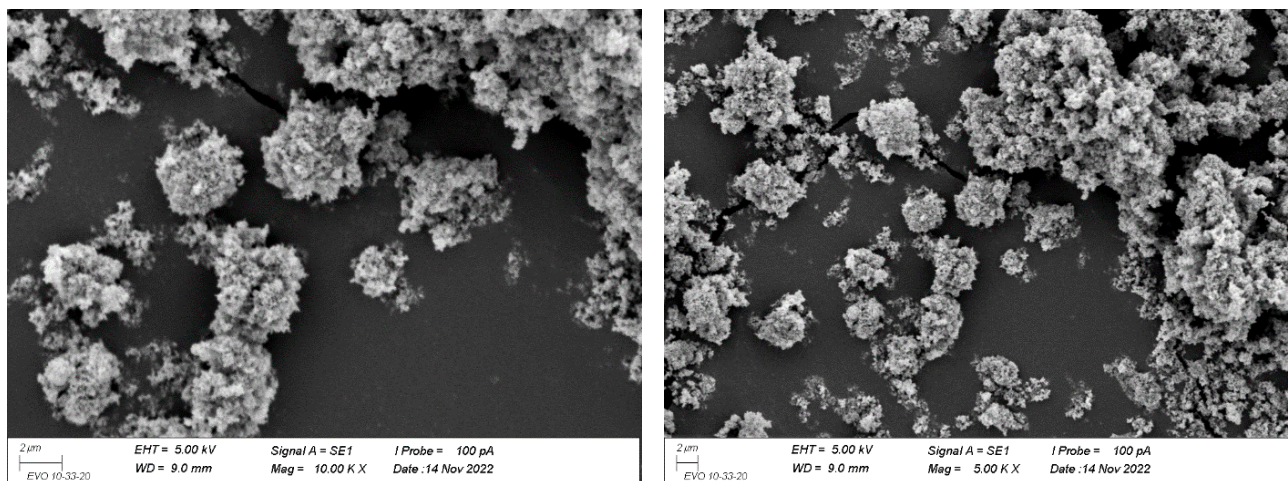
(A)



(B)

As imagens obtidas do óxido de ferro III apresenta que a amostra contém aglomerados uniformes de estruturas esponjosas e porosas sem morfologia definida, resultando um tamanho de partícula de 220 nm segundo a literatura. Os grânulos formados do óxido de ferro III obtiveram tamanho de partícula médio de 180 nm.

Figura 5.9: Micrografia de MEV de TiO₂ DEGUSSA P25 com aumento de 10 mil (A) vezes e 5 mil vezes (B)

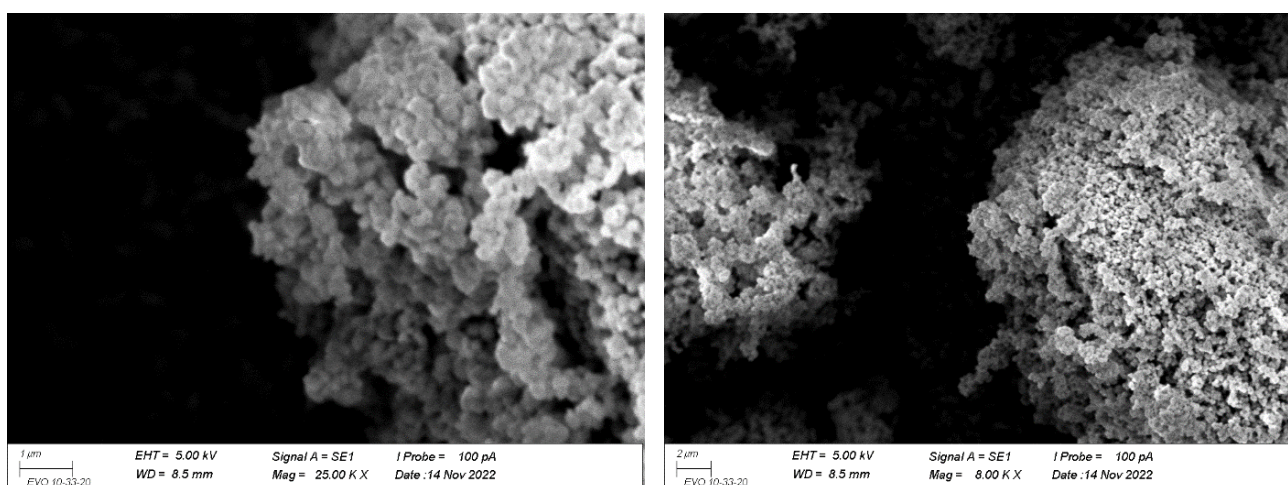


(A)

(B)

A amostra de dióxido de titânio DEGUSSA P25 mostrou-se ter estrutura morfológica do tipo irregular e tamanho de partícula de 150nm.

Figura 5.10: Micrografia de MEV de TiO₂-black com aumento de 25 mil vezes (A) e 5 mil vezes (B)



(A)

(B)

Nas imagens do dióxido de titânio preto, observa-se a formação de diferentes aglomerados de tamanhos variados constituídos de estruturas esféricas, os grânulos formados resultaram em um média um tamanho de partícula de 250 nm.

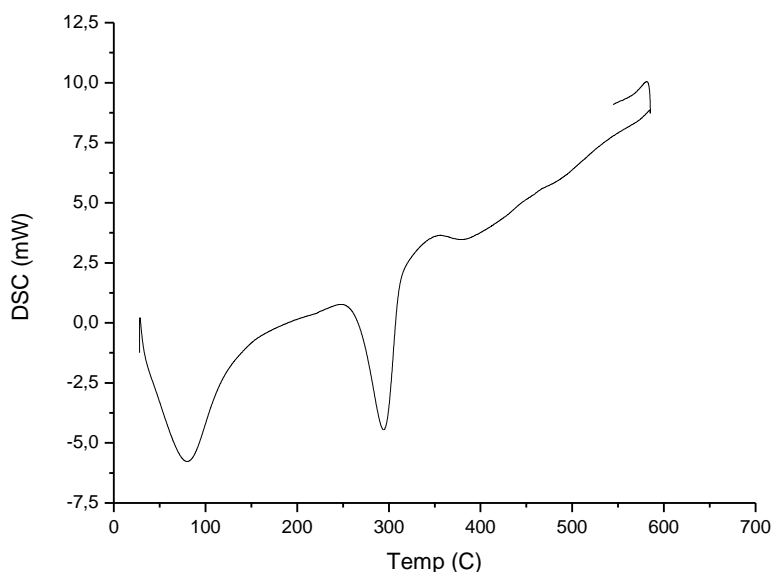
5.1.4- Análise de calorimetria diferencial de varredura – DSC

O DSC é uma das ferramentas analíticas mais úteis para investigar as propriedades térmicas de mudança de fase dos materiais.

Nas curvas do óxido de ferro III, FIG. 5.11, é possível verificar o primeiro evento térmico é associado a um pico endotérmico de eliminação de resíduos voláteis, como perda de água adsorvida próximo de 100°C. Considera-se que a água adsorvida ou também conhecida como água higroscópica, é fracamente ligada a superfície do mineral, sendo liberada até a temperatura de 105°C.

Contudo os picos endotérmicos presentes entre 260 e 320°C são devido a cristalização da fase goethita presente na amostra, em 467,4°C é a transformação de fase da maghemita e 370°C é a transição cristalina de $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ para $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ [45; 26].

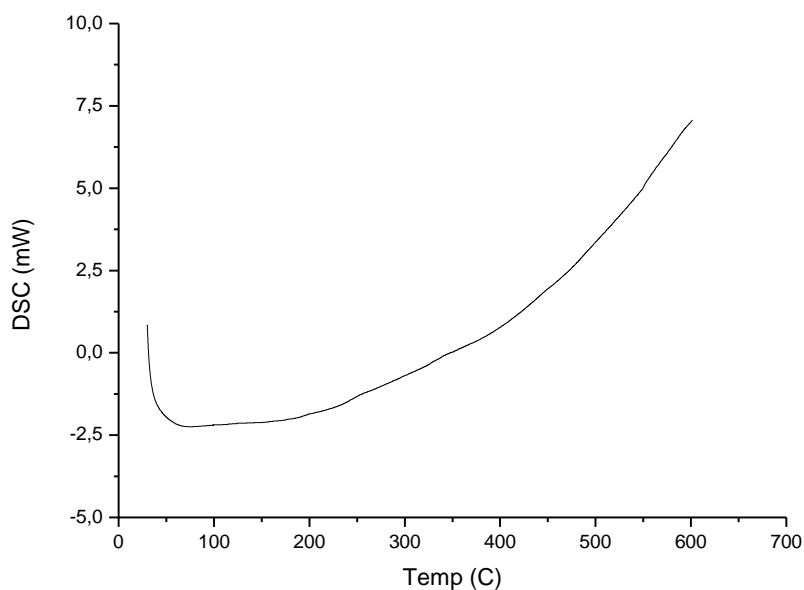
Figura 5.11: DSC do Fe_2O_3



As curvas mostradas no espectro do dióxido de titânio, FIG. 5.12 mostram um evento térmico de pico endotérmico correspondente à perda de água adsorvida, e grupos alcoólicos por volta de 90°C. Os picos provenientes a mudanças de fase do cristalito de anatase para rutilo, de broquita para anatase e vice-versa, só são vistos a partir de 600°C segundo Marinescu, (2011) [46].

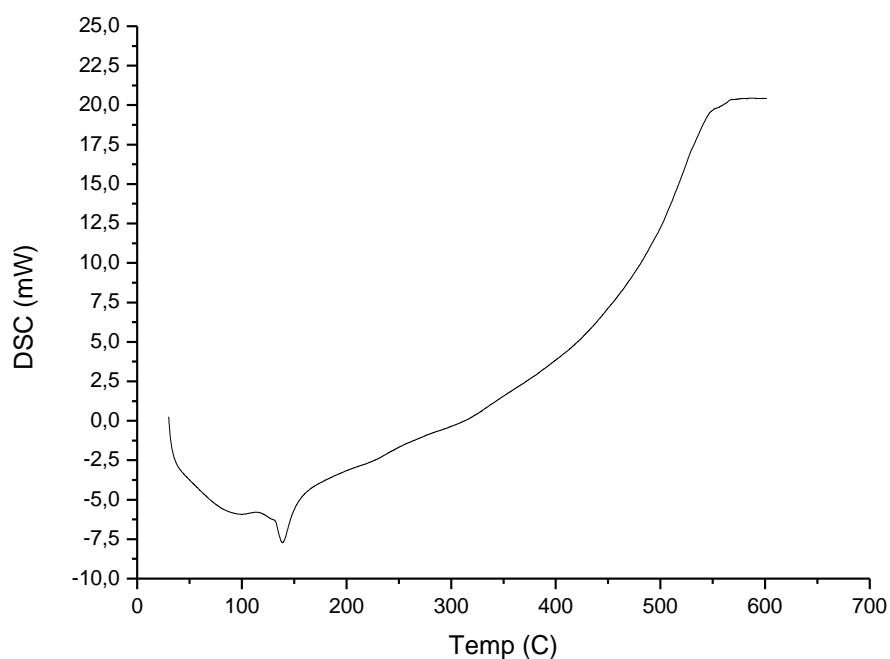
De todo modo, segundo Cruz et. al. (2020), o evento térmico em 420 °C a 900 °C é associado à cristalização da fase anatase seguida da transição para fase rutilo, processos acompanhados por eliminação de impurezas da rede cristalina [45].

Figura 5.12: DSC do TiO₂



O DSC do TiO₂-black é mostrado na FIG. 5.13, onde mostra também picos de liberação endotérmica de eliminação de moléculas de água [46].

Figura 5.13: DSC do TiO₂-black



Contudo, como a síntese foi obtida por processos de redução química com borohidreto de sódio, os picos por volta de 150 °C são mais intensos, isso devido às águas de ligação (água absorvida). É aquela fortemente ligada que fica retida na superfície do material, devido as ligações de hidrogênio dos grupos hidroxilas, sendo liberada em temperaturas superiores a 105°C [47].

5.2- Testes de degradação

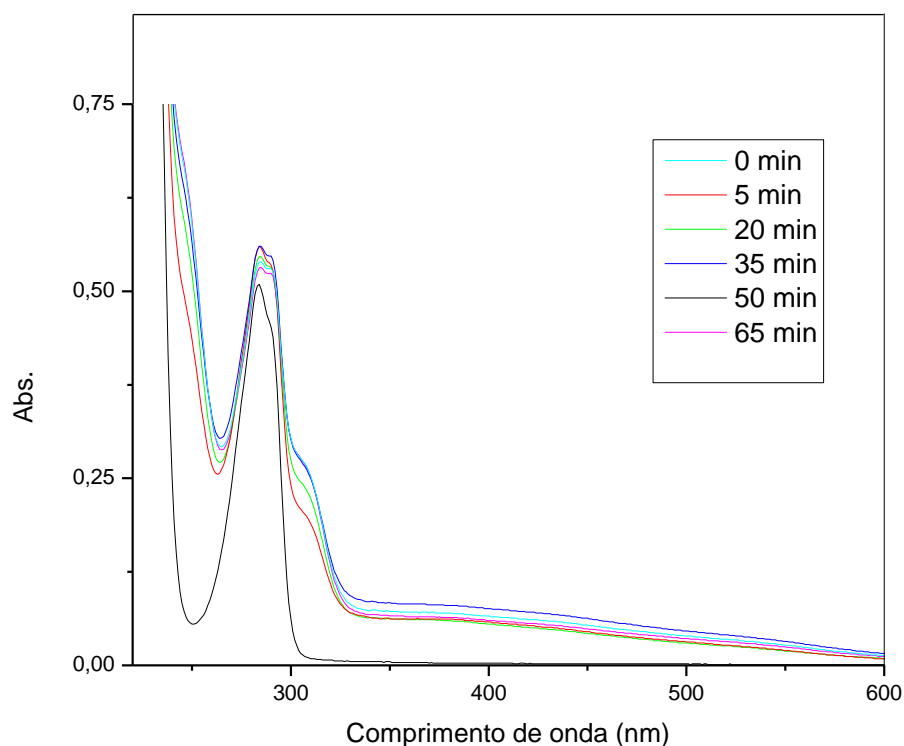
5.2.1- Cinética de adsorção

A adsorção dos poluentes na superfície do fotocatalisador é um dos principais pré-requisitos para a eficiência das reações fotocatalíticas antes da fotodegradação. As metodologias de adsorção e dessorção são determinados pelas propriedades do adsorvente e do adsorvato. Muitos fatores correlacionados à estrutura do adsorvato são importantes, com a dimensão da molécula, estrutura de anéis e grupos polares ou apolares, além das características do sólido adsorvente. Além de tudo, os fatores externos também afetam o processo de adsorção, como por exemplo o pH, temperatura e agitação [48].

Nesse teste, fez-se o estudo de adsorção, para conhecimento do tempo que cada partícula levaria para entrar em equilíbrio de adsorção com o poluente 2,4 - DF, a fim de evitar este processo no momento da realização da fotodegradação, buscando melhorar a funcionalidade da fotocatalise.

Na FIG. 5.14, pode-se verificar o espectro de adsorção do agrotóxico com a partícula de óxido de ferro III, pode ser observado nos primeiros minutos a adsorção do agrotóxico é mais rápida, com o passar do tempo a adsorção fica mais lenta devido a saturação da superfície do material. Podemos observar que a partir de 35 minutos os espectros de absorção do agrotóxico se mantem o mesmo, não tendo grande variação na absorvância. O tempo de equilíbrio determinado a partir deste teste é no mínimo 35 minutos para toda amostra se adsorver no poluente.

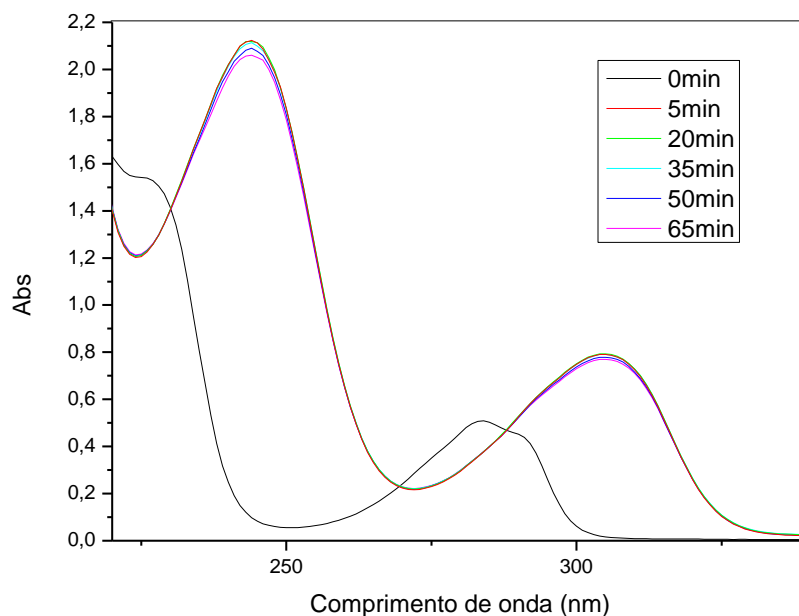
Figura 5.14: Espectro de absorção molecular do 2,4 – DF nos experimentos de adsorção sobre óxido de ferro III. (concentração= $2,2 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, temperatura= 25°C)



Na FIG. 5.15 verifica-se o espectro de absorção do poluente com o dióxido de titânio preto, no qual observa-se que assim que posto em contato com o poluente

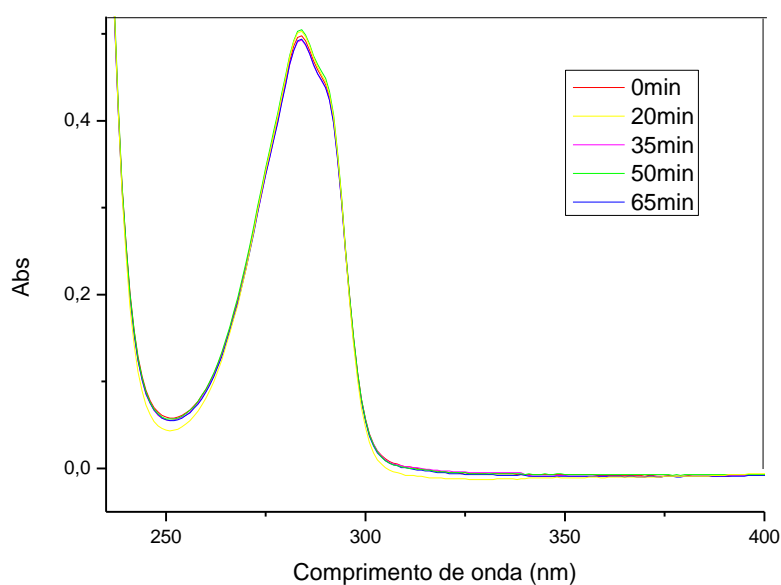
instantaneamente entrou em equilíbrio de adsorção, entretanto observa-se uma mudança de comprimento de onda significativo, entendendo-se que algum intermediário entre os dois reagentes foi formado.

Figura 5.15: Espectro de absorção molecular do 2,4 – DF nos experimentos de adsorção sobre dióxido de titânio preto. (concentração= $2,2 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, temperatura= 25°C)



No espectro de absorção do dióxido de titânio puro, FIG. 5.16, verifica-se que o composto também entra em equilíbrio de adsorção logo após a adição do poluente, pois não há nenhuma variação na absorvância

Figura 5.16: Espectro de absorção molecular do 2,4 – DF nos experimentos de adsorção sobre dióxido de titânio. (concentração= $2,2 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, temperatura= 25°C)



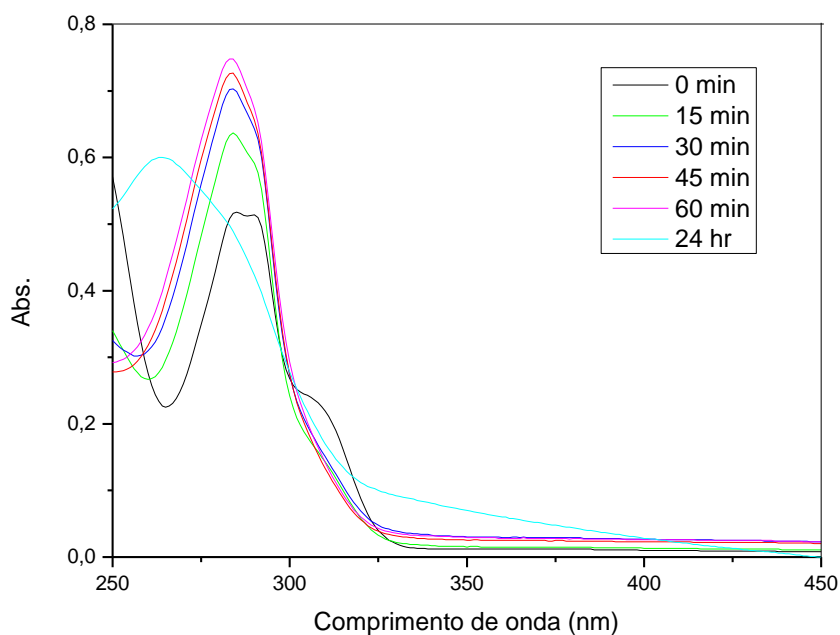
Logo, entendemos, que o tempo necessário para que o as partículas entrem em equilíbrio de adsorção com o 2,4 – DF, seria de uma hora de contato no máximo.

5.2.2- Degradação do 2,4 – diclorofenol com Fe₂O₃

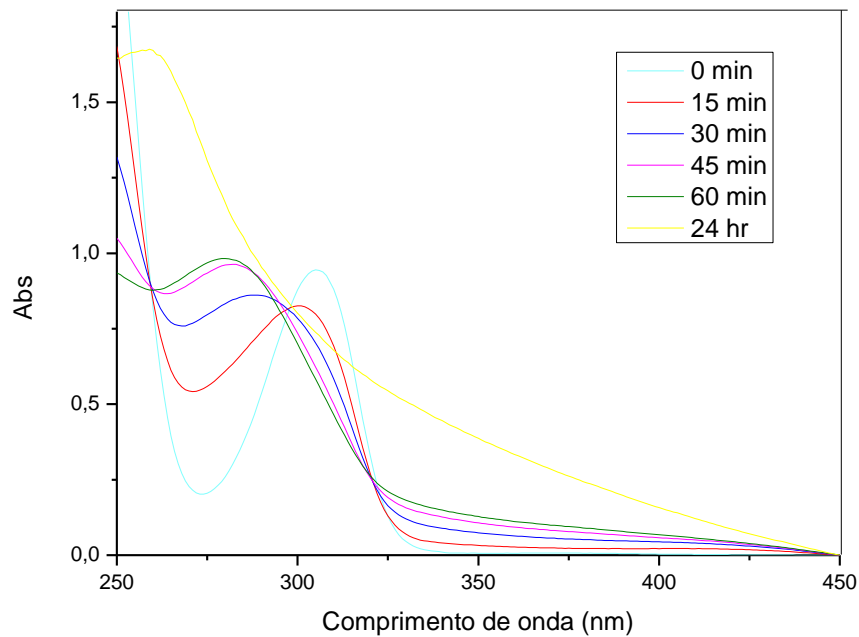
O pH também pode afetar o mecanismo de degradação, tendo seu efeito referente à degradação fotocatalítica na etapa adsortiva. Com isso, testes de degradação para o fotocatalisador foram quantificados em meio ácido, básico e neutro com o intuito de verificar se em diferentes pH's a decomposição do poluente seria favorecida.

O espectro do meio neutro, com pH inicial de 7,59, foi construído e mostrado na (FIG. 5.17 - a). Observa-se que só houve uma mudança hiperacrômico significativo dentre o intervalo de uma hora e, após 24 horas, observou a formação de uma nova espécie com deslocamento hipsocrômico e diminuição na absorção, com pH final de 5,63. A diminuição considerável de pH evidencia que houve a quebra das moléculas orgânicas e formação de espécies de caráter ácido, como por exemplo a formação de HCl com a liberação dos íons cloretos *in situ*.

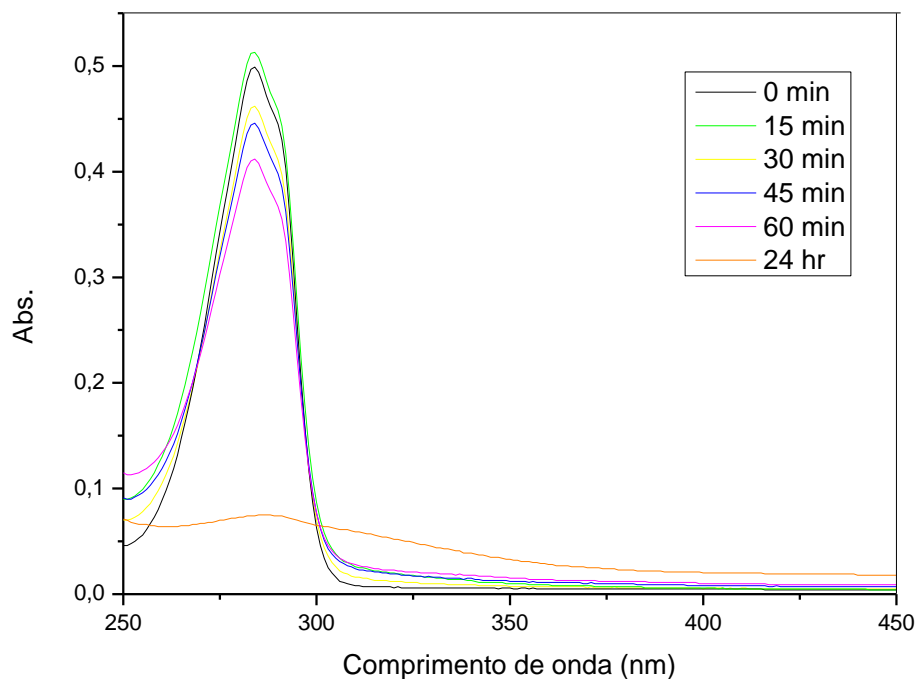
Figura 5.17: Espectro de absorção molecular do 2,4 – DF nos ensaios de fotodegradação usando óxido de ferro III em diferentes pH. (concentração= $2,2 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, a) neutro, b) básico e c) ácido)



a)



b)



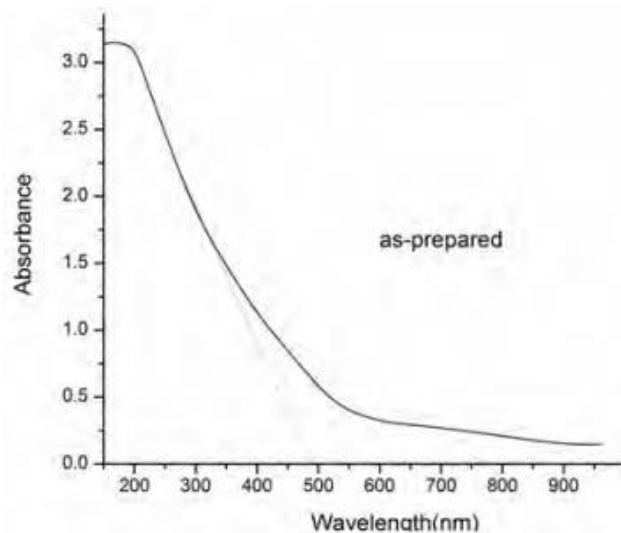
c)

O sistema inicial foi acidificado com 1,5 mL e ácido clorídrico 1 mol L⁻¹, obtendo o pH inicial de 3,84, (FIG. 5.17 – c). A reação aparenta ser uma indicativa de fotocatalise homogênea (Foto-Fenton), devido ao meio ácido, e tem um atraso na liberação do catalisador (Fe³⁺) no início da fotocatalise. Após 24 horas apresenta ter uma completa mineralização da solução, indicando a eficiência na degradação de 2,4 – diclorofenol®.

Segundo Lima 2019, verificou que em pH neutro a produção de radicais hidroxilas é muito inferior quando comparado com pH ácido, justificando a baixa taxa de degradação da molécula poluente [49].

Em meio alcalino, basificou-se a solução com 3 mL de hidróxido de sódio 1 mol L⁻¹, obtendo pH inicial de 10,75. Verificou-se que, em meio alcalino, a reação se dá de forma mais rápida do que em meio neutro ou ácido, FIG. 5.17 - b), modificando o espectro de absorção significativamente no tempo de 1 hora com vários deslocamentos hipsocrômicos. Posteriormente em 24 horas, observa-se a solubilização do catalisador no meio básico conforme mostra a literatura na FIG. 5.18 e finalizando com pH final de 7,00 [50].

Figura 5.18: Espectro de absorção UV-Vis do Óxido de ferro III



FONTE: FARAHMANDJOU & SOFLAEE, 2015 [51].

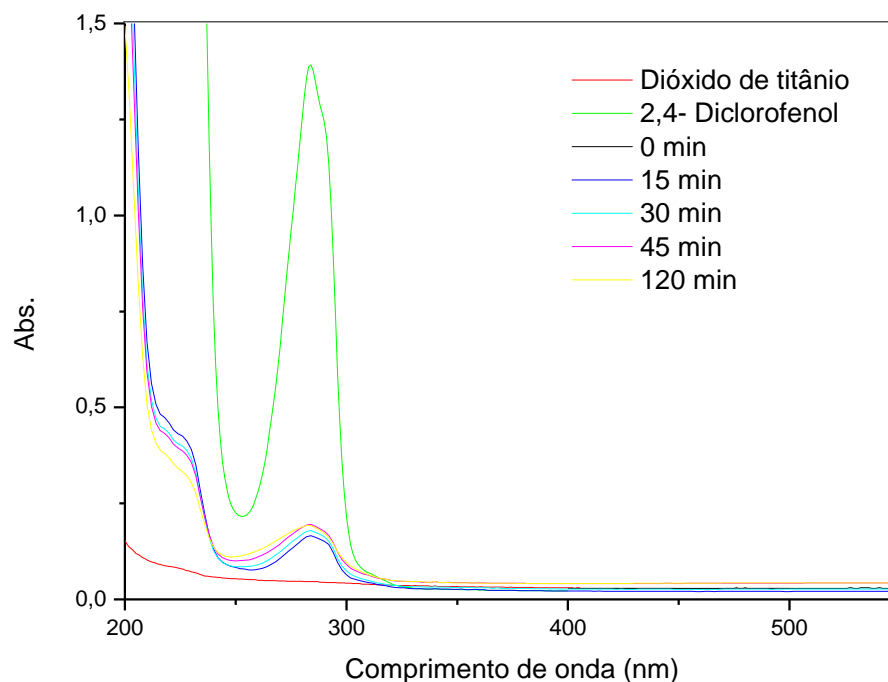
Dallago *et al.*, (2009), explicam que, em pH's baixos os íons H⁺ desempenham um papel superior na oxidação, contudo em pH neutro a alcalino os radicais hidroxila são as espécies predominantes na oxidação. Assim, a velocidade de degradação é favorecida devido à maior presença de íons hidróxido disponíveis na superfície do catalisador.

Logo, em todos os sistemas, o pH diminuiu ao longo do tempo, mostrando que espécies mais ácidas foram aparecendo [54].

5.2.3- Degradação do 2,4 – diclorofenol com TiO₂

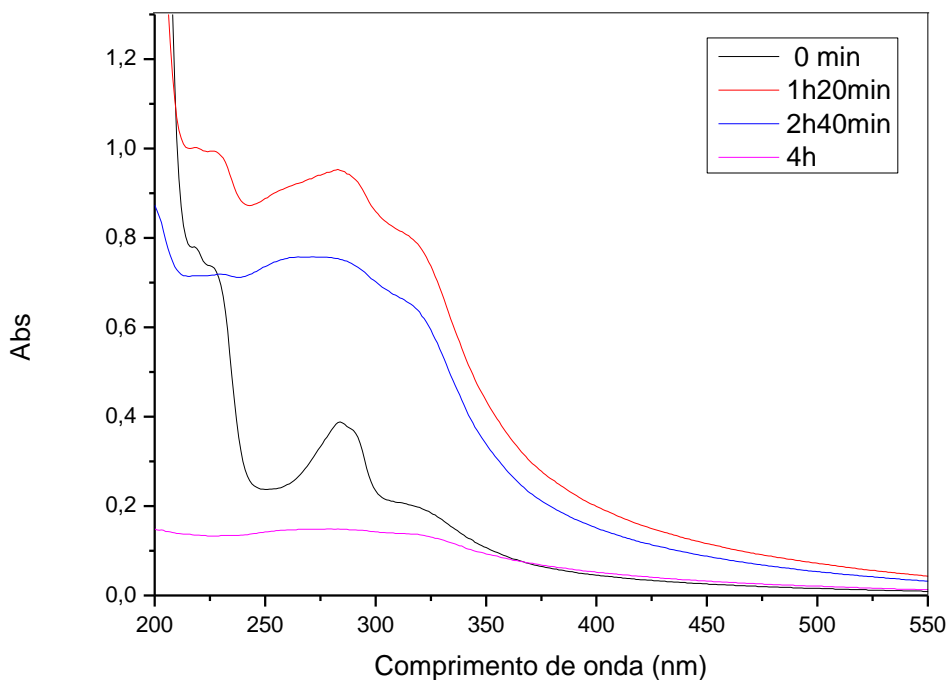
A fotodegradação do 2,4 – DF com o dióxido de titânio rutilo comercial seguiu as mesmas condições da amostra de óxido de ferro III em pH neutro, porém foi observado que a fotodegradação no período de 120 minutos não foi suficiente para ocorrer a mineralização do poluente e nem a sua degradação FIG. 5.19, assim mostrando que o dióxido de titânio na forma rutilo tem baixa atividade fotocatalítica.

Figura 5.19: Espectro de absorção molecular do 2,4 – DF nos ensaios de fotodegradação usando dióxido de titânio comercial. (concentração= $2,2 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, meio neutro)



Para comparação da eficiência dessa partícula, utilizou-se o material comercial DEGUSSA P25, que é uma mistura das fases anatase e rutilo do dióxido de titânio, (FIG. 5.20). Notou-se que nos primeiros intervalos de tempo, até 2 horas e 40 minutos houve um aumento de absorção hiper-crômica comparando com o início da degradação, contudo, o espectro final de 4 horas obteve um decréscimo na absorção em torno 0,83 UA com total mineralização do poluente.

Figura 5.20: Espectro de absorção molecular do 2,4 – DF nos ensaios de fotodegradação usando DEGUSSA P25. (concentração= $2,2 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, meio neutro)



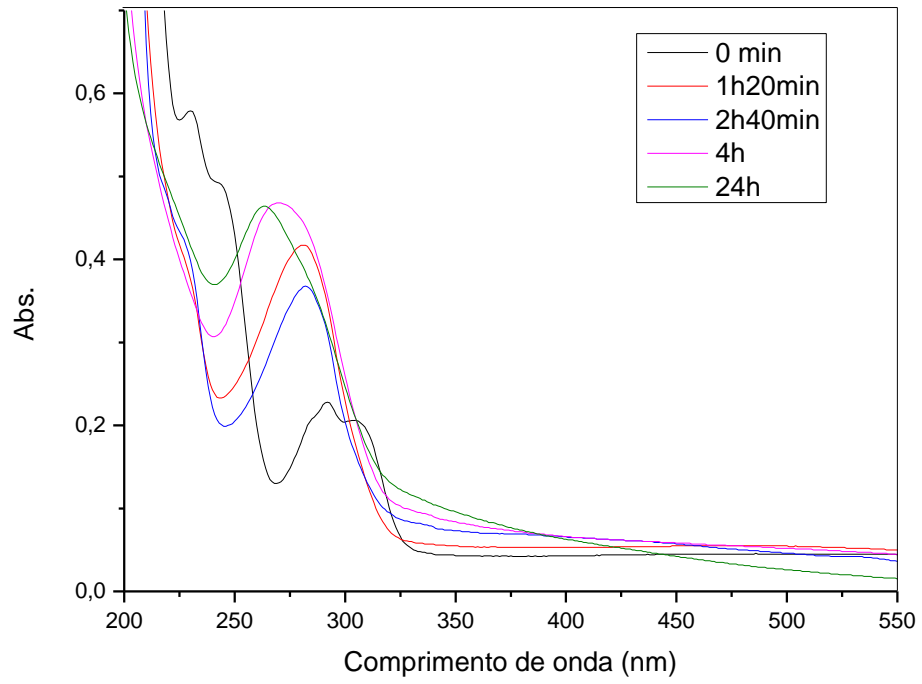
Com isso pode-se dizer que, o dióxido de titânio comercial que possuíamos, apresentava baixa atividade fotocatalítica significativa.

O DEGUSSA P25, é um nano pó com nível de qualidade e purezas elevadas, assim tendo as fases de dióxido de titânio bem distintas, com isso a fotocatalise ocorre facilmente pois a fase anatase é a estrutura com maior potencial fotocatalítico, contudo possui um preço elevado e difícil aquisição.

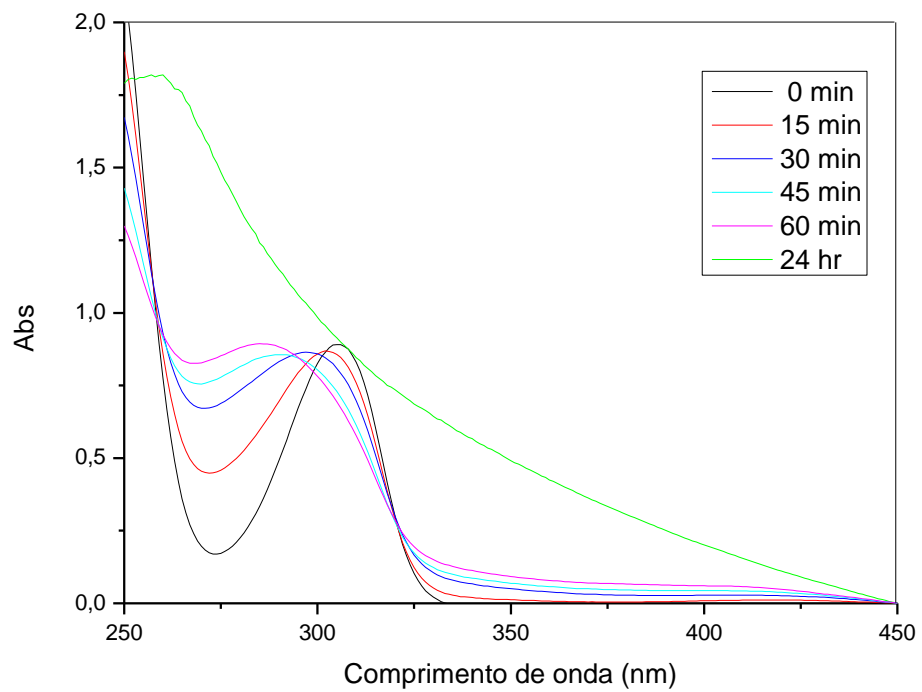
5.2.4- Degradação do 2,4 – diclorofenol com TiO₂-Black

Os experimentos de fotodegradação com o dióxido de titânio preto, continuou seguindo as mesmas condições da amostra de óxido de ferro III no meio neutro, com pH inicial de 7,74, (FIG. 5.21). Com este fotocatalisador, observou que, após 1 hora e 20 minutos de incidência, ocorre a formação de um intermediário que contém somente um pico de absorção, diferente do tempo inicial que contém quatro picos de absorção em outros comprimentos de onda. Conforme o tempo ia se passando, o deslocamento para comprimentos de ondas mais curtos continuava indicando um deslocamento hipsocrômico. Após 24 horas de fotodegradação, houve a formação de outra espécie com aumento na absorção e a diminuição do pH para 6,15, onde também não se obteve a mineralização do poluente.

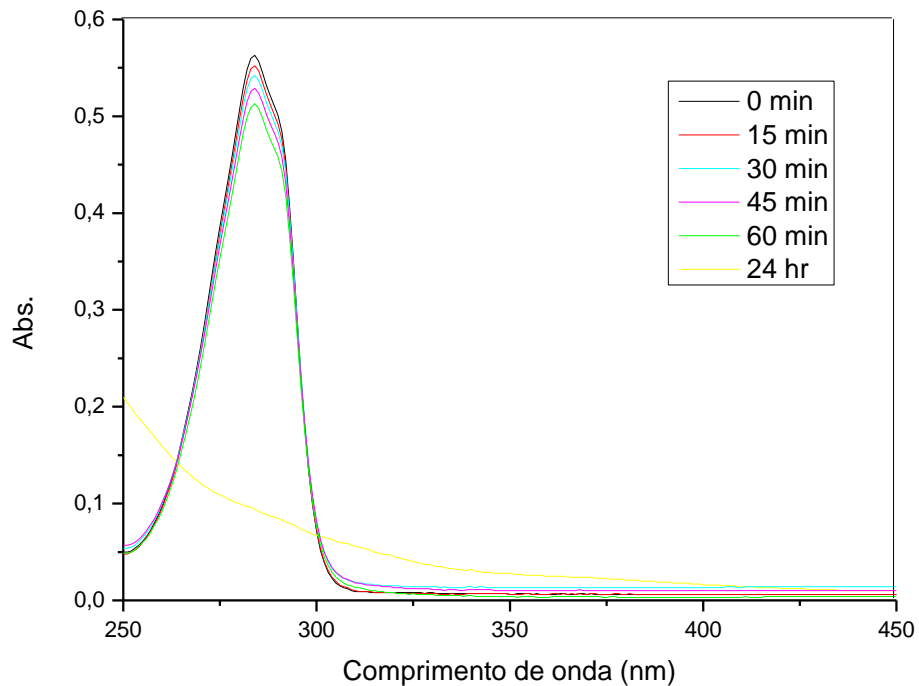
Figura 5.21: Espectro de absorção molecular do 2,4 – DF nos ensaios de fotodegradação usando dióxido de titânio preto em diferentes pH. (concentração= $2,2 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, a) neutro, b) básico e c) ácido)



a)



b)

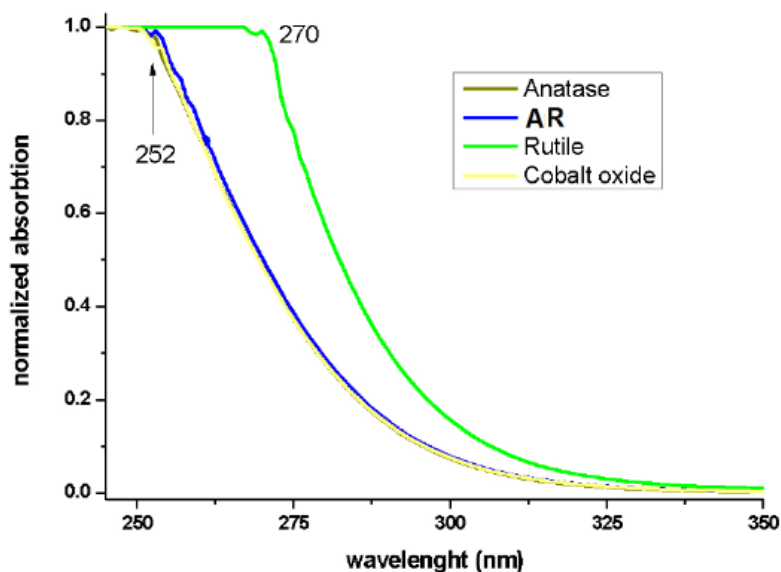


c)

O pH pode afetar o mecanismo e as vias de degradação pelo efeito da adsorção do sistema. Segundo Bayarri *et al.*, (2005) e Dallago *et al.*, (2009), a influência do pH para o composto de TiO_2 é comparado com o pH_{pcz} , afetando a afinidade entre o poluente e o catalisador. O ponto de carga zero do TiO_2 está entre 5,6 e 6,4. Logo se, o pH for menor que o pH_{pcz} a superfície do fotocatalisador ficará carregada positivamente e se o pH for maior que o pH_{pcz} a superfície ficará carregada negativamente. Com isso, haverá repulsão entre o poluente por exclusão de cargas, desfavorecendo a adsorção e a fotodegradação. Em pH's extremamente baixos também leva a redução da eficiência do sistema, ocorrendo o bloqueamento dos sítios e aglomerações de partículas do fotocatalisador diminuindo área superficial do mesmo e reduzindo a formação de radicais hidroxilas [54, 55].

Nos experimentos em meio alcalino, basificou-se a solução com 3 mL de hidróxido de sódio 1 mol L^{-1} , obtendo pH inicial de 11,07. Na FIG. 5.21 – b), verificou-se que, em meio alcalino, a reação no intervalo de tempo de 60 minutos se dá de forma mais rápida com formação de intermediários e deslocamentos hipsocrômicos. Contudo após 24 horas, a solução teve pH final de 8,66, indicando a formação de espécies ácidas e indicando a solubilização do fotocatalisador dióxido de titânio, conforme mostra o espectro da literatura, (FIG. 5.22).

Figura 5.22: Espectro de absorção molecular do dióxido de titânio em diferentes formas estruturais



FONTE: ABSALAN, *et al.*, 2020 [56].

Além disso foram feitas medidas em condições de meio ácido FIG. 5.21 – c), acidificando o meio com 1,5 mL de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹, obtendo o pH inicial de 4,84. Nos primeiros 60 minutos, o comprimento de onda se manteve constante sem uma diminuição considerável de absorção. Contudo após 24 horas de incidência, obteve-se o resultado de total mineralização do poluente, reduzindo sua absorvância e tendo pH final de 3,96, indicando a eficiência na degradação de 2,4 – diclorofenol®, isso acontece porque em pHs mais ácidos existem mais espécies predominantes de H⁺ na oxidação.

Porém, segundo a literatura de Bayarri *et al.*, (2005), em pH's muito baixos como por exemplo o pH 2, a fotodegradação não funciona perfeitamente, pois provavelmente a maioria dos ácidos foram protonados, e a molécula poluente é pouco atacada pelo TiO₂ [55].

5.2.5- Cinética geral e ordem de reação

Fez-se os cálculos de ordem de reação com o intuito de entender como o sistema se comportava e comparar entre eles qual foi o mais satisfatório.

Para a partícula de óxido de ferro III em meio ácido, supôs que o espectro final principalmente, é o espectro do catalisador que se solubilizou com a irradiação, assim fizemos uma subtração matemática da linha base considerando que era o catalisador que era formado, logo podemos observar o resultado na (FIG. 5.23). Utilizou-se o máximo de absorção em 250 nm, onde tem uma redução na absorvância significativa com intervalos de tempo de 15 minutos em 1 hora.

Após testar os sistemas nos modelos de ordem 0, 1 e 2, sendo F a abs/abs inicial, o modelo de ordem 1, FIG. 5.24, mostrou-se mais adequado para representar a degradação com o tempo, tendo valor de R² de 0,987 e y=0,0710-0,0051.x. O primeiro ponto da reta não foi utilizado para montar a equação da reta pois no intervalo de tempo de 0 minuto, o catalisador (Fe³⁺) ainda não foi liberado, devido a reação Foto-Fenton. As reações de ordem 1, mostram que a velocidade é dependente a concentração do catalisador, dobrando com o a duplicação da concentração do reagente.

Figura 5.23: Espectro de absorção molecular do 2,4 – DF nos ensaios de fotodegradação usando óxido de ferro III em meio ácido. (concentração= $2,2 \times 10^{-4}$ mol L^{-1})

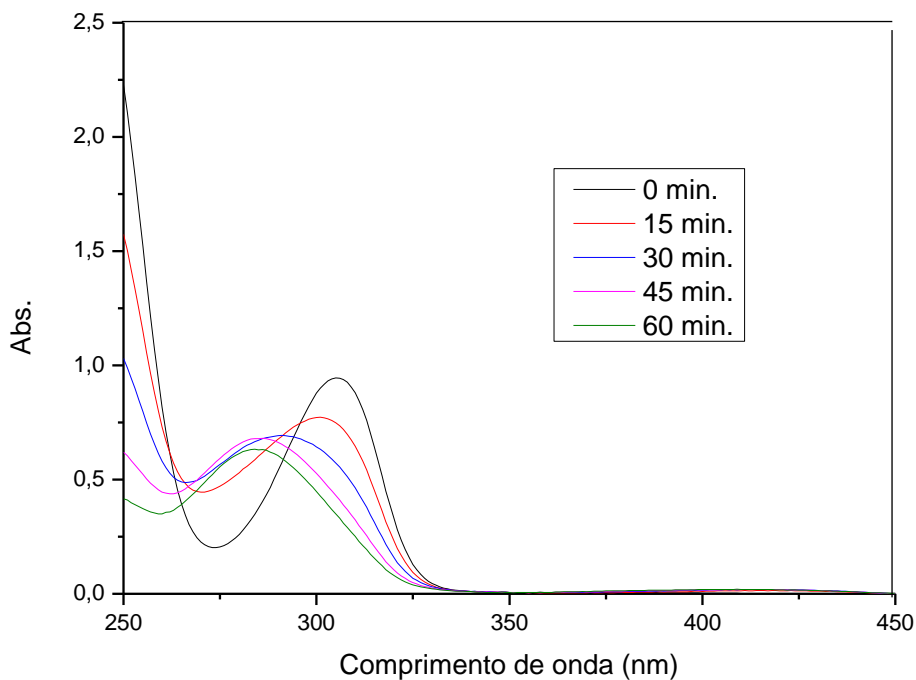
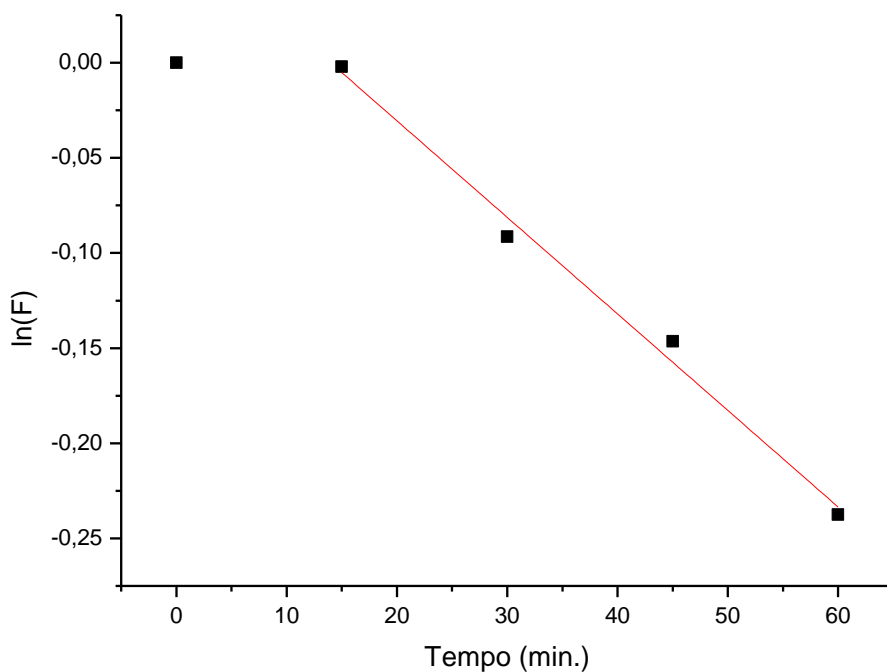


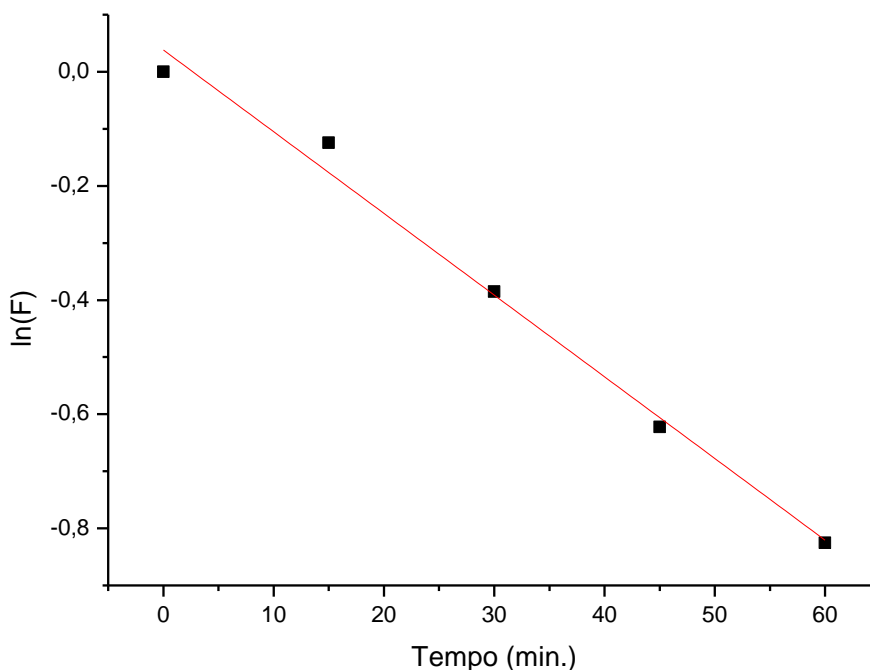
Figura 5.24: Modelo de ordem 1 do óxido de ferro III em meio ácido



Para a partícula de dióxido de titânio preto em meio básico, utilizou-se o máximo de absorção em 250 nm, onde tem um decréscimo contínuo da absorvância, com intervalos de tempo de 15 minutos em 1 hora, montando o modelo de reação na (FIG.

5.25). O modelo de ordem 1 mostrou-se mais adequado para representar a degradação com o tempo, tendo valor de R^2 de 0,987 e $y = 0,0384 - 0,0143x$.

Figura 5.25: Modelo de ordem 1 para o dióxido de titânio preto em meio básico



Como os modelos dos dois fotocatalisadores foram de ordem 1, podemos então compará-los, TAB. 5.1. O sistema mais rápido segundo a constante de velocidade (K) foi a partícula de óxido de ferro III em meio básico, com valor de $0,02859 \text{ min}^{-1}$.

Tabela 5.1: Valores de dados pela reação de ordem 1

Fotocatalisadores	pH	K (min^{-1})	R^2
Fe_2O_3	Ácido	-0,00508	0,987
Fe_2O_3	Básico	-0,02859	0,995
TiO_2 preto	Ácido	-0,00152	0,984
TiO_2 preto	Básico	-0,01432	0,987

Apesar dos nossos resultados indicarem que o óxido de ferro é mais eficiente na fotodegradação, surgem dúvidas referente a total inter-conversão do TiO_2 em Ti_2O_3 e que o íon ferro está sendo liberado em meio ácido e realizando a catálise via foto-fenton. Estudos futuros com o Ti_2O_3 se faz necessário para sanar estas incertezas. Além disso, seria importante realizar análises de carbono orgânico total (COT) e toxicidade para confirmar a mineralização completa do 2,4 diclorofenol.

6- CONSIDERAÇÕES FINAIS

Considerando os objetivos do trabalho e os resultados obtidos, podemos entender que:

Os fotocatalisadores, óxido de ferro III e dióxido de titânio preto foram obtidos através das sínteses, onde os sólidos apresentaram características físicas citadas na literatura. As caracterizações das partículas sintetizadas, indicam que sua estrutura principal é a rutilo para o dióxido de titânio e a hematita para o óxido de ferro III. Pelo MEV caracterizou-se o tamanho das partículas com valor de 0,18, 0,15 e 0,25 μm para o Fe_2O_3 , TiO_2 , e TiO_2 -black respectivamente.

Quanto a atividade fotocatalítica, pode-se observar que todas as partículas possuem essa propriedade, contudo o óxido de ferro apresentou baixa propriedade fotocatalítica no intervalo de tempo de 24 horas em meio neutro, assim sendo necessário a adição de espécies ácidas ou básicas no meio para mostrar sua completa ação. A partícula de óxido de ferro III em pH ácido apresenta um intervalo de tempo morto para iniciar a reação de fotocatalise, em pH básico isto não ocorre. Indicando que em pH ácido o mesmo funciona como um fotocatalisador homogêneo (Foto-Fenton). Independente do processo que ocorre com o óxido de ferro em meio ácido ou básico, em 24 horas ocorre a total mineralização do poluente.

O dióxido de titânio preto teve maior eficiência fotocatalítica em meio básico, com uma baixa solubilização do fotocatalisador. Em meio neutro houve pouca atividade fotocatalítica.

Já o dióxido de titânio DEGUSSA P25 em meio neutro, no intervalo de tempo de apenas 4 horas, mineralizou o poluente por completo.

Algumas incertezas são expostas neste trabalho, logo a continuidade no trabalho seria necessária para saná-las.

7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] DAHL, M., LIU, Y., YIN, Y. Composite titanium dioxide nanomaterials. *chemical reviews*. 2014. 9853–9889.

[2] DEEKSHITHA, VIDYA, S. K. Solar light active biogenic titanium dioxide embedded silver oxide (AgO/Ag₂O@TiO₂) nanocomposite structures for dye degradation by photocatalysis. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2021. 132 (2021) 105923. 0-11.

[3] FIOREZE, M., SANTOS, P. E., SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. *Revista do Centro do Ciências Naturais e Exatas – UFSM*. 2014. Volume 18, n. 1. 79-91.

[4] ZHANG, J., et al. Highly efficient Ti³⁺ self-doped TiO₂ co-modified with carbon dots and palladium nanocomposites for disinfection of bacterial and palladium nanocomposites for disinfection of bacterial and fungi. *Journal of Hazardous Materials*. 2021. 413 (2021) 125318.

[5] SHEIKH, A. F., et al. Photocatalytic properties of Fe₂O₃-modified rutile TiO₂ nanofibers formed by electrospinning technique. *Materials Chemistry and Physics*. 2016. Volume 172. 62–68.

[6] NR-31 - SEGURANÇA E SAÚDE NO TRABALHO NA AGRICULTURA, PECUÁRIA, SILVICULTURA, EXPLORAÇÃO FLORESTAL E AQUICULTURA. Disponível em: <https://www.gov.br/trabalho-e-previdencia/pt-br/composicao/orgaos-especificos/secretaria-de-trabalho/inspecao/seguranca-e-saude-no-trabalho/normas-regulamentadoras/nr-31-atualizada-2022-retif.pdf> Acesso em: 09 de jan. 2023.

[7] GEBLER, L., SPADOTTO, A. C. Comportamento ambiental dos herbicidas. 2008. 40-62. Disponível em <https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4456155/mod_resource/content/1/Gebler%20e%20Spadotto%20%282008%29.pdf#:~:text=Os%20principais%20processos%20e%20rotas,livia%C3%A7%C3%A3o%20e%20escorrimento%20su%20perfcial> Acesso em: 20 de ago. 2022.

[8] BECCOLINI, M. M. P. Exposição a agrotóxicos, atividade agrícola e mortalidade por linfoma do tipo não-Hodgkin no Brasil [dissertação mestrado]. Rio de Janeiro: Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca; 2010.

[9] JUNIOR, A. P. O., SANTOS, R. C. T., NUNES, S. G., RIBEIRO, L. M. Breve revisão de métodos de determinação de resíduos do herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D). *Química Nova*. 2003. Vol. 26, N°2.

[10] SILVA, N. E. Síntese da ferrita de cobre e sua aplicação na degradação fotoquímica do 2,4-D [dissertação mestrado]. Natal/RN: Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2021.

[11] PEVASPEA 2020-2023. Vigilância Ambiental de resíduos de agrotóxicos em água para consumo humano no Paraná 2017 – 2019. Governo do estado – PR. Disponível em: https://www.saude.pr.gov.br/sites/default/arquivos_restritos/files/documento/2022-04/02.03.2022_arquivo-final-

_vigilancia_ambiental_de_residuos_de_agrotoxicos_em_agua_para_ocnsumo_humano_n_o_parana_2017_-_2019.pdf Acesso em: 12 de set. 2022.

[12] MACHADO, F. A. Degradação do herbicida 2,4-d por processos oxidativos avançados [dissertação mestrado]. Curitiba: Universidade Federal do Paraná. 2004

[13] RESOLUÇÃO CONAMA N° 357. 17 de março de 2005. Disponível em: <https://www.icmbio.gov.br/cepsul/images/stories/legislacao/Resolucao/2005/res_conama_357_2005_classificacao_corpos_agua_rtfcd_a_altrd_res_393_2007_397_2008_410_2009_430_2011.pdf> Acesso em: 12 de set. 2022.

[14] ARANHA, A., ROCHA, L. 'Coquetel' de 27 agrotóxicos contamina a água de 1 em cada 4 cidades brasileiras. Conexão planeta. 2019. Disponível em: <<https://conexaoplaneta.com.br/blog/coquetel-de-27-agrotoxicos-contamina-a-agua-de-1-em-cada-4-cidades-brasileiras/#fechar>> Acesso em: 12 de set. 2022.

[14] MELO, P. P. A. Síntese e caracterização de nanocompósitos de caulinita/TiO₂ com potencial aplicação como fotocatalisadores heterogêneos [dissertação mestrado]. Pato Branco – PR: Universidade tecnológica federal do Paraná; 2019.

[15] GALO, F. L. I. Preparação e caracterização de fotocatalisadores heterogêneos de titânio e nióbio e avaliação do potencial de fotodegradação [dissertação mestrado]. Ribeirão Preto – SP: Universidade de São Paulo; 2016.

[16] MARQUES, C. F., STUMNO, M. A., CANELA, C. M. Estratégias e materiais utilizados em fotocatalise heterogênea para geração de hidrogênio através da fotólise da água. Química nova. 2017. Volume 40, n°5, 561-571.

[17] TESSINARI, R. F. Utilização de peneiras moleculares do tipo tio₂/mcm41 irradiadas por luz visível e ultra-violeta no estudo da degradação de H₂S e análise de metais lixiviados (monografia). Rio de Janeiro. 2008.

[18] FRUETT, F. Introdução aos semicondutores. EE 530. s/d. Volume 1, n°3, 36-47. Disponível em <https://www.dsif.fee.unicamp.br/~fabiano/EE530/PDF/Texto%20-%20F%EDsica%20dos%20Semicondutores.pdf> . Acesso em: 10 jan. 2023.

[19] LIU, Y., et al. Synthesis, properties, and applications of black titanium dioxide nanomaterials. Science Bulletin. 2016.

[20] CHEN, S., et al. Synthesis of black TiO₂ with efficient visible-light photocatalytic activity by ultraviolet light irradiation and low temperature annealing. Materials Research Bulletin. 2017.

[21] PRADHAN, D. K., KUMARI, S., RACK, P. D., KUMAR, A. Reference Module in Materials Science and Materials Engineering. Applications of Strain-Coupled Magnetoelectric Composites. Elsevier. Vol. 4. 229-238. Disponível em <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128157329000486?via%3Dihub> Acesso em: 25 jun. 2021.

[22] KAMAKURA, Y., et. al. Selective CO₂-to-formate conversion driven by visible light over a precious-metal-free nonporous coordination Polymer. Department of

chemistry school of science tokyo institute of technology. Tokyo, Japan. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acscatal.2c02177>> Acesso em: 10 de jan. 2023.

[23] KRIVTSOV, I., et al. Water-Soluble Polymeric Carbon Nitride Colloidal Nanoparticles for Highly Selective Quasi-Homogeneous Photocatalysis. *Angewandte Chemie*. 2019. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/anie.201913331>> Acesso em: 10 de jan. 2023.

[24] ROSA, V. E. Nanocompostos à base de nitreto de carbono grafítico magnético como potenciais remediadores ambientais de poluidores emergentes [tese doutorado]. Brasília. 2020. Disponível em: <https://repositorio.unb.br/bitstream/10482/41973/1/2020_ElianeVieiraRosa.pdf> Acesso em: 10 de jan. 2023.

[25] LRAC-IS-042. Técnica difração de raios X: documento de caráter orientativo. Unicamp. 20/05/2021.

[26] ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO. Disponível em https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/4432/4432_4.PDF . Acesso em: 10 jan. 2023.

[27] DOUGLAS, A. SKOOG., HOLLER, NIEMAN. *Princípios de Análise Instrumental*. 2002. 5ª Edição. 836 páginas.

[28] DENARI, G. B., CAVALHEIRO, E. T. G. *Princípios e aplicações de análise térmicas*. Material de apoio. 2012. Universidade de São Paulo. Instituto de química de São Carlos.

[29] BRITO, N. N., SILVA, V. B. M. Processo oxidativo avançado e sua aplicação ambiental. *Revista eletrônica de engenharia civil*. 2012. Volume 1, nº3, 36-47. Disponível em <https://repositorio.bc.ufg.br/bitstream/ri/21578/3/Artigo%20-%20N%c3%babia%20Nat%c3%a1lia%20de%20Brito%20-%202011.pdf>. Acesso em: 10 jan. 2023

[30] ARAÚJO, D. S., DINIZ, V. C. S., TORQUATO, R. A., COSTA, A. C. F. M. Evaluation of the optical gap of TiO₂ Obtained by Pechini method: influence of the variation of the anatase-rutile phases. *Scielo Brasil*. 2018. Vol. 23 nº01. Disponível em 14 <https://www.scielo.br/j/rmat/a/K7kdtScnGVFchYf7JzX47VB/?lang=pt#:~:text=Com%20rela%C3%A7%C3%A3o%20ao%20comportamento%20gap,97%20a%203%2C00%20eV>. Acesso em: 25 jun. 2021.

[31] BRAGA, S. C. Síntese de fotocatalisadores baseados em óxidos de ferro e dióxido de titânio para aplicação em fotodegradação de Basagran® [dissertação mestrado]. Toledo – PR: Universidade estadual do oeste do Paraná. 2019.

[32] MALISKA, A. M. *Microscopia eletrônica de varredura*. Universidade federal de Santa Catarina – UFSC. Disponível em http://www.usp.br/nanobiodev/wp-content/uploads/MEV_Apostila.pdf . Acesso em: 10 jan. 2023.

[33] MEV: Entenda o que faz a Microscopia Eletrônica de Varredura. 16 de julho de 2020. Disponível em <https://afinkopolimeros.com.br/o-que-e-microscopia-eletronica->

- [46] MARINESCU, C., et. al. Investigation of nanocrystalline TiO₂ powder. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2011. Vol. 103(1). 49–57.
- [47] CUNHA, C. C. R. F. Determinação dos Teores de Água em Amostras de Minério de Ferro, Manganês e de Oxihidróxidos de Ferro Sintéticos [Dissertação]. Universidade federal de Ouro Preto. Ouro Preto. 2016.
- [48] ZIOLLI, R. L., JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas. 1998. *Química nova*, 21(3).
- [49] LIMA, A. S. Síntese de óxidos de ferro modificados com cério para a degradação da cefalexina por processos fenton heterogêneo [dissertação de mestrado]. Universidade estadual paulista. 2019.
- [50] LUNA, A. J. Degradação fotoquímica do fenol, 2,4- diclorofenol e ácido 2,4- diclorofenoxiacético em meio de alta salinidade [tese doutorado]. Escola politécnica da universidade de São Paulo. 2004.
- [51] FARAHMANDJOU, M., SOFLAEE, F. Synthesis and Characterization of α-Fe₂O₃ Nanoparticles by Simple Co-Precipitation Method. *Physical chemistry research*. 2015. Vol 3, n° 3, 191-196.
- [52] NASCIMENTO, R. F., et al. Processos oxidativos avançados. Fundamentos e aplicações em matrizes ambientais. Imprensa universitária. Fortaleza. 2017.
- [53] OLIVEIRA, L. C. A., FABRIS, J. D., PEREIRA, M. C. Iron oxides and their applications in catalytic processes: a review. *Química Nova*. 2013. Vol. 13, N°1. 123-130. Disponível em <https://www.scielo.br/j/qn/a/TGq5yqgBn6vsCxqJYHmnQsN/?lang=pt#> Acesso em: 25 jun. 2021
- [54] DALLAGO, R. M., DOMENECH, F., REOLON, J., LUCCIO, M. D. Estudo da degradação fotocatalítica de dimetil dissulfeto: avaliação estatística do efeito do pH da temperatura e concentração do contaminante orgânico. *Química nova*. 2009. Vol 32, n° 2, 343-347.
- [55] BAYARRI, B., GIMENEZ, J., CURCO, D., ESPLUGAS, S. Degradação fotocatalítica de 2,4-diclorofenol por TiO₂/UV: Cinética, actinometrias e modelos. Elsevier. 2005. *Catalysis today* 101, 227-236.
- [56] ABSALAN, Y., et al. Removing organic harmful compounds from the polluted water by a novel synthesized cobalt(II) and titanium(IV) containing photocatalyst under visible light. *Science direct. Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*. 2020. Vol 14, 100304.