



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS

CAMPUS CATALÃO

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



## **Deposição de filmes finos de $\text{TiO}_2$ em superfície de vidro e avaliação das suas propriedades fotocatalíticas**

Elizael de Jesus Gonçalves

**\*Bolsista Capes**

Catalão - GO

Junho/2019

---

**TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR  
VERSÕES ELETRÔNICAS DE TESES E DISSERTAÇÕES  
NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG**

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou *download*, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

**1. Identificação do material bibliográfico:**     **Dissertação**     **Tese**

**2. Identificação da Tese ou Dissertação:**

Nome completo do autor: Elizael de Jesus Gonçalves

Título do trabalho: Deposição de filmes finos de TiO<sub>2</sub> em superfície de vidro e avaliação das suas propriedades fotocatalíticas

**3. Informações de acesso ao documento:**

Concorda com a liberação total do documento  **SIM**     **NÃO**<sup>1</sup>

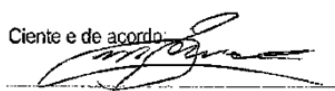
Havendo concordância com a disponibilização eletrônica, torna-se imprescindível o envio do(s) arquivo(s) em formato digital PDF da tese ou dissertação.



---

Assinatura do(a) autor(a)<sup>2</sup>

Ciente e de acordo:



Assinatura do(a) orientador(a)<sup>2</sup>

Data: 03/08/2019

---

<sup>1</sup> Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. A extensão deste prazo suscita justificativa junto à coordenação do curso. Os dados do documento não serão disponibilizados durante o período de embargo.

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente;
- Submissão de artigo em revista científica;
- Publicação como capítulo de livro;
- Publicação da dissertação/tese em livro.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS

CAMPUS CATALÃO

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Dissertação de Mestrado

## **Deposição de filmes finos de $\text{TiO}_2$ em superfície de vidro e avaliação das propriedades fotocatalíticas**

Elizael de Jesus Gonçalves

Dissertação apresentada ao Departamento de Química da Universidade Federal de Goiás – Campus Catalão em cumprimento as exigências para obtenção do Grau de Mestre em Química.

**Orientador:** Prof. Dr. Cristiano Morita Barrado

Catalão – GO

Junho/2019

Ficha de Identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática dos Sistemas de Bibliotecas da UFG.

de Jesus Gonçalves, Elizael

Deposição de filmes finos de TiO<sub>2</sub> em superfície de vidro e avaliação das suas propriedades fotocatalíticas [manuscrito] / Elizael de Jesus Gonçalves. - 2019.

LXXVIII, 78 f.: il.

Orientador: Prof. Cristiano Morita Barrado.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Unidade Acadêmica Especial de Física e Química, Catalão, Programa de Pós Graduação em Química, Catalão, 2019.

Bibliografia. Apêndice.

1. Cristalização. 2. Filmes finos. 3. Fotocatálise. I. Morita Barrado, Cristiano, orient. II. Título.

CDU 54

Relatório de Defesa de Dissertação  
 Candidato(a): **Elizael de Jesus Gonçalves**

Aos 03/07/2019 às 14:00 horas, realizou-se na Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão nas formas e termos do Regimento Interno do Programa de Pós-Graduação em Química a Defesa de Dissertação de Mestrado sob o título: **“Deposição de filmes finos de TiO<sub>2</sub> em superfície de vidro e avaliação das suas propriedades fotocatalíticas.”** apresentada pelo candidato(a): **Elizael de Jesus Gonçalves**. Ao final dos trabalhos a banca examinadora reuniu-se em sessão reservada para o julgamento tendo os membros chegado ao seguinte resultado:

Participantes da Banca:	Função	Instituição
Prof. Dr. Cristiano Morita Barrado (orientador)	Presidente	UFG - Catalão
Prof. Dr. Alberthmeiry Teixeira de Figueiredo	Titular	UFG - Catalão
Prof. Dr. Marcus Victor Almeida Martins	Titular	IFG

**Resultado Final:** Aprovado.

**Parecer da Comissão Julgadora:**

*O trabalho foi aprovado com recomendações de reestruturar e melhorar o texto.*

Encerrada a sessão reservada, a presidente informou ao público presente o resultado. Nada mais havendo a tratar, a sessão foi encerrada e, para constar eu João Pedro Rocha de Carvalho, representante do Programa de Pós-Graduação em Química lavrei o presente relatório que será assinado por mim e pelos membros da banca examinadora.

Prof. Dr. Cristiano Morita Barrado (orientador)

Prof. Dr. Alberthmeiry Teixeira de Figueiredo

Prof. Dr. Marcus Victor Almeida Martins

Representante do PPG João Pedro Rocha de Carvalho  
 Assistente em Administração

Não houve alteração no título.                      (    ) Houve. O novo título passa a ser:

---



---



Serviço Público Federal  
Ministério da Educação  
Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão  
Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química

*Assinatura dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de Dissertação de Mestrado do candidato(a) **Elizael de Jesus Gonçalves** realizada em 03 de Julho de 2019.*

Prof. Dr. Cristiano Morita Barrado (orientador)

Prof. Dr. Alberthmeiry Teixeira de Figueiredo

Prof. Dr. Marcus Victor Almeida Martins

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus por ouvir minhas preces, desesperos e as várias promessas feitas nas vésperas de provas, e também as orações de agradecimento a cada notícia de aprovação, sem suas bênçãos nada disso seria possível.

Aos meus pais, Leonilda e Aparecido, minha avó Maria, que foi meu esteio, meu alicerce, minha maior motivação, meus melhores amigos, durante não só esse período, mas durante a vida toda.

Aos meus amigos e companheiros Sabrina Rodrigues, Thiago Felipe, Katia, Joyce, que não me deixaram desanimar e me apoiaram por todo esse percurso.

Ao orientador Cristiano Morita Barrado muito obrigado pelo apoio, pelos ensinamentos, pela paciência no decorrer desses dois anos. Só tenho a agradecer por tudo que me ensinou.

Ao pessoal do LAMAM pelos testes com a Artemia salina.

A todo o grupo de Química da Universidade Federal de Goiás Regional Catalão.

Ao LIEC pelas análises de MEV.

A CAPES pelo suporte financeiro.

## RESUMO

A água é um dos recursos disponíveis mais abundantes e mais importantes para a existência e permanência da vida. A agência nacional da água relata que há uma relação cada vez mais inversamente proporcional entre a demanda e a disponibilidade de água doce, torna necessário a reutilização desse recurso natural para que a população mundial não entre em caos hídrico. Desta forma os principais problemas encontrados são a aumento populacional e a intensificação das atividades industriais, que contribui para a geração de possíveis focos de contaminação dos recursos hídricos. No entanto, o tratamento realizado pelas ETAs e ETEs, não estão preparados para remover esses compostos, que na sua grande maioria são tóxicos e de difícil degradação. Assim, os processos oxidativos avançados (POAs) são tecnologias alternativas que estão sob forte interesse no meio científico devido alto potencial de remover esses componentes recalcitrantes. Dentre os POAs destaca-se a fotocatalise heterogênea, que consiste em fotoativar um semicondutor inorgânico, como o  $\text{TiO}_2$ , com conseqüente geração de espécies altamente oxidantes. Óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) tem três formas cristalográficas, sendo, anatase, rutilo e brokita. O método de síntese é altamente determinante na obtenção desses tipos de estrutura e, conseqüentemente, na propriedade do óxido. Neste trabalho objetivou-se obter dióxido de titânio na forma de filmes utilizando o método complexo peroxo-titânio (CPT), além disso, avaliando a temperatura de calcinação, sucessivas camadas e adição de P25 nos filmes, e influência na eficiência fotoquímica de descoloração do corante orgânico tartrazina. O gel precursor foi obtido pela solubilização do Isopropóxido de titânio em  $\text{H}_2\text{O}_2$  28% em banho de gelo. Depositou-se os filmes de  $\text{TiO}_2$  por imersão manual, silk screen e com auxílio de um pincel sobre a placa de vidro de 20x76mm previamente limpos com solução piranha ( $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$ ) relação em mol de 4:1. Os filmes foram tratados termicamente nas temperaturas de 450 °C e 550 °C durante 1h30min. O material resultante foi caracterizado estruturalmente no DRX, morfológicamente no MEV e a composição foi verificada no EDX. Foram realizados ensaios de fotocatalise heterogênea expondo a solução de tartrazina à radiação da lâmpada de mercúrio e a luz solar, no tempo de 120 minutos e 390 minutos. Em geral, constatou-se a formação de materiais bifásicos com atividade fotocatalítica, O filme fotocatalisador que apresentou o melhor desempenho fotocatalítico foi o material T3 com adição de 30% de P25 por promover a descoloração total do corante em 100 %, com  $K_{ap}$  de 0,0693, pode-se ressaltar que os filmes possuem atividade catalítica tanto na presença na luz ultravioleta artificial e natural; e não demonstraram ser tóxicos, com uma pequena taxa mortalidade *Artemia salina* inferior a 30 %. A eficiência foi relacionada com a presença de uma mistura de fases anatase/rutilo similar a P25, que gera um efeito de heterojunção aumentando a eficiência fotoquímica para promover reações oxidantes e adsorção, favorecendo a descoloração do composto orgânico resistente, e trazendo vantagens dos filmes de  $\text{TiO}_2$ , como a reutilização das esferas de vidro em vários processos catalíticos sem a perda na eficiência fotoquímica, e a facilidade de remoção do material ao fim do processo fotocatalítico.

Palavras chave: Cristalização; Filmes finos; Fotocatálise.

## ABSTRACT

Water is one of the most abundant and most important available resources for life's existence and permanence. The National Water Agency reports that there is an increasingly inversely proportional relationship between demand and the availability of freshwater, it makes necessary to reuse this natural resource so that the world population does not enter into water chaos. Thus, the main problems encountered are the population increase and the intensification of industrial activities, which contributes to the generation of possible outbreaks of water resources contamination. However, the treatment performed by the ETAs and ETEs are not prepared to remove these compounds, which are largely toxic and difficult to degradation. Thus, advanced oxidative processes (POAs) are alternative technologies that are under strong interest in the scientific environment due to the high potential of removing these recalcitrant components. Among the POAs stands out the heterogeneous photocatalysis, which consists of photoactivating an inorganic semiconductor, such as TiO<sub>2</sub>, with consequent generation of highly oxidisant species. Titanium oxide (TiO<sub>2</sub>) has three crystallographic forms, being, anatase, rutile and Brookita. The synthesis method is highly determinant in obtaining these types of structure and, consequently, in the property of oxide. This work aimed to obtain titanium dioxide in the form of films using the Peroxo-Titanium complex Method (CPT), moreover, evaluating the calcination temperature, successive layers and addition of P25 in the films, and influence on the photochemical efficiency of Discoloration of the Tartrazine organic dye. The precursor gel was obtained by solubilization of titanium isopropoxide in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 28% in ice bath. The TiO<sub>2</sub> films were deposited by manual immersion, silk screen and with the aid of a brush on the glass plate of 20x76mm previously cleaned with piranha solution (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ratio in mol of 4:1. The films were thermally treated at temperatures of 450 ° C and 550 ° C for 1h30min. The resulting material was structurally characterized in the XW, morphologically in SEM and the composition was verified in the EDX. Heterogeneous photocatalysis assays were performed, exposing the tartrazine solution to the radiation of the mercury lamp and sunlight, in the time of 120 minutes and 390 minutes. In general, the formation of biphasic materials with photocatalytic activity was observed; The photocatalytic film that presented the best photocatalytic performance was the T3 material with 30% addition of P25 for promoting the total discoloration of the dye in 100%, with  $k_{ap}$  of 0.0693, it can be emphasized that the films have catalytic activity both in Presence in artificial and natural ultraviolet light; and have not shown to be toxic, with a small mortality rate *Artemia salina* less than 30%. The efficiency was related to the presence of a mixture of anatase/rutile phases similar to P25, which generates an effect of heterojunction increasing the photochemical efficiency to promote oxidative reactions and adsorption, favoring the discoloration of the organic compost resistant, and bringing advantages of TiO<sub>2</sub> films, such as the reuse of glass spheres in various catalytic processes without the loss of photochemical efficiency, and the ease of removal of the material at the end of the photocatalytic process.

Keywords: crystallization; Thin Films; Photocatalysis.

## ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. Fases cristalinas do $\text{TiO}_2$ (a) rutilo, (b) anatase e (c) Brookita. ....	21
FIGURA 2. Mecanismo de fotocatalise de $\text{TiO}_2$ . ....	23
FIGURA 3. Mecanismo de alinhamento de banda de valência e condução proposto para a interface anatase/rutilo. ....	24
FIGURA 4. Representação esquemática do processo de obtenção de filmes por <i>dip-coating</i> . ....	28
FIGURA 5. Fluxograma de funcionamento Spin-Coating .....	29
FIGURA 6. Esfera de vidro transparentes. ....	34
FIGURA 7. Reatores de vidro: (a) reator 1, (b) reator 2 e (c) reator 3. ....	35
FIGURA 8. Preparo do gel/resina a base de titânio por CPT e Pechini. As etapas finais do fluxograma são da obtenção dos pós $\text{TiO}_2$ pelos dois métodos CPT e Pechini. ....	37
FIGURA 9. Técnicas de deposição. ....	38
FIGURA 10. Obtenção dos filmes de $\text{TiO}_2$ por PCT. ....	39
FIGURA 11. Obtenção dos filmes multicamadas de $\text{TiO}_2$ por PCT. ....	40
FIGURA 12. (A) Obtenção do gel a base de $\text{TiO}_2$ com adição P25. (B) Obtenção dos filmes de $\text{TiO}_2$ com P25 por PCT. ....	41
FIGURA 13. Determinação da massa dos filmes de $\text{TiO}_2$ por PCT. ....	42
FIGURA 14. Fluxograma de funcionamento do DRX. ....	43
FIGURA 15. Estrutura química do corante tartrazina, em destaque o grupo cromóforo. ....	46
FIGURA 16. Reator 1 para Fotocatálise com luz UV artificial. ....	47
FIGURA 17. Reator 2 para Fotocatálise com filmes em luz UV artificial. ....	48
FIGURA 18. Reator 3 para Fotocatálise com luz UV solar. ....	49
FIGURA 19. Gel amorfo sem adição de P25 (a), com adição de P25 (b) e resina polimérica (c). ....	52
FIGURA 20. Estrutura tridimensional do isopropróxido de titânio. ....	53
FIGURA 21. Difratoograma de Raios X das amostras P25 (comercial) e pós $\text{TiO}_2$ calcinado nas temperaturas 450 e 550 °C pelo Pechini e complexo peróxido-titânio (PCT). ....	54
FIGURA 22. Difratoograma de Raios X dos pós $\text{TiO}_2$ calcinado nas temperaturas 450 °C pelo Pechini e complexo peróxido-titânio (CPT). ....	55
FIGURA 23. Difratoograma de Raios X dos pós $\text{TiO}_2$ calcinado nas temperaturas 550 °C pelo Pechini e complexo peróxido-titânio (CPT). ....	56

FIGURA 24. Difratoograma de raios X dos pós de TiO <sub>2</sub> com adição 10%, 20% e 30% de P25 calcinados nas temperaturas 450 °C e 550 °C.....	57
FIGURA 25. Mecanismo de formação de TiO <sub>2</sub> de fase mista.....	59
FIGURA 26. Filmes Finos de TiO <sub>2</sub> depositados por diferentes técnicas. ....	61
FIGURA 27. Filmes Finos de TiO <sub>2</sub> depositados com auxílio do pincel. ....	62
FIGURA 28. Espectro de EDX esfera de vidro sem recobrimento.....	63
FIGURA 29. Espectro de EDX esfera de vidro com recobrimento de TiO <sub>2</sub> .....	63
FIGURA 30. Esferas de vidro sem recobrimento, (a) antes do tratamento químico e (b) após tratamento químico. ....	65
FIGURA 31. Características macroscópicas das esferas.....	66
FIGURA 32. Esferas de vidro sem recobrimento.....	67
FIGURA 33. Esferas de vidro com recobrimento.....	68
FIGURA 34. Fotólise da tartrazina sem adição de catalisador exposta a luz U.V. ....	70
FIGURA 35. Descoloração tartrazina com adição de catalisador na forma de pós.....	71
FIGURA 36. Descoloração tartrazina com adição de catalisador na forma de pós.....	72
FIGURA 37. Descoloração tartrazina com adição de catalisador na forma de filmes. ....	74
FIGURA 38. Descoloração do corante tartrazina com adição de catalisador na forma de filmes variando de 1 a 5 camadas tratados a 550 °C. ....	75
FIGURA 39. Descoloração tartrazina com e sem adição de catalisador na forma de filmes com adição 10, 20 e 30 % de P25 em função do tempo de exposição a luz U.V. ....	77
FIGURA 40. Descoloração tartrazina para as amostras T1, T2 e T3 em função do tempo de exposição a luz U.V. ....	79
FIGURA 41. Descoloração tartrazina para as amostras T1, T2 e T3 em função do tempo de exposição a luz solar. ....	80
FIGURA 42. Descoloração tartrazina para as amostras T1, T2 e T3 em função do tempo de exposição a luz solar. ....	81
FIGURA 43. Ensaios de toxicidade para os materiais T1, T2, T3, P25 e esferas sem recobrimento.....	83

## ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1. Reagentes utilizados em síntese. ....	34
TABELA 2. Configurações utilizadas para o tratamento térmico. ....	37
TABELA 3. Proporção em mols dos Reagentes utilizados em síntese do gel amorfo com adição de P25. ....	40
TABELA 4. Porcentagem de anatase e rutilo presentes no TiO <sub>2</sub> cristalizados pelo método do PCT e amostra de P25. ....	60
TABELA 5. Porcentagem de anatase e rutilo presentes no TiO <sub>2</sub> cristalizados pelo método do PCT com adição de P25. ....	60
TABELA 6. Porcentagem de anatase e rutilo presentes no TiO <sub>2</sub> cristalizados pelo método do PCT com adição de P25. ....	60
TABELA 7. Resultados da análise do EDX. ....	64
TABELA 8. Melhores resultados obtidos pelo reator 1. ....	78
TABELA 9. Valores percentuais de descoloração e constante de velocidade aparente para materiais T1, T2 e T3. ....	82
TABELA 10. Determinação da massa do filme de TiO <sub>2</sub> . ....	83

## Lista de abreviaturas

CE's – Contaminantes emergentes

POA – Processo oxidativo avançado

UV – Ultravioleta

BV – Banda de valência

BC – Banda de condução

DRX – Difração de raios X

EDX - Espectroscopia de raios X por dispersão em energia

MEV-FEG – Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo

ROS – Espécies reativas de oxigênio

Material T1 - Filmes de TiO<sub>2</sub>

Material T2 - Filmes de TiO<sub>2</sub> com adição de 3 camadas

Material T3 - Filmes de TiO<sub>2</sub> com adição de 30% P25

ETAs – Estação de tratamento de água

ETEs – Estação de tratamento de efluentes

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	16
1.1. Contextualização do problema .....	16
1.2. Tratamentos convencionais .....	18
1.3. Processos oxidativos avançados (POA's).....	19
1.3.1. Óxido de titânio .....	20
1.3.2. Fotocatálise heterogênea .....	22
1.4. Rotas de Síntese .....	24
1.4.1. Método dos precursores poliméricos .....	25
1.4.2. Sol-gel .....	25
1.4.3. Método do complexo peroxo-titânio .....	25
1.5. Filmes de TiO <sub>2</sub> .....	27
1.5.1. Aplicações dos filmes de TiO <sub>2</sub> em POA's.....	29
1.6. Justificativa do Trabalho .....	32
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	33
2.1. Objetivo geral .....	33
2.2. Objetivos específicos .....	33
<b>3. METODOLOGIA</b> .....	34
3.1. Materiais.....	34
3.2. Métodos para obtenção das soluções/gel e pós TiO <sub>2</sub> .....	36
3.3. Obtenção dos filmes de TiO <sub>2</sub> .....	38
3.3.1. Limpeza do substrato .....	38
3.3.2. Técnicas de deposição dos filmes de TiO <sub>2</sub> .....	38
3.3.3. Obtenção dos filmes de TiO <sub>2</sub> .....	39
3.3.4. Filmes de TiO <sub>2</sub> com multicamadas.....	40
3.3.5. Filmes de TiO <sub>2</sub> com adição de P25.....	40
3.3.6. Determinação da massa dos Filmes de TiO <sub>2</sub> .....	42

3.4.	Caracterização dos materiais.....	42
3.4.1.	Difração de Raios X.....	42
3.4.2.	Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia .....	44
3.4.3.	Microscopia Eletrônica por Varredura por emissão de campo (MEV-FEG) .....	44
3.5.	Ensaio fotocatalítico .....	46
3.5.1.	Ensaio fotocatalítico em luz artificial com pós e filmes de TiO <sub>2</sub> .....	47
3.5.2.	Perfil Cinético .....	50
3.6.	Ensaio de Toxicidade.....	50
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>52</b>
4.1.	Obtenção da solução/gel a base de TiO <sub>2</sub> .....	52
4.2.	Caracterização dos materiais.....	54
4.2.1.	Análise de difração de raios X para os pós TiO <sub>2</sub> .....	54
4.2.2.	Técnicas de deposição dos filmes de TiO <sub>2</sub> .....	61
4.2.3.	Análise de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX).....	63
4.2.4.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	65
4.3.	Propriedades fotocatalíticas .....	69
4.3.1.	Fotólise.....	69
4.3.2.	Avaliação da propriedade fotocatalítica para os pós de TiO <sub>2</sub> .....	70
4.3.3.	Avaliação da propriedade fotocatalítica para os filmes de TiO <sub>2</sub> .....	73
4.3.4.	Perfil cinético .....	81
4.4.	Determinação da massa dos filmes T1, T2 e T3.....	83
4.5.	Teste de Toxicidade .....	83
<b>5.</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>84</b>
<b>6.</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>86</b>

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. Contextualização do problema

O crescimento industrial, a evolução tecnológica e o aumento populacional tornaram-se um dos principais causadores dos impactos no meio ambiente. Atualmente, em todo o mundo não há ecossistema que não tenha sido impactado direta e/ou indiretamente pelo homem [1,2]. A existência da poluição ambiental deve-se a liberação de toda forma de matéria ou energia, com intensidade, concentração ou características em desacordo com o preconizado pela legislação ambiental, ocasionando assim interferência prejudicial aos usos preponderantes das águas, ar e solo [1,2].

Na atualidade, vinte por cento (20%) da população mundial tem grande dificuldade de acesso à água potável, e quarenta por cento (40%) desta mesma população sofre para ter higiene adequada, já que os seus recursos hídricos estão sendo contaminados por compostos que são introduzidos por ações antrópicas [3]. Segundo a Agência Nacional das Águas (ANA) o Brasil é detentor de cerca de doze por cento (12%) da água doce disponível no planeta, porém, existe uma distribuição irregular do recurso hídrico além de um grande desperdício observado em todos os níveis da sociedade [4,5].

A poluição e o uso inadequado da água são fatores que comprometem a captação, tratamento e abastecimento em várias regiões. Em reportagem, o geógrafo e especialista em geociências do Meio Ambiente, Luiz Soares Cherem, afirma que “qualquer alteração no equilíbrio do ciclo hidrológico, desde o desmatamento de grandes áreas, projetos de mineração e empreendimentos em áreas urbanas, reduzem a infiltração e a quantidade de água disponível para as nascentes levando até o rebaixamento do nível freático”.

O Brasil apresenta uma característica ambiental muito interessante, a qual a Amazônia é um grande gerador de água capaz de abastecer as regiões Sudeste e Centro-Oeste do país, porém, uma pesquisa realizada na Universidade Federal de Goiás (UFG) concluiu-se que, oitenta e cinco por cento (85%) das bacias hidrográficas existentes neste estado são de qualidade ruim ou péssima [6]. Naquela pesquisa, ao todo, foram analisadas 126 bacias de 122 municípios em Goiás e pode-

se dizer que uma grande parcela delas, está enquadrada em condição péssima, o que fica evidente a degradação devido ao processo de ocupação dessas áreas e a ausência de planejamento. Desta forma, percebe-se a necessidade urgente de políticas de planejamento para as bacias hidrográficas de mananciais de captação de modo de favorecer a ocupação adequada [6].

No ano de 2015, na cidade de Luziânia/GO, aconteceu um grave acidente hídrico, no qual uma empresa de saneantes fez descarte inadequado de efluentes líquidos, e contaminou o manancial - Rio Palmital, responsável pelo abastecimento de água potável do município. O Órgão responsável pelo abastecimento e tratamento de água, constatou após análise a presença de surfactantes, (substâncias geralmente encontradas em produtos de limpeza). Os fiscais do meio ambiente concluíram que, a tubulação onde despejou o sabão no rio, pertence a uma indústria de produtos de limpeza da região. Devido a poluição, o rio foi tomado por uma espuma que ultrapassava um metro de altura e que também chegou na estação de tratamento da cidade.

No ano de 2017, outro grave problema de contaminação de manancial, dessa vez, o rio Capibaribe, considerado um dos mais importantes da região de Pernambuco e responsável por abastecer 42 municípios do estado. Num trecho em Toritama, no agreste de Pernambuco, há alguns meses a água havia ganhado uma nova tonalidade diferente do habitual. A fiscalização local conduzida pela Agência de Meio Ambiente de Pernambuco, a CPRH, identificou três fábricas de jeans despejando efluentes com corantes no rio, sem tratamento prévio. A entidade suspendeu temporariamente as atividades dessas empresas, para que as mesmas pudessem se adequar à legislação ambiental, e então, assim, retomar o funcionamento.

Recentemente, no início de março de 2019, um novo caso de contaminação ambiental de outro recurso hídrico, o afluente Córrego do Ajudante, em São Paulo, foi novamente poluído. Descarte de grande quantidade de resíduos utilizados para fabricação de sabão em pó. Informações dos técnicos da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (Cetesb) apontaram que, em razão das chuvas, o volume extra de água do rio provocou turbilhonamento, e conseqüentemente houve formação de espuma. Na tentativa de amenizar a situação, funcionários da prefeitura usaram caminhões-pipa para tentar diluí-la.

Com a rápida urbanização e industrialização verificou-se uma enorme disponibilização de efluentes nos corpos hídricos, tornando a água cada vez mais poluída. Nessa corrente, a falta de qualidade ambiental vem afetando o dia a dia da maioria dos países em desenvolvimento, uma vez que são encontradas quantidades de resíduos industriais, farmacêuticos, comerciais, domésticos, biológicos (microrganismos), entre outros, cuja a literatura classifica como Poluentes Orgânicos Emergentes (POC) ou simplesmente Contaminantes Emergentes (CE's) [7,8,9]. Por isso, tornou-se uma necessidade essencial tanto proteger a água contra a contaminação, quanto desenvolvimento de métodos econômicos de recuperação para proteção desse recurso vital [10].

## 1.2. Tratamentos convencionais

A metodologia tradicional de tratamento foi inicialmente desenvolvida como resposta aos diversos desequilíbrios causados pela descarga de efluentes no meio ambiente, além da preocupação com a saúde pública. Porém, a medida em que a população aumentava, a geração de efluentes aumentava significativamente, e a deterioração da qualidade ambiental excedia a capacidade de autopurificação dos córregos e corpos fluviais [11].

Em 1970 foram sugeridas melhorias na qualidade da água, e propuseram a necessidade de remoção de compostos tóxicos, até mesmo aqueles presentes em quantidade traço, uma vez que a longo prazo poderiam afetar a saúde e a qualidade ambiental [11,12]. Tradicionalmente, são aplicados ao tratamento dos efluentes domésticos processos físicos, químicos e biológicos, como filtração, floculação, tratamento biológico, carvão ativado e resinas de troca iônica para remoção de contaminantes não recalcitrantes [11, 13]. Todavia na década de 90, surgiu uma preocupação com as metodologias tradicionais de tratamento de efluentes, em razão das substâncias químicas recalcitrantes como fármacos, hormônios, corantes, entre outros, devido ao fato de não estarem sendo tratados, resultando em riscos associados a saúde da população [11,12,13].

As estações de tratamento de efluentes (ETEs) não estão devidamente equipadas para fazer a remoção de compostos recalcitrantes. [11,14]. Os processos convencionais de tratamento de efluentes não são projetados especificamente para

degradar vestígios de contaminantes orgânicos perigosos, e estes são consumidos por organismos aquáticos, o que se configura como risco para toda a cadeia alimentar. Os sistemas de tratamento de efluentes tendem a copiar processos naturais, biológicos, físicos e químicos, assim, tais métodos têm tornado inadequados para atender aos atuais limites rigorosos exigidos pela legislação ambiental [11,15].

### 1.3. Processos oxidativos avançados (POA's)

O surgimento de novas tecnologias, como os processos oxidativos avançados, visa preencher a lacuna entre a máxima tratabilidade alcançada e os limites cotidianos exigidos pelas normas ambientais. Além disso, essas novas tecnologias tornam-se importantes no tratamento de águas residuais advindas dos processos industriais, visto que as moléculas complexas dos poluentes antropogênicos são dificilmente removidas pelos microrganismos em processos biológicos [16].

A baixa eficiência dos processos convencionais justifica o interesse acadêmico por outros modos de tratamento inovadores e a busca de condições operacionais capazes de melhorar sua aplicabilidade e sua performance [16]. Dentre as tecnologias de descontaminação, os POA's são de grande potencial na remoção de uma grande variedade de contaminantes não biodegradáveis. Nessas tecnologias envolvem a geração *in-situ* de espécies altamente reativas de oxigênio (ROS) com baixa seletividade, como radicais hidroxila ( $\text{HO}\cdot$ ),  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ânion superóxido ( $\text{O}_2^-$ ), fornecendo vias de mineralização completa em  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e ácidos inorgânicos [16,17]. Os POA's incluem fotólise, fotocátalise, ozonização, radiação ultrassônica, fenton e foto-fenton, entre outros, são alternativas potenciais para o tratamento dos CE's, uma vez que exibem alta eficiência de remoção dos mesmos [17].

Uma das técnicas que vem ganhando notoriedade é o clássico processo de oxidação baseado em fotocátalise heterogênea com a utilização de semicondutores, principalmente por sua eficiência, sustentabilidade e baixo custo, em mineralizar produtos químicos recalcitrantes em  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  [18]. A fotocátalise heterogênea promove dois tipos de reações sob a superfície do catalisador, influenciada pelo processo de foto-indução, uma é a reação de oxidação, e a outra de redução, nas quais os formados são radicais hidroxila ( $\text{HO}\cdot$ ), agente altamente oxidante e pouco

seletivo, com a possibilidade de reagir com muitas classes de compostos orgânicos [19,20,21].

As indústrias de impressão, papel e tingimento possuem um alto potencial poluidor, pois, os corantes utilizados durante os procedimentos executados, ao chegarem nos corpos hídricos, restringem a absorção e reflexão da luz solar, além de aumentar a toxicidade e criar problemas para a vida aquática, contudo, os POA's são eficientes para alcançar a mineralização completa desses materiais [22].

### 1.3.1. Óxido de titânio

Nas últimas décadas, a capacidade de sintetizar semicondutores ativados por UV e luz visível mostrou relevância significativa nos processos oxidativos avançados. Em geral, todos os POA's possuem propriedades químicas similares, ou seja, a geração de espécies reativas de oxigênio, de natureza não seletiva, com capacidade de oxidar compostos recalcitrantes por hidroxilação ou desidrogenação, e são mineralizados em produtos finais como  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Os óxidos binários sintéticos, como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , entre outros, ganharam o foco nos processos catalíticos, porque com a iluminação solar ou UV (ultravioleta), a maioria dos compostos orgânicos e vários resíduos inorgânicos podem diminuir a concentração ou se transformar em moléculas de menor toxicidade [23,24,25,26].

A utilização do  $\text{TiO}_2$  em processos de catálise, vem sendo investigada há 90 anos, no entanto, não há dúvida de que o famoso trabalho de Honda-Fujishima é um ponto chave para ressaltar essa propriedade. Além do mais, o  $\text{TiO}_2$  é um material fotoestável, tornando-o adequado para aplicação em oxidação catalítica, devido ao seu grande potencial de destruição de poluentes em soluções aquosas através de oxidações direta e indireta [6,7,26].

O  $\text{TiO}_2$  é considerado um material cerâmico, e por definição, são sólidos inorgânicos, insolúveis em água e podem ser formados pela aplicação de calor e/ou por calor e pressão; esses materiais possuem em sua composição elementos metálicos e metalóides ou não-metals, e são mantidos por ligações mistas, ou seja, combinação das ligações covalente e iônica [27,28,29,30].

Devido a sua constituição, tal tipo de composto tem estrutura cristalina complexa em relação aos sólidos metálicos, uma vez que possui no mínimo dois

elementos, um metal e um metalóide ou não-metal, onde cada átomo ocupa uma posição específica na célula unitária. Desta maneira, há possibilidade de diversos arranjos estruturais para a mesma composição, e como referência, os materiais cerâmicos podem ser classificados de acordo com as seguintes classes: carbonetos, nitretos, óxidos, silicatos, entre outros [27,28,29,30].

O  $\text{TiO}_2$  está entre os semicondutores mais estudados devido às suas propriedades físico-químicas, possui três principais estruturas cristalinas conforme Figura 1, que são os polimorfos anatase, rutilo e brookita, com energia de *band gap* de 3,2, 3,0 e 3,4 eV, respectivamente. Em baixas temperaturas, as fases anatase e rutilo, podem ser sintetizadas com grande estabilidade em escala manométrica. A fase brookita é extremamente difícil de sintetizar, por isto, as fases cristalinas anatase e rutilo, são as mais analisadas dentre as diversas aplicações desse importante óxido binário [31].

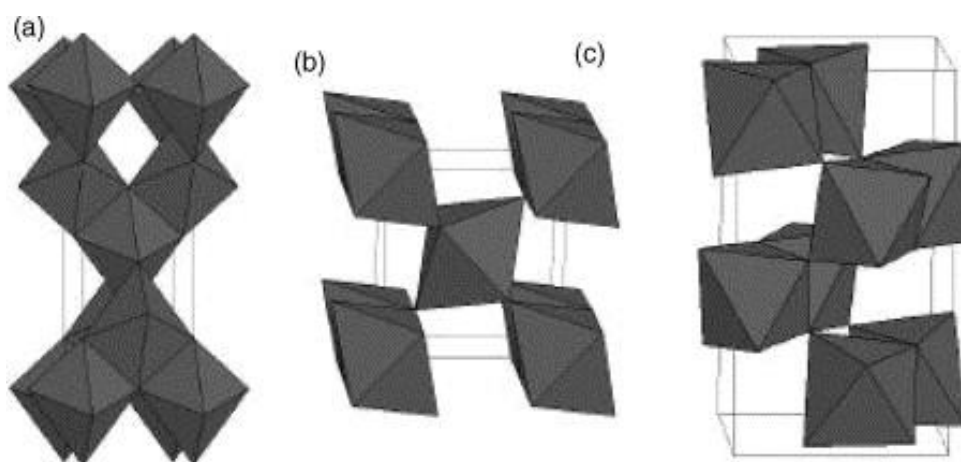


FIGURA 1. Fases cristalinas do  $\text{TiO}_2$  (a) rutilo, (b) anatase e (c) Brookita.

Fonte: OSHANI *et al.* (2014) [31]

A fase cristalina rutilo pertence a um sistema tetragonal e possui os seguintes parâmetros de rede,  $a = b = 4,5941$  e  $c = 2,9593$  Å, na fase anatase cristaliza no sistema cristalino tetragonal e possui os seguintes parâmetros de rede,  $a = b = 3,7842$  e  $c = 9,5146$  Å, e a brookita pertencente ao sistema ortorrômbico apresentando os seguintes parâmetros de rede,  $a = 9,18$ ,  $b = 5,43$  e  $c = 5,164$  Å [32,33,34].

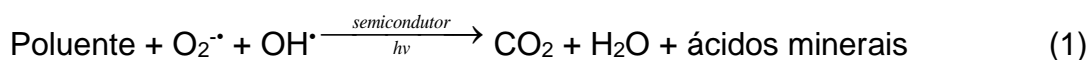
O  $\text{TiO}_2$  possui diversas aplicações, tais como, células solares, sensores de gás, fotocatalise, pigmento de tintas, filmes contra corrosão, entre outros [33]. É

considerado inerte, atóxico, não perigoso, quimicamente estável, de baixo custo, de elevada eficiência fotoquímica, estável em sistemas aquosos e as variações do pH [34]. Devido à sua forte capacidade oxidativa tem sido aplicado para a remediação ambiental [7,35,36,37].

### 1.3.2. Fotocatálise heterogênea

Os processos catalíticos heterogêneos fazem a exposição do semicondutor à luz, e com energia suficiente, provocam reações de oxidação e redução sob a superfície do semicondutor [20,37]. Na fotocatalise heterogênea que ocorre na superfície do catalisador envolvendo processos de excitação, reação redox e recombinação, e alcança o equilíbrio entre o potencial do catalisador no nível de Fermi e o potencial dos adsorventes de superfície [20,35,36,37].

Dentre as diversas maneiras de se gerar o radical hidroxila ( $\text{OH}^\bullet$ ), responsável pela mineralização de poluentes, tem-se a utilização de semicondutores fotoexcitados [37]. O processo de fotodegradação pode ser representado pela equação 1.



Deste modo os elétrons desemparelhados do semicondutor  $\text{TiO}_2$  localizados na banda de valência (BV) são fotoinduzidos a migrar para a banda de condução (BC), deixando um buraco carregado positivamente ( $h_{\text{BV}}^+$ ) na banda de condução, esse processo de excitação pode ser repetido levando a formação contínua de pares elétron ( $e_{\text{BC}}^-$ )-buraco ( $h_{\text{BV}}^+$ ) [38,39,40], este processo de excitação pode ser descrito pela Figura 2 e equação 2.

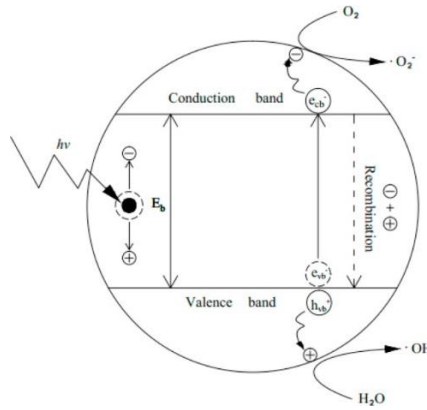


FIGURA 2. Mecanismo de fotocatalise de  $TiO_2$ .  
**Fonte:** LAN, LU, REN (2013).



Após a migração para a banda de condução (BC), uma vez que eles atingem a superfície do catalisador os elétrons ( $e_{BC}^-$ ) interagem com o acceptor de elétrons de oxigênio molecular ( $O_2$ ) para formar os radicais superóxido ( $O_2^{*-}$ ) como ilustrado na equação 3 abaixo [38,41]:



De modo semelhante, buracos positivos ( $h_{BC}^+$ ) atingem a superfície do  $TiO_2$  e reagem com a água ( $H_2O$ ) e com a hidroxila ( $OH^-$ ), e estes atuam como doadores de elétrons, levando à geração de radicais hidroxila ( $OH^*$ ) como mostrado abaixo [38,41]:



WANG *et al.* e WU *et al.* afirmaram que a existência de diferentes fases presentes no mesmo semicondutor, gera um efeito promissor e requerido na catálise heterogênea, envolvido principalmente nas reações de oxidação e redução, para garantir a eficiência do processo os níveis de energia da banda de valência e condução precisam ser suficientemente negativos e positivos, no entanto, o  $TiO_2$

possui alguns defeitos intrínsecos, como a rápida recombinação dos pares elétron-buraco fotogerado que restringe a utilização da propriedade catalítica, como ilustra a Figura 3 [38,42].

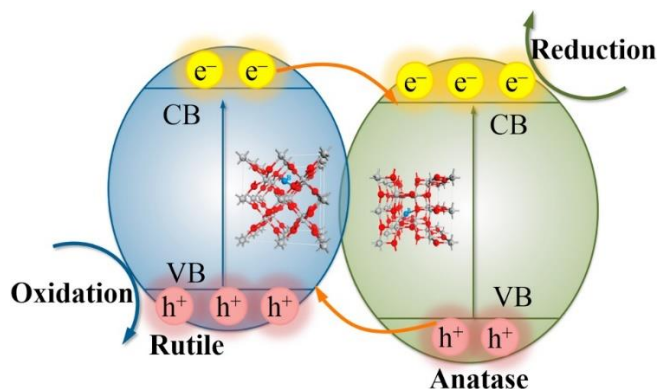


FIGURA 3. Mecanismo de alinhamento de banda de valência e condução proposto para a interface anatase/rutilo.

Fonte: WANG *et al.* (2016).

Porém, há diversas estratégias disponíveis para melhor essa restrição, como dopagem com íons metálicos, não metálicos, entre outras; dentre essas, a síntese de heterojunções tem atraído o interesse da classe acadêmica, pois, a junção de fase tem se tornado vantajosa em separação dos pares de elétrons-buracos fotogerados, assim, prolongando o tempo de recombinação e melhorando o processo de degradação [42]. Um bom exemplo, é o material bifásico comercial da Degussa TiO<sub>2</sub> (P25), possui uma mistura entre as fases anatase e rutilo, sugeriram também que a grande flexão de banda no rutilo é responsável pela alta reatividade dos pós Degussa P-25 (mistura de titânia A/R) na oxidação fotocatalítica de poluentes orgânicos em meios aquosos e no ar, conforme mostra a Figura 3.

#### 1.4. Rotas de Síntese

A estrutura cristalina após o tratamento térmico tem grande impacto nas propriedades dos semicondutores, assim, são desenvolvidas diferentes metodologias de síntese para obtenção de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) na forma de pós, se destacam o

método dos precursores poliméricos[43,44], o sol-gel [45,46] e o método do complexo peroxo-titânio (PCT) [47,48,49,50].

#### 1.4.1. Método dos precursores poliméricos

O método dos precursores poliméricos (Pechini) consiste na dissolução de sais metálicos e ácido carboxílico em um poliálcool, em seguida, duas reações processam-se simultaneamente, a complexação dos cátions metálicos pelo ácido carboxílico e a sua poliesterificação com o poliálcool [43]. No processamento da reação, a polimerização, faz com que os cátions metálicos sejam distribuídos uniformemente pela resina formada, mantendo-se a estequiometria [44]. O ácido cítrico e o etilenoglicol, são os mais usados nessa metodologia, pois, os complexos formados são estabilizados pelos grupos funcionais hidroxila (OH) do etilenoglicol e do ácido cítrico que apresenta afinidade de complexar os cátions metálicos [43,44].

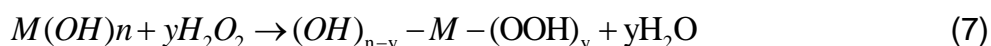
#### 1.4.2. Sol-gel

Na síntese por sol-gel descreve a transição quando aquece o meio líquido (solução ou suspensão coloidal) há modificação do meio e está torna-se viscosa (gel) [45]. São baseados em reações de polimerização, tipicamente através de mecanismos de solvólise e condensação. Pode-se citar alguns tipos básicos de soluções precursoras por intermédio de gelificação: soluções de sais metálicos, sóis coloidais e soluções polimerizante [45,46]. Esta síntese utiliza baixas temperaturas para a reação (solvólise e condensação), ou seja, temperatura ambiente; tornando o processo relativamente eficiente em termos energéticos e econômicos [46].

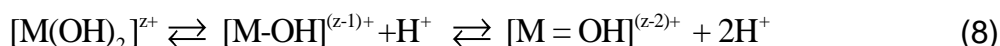
#### 1.4.3. Método do complexo peroxo-titânio

Uma modificação do método sol-gel é a reações de polimerização dos precursores de compostos orgânicos metálicos, como alcóxidos de metal com peróxido de hidrogênio, conhecido como complexo peroxo-metal [47]. Quando um precursor alcóxido de metal,  $M(OR)_n$ , onde R é um grupo alquila, sofre hidrólise produz grupos hidroxila e, por sua policondensação é formada uma rede tridimensional [45]

Quando adicionada uma mistura H<sub>2</sub>O e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a solução precursora do alcóxido de metal, ocorre duas reações, a hidrólise e policondensação e geram subprodutos de baixo peso molecular, como álcool e água, e o produto da hidrólise reage imediatamente com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para formar uma solução de peroxo-metal, com base nas equações 6 e 7 [45,46,47]:



Ambas as reações ocorrem por substituição nucleofílica (S<sub>N</sub>), que envolvem três etapas: adição nucleofílica (A<sub>N</sub>), transferência de prótons dentro dos estados de transição e remoção das espécies protonadas (álcool, água) [45] (BANDGAR, SABAILE, PAWAR, 2010). Dependendo da acidez da água e, portanto, da magnitude da transferência de carga, o seguinte equilíbrio é estabelecido, no qual a hidrólise é definida, conforme equação 8 [48]:



A equação anterior define os três tipos de ligantes presentes num meio aquoso: M – (OH)<sub>2</sub> – aqua, M – OH – hidroxio ou M = OH – oxo [48]. A natureza do complexo depende da carga z, do número de coordenação N, da eletronegatividade do metal e do pH da solução aquosa [47]. Em geral, a hidrólise é facilitada pelo aumento da densidade de carga no metal, do número de pontes entre os íons metálicos e ligantes hidroxio ou oxo, e o número de hidrogênios contidos no ligante; a hidrólise é inibida conforme aumenta o número de ligantes hidroxio coordenados ao metal, e a polimerização completa leva a perda de solvente, e a transição do sol (fase líquida) para uma fase de gel (fase sólida) [48].

Ribeiro *et al.* (2007) [49] relataram uma rota de síntese de dois óxidos estudados - titânio e óxido de zircônio em escala nanométrica, por uma nova metodologia baseada na decomposição de complexos de peróxidos dos dois metais sob condições de baixa hidrotermal, foi possível obter fases metaestáveis e estáveis em ambos casos através da transformação. A análise por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução revela a existência de defeitos típicos relacionados ao

crescimento pelo mecanismo de fixação orientado nos cristais estáveis. Os resultados sugerem que o mecanismo está associado à transformação de fase dessas estruturas.

### 1.5. Filmes de TiO<sub>2</sub>

Filmes são formados pela cristalização de átomos que inicia através da formação de pequenos aglomerados do material, denominados por núcleos, geralmente espalhados aleatoriamente sobre a superfície de um substrato, normalmente sílica (vidro) [51]. O mecanismo de fixação do filme denomina-se adsorção química ou quimiossorção, unem-se à superfície do substrato por ligações químicas (geralmente covalentes) e tendem a se acomodar em sítios que proporcionem o número máximo de coordenação com o substrato, ou seja, ocorre a transferência de elétrons entre o material do substrato e a partícula depositada [52]. A energia de ligação associada à adsorção química varia de 8 eV a 10 eV e a associada à adsorção física é de aproximadamente 0,25eV [51,52]. Contudo, filmes finos são definidos como uma cobertura de um material no estado sólido sobre um determinado tipo de substrato, a cobertura por ser formada por uma ou mais camadas com espessura inferior a 1 micrômetro do material cerâmico [51].

As propriedades dos filmes estão voltadas às aplicações ópticas, eletrônicas, células fotovoltaicas, entre outros; assim, há uma crescente busca de métodos, lembrando que a obtenção dos filmes depende da estrutura que por sua vez, do método de síntese e deposição do filme [22,51]. Os métodos com eficiência para deposição de filmes devem considerar alta taxa de deposição, reprodutibilidade, e alta taxa de homogeneidade morfológica e estequiométrica, dessa maneira, podem-se classificar estes em dois grupos: métodos físicos e químicos [22,53]. Os métodos físicos estão associados à evaporação ou bombardeio de partículas para formarem-se os filmes com alto grau de pureza e sem uso dos solventes, como *Chemical Vapor Deposition*, que produz filmes uniformes, puros e reproduzíveis em baixas ou altas taxas; *Electroforetic Deposition*, é possível controlar o tamanho, forma das nanopartículas e espessura de revestimento e, *Spray pyrolysis*, fabricação de filmes em multicamadas com baixa temperatura de processamento, porém, os equipamentos utilizados são de alto custo, que limita o processo [22].

O outro grupo, o de métodos químicos retrata alta taxa de deposição, controle estequiométrico, deposição sobre grandes áreas e baixo custo em equipamentos; nesse são usadas as seguintes sínteses sol-gel, Pechini, entre outras [53]. Alguns estudos apontam que uma das técnicas difundidas e utilizadas para o crescimento de filmes finos a partir de precursores em fase líquida é a técnica de *dip-coating*, que consiste em se imergir perpendicularmente o substrato dentro de uma resina polimérica contendo o precursor e depois retirá-lo da mesma [53]. No processo de inserção e retirada do substrato na solução, tem-se que controlar e manter a velocidade constante e, sem nenhum tipo de vibração ou interferência externa, a fim de garantir uma deposição homogênea, conforme figura 4 [53,54].

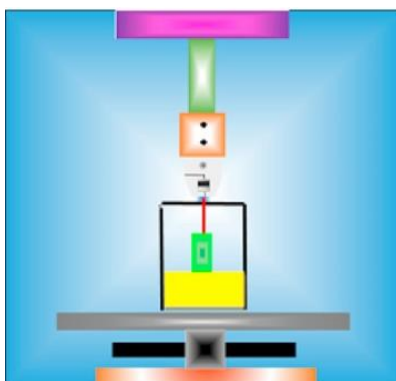


FIGURA 4. Representação esquemática do processo de obtenção de filmes por *dip-coating*.

**Fonte:** XIE *et al.* (2018)

Outra técnica de deposição muito utilizada é *spin-coating*, a mesma consiste em depor filmes utilizando uma base rotatória, que o substrato seja fixado por diferença de pressão, assim, no centro do substrato há gotejamento de solução que formará o filme. A força centrípeta faz com que a resina se espalhe para a borda do substrato, e deixa uma fina película de resina na superfície [33], conforme figura 5. A espessura do filme final e as propriedades do filme dependem da natureza da resina, que por sua vez depende da viscosidade, taxa de secagem, percentagem de sólidos, tensão superficial, entre outros [33,53].

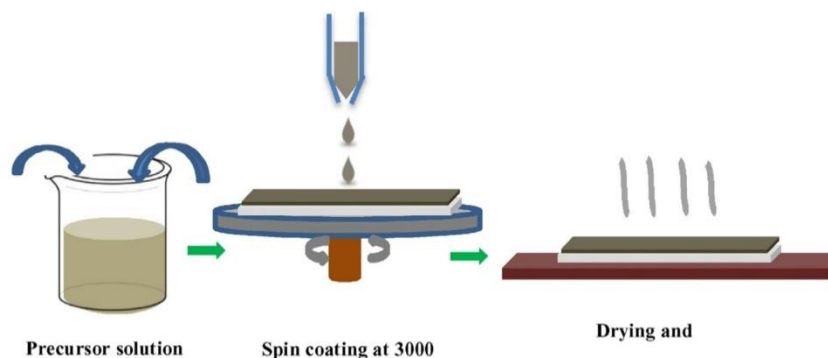


FIGURA 5. Fluxograma de funcionamento Spin-Coating

Fonte: REDDY *et al.* (2018)

A literatura enfatiza que técnicas mais robustas vêm sendo utilizadas para obter filmes impressos em eletrodos e sensores desde a década de 90, assim, são referidas aos processos da serigrafia, tendo como principais metodologias o *silk-screen*, auxílio de pincel e entre outras. O estudo tem se fortificado visando facilidade de aplicação, baixo custo, entre outras propriedades, e são determinantes no desenvolvimento de versões comercializáveis para o público em geral [55,56]. Desta forma essas novas possibilidades de obtenção de filmes permitem atender à crescente demanda, principalmente nas áreas médica, industrial e ambiental [55,56]. A tecnologia de *screen-printing*, mais conhecida como *silk-screen*, tem sido empregada com grande sucesso na fabricação de filmes finos para obtenção de eletrodos modificados nesta última década. Já a utilização de pincel é uma opção simples e versátil que vem sendo pouco explorada. Essa metodologia possibilita a produção em massa de eletrodos a um custo extremamente baixo, é simples e pode ser praticada em qualquer laboratório [55,56].

#### 1.5.1. Aplicações dos filmes de TiO<sub>2</sub> em POA's

Tem-se intensificado os estudos voltados as propriedades dos diversos materiais cerâmicos no intuito de obter novos dispositivos, impulsionado pelos avanços da nanotecnologia, torna-se viável investigar rotas de síntese, técnicas de deposição e aplicação de filmes [9,47,52,53].

Os autores BRYNE, SUBRAMANIAN e PILLAI (2018), OSHANI, F. *et al.* (2014), DIAZ-URIBE *et al.* (2018), KURAJICAA *et al.* (2018) e BORGES *et al.* apontam a possibilidade de sinterização de filmes nanoestruturados de titânia ( $\text{TiO}_2$ ) em superfície de substrato inerte, como a sílica ( $\text{SiO}_2$ ), tornando o processo fotocatalítico viável em escala industrial, uma vez que diminui os gastos destinados a recuperação do catalisador utilizado em suspensão. No entanto, diversos pesquisadores visam estudos e aplicações como purificação e tratamento de ar e água, através da fotólise de gases e compostos orgânicos tóxicos [22]. O emprego da titânia como fotocatalisador geralmente é usado na forma de pós-manométricos, que apresentam uma desvantagem, pois além de requerer agitação durante o processo de reação e são difíceis de separar após a reação.

Os autores MOHAPATRA e NAYAK (2018), desenvolveram uma proposta promissora para sintetizar filmes finos de  $\text{TiO}_2$  ancorados em superfícies de vidro para processos catalíticos, e como aplicação das propriedades fotocatalíticas, efetuaram a degradação da solução aquosa de ácido 3, 4-di-hidroxibenzoico, e afirmaram sobre o reuso dos filmes de  $\text{TiO}_2$  em sucessivos ensaios catalíticos sem qualquer alteração significativa na taxa de degradação [8].

Os autores NGUYEN, FU e JUANG (2018) encontraram uma boa solução para diminuir os problemas ambientais ocasionados por águas residuais contendo corantes sintéticos oriundos das indústrias têxteis, alimentícias e de couro; prepararam catalisadores de  $\text{TiO}_2$  dopado com paládio para degradação dos corantes azul de metileno e alaranjado de metila por fotocatalise solar e demonstraram uma boa aplicabilidade do catalisador para a reutilização de água [25].

Os autores Borges *et al.* (2016) descreveram em seu estudo, que o Pechini é uma boa alternativa para obter filmes finos  $\text{TiO}_2$ , pois a formação de resina polimérica facilita a aplicação em qualquer substrato, e após tratamento térmico obtém-se o dióxido de titânio. No processo de síntese foi utilizado o isopropóxido de titânio, ácido cítrico e etilenoglicol, e como substratos foram utilizados três substratos de baixo custo, o carvão ativado granular (CAG), a zeólita (ZEO) e o material cerâmico triturado (MCT). Após a calcinação das amostras a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 h, Borges *et al.* (2016) analisaram os padrões de difração de raios X para os filmes de  $\text{TiO}_2$ , e conseguiram obter uma mistura de fases cristalinas, a anatase e o rutilo [57]. Os autores concluíram que a metodologia do Pechini originou um recobrimento heterogêneo sobre os

substratos, desse modo, o  $\text{TiO}_2$  apresentou-se distribuído de maneira não uniforme, na forma de grandes aglomerados que foram confirmados por MEV, e tal efeito diminuiu a eficiência do catalisador na degradação de poluentes orgânicos [57].

OSHANI *et al.* (2014) relataram em seu estudo, o qual partiu da rota sintética sol-gel modificado, obteve filmes finos  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2$ -P25. Foi utilizado ácido pexotitânico, para a produção de filmes naturalmente porosos. Os padrões de difração de raios X dos filmes finos  $\text{TiO}_2$ -P25 indicaram uma mistura de fases, 35% de rutilo e 65% de fase anatase. Assim, os autores afirmaram que a adição de pó de P25 cria mais aglomerados sobre a superfície de películas finas e reduz a eventualidade da formação de fissuras, além de relatar que a mistura de fases cristalinas anatase e rutilo, aumentam a eficiência catalítica [31].

## 1.6. Justificativa do Trabalho

A busca de melhorias intensifica o estudo e o desenvolvimento de diferentes rotas de síntese, contudo, a proposta desse trabalho é mostrar a relevância e importância da síntese e cristalização filmes  $\text{TiO}_2$  por tratamento térmico, pois, envolvem economia de tempo, oferece seletividade de etapas e facilidade no controle da morfologia; assim, espera-se utilizar essas rotas de síntese para obter filmes de  $\text{TiO}_2$  com propriedades fotocatalíticas.

Contudo, a forma que o material será utilizado também é de extrema importância. A grande maioria dos trabalhos relata que óxido de titânio vem sendo utilizado na forma de pós, visando sempre aumentar a área superficial, pois, quando disperso torna mais eficiente o contato das moléculas poluentes com a superfície do catalisador. Porém acarreta um inconveniente, a separação desse material no final do processo, pois há uma perda significativa de massa do catalisador durante a execução deste processo.

O motivo deste trabalho é aproveitar as propriedades catalíticas do  $\text{TiO}_2$  como fotocatalisador na forma de filmes em substratos que permitem a passagem de luz. As imobilizações do catalisador pelas técnicas descritas no trabalho mostram-se promissoras, juntamente com uma síntese que utiliza reagentes e condições mais brandas, porém existe uma grande limitação, os filmes geralmente são ancorados em superfícies planas que acarreta uma relação ruim entre área-superfície de contato, se comparado aos pós. Então uma forma de superar essa limitação, é utilizar esferas de vidro transparentes de 2 a 3 mm de diâmetro, assim, tornando o processo mais eficiente. E dessa forma solucionar o inconveniente gerado pelos pós, que é a adição de etapas de separação, ou seja, utilizando as esferas de vidro não há necessidade de etapas adicionais.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivo geral

Obter filmes de  $\text{TiO}_2$  em superfícies esféricas de vidro e avaliar as propriedades fotocatalíticas.

### 2.2. Objetivos específicos

Obter soluções/géis a base de óxido de titânio pelo método dos precursores poliméricos e complexo peroxo-titânio (PCT).

Avaliar a melhor metodologia para depositar filmes de  $\text{TiO}_2$  em esferas de vidro.

Caracterizar os filmes e pós de  $\text{TiO}_2$  por DRX, EDX e MEV.

Avaliar as propriedades fotocatalíticas do  $\text{TiO}_2$  na forma de filmes finos na descoloração do corante tartrazina.

Avaliar a influência da temperatura no processo de calcinação dos filmes de  $\text{TiO}_2$ .

Avaliar a influência da quantidade de camadas nas propriedades fotocatalíticas.

Avaliar o efeito da adição de P25 nos filmes de  $\text{TiO}_2$ .

Avaliar a propriedade fotocatalítica na luz ultravioleta artificial e natural.

Avaliar a toxicidade dos filmes de  $\text{TiO}_2$ .

### 3. METODOLOGIA

#### 3.1. Materiais

Os materiais de interesse a serem utilizados na síntese são listados na Tabela 1.

TABELA 1. Reagentes utilizados na síntese.

Reagentes	Fórmula Química	Fabricante
Isopropóxido de titânio (IV)	$C_{12}H_{28}O_4Ti$	Aldrich
Ácido cítrico	$C_6H_8O_7$	Synth
Etilenoglicol	$C_2H_6O_2$	Synth
Peróxido de hidrogênio	$H_2O_2$	Synth
P25 – Óxido de Titânio comercial	$TiO_2$	Degussa

Fonte: Produção do próprio autor.

Como substrato para os filmes de  $TiO_2$  foram utilizadas esferas de vidro transparentes de 2 a 3 mm de diâmetro, conforme Figura 6.



FIGURA 6. Esfera de vidro transparentes.

Fonte: Produção do próprio autor.

Foi utilizado nos experimentos três reatores em batelada foram acoplados a um reservatório de 500 mililitros de capacidade, no qual o reator A e B foi mantido isolado do meio externo através de uma câmara de MDF laminado, revestido com

papel alumínio para evitar perdas de radiação e o reator C utilizado em catálise solar, conforme Figura 7. Os reatores A e B foram encamisados para promover circulação de água a 20 °C através de um banho termostático.

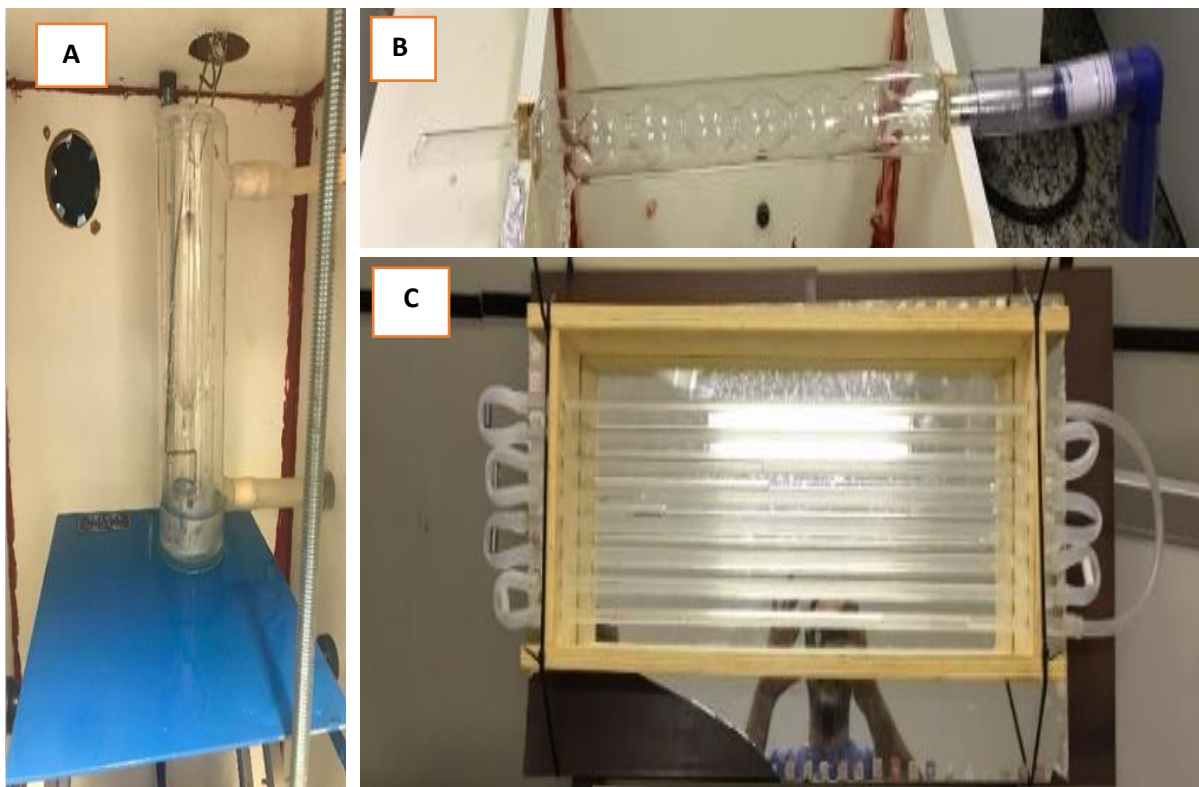


FIGURA 7. Reatores de vidro: (a) reator 1, (b) reator 2 e (c) reator 3.

**Fonte:** Produção do próprio autor.

O reator 1 (Figura 7 a) é um cilindro, e possui as seguintes dimensões, comprimento 200 mm, diâmetro 30 mm; possui entrada e saída para os líquidos. O reator 2 (figura 7 b) é um condensador de bola e foi adaptado como reator, possui as seguintes dimensões, comprimento 300 mm, cinco bolas; possui entrada e saída para os líquidos. O reator 3 (figura 7 c) é composto por oito tubos, e possui as seguintes dimensões, 10 mm x 1,5 mm x 750 mm; possui entrada e saída para os líquidos.

### 3.2. Métodos para obtenção das soluções/gel e pós TiO<sub>2</sub>

As soluções/géis a base de óxido de titânio foram obtidas utilizando duas rotas de síntese, os precursores poliméricos (pechini) (método A) e o complexo peroxo-titânio (PCT) (método B).

- **Método A – Precursores Poliméricos (Pechini):** foi constituída de duas etapas, a primeira etapa foi a preparação da solução aquosa de citrato de titânio e a segunda etapa foi a preparação da resina polimérica. Solução de citrato de titânio foi preparada utilizando a dissolução do isopropóxido de titânio IV em uma solução de ácido cítrico numa relação estequiométrica 1:3, onde o mesmo foi gotejado sob agitação constante e aquecimento até a completa solubilização. A resina foi obtida combinando a solução de citrato de titânio com etilenoglicol em uma proporção 60:40. A mesma ficou sobre agitação e aquecimento constante, a fim de promover a reação poliesterificação. Após a eliminação da água foi obtido a resina amarelada e transparente, de aspecto viscoso.
- **Método B – complexo peroxo-titânio (PCT):** O gel obtido pela técnica do PCT foi constituído por duas etapas, a primeira etapa foi a dissolução do isopropóxido de titânio IV na solução de peróxido de hidrogênio, e a segunda etapa a formação do gel. Na obtenção do gel combinou-se, o isopropóxido de titânio (IV) e o peróxido de hidrogênio, na proporção em mol 1:15 em um balão de fundo redondo, submetido ao banho de gelo e agitação constante, até a completa dissolução. Em seguida, o volume da solução foi ajustado para 100 mL ainda em agitação. A mistura foi mantida no refluxo por 15 minutos a 80° C, e apresentou-se um aspecto gelatinoso e de cor amarela.
- **Obtenção dos pós TiO<sub>2</sub>:** a resina e o gel foram submetidos a um tratamento térmico com auxílio do forno tipo mufla.

As etapas dos métodos descritas anteriormente estão compiladas no fluxograma a seguir (Figura 8).

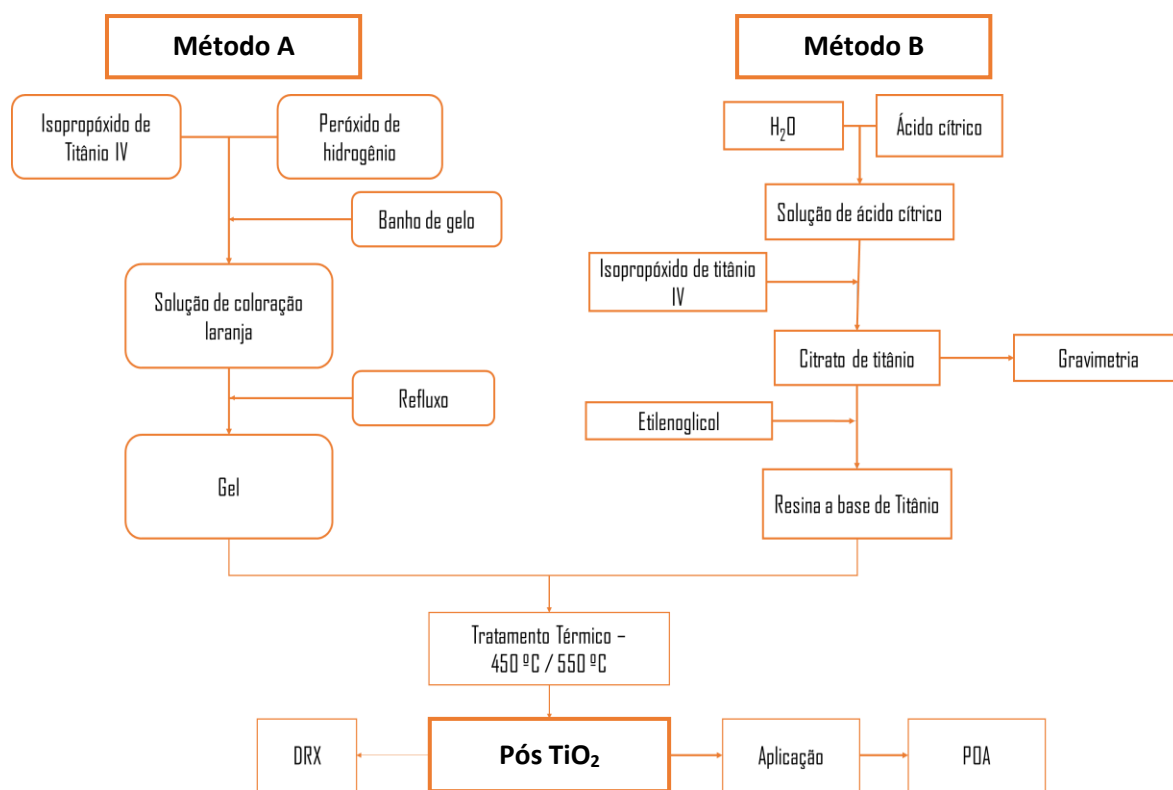


FIGURA 8. Preparo do gel/resina a base de titânio por CPT e Pechini. As etapas finais do fluxograma são da obtenção dos pós TiO<sub>2</sub> pelos dois métodos CPT e Pechini.

Fonte: Produção do próprio autor.

Foram configurados a temperatura de queima, taxa de aquecimento e tempo de calcinação. Os dados foram anexados na Tabela 2.

TABELA 2. Configurações utilizadas para o tratamento térmico.

Calcinação a 450 °C		
Temperatura	Taxa	Patamar
90 °C	2 °C/min	60 minutos
200 °C	3 °C/min	60 minutos
450 °C	5 °C/min	90 minutos
Calcinação a 550 °C		
Temperatura	Taxa	Patamar
90 °C	2 °C/min	60 minutos
200 °C	3 °C/min	60 minutos
550 °C	5 °C/min	90 minutos

Fonte: Produção do próprio autor.

### 3.3. Obtenção dos filmes de TiO<sub>2</sub>

#### 3.3.1. Limpeza do substrato

Utilizou-se como substrato para ancorar os filmes de TiO<sub>2</sub>, placas de vidro (20x76 mm) e esferas de vidro (2 a 3 mm de diâmetro), que foram previamente tratadas com um banho de desengraxante, composto por detergente neutro. Esses materiais permaneceram por três dias, para remoção de gorduras e sujeira superficial. Após esse período os substratos foram lavados com água deionizada para a remoção total do detergente. Foi preparada uma solução de limpeza ácida, dissolvendo ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio, numa relação molar 4:1. Em seguida os substratos de vidro foram imergidos na solução e permaneceram por um minuto. Posteriormente, foram lavados com água deionizada de lavagem atingisse pH neutro, e os substratos ficaram na estufa para secar a 60 °C.

#### 3.3.2. Técnicas de deposição dos filmes de TiO<sub>2</sub>

O gel foi depositado sobre as placas de vidro utilizando as seguintes técnicas de deposição, imersão manual, *silk screen* e a pintura com pincel macio, conforme fluxograma abaixo (Figura 9).

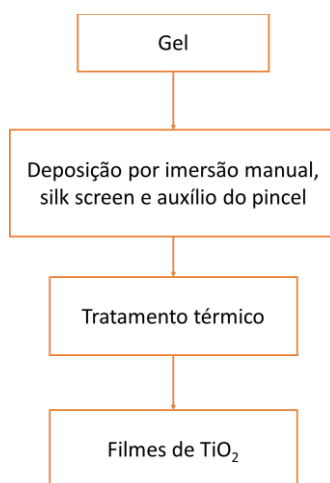


FIGURA 9. Técnicas de deposição.

**Fonte:** Produção do próprio autor.

A deposição por imersão manual consistiu em transferir 20 g do gel para um béquer de 25 mililitros, onde a placa de vidro foi imergida no gel bem vagarosamente, permaneceu 10 segundos, e foi retirada vagarosamente.

A técnica de *silk-screen* consistiu na aplicação de uma camada do gel na superfície do substrato, geralmente é aplicada uma força, para depositar a solução/gel sobre um substrato plano. O substrato de vidro foi fixado sobre uma superfície plana com fita adesiva, e com auxílio de uma espátula foi transferido uma pequena quantidade de gel para a superfície da placa de vidro, e posteriormente outra lâmina foi arrastada sob a superfície do substrato, assim, ficando uma fina camada do gel.

A técnica de pintura com pincel consistiu em fixar o substrato de vidro sobre uma superfície plana com fita adesiva, e foi passado sob a superfície um pincel macio vagarosamente contendo gel, ficando uma fina camada do gel. Ambas as placas de vidro foram identificadas.

As calcinações dos filmes foram configuradas em função das limitações do substrato, assim, estabeleceu-se a temperatura de queima 450 e 550 °C, a taxa de aquecimento e o tempo de calcinação, utilizando os dados da Tabela 2.

### 3.3.3. Obtenção dos filmes de TiO<sub>2</sub>

Após a análise dos resultados das técnicas de deposição, o gel foi aplicado sobre a superfície das esferas de vidro a técnica do pincel, e foram submetidos ao tratamento térmico com auxílio do forno tipo mufla, conforme fluxograma ilustrado na Figura 10.

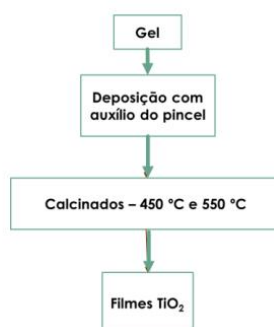


FIGURA 10. Obtenção dos filmes de TiO<sub>2</sub> por PCT.

**Fonte:** Produção do próprio autor.

As seguintes configurações foram programadas no forno do mufla, a temperatura de queima, taxa de aquecimento e tempo de calcinação, utilizando os dados da tabela 2.

#### 3.3.4. Filmes de TiO<sub>2</sub> com multicamadas

Para a síntese dos filmes TiO<sub>2</sub> com multicamadas, o gel preparado pelo método B, foram aplicados sob o substrato de vidro previamente limpos, utilizando a técnica de deposição pintura com pincel, e foram submetidos ao tratamento térmico, assim, foi adicionado sucessivas camadas de filme após a calcinação da anterior, conforme fluxograma ilustrado na Figura 11.

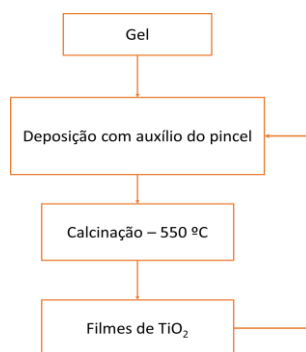


FIGURA 11. Obtenção dos filmes multicamadas de TiO<sub>2</sub> por PCT.

**Fonte:** Produção do próprio autor.

As seguintes configurações foram programadas no forno do mufla, a temperatura de queima, taxa de aquecimento e tempo de calcinação, utilizando os dados da tabela 2.

#### 3.3.5. Filmes de TiO<sub>2</sub> com adição de P25

##### 3.3.5.1. Preparo do gel com adição de P25

Preparou-se filmes de TiO<sub>2</sub> com adição de P25 utilizando o método B, adicionou-se P25 nas amostras com as seguintes proporções indicadas pela Tabela 3, conforme Figura 12 a.

TABELA 3. Proporção em mols dos Reagentes utilizados em síntese do gel amorfo com adição de P25.

Gel	Nº de mols de $Ti^{+4}$	Nº de mols de $H_2O_2$	Nº de mols de P25
Gel com adição de 10%	1	15	0,1
Gel com adição de 20%	1	15	0,2
Gel com adição de 30%	1	15	0,3

Fonte: Produção do próprio autor.

### 3.3.5.2. Obtenção dos Filmes de $TiO_2$ com P25

Para a síntese dos filmes  $TiO_2$  com P25, os géis preparados foram aplicados sob o substrato de vidro previamente limpos, e foi utilizado a técnica de deposição pintura com pincel, e foram submetidos ao tratamento térmico com auxílio do forno tipo mufla, conforme Figura 12 b.

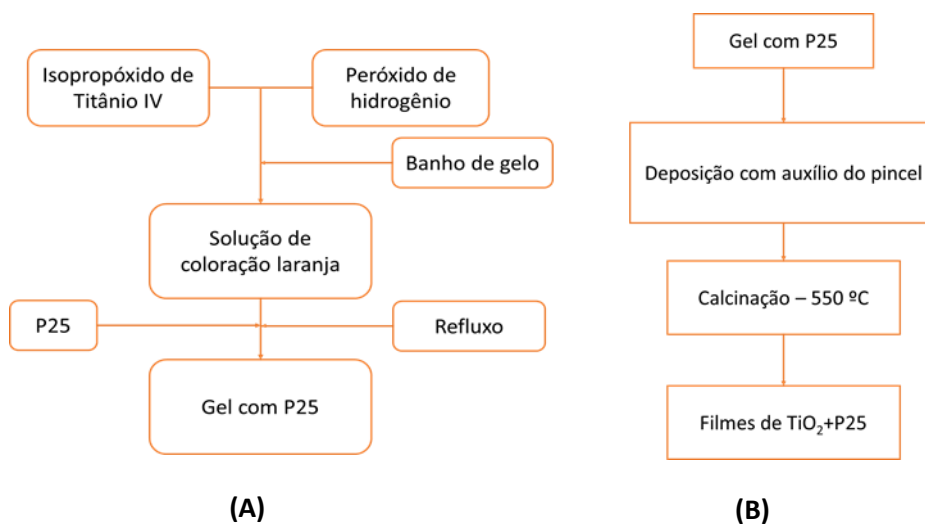


FIGURA 12. (A) Obtenção do gel a base de  $TiO_2$  com adição P25. (B) Obtenção dos filmes de  $TiO_2$  com P25 por PCT.

Fonte: Produção do próprio autor.

As seguintes configurações foram programadas no forno do mufla, a temperatura de queima, taxa de aquecimento e tempo de calcinação, utilizando os dados da tabela 2.

### 3.3.6. Determinação da massa dos Filmes de TiO<sub>2</sub>

Para a determinação da massa dos filmes de TiO<sub>2</sub>, foi utilizado de 1 g de esferas de vidro de 2 a 3 mm de diâmetro, previamente limpos com solução piranha (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), em seguida com o auxílio de um pincel macio, foi adicionado o gel. Posteriormente, foram submetidos ao tratamento térmico (Figura 13).

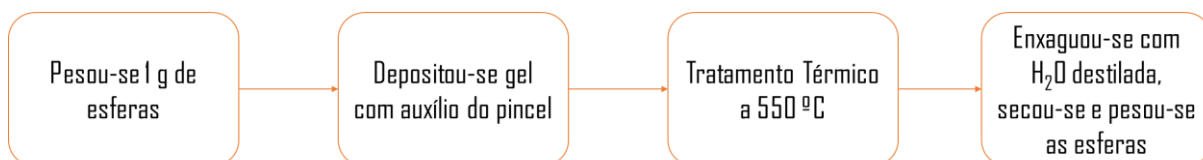


FIGURA 13. Determinação da massa dos filmes de TiO<sub>2</sub> por PCT.

**Fonte:** Produção do próprio autor.

## 3.4. Caracterização dos materiais

Os materiais obtidos pela síntese do CPT e pechini foram caracterizados por DRX, EDX e MEV-FEG para a obtenção das características estruturais como morfologia e topografia (filmes de TiO<sub>2</sub>), composição e cristalinidade (pós de TiO<sub>2</sub>).

### 3.4.1. Difração de Raios X

Ambos os materiais sintetizados foram caracterizados por difração de raios X (DRX), a fim de avaliar a ordem estrutural a longa distância. A análise por difração de raios X utilizando pó tem sido utilizada na identificação de fases e determinação de parâmetros, conforme ilustra Figura 14. A técnica consiste de um feixe de raios X monocromático é direcionado para amostra, que se encontra pulverizada, composta por inúmeras partículas finas e orientadas aleatoriamente. Tem-se, então, a medida da intensidade da difração pelo movimento do detector em diferentes ângulos como é demonstrado pela Figura 14 [30].

O padrão obtido é característico da amostra e pode ser identificado por comparação com padrões de uma base de dados que foi desenvolvido pelo Comitê Conjunto para Padrões de Difração de Pó (JCPDS) [30,57,58].

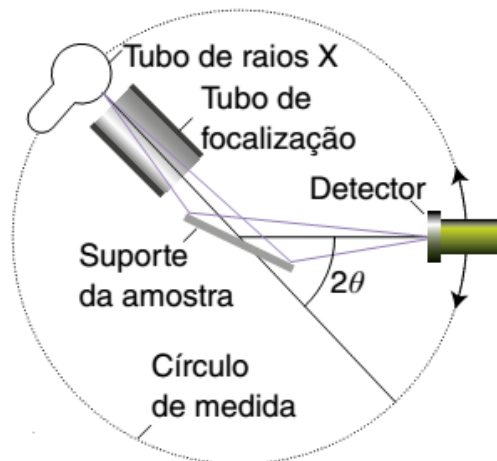


FIGURA 14. Fluxograma de funcionamento do DRX

Fonte: WILLIAM e RETHWISCH (2012)

Para a caracterização por difração de raios X foi utilizado um aparelho Shimadzu, modelo XRD 6100, utilizando a radiação  $\text{CuK}\alpha$  do cobre ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), intervalo de varredura  $2\theta = 20$  à  $80^\circ$ , com passo de varredura  $0,04^\circ$ .

#### 3.4.1.1. Quantificação das fases

Por meio da metodologia proposta por XIA *et al.* (2018) foi calculado a cristalinidade relativa empregando a fração em massa para determinar as porcentagens das fases anatase e rutilo existentes nas amostras. Para a realização dos cálculos, foi empregada a equação 9 como base, referentes à massa da amostra e à intensidade no difratograma [58]:

$$\%W_R = \frac{I_R}{(0,886I_A + I_R)} \cdot 100 \quad (9)$$

Onde:

$I_R$  – Intensidade do pico de Rutilo (110);

$I_A$  – Intensidade do pico de Anatase (100);

$\%W_R$  - Fração de rutilo;

Tendo essas equações como base, foram aferidos os valores de porcentagem para cada fase presente nas amostras sintetizadas.

### 3.4.2. Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia

O EDS (energy dispersive x-ray detector, EDX ou EDS) é um acessório essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais metálicos e cerâmicos. Por meio do EDX podem ser caracterizados elementos com número atômico superior a 11 [55,60]. Quando o feixe de elétrons incide sobre um mineral, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos [60]. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida, a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios X [61]. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos que estão presentes naquele local, e assim identificar o mineral analisado [60,61].

No EDX os átomos são excitados e ao retornarem para o estado fundamental emitem fótons com as energias características de cada átomo, os fótons emitidos são identificados pela sua energia e contabilizados pelo detector de raios X [55,59,60]. Além de espectros é possível a análise de pontos, linhas e regiões definidas sobre a imagem requerida, gerando dessa forma um mapa dos elementos contidos sobre a imagem obtida [55,59,60].

As análises foram realizadas no EDXRF (EDX 7000 SHIMADZU) do Laboratório de Caracterização por Raios X (LC-RX) da UFG-RC. Utilizou-se uma porta amostra de polipropileno direto no equipamento para a análise e foram realizadas triplicatas das amostras. A aplicação de vácuo foi usada com o objetivo de garantir a identificação dos elementos com precisão, com colimador de 5 mm; o tempo total de análise para cada amostra foi de 5 minutos.

### 3.4.3. Microscopia Eletrônica por Varredura por emissão de campo (MEV-FEG)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica de observação e análise de características microestruturais de materiais sólidos. Nessa técnica utiliza um feixe de elétrons (fonte de radiação com comprimento de onda menor que a luz

visível) no lugar dos fótons utilizados em um microscópio convencional, aumentando assim a resolução do que se deseja tornar visível. Os aparelhos modernos permitem aumentos de mais de 300.000 vezes ou mais, para a maior parte de materiais sólidos, proporcionando imagens de alta resolução da ordem de 2 a 5 nanômetros e, podendo alcançar resolução melhor que 1 nanômetros em instrumentos de pesquisa avançada [30,62].

Na MEV os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários, de baixa energia e que resultam da interação do feixe eletrônico com o material da amostra, e os retroespalhados, elétrons com energia próxima a do feixe primário e que sofreram espalhamento elástico [62]. À medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, já os retroespalhados fornecem imagem característica de variação da composição [62,63].

Os tons de cinza na imagem de elétrons secundários fornecem detalhes da superfície do material. Já nas imagens de elétrons retroespalhados os tons de cinza mais claros correspondem às porções constituídas por elementos com número atômico médio relativamente maior do que aquelas com tons mais escuros. Para uma análise da composição qualitativa e semi-quantitativa das amostras, o MEV pode ser acoplado a um sistema de Espectroscopia de energia dispersiva (EDS), através da emissão de raios X característicos [62,63].

Em geral a resolução no MEV está relacionada ao diâmetro do feixe de elétrons, quanto menor seja este, maior será a resolução alcançada, tendo como limitante o valor teórico imposto pelas lentes objetivas e o fato de que à medida que se diminui o diâmetro do feixe, diminui-se simultaneamente a sua corrente, produzindo-se imagens com ruído muito alto [62,63].

O MEV-FEG fundamenta-se na utilização de um feixe de elétrons de alta energia (feixe primário), em que, o equipamento permite a obtenção de imagens com aparência tridimensional e com elevada resolução da superfície. Após incidir na amostra, o feixe primário gera sinais diferentes que são, por sua vez, captados por detectores diferentes. Dentre os sinais obtidos, os mais utilizados para o registro de imagens são provenientes dos elétrons secundários ou dos elétrons retroespalhados.

Essas técnicas fornecem informações a respeito da topografia, textura e de superfície dos materiais [62,63]. Entre as vantagens das fontes MEV-FEG destacam-se um tamanho muito menor da sonda de elétrons, alto brilho, corrente elevada e uma vida longa. Essas vantagens tornam o MEV-FEG uma máquina de alta resolução para o trabalho de alta ampliação com grande resolução [62,63].

A caracterização quanto a morfologia dos óxidos foi efetuada por MEV-FEG. Em um microscópio eletrônico de varredura com fonte de emissão de campo Zeiss Supra 35, utilizando 2 a 4 kV em diferentes ampliações, as imagens de MEV foram obtidas. Este equipamento disponibilizado pelo LIEC na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). As imagens de FEG foram desenvolvidas no CRTI-UFG no JEOL, JSM-7100F, com detectores Oxford EDS e WDS.

### 3.5. Ensaio fotocatalítico

A tartrazina é um corante sintético que pertence à classe dos compostos azo, apresenta em sua estrutura grupos sulfônicos (Figura 15), é altamente solúvel em água. É um pó laranja-amarelo brilhante sintético que é usado para colorir refrigerantes, batatas fritas, cereais, mostardas, sorvetes, loções para as mãos, cápsulas de drogas e muitos outros produtos [64,65,66,67,68].

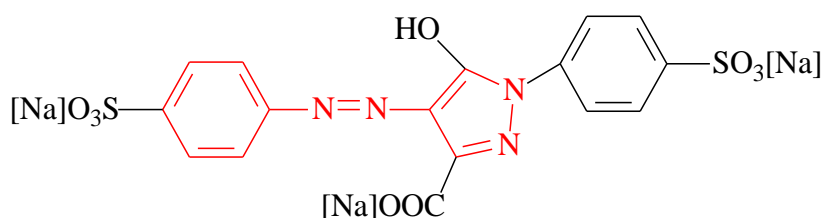


FIGURA 15. Estrutura química do corante tartrazina, em destaque o grupo cromóforo.

**Fonte:** Adaptado pelo autor.

Buscando uma aplicabilidade para os materiais obtidos foi avaliado a descoloração do corante tartrazina, com o intuito de verificar se os filmes possuem propriedade fotocatalítica. Durante o ensaio foram recolhidas as amostras, e acompanhou-se a descoloração da tartrazina pela leitura da absorbância no

comprimento de onda 400 nm no colorímetro. A descoloração do corante pode ser calculada pela Equação 10.

$$\text{Descoloração (\%)} = 100 \cdot \left( \frac{ABS_0 - ABS}{ABS_0} \right) \quad (10)$$

ABS = absorbância final

ABS<sub>0</sub> = absorbância inicial

### 3.5.1. Ensaio fotocatalítico em luz artificial com pós e filmes de TiO<sub>2</sub>

Avaliou-se a propriedade fotocatalítica dos pós e filmes de TiO<sub>2</sub> com descoloração do corante Tartrazina.

- **TiO<sub>2</sub> na forma de pó:** preparou-se duas soluções, uma solução de 100 mg/L de TiO<sub>2</sub> sintetizados pelo método A e B, e outra solução do corante Tartrazina a 50 mg/L, em água deionizada. Após preparo das soluções, ambas foram transferidas para o reator de vidro 1, conforme ilustra a Figura 16. A solução de tartrazina juntamente com os pós TiO<sub>2</sub> ficaram expostas à radiação UV gerada pela lâmpada de gás de mercúrio por 120 minutos.



FIGURA 16. Reator 1 para Fotocatálise com luz UV artificial.

**Fonte:** Produção do próprio autor.

- **Filmes TiO<sub>2</sub>:** foi preparado uma solução do corante Tartrazina a 50 mg/L, em água deionizada.
  - I. **Reator 2:** Após preparo da solução a mesma foi transferida para o reator de vidro 2 (Figura 17), contendo 140 g de esferas de vidro contendo os filmes preparado pelo método B. A solução de tartrazina juntamente com os pós TiO<sub>2</sub> ficaram expostas à radiação UV gerada pela lâmpada de gás de mercúrio por 180 minutos.

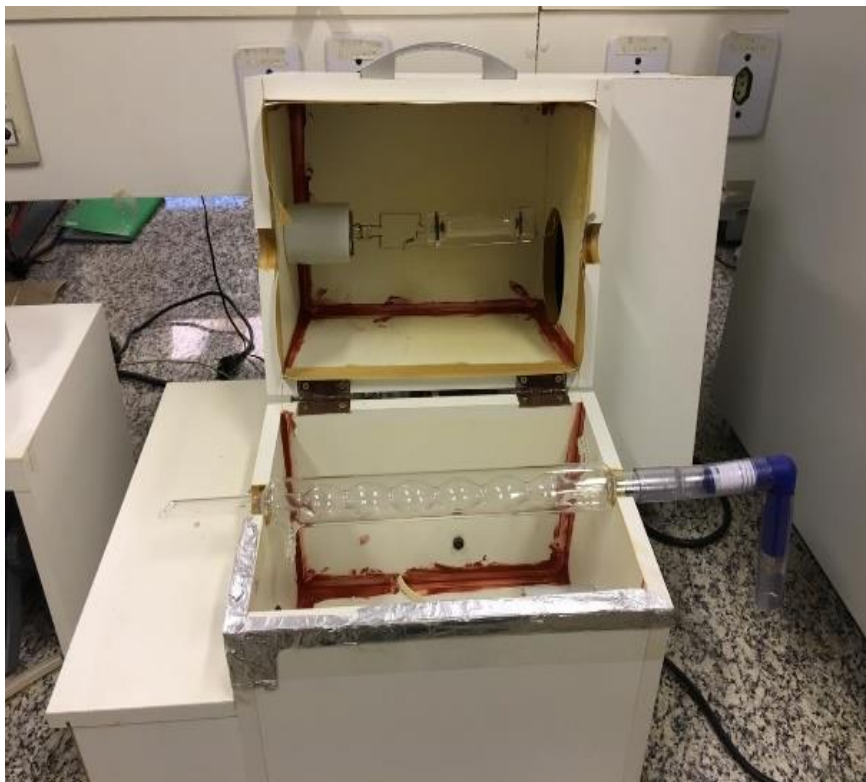


FIGURA 17. Reator 2 para Fotocatálise com filmes em luz UV artificial.

**Fonte:** Produção do próprio autor.

- II. **Reator 1:** Após preparo da solução a mesma foi transferida para o reator de vidro 1 (Figura 16), contendo 240 g de esferas de vidro contendo os filmes preparado pelo método B. A solução de tartrazina, juntamente com os pós TiO<sub>2</sub>, ficaram expostas à radiação UV gerada pela lâmpada de gás de mercúrio, por 120 minutos.

Para controlar o excesso de calor gerado pela lâmpada de vapor de mercúrio, o reator 1 e 2, possui um sistema de resfriamento da solução durante o tempo de fotodegradação.

#### 3.5.1.1. Ensaio fotocatalítico em luz natural (solar) com filmes de $\text{TiO}_2$

Para análise das propriedades fotocatalíticas do  $\text{TiO}_2$ , realizou-se ensaios de descoloração do corante Tartrazina. Para a realização dos ensaios fotocatalíticos, preparou-se uma solução do corante Tartrazina a 50 mg/L, em água deionizada. Em seguida, foi transferida a solução e 240 g de esferas com filmes de  $\text{TiO}_2$  preparados no procedimento 3.3.3, para um reator de vidro 3, conforme a Figura 18.



FIGURA 18. Reator 3 para Fotocatálise com luz UV solar.

**Fonte:** Produção do próprio autor.

A solução de tartrazina juntamente com as esferas com filme de  $\text{TiO}_2$  ficaram expostas à radiação UV solar por 390 minutos.

### 3.5.2. Perfil Cinético

A cinética da reação da reação fotoquímica do corante orgânico Tartrazina foi investigada de acordo com a lei das velocidades integradas, onde pode-se ainda verificar a ordem da reação conforme a Equação 11 [55].

$$\frac{-d[\text{Tartrazina}]}{dt} = k[\text{Tartrazina}] \Leftrightarrow \frac{d[\text{Tartrazina}]}{[\text{Tartrazina}]} = -kdt \Leftrightarrow \ln\left(\frac{[\text{Tartrazina}]_t}{[\text{Tartrazina}]_0}\right) = -kt \quad (11)$$

Considerando a proporcionalidade entre concentração e absorvância validada pela Lei de Lambert-Beer, pode-se reescrever a Equação 8, em função da absorvância, conforme descrito na Equação 12 [55].

$$\ln\left(\frac{\text{ABS}_t}{\text{ABS}_0}\right) = -k_{ap}t \quad (12)$$

Dessa forma ao plotar um gráfico do tipo  $\ln\left(\frac{\text{ABS}_t}{\text{ABS}_0}\right)$  em função do tempo espera-se que um comportamento linear ocorra para reações de primeira ordem. Ainda é possível determinar a constante de velocidade aparente,  $-k_{ap}$ , que por sua vez é a inclinação da curva expressa como coeficiente angular [55,69].

### 3.6. Ensaio de Toxicidade

A toxicidade dos filmes ancorados em esferas de vidro pelo método 1 e 2 foi avaliada utilizando como organismo teste, a *Artemia salina*. Os ensaios foram realizados preparando-se uma solução com sal marinho na concentração de 30 g/L. Os cistos foram colocados para eclodir nesta solução salina por 48 h, com aeração constante (bomba de aquário) a 28 °C [70,71].

Em seguida, os náuplios de *A. salina* foram expostos às amostras aos filmes de TiO<sub>2</sub> (T1, T2 e T3). Para isso, foram colocados 10 náuplios previamente selecionados em cada tubo de ensaio contendo 10 mL da amostra (previamente preparada com sal marinho, mantendo a concentração da solução incubadora) [70,71]

Os testes foram realizados em triplicata para cada amostra. Foram realizados também controles, onde colocavam-se os náuplios na solução salina, a fim de comprovar que a mortalidade é resultante da toxicidade do filme. São considerados válidos apenas os testes em que o controle apresenta mortalidade igual ou inferior à 30% [69,70].

Após este tempo de exposição, as larvas vivas e mortas foram colocadas em placas de Petri e contadas com auxílio de um microscópio. As larvas foram consideradas mortas quando não apresentavam nenhum movimento por 15 s [70,71]. Os resultados de toxicidade foram expressos como taxa de mortalidade de *A. salina* ( $M_{A.s\%}$ ), sendo calculados utilizando a seguinte equação 13:

$$\% M_{A.s} = 100 \cdot \left( \frac{M_{controle} - M_{Filmes}}{M_{controle}} \right) \quad (13)$$

Onde:

$M_{filmes}$ : mortalidade da *A. salina* s após a exposição aos filmes.

$M_c$ : mortalidade do controle.

As análises foram feitas em parceria com Laboratório de Pesquisas Ambientais (LAPAM) da UFG-RC.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção são apresentados e discutido os resultados das caracterizações estruturais e morfológicas das amostras de  $\text{TiO}_2$  na forma de pós e filmes, obtidas através dos métodos A e B.

### 4.1. Obtenção da solução/gel a base de $\text{TiO}_2$

Utilizando os métodos A e B, obteve-se uma resina polimérica e o gel amorfo com e sem adição de P25, ilustrado na Figura 19, e esses materiais foram usados para sintetizar os pós e os filmes de  $\text{TiO}_2$ .

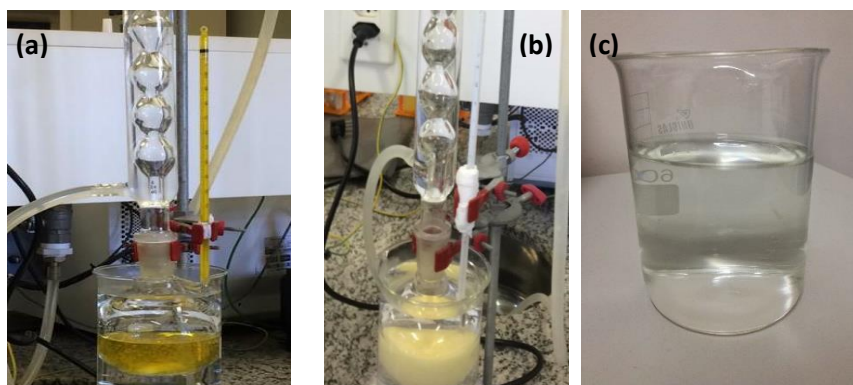


FIGURA 19. Gel amorfo sem adição de P25 (a), com adição de P25 (b) e resina polimérica (c).

**Fonte:** Adaptado pelo Autor.

Para a obtenção do  $\text{TiO}_2$  cristalino, utilizou como base precursora o isopropóxido de titânio ( $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ ), essa molécula é formada por uma cadeia orgânica onde o oxigênio negativamente carregado está ligado covalentemente ao íon  $\text{Ti}^{4+}$  formando um monômero tetraédrico. O isopropóxido se encaixa no que chama de alcoóxido metálico. Na Figura 20 pode ser ilustrada a estrutura do isopropóxido de titânio.

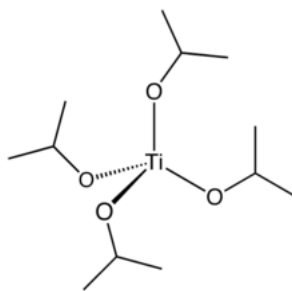


FIGURA 20. Estrutura tridimensional do isopropóxido de titânio.

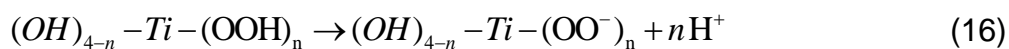
**Fonte:** Adaptado pelo autor no programa ChewWindow.

Em meio aquoso, o isopropóxido reage com muita facilidade e a sua transformação pode ser feita por meio de duas rotas: hidrólise e condensação pelos mecanismos de reação de substituição nucleofílica. Assim, quando se adicionou  $H_2O_2$  à solução alcoólica de isopropóxido de titânio, instantaneamente formou-se uma solução amarela, indicando a coordenação do íon titânio ao peróxido [71,72]. Essa coloração marcante se dá pela transferência de elétrons do ligante  $O_2^{2-}$  para o cátion metálico [71,72].

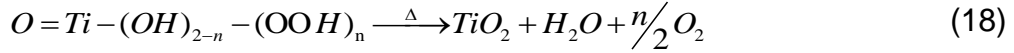
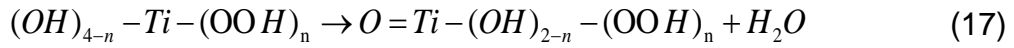
De acordo com os colaboradores [71,72], o isopropóxido de titânio é primeiramente hidrolisado a  $Ti(OH)_4$  pela água na solução de  $H_2O_2$ , e depois reage imediatamente com o peróxido de hidrogênio, formando a solução de peróxido de titânio, segundo as equações 14 e 15:



A espécie  $(OH)_{4-n} - Ti - (OOH)_n$  se dissociará em  $(OH)_{4-n} - Ti - (OO^-)_n$  em solução aquosa com um decréscimo significativo do pH da solução, sendo igual a 3,0, de acordo com a equação 16:



Finalmente, a formação da titânia cristalina se dá pelas equações 17 e 18:



## 4.2. Caracterização dos materiais

### 4.2.1. Análise de difração de raios X para os pós TiO<sub>2</sub>

A técnica de difração de raios X foi utilizada para caracterizar os pós de TiO<sub>2</sub>, sintetizados pelos métodos A e B, objetivando analisar as características estruturais dos mesmos, bem como a composição e as fases cristalinas presentes, sendo assim possível a identificação do material sintetizado, conforme mostra as Figuras 21 e 24.

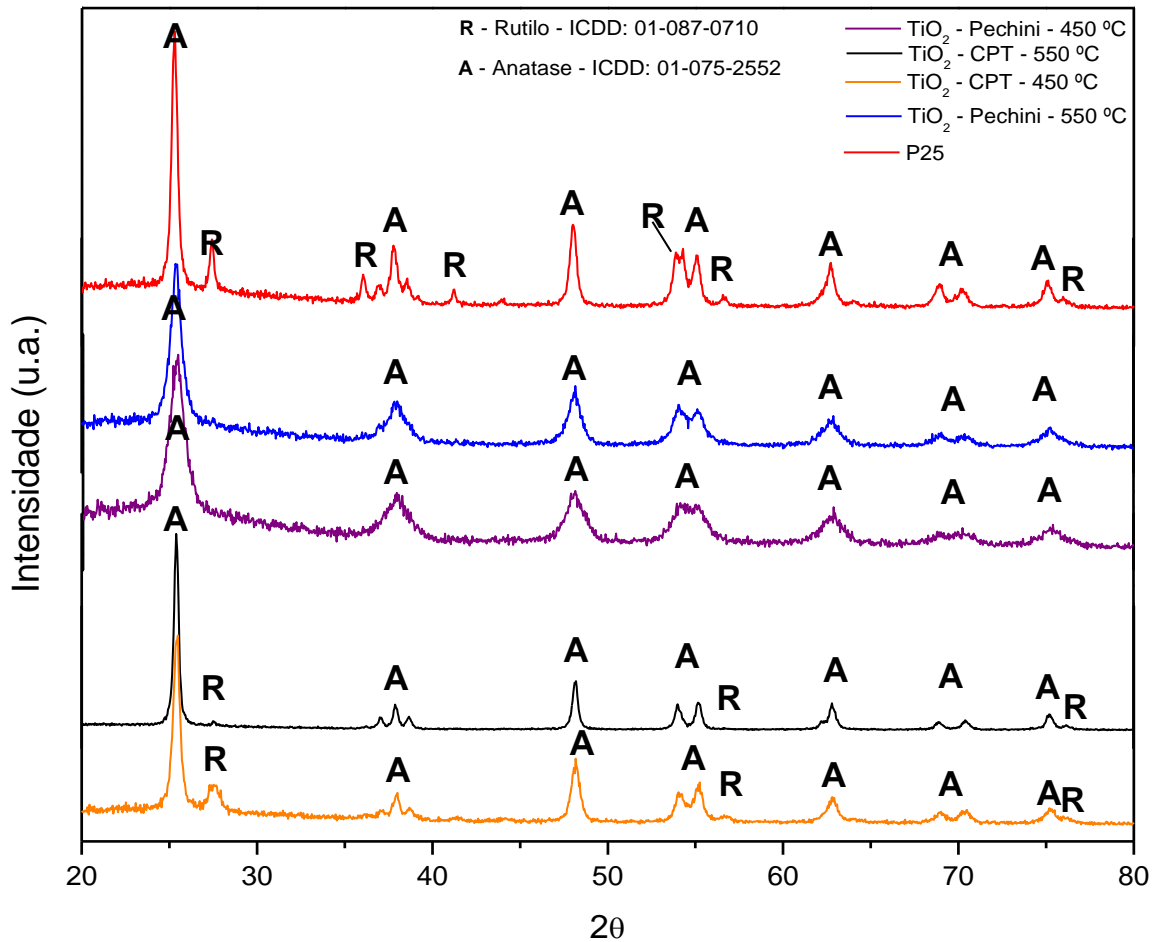


FIGURA 21. Difratoograma de Raios X das amostras P25 (comercial) e pós TiO<sub>2</sub> calcinado nas temperaturas 450 e 550 °C pelo Pechini e complexo peróxido-titânio (PCT).

Fonte: Produção do próprio autor.

De acordo com o difratograma acima, é possível verificar a formação duas fases, anatase foi obtida na forma tetragonal com grupo espacial  $I4_{1/amd}$ , e o rutilo foi obtido na forma tetragonal com grupo espacial  $P4_{2/mnm}$  para os pós obtidos por ambos os métodos de síntese, sendo confirmados pelas fichas cristalográficas ICDD 01-075-2552 (anatase) e ICDD 01-087-0710 (rutilo). Os padrões de DRX evidenciam a predominância da fase cristalina anatase para as amostras submetidas ao tratamento térmico por mufla (450 e 550°C).

Abaixo as Figuras 22 e 23 ilustram as diferenças entre perfis cristalográficos das amostras sintetizadas pelo CPT e Pechini nas diferentes temperaturas.

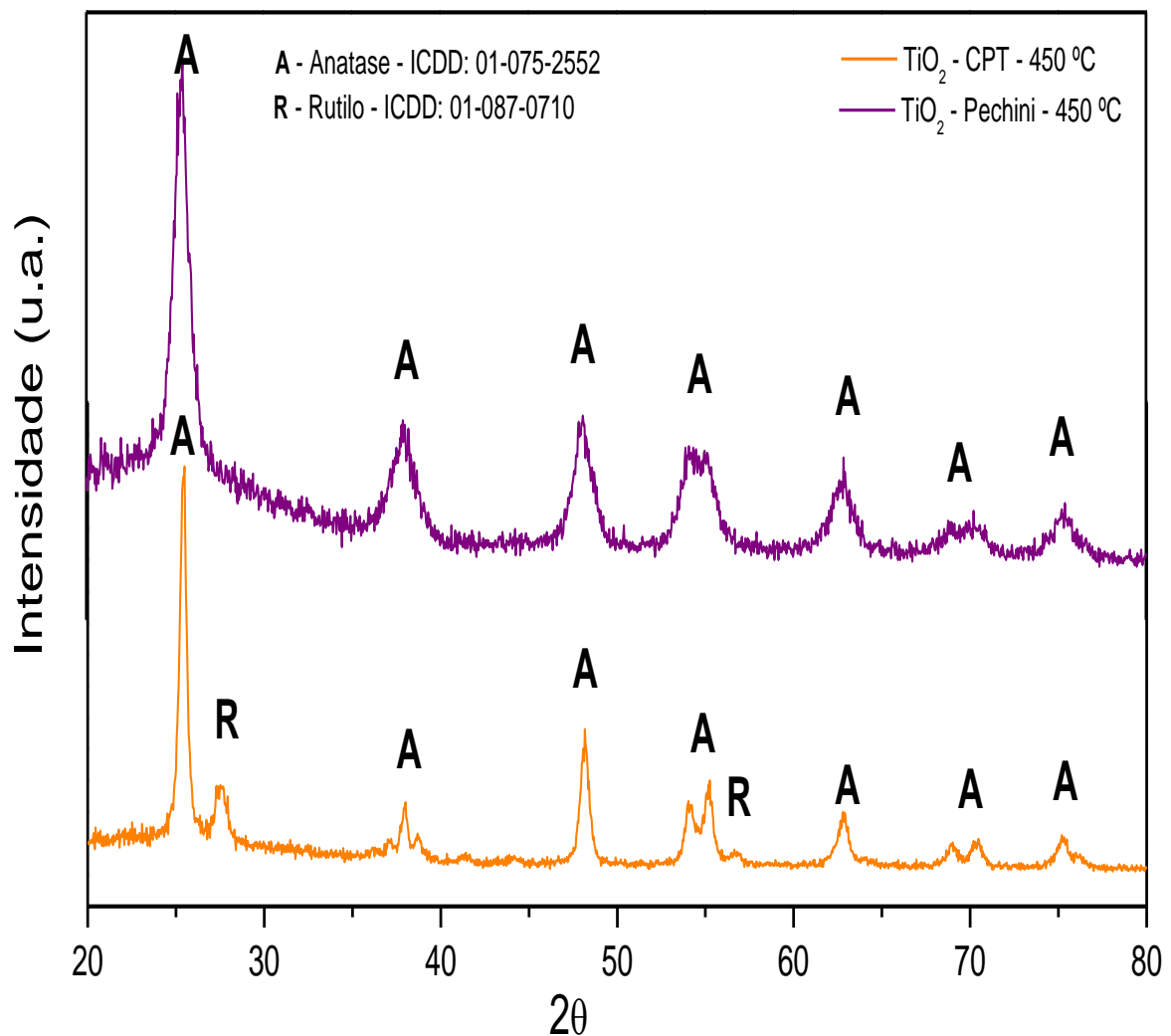


FIGURA 22. Difratograma de Raios X dos pós TiO<sub>2</sub> calcinado nas temperaturas 450 °C pelo Pechini e complexo peróxido-titânio (CPT).

Fonte: Produção do próprio autor.

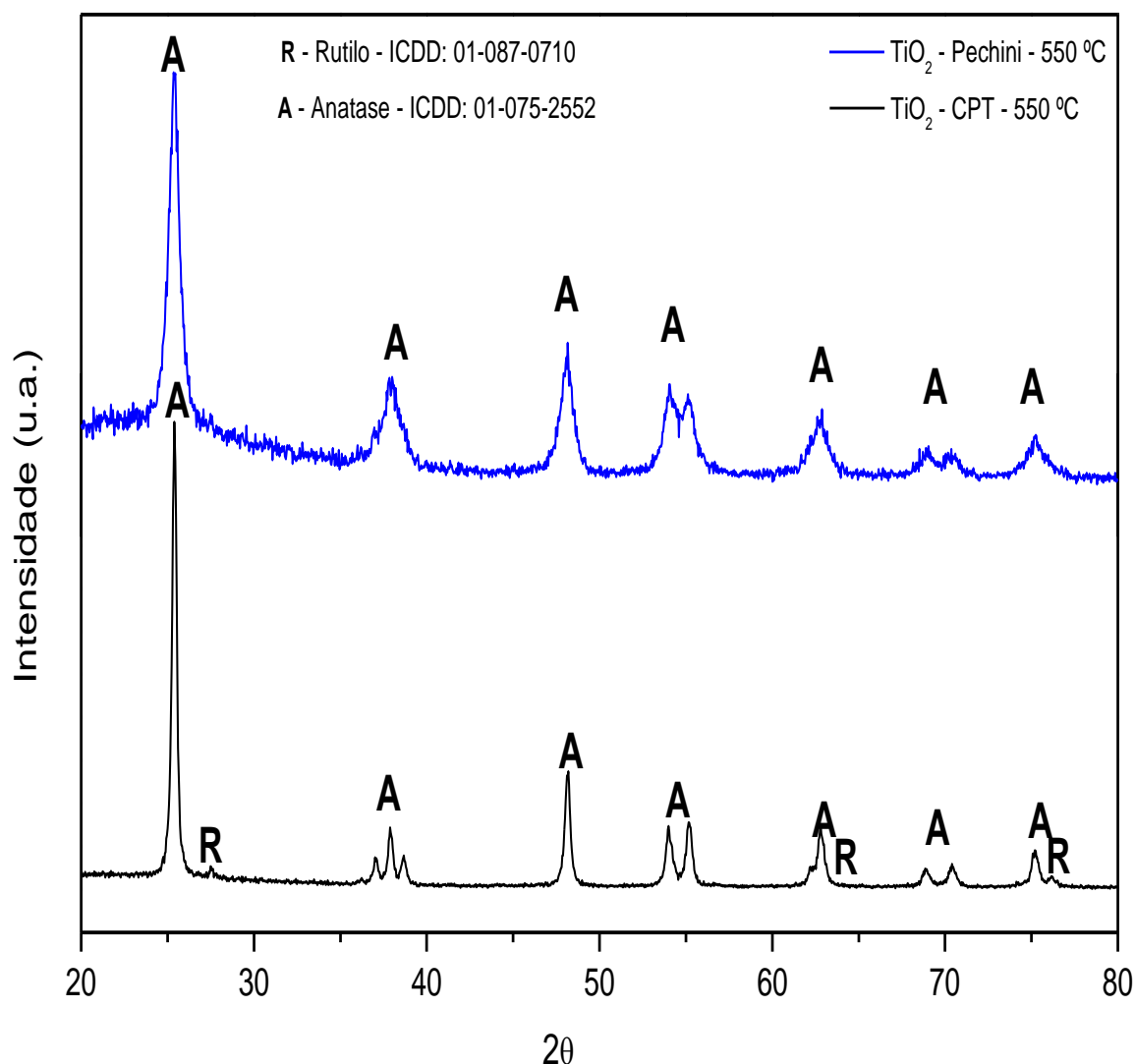


FIGURA 23. Difratograma de Raios X dos pós TiO<sub>2</sub> calcinado nas temperaturas 550 °C pelo Pechini e complexo peróxido-titânio (CPT).

**Fonte:** Produção do próprio autor.

Conforme observamos nas Figuras 22 e 23, os perfis cristalográficos sintetizados pelo método do Pechini possui base de picos mais alargados nas temperaturas 450 °C e 550 °C, que conota uma qualidade de cristalinidade mais baixa se comparada a metodologia CPT. Já as amostras sintetizadas pela metodologia CPT possui picos mais finos nas temperaturas de 450 °C e 550 °C, que conota um perfil cristalográfico melhor; tendo em vista que a qualidade cristalográfica é um fator importante na aplicação do material em processos catalíticos. Assim, podemos concluir que a metodologia CPT é possível obter TiO<sub>2</sub> em temperaturas mais baixas (450 °C e 550 °C), com picos mais finos e boa cristalinidade. A metodologia CPT foi

selecionada para dar continuidade ao trabalho por possuir um padrão cristalográfico melhor.

Com intuito de aumentar o padrão cristalográfico das amostras obtidas pela metodologia CPT variou-se a percentagem de P25, conforme ilustrado na Figura 24.

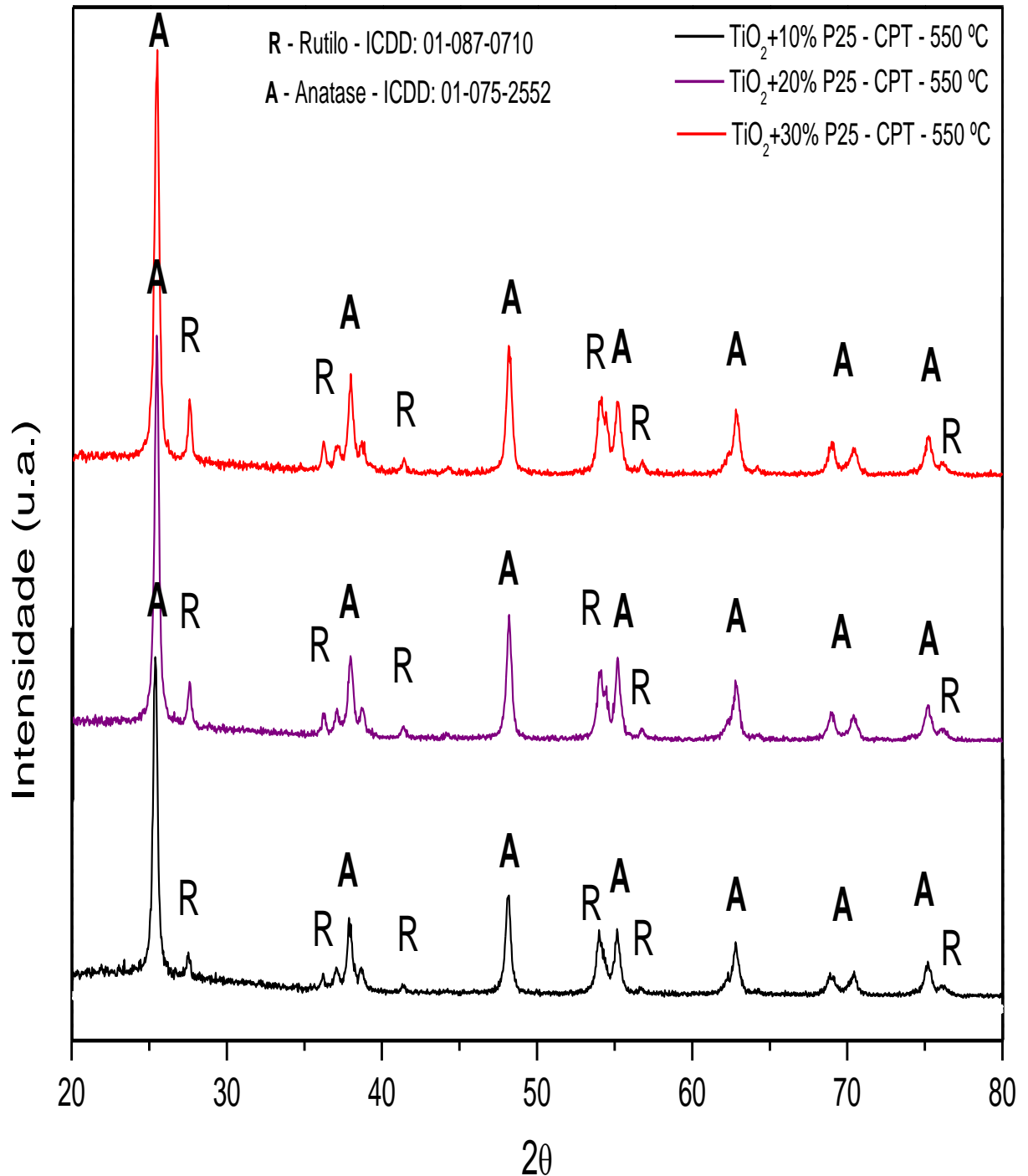


FIGURA 24. Difratograma de raios X dos pós de TiO<sub>2</sub> com adição 10%, 20% e 30% de P25 calcinados nas temperaturas 450 °C e 550 °C.

Fonte: Produção do próprio autor.

De acordo com o difratograma acima (Figura 24), é possível verificar a formação duas fases, anatase foi obtida na forma tetragonal com grupo espacial  $I4_{1/amd}$ , e o rutilo foi obtido na forma tetragonal com grupo espacial  $P4_{2/mnm}$  para os pós obtidos por ambos os métodos de síntese, sendo confirmados pelas fichas cristalográficas ICDD 01-075-2552 (anatase) e ICDD 01-087-0710 (rutilo).

A partir da análise dos difratogramas nota-se que foram obtidas amostras apresentando fases com um elevado grau de cristalinidade, com picos característicos somente da fase tetragonal, ressaltando a observação de picos mais estreitos para a amostra obtida pelo método B. No entanto, ainda de acordo com os difratogramas das Figuras 21 e 24, o  $TiO_2$  sintetizado pelo método B apresentou-se bifásico, evidenciado pelo surgimento dos outros planos correspondentes a forma tetragonal mais compacta rutilo indexado pela ficha ICDD 01-087-0710. Antecipadamente é cabível lembrar e considerar, para efeito de respaldo, que a anatase faz compartilhamento de oxigênio pelas bordas das células unitárias, já o rutilo partilha no canto. O aparecimento da fase rutilo pode ser explicada pela pH ácido do gel em decorrência da dissociação do complexo conforme ilustra a Equação 16. Quando o peroxo-titânio foi tratado termicamente, as ligações moleculares O-O tenderam a sofrer ruptura, tornando os ligantes Ti-O mais suscetíveis à combinação com os íons  $H^+$  para formar Ti-OH ou  $TiOH_2$ . Sendo assim, neste pH extremo havia quantidades elevadas de íons  $H^+$ , o que tornou a ligação por borda mais provável de ser realizada e, conseqüentemente, a ocorrência do rutilo como fase polimórfica [72], na Figura 25 foi ilustrada essa explicação.

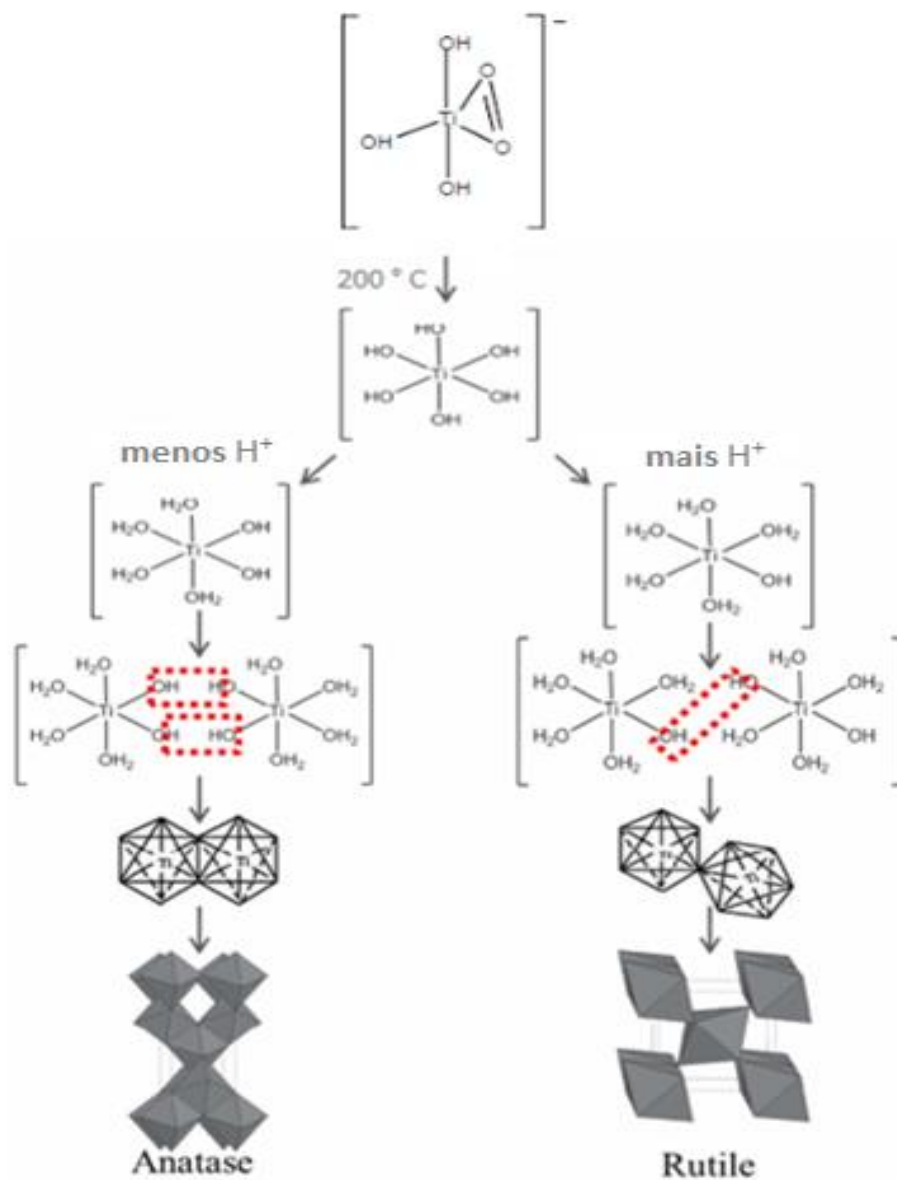


FIGURA 25. Mecanismo de formação de  $\text{TiO}_2$  de fase mista.

Fonte: WANG *et al* (2018).

Uma vez que a cristalização empregada envolveu a utilização do complexo peroxo-titânio como precursor, Ribeiro *et al.* (2009) propôs em seu trabalho, que nestas mesmas condições, que durante a transformação de fases acontece o rearranjo de planos (101) de partículas anatase para planos (110) das partículas de rutile, que foram detectados e assinalados no difratograma das Figuras 21 e 24.

A partir da análise dos difratogramas apresentados nas Figuras 21 e 24, aplicando a Equação 9, foi possível obter os valores percentuais de anatase e rutilo presentes nos pós sintetizadas pelo método B.

TABELA 4. Porcentagem de anatase e rutilo presentes no TiO<sub>2</sub> cristalizados pelo método do PCT e amostra de P25.

<b>PCT sem adição de P25</b>	<b>Anatase (%)</b>	<b>Rutilo (%)</b>
TiO <sub>2</sub> - 450 °C	78	22
TiO <sub>2</sub> - 550 °C	82	18
Amostra de P25	75	25

**Fonte:** Produção do próprio autor.

TABELA 5. Porcentagem de anatase e rutilo presentes no TiO<sub>2</sub> cristalizados pelo método do PCT com adição de P25. **Fonte:** Produção do próprio autor.

<b>PCT sem adição de P25</b>	<b>Anatase (%)</b>	<b>Rutilo (%)</b>
TiO <sub>2</sub> - 1 camada - 550 °C	82	18
TiO <sub>2</sub> - 2 camadas - 550 °C	82	18
TiO <sub>2</sub> - 3 camadas - 550 °C	82	18
TiO <sub>2</sub> - 4 camadas - 550 °C	82	18
TiO <sub>2</sub> - 5 camadas - 550 °C	82	18

**Fonte:** Produção do próprio autor.

TABELA 6. Porcentagem de anatase e rutilo presentes no TiO<sub>2</sub> cristalizados pelo método do PCT com adição de P25. **Fonte:** Produção do próprio autor.

<b>PCT com adição de P25</b>	<b>Anatase (%)</b>	<b>Rutilo (%)</b>
TiO <sub>2</sub> + 10% P25 - 550 °C	78	22
TiO <sub>2</sub> + 20% P25 - 550 °C	78	22
TiO <sub>2</sub> + 30% P25 - 550 °C	78	22

**Fonte:** Produção do próprio autor.

A P25 é conhecida por possuir em sua composição valores percentuais de 75 % de anatase e 25 % de rutilo. Por meio da quantificação das fases cristalinas, pode-se perceber que as amostras possuem um comportamento parecido com a P25, em relação a porcentagem de anatase/rutilo.

#### 4.2.2. Técnicas de deposição dos filmes de TiO<sub>2</sub>

Os filmes de TiO<sub>2</sub> obtidos pelas diferentes formas de deposição nos substratos de vidro podem ser observados pela Figura 26.

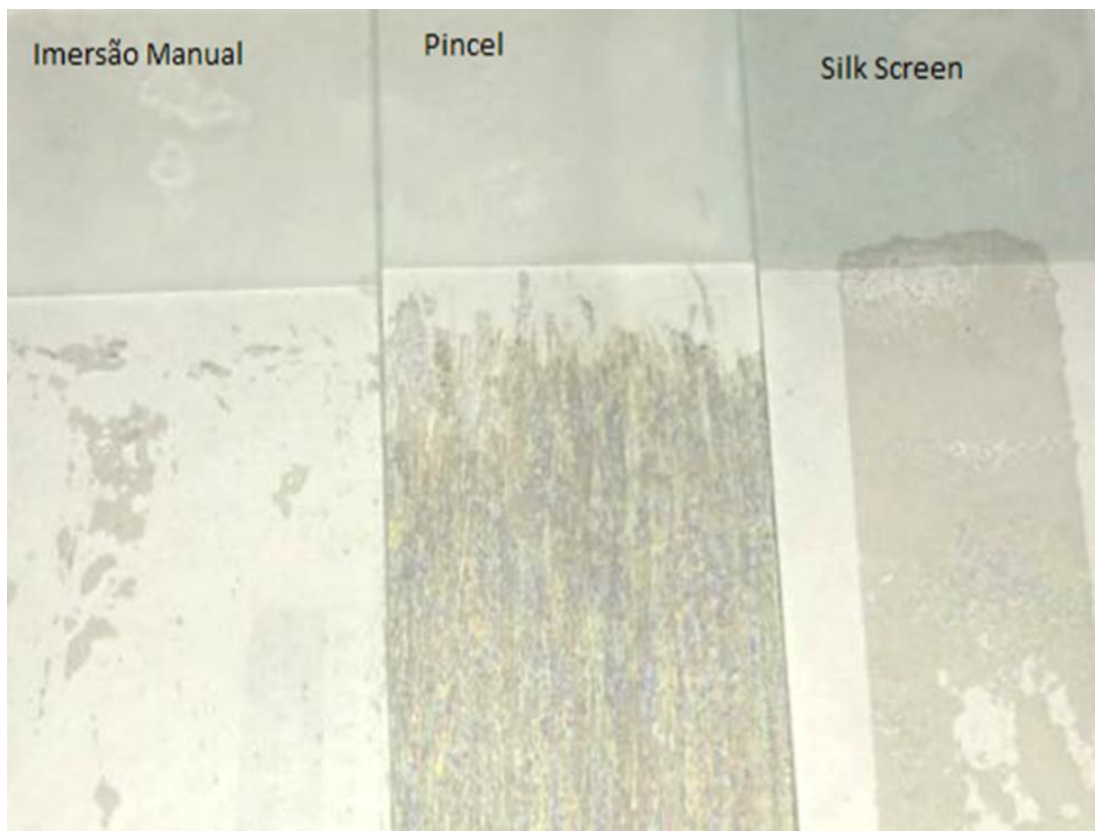


FIGURA 26. Filmes Finos de TiO<sub>2</sub> depositados por diferentes técnicas.

**Fonte:** Produção do próprio autor.

Podemos perceber que a aplicação do gel e tratamento térmico, obteve-se filmes de TiO<sub>2</sub> ancorados na superfície do vidro, mostrando que o processo de deposição de ambas técnicas mostra a aderência do material sobre superfície do substrato. As técnicas de *silk screen* e pintura com auxílio do pincel, demonstraram ser mais eficientes do que a imersão manual, devido a uma maior deposição, conforme a Figura 26.

Assim, para o desenvolvimento deste trabalho optou-se pela técnica do pincel, pois, a intenção não é obter um filme com superfície lisa e homogênea, e sim uma técnica que simplificasse as adversidades dos substratos utilizados, no caso as esferas de vidro que possuem uma superfície curva; além disso, obter alguns defeitos

que auxiliariam a aplicação do material em fotocatalise; assim, a técnica de *silk screen* não seria a mais adequada no processo de deposição, conforme ilustra a Figura 27.



FIGURA 27. Filmes Finos de  $\text{TiO}_2$  depositados com auxílio do pincel.

**Fonte:** Produção do próprio autor.

Conforme a Figura 28 acima mostra a técnica com auxílio do pincel demonstrou-se eficiente para depositar o filme sobre as esferas de vidro. Para comprovar a adesão dos filmes de  $\text{TiO}_2$  utilizou-se as técnicas de caracterização EDX e MEV-FEG. Como resultado, as análises de EDX (Figura 29) e MEV-FEG (Figura 33) foi possível avaliar que os filmes após serem lavados ainda continuaram aderidos a superfície da esfera.

#### 4.2.3. Análise de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX)

As amostras de filme foram caracterizadas por EDX para avaliar/comprovar a deposição dos filmes no substrato. O resultado da análise por EDX das esferas de vidro com e sem recobrimento são ilustrados nas Figuras 28 e 29.

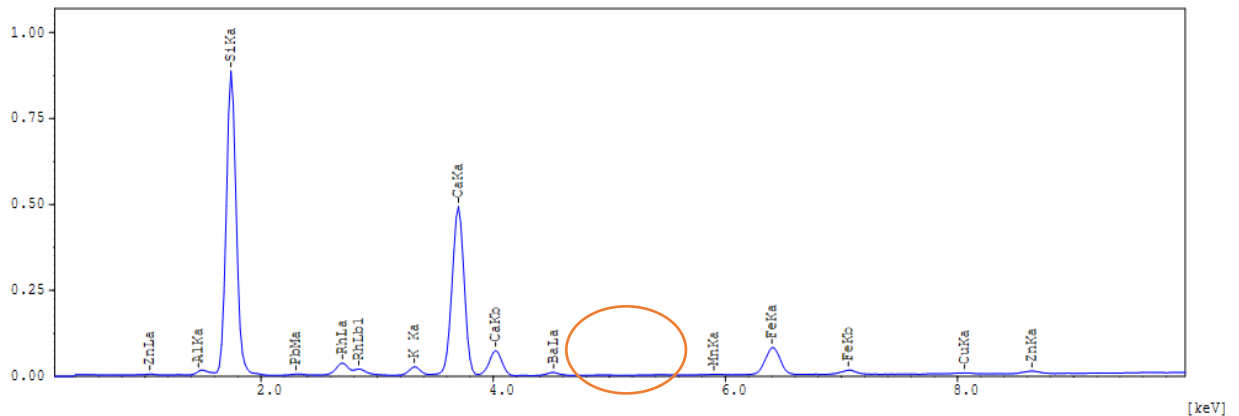


FIGURA 28. Espectro de EDX esfera de vidro sem recobrimento.

Fonte: Produção do próprio autor.

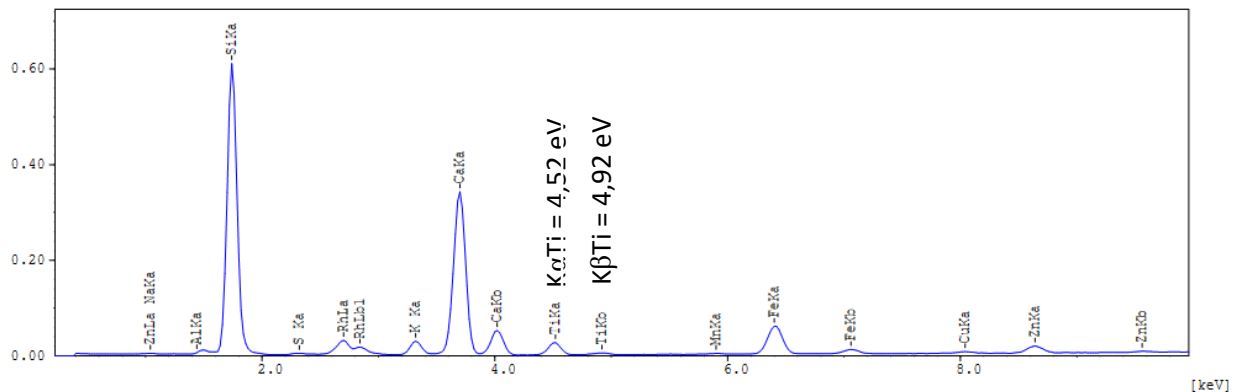


FIGURA 29. Espectro de EDX esfera de vidro com recobrimento de TiO<sub>2</sub>.

Fonte: Produção do próprio autor.

O EDX trabalha com radiações específicas e permite a caracterização de uma grande variedade de elementos. No espectro de EDX é possível observar picos referentes aos elementos que compõem a esfera de vidro antes e depois da aplicação do filme, deste modo é possível visualizar os picos de energias K $\alpha$  e K $\beta$  referentes ao átomo de elemento titânio, onde a energia K $\alpha$  = 4,52 keV e K $\beta$  = 4,92 keV, somente aparecem

após a deposição, confirmando a deposição dos filmes sobre a superfície das esferas de vidro. São notáveis outros picos em energias que são referentes à composição da esfera de vidro, como mostra a análise da esfera sem deposição na Figura 29.

Na tabela 7 foram anexados os resultados da análise qualitativa da composição percentual de titânio nos filmes de TiO<sub>2</sub> e as esferas de vidro sem recobrimento, obtidas pelo *software* do EDX.

TABELA 7. Resultados da análise do EDX.

<b>Materiais</b>	<b>% Ti</b>
Esfera de vidro após limpeza com solução piranha.	0 %
Filmes de TiO <sub>2</sub> – PCT – 450 °C	1,599 %
Filmes de TiO <sub>2</sub> – PCT – 550 °C	2,347 %
Filmes de TiO <sub>2</sub> + 10% P25 – 550 °C - PCT	4,138 %
Filmes de TiO <sub>2</sub> + 20% P25 – 550 °C – PCT	5,934 %
Filmes de TiO <sub>2</sub> + 30% P25 – 550 °C – PCT	7,580 %
Filmes de TiO <sub>2</sub> – 550 °C – 1 Camada - PCT	2,347 %
Filmes de TiO <sub>2</sub> – 550 °C – 2 Camada - PCT	6,850 %
Filmes de TiO <sub>2</sub> – 550 °C – 3 Camada - PCT	10,359 %
Filmes de TiO <sub>2</sub> – 550 °C – 4 Camada - PCT	12,867 %
Filmes de TiO <sub>2</sub> – 550 °C – 5 Camada - PCT	15,376 %

Fonte: **Produção do próprio autor.**

A partir dos dados da tabela 7, pode dizer que a temperatura no processo de tratamento e adição de camadas/P25 aumenta a quantidade de titânio nos filmes. Assim, ao elevar temperatura, promove um aumento na deposição dos filmes, e com isso aumenta-se a quantidade de titânio presente no filme. Quando se adicionou mais camadas/P25 aos filmes, pode observar que a quantidade de titânio aumentou. E como resultado essa intensificação traz efeitos significativos em processos catalíticos.

#### 4.2.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Um fator importante que pode ser observado na análise de MEV-FEG é o tratamento químico de limpeza realizado nas esferas de vidro, conforme ilustra a Figura 30.

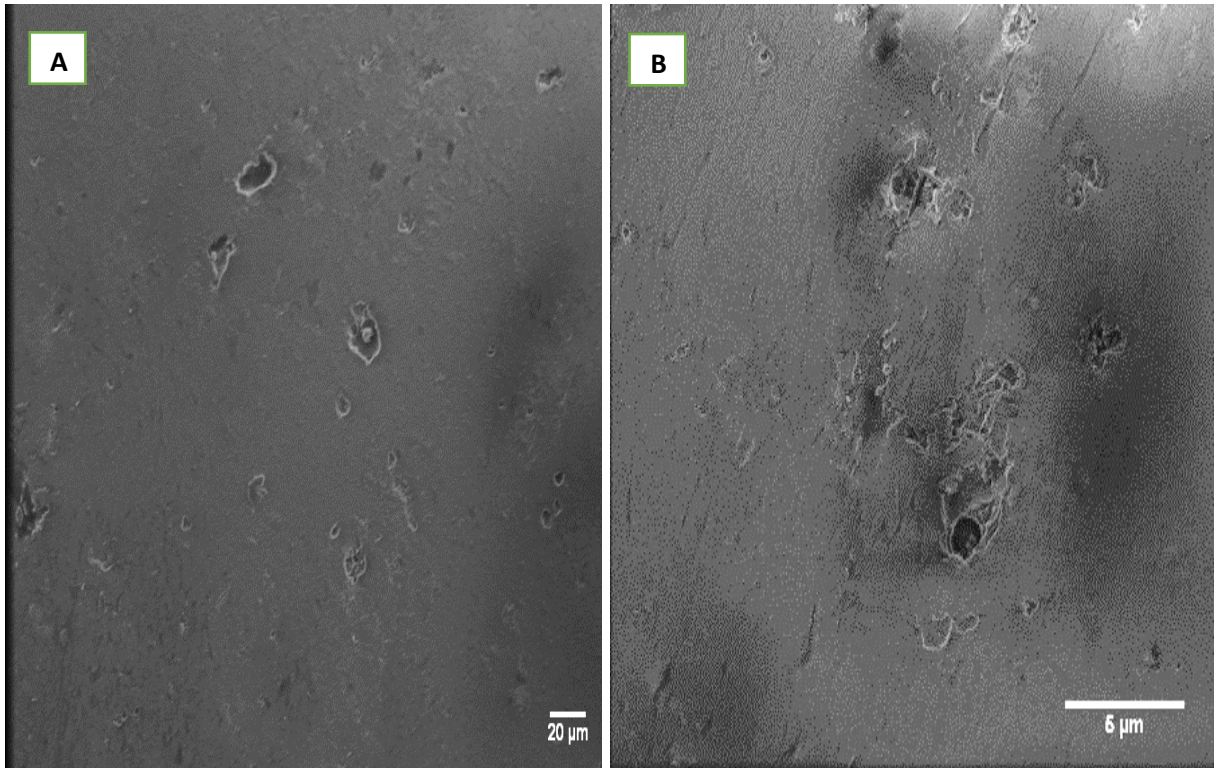


FIGURA 30. Esferas de vidro sem recobrimento, (a) antes do tratamento químico e (b) após tratamento químico.

**Fonte:** Produção do próprio autor.

Conforme a imagem acima ilustra o tratamento químico utilizando solução piranha para limpar a superfície da esfera faz uma decapagem superficial no material, gerando algumas leves ranhuras (Figura 30 b), associadas a troca da superfície, e o mesmo serve para aumentar as regiões de ancoragem do filme.

As esferas de vidro possuem características macroscópicas como formato esférico e superfície curva, assim são ilustradas na Figura 31.

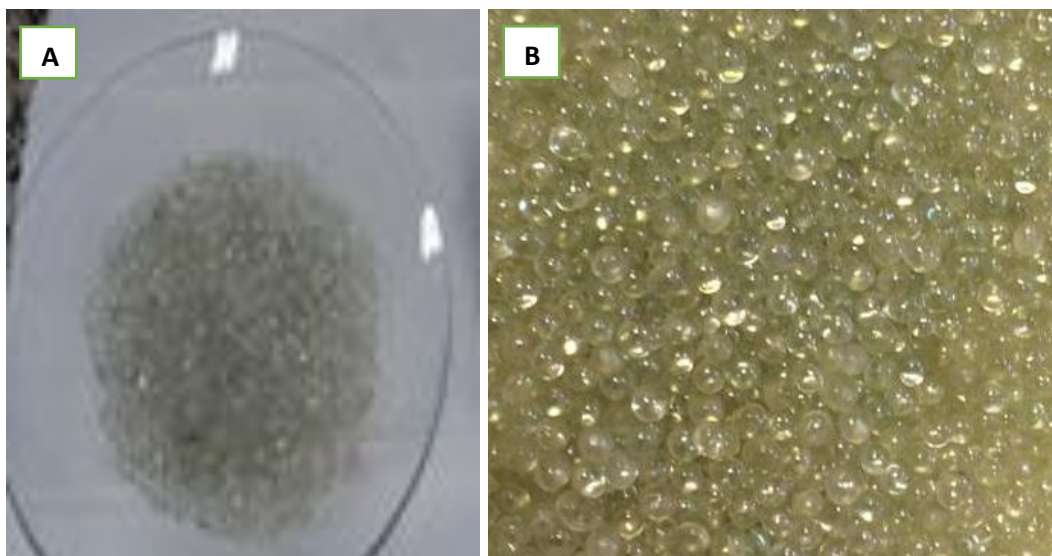


FIGURA 31. Características macroscópicas das esferas.

**Fonte:** Produção do próprio autor.

Para compreender detalhes microscópicos das esferas, foi realizada a análise de MEV-FEG para avaliar a morfologia e a superfície dos filmes  $\text{TiO}_2$  depositados sob as esferas de vidro pelo método B, os resultados foram anexados a, conforme Figuras 32 e 33.

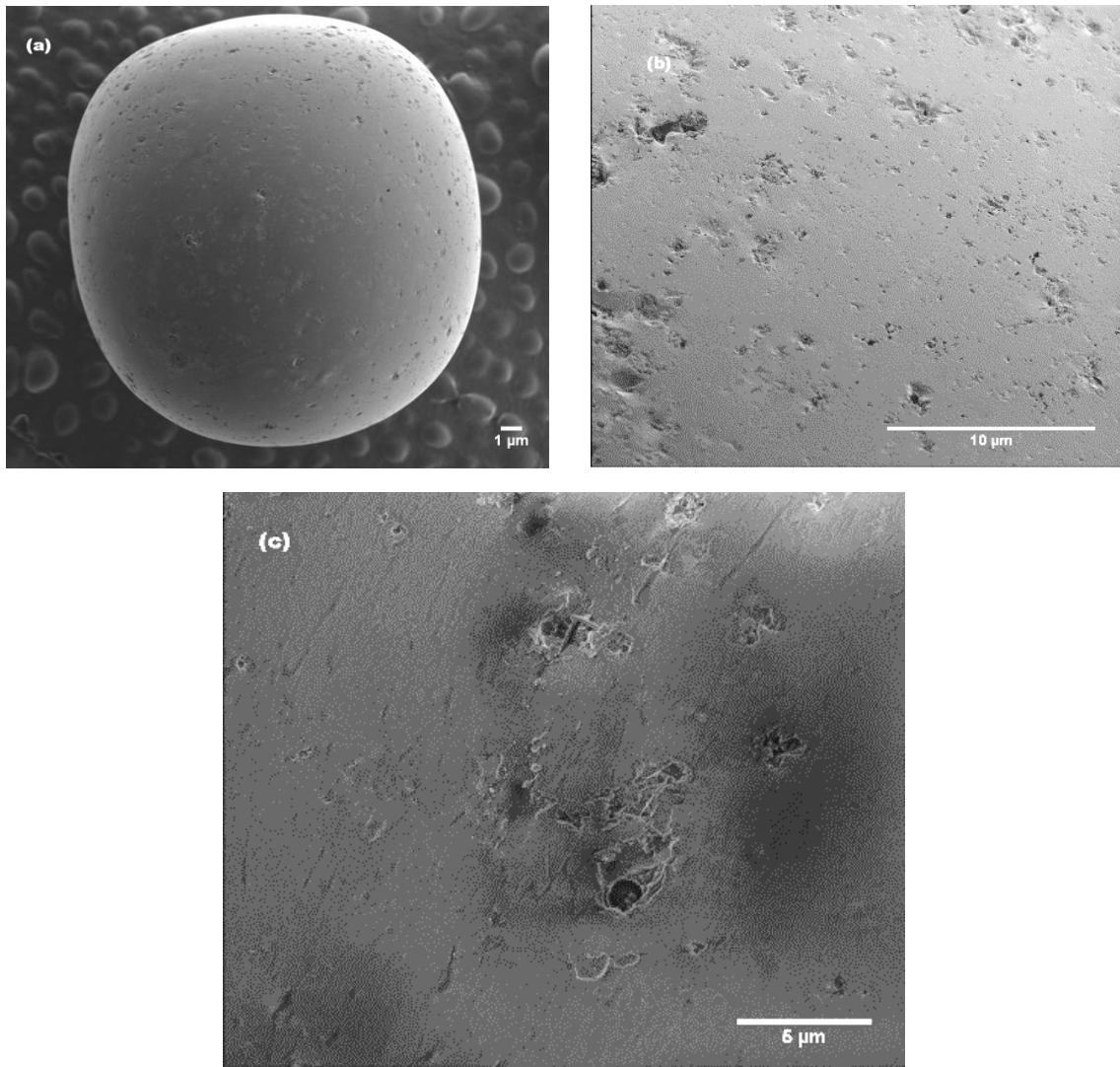


FIGURA 32. Esferas de vidro sem recobrimento.

**Fonte:** Produção do próprio autor.

É importante ressaltar que as características macroscópicas observadas são permanecem inalteradas quando se visualizou as imagens fornecidas pelo MEV-FEG. A utilização do MEV como técnica de caracterização mostra-se de grande importância e versatilidade, para o estudo da micro-estrutura, morfologia e topografia do material. Na análise do MEV-FEG é notável que as esferas de vidro sem recobrimento (Figura 32) possuem algumas irregularidades, como superfície extremamente porosa.

A atividade fotocatalítica está diretamente relacionada com a morfologia dos materiais, pois, um material com partículas muito grandes pode ter baixo desempenho fotocatalítico devido à menor área superficial. A Figura 33 ilustra a análise de MEV-FEG para as esferas recobertas.

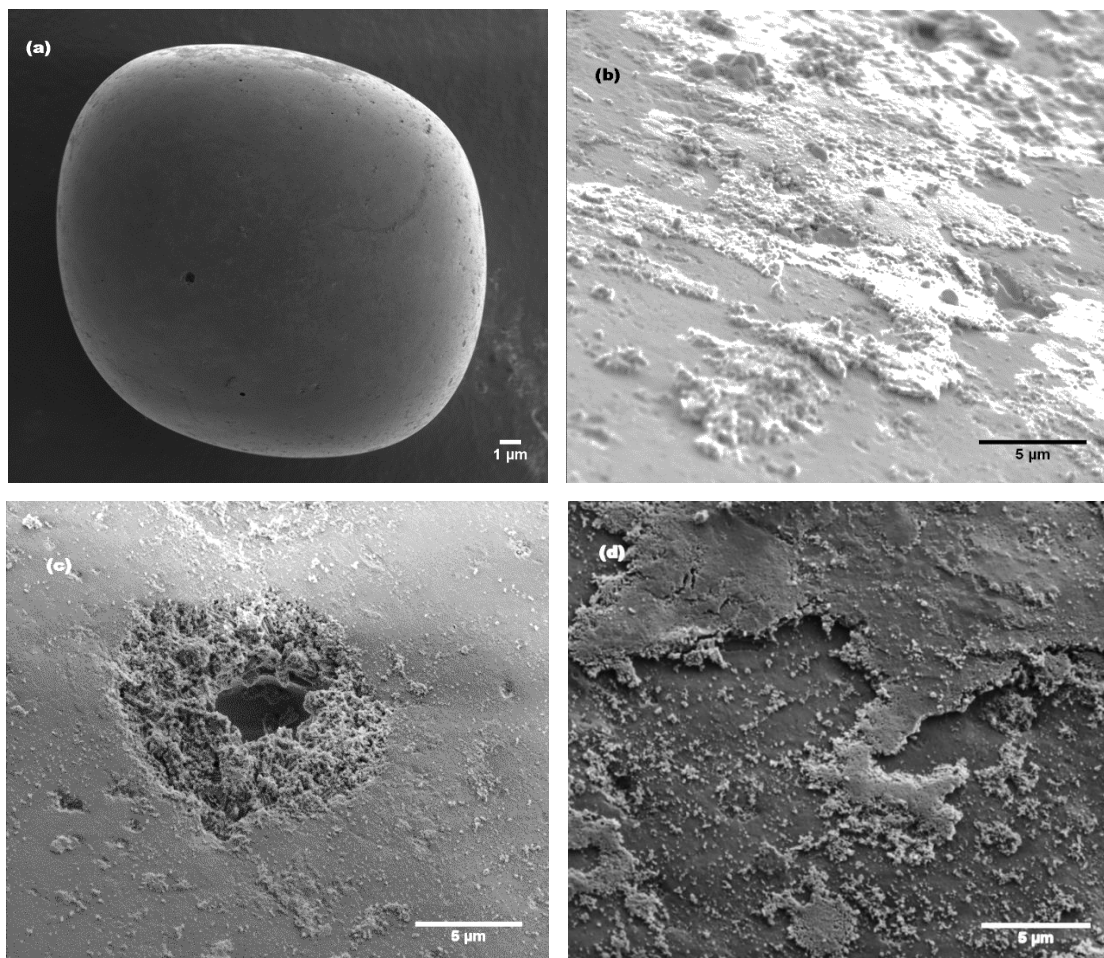


FIGURA 33. Esferas de vidro com recobrimento.

**Fonte:** Produção do próprio autor.

Na Figura 33, observa-se que os filmes tiveram boa adesão a superfície do substrato de vidro pela técnica do pincel, além de mostrar que a mesma recobriu satisfatoriamente o substrato utilizado.

Como observado na Figura acima os filmes possuem algumas irregularidades, a presença de aglomerados de partículas unitárias com aspecto denso, assim possui uma forte tendência para um estado de agregação das partículas, dando origem a uma estrutura porosa para todas as amostras, visto que a presença de poros está relacionada a técnica de deposição; outro aspecto da morfologia destas amostras é a

alta rugosidade superficial característica favorável a aplicação em fotocatalise. No entanto, essas características foram abordadas de forma contrária no trabalho Borges *et al.* (2016) que afirmaram que a não uniformidade do filme sobre a superfície do substrato reduziu a atividade catalítica; porém, a presença dessa morfologia e estrutura foram imprescindíveis para obtenção de filmes propriedade catalítica conforme podemos observar nos resultados dos ensaios fotocatalíticos na seção 4.3.

Uma possível causa para a formação de aglomerados é o tratamento térmico realizado, ou seja, mudanças na velocidade no aquecimento e/ou no resfriamento podem apresentar microestruturas diferentes, com maior ou menor reatividade. Uma vez que, essas características são desejáveis em processos de catálise, pois, essas imperfeições aumentam a área superficial do filme, que facilita o contato entre as substâncias adsorvidas ao filme, trazendo uma eficiência maior aos processos catalíticos.

#### 4.3. Propriedades fotocatalíticas

Com a finalidade de definir qual dos óxidos preparados apresenta o melhor desempenho fotocatalítico, estudou-se a descoloração do amarelo tartrazina sem a correção de pH das suspensões preparadas (pH em torno de 7,0), em escala de laboratório.

##### 4.3.1. Fotólise

Num primeiro momento, foi avaliado a descoloração do corante tartrazina apenas pela irradiação da lâmpada na ausência do catalisador, para poder analisar se irradiação da lâmpada interfere ou contribui para reação fotoquímica. Na Figura 34 é ilustrado o gráfico que mostra a ação da luz UV no processo de descoloração do corante tartrazina.

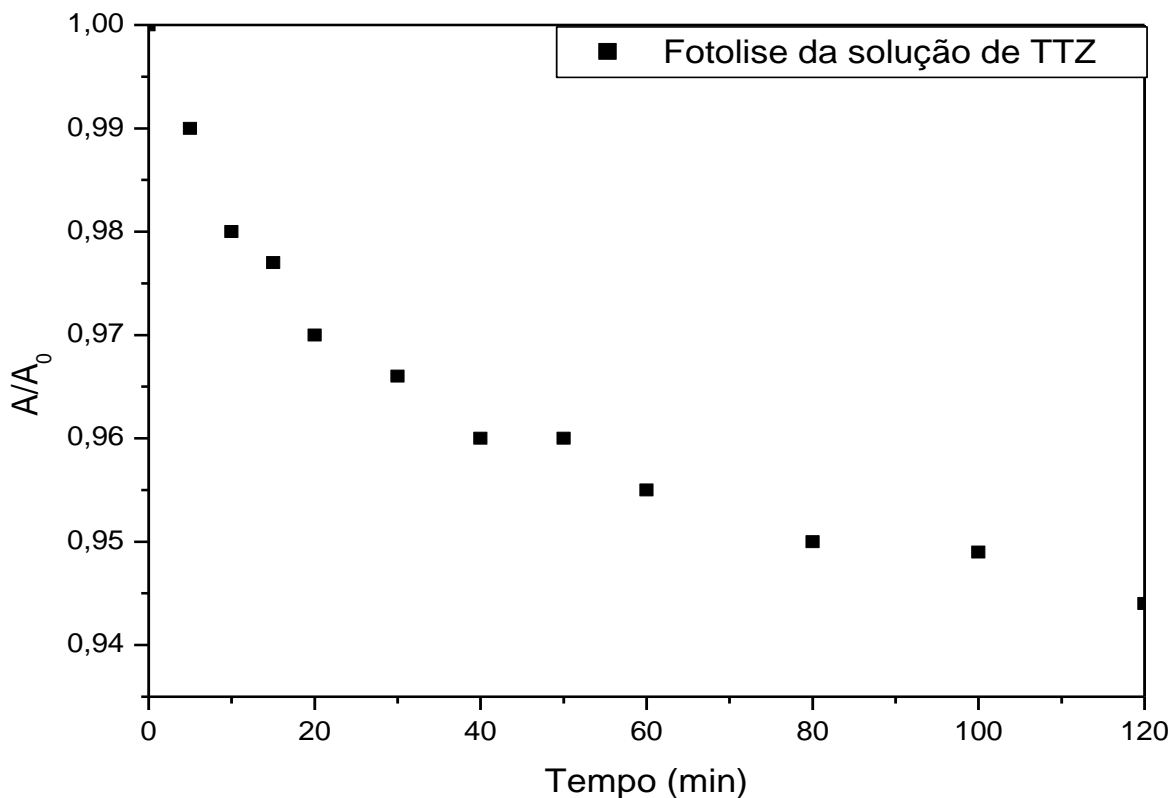


FIGURA 34. Fotólise da tartrazina sem adição de catalisador exposta a luz U.V.

**Fonte:** Produção do próprio autor.

Como pode ser comprovado pela Figura 35, o ensaio de fotodescoloração realizado sem a presença do catalisador não foi capaz de apresentar bons resultados nesse processo, descolorindo a solução apenas em 5,5%, mostrando que para que se tenha uma boa descoloração do corante em questão é necessário que a reação aconteça na presença de um fotocatalisador.

#### 4.3.2. Avaliação da propriedade fotocatalítica para os pós de TiO<sub>2</sub>

A atividade fotocatalítica dos pós TiO<sub>2</sub> obtido pelo método A e B, foi avaliada com o objetivo de verificar a resposta catalítica deste material em presença de luz ultravioleta artificial utilizando o reator 1, para a descoloração do corante tartrazina. Esse resultado foi apresentado na Figura 35, na qual observa-se a descoloração do corante tartrazina em um período médio de 120 minutos de reação.

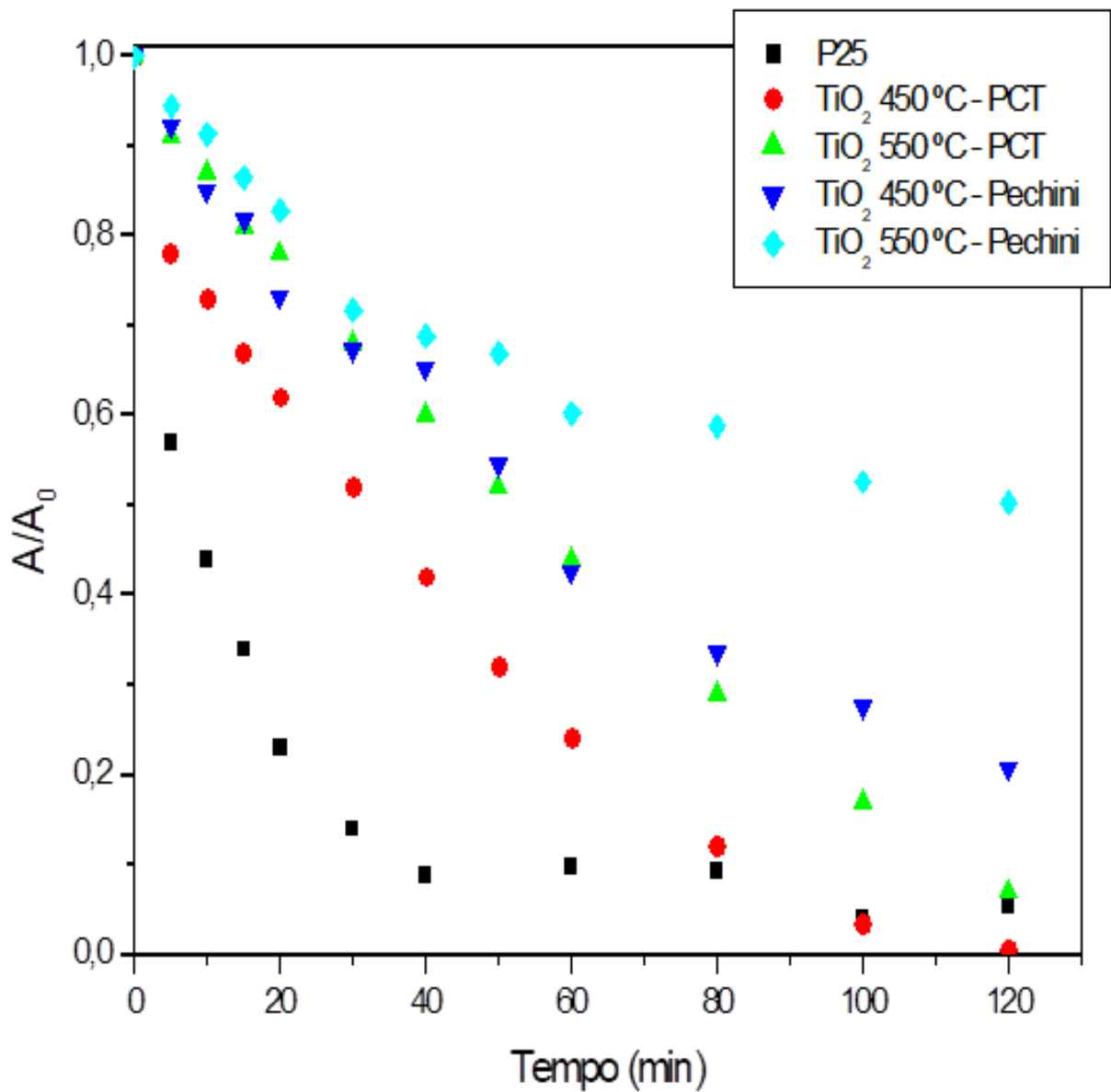


FIGURA 35. Descoloração tartrazina com adição de catalisador na forma de pós.

Fonte: Produção do próprio autor.

Conforme os resultados apresentados nos ensaios de fotocatalise acima, ocorre uma fotoreação entre ROS e o corante amarelo de tartrazina, onde o ataque é promovido ao grupo azo do corante na Figura 36.

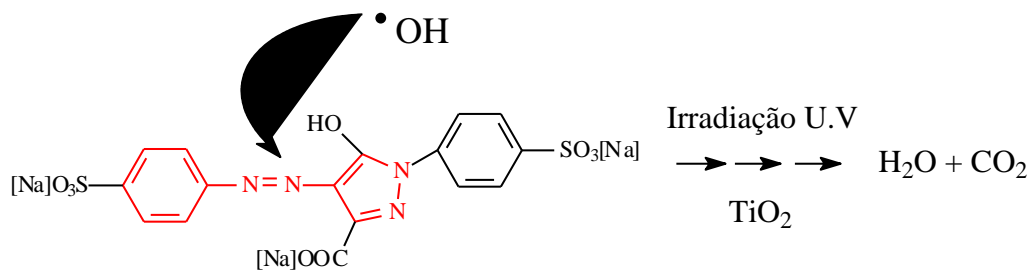


FIGURA 36. Descoloração tartrazina com adição de catalisador na forma de pós.

**Fonte:** Produção do próprio autor.

Conforme podemos visualizar na figura acima, as ROS são formadas pelos defeitos criados a superfície do catalisador, e promovem ataque no poluente em seus centros ricos em elétrons, dessa forma esse ataque, acontece em ciclos até promover a mineralização ou geração de espécies menos tóxicas (quebra do grupo azo).

Os pós tratados em diferentes temperaturas pelas duas rotas de síntese possuem potencial fotocatalítico, como demonstrado nos ensaios de descoloração do corante tartazina, conforme a Figura 35. Os pós sintetizados pelo método A, obtiveram um percentual de 45% a 80% de descoloração no tempo de 120 minutos. Já os pós sintetizados pelo método B, obtiveram um percentual de 92% a 100% de descoloração no tempo de 120 minutos. A melhora significativa no processo de descoloração dos pós sintetizados pelo método B, é a similaridade a P25 (comercial), em possuir uma similaridade no percentual das fases anatase/rutilo, descrito na tabela 4 (seção 4.2.1.).

Outro fator que pode ter influenciado a eficiência fotoquímica da reação discutida na figura 37, para os pós obtidos pelo método B, foi descrito nos trabalhos propostos por WANG *et al.* (2016) e WU *et al.* (2019), onde afirmaram que essa melhora no processo fotocatalítico, é devido ao efeito sinérgico da mistura dos polimorfos presentes nas amostras do método B, assim, geram um defeito benéfico, conhecido como heterojunção. Além disso, os colaboradores discutem que o  $\text{TiO}_2$  possui defeitos intrínsecos do semicondutores, como a rápida recombinação, dos pares elétron-buraco fotogerados, desta forma, restringindo a utilização nos processos de catálise, tal efeito pode ser observado pelo material sintetizado pelo método A, porém há uma forma de superar esse defeito, quando as amostras possuem uma mistura de fases cristalográficas, é possível atribuir a inibição ou um retardamento na recombinação do par elétron/buraco com a formação da heterojunção dos polimorfos, conforme visto pelos ensaios das amostras do método B.

O potencial fotocatalítico dos materiais calcinados 450 e 550 °C por ambos métodos, demonstraram ser promissores, pois alguns materiais conseguiram obter aproximadamente 100 % de descoloração do corante. Contudo, com o método B foi possível obter pós de TiO<sub>2</sub> com mistura de anatase/rutilo, que refletiram uma boa atividade catalítica aos pós; sendo assim, o método mais promissor para depositar filmes de TiO<sub>2</sub> nas esferas de vidro e foi selecionado para dar continuidade aos estudos.

#### 4.3.3. Avaliação da propriedade fotocatalítica para os filmes de TiO<sub>2</sub>

##### 4.3.3.1. Reator 2

##### 4.3.3.1.1. Avaliação do efeito da temperatura

Um ponto importante deve ser levado em consideração, a temperatura de obtenção dos filmes de TiO<sub>2</sub>, o substrato utilizado é o vidro (SiO<sub>2</sub>), e possui um fator limitante, a sua temperatura de fusão (600 °C); desse modo, dificulta trabalhar em temperaturas superiores a 550 °C, pois, acima dessa temperatura ocorre processos de transição vítrea.

Os filmes TiO<sub>2</sub> foram depositados sobre a superfície das esferas de vidro em diferentes temperaturas, utilizando o método B de síntese, foram submetidos ao ensaio fotocatalítico no reator 2, para descoloração do corante tartazina. Na Figura 37 é ilustrado o gráfico que mostra a ação da luz UV com e sem o filme catalisador.

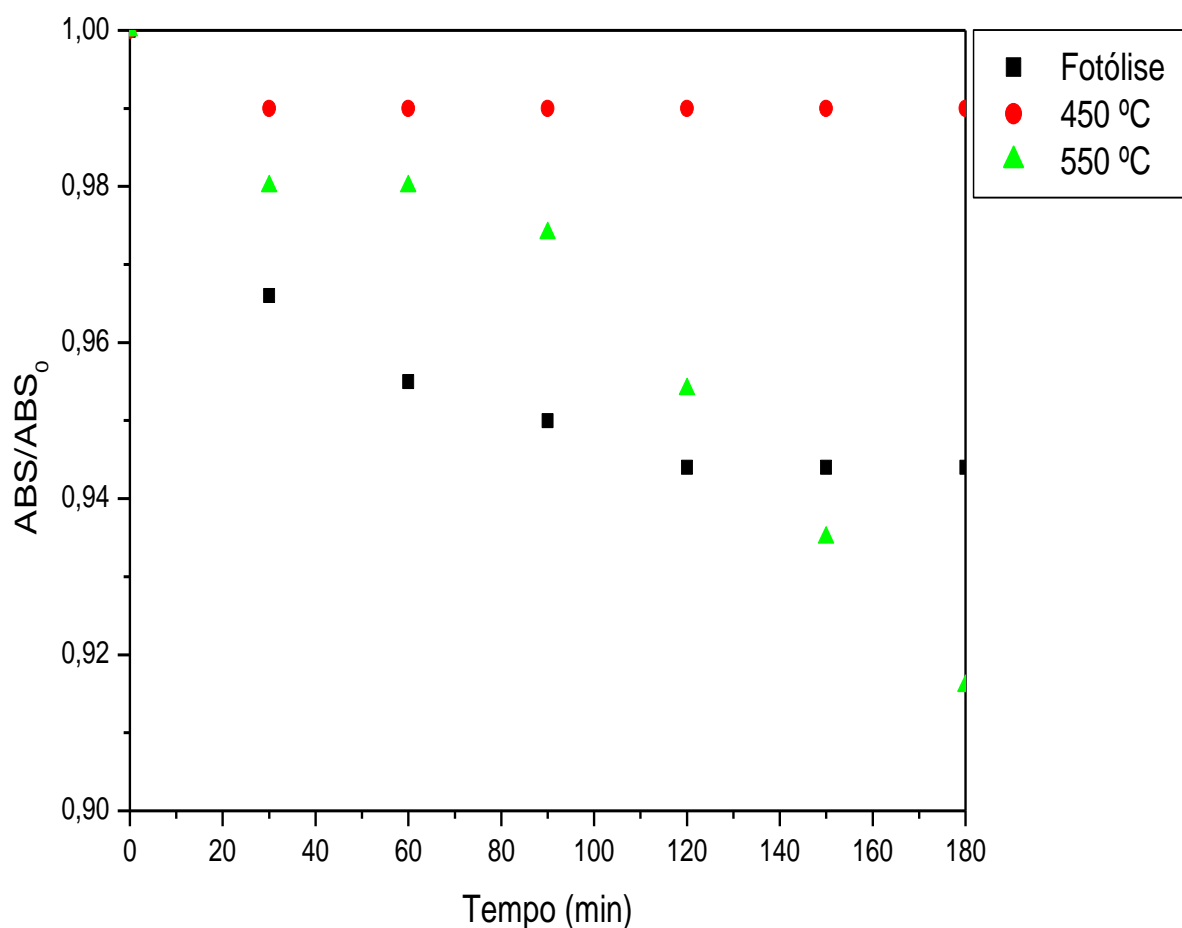


FIGURA 37. Descoloração tartrazina com adição de catalisador na forma de filmes.

**Fonte:** Produção do próprio autor.

Conforme ilustrado do gráfico acima os filmes de TiO<sub>2</sub> demonstraram um baixo potencial de descoloração do corante tartrazina. Os filmes tratados a 450 °C não possuem atividade catalítica no decorrer do experimento, pois, o percentual de descoloração do corante foi de 1% no tempo de 180 minutos. Já os filmes foram calcinados a 550 °C, obtiveram um percentual de 8,4% de descoloração no tempo de 180 minutos. Essa melhora no percentual de descoloração está relacionada com o aumento de titânio nos filmes calcinados a 550 °C, conforme demonstrado na análise de EDX, conforme os dados apresentados na tabela 7. Isto ocorreu devido ao aumento de temperatura no tratamento térmico dos filmes, ou seja, o aumento da temperatura influencia na sinterização dos filmes, e melhora o desempenho fotocatalítico.

Dessa forma, definiu-se que a melhor temperatura para o processo de tratamento térmico para obter os filmes é 550 °C.

#### 4.3.3.1.2. Avaliação da adição de Multicamadas

Foram depositadas sucessivas camadas de  $\text{TiO}_2$  nas esferas de vidro utilizando o método B. Assim, esses filmes multicamadas foram submetidos ao ensaio fotocatalítico no reator 2, para descoloração do corante Tartazina. Na Figura 38 é ilustrado o gráfico que mostra a ação da luz UV com e sem o filme catalisador com multicamadas.

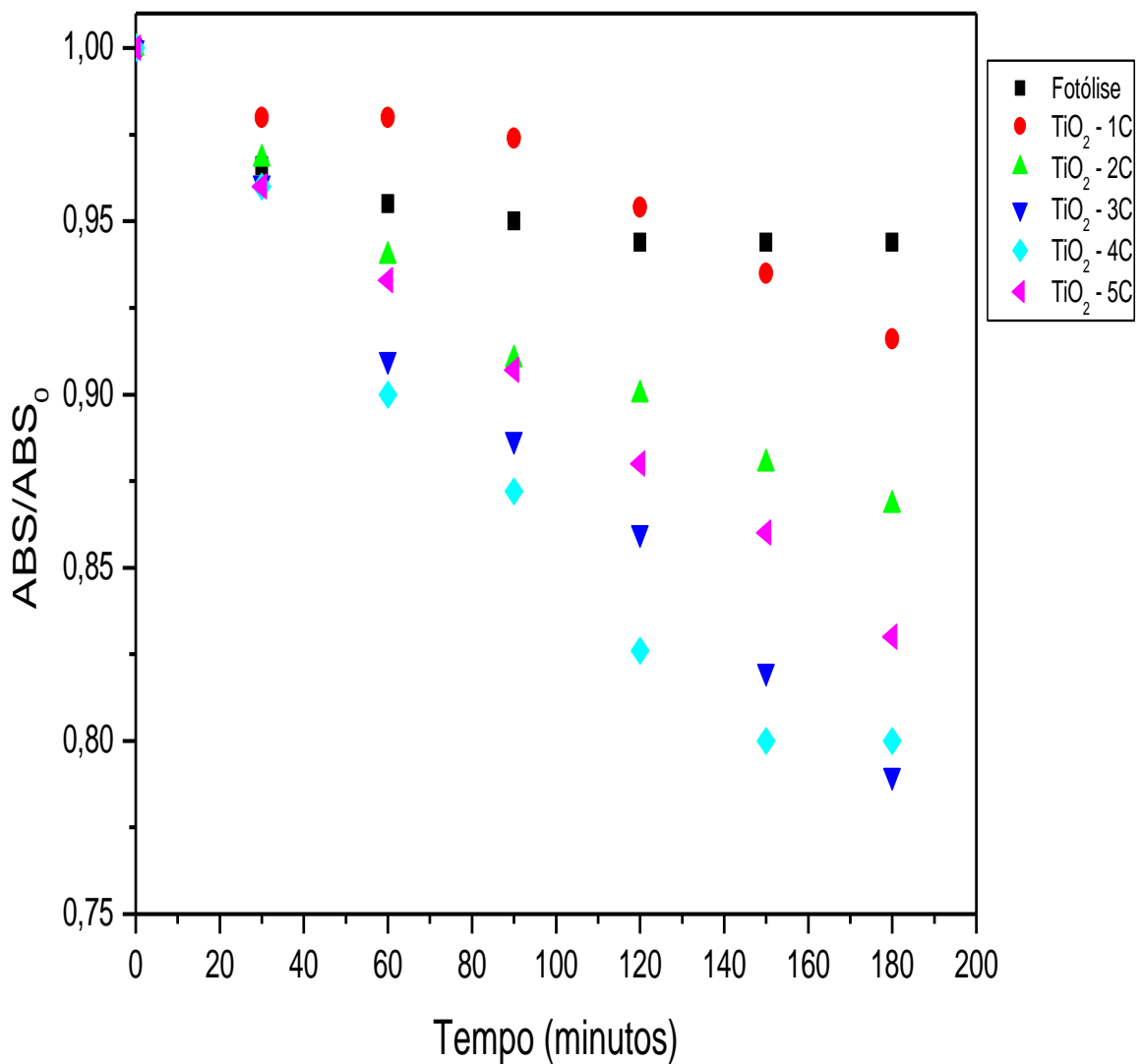


FIGURA 38. Descoloração do corante tartrazina com adição de catalisador na forma de filmes variando de 1 a 5 camadas tratados a 550 °C.

Fonte: Produção do próprio autor.

Pode observar no gráfico do ensaio catalítico que há um aumento linear com a adição de 1 a 3 camadas de filme sobre a superfície das esferas, obtendo uma descoloração percentual de 8,4% a 20% no tempo de 180 minutos; assim, há uma retração dessa melhora com a adição de 4 a 5 camadas filme, resultando numa perda de eficiência fotoquímica, assim, com uma descoloração 17% a 19% no tempo de 180 minutos. Tal situação ocorre, por conta de um excesso de camadas que não contribui para eficácia do processo, dessa forma, gerando um efeito limitante na aplicação de sucessivas camadas, a distância, ou seja, quanto maior a quantidade de camadas, maior aumenta-se a distância com relação a primeira camada; todavia, esse fator limitante implica na redução de sítios acessíveis para a geração do par elétron-buraco.

É evidente que o aumento de outras camadas de  $\text{TiO}_2$  melhora a propriedade catalítica do material. Em destaque o filme com 3 camadas calcinado a  $550\text{ }^\circ\text{C}$ , obteve-se 20% de descoloração do corante tartrazina. Essa melhora no processo de descoloração está relacionada com o aumento da quantidade de titânio presente nos filmes conforme demonstrado na análise de EDX, conforme os dados apresentados na tabela 7. Apesar das modificações nas amostras, o desempenho fotocatalítico ainda se apresenta com um potencial baixo de descoloração do corante tartrazina.

#### 4.3.3.1.3. Adição de P25

Os filmes  $\text{TiO}_2$  com adição de P25 obtidos foram submetidos ao ensaio fotocatalítico no reator 2, para descoloração do corante tartazina (Figura 39).

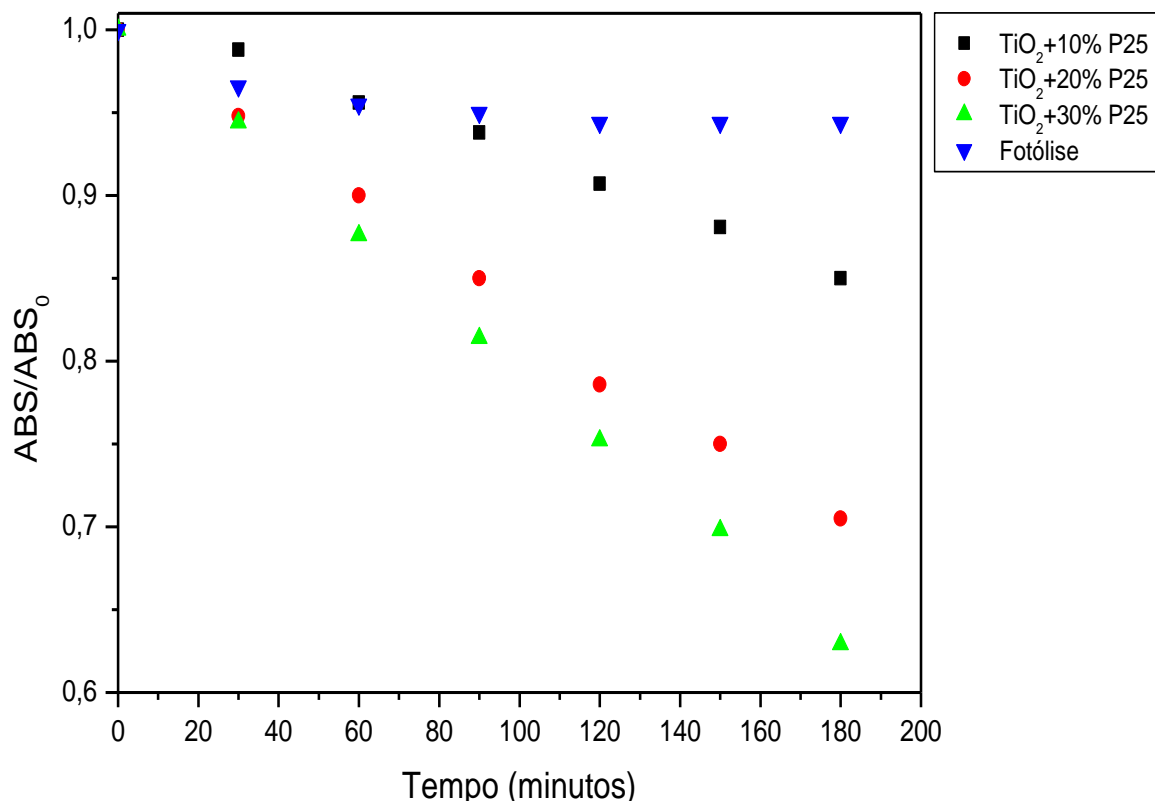


FIGURA 39. Descoloração tartrazina com e sem adição de catalisador na forma de filmes com adição 10, 20 e 30 % de P25 em função do tempo de exposição a luz U.V.

**Fonte:** Produção do próprio autor.

Pode observar no gráfico do ensaio catalítico que há um aumento linear da variação percentual de P25 adicionada aos filmes de  $\text{TiO}_2$ , obtendo um percentual de 15% a 37% de descoloração no tempo de 180 minutos. Tal situação ocorre, por conta de um aumento na quantidade de titânio, proporcionado pela variação percentual de P25 nos filmes, conforme mostra a análise do EDX (tabela 7); assim, essa contribuição gera uma influência benéfica ao processo catalítico, ou seja, haverá uma quantidade maior de sítios acessíveis para a geração do par elétron-buraco.

É evidente que a adição de P25 aos filmes de  $\text{TiO}_2$  melhora a propriedade catalítica do material. Em destaque o filme com 30% de P25 camadas calcinado a 550 °C, obteve-se 37% de descoloração do corante tartazina.

#### 4.3.3.2. Seleção dos filmes com melhor desempenho

No desenvolvimento do trabalho inicial buscava-se desenvolver um mecanismo adequado para avaliar os filmes, o reator 2, a fim de fazer pré análise da propriedade catalítica, dos diversos materiais a serem sintetizados.

Porém, tornou-se evidente que reator 1 usado no processo de fotocatalítico não seria tão adequado para avaliar as propriedades catalíticas dos filmes de  $\text{TiO}_2$ , um dos fatores encontrado a lâmpada fica sobre o reator e isso pode diminuir a incidência de radiação UV sobre o fotocatalisador, assim, diminuindo a eficiência catalítica.

Conforme pode ser visualizado pelos ensaios catalíticos, os pós possuem uma eficiência fotoquímica distinta com relação aos filmes, uma vez que há uma grande diferença da relação área-superfície de contato dos materiais. Todavia, o reator 2, serviu de suporte para estabelecer as melhores condições do trabalho.

Contudo, foram selecionados alguns materiais para dar continuidade nos estudos, e a descrição destes está apresentada na tabela 8.

TABELA 8. Melhores resultados obtidos pelo reator 1. **Fonte:** Produção do próprio autor.

<b>Materiais</b>	<b>Sigla</b>	<b>Síntese</b>	<b>% Descoloração</b>
Filme – 550 °C	T1	Método B	8,4
Filme 3 camadas – 550 °C	T2	Método B	20
Filme com 30% P25 – 550 °C	T3	Método B	37

Analisando o desempenho catalítico dos filmes de  $\text{TiO}_2$ , foram selecionados os materiais descritos na tabela 8, pois, estes possuem desempenho catalítico promissor nas condições avaliadas como, variação da temperatura, adição de múltiplas camadas e P25. Assim, estes serão testados no reator 1 e 3.

#### 4.3.3.3. Reator 1

A atividade fotocatalítica dos filmes T1, T2 e T3, foram avaliados com o objetivo de verificar a resposta catalítica deste material em presença de luz ultravioleta na descoloração do corante Tartrazina no reator 1. Esse resultado foi apresentado na

Figura 40, na qual observa-se a descoloração do corante tartrazina em um período médio de 120 minutos de reação.

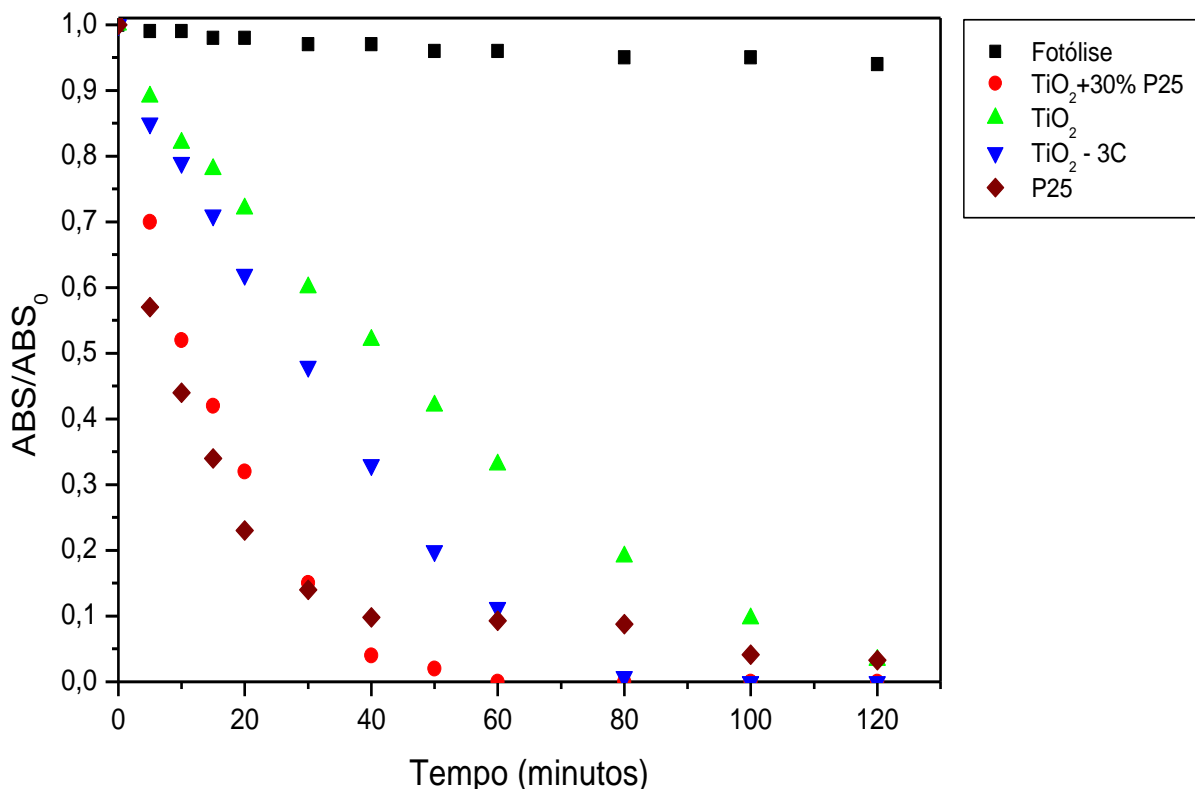


FIGURA 40. Descoloração tartrazina para as amostras T1, T2 e T3 em função do tempo de exposição a luz U.V.

**Fonte:** Produção do próprio autor.

Observando o decaimento exponencial, no ensaio catalítico de descoloração do corante tartrazina, quanto maior for a constante de velocidade aparente (Tabela 9), mais rápido será o decaimento da concentração/absorbância e mais rápida será a reação.

Com base nos valores apresentados na Figura 40, observa-se que os filmes catalisadores T1, T2 e T3, calcinados a 550 °C, sob a exposição da luz UV no reator 1, ambos os materiais conseguiram promover a descoloração total do corante nos tempos de 60 a 120 minutos. Em destaque temos o material T3 (TiO<sub>2</sub>+30% P25), que promoveu a descoloração total do corante em 60 minutos.

Um dos fatores da melhora da atividade catalítica, é que o reator 1 (Figura 7) encamisa a lâmpada de vapor de mercúrio, ou seja, aumentando a incidência de radiação UV sobre os filmes de TiO<sub>2</sub>.

Outro fator, é a semelhança dos filmes TiO<sub>2</sub> com P25, conforme apresentando nos difratogramas (Figura 21 e 24), ou seja, possuem uma quantidade equivalente dos polimorfos anatase/rutilo em sua composição (Tabela 3, 4 e 5), dessa maneira os defeitos intrínsecos, como a rápida recombinação do par elétron-buraco fotogerado, são reduzidos pela sinergia existente entre os polimorfos anatase e rutilo, mostrando a melhora no desempenho catalítico, tanto em termos de descoloração, quanto em termos de velocidade da reação.

#### 4.3.3.4. Reator 3

A energia de ativação ( $E_{gap}$ ) dos polimorfos de TiO<sub>2</sub>, fica entre 3,2 eV (rutilo) e 3,4 eV (anatase), que corresponde à radiação UV de comprimento de onda menor que 387 nm. Isto possibilita a utilização da luz solar como fonte de radiação, uma vez que comprimentos de onda nesta faixa representam, aproximadamente, 3 % do espectro solar que atinge a superfície terrestre.

Diante disso, foi avaliada atividade fotocatalítica dos filmes T1 (TiO<sub>2</sub>), T2 (TiO<sub>2</sub> – 3C) e T3 (TiO<sub>2</sub>+30% P25), na presença de luz solar utilizando o reator 3 (Figura 7) na descoloração do corante Tartrazina, os resultados foram apresentados na Figura 41.

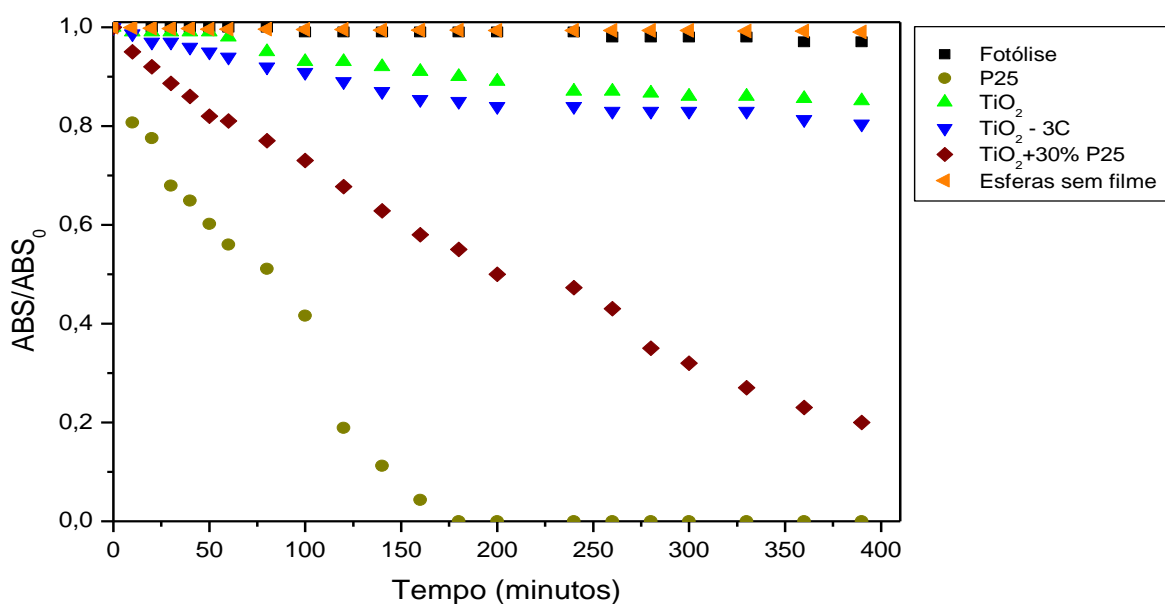


FIGURA 41. Descoloração tartrazina para as amostras T1, T2 e T3 em função do tempo de exposição a luz solar.

Fonte: Produção do próprio autor.

De acordo com os valores que podem ser vistos (Figura 41), referente à absorvância, ressalta-se que os catalisadores T1, T2 e T3, quando submetidos à luz solar, apenas o catalisador T3 demonstrou um bom desempenho no processo de descoloração do corante Tartrazina. Esse desempenho pode ser notado pela diminuição dos valores de absorvância no período médio de 390 minutos, referente ao tempo de duração de cada ensaio. De forma análoga os catalisadores T1 e T2 tiveram um desempenho até razoável, obtiveram quase 20% de descoloração do corante, que pode ser explicado pela similaridade com a P25 (tabela 3, 4 e 5).

#### 4.3.4. Perfil cinético

Seguindo o modelo proposto pela Lei das velocidades integradas, construiu-se o gráfico de  $\ln([Abs]/[Abs_0])$  versus tempo a fim de determinar a ordem cinética de reação de descoloração do corante orgânico Tartrazina (Figura 45).

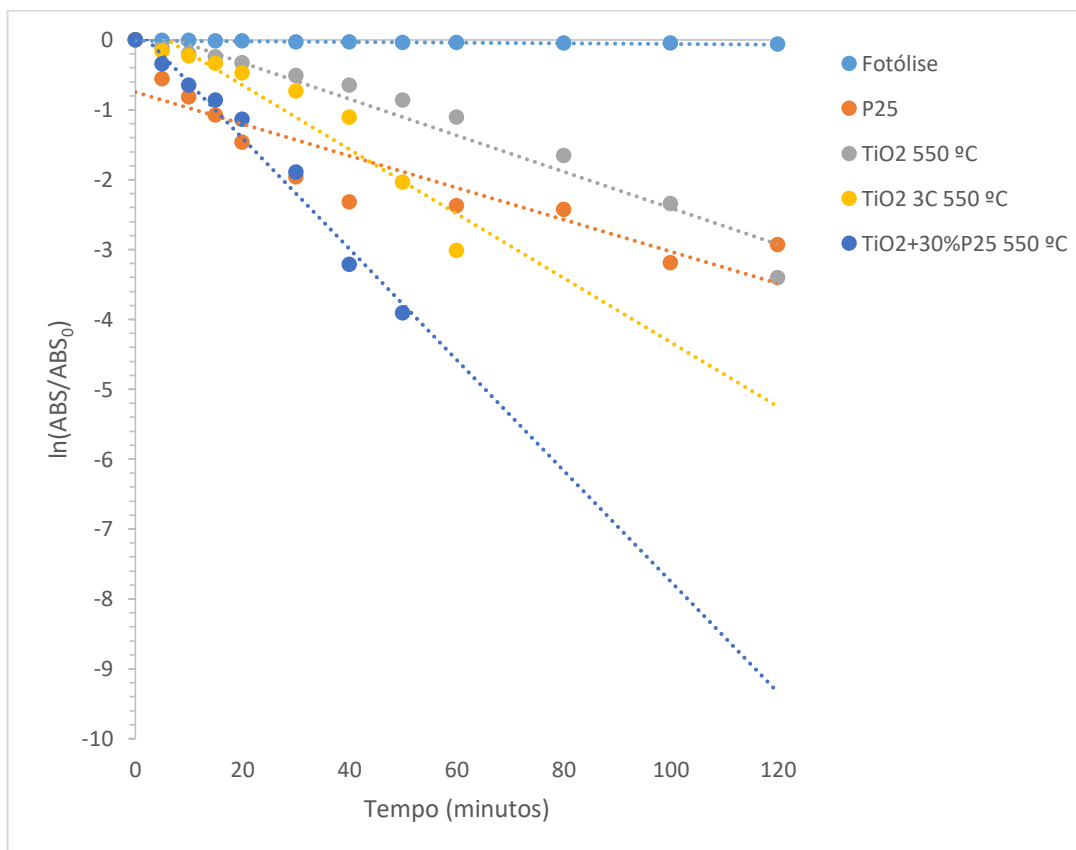


FIGURA 42. Descoloração tartrazina para as amostras T1, T2 e T3 em função do tempo de exposição a luz solar.

**Fonte:** Produção do próprio autor.

Conforme observado na Figura 42, há um comportamento linear entre o  $\ln(\text{ABS}/\text{ABS}_0)$  em função o tempo e, portanto, isso evidência que a reação é de primeira ordem, ou seja, a reação unimolecular, uma única molécula de tartrazina se decompõe ou reorganiza seus átomos numa nova configuração. Os valores das constantes de velocidade aparente ( $k_{ap}$ ) foram obtidos a partir do coeficiente angular desse gráfico, valores estes, que estão descritos na Tabela 9, juntamente com os valores percentuais de descoloração da tartrazina na luz UV.

TABELA 9. Valores percentuais de descoloração e constante de velocidade aparente para materiais T1, T2 e T3.

<b>Materiais</b>	<b>% Descoloração</b>	<b><math>K_{ap}</math></b>
Fotólise	5,5	0,00051
P25	94,7	0,0427
T1	100	0,0162
T2	100	0,0320
T3	100	0,0693

Para uma reação de primeira ordem o decaimento é linear, quanto maior for a inclinação da reta maior será a constante de velocidade, ou seja, mais rápido será o decaimento da concentração/absorbância. O material T3 apresentou um excelente desempenho de descoloração fotocatalítica frente ao corante orgânico tartrazina e alto valor de  $k_{ap}$ , as características responsáveis para tais resultados são morfologia de superfície observada no MEV e composição percentual de anatase/rutilo (Figura 24 / Tabela 3, 4 e 5).

Todavia, podemos perceber uma diferença na  $k_{ap}$  da P25 e do filme T3, apesar dessa constante ser maior para o material T3, a descoloração ocorre de forma mais rápida nos momentos iniciais da catálise para a P25 (Figura 40), por conta da relação área-superfície de contato que o material possui.

#### 4.4. Determinação da massa dos filmes T1, T2 e T3

Foi determinada a massa dos filmes T1 ( $\text{TiO}_2$ ), T2 ( $\text{TiO}_2 - 3\text{C}$ ) e T3 ( $\text{TiO}_2 + 30\%$  P25) por grama de esfera realizado em triplicata, e o resultado é anexado na tabela 11.

TABELA 10. Determinação da massa do filme de  $\text{TiO}_2$ . **Fonte:** Produção do próprio autor.

<b>Materiais</b>	$\bar{X}$ <b>massa de <math>\text{TiO}_2</math></b>	<b>Desvio padrão</b>	<b>Percentual de Ti (EDX)</b>
T1	3,5 mg	0,35	2,347%
T2	6,5 mg	0,40	10,359%
T3	5,5 mg	0,30	7,580%

A determinação da massa dos filmes de  $\text{TiO}_2$  permite uma investigação mais precisa sobre os ensaios fotocatalíticos, na comparação dos materiais T1, T2 e T3 com a P25 (óxido de titânio comercial).

#### 4.5. Teste de Toxicidade

Foi realizado o teste de toxicidade para avaliar o perfil de toxicidade dos materiais T1, T2, T3, P25 e esferas sem recobrimento, e os resultados foram anexados na figura 43.

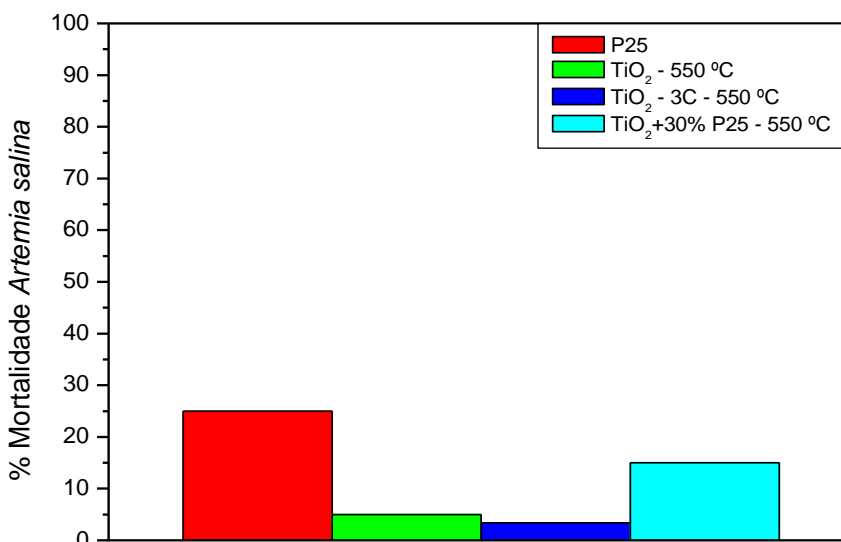


FIGURA 43. Ensaios de toxicidade para os materiais T1, T2, T3, P25 e esferas sem recobrimento.

**Fonte:** Produção do próprio autor.

Pensando em uma utilização dos filmes em um processo industrial os filmes foram submetidos a uma avaliação de toxicidade utilizando o bioindicador *A. salina*, esse ensaio demonstra-se uma ferramenta muito útil, por conta da sua sensibilidade e versatilidade, além de ser de baixo custo. A utilização desse indicador biológico vem sendo usado como uma avaliação toxicológica pré-clínica.

A partir desta perspectiva, os bioensaios de toxicidade com *Artemia salina* realizados apresenta um papel importante na caracterização da toxicidade dos materiais sintetizados. Este bioensio consiste na estimativa da concentração de uma substância através da medida da resposta biológica, na qual existe apenas um parâmetro envolvido, a vida ou mortalidade das mesmas, assim, os testes foram realizados para os materiais T1, T2, T3, P25 e esferas de vidro sem recobrimento e demonstraram uma pequena taxa de mortalidade, sendo inferior a 30% para todos os materiais, indicando que estes não possuem potencial de toxicidade.

## 5. CONCLUSÃO

Nesse presente trabalho obteve-se a soluções/géis a base de óxido de titânio pelo método dos precursores poliméricos (Pechini) e complexo peroxo-titânio (PCT).

A técnica mais adequada de deposição foi a pintura com pincel, pois obteve-se filmes de  $TiO_2$  com alguns defeitos de superfície como aglomerados e poros, e esses fatores são importantes para o processo fotocatalítico.

Foi possível obter filmes  $TiO_2$  cristalinos utilizando o método B, em circunstâncias amenas de síntese, ou seja, baixa temperatura e curto tempo de preparo quando comparado a outros métodos de síntese que requerem altas temperaturas de calcinação, resultando em alto gasto energético e custo elevados.

As técnicas de caracterização DRX e MEV forneceram aspectos estruturais como morfologia e topografia (filmes de  $TiO_2$ ), composição e cristalinidade (pós de  $TiO_2$ ). Além disso, na análise de MEV foram encontrados aglomerados e poros que são importantes para o processo catalítico.

A análise do EDX foi utilizada para comprovar a deposição, pois, foi realizada a análise das esferas de vidro antes e depois do processo de deposição.

Os filmes e pós de  $\text{TiO}_2$  possuem atividade fotocatalítica e alguns materiais foram eficientes quando comparados com a P25, no processo de descoloração do corante tartrazina.

O aumento da temperatura influencia na sinterização dos filmes, e melhora o desempenho fotocatalítico.

É evidente que a deposição de outras camadas de  $\text{TiO}_2$  melhoraram a atividade catalítica do material, obtendo a descoloração de 100 % do corante tartrazina.

A adição de P25 aos filmes de  $\text{TiO}_2$  demonstraram uma melhora no potencial de descoloração do corante Tartrazina, decorrente da presença das fases anatase e rutilo em sua composição, obtendo a descoloração de 100 % do corante tartrazina.

Os materiais T1 ( $\text{TiO}_2$ ), T2 ( $\text{TiO}_2 - 3\text{C}$ ) e T3 ( $\text{TiO}_2 + 30\% \text{ P25}$ ) possuem atividade catalítica tanto na presença na luz ultravioleta artificial e natural. O filme fotocatalisador que apresentou o melhor desempenho fotocatalítico foi o material T3 com adição de 30% de P25.

Os testes de toxicidade demonstraram uma pequena taxa mortalidade *Artemia salina* inferior a 30 %, e pode-se considerar que esses materiais não são tóxicos.

Podemos destacar um ponto essencial no trabalho, as vantagens dos filmes de  $\text{TiO}_2$ , a reutilização das esferas de vidro em vários processos catalíticos sem a perda na eficiência fotoquímica, e a facilidade de remoção do material ao fim do processo fotocatalítico.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - ALMEIDA, R. S. R.; DA SILVA, V. D. P. R. Avaliação multissistêmica dos impactos ambientais negativos do Lixão do Município de Ingá-PB. **Revista Saúde e Meio Ambiente**, V. 6, p. 89-102. 2016.
- 2 - DERISIO, J. C. **Introdução ao controle de poluição ambiental**. 5ª. ed. São Paulo: Oficina de Textos, 2016. 232p.
- 3 - WWAP (United Nations World Water Assessment Programme). Relatório mundial das Nações Unidas sobre desenvolvimento dos recursos hídricos 2018: soluções baseadas na natureza para a gestão da água. Paris, UNESCO, 2018.
- 4 - GRASSI, M. T. Ás águas do planeta terra. Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola. Edição especial – maio, p. 31-40, 2001.
- 5 - LIBÂNIO, M. Fundamentos de qualidade e tratamento de água. Campinas, SP: Editora Átomo, 2010. p. 15-106.
- 6 – KRUVINEL, K. A. DA SILVA. **Avaliação da variabilidade de qualidade ambiental de bacias de mananciais de abastecimento público com a aplicação de um índice para o estado de Goiás**. 2016. Tese de Doutorado – Departamento de Ciências Ambientais. Universidade Federal de Goiás, Goiânia. 2016.
- 7 - BRYNE, C.; SUBRAMANIAN, G.; PILLAI, S. C. Recent advances in photocatalysis for environmental applications. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 6, n. 3, p. 3531-3555, 2018.
- 8 - MOHAPATRA, A. K.; NAYAK, J. Anatase TiO<sub>2</sub> powder: Synthesis, characterization and application for photocatalytic degradation of 3, 4-dihydroxy benzoic acid. **Optik**. V. 156, p. 268-278, 2018.
- 9 - RAWATANI, D.; KHATRI, N.; TAYGI, S.; PANDEY, G. Nanotechnology-based recent approaches for sensing and remediation of pesticides. **Journal of Environmental Management**. v. 206, p. 749-762, 2018.
- 10 – MARTIN-POZO, L.; DE ALARCON-GOMEZ, B.; RODRIGUEZ-GOMEZ, R.; GARCIA-CORCOLES, M.; ZAFRA-GOMEZ, A. Analytical methods for the determination of emerging contaminants in sewage sludge samples. A review. **Talanta**. V. 192, p. 508-533, 2019.

- 11 – RAJASALOCHANA, P.; PREETHY, V. Comparison on efficiency of various techniques in treatment of waste and sewage water – A comprehensive review. **Resource-Efficient Technologies**. V. 2, P. 175-184, 2016.
- 12 – RORAT, A.; COURTOIS, P.; VANDENBULCKE, F.; LEMIERE, S. **Sanitary and environmental aspects of sewage sludge: Industrial and Municipal Sludge Emerging Concerns and Scope for Resource Recovery**. p. 155-180, 2019.
- 13 – STAZI, V.; TOMEI, M. C. Enhancing anaerobic treatment of domestic wastewater: State of the art, innovative technologies and future perspectives. **Science of The Total Environment**. V. 635, p. 78-91, 2018.
- 14 – ZHU, H.; LI, X.; XU, G.; YU, H. Overview of strategies for enhanced treatment of municipal/domestic wastewater at low temperature. **Science of The Total Environment**. V. 643, p. 225-237, 2018.
- 15 – SALGOT, M.; FOLCH, M. Wastewater treatment and water reuse. **Current Opinion in Environmental Science & Health**. V. 2, p. 64-74, 2018.
- 16 – DEWIL, R.; MANTZVINOS, D.; POULINS, I.; RODRIGO, M. A. New perspectives for Advanced Oxidation Processes. **Journal of Environmental Management**. V. 195, p. 93-99, 2017.
- 17 – KANAKARAJU, D.; VIDRO, B. D.; OELGEMOLLER, M. Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review. **Journal of Environmental Management**. V. 219, p. 189-207, 2018.
- 18 – ROKESH, K.; MOHAN, S. C.; MOHAN, S. C.; KARUPPUCHAMY, S.; JOTHIVENKATACHALAM, K. Photo-assisted advanced oxidation processes for Rhodamine B degradation using ZnO–Ag nanocomposite materials. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. V. 6, p. 3610-3620, 2018.
- 19 - LAPWORTH, D. J.; BARAN, N.; SRUART, M. E.; WARD, R. S. Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence. **Environmental Pollution**. vol. 163, p. 287-303, 2012.
- 20 - ZHU, Z; CAI, H; SUN, D. Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) photocatalysis technology for nonthermal inactivation of microorganisms in foods. **Trends in Food Science & Technology**. v. 75, p. 23-35, 2018.
- 21 - MAURO, A. D.; FRAGALA, M. E.; PRIVITERA, V.; IMPELLIZZERI, G. ZnO for application in photocatalysis: From thin films to nanostructures. **Materials Science in Semiconductor Processing**. V. 69, p. 44-51, 2017.
- 22 – VARSHNEY, G.; KANEL, S. R.; KEMPISTY, D. M.; VARSHNEY, V.; AGRAWAL, A.; SAHLE-DEMESSIE, E.; VARMA, R. S.; NADAGOUDA, M. N. Nanoscale TiO<sub>2</sub> films and their application in remediation of organic pollutants. **Coordination Chemistry Reviews**. V. 306, p. 43-64, 2016.

- 23 – TAMAMI, B.; GHASEMI, S. Catalytic activity of Schiff-base transition metal complexes supported on crosslinked polyacrylamides for hydrogen peroxide decomposition. **Journal of Organometallic Chemistry**. V. 794, p. 311-317, 2015.
- 24 – TRUONG, Q. D.; DIEN, L. X.; VO, D. N.; LE, T. S. Controlled synthesis of titania using water-soluble titanium complexes: A review. **Journal of Solid State Chemistry**. V. 251, p. 143-163, 2017.
- 25 – NGUYEN, C. H.; FU, C.; JUANG, R. Degradation of methylene blue and methyl orange by palladium-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysis for water reuse: Efficiency and degradation pathways. **Journal of Cleaner Production**. V. 202, p. 413-427, 2018.
- 26 – SHAHAM-WALDMANN, N.; PAZ, Y. Away from TiO<sub>2</sub>: A critical minireview on the developing of new photocatalysts for degradation of contaminants in water. **Materials Science in Semiconductor Processing**. V. 42, p. 72-80, 2016.
- 27 - BARSOUM, M. W. Fundamentals of ceramics. IOP Publishing Ltd, 2003. ISBN 0750309024.
- 28 - CARTER, C. B.; NORTON, M. G. Ceramics Materials Science and Engineering. Springer Science & Business Media, 2007.
- 29 - KINGERY, W.D.; KENT BOWEN, H., UHLMANN, D.R. Introduction to Ceramics. Wiley, 1976. ISBN 9780471478607.
- 30 - WILLIAM, D. C.; RETHWISCH, D. G. Ciência e Engenharia de Materiais: uma Introdução. LTC, 8<sup>a</sup> edição, 2012.
- 31 - OSHANI, F.; MARANDI, R.; RASOULI, S.; FARHOUD, M. K. Photocatalytic investigations of TiO<sub>2</sub>-P25 nanocomposite thin films prepared by peroxotitanic acid modified sol-gel method. **Applied Surface Science**. v. 311, p. 308-313, 2014.
- 32 - PIRZADA, B.M., MIR, N.A., QUTUB, N., MEHRAJ, O., SABIR, S., E MUNEER, M. Synthesis, characterization and optimization of photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> nanocomposite heterostructures. **Materials Science and Engineering B**, v. 193, p.137-145, 2015.
- 33 - REDDY, P. V. L.; KIM, K.; KAVITHA, B.; KUMAR, V.; RAZA, N.; KALAGARA, S. Photocatalytic degradation of bisphenol A in aqueous media: A review. **Journal of Environmental Management**, V. 213, p. 189-205, 2018.
- 34 - TONG, T., HILL, A.N., ALSINA, M.A., WU, J., SHANG, K.Y., KELLY, J.J., GRAY, K.A., E GAILLARD, J.-F. Spectroscopic Characterization of TiO<sub>2</sub> Polymorphs in Wastewater Treatment and Sediment Samples. **Environmental Science & Technology Letters**, v. 2, n. 1, p. 12-18, 2015.

- 35 - AO, Y.; GAO, Y.; WANG, P.; WANG, C.; HOU, J.; QIAN, J. Solvent-controlled preparation and photocatalytic properties of nanostructured TiO<sub>2</sub> thin films with different morphologies. **Materials Research Bulletin**. V. 49, p. 223-228, 2014.
- 36 - ELSELLAMI, L.; DAPPOZZE, F.; FESSI, N.; HOUAS, A.; GUILLARD, C. Highly photocatalytic activity of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> (anatase, rutile) powders prepared from TiCl<sub>4</sub> by sol-gel method in aqueous solutions. **Process Safety and Environmental Protection**. V. 113, p. 109-121, 2018.
- 37 - HAMANDI, M.; BERHAULT, G.; GUILLARD, C.; KOCHKAR, H. Influence of reduced graphene oxide on the synergism between rutile and anatase TiO<sub>2</sub> particles in photocatalytic degradation of formic acid. **Molecular Catalysis**. V. 432, p. 125-130, 2017.
- 38 - LAN, Y.; LU, Y.; REN, Z. Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications. **Nano Energy**. V. 2, p. 1031-1045, 2013.
- 39 - RAMESH, T.; NAYAK, B.; AMIRBAHMAN, A.; TRIPP, C. P.; MUKHOPADHYAY, S. Application of ultraviolet light assisted titanium dioxide photocatalysis for food safety: A review. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**. V. 38. p. 105-115, 2016.
- 40 - WANG, W.; CHEN, J.; GAO, M.; HUANG, Y.; ZHANG, X.; YU, H. Photocatalytic degradation of atrazine by boron-doped TiO<sub>2</sub> with a tunable rutile/anatase ratio. **Applied Catalysis B: Environmental**. V. 195, p. 69-76, 2016.
- 41 - QIAO, L.; SWIHART, M. T. Solution-phase synthesis of transition metal oxide nanocrystals: Morphologies, formulae, and mechanisms. *Advances in Colloid and Interface Science*. V. 244, p. 199-266, 2017.
- 42 - WU, L., ZHOU, Y., NIE, W., SONG, L., E CHEN, P. Synthesis of highly monodispersed teardrop-shaped core-shell SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> nanoparticles and their photocatalytic activities. **Applied Surface Science**, v. 351, p. 320-326, 2015.
- 43 - REIS, J. V.; PEREIRA, T. C. P.; TELES, T. H. A.; FRANÇA, A. B.; BELLIDO, J. D. A.; NAVES, F. L.; BASTON, E. P. Synthesis of CeNb<sub>3</sub>O<sub>9</sub> perovskite by Pechini method. **Materials Letters**. V. 227, p. 261-263, 2018.
- 44 - WINCK, L. B.; FERREIRA, J. L. DE A.; MARTINEZ, J. M. G.; ARAUJO, J. A.; RODRIGUES, A. C. M.; DA SILVA, C. R. M. Synthesis, sintering and characterization of ceria-based solid electrolytes codoped with samaria and gadolinium using the Pechini method. **Ceramics International**. V. 43, p. 16408-16415, 2017.
- 45 - LUAN, J.; MA, K.; WANG, S.; HU, Z.; LI, Y. & PAN, B. Research on photocatalytic degradation pathway and degradation mechanism of organics. **Current Organic Chemistry**, v. 14, 645, 2010.
- 46 - BRINKER, C. J.; SCHERER G.W., *The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing*. Londres: Academic Press, 1990.

47 – BANDGAR, A.; SABALE, S.; PAWAR, S. H. Studies on influence of reflux time on synthesis of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> prepared by peroxotitanate complex solutions. **Ceramics International**. V. 38, p. 1905-1913, 2012.

48 – DIAZ-URIBE, C. E.; RODRIGUEZ, A.; UTRIA, D.; VALLEJO, W.; PUELLO, E.; ZARETE, X.; SCHOTT, E. Photocatalytic Degradation of Methylene Blue by the Anderson-Type Polyoxomolybdates/TiO<sub>2</sub> Thin Films. **Polyhedron**. V. 149, p. 163-170, 2018.

49 – JATTIARPORN, P.; BADILESCU, S.; SAWAFTA, M. N.; SIKONG, L.; TRUONG, V. Electrochromic properties of sol-gel prepared hybrid transition metal oxides – A short review. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, V. 2, p. 286-300, 2017.

50 – RIBEIRO, C.; VILA, C.; STROPPIA, D. B.; MASTELARO, V. R.; BETTINI, J.; LONGO, E.; LEITE, E. R. Anisotropic growth of oxide nanocrystals: insights into the rutile TiO<sub>2</sub> phase. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 16, p. 5871-5875, 2007.

51 – WERMUTH, T. B. **Síntese de filmes finos de óxidos BaTiO<sub>3</sub>, PbTiO<sub>3</sub>, e (Ba,Ti)TiO<sub>3</sub> via sol-gel polimérico e sua caracterização microestrutural e de propriedades ópticas e elétricas**. 2015. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2015.

52 – ATKINS, P. W. Físico-Química. 6ª ed. V. 3. Rio de Janeiro: LTC, 1999.

53 – WANG, X.; XIAO, F. S.; GAO, X.; FAN, C.; HUANG, W.; FENG, X. A sol-gel dip/spin coating method to prepare titanium oxide films. **Thin Solid Films**, V. 548 p. 34-39, 2013.

54 – XIE, Y.; SUN, Q.; ZHU, T.; CUI, L.; LIANG, F.; TSANG, S.; FUNG, M.; LIAO, L. Solution processable small molecule based organic light-emitting devices prepared by dip-coating method. **Organic Electronics**, V. 55, p. 1-5, 2018.

55 – NASCIMENTO, V. B. Eletrodos fabricados por *silk-screen*. **Química Nova**, V. 21, p. 614-629, 1998.

56 - DOS SANTOS, S. M. V.; OLIVEIRA, P. R.; OLIVEIRA, M. C.; BERGAMINI, M. F.; MARCOLINO-JR, L. H. Eletrodos Impressos Construídos por Serigrafia Utilizando Negro de Fumo como Material Condutor. **Revista virtual de química**, V. 8, nº 2, p. 626-640.

57 – BORGES, S. S.; XAVIER, L. P. S.; DA SILVA, A. C.; DE AQUINO, S. F. Imobilização de dióxido de titânio em diferentes materiais suporte para o emprego em fotocatalise heterogênea. **Química Nova**, V. 39, p. 836-844, 2016.

56 - SHRIVER, D.F.; ATKINS, P.W. Química Inorgânica. 3ª ed. Bookman. Porto Alegre, 2008. 818p.

58 - LIAO, Y., QUE, W., JIA, Q., HE, Y., ZHANG, J., E ZHONG, P. Controllable synthesis of brookite/anatase/rutile TiO<sub>2</sub> nanocomposites and single-crystalline rutile nanorods array. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 16, p.7937-7944, 2012.

59 - XIA, X.; PENG, S.; BAO, Y.; WANG, Y.; LEI, B.; WANG, Z.; HUANG, Z. Control of interface between anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles and rutile TiO<sub>2</sub> nanorods for efficient photocatalytic H<sub>2</sub> generation. **Journal of Power Sources**, V. 376, p. 11-17, 2018.

60 – SINGH, A. K.; SRIVASTAVA, M. K.; SINGH, M.; SRIVASTAVA, A.; KUMAR, S.; TAWARI, S.; SINGH, B. P.; TIWARI, S. Characterisation of atmospheric aerosol by SEM-EDX and ion-chromatography techniques for eastern Gangetic Plain Location, Varanasi, India. **Internation Journal of Advances in Earth Sciencesn**, v. 3, p. 41-51, 2014.

61 - LU, S.; YI, F.; HAO, X.; YU, S.; REN, J.; WU, M.; JIALIANG, F.; YONEMOCHI, S.; WANG, Q. Physicochemical properties and ability to generate free radicals of ambiente coarse, fine, and ultrafine particles in the atmosphere of Xuanwei, China, an área of high lung câncer incidence. **Atmospheric Environment**, v. 97, p. 519-528, 2014.

62 - DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura : Aplicações e Preparação de Amostras: Materiais Poliméricos, Metálicos e Semicondutores**. EDIPUCRS, 2007.

63 - BAALOUSHA, M. E LEAD, J. Characterization of Nanomaterials in Complex Environmental and Biological Media. **Elsevier Science**, 2015.

64 - BOLONG, N.; ISMAEL, A. F.; SALIM, M. R.; MATSUURA, T. A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options their removal. **Desalination**. vol. 239, p. 229-246, 2009.

65 - MARTINELLI, L. A.; NAYLOR, R.; VITOUSEK, P. M.; MOUTINHO, P. Agriculture in Brazil: impacts, costs, and opportunities for a sustainable future. **Current Opinion in Environmental Sustaibability**. vol. 2, p. 431-438, 2010.

66 - GAVRILESCU, M.; DEMNEROVÁ, K.; AAMAND, J.; AGATHOS, S.; FAVA, F. Emerging pollutants in the enverionment: presente and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. **New Biotechnology**. vol. 32, n. 1, p. 147-156, 2015.

67 - VERMA, A.K., DASH, R.R., BHUNIA, P. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. **J. Environ. Manag.** V. 93, p. 154-168, 2012.

68 - BAIRD, C. Química Ambiental. 2ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

69 – MATAMOROS, Victor; ARIAS, Carlos A.; NGUYEN, Loc Xuan; SALVADÓ, Victòria; BRIX, Hans. Occurrence and behavior of emerging contaminants in surface water and a restored wetland. **Chemosphere**. vol. 88, ed. 9, p. 1083-1089, ago. 2012.

70 – LEWAN, L., ANDERSSON, M., MORALESGOMEZ, P. “The use of Artemia salina in toxicity testing.” **Atla-Altern. Lab. Anim.** V. 20, p. 297-301, 1992.

71 - GILPAVAS, E.; DOBROSZ-GÓMEZ, I.; GÓMEZ-GARCIA, M. Optimization and toxicity assessment of a combined electrocoagulation, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>/UV and activated carbon adsorption for textile wastewater treatment. **Science of The Total Environment**, V 651, p. 551-560, 2019.

72 - WANG, Q.; QIAO, Z.; JIANG, P.; KUANG, J.; LIU, W.; CAO, W. Hydrothermal synthesis and enhanced photocatalytic activity of mixed-phase TiO<sub>2</sub> powders with controllable anatase/rutile ratio. **Solid State Science**, V. 77, p.14-19, 2018.

73 – KAUR, A.; UMAR, A.; KANSAL, S. Heterogeneous photocatalytic studies of analgesic and non-steroidal anti-inflammatory drugs. **Applied Catalysis A: General**. V. 510, p. 134-155, 2016.

74 - SEOK, S. I.; AHN, B. Y.; PRAMANIK, N. C.; KIM, H. Preparation of Nanosized Rutile TiO<sub>2</sub> from an Aqueous Peroxotitanate Solution. **J. Am. Cem. Soc.** V. 89, p. 1147-1149, 2006.