



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CATALÃO
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

VIVIANE MORAES PEREIRA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDO DE TITÂNIO
NANOESTRUTURADO E ESTUDO DO POTENCIAL ADSORVENTE DE
ÍONS COBRE (II) EM SOLUÇÃO AQUOSA**

CATALÃO-GO
2024



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CATALÃO

INSTITUTO DE QUÍMICA

Av. Dr. Lamartine Pinto de Avelar, número 1120, - Bairro Setor Universitário, Catalão/GO, CEP 75704-020
Telefone: - - <https://www.ufcat.edu.br>

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO (TECA)

**TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO (TECA) PARA DISPONIBILIZAR VERSÕES
ELETRÔNICAS DE TESES E DISSERTAÇÕES NA BIBLIOTECA DIGITAL DE TESES E
DISSERTAÇÕES DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE CATALÃO (UFCA)**

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Catalão (UFCA) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFCA), sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei 9.610/98, 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.

O conteúdo das Teses e Dissertações disponibilizado na BDTD/UFCA é de responsabilidade exclusiva do autor. Ao encaminhar o produto final, o autor(a) e o(a) orientador(a) firmam o compromisso de que o trabalho não contém nenhuma violação de quaisquer direitos autorais ou outro direito de terceiros.

1. Identificação do material bibliográfico

Dissertação ou Tese?

Dissertação

2. Nome completo do autor

Nome:

Viviane Moraes Pereira

3. Título do trabalho

Título:

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDO DE TITÂNIO NANOESTRUTURADO E ESTUDO DO POTENCIAL ADSORVENTE DE ÍONS COBRE (II) EM SOLUÇÃO AQUOSA

4. Informações de acesso ao documento (este campo deve ser preenchido pelo orientador)

Concorda com a liberação total do documento: [x] SIM [] NÃO¹

[1] Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa.

Após esse período, a possível disponibilização ocorrerá apenas mediante:

a) consulta ao(à) autor(a) e ao(à) orientador(a);

b) novo Termo de Ciência e de Autorização (TECA) assinado e inserido no arquivo da tese ou dissertação.

O documento não será disponibilizado 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.

Obs. Este termo deverá ser assinado no SEI pelo orientador e pelo autor



Documento assinado eletronicamente por **ALBERTHMEIRY TEIXEIRA DE FIGUEREDO, Professor(a) do Magistério Superior**, em 16/01/2024, às 09:11, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Viviane Moraes Pereira, Usuário Externo**, em 22/01/2024, às 10:34, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufcat.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0027899** e o código CRC **C6D2B496**.

VIVIANE MORAES PEREIRA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDO DE TITÂNIO
NANOESTRUTURADO E ESTUDO DO POTENCIAL ADSORVENTE DE
ÍONS COBRE (II) EM SOLUÇÃO AQUOSA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Química, da Universidade Federal de Catalão, como requisito para obtenção do título de Mestra em Química.

Área de Concentração: Química

Linha de pesquisa: Química Inorgânica

Orientador: Professor Doutor
Alberthmeiry Teixeira de Figueiredo

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFCAT.

Pereira, Viviane Moraes

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDO DE TITÂNIO
NANOESTRUTURADO E ESTUDO DO POTENCIAL ADSORVENTE
DE ÍONS COBRE (II) EM SOLUÇÃO AQUOSA / Viviane Moraes
Pereira. - 2024.

66, LXVI f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Alberthmeiry Teixeira de Figueiredo .
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Catalão, Instituto
de Química, Catalão, Programa de Pós-Graduação em Química,
Catalão, 2024.

Inclui gráfico, tabelas, lista de figuras, lista de tabelas.

1. Óxido de titânio. 2. Adsorção. 3. pH. I. Figueiredo , Alberthmeiry
Teixeira de , orient. II. Título.

CDU 54



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS

UNIDADE ACADÊMICA ESPECIAL DE QUÍMICA

ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

Ata nº 30 da sessão de Defesa de Dissertação de **Viviane Moraes Pereira**, que confere o título de Mestre(a) em Química, no Programa de Pós-graduação em Química da UFCAT.

Aos três dias do mês de outubro de dois mil e vinte e três, a partir das 08:30 horas, por videoconferência, realizou-se a sessão pública de Defesa de Dissertação do(a) discente **Viviane Moraes Pereira**, intitulada **"SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDO DE TITÂNIO NANOESTRUTURADO E ESTUDO DO POTENCIAL ADSORVENTE DE ÍONS COBRE (II) EM SOLUÇÃO AQUOSA"** na área de concentração em Química. Os trabalhos foram instalados pelo Orientador, Professor Doutor Alberthmeiry Teixeira de Figueiredo (PPGQ Mestrado - UFCAT) com a participação dos demais membros da Banca Examinadora: Professor Doutor Cristiano Morita Barrado (PPGQ Mestrado - UFCAT), membro titular interno e Professor Doutor Emmerson Ferreira da Costa (UFPA), membro titular externo, cujas participações ocorreram por meio de videoconferência pelo link: <https://meet.google.com/xmk-mjxt-nkp>. Durante a arguição os membros da banca fizeram sugestões de pequenas alterações e complementações no trabalho final. A Banca Examinadora reuniu-se em sessão secreta a fim de concluir o julgamento da Dissertação, tendo sido a candidata **aprovada** pelos seus membros. Proclamados os resultados pelo Professor Doutor Alberthmeiry Teixeira de Figueiredo, Presidente da Banca Examinadora, foram encerrados os trabalhos e, para constar, lavrou-se a presente ata que é assinada pelos Membros da Banca Examinadora.

TÍTULO SUGERIDO PELA BANCA

Não houve alteração no título



Documento assinado eletronicamente por **Alberthmeiry Teixeira De Figueiredo, Professor do Magistério Superior**, em 05/10/2023, às 18:21, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Cristiano Morita Barrado, Professor do Magistério Superior**, em 10/10/2023, às 15:00, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Carlos Emmerson Ferreira da Costa, Usuário Externo**, em 20/10/2023, às 11:01, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **4088852** e o código CRC **D506666D**.

Dedico este trabalho aos meus pais Aurindo e Ivenilda, aos meus irmãos Ailson e Lidiane e a todos que de alguma forma contribuíram para a execução desse.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pelo fôlego de vida palpável e por ter me conduzido e guiado desde os primórdios.

Ao meus pais Aurindo e Ivenilda, e aos meus irmãos Ailson e Lidiane pelo apoio e incentivo a persistir nos meus objetivos.

As amigas da Beatriz, Paula, Celma e Maricela por compartilharem vários momentos de descontração, conselhos e companheirismo.

Ao prof. Dr. Albertmeiry pela excelência na orientação, direcionamentos, auxílio e todo o vasto conhecimento transmitido.

Ao Laboratório de Óxidos Funcionais Nanoestruturados (LOFN), e seus integrantes em especial à Amanda pelas contribuições e disponibilidade para me ajudar.

A prof. Dr^a Vanessa e a Márcia pela realização das medidas de FAAS.

Ao Pablo e Ludimila pelas análises de MEV.

A Universidade Federal de Catalão e aos professores desta que possibilitou a execução do mestrado.

A Capes pelo apoio financeiro.

“Até aqui o Senhor nos ajudou”

1 Samuel 7:12.

Os Programas de Pós-Graduação *stricto sensu* em funcionamento na Universidade Federal de Catalão (UFCAT), em virtude de procedimentos técnicos relacionados à CAPES, continuam provisoriamente vinculados à Universidade Federal de Goiás (UFG), por isso, todos os elementos pré-textuais do trabalho apresentado estão identificados como Universidade Federal de Goiás/Universidade Federal de Catalão em implantação, em função da migração da BDTD ter ocorrido a partir de 16 de agosto de 2021, assim como pelo fato das pesquisas e produtos serem realizados na UFCAT.

RESUMO

Este trabalho propôs o uso do TiO_2 para atuação como adsorvente de íons cobre (II) em solução aquosa. O estudo englobou a obtenção do material pelo método de decomposição do peróxido de titânio com condições brandas de pressão e temperatura sem uso de aparatos sofisticados. Os testes de adsorção foram conduzidos em escala laboratorial utilizando uma solução padrão de íons cobre (II) e um meio reacional controlado. O TiO_2 sintetizado foi caracterizado estruturalmente por DRX apresentando as fases cristalinas anatase e rutilo. A caracterização morfológicamente por MEV revelou a presença de aglomerados. A variação do pH provoca mudanças na superfície do adsorvente e na espécie presente do adsorvato, e neste trabalho o pH do meio exerceu importante influência sobre a capacidade adsortiva do adsorvente. Em pH 7, foi obtido a remoção de 100% dos íons Cu (II) em solução.

Palavras chaves: Óxido de titânio. Adsorção. pH.

ABSTRACT

This work proposed the use of TiO₂ to act as an adsorbent for copper (II) ions in aqueous solution. The study included obtaining the material using the titanium peroxide decomposition method under mild pressure and temperature conditions without the use of sophisticated apparatus. Adsorption tests were conducted on a laboratory scale using a standard solution of copper (II) ions and a controlled reaction medium. The synthesized TiO₂ was structurally characterized by XRD showing the crystalline phases anatase and rutile. Morphological characterization by SEM revealed the presence of agglomerated. The variation in pH causes changes in the surface of the adsorbent and in the species present in the adsorbate, and in this work the pH of the medium had an important influence on the adsorptive capacity of the adsorbent. At pH 7, 100% removal of Cu (II) ions in solution was achieved.

Keywords: Titanium oxide. Adsorption. pH.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Formas cristalinas do TiO ₂ , anatase (a), rutilo (b) e broquita (c).....	19
Figura 2: Representação esquemática do processo de adsorção	21
Figura 3: Fluxograma do método de síntese decomposição do peróxido de titânio	28
Figura 4: Diagrama esquemático de um difratômetro de raios X; T = fonte de raios X, S = amostra, C = detector, e O = o eixo ao redor do qual giram a amostra e o detector	29
Figura 5: Determinação do ponto de carga zero	32
Figura 6: Esquema do processo de análise, por espectrometria de absorção atômica com chama, de metais retidos nas partículas magnéticas, magneticamente ancoradas na ponta da haste de aço inoxidável	33
Figura 7: Fluxograma do teste de adsorção.....	35
Figura 8: Reação da água com o isopropóxido de titânio	36
Figura 9: Difrátogramas de raios X do TiO ₂ sintetizado pelo método MDPT e secos na estufa a 85 °C	37
Figura 10: Difrátogramas de raios X do TiO ₂ sintetizado pelo método MDPT e tratados termicamente a 800 °C.....	39
Figura 11: Difrátogramas de raio X do TiO ₂ sintetizado pelo método MDPT utilizando isopropanol como solvente	41
Figura 12: Tamanho de cristalito e quantificação de fases para o TiO ₂ sintetizado pelo método MDPT utilizando isopropanol como solvente	44
Figura 13: Difrátogramas de raios X do TiO ₂ sintetizado pelo método MDPT utilizando água como solvente	45
Figura 14: Tamanho de cristalito e quantificação de fases para o TiO ₂ sintetizado pelo método MDPT utilizando H ₂ O como solvente.....	48
Figura 15: Difrátogramas de raios X do TiO ₂ sintetizado pelo método MDPT utilizando como solvente mistura de água e isopropanol na razão volumétrica de 50/50	49

Figura 16: Tamanho de Cristalito e quantificação de fases para o TiO ₂ sintetizado pelo método MDPT utilizando como solvente mistura de água e isopropanol na razão volumétrica de 50/50	52
Figura 17: Imagem de microscopia eletrônica de varredura MDPT (solvente álcool)	53
Figura 18: Imagem de microscopia eletrônica de varredura MDPT (solvente água)	54
Figura 19: Imagem de microscopia eletrônica de varredura MDPT (solvente álcool e água).....	54
Figura 20: Teste de pH no ponto de carga zero	55
Figura 21: Especificação teórica do cobre	56
Figura 22: Adsorção de íons Cu (II) em meio aquoso utilizando TiO ₂ tratado termicamente a 700 °C como adsorvente	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros estruturais dos principais polimorfos do TiO ₂	20
Tabela 2: Proporção entre as fases anatase e rutilo do TiO ₂ sintetizado pelo método MDPT e tratados termicamente à 800 °C.....	40
Tabela 3: Proporção entre as fases anatase e rutilo do TiO ₂ sintetizado pelo método MDPT com solvente isopropanol e tratados termicamente entre 400 e 800 °C ..	42
Tabela 4: Tamanho de cristalito para as fases cristalinas anatase e rutilo do TiO ₂ sintetizado pelo método MDPT com solvente isopropanol e tratados termicamente entre 400 e 800 °C	43
Tabela 5: Proporção entre as fases anatase e rutilo do TiO ₂ sintetizado pelo método MDPT com solvente água e tratados termicamente entre 400 e 800 °C.....	46
Tabela 6: Tamanho de cristalito para as fases cristalinas anatase e rutilo do TiO ₂ sintetizado pelo método MDPT com solvente água e tratados termicamente entre 400 e 800 °C	47
Tabela 7: Proporção entre as fases anatase e rutilo do TiO ₂ sintetizado pelo método MDPT utilizando como solvente mistura de água e isopropanol na razão volumétrica de 50/50	50
Tabela 8: Tamanho de cristalito para as fases cristalinas anatase e rutilo do TiO ₂ sintetizado pelo método MDPT utilizando como solvente mistura de água e isopropanol na razão volumétrica de 50/50.....	51

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Diferenças entre adsorção física e adsorção química	22
Quadro 2: Reagentes necessários para a síntese do TiO ₂	27
Quadro 3: Amostras utilizadas para o estudo do potencial de adsorção.....	31

Sumário

1. INTRODUÇÃO	17
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1. Óxido de titânio.....	18
2.2. Processo de adsorção.....	21
2.3. Íon Cu ²⁺	23
2.4. Aplicação do TiO ₂ como adsorvente	24
3. OBJETIVOS	26
3.1. Objetivo geral.....	26
3.2. Objetivos específicos	26
4. METODOLOGIA.....	27
4.1. Síntese do óxido de titânio	27
4.1.1. Método de decomposição do peróxido de titânio (MDPT)	27
4.2. Caracterização	28
4.2.1. Difração de raios X (DRX)	28
4.2.2. Cálculo do tamanho do cristalito	29
4.2.3. Quantificação das fases anatase e rutilo	30
4.2.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	31
4.3. Estudo do potencial de adsorção	31
4.3.1. Soluções e padrões.....	31
4.3.2. Teste de pH no ponto de carga zero.....	32
4.3.3. Espectrometria de absorção atômica por chama	33
4.3.4. Análise de adsorção de íons metálicos	34
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	36
6. CONCLUSÃO.....	59
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	60

1. INTRODUÇÃO

A contaminação advinda por metais pesados em corpos aquíferos é alarmante devido a sua toxicidade, persistência, bioacumulação e seus efeitos nocivos à saúde humana. O cobre é um metal tido como um dos mais tóxicos e pode causar diversos efeitos no organismo humano como problemas metabólicos, doenças como Alzheimer, Parkinson e mutações (VICTORAVA, FEOKTISTOVA, 2018).

Atualmente, os maiores responsáveis pela contaminação nos corpos d'água por metais são as indústrias químicas e mineradoras. É de suma importância a realização de um tratamento do efluente que retire eficazmente os íons metálicos. Os tratamentos usuais de efluentes não retiram os íons metálicos, necessitando a implementação de métodos específicos para a remoção desses elementos químicos (BANDEIRA, 2007).

A adsorção é um fenômeno de superfície pelo qual uma substância é extraída de uma fase e concentrada na superfície de outra fase. É um processo capaz de remover íons metálicos em soluções aquosas. A escolha dos adsorventes é uma etapa importante e os nanomateriais têm apresentado excelente desempenho na adsorção (NASCIMENTO *et al*, 2020).

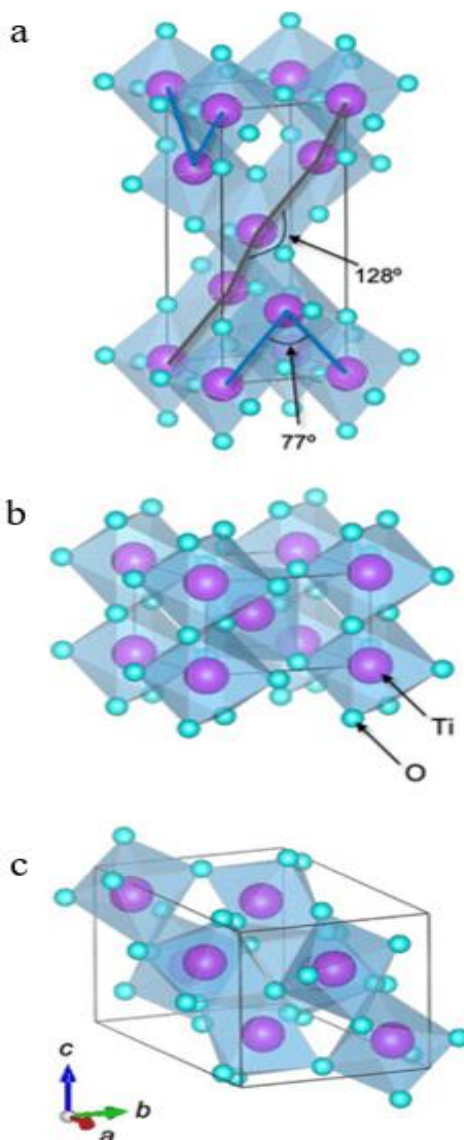
Dentro desse contexto, este trabalho propõe a utilização TiO_2 para uso como adsorvente de íons cobre (II) em solução aquosa. O estudo engloba a obtenção do material por meio de uma rota sintética química com condições brandas de síntese que não envolvem condições severas de pressão ou temperatura e nem aparatos sofisticados. Os testes de adsorção serão conduzidos em escala laboratorial utilizando uma solução padrão de íons cobre (II) e um meio reacional controlado.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Óxido de titânio

O óxido de titânio, TiO_2 é um material com aplicações tecnológicas e industriais. Devido às propriedades químicas do TiO_2 , ele tem sido empregado como pigmento branco, sensor de gás, protetores de corrosão e camadas ópticas, células solares, purificação de meio ambiente, dielétricos de elevadas constantes e altas resistências elétricas, na decomposição do gás carbônico na geração de gás hidrogênio, no tratamento de água potável ou efluentes industriais. Além disso, o TiO_2 é um material atóxico e quimicamente inerte (SEEBAUER; KRATZER, 2009).

O TiO_2 pode ser obtido como diferentes polimorfos, sendo os mais comuns o rutilo com geometria molecular tetragonal, e a anatase também com estrutura cristalina na forma tetragonal. Um polimorfo menos comum dos que os anteriores, mas costumeiramente presente no estudo das propriedades do TiO_2 é a brookita, que possui estrutura cristalina ortorrômbica (figura 1). Além desses três polimorfos, o TiO_2 também pode existir como o $\text{TiO}_2(\text{B})$, uma forma cristalina rara (LIU *et al*, 2013).

Figura 1: Formas cristalinas do TiO_2 , anatase (a), rutilo (b) e broquita (c)

Fonte: Hiroi, 2022.

As formas cristalinas de rutilo e anatase são descritas como díspares arranjos do mesmo bloco de construção, ou seja, um grupo de TiO_6 no qual o átomo de titânio (cátion) está localizado no centro da célula unitária e é cercado por seis átomos de oxigênio (ânions) localizados nos cantos de um octaedro distorcido. Cada estrutura é assinalada por uma deformidade particular do octaedro e por diferentes padrões de empilhamento. Em todas as modificações naturais do TiO_2 o octaedro é distorcido, e os dois átomos de oxigênio axiais são ligeiramente mais

afastados do átomo central de titânio do que os quatro átomos equatoriais (REYES, 2009).

Os parâmetros estruturais dos polimorfos do TiO₂ estão descritos abaixo (tabela 1):

Tabela 1: Parâmetros estruturais dos principais polimorfos do TiO₂

Polimorfo	Sistema Cristalino	Grupo de espaço	Parâmetros da Célula Unitária			
			a /nm	b /nm	c /nm	β/grau
anatase	tetragonal	<i>I 4₁/amd</i>	0,379	-	0,951	-
rutilo	tetragonal	<i>P 4₂/mnm</i>	0,459	-	0,296	-
Brookite	ortorrômbica	<i>Pbca</i>	0,918	0,545	0,515	-
TiO ₂ (B)	monoclínico	<i>C2/m</i>	1.216	0,374	0,651	107.3

Fonte: Monai; Montinie; Fornasiero, 2017.

A detecção da fase cristalina anatase no TiO₂ por análise de DRX ocorre pelo pico de difração principal (101) em $2\theta = 25,28^\circ$, já o rutilo é identificado no DRX pelo pico (110) em $2\theta = 27,43^\circ$. A presença de brookita pode ser confirmada pela presença do pico característico (121) em $2\theta = 30,8^\circ$ no DRX.

A síntese do óxido de titânio se dá por diversas rotas de síntese: sol-gel, método hidrotérmico, fase líquida de baixa temperatura, método solvotérmico, método micro-ondas, deposição química de vapor, sonoquímico, método modelo, método verde e outros. O precursor de titânio utilizado para as síntese pode ser: o isopropóxido de titânio, tetraisopropóxido de titânio, cloreto de titânio, tetracloro de titânio, oxossulfato de titânio, butóxido de titânio (MIRONYUK *et al*, 2020).

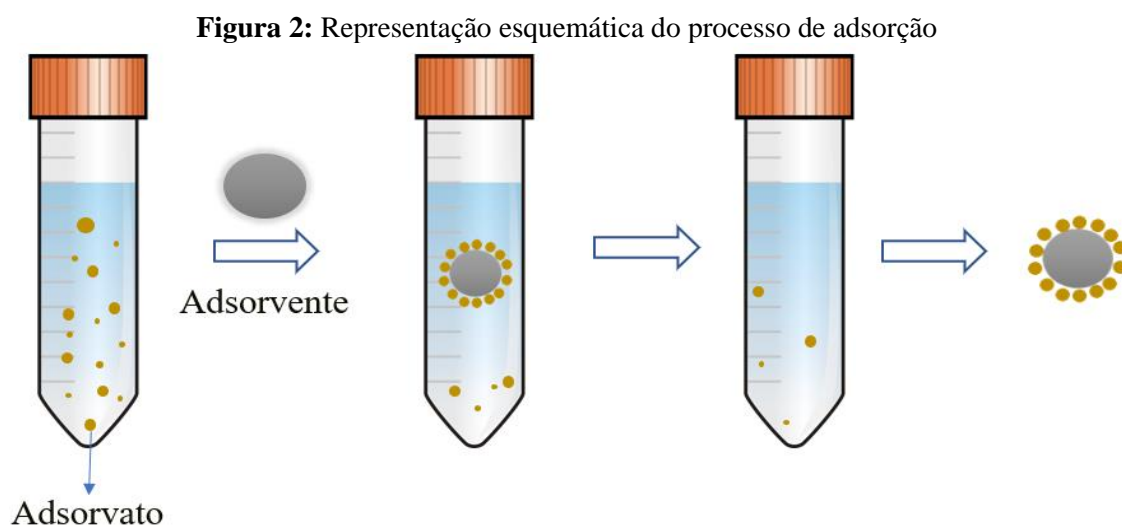
No método de síntese por decomposição do peróxido de titânio é utilizado o peróxido de hidrogênio para a formação de complexos com íon titânio. Para obtenção de óxido de titânio, a base precursora o isopropóxido de titânio $Ti\{OCH(CH_3)_2\}_4$ é empregada. Em meio aquoso, o isopropóxido reage com muita facilidade e a sua transformação pode ser feita por meio de duas rotas: hidrólise e

condensação pelos mecanismos de reação de substituição nucleofílica (VILA, 2006).

2.2. Processo de adsorção

O crescente índice de contaminação química de corpos aquíferos seja por poluentes orgânicos e inorgânicos, como os metais pesados, traz a necessidade da criação de tecnologias para a retirada desses poluentes. Nesse sentido a adsorção tornou-se um método atrativo para tal, sendo o processo de tratamento eficiente para águas e águas residuais (NASCIMENTO *et al*, 2020).

A adsorção pode ser aplicada como uma técnica de descontaminação, na qual o mecanismo de ação é ilustrado na figura 2 em que inicialmente tem uma solução contaminada de partículas denominadas adsorvato. A essa solução adiciona-se um sólido, e, após um período de contato as partículas de adsorvato aderem-se ao sólido adsorvente. Uma vez que adsorvente é insolúvel, ele pode ser removido do meio por filtração ou centrifugação (SADEGH, 2017).



Fonte: Autora, 2023.

Dependendo das forças envolvidas a adsorção é classificada em fisissorção e quimissorção (SADEGH, 2017). A fisissorção ocorre quando a ligação entre o adsorvente e o adsorbato envolve forças intermoleculares,

principalmente forças atrativas de Van der Waals que operam nos estados sólido, líquido e gasoso. Acontece majoritariamente a temperaturas brandas, e é caracterizada por uma energia de adsorção baixa, por ser uma adsorção reversível e por atingir rapidamente o equilíbrio (BRITO *et al*, 2018).

Na quimissorção tem-se ligações químicas entre o adsorbato e a superfície do adsorvente, formando ligações covalentes e/ou iônicas. Os processos de adsorção química têm altas energias de adsorção e são favorecidas por altas temperaturas, sendo consideradas irreversíveis na maioria dos casos (ALLEN; KOUMANOVA, 2005).

Quadro 1: Diferenças entre adsorção física e adsorção química

Adsorção Física	Adsorção Química
Baixo calor de adsorção	Alto calor de adsorção
Não específica	Altamente específica
Monocamada ou multicamada	Somente monocamada
Não há dissociação das espécies adsorvidas	Pode haver dissociação
Significante somente a temperaturas relativamente baixas	Possível em uma ampla faixa de temperatura
Rápida, não ativada, reversível	Ativada, pode ser lenta e irreversível
Sem transferência de elétrons, pode ocorrer polarização do adsorbato	Transferência de elétrons com formação de ligações entre adsorbato e adsorvente

Fonte: Ruthven, 1984. (Adaptada)

A forma de interação de átomos e moléculas com a superfície pode ser complexa e envolver várias etapas, como: a aproximação, a adsorção, a interação com a superfície de forma difusiva/dissociativa/associativa, modificação ou não da superfície, a interdifusão no material, a dessorção, dentre outras (SIERVO, 2018).

Vários fatores podem influenciar o processo de adsorção como o pH do meio, as propriedades físico-químicas do adsorvente e adsorvato, a temperatura do sistema e a área superficial a qual é inteiramente ligada a intensidade da adsorção pois esse é um fenômeno de superfície (NASCIMENTO *et al.* 2020).

2.3. Íon Cu^{2+}

Embora o cobre seja um micronutriente essencial normalmente regulado com eficácia por mecanismos de equilíbrio do corpo, uma ingestão excessiva na dieta pode, em certas situações, ser prejudicial. A vulnerabilidade à intoxicação por cobre depende de vários fatores, incluindo a espécie, a genética, a idade e os hábitos alimentares. Isso parece ser influenciado não apenas pela variação na absorção e eliminação do cobre, mas também pelas disparidades na ingestão de substâncias que podem afetar o fígado, bem como na distribuição celular do cobre e na expressão de proteínas específicas envolvidas no transporte e armazenamento desse metal. Muitos dos efeitos prejudiciais do cobre, como o aumento da peroxidação lipídica nas membranas celulares e danos ao DNA, estão associados ao seu papel na geração de radicais livres de oxigênio (BREMNER, 1998).

De acordo com a resolução nº 430 de 13/05/2011 que dispõe sobre condições, parâmetros, padrões e diretrizes para gestão do lançamento de efluentes em corpos de água receptores o limite de lançamento de cobre dissolvido é de até 1,0 mg/L.

O cobre é amplamente difundido no meio ambiente porque é liberado naturalmente, e, principalmente, pela atividade humana. É utilizado como um excelente condutor de eletricidade e em todas as bitolas de fios para circuitos. Também é utilizado em galvanoplastia, em tintas, em reagentes analíticos, em pigmentos, na indústria de fertilizantes e em muitos outros campos. A disposição inadequada de resíduos urbanos e industriais derivados do processamento e reciclagem de Cu e seus subprodutos tem gerado um aumento na quantidade de Cu lançada no solo. Nessas condições, o Cu assume uma característica tóxica porque

sua entrada na cadeia alimentar foi facilitada (VICTORAVA, FEOKTISTOVA, 2018).

Íons de cobre (II) podem ser recuperados de processos por meio de técnicas como extração, troca iônica, precipitação, redução da oxidação química, eletrólise, neutralização, eletrodialise, separação por membrana e adsorção. Os métodos de adsorção apresentam-se como economicamente atrativo devido as suas simplicidades e eficiências. O adsorvente Pyrolox[®], disponível comercialmente, foi testado para a remoção de íons lantânio e cobre, com uma boa capacidade de adsorção para os íons testados ($q_e = 3,80-7,39$ mg/g para íons La (III) e $q_e = 5,97-11,33$ mg/g para íons Cu (II) (KOŁODYŃSKA; MAJDAŃSKA; BUDNYAK, 2019).

Os monólitos de polímeros porosos estruturalmente projetados como modelos de ancoragem de sonda, para a detecção e recuperação de íons Cu (II) exibiram excelente sensibilidade a íons, mesmo em níveis de parte por bilhão, com características adicionais de alto fator de seletividade e tempo de resposta mais rápido. Eles são eficazes tanto para detecção colorimétrica quanto para recuperação quantitativa de íons de cobre de várias amostras de água ambiental e industrial (SOMPALLI; DEIVASIGAMANI, 2020).

2.4. Aplicação do TiO₂ como adsorvente

As rotas de síntese influenciam as características do material produzido e, conseqüentemente, a capacidade de adsorção. A estrutura cristalina, a porosidade e a área superficial influenciam diretamente a atividade do TiO₂ (ANBIA; KHOSRAVI; DEHGHAN, 2015).

O TiO₂ é considerado um bom adsorvente de íons metálicos. Kefi *et al.* (2022) trabalharam com a síntese de nanotubos de óxido de titânio obtendo a fase anatase e aplicaram esses para remoção de Cu²⁺ em solução aquosa. A adsorção foi dependente do pH da solução sendo um pH ótimo (que removeu 100% dos íons cobre) o de 4,5 para a uma concentração de cobre de 0,283 mmol L⁻¹.

O TiO₂ mesoporoso sintetizado pelo método sol-gel de fase cristalina anatase pode ser usado com eficiência para adsorção de Cu (II) de soluções aquosas. Esse material apresentou capacidade máxima de adsorção de 195,52 mg L em pH 7. Além disso, estudos de regeneração mostraram que o TiO₂ mesoporoso pode ser efetivamente utilizado para a remoção de Cu (II) por até sete ciclos (CHEN *et al.* 2019).

A remoção dos cátions Cu²⁺ pelo adsorvente TiO₂ dopado com enxofre, sintetizado pelo método sol-gel simples obtendo as fases cristalinas de anatase e broquita, o processo de adsorção aconteceu de maneira rápida durante a primeira hora, atingindo quase 88,72% e 73,94%, para a concentração inicial de cátions Cu²⁺ de 200 mg L⁻¹ e 400 mg L⁻¹, respectivamente. A dose de adsorvente foi de 6 g L⁻¹ em pH 5. A eficiência de remoção pode chegar a 98% (LI *et al.*, 2011).

O material comercial do TiO₂ o P25 (porcentagem de 3:1 de anatase e rutilo) foi aplicado para a remoção de íons cobre em solução aquosa. O pH foi do sistema foi determinante na porcentagem de remoção do contaminante, quando aumentou o pH de 3 para 8 obteve remoção completa dos íons cobre da solução. Sendo os dados semelhantes aos reportados por Kim *et al* (2003) (BARAKAT, 2005).

O óxido de titânio de fase cristalina anatase, foi usado como um adsorvente. A quantidade de adsorção de Cu²⁺ aumentou rapidamente com o aumento do pH 2 para 5 e permaneceu constante acima de pH 5. A quantidade de adsorção aumentou com o aumento da temperatura de 15 °C para 40 °C e o processo de adsorção é endotérmico (KIM; HONG; CHUNG, 2003).

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo geral

O presente trabalho tem como objetivo geral a síntese e caracterização de TiO_2 e a aplicação desse material como adsorvente frente a íons Cu^{2+} em solução aquosa.

3.2. Objetivos específicos

Apresentam-se os seguintes objetivos específicos:

- Sintetizar o TiO_2 através do método de decomposição de peróxido de titânio.
- Caracterizar estruturalmente o TiO_2 por meio da técnica analítica de difração de raios X.
- Caracterizar morfológicamente o TiO_2 pela técnica de microscopia eletrônica de varredura.
- Estudar o efeito solvente na composição de fases cristalinas.
- Estudar a cristalinidade em função da temperatura de calcinação.
- Estudar a capacidade adsortiva do TiO_2 frente ao íon Cu (II).
- Estudar a influência do pH no processo de adsorção dos íons Cu (II) na superfície do TiO_2 .

4. METODOLOGIA

4.1. Síntese do óxido de titânio

Para as sínteses do TiO₂ foram utilizados os reagentes apresentados no quadro 2:

Quadro 2: Reagentes necessários para a síntese do TiO₂

Reagentes	Fórmula Química	Massa Molar (g/mol)	Pureza (%)
Isopropóxido de titânio	C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti	284,21	97,00
Álcool isopropílico	C ₃ H ₈ O	60,10	99,90
Peróxido de hidrogênio	H ₂ O ₂	34,01	-
Água Milli-Q	H ₂ O	18,01	100,00

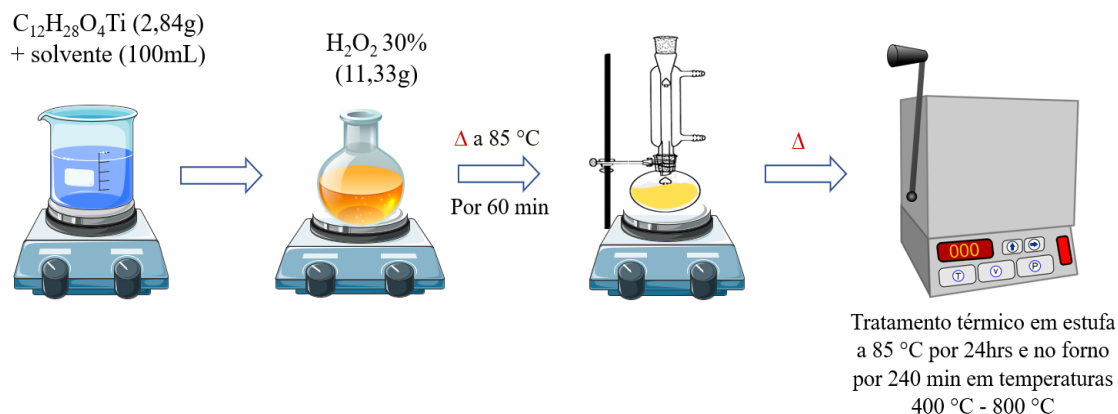
Fonte: Autora, 2023.

O óxido de titânio foi sintetizado pelo método de decomposição do peróxido de titânio.

4.1.1. Método de decomposição do peróxido de titânio (MDPT)

Solubilizou 2,84 g de isopropóxido de titânio em 100 mL de solvente. Em banho de gelo, sob agitação, adicionou-se 11,33 g de peróxido de hidrogênio 30%. Essa foi colocada sob refluxo e agitação a 85 °C por 60 minutos. Tratou termicamente o material obtido a diferentes temperaturas. A figura 3 ilustra esse procedimento experimental. O estudo da influência do solvente foi feito variando-se o solvente: (I) álcool isopropílico, (II) água e (III) a mistura de 50/50 de álcool e água.

Figura 3: Fluxograma do método de síntese decomposição do peróxido de titânio



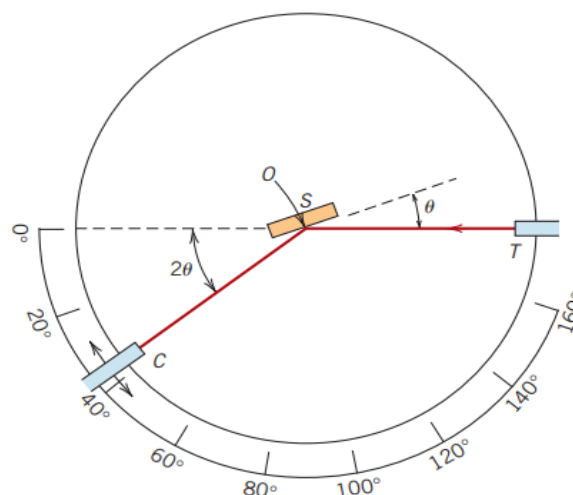
Fonte: Autora, 2023.

4.2. Caracterização

4.2.1. Difração de raios X (DRX)

Para a caracterização de materiais sólidos cristalinos usou-se a técnica de difração de raios X, que é uma forma de radiação eletromagnética. Quando um feixe de raios X incide sobre um material sólido, uma fração desse feixe será dispersa em todas as direções pelos elétrons que estão associados a cada átomo, ou íon, que se encontra na trajetória do feixe. O difratômetro é um equipamento que determina os ângulos em que ocorre difração na amostra (figura 4) (JUNIOR; RETHWISCH, 2016).

Figura 4: Diagrama esquemático de um difratômetro de raios X; T = fonte de raios X, S = amostra, C = detector, e O = o eixo ao redor do qual giram a amostra e o detector



Fonte: Junior; Rethwisch, 2016.

A técnica da difração de raios X é primordial para análise de materiais sólidos cristalino, possibilitando a verificação geométrica da célula pela posição angular dos picos de difração, arranjo dos átomos nos interiores e também a verificação do tamanho médio do cristalito por meio da equação de Scherrer (CALLISTER JÚNIOR; RETHWISCH, 2013).

As medidas foram feitas em um difratômetro da marca Shimadzu, modelo XRD-6100 empregando a radiação $\text{CuK}\alpha$ do cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), com uma varredura no 2θ de 10 a 100. O equipamento está disponível no laboratório de Raios X do Instituto de Química da Universidade Federal de Catalão (UFCAT).

4.2.2. Cálculo do tamanho do cristalito

A partir dos difratogramas de raios X é possível calcular o tamanho do cristalito utilizando um procedimento consagrado na literatura baseado na equação de Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{B \cos \theta}$$

Onde D representa o tamanho médio do cristalito, k é uma constante empírica, cujo valor é dependente da forma da partícula, λ o comprimento de onda da radiação eletromagnética utilizada, Θ é o ângulo de difração de Bragg e β é a largura à meia altura do pico de difração utilizado. Para corrigir possíveis erros instrumentais, um padrão de difração (Si em pó) é utilizado e uma correção na equação é adicionada:

$$\beta^2 = (FWHM_{amostra})^2 - (FWHM_{padr\~{a}o})^2$$

Onde $FWHM_{amostra}$ é a largura à meia altura do pico difratado considerado e $FWHM_{padr\~{a}o}$ é dado pela largura à meia altura de um pico difratado do padrão. Neste trabalho, o silício elementar (99,99%) foi utilizado como padrão.

4.2.3. Quantificação das fases anatase e rutilo

Embasado na metodologia proposta por Spurr e Myres (1957) foi calculada a cristalinidade relativa empregando a fração em massa para determinar as porcentagens das fases anatase e rutilo existentes nas amostras sintetizadas usando primeiramente as equações bases:

$$X_A = \frac{W_A}{W_A + W_R} \qquad \frac{W_A}{W_R} = K \frac{I_A}{I_R}$$

Onde X_A - Fração de massa de anatase; W_A - Massa de anatase; W_R - Massa de rutilo; I_R - Intensidade do pico de rutilo e K - Constante de concentração (0,79).

A partir das equações bases chega na equação abaixo, sugerida para o polimorfo anatase:

$$X_A = \frac{1}{1 + \left(\frac{I_R}{K \times I_A} \right)}$$

4.2.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A técnica de análise por microscopia eletrônica de varredura opera com um feixe de elétrons realizado a varredura da superfície da amostra na câmera sob o vácuo, o que possibilita a geração de imagens com uma alta profundidade de campo. Permitindo o exame de detalhes de superfícies para estudos de morfologia, topografia e composição química, gerando imagens em 2D com profundidade de campo (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

A fim de verificar a estrutura morfológica do material sintetizado empregou-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A análise foi realizada por um microscópio eletrônico de varredura da marca Tescan, modelo VEGA 3 LMU disponível no laboratório de caracterização de materiais da Universidade Federal de Uberlândia (UFU).

4.3. Estudo do potencial de adsorção

Para o estudo potencial de adsorção utilizou-se as amostras listadas no quadro 3.

Quadro 3: Amostras utilizadas para o estudo do potencial de adsorção

Método de síntese	Temperatura de tratamento térmico	pH
MDPT (solvente álcool)	700 °C	7
MDPT (solvente H₂O)	700 °C	7
MDPT (solvente álcool e H₂O)	700 °C	7

Fonte: Autora, 2023.

4.3.1. Soluções e padrões

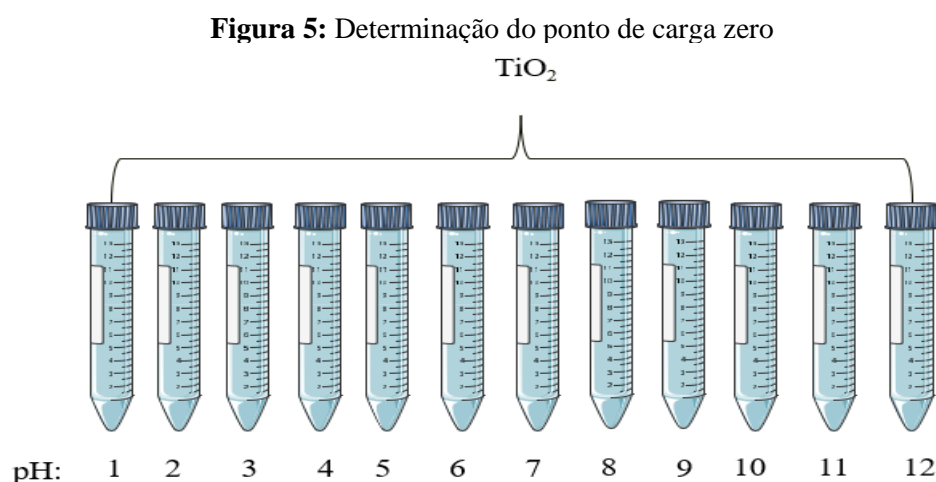
A solução de Cu^{2+} foi preparada na concentração de 1 ppm em água milli-Q, através da diluição de solução padrão 100 mg L^{-1} Titrisol (Merck®, Alemanha).

O ajuste do pH das soluções foi feito pela adição de ácido nítrico (HNO_3) a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (Synth®, 65%) ou hidróxido de sódio (NaOH) a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (Synth®, 97%), sendo monitorado por um pHmetro de bancada digital (Edge, Hanna HI2002-02).

4.3.2. Teste de pH no ponto de carga zero

É realizado para verificar em que pH a superfície do material é neutra, ou seja, o valor de pH em que a adsorção de íons determinantes de potencial (H^+ e OH^-) é igual. A adsorção cátion é favorecida quando o pH da solução é maior que o ponto de carga zero, ou seja, a superfície do material possui carga líquida negativa. Já a adsorção do ânion é favorecida quando o pH é menor que o ponto de carga zero, ou seja, a superfície do material possui carga líquida positiva.

Para determinação do pH no ponto de carga zero utilizou-se 12 pontos (figura 5), primeiramente preparou-se soluções com pH de 1 a 12 ajustados usando o HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Em 10 ml de solução adicionou-se 3 mg de adsorvente e manteve-se a solução em repouso por 24 horas. Ao final do tempo o pH foi aferido novamente determinando o pH final da solução.

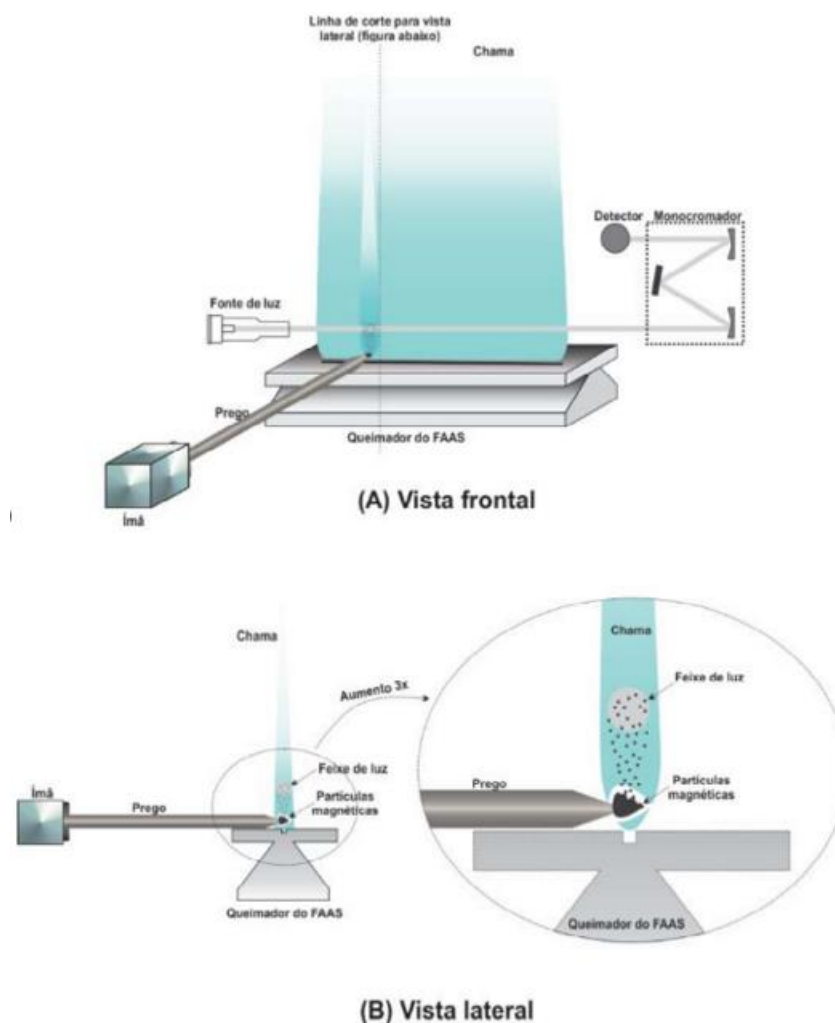


Fonte: Autora, 2023.

4.3.3. Espectrometria de absorção atômica por chamas

A técnica analítica de espectrometria de adsorção atômica por chama (Flame Atomic Absorption Spectrometry – FAAS) é amplamente aplicada para análises ambientais de amostras líquidas para detecção de íons metálicos. Tem como vantagem facilidade na operação e manutenção, altas precisão e exatidão e elevada frequência analítica (FIGUEIREDO *et al*, 2021). A figura 6 ilustra o esquema do equipamento:

Figura 6: Esquema do processo de análise, por espectrometria de absorção atômica com chama, de metais retidos nas partículas magnéticas, magneticamente ancoradas na ponta da haste de aço inoxidável



Fonte: FIGUEIREDO *et al*, 2021.

Para estudo do potencial adsorptivo do TiO_2 sobre íons Cu^{2+} foram realizadas análises no espectrômetro de absorção atômica por chamas (FAAS) da marca Perkin Elmer Precisely AAnalyst 400, disponível no Laboratório de Instrumentação do Instituto de Química da Universidade Federal de Catalão (UFCAT).

Utilizou-se a lâmpada de Cu com comprimento de onda de 324,75 nm e fenda de 27/0,8 mm, com os parâmetros de leitura de tempo de 3 segundos, com análises feitas em três replicatas. A chama foi oxidada pelo ar, com o fluxo de 10,00 L/min. O gás comburente empregado foi o acetileno com fluxo 2,50 L/min.

4.3.4. Análise de adsorção de íons metálicos

Com a finalidade de testar o potencial adsorptivo das amostras de TiO_2 frente ao íon metálico Cu^{2+} , uma solução padrão foi preparada com concentração igual a 1 ppm em pHs iguais a 5, 6 e 7. Em 5 mL dessa solução adicionou-se 3 mg do TiO_2 . A solução foi agitada constantemente em um agitador tipo vórtex por 10 minutos. Uma etapa de uma centrifugação foi utilizada para separar o sólido TiO_2 do meio reacional. O sobrenadante foi separado e submetido a análise por espectroscopia de absorção atômica com chama (FAAS), para quantificar concentração de íons Cu^{2+} após o contato com o TiO_2 . Todas as análises foram feitas em triplicata.

A capacidade de adsorção foi calculada pela equação:

$$\%R = \frac{(C_{\text{inicial}} - C_{\text{medida}})}{C_{\text{inicial}}} \times 100$$

Onde: C_{inicial} = é a concentração de íons cobre na solução antes da adição do adsorvente; C_{medida} = é a concentração de íons cobre na solução após o tratamento com o adsorvente.

A figura 7 representa o procedimento realizado do teste de adsorção.

Figura 7: Fluxograma do teste de adsorção

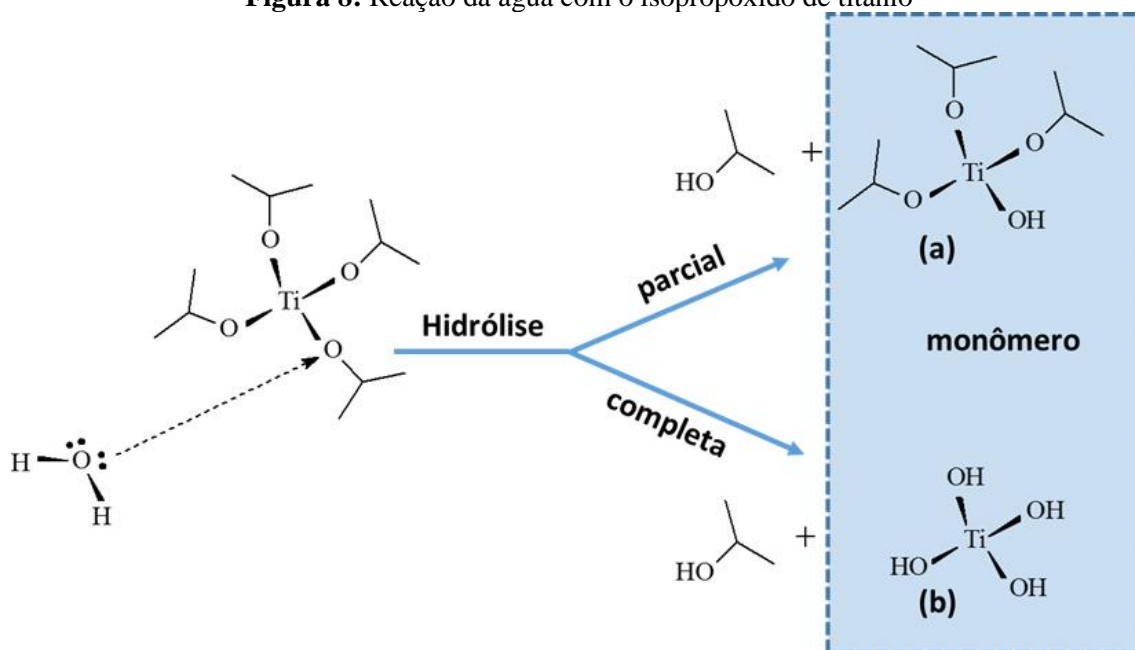
Fonte: Autora, 2023.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O precursor utilizado neste trabalho foi o isopropóxido de titânio (IV) que é um alcóxido de titânio, no qual há uma ligação $\text{Ti}-\text{O}-\text{R}$, e R é o grupo isopropil, um grupo alquila. A polarização que ocorre na ligação $\text{Ti}-\text{O}$ a torna suscetível ao ataque nucleofílico. Na presença de água, o alcóxido sofre uma reação de substituição nucleofílica na qual os grupos alcoxi (OR) são substituídos pelos grupos hidroxila da água e este processo é chamado de hidrólise. Os grupos de hidróxido de titânio irão se ligar e gerar uma rede de óxido de titânio hidratado que formará pequenos núcleos, sendo este processo chamado de condensação (NYAMUKAMBA *et al*, 2018).

A função da água é agir como nucleófilo na reação de formação do TiO_2 a partir do isopropóxido de titânio. A figura 8 ilustra o processo de substituição que a água provoca quando na presença do isopropóxido de titânio.

Figura 8: Reação da água com o isopropóxido de titânio



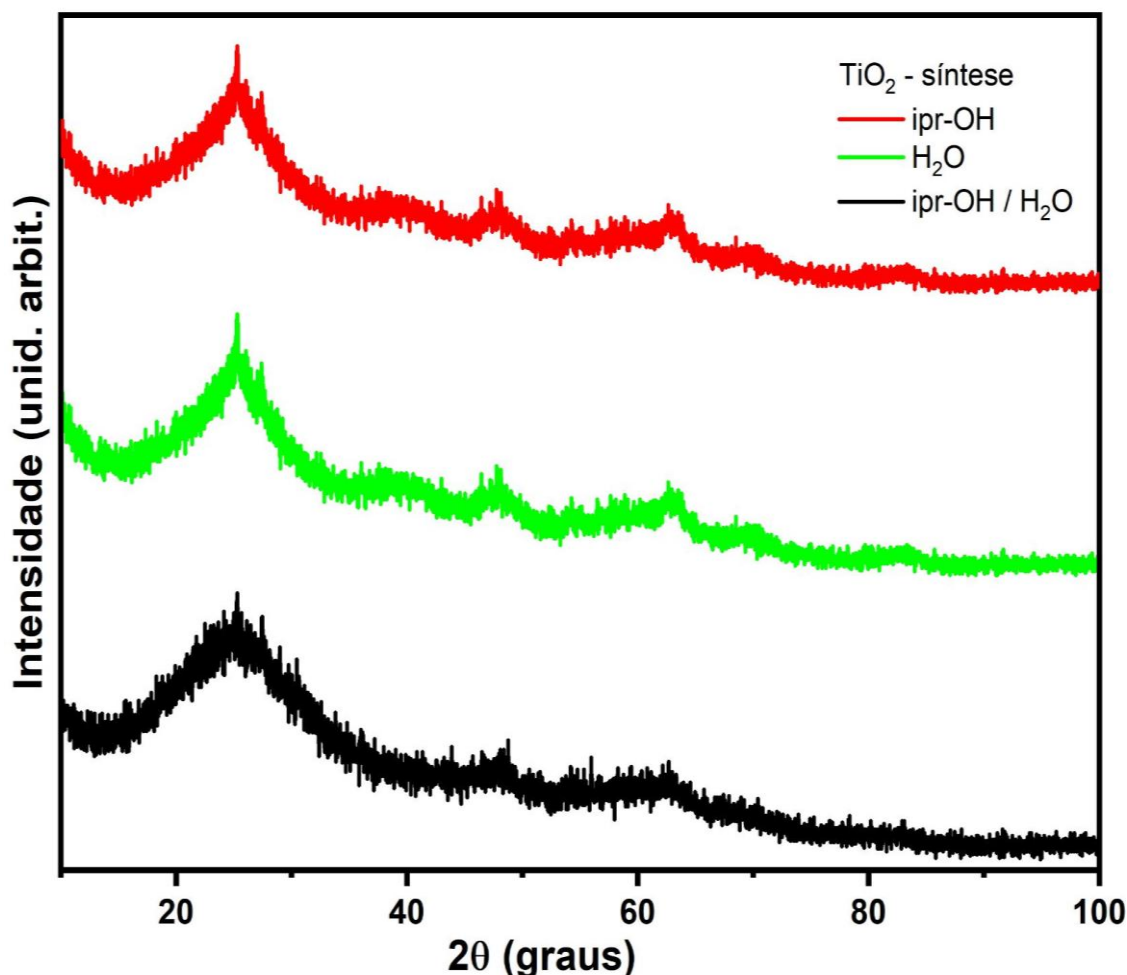
Fonte: Autora, 2023.

A hidrólise completa ocorre com a substituição de todos os radicais OR do precursor inicial por radicais OH da água. Se a quantidade de água for baixa, favorece a condensação entre monômeros (a), enquanto uma maior quantidade de

água no meio reacional favorecerá a condensação entre monômeros (b). De qualquer maneira, os monômeros obtidos então interagem uns com os outros para formar uma estrutura de rede tridimensional. Assim, a relação entre água/isopropanol utilizada neste trabalho proporciona diferentes caminhos para o processo de hidrólise-condensação.

Neste trabalho, um material sem cristalinidade é obtido após a etapa de síntese. A figura 9 apresenta os difratogramas de raios X para os materiais obtidos imediatamente após a etapa de síntese, apenas seco na estufa por 24 horas a 85 °C.

Figura 9: Difratogramas de raios X do TiO₂ sintetizado pelo método MDPT e secos na estufa a 85 °C



Fonte: Autora, 2023.

Os difratogramas são característicos de materiais amorfos, não apresentando picos de difração. É possível distinguir protuberâncias no

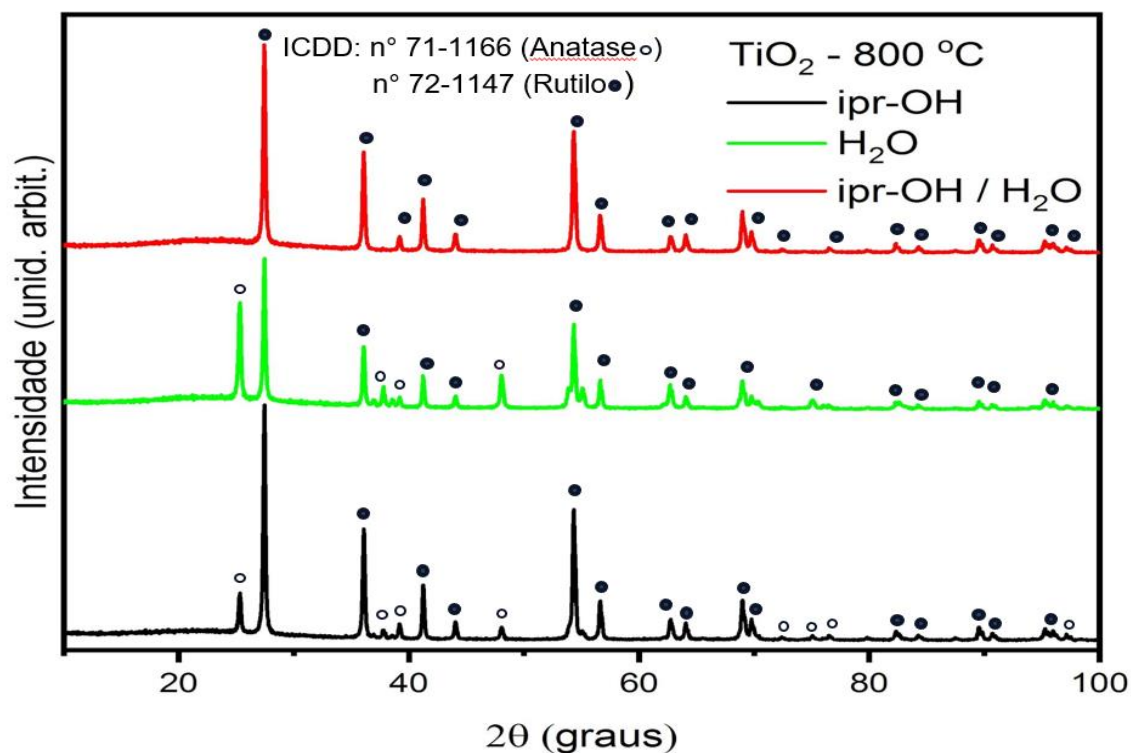
difratograma que coincidem com as posições para as quais são esperados picos de difração referentes à fase anatase. No entanto, não é possível evidenciar a presença da fase anatase. A solução consiste em compostos que são termodinamicamente instáveis nas condições de crescimento. A solubilidade dos compostos que estão na fase metaestável é maior do que a de sua fase estável. Os compostos cristalizam devido à decomposição da fase metaestável.

A hidrólise do alcóxido é seguida pela nucleação e crescimento de partículas primárias, que então se agregam rapidamente para formar grandes aglomerados e precipitados. Em geral, após a nucleação, as partículas crescem por adição ou agregação molecular e esse crescimento de partículas é afetado pelos tipos de solventes utilizados, pois o potencial de interação das partículas é diferente em cada solvente (NYAMUKAMBA *et al*, 2018; WANG *et al*, 2004).

A fase rutilo é estável a altas temperaturas, assim TiO_2 torna-se a fase termodinamicamente favorável (GUPTA; TRIPATHI, 2011). A mudança de fase do polimorfo anatase no TiO_2 para o polimorfo rutilo tem sido objeto de considerável interesse e o foco das atividades de muitos trabalhos ao longo dos anos. A mudança de fase de anatase para rutilo ocorre em diferentes faixas de temperatura de 600 a 1100 °C, dependendo das condições de síntese do TiO_2 . (OVENSTONE; YANAGISAWA, 1999). Para investigar a transição de fase, os materiais obtidos após o processo de síntese foram tratados termicamente a diferentes temperaturas.

A cristalização do material é conseguida através do fornecimento de energia térmica ao sistema. A figura 10 apresenta os DRX obtidos para as mesmas amostras tratadas termicamente a 800 °C.

Figura 10: Difratomogramas de raios X do TiO₂ sintetizado pelo método MDPT e tratados termicamente a 800 °C



Fonte: Autora, 2023.

Todas as etapas descritas anteriormente podem influenciar nas características físico-químicas do TiO₂ produzido. A troca do solvente no processo de síntese MDPT produz TiO₂ com diferentes composições de fases. Os materiais obtidos após as sínteses e tratados termicamente a 800 °C apresentam as fases cristalinas rutilo e/ou anatase. A fase cristalina anatase pode ser confirmada pela presença dos picos de difração que podem ser indexados com base na ficha cristalográfica ICDD n° 71-1166 do sistema cristalino I41/amd. Já a fase cristalina rutilo pode ser confirmada pela presença dos picos de difração que podem ser indexados com base na ficha cristalográfica ICDD n° 72-1147 do sistema cristalino P42/mnm. Picos de difração adicionais referentes aos precursores ou fases adicionais não foram observados.

Embora a composição de fases seja a mesma para os três materiais obtidos, a proporção entre elas não é a mesma. A proporção entre as fases anatase e rutilo foi determinada baseando-se no método de Spurr e Myres (1957).

Tabela 2: Proporção entre as fases anatase e rutilo do TiO₂ sintetizado pelo método MDPT e tratados termicamente à 800 °C.

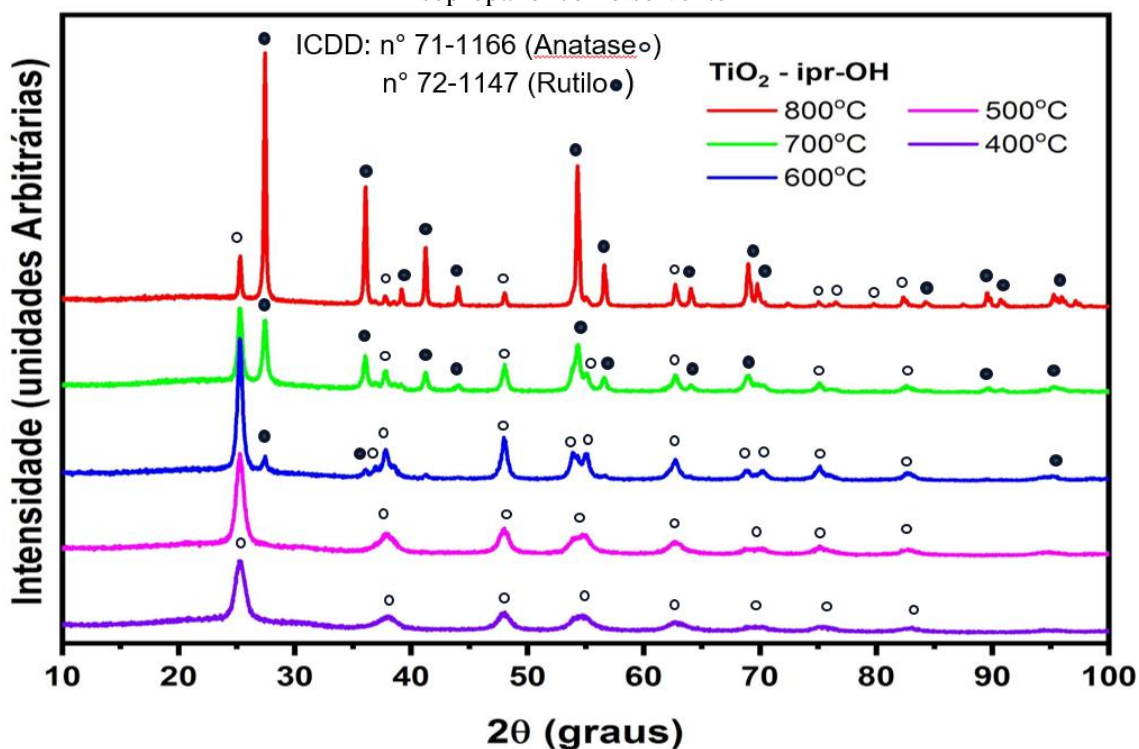
TiO ₂ – 800 °C					
Solvente	I _{(101)/25,4°}	I _{(110)/25,4°}	$[1+(0,8I_a/I_r)]^{-1(*)}$	%anatase	%rutilo
Ipr-OH	700,38	4295,40	0,88	11,5	88,5
H ₂ O	1.807,12	2.637,04	0,65	35,4	64,6
Ipr-OH / H ₂ O	0	3.734,46	1	0,0	100,0

(*) Calculado segundo método de Spurr and Myers (1957).

Há convergência nas discussões sobre a tendência do TiO₂ em cristalizar-se na fase rutilo quando esse óxido é submetido a tratamento térmico com altas temperaturas (ZHANG; BANFIELD, 2000). A tabela 2 indica que há mudanças no mecanismo de formação das fases cristalina do TiO₂ resultantes das mudanças nas condições experimentais no processo MDPT do material em termos do solvente utilizado na reação. O material obtido utilizando o álcool isopropílico como solvente apresenta majoritariamente TiO₂ na fase rutilo (88,5%), enquanto o material obtido com a utilização de H₂O como solvente apresenta menos TiO₂ na fase rutilo (64,6%), comparativamente. Por outro lado, quando o TiO₂ foi sintetizado utilizando uma mistura de água e isopropanol como solvente apenas a fase rutilo foi identificada.

O TiO₂ foi obtido utilizando o método MDPT e isopropanol como solvente. Após a etapa de síntese, é obtido um material uma suspensão com aspecto leitoso. A figura 11 ilustra os DRX obtidos quando o material sintetizado pelo método MDPT utilizando isopropanol como solvente foi tratado termicamente de 400 a 800 °C.

Figura 11: Difratomogramas de raio X do TiO_2 sintetizado pelo método MDPT utilizando isopropanol como solvente



Fonte: Autora, 2023.

O material TiO_2 obtido pelo método MDPT utilizando o solvente isopropanol e tratado termicamente a 400 e 500 °C apresentam apenas picos de difração referentes à fase cristalina anatase, cujo pico de difração com intensidade 100% pode ser observado com 2θ em 25,35°, correspondendo à difração produzida pelo plano cristalográfico (101) do polimorfo anatase. Os picos foram completamente indexados com base na ficha cristalográfica ICDD n° 71-1166 do sistema cristalino I41/amd. Picos de difração adicionais referentes aos precursores ou fases adicionais não foram observados, portanto todas as amostras podem ser consideradas monofásicas.

A intensidade dos picos de difração são maiores no material tratado termicamente a 500 °C quando comparados ao material tratado termicamente a 400 °C. Esse aumento é natural, pois o tratamento térmico a uma temperatura mais alta fornece mais energia para o sistema, e, conseqüentemente, mais cristalitos são formados.

A fase cristalina rutilo pode ser identificada quando o TiO_2 é tratado termicamente a 600 °C. No difratograma de raios X desse material pode ser observado um pico de difração em 27,45° referente ao plano cristalino (110), que é o de intensidade 100% da ficha cristalográfica ICDD nº 72-1147 do sistema cristalino P42/mnm.

No TiO_2 tratado termicamente entre 600 e 800 °C há a presença dos polimorfos anatase e rutilo, no entanto a relação de intensidade entre os picos muda com a variação na temperatura do tratamento térmico. A tabela 3 apresenta os valores determinados pelo método de Spurr and Myers (1957) para as fases cristalinas anatase e rutilo.

Tabela 3: Proporção entre as fases anatase e rutilo do TiO_2 sintetizado pelo método MDPT com solvente isopropanol e tratados termicamente entre 400 e 800 °C

TiO₂ – MDPT iprOH					
Temperatura	I₍₁₀₁₎/25,4°	I₍₁₁₀₎/27,5°	[1+(0,8I_a/I_r)]⁻¹ (*)	%anatase	%rutilo
400	1.036,84	0	-	100,0	0,0
500	1.540,87	0	-	100,0	0,0
600	2.311,98	330,46	0,15	84,8	15,2
700	1.284,65	1.124,42	0,52	47,8	52,2
800	700,38	4.295,40	0,88	11,5	88,5

(*) Calculado segundo método de Spurr and Myers (1957).

Os valores calculados revelam que há uma conversão da fase cristalina anatase na fase cristalina rutilo com o incremento da temperatura de tratamento térmico. Quando o material é tratado termicamente a 700 °C há uma proximidade na quantidade das fases cristalinas anatase e rutilo. As temperaturas de tratamento térmico anterior e posterior a essa possuem uma grande discrepância entre as proporções das fases cristalina anatase e rutilo, sendo que na temperatura de tratamento térmico de 600 °C 84,8% do TiO_2 está na fase anatase e na temperatura de tratamento térmico de 800 °C 88,5% do TiO_2 está na fase rutilo. Pode-se

confirmar que o tratamento térmico influencia drasticamente na composição da fase cristalina do TiO₂.

Em adição, foi realizado o cálculo do tamanho de cristalito das fases cristalinas anatase e rutilo para cada material obtido. A tabela 4 apresenta os valores calculados para o TiO₂ pelo método MDPT com solvente isopropanol e tratados termicamente entre 400 e 800 °C.

Tabela 4: Tamanho de cristalito para as fases cristalinas anatase e rutilo do TiO₂ sintetizado pelo método MDPT com solvente isopropanol e tratados termicamente entre 400 e 800 °C

TiO₂ – MDPT iprOH		
Temperatura	anatase	rutilo
400	8,18	-
500	10,36	-
600	15,95	11,33
700	19,19	20,45
800	31,71	38,27

Fonte: Autora, 2023.

As temperaturas de tratamento térmico mais altas provocam o crescimento dos cristalitos. O tamanho de partícula da fase anatase também interfere na transformação para fase rutilo; a fase rutilo é mais estável do que a fase anatase para tamanhos de partícula superiores a 14 nm (ZHANG; GAO; GUO, 2000). Ao confrontar os dados das tabelas 3 e 4 pode-se confirmar a tendência da fase cristalina anatase transformar em na fase cristalina rutilo, pois a proporção da fase cristalina rutilo é 15,2% quando o tamanho de partícula da fase anatase é 15,95 nm e 88,5% quando o tamanho de partícula da fase anatase é 31,71 nm. A figura 12 ilustra os dados obtidos de quantificação de fase e tamanho de cristalito para o TiO₂ sintetizado pelo método MDPT utilizando isopropanol como solvente e tratado termicamente entre 400 e 800 °C.

Figura 12: Tamanho de cristalito e quantificação de fases para o TiO_2 sintetizado pelo método MDPT utilizando isopropanol como solvente

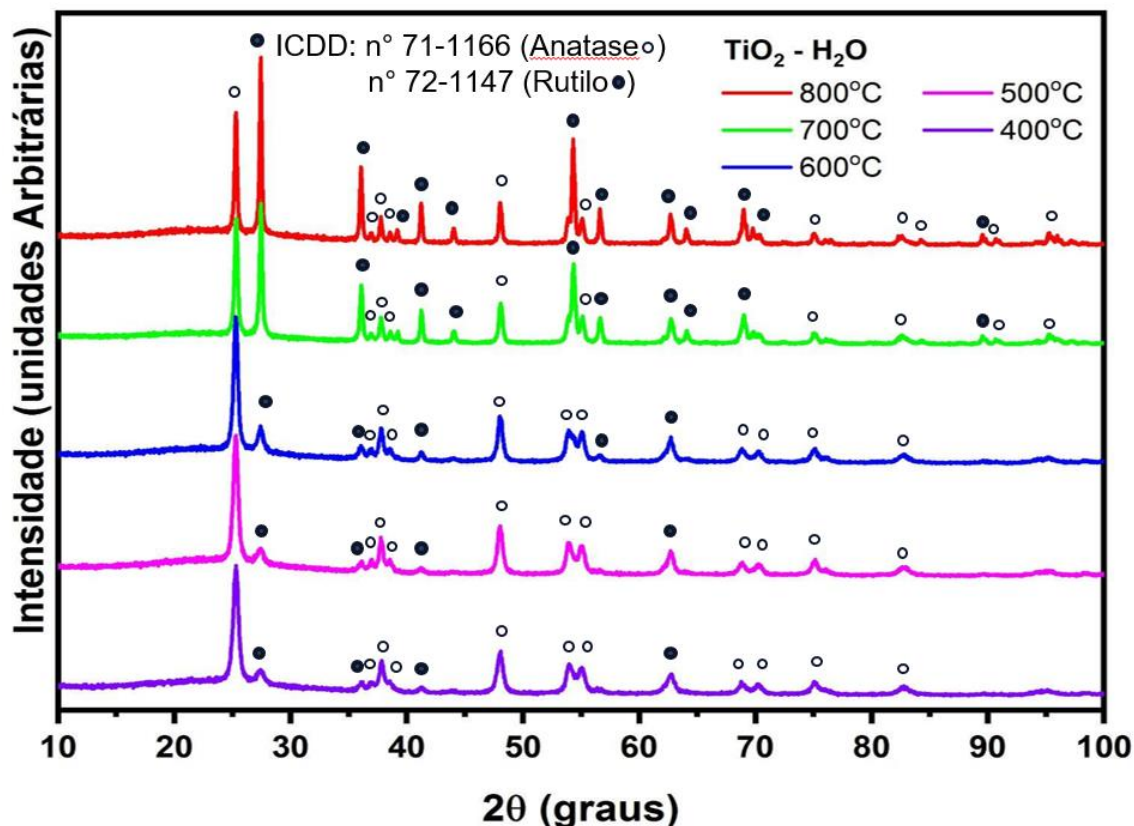


Fonte: Autora, 2023.

A síntese do TiO_2 foi feita pelo método MDPT utilizando água como solvente. As características visuais do material obtido após a síntese são distintas do material obtido utilizando isopropanol como solvente. Um gel com alta viscosidade foi formado, enquanto utilizando o isopropanol como solvente a viscosidade do gel obtido foi visualmente menor. Essa diferença pode ser atribuída ao favorecimento da formação da rede de óxido de titânio hidratado pela presença de água, agindo para formar núcleos, ou seja, a etapa de condensação é favorecida.

A figura 13 ilustra os DRX obtidos quando esse material foi tratado termicamente de 400 a 800 °C.

Figura 13: Difratogramas de raios X do TiO₂ sintetizado pelo método MDPT utilizando água como solvente



Fonte: Autora, 2023.

Os dois polimorfos, anatase e rutilo, estão presentes no material tratado a 400 °C. Os picos de difração da anatase já estão todos presentes e o difratograma obtido apresenta uma resolução melhor do que o obtido para o TiO₂ sintetizado utilizando isopropanol como solvente. Por exemplo, é possível, no TiO₂ obtido com água identificar para a fase anatase, além do pico de difração com intensidade 100%, o (101), os picos de difração referentes aos planos cristalinos (103), (004) e (112), com 2θ iguais a 36,91, 37,82 e 38,42 graus, respectivamente.

Além desses, os demais picos de difração referentes à ficha cristalográfica ICDD n° 71-1166 do sistema cristalino I41/amd podem ser identificados no difratograma. A identificação da fase rutilo foi feita com base na presença do pico em 27,45° referente ao plano cristalino (110), que é o de intensidade 100% da ficha cristalográfica ICDD n° 72-1147 do sistema cristalino

P42/mnm. Além destes, em particular os picos de difração em 35,98 e 63,97 graus, referentes aos planos cristalográficos (101) e (310).

A maior cristalinidade do material possibilitou a identificação dos picos de difração do TiO₂, tanto da fase anatase quanto da fase rutilo. No TiO₂ obtido com isopropanol não foi possível identificar, por exemplo, os picos referentes aos planos cristalográficos (103), (004) e (112), apenas um único pico largo que englobava esses três. O aumento da temperatura do tratamento térmico levou ao comportamento esperado, ou seja, o aumento da intensidade dos picos de difração referente à fase cristalina rutilo e redução dos picos de difração da fase anatase. A tabela 5 apresenta os valores determinados pelo método de Spurr and Myers para as fases cristalinas anatase e rutilo.

Tabela 5: Proporção entre as fases anatase e rutilo do TiO₂ sintetizado pelo método MDPT com solvente água e tratados termicamente entre 400 e 800 °C

TiO ₂ – MDPT H ₂ O					
Temperatura	I ₍₁₀₁₎ /25,4°	I ₍₁₁₀₎ /27,5°	[1+(0,8I _a /I _r)] ⁻¹ (*)	%anatase	%rutilo
400	1.726,12	249,74	0,15	84,7	15,3
500	1.904,65	293,13	0,16	83,9	16,1
600	2.009,05	385,50	0,19	80,7	19,4
700	1.748,78	1.962,15	0,58	41,6	58,4
800	1.807,12	2.637,04	0,65	35,4	64,6

(*) Calculado segundo método de Spurr and Myers (1957).

Os dados apresentados acima revelam que o solvente atua como protagonista na síntese do TiO₂ pelo método MDPT. Esses resultados evidenciam a importância da síntese na determinação das características de conversão polimórfica. O rutilo está presente (15,3%) já no TiO₂ tratado termicamente a 400 °C. O polimorfo anatase é o de maior quantidade quando o TiO₂ é tratado termicamente a 400 (84,7%), a 500 °C (84,9) e a 600 °C (80,7). O rutilo passa a

ser a fase predominante quando o TiO_2 é tratado termicamente a 700 (58,4%) e a 800 (64,6%). Os tamanhos de cristalitos calculados para o TiO_2 pelo método MDPT utilizando água como solvente estão descritos na tabela 6.

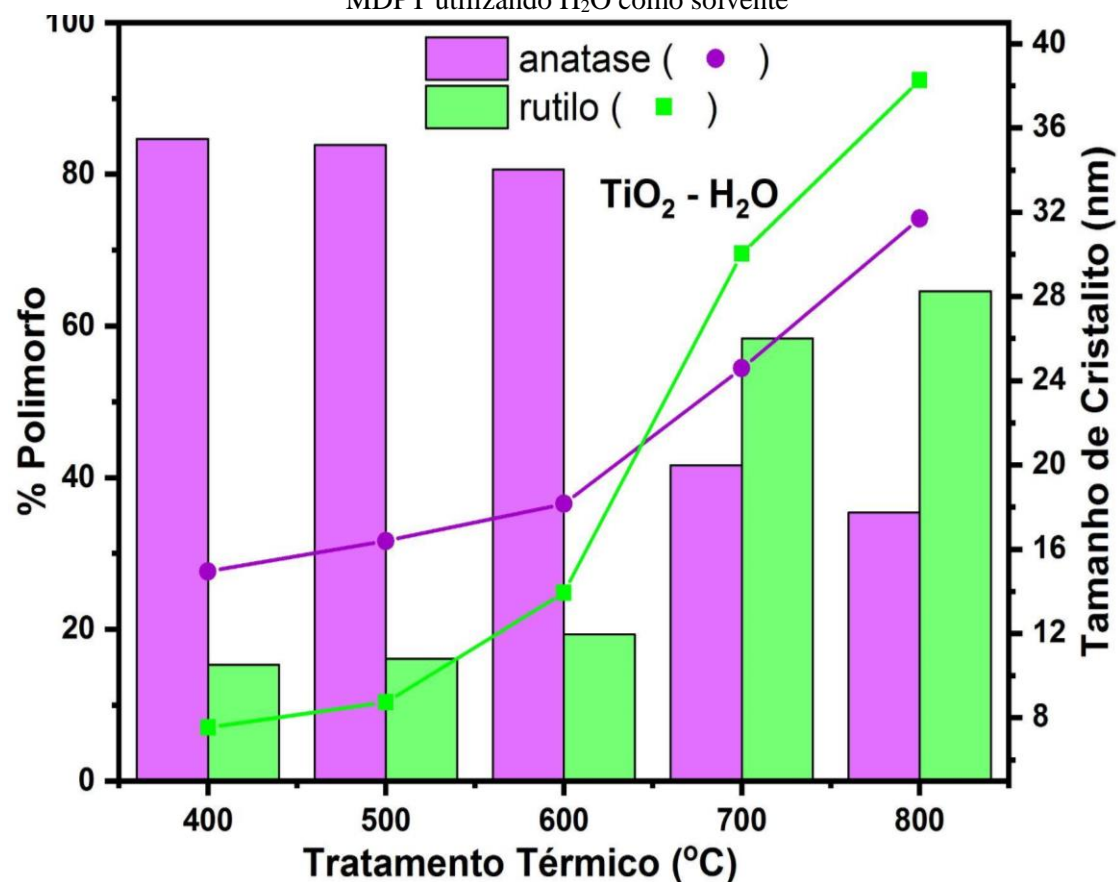
Tabela 6: Tamanho de cristalito para as fases cristalinas anatase e rutilo do TiO_2 sintetizado pelo método MDPT com solvente água e tratados termicamente entre 400 e 800 °C

TiO_2 – MDPT H_2O		
Temperatura	anatase	rutilo
400	14,95	7,53
500	16,39	8,74
600	18,15	13,94
700	24,59	30,03
800	31,69	38,26

Fonte: Autora, 2023.

A figura 14 ilustra a variação da composição de fase cristalina e do tamanho de cristalito em função do aumento da temperatura.

Figura 14: Tamanho de cristalito e quantificação de fases para o TiO_2 sintetizado pelo método MDPT utilizando H_2O como solvente

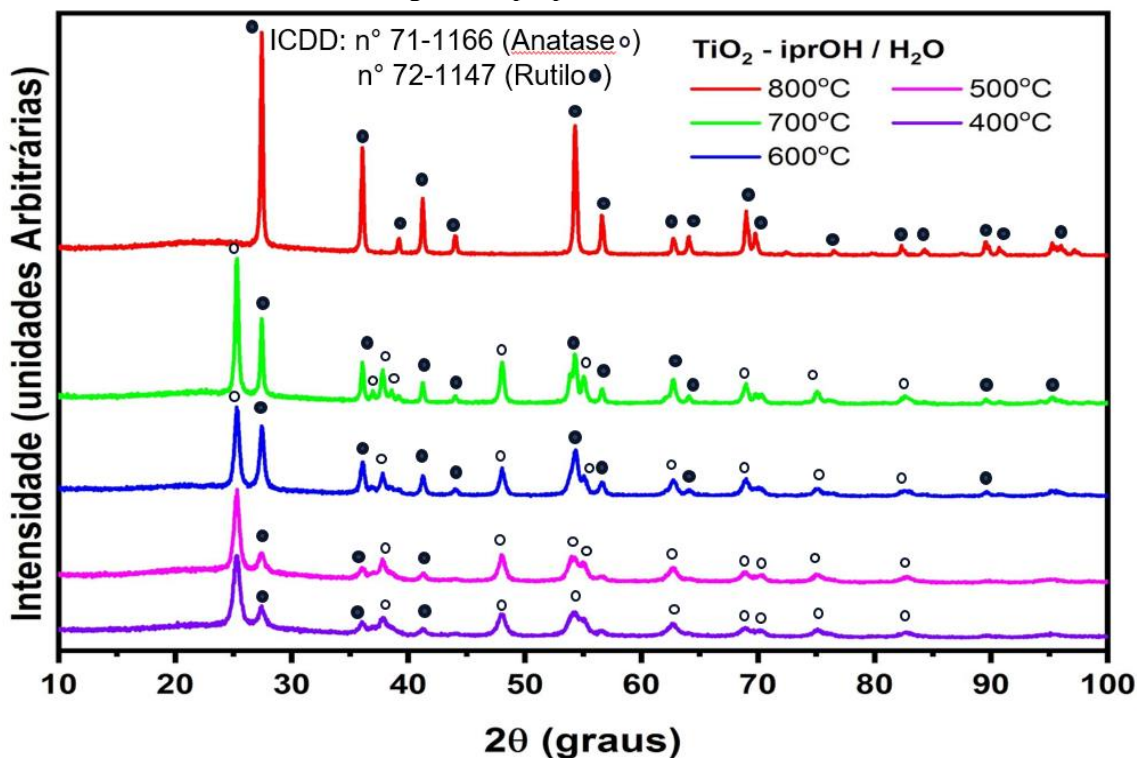


Fonte: Autora, 2023.

Como era esperado, ao confrontar os dados da tabela 5 e 6 observa-se que o aumento no tamanho de cristalito da fase anatase é acompanhado pelo aumento da concentração da fase cristalina rutilo.

A síntese do TiO_2 foi feita pelo método MDPT utilizando uma mistura de solvente composta por água e isopropanol na razão volumétrica de 50/50 produziu um material com características físicas semelhantes ao obtido utilizando apenas isopropanol como solvente, ou seja, uma suspensão com aspecto leitoso. A figura 15 apresenta os difratogramas obtidos quando esse material foi tratado termicamente de 400 a 800 °C.

Figura 15: Difratogramas de raios X do TiO₂ sintetizado pelo método MDPT utilizando como solvente mistura de água e isopropanol na razão volumétrica de 50/50



Fonte: Autora, 2023.

De maneira análoga ao TiO₂ obtido utilizando água como solvente, quando foi utilizado como solvente mistura de água e isopropanol na razão volumétrica de 50/50 foi obtida uma mistura de polimorfos quando o TiO₂ foi tratado termicamente a 400 °C. Podem ser identificados picos de difração referentes à fase anatase em 25,35° e 37,82 graus que são referentes aos planos cristalinos (101) e (004), respectivamente, sendo o pico em 25,35° o de intensidade 100% da ficha cristalográfica ICDD n° 71-1166 do sistema cristalino I41/amd. Os picos de difração nesse material não são tão resolvidos graficamente quanto os obtidos para um mesmo tratamento térmico (400 °C) e com apenas água como solvente. Adicionalmente, são mais resolvidos graficamente do que os picos de difração apresentados para um mesmo tratamento térmico (400 °C) e com apenas isopropanol como solvente. A identificação da fase rutilo foi feita com base na presença do pico em 27,45° referente ao plano cristalino (110), que é o de intensidade 100% da ficha cristalográfica ICDD n° 72-1147 do sistema cristalino P42/mnm. Além deste, outros picos de difração podem ser relacionados com a fase

cristalina rutilo, em particular os picos de difração em 35,98 e 63,97 graus, referentes aos planos cristalográficos (101) e (310), respectivamente.

O aumento da temperatura do tratamento térmico provoca, como nos demais materiais apresentados anteriormente, mudanças na proporção entre os polimorfos anatase e rutilo. Ambos os polimorfos estão presentes quando a amostra é submetida a tratamento térmico entre 400 e 700 °C. A quantidade dos polimorfos altera com o aumento da temperatura. A tabela 7 apresenta os valores determinados pelo método de Spurr and Myers (1957) para as fases cristalinas anatase e rutilo.

Tabela 7: Proporção entre as fases anatase e rutilo do TiO₂ sintetizado pelo método MDPT utilizando como solvente mistura de água e isopropanol na razão volumétrica de 50/50

TiO₂ – MDPT iprOH / H₂O					
Temperatura	I₍₁₀₁₎/25,4°	I₍₁₁₀₎/27,5°	[1+(0,8I_a/I_r)]⁻¹ (*)	%anatase	%rutilo
400	1217,19	331,50	0,25	74,6	25,4
500	1314,32	394,23	0,27	72,7	27,3
600	1360,02	1097,70	0,50	58,8	41,2
700	2387,02	1335,94	0,41	49,8	50,2
800	0,00	3734,46	1,00	0,0	100,0

(*) Calculado segundo método de Spurr and Myers (1957).

O TiO₂ tratado termicamente a 800 °C não apresenta o polimorfo anatase em sua constituição. Esse é um comportamento distinto dos demais apresentados neste trabalho utilizando apenas água ou apenas isopropanol na etapa de síntese. A mistura água/isopropanol atuou de maneira diferente na formação das unidades que levam à precipitação dos cristais de TiO₂ conduzindo a um material monofásico, apenas com o polimorfo rutilo. O tratamento térmico a 700°C leva a um material que apresenta 50% de anatase e 50% de rutilo. Quando as sínteses foram conduzidas com solventes água ou isopropanol isoladamente

somente ocorreu a proximidade nas quantidades dos polimorfos anatase e rutilo quando o material também é tratado termicamente a 700 °C.

Os tamanhos de cristalitos calculados para o TiO₂ pelo método MDPT utilizando água e isopropanol como solvente estão descritos na tabela 8.

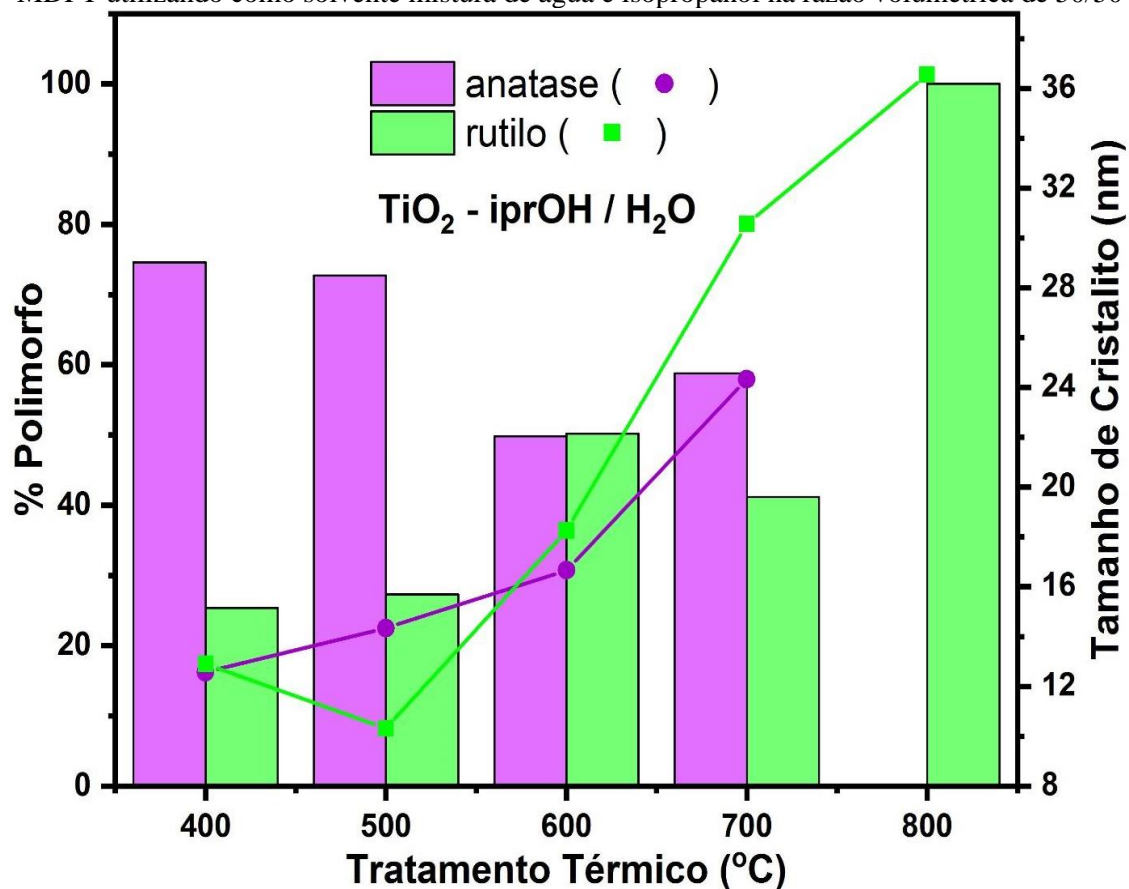
Tabela 8: Tamanho de cristalito para as fases cristalinas anatase e rutilo do TiO₂ sintetizado pelo método MDPT utilizando como solvente mistura de água e isopropanol na razão volumétrica de 50/50

TiO₂ – MDPT iprOH / H₂O		
Temperatura	anatase	rutilo
400	12,57	12,90
500	14,34	10,31
600	16,66	18,26
700	24,32	30,57
800	-	36,55

Fonte: Autora, 2023.

Neste material, em detrimento dos demais, quando o tamanho de cristalito da fase rutilo ultrapassou 14 nm ainda há uma relação igualitária dos polimorfos anatase e rutilo. A figura 16 ilustra os dados obtidos de quantificação de fase e tamanho de cristalito para o TiO₂ sintetizado pelo método MDPT utilizando a mistura água/isopropanol como solvente e tratado termicamente entre 400 e 800 °C.

Figura 16: Tamanho de Cristalito e quantificação de fases para o TiO_2 sintetizado pelo método MDPT utilizando como solvente mistura de água e isopropanol na razão volumétrica de 50/50

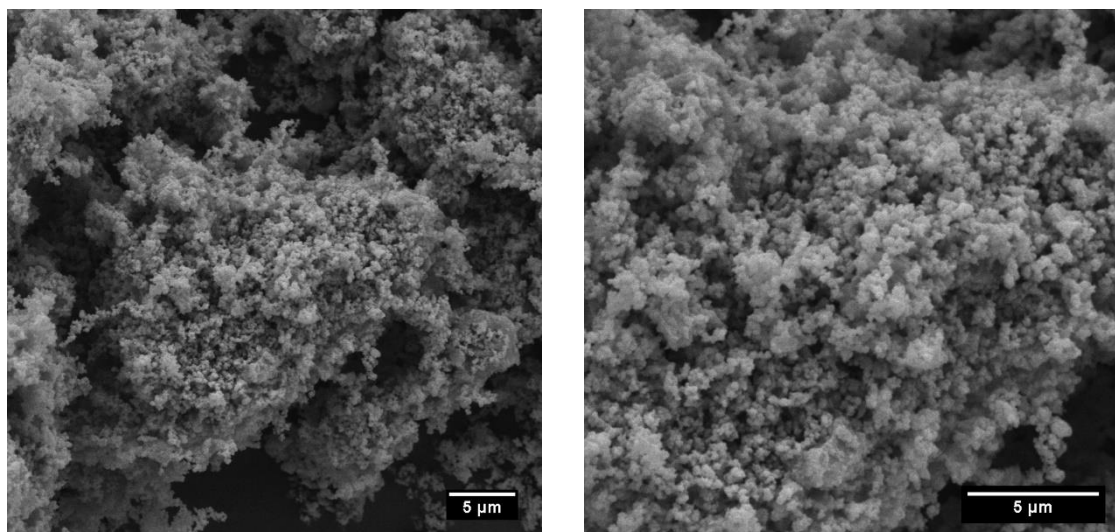


Os resultados acima indicam que há mudanças no mecanismo de formação do rutilo, resultantes das mudanças nas condições de preparação do material anatase em termos de tempo de reação e temperatura de reação. Ressalta-se por fim, que o TiO_2 sintetizado pelo método MDPT utilizando como solvente mistura de água e isopropanol na razão volumétrica de 50/50 e tratado termicamente a 500 °C apresenta uma particularidade, o fato de ter composição de fase similar à P25 (OHNO *et al*, 2001), um TiO_2 comercial, e que apresenta destacado desempenho como fotocatalisador em reações de degradação de corantes orgânicos. A P25 apresenta uma relação 3:1 entre as fases anatase:rutilo, e a amostra produzida neste trabalho apresenta uma relação próxima a essa, com 72,7% de anatase e 27,3% de rutilo. Esse resultado pode ser explorado em trabalhos futuros visando o uso do material produzido aqui como fotocatalisador na reação de degradação de corantes orgânicos.

De uma maneira geral, pode-se constatar dos resultados apresentados aqui, que a presença de água é um parâmetro crucial no controle da reação de hidrólise que acontece na etapa de síntese pelo método MDPT. É válido lembrar que mesmo quando o solvente utilizado é apenas isopropanol, a inserção de água se dá pela adição de H_2O_2 , pois este é uma solução aquosa. (NYAMUKAMBA *et al*, 2018; OVENSTONE; YANAGISAWA, 1999).

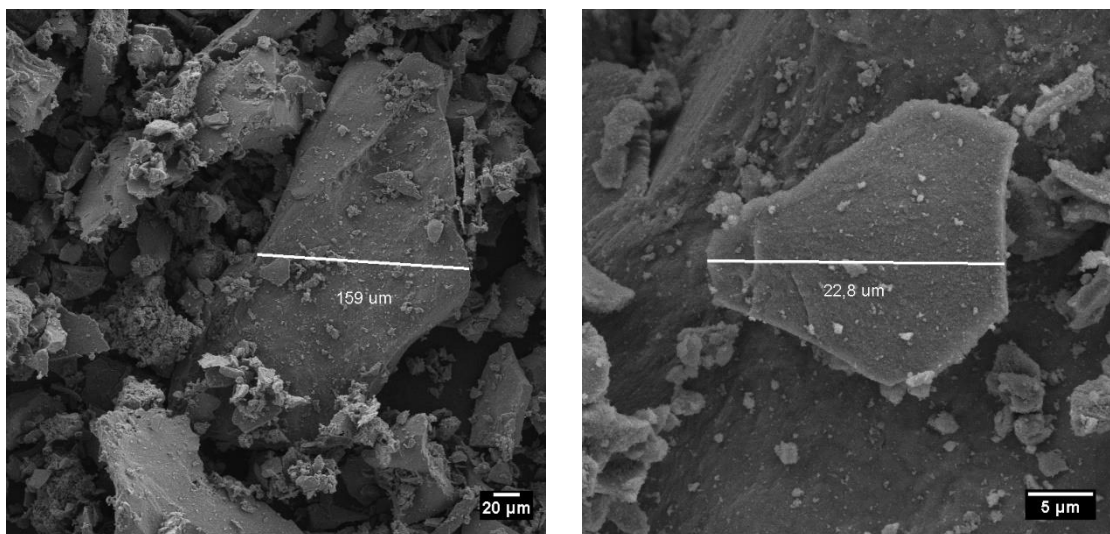
Para averiguar a influência da alteração do solvente no método de síntese em relação a morfologia do material as amostras tratadas termicamente a 700 °C foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura. As micrografias estão dispostas nas figuras 17-19.

Figura 17: Imagem de microscopia eletrônica de varredura MDPT (solvente álcool)



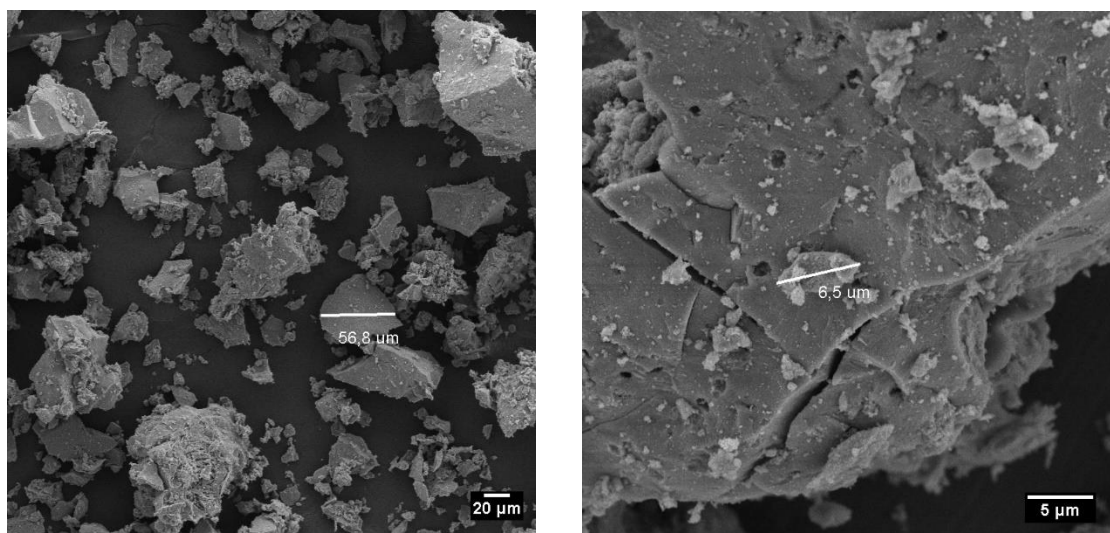
Fonte: Autora, 2023.

Figura 18: Imagem de microscopia eletrônica de varredura MDPT (solvente água)



Fonte: Autora, 2023.

Figura 19: Imagem de microscopia eletrônica de varredura MDPT (solvente álcool e água)



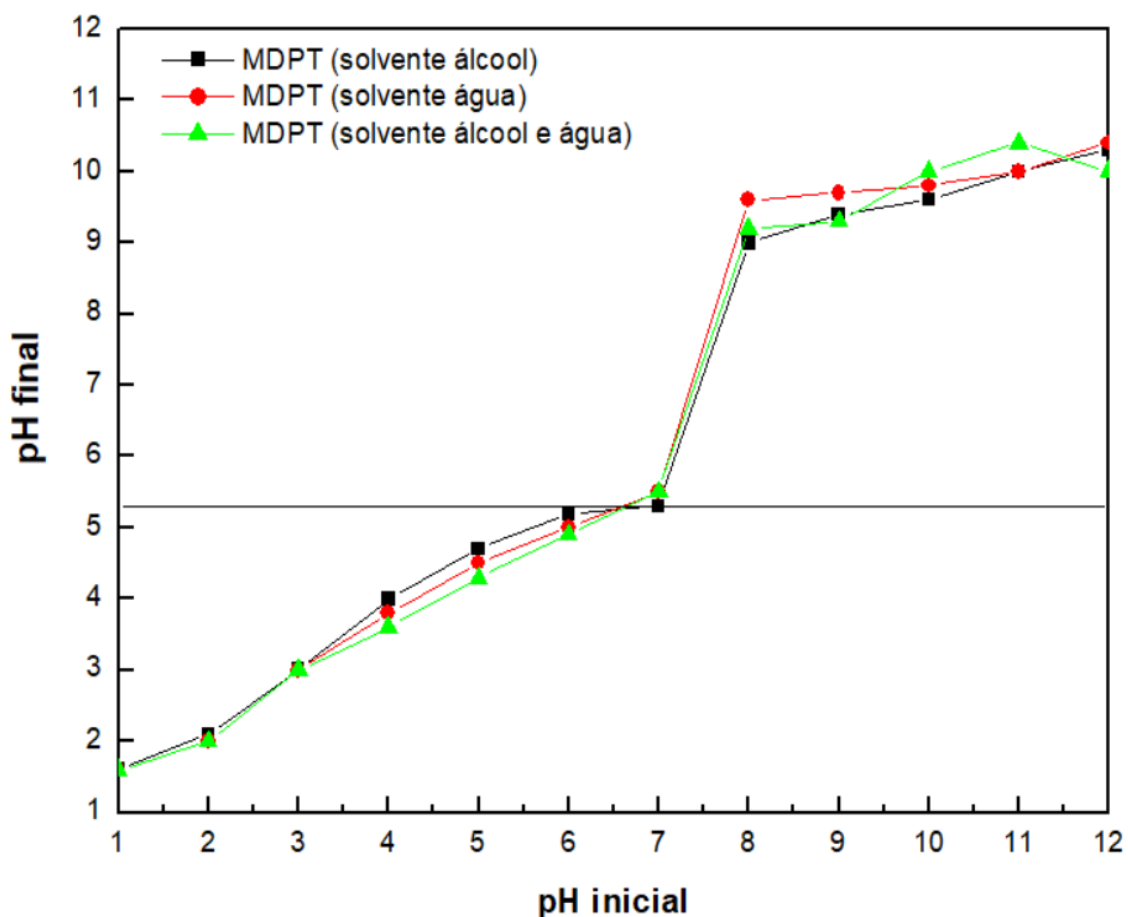
Fonte: Autora, 2023.

Os materiais apresentaram morfologia indefinidas, sendo notório que com o aumento de água disponível no meio reacional de síntese houve um crescimento dos cristalitos formando partículas maiores e havendo a sinterização formando placas no método de síntese MDPT (solvente água e a mistura de álcool e água). O formato irregular do TiO_2 sintetizado facilitou o processo de adsorção de íons Cu (II) em diferentes as partes do adsorvente.

A fim de testar o potencial de adsorção do TiO_2 sintetizado pelo método MDPT esse foi aplicado como adsorvente para remoção de íons Cu (II) de meio

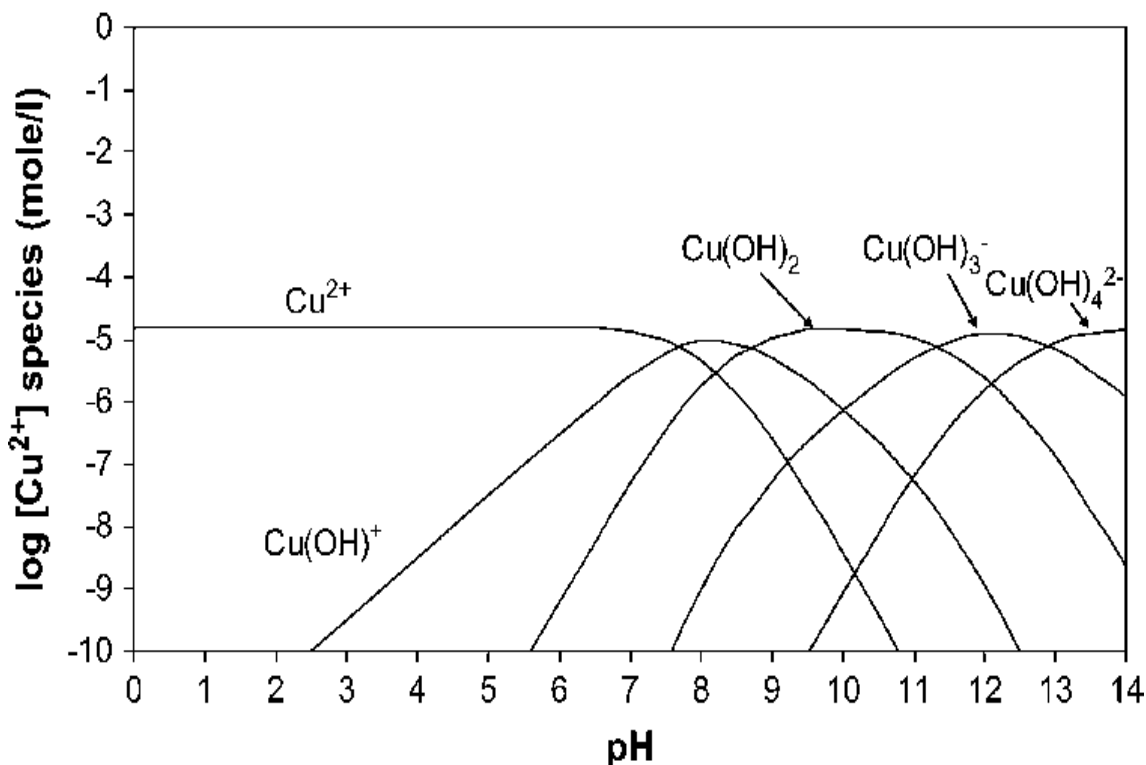
aquoso. Para isso, foi escolhido o TiO_2 tratado termicamente a $700\text{ }^\circ\text{C}$. A primeira etapa foi a realização do teste de pH no ponto de carga zero em que se determinou que em pH 7 a superfície do material sintetizado é neutra (figura 20). O resultado obtido foi semelhante ao de Bertusy e Carcel (2011).

Figura 20: Teste de pH no ponto de carga zero



Fonte: Autora, 2023.

A adsorção do cátion é favorecida quando o pH da solução é maior de ponto de carga zero. Já a adsorção do ânion é favorecida quando o pH é menor que o ponto de carga zero (NASCIMENTO *et al*, 2020). A figura 22 ilustra a especiação de íons cobre.

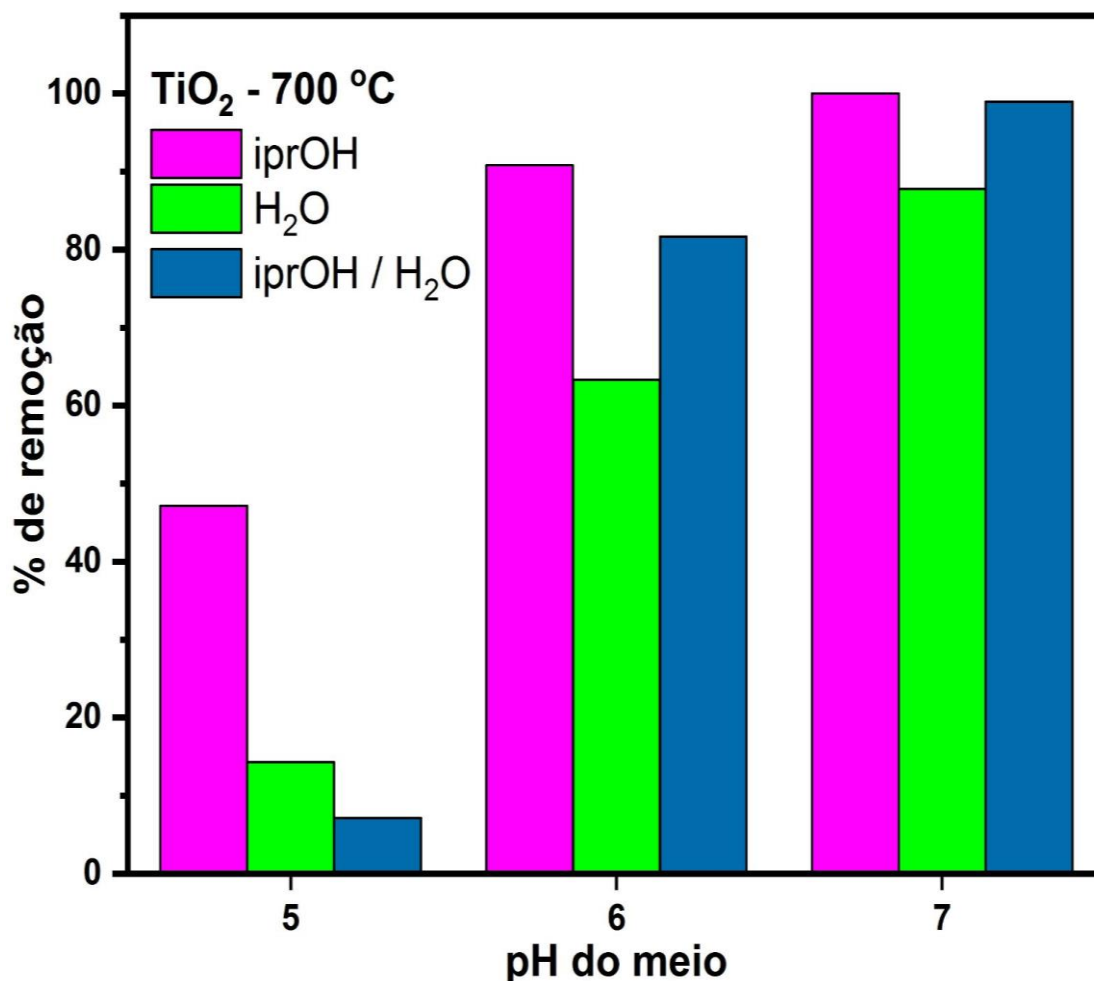
Figura 21: Especificação teórica do cobre

Fonte: Cuppett; Duncan; Dietrich, 2006.

Em pH baixo o número de sítios ativos protonados aumenta e causa uma grande repulsão com poluentes tóxicos carregados positivamente, o que explica a baixa adsorção em pH mais ácidos. Pode-se afirmar que o aumento do pH procede em menos H^+ disponível para competir com Cu (II) e/ou Cu(OH)^+ pelos mesmos sítios de adsorção na superfície do adsorvente. À medida que o pH aumenta os íons cobre hidratados tornam-se hidrolisados e, produzindo espécies hidrolisadas como o Cu(OH)^+ , que é a espécie mais facilmente adsorvida (EZATI; SEPEHR; AHMADI, 2021).

A figura 22 apresenta o desempenho do TiO_2 como adsorvente.

Figura 22: Adsorção de íons Cu (II) em meio aquoso utilizando TiO₂ tratado termicamente a 700 °C como adsorvente



Fonte: Autora, 2023.

O pH do meio exerce importante influência sobre a capacidade adsorptiva do adsorvente. A variação do pH provoca mudanças na superfície do adsorvente e na espécie presente do adsorvato. Sendo assim, um determinado pH no meio pode tanto agir positivamente ou negativamente para incrementar a capacidade adsorptiva do adsorvente. A figura revela que quando o pH do meio é 5, a capacidade adsorptiva de todos os TiO₂ utilizados não foi boa, sendo apenas o TiO₂ sintetizado pelo método MDPT utilizando isopropanol como solvente capaz de remover aproximadamente 50% dos íons Cu (II) em solução. Por outro lado, o TiO₂ foi capaz de remover quantidades significativas de íons Cu (II) de uma solução, quando o pH da solução foi 7, independentemente de qual solvente foi utilizado na síntese do material. Quando o pH é 6, o melhor desempenho foi

observado para o TiO_2 sintetizado pelo método MDPT utilizando isopropanol como solvente que foi capaz de remover aproximadamente 90% dos íons Cu (II) em solução.

Contudo, o melhor resultado de remoção de íons Cu (II) foi obtido utilizando como adsorvente o TiO_2 sintetizado pelo método MDPT utilizando isopropanol como solvente e com pH do meio ajustado para 7. Com essas condições foi possível remover 100% dos íons Cu (II) em solução. Esse resultado é promissor, pois abre uma possibilidade de aplicação deste material para esse fim. Sendo assim, pode-se vislumbrar que este material possa servir como um nanomaterial eficiente e de baixo custo para a remediação de soluções aquosas poluídas por íons Cu (II) . Faz-se necessários maiores estudos para que essa solução seja implementada.

6. CONCLUSÃO

A rota de síntese decomposição do peróxido de titânio para a obtenção do TiO_2 foi eficaz, obtendo estruturas cristalinas evidenciadas por análise de DRX de polimorfos de anatase e rutilo. As proporções de fases variaram de acordo a temperatura de calcinação e do solvente empregados sendo esses o álcool, água e 50/50 de cada solvente.

Pela análise morfológica por microscopia eletrônica verificou-se que o material sofreu forte influência da proporção de água no meio reacional e as partículas cresceram com a mudança do solvente.

Já a aplicação do material como adsorvente de íons Cu (II) em solução aquosa em um ambiente reacional controlado, mostraram que TiO_2 sintetizado é um bom adsorvente, com a devida otimização do meio, como o pH. Pois em pH 7 com o material sintetizado utilizando o solvente álcool teve-se 100% de remoção de íons Cu (II) .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, L. L. *et al.* **Avaliação de metais pesados e poluentes ambientais no Rio do Sal (Nossa Senhora do Socorro - SE) e seu impacto na saúde humana.** Revista Saúde Coletiva, 2021.

BANDEIRA, L. F. M. **Remoção de metal pesado de efluente aquoso através da combinação dos processos de osmose inversa e adsorção.** Dissertação de Pós-Graduação, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2007.

BARAKAT, M. A. **Adsorption behavior of copper and cyanide ions at the interface TiO₂-solution.** Journal of Colloid and Interface Science 291 (2005) 345–352.

BERTUSÏ, L. M. CARCEL, C. A. **Prediction of surface charge of tio₂ and wo₃ nano powders by assessment of point of zero charge (pzc).** Journal of Environmental Engineering and Management, 2011, Vol.10, N. 8.

CALLISTER JÚNIOR, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução.** Tradução de Sergio Murilo Stamile Soares. Revisão técnica de José Roberto Moraes d'Almeida. – [Reimpr.]. – 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013.

CUPPETT, J. D.; DUNCAN, S. E.; DIETRICH, A. M. **Evaluation of Copper Speciation and Water Quality Factors That Affect Aqueous Copper Tasting Response.** Chem. Senses 31: 689–697, 2006. Doi:10.1093/chemse/bjl010.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura microscopia eletrônica de varredura. Aplicações e preparação de amostras.** Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2007.

EZATI, E.; SEPEHR, E.; AHMADI, F. **The efficiency of nano-TiO₂ and γ -Al₂O₃ in copper removal from aqueous solution by characterization and adsorption study.** (2021) 11:18831. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-98051>.

FENG, X. *et al.* **Vertically aligned single crystal TiO₂ nanowire arrays grown directly on transparent conducting oxide coated glass: synthesis details and applications.** Nano Lett. 2008.

FIGUEIREDO, E. C. *et al.* **Processos de análise de metais retidos em solventes magnéticos inseridos diretamente na chama ou dentro de tubos atomizadores sobre a chama do Espectrômetro de Absorção Atômica.** Brasil. Instituto Nacional da Propriedade Intelectual, 16 set. 2021.

GUPTA, S. M.; TRIPATHI, M. **A review of TiO₂ nanoparticles.** Chinese Sci Bull, 2011, 56: 1639–1657, doi: 10.1007/s11434-011-4476-1.

HIROI, Z. **Inorganic Structural Chemistry of Titanium Dioxide Polymorphs.** Inorg. Chem. 2022, 61, 22, 8393–8401, <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c00945>.

HOSSEIN, F. Mohebbi, S. **High efficient photocatalytic reduction of aqueous Zn²⁺, Pb²⁺ and Cu²⁺ ions using modified titanium dioxide nanoparticles with amino acids.** Journal of Industrial and Engineering Chemistry 85 (2020) 190–195.

JAISHANKAR, M. *et al.* **Mechanism and health effects of some heavy metals.** Interdisciplinary toxicology, 2014; 7(2):60-72.

JUNIOR, W. D. C. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução.** LTC Editora. Ed. 5. Rio de Janeiro, 2002.

KOGURI, T. **Electron Microscopy**. Developments in Clay Science. Volume 5, 2013, Pages 275-317.

KOŁODYŃSKA, D. MAJDAŃSKA, M. BUDNYAK, T. **Lanthanum and copper ions recovery from nickel-metal hydride cells leaching solutions by the oxide adsorbent Pyrolox®**. Journal of Environmental Chemical Engineering. Volume 7, Issue 2, April 2019, 103003.

KIM, M-S. HONG, K-M, CHUNG, J. G. **Removal of Cu (II) from aqueous solutions by adsorption process with anatase-type titanium dioxide**. Water Research 37 (2003) 3524–3529.

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. Tradução da 5ª ed. inglesa. Editora Edgard Blücher Ltda. pp. 24, 217, 360-370. 1999.

LI, D. *et al.* **Adsorption of Cu²⁺ Cations from Aqueous Solution by S-doped TiO₂**. Separation Science and Technology, 46: 2539–2548, 2011.

LIU, Z. *et al.* **TiO₂ nanoestruturado (B): o efeito do tamanho e da forma nas propriedades do ânodo para baterias de íon-lítio**. Progresso em Ciências Naturais: Materiais internacionais. Volume 23, Ed. 3, junho de 2013, páginas 235-244.

MALEKI, F. LIBERTO, G. L. PACCHIONI, G. **pH- and Facet-Dependent Surface Chemistry of TiO₂ in Aqueous Environment from First Principles**. ACS Applied Materials & Interfaces 2023 15 (8), 11216-11224. DOI: 10.1021/acsami.2c19273.

MARDIANA, L. *et al.* **Synthesis TiO₂ using sonochemical method and responses the CO₂ gas of the nanoparticle TiO₂ layers on the QCM sensor**

surfaces. Journal of Physics: Conference Series 2165 (2022) 012014.
DOI:10.1088/1742-6596/2165/1/012014.

MONAI, M. MONTINI, T. FORNASIERO, P. **Brookite: Nothing New under the Sun?** Catalysts 2017, 7 (10), 304; <https://doi.org/10.3390/catal7100304>.

MOREIRA, A. J. *et al.* **Photocatalytic degradation of Prozac® mediated by TiO₂ nanoparticles obtained via three synthesis methods: sonochemical, microwave hydrothermal, and polymeric precursor.** Environmental Science and Pollution Research (2020) 27:27032–27047.

NASCIMENTO, R. F. *et al.* **Adsorção aspectos teóricos e aplicações ambientais.** Imprensa Universitária UFC. Ed. 2. Ceara, 2020.

NEVES, E. B. MENDONÇA, J. N. MOREIRA, M. R. **Avaliação da exposição a metais numa oficina de recuperação de armamento de uma organização militar.** Ciência Saúde Coletiva, 2009; 14:2269-80.

NYAMUKAMBA, P. *et al.* **Synthetic Methods for Titanium Dioxide Nanoparticles: A Review,** 2018. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.75425>.

OCAÑA, R. *et al.* **Photocatalytic H₂ production by ethanol photodehydrogenation: Effect of anatase/brookite nanocomposites composition.** Inorg. Chim. Acta 2015, 431, 197–205.

OHNO, T. **Morphology of a TiO₂ Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases.** Journal of Catalysis 203, 82–86 (2001)
doi:10.1006/jcat.2001.3316.

OVENSTONE, J.; YANAGISAWA, K. **Effect of Hydrothermal Treatment of Amorphous Titania on the Phase Change from Anatase to Rutile during Calcination.** Chem. Mater. 1999, 11, 2770-2774.

PERIYAT, P. *et al.* **Rapid microwave synthesis of mesoporous TiO₂ for electrochromic displays.** J. Mater.Chem. 20, p. 3650-3655, 2010.

SADEGH, H. *et al.* **The role of nanomaterials as effective adsorbents and their applications in wastewater treatment.** Journal Of Nanostructure In Chemistry, v. 7, n. 1, p. 1-14, 2017.

SCAPELI, F. *et al.* **Mesoporous TiO₂ Thin Films: State of the Art.** Titanium Dioxide - Material for a Sustainable Environment, 2018. DOI: 10.5772/intechopen.74244.

SHARMA, R. **Sol-gel-mediated synthesis of TiO₂ nanocrystals: Structural, optical, and electrochemical Properties.** The American Ceramic Society, 2019. DOI: <https://doi-org.ez49.periodicos.capes.gov.br/10.1111/ijac.13439>

SEEBAUER, E. G.; KRATZER, M. C. **Charged Semiconductor Defects: Structure, Thermodynamics and Diffusion.** Springer-Verlag London, 2009. 298 ISBN 978-1- 84882-059-3.

SOMPALLI, N. K. DEIVASIGAMANI, P. **Structurally designed porous polymer monoliths as probe-anchoring templates as benign and fast responsive solid-state optical sensors for the sensing and recovery of copper ions.** Nanotecnologia, 2020. DOI 10.1088/1361-6528/ab9e2a.

SPURR, R. A.; MYERS, H. **Quantitative Analysis of Anatase-Rutile Mixtures with an X-Ray Diffractometer.** Analytical Chemistry, v. 29, n. 5, p. 760-762, 1957/05/01 1957. ISSN 0003-2700.

SUN, Q. *et al.* **Nano-TiO₂ immobilized on diatomite: characterization and photocatalytic reactivity for Cu²⁺ removal from aqueous solution.** *Procedia Engineering* 102 (2015) 1935–1943.

TAVARES, M. T. S. **Síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas de TiO₂ e aplicação de nanocompósito.** Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Dissertação de mestrado. Natal, 2013.

T. Kasuga, *et al.* **Adv. Mater.** 15 (1999) 1307.

RAMANA, D. K. V.; YU, J. S.; SESHIAH, K. **Silver nanoparticles deposited multiwalled carbon nanotubes for removal of Cu (II) and Cd (II) from water: Surface, kinetic, equilibrium, and thermal adsorption properties.** *Chemical Engineering Journal*, v. 223, p. 806-815, 2013

VILA, C. **Síntese e Caracterização de TiO₂ e Nb₂O₅ a partir de Decomposição de Peróxidos.** Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2006.

VICTORAVA, L. F.; FEOKTISTOVA, Y. C. **El metabolismo del cobre. Sus consecuencias para la salud humana.** *Medisur* vol.16 no.4 Cienfuegos jul.-ago. 2018.

WANG, W. *et al.* **J. Phys.** Chem. B 2004, 108, 39, 14789–14792.

ZHANG, H.; BANFIELD, J. **Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: insights from TiO₂.** *Physics and Chemical B*, v. 104, p. 3481-3487, 2000.

ZHANG, Q.; GAO, L.; GUO, J. **Effects of calcination on the photocatalytic properties of nanosized TiO₂ powders prepared by TiCl₄ hydrolysis.** Applied Catalysis B: Environmental 26 (2000) 207–215.

ZHANG, Y. X. *et al.* **Hydrothermal synthesis and photoluminescence of TiO₂ nanowires.** Chemical Physics Letters, 365 (3-4), 300–304. doi: 10.1016 / s0009-2614 (02) 01499-9.

ZAHIR, F. *et al.* **Low dose mercury toxicity and human health.** Environ. Toxicol Pharmacol, 2005, 20 (2): 351 - 360.