



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul

Instituto de Química
Programa de Pós Graduação em Química – Mestrado e Doutorado



**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE
FOTOCATALÍTICA DE TiO₂ E TiO₂/Fe COM SUA APLICAÇÃO NA
PREPARAÇÃO DE COMPÓSITOS CONTRUÍDOS A PARTIR DE
LÁTEX E PVDF**

Aline Sousa Herrero

Orientador: Prof^a Dr. Lincoln Carlos Silva de Oliveira

Campo Grande 24 de fevereiro de 2017



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul

Instituto de Química
Programa de Pós Graduação em Química – Mestrado e Doutorado



**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE
FOTOCATALÍTICA DE TiO₂ E TiO₂/Fe COM SUA APLICAÇÃO NA
PREPARAÇÃO DE COMPÓSITOS CONTRUÍDOS A PARTIR DE
LÁTEX E PVDF**

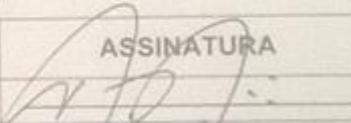
Aline Sousa Herrero

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química –Nível de Mestrado - da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul para a obtenção do título de Mestre em Química (área de concentração : química).

Orientador: Prof^a Dr. Lincoln Carlos Silva de Oliveira

Campo Grande 24 de fevereiro de 2017

FOLHA DE APROVAÇÃO

	Serviço Público Federal Ministério da Educação Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul	
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA – NÍVEL DE MESTRADO E DOUTORADO		
TERMO DE DEFESA		
(X) – Dissertação () – Tese () – Qualificação		
ALUNO Aline Sousa Herrero		
TÍTULO DO TRABALHO OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS DE LÁTEX E PVDF		
<p>Defesa de Dissertação de Mestrado submetida à Comissão Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Química – Nível de Mestrado e Doutorado (Resolução nº 11/2017) da Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, como parte dos requisitos necessários para titulação no curso.</p>		
COMISSÃO EXAMINADORA		
NOME	INSTITUIÇÃO DE ENSINO	ASSINATURA
Lincoln Carlos Silva de Oliveira	UFMS	
Rodrigo Pereira Cavalcante	PNPD/UFMS	
Gleison Antonio Casagrande	UFMS	
Campo Grande, 24 de fevereiro de 2017.		
<p>Unidade XI – Curso de Química - CCET Cidade Universitária, s/n - Caixa Postal 549 - Fone: 067xx 3345-7009 - Fax 067xx 3345-3552 79070-900 - Campo Grande (MS) http://www.ufms.br - http://www.pqquimica.dqf.ufms.br e-mail: pqquimica.propp@ufms.br</p>		

DEDICATÓRIA

Dedico a aqueles que junto a mim trabalharam com muita fé e aos meus familiares pelo apoio; em especial aos meus pais José Herrero e Maria Domingas, meus irmãos Tiago e Angelo Herrero, e meu namorado Danilo Tófoli.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida, pelos dons que me ofereceu e as pessoas que colocou em meu caminho.

A minha família (pai, mãe, irmãos) pelo suporte em todos os sentidos durante os dois anos e principalmente durante a escrita.

Ao meu namorado Danilo Tófoli pela atenção e dedicação dada com muito carinho em todo o período, pela inestimável ajuda em experimentos e por ficar até tarde me esperando no laboratório em vários dias.

Aos meus amigos por embelezar com alegria e cor meus dias e por me indicar saída em muitas tristezas: Adriana Corvalan, Renata Kuninari e Nathalie Rossini.

Aos amigos do LP3 por todos momentos agradáveis e atenção: Érico, Deyse, Aykell, Marcus Vinícius, Jusinei, Marcelo Misutsu, Gláucia (e também pela realização das medidas em Araraquara), Émerson, Liu e especialmente as lincats: Gemima, Eiva, Joice e Silvanice, e também Geovanna (Geo) que com um coração gigante me acolhem sempre de braços abertos.

Aos colegas do LP6 que disponibilizaram espaço, recursos físicos, atenção, paciência e ensinamentos de coração aberto: Paula Bezerra, Lucas Melo, Débora Antônio, Daniel Haranaka (Dani), Ana Panda e Rodrigo Cavalcante, além da Silvana e Juliana Jorge. E ao Fabinho do LP5 por ajudar sempre.

Devo um agradecimento especial ao colega André Carneiro da UNESP de Araraquara que juntamente ao prof. Dr. Massao Ionashiro se dispuseram a realizar XRD dos catalisadores. Também devo agradecer ao aluno Rafael Ciola da UNESP de Araraquara que possibilitou a realização de análises de BET. Ao Anderson da FAMED pela disponibilidade com o sistema de digestão.

As meninas Camis (Camila), Isadora, Juliana, Pam (Pâmela) e em especial a Lets (Letícia) que me ajudou muito na fase final do mestrado, agradecimento a todas por tornar mais feliz e leve todo o período de mestrado e o término dele.

Aos colegas do LNNA, INFI, pela ajuda ao disponibilizar tempo, conhecimento e recursos físicos: Adailton, Luiz Afonso e Luiz Praça.

Ao prof. Dr. João pelos recursos físicos e parceria, ao prof. Dr. Marco Antônio pela análise de potencial zeta, SAXS e XRD, ao prof. Dr. Heberton Wender pelos ensinamentos valiosíssimos pelo tempo e material de trabalho, prof. Dr. Gleison Casagrande pela atenção, disposição e medidas, ao prof. Dr. Sérgio por disponibilizar seu laboratório, ao prof. Dr. Felipe pelas análises de ICP dos catalisadores em Araraquara e prof. Dr. Vitor do FAMED pela digestão dos pós em seu equipamento. Meu agradecimento a todos por disponibilizar tempo e atenção ao meu projeto.

Aos funcionários do Instituto que me ajudaram no decorrer desses anos: Ademar, Celestino, Nico, Leopoldo e Jair.

Ao meu orientador prof. Dr. Lincoln por me encorajar e fazer possível a execução deste trabalho e me ensinar tanto sobre a área de materiais.

Aos órgãos de fomento: CNPq, Capes e Fundect pelo apoio financeiro ao projeto.

EPÍGRAFE

*“Comece onde você está. Use o que você tem.
Faça o que puder”. (Arthur Ashe)*

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	23
2. OBJETIVOS.....	25
2.1.OBJETIVOS GERAIS.....	25
2.2.OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	25
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	25
3.1.CONTAMINAÇÃO DOS CORPOS AQUÁTICOS.....	26
3.2.CONTAMINAÇÃO DE ÁGUA POR CORANTES.....	27
3.3.PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	28
3.4.CATÁLISE HETEROGÊNEA E TiO ₂	27
3.5.MÉTODO SOL GEL.....	33
3.6.SUPORTES POLIMÉRICOS.....	34
3.6.1. PVDF.....	34
3.6.2. Borracha Natural.....	35
3.7.DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	36
3.8.REFINAMENTO RIETVELD.....	38
3.9.ANÁLISE DE ÁREA SUPERFICIAL – MÉTODO DE BET.....	38
3.10. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (SEM).....	40
3.11. ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (EDS).....	41
3.12. POTENCIAL ZETA.....	42
3.13. ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA (UV-Vis DRS).....	42
3.14. TERMOGRAVIMETRIA (TG).....	43
3.15. CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).....	44
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
4.1.SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E FOTOCATÁLISE	45
4.1.1. Síntese dos catalisadores.....	45
4.1.1.1.Materiais e reagentes.....	45
4.1.1.2.Método de síntese.....	45
4.1.2. Caracterização dos catalisadores.....	48
4.1.2.1 Difração de raios x (XRD)	48
4.1.2.2 Refinamento Rietveld.....	49

4.1.2.3	Análise de área superficial – método de BET.....	49
4.1.2.4	Microscopia eletrônica de varredura (SEM) e Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS).....	49
4.1.2.5	Análise de potencial Zeta.....	50
4.1.2.6	Reflectância difusa em UV-Vis.....	50
4.1.2.7	Termogravimetria-Termogravimetria Derivada (TG-DTG).....	50
4.1.2.8	Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	50
4.1.3.	Testes fotocatalíticos.....	51
4.1.3.1.	Fotocatálise em lâmpada de emissão UV.....	51
4.1.3.1.1.	Materiais.....	51
4.1.3.1.2.	Método.....	51
4.1.3.1.3.	Espectrofotometria em ultravioleta visível.....	52
4.1.3.1.4.	Análise total de carbono (TOC)	52
4.1.3.2.	Fotocatálise em simulador solar.....	53
4.1.3.2.1.	Materiais.....	53
4.1.3.2.2.	Método.....	53
4.1.3.2.3.	Espectrofotometria de absorção em ultravioleta visível.....	54
4.2.	OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS DE NR E PVDF.....	55
4.2.1.	Recristalização de β-PVDF	55
4.2.1.1.	Método de síntese de β -PVDF.....	55
4.2.2.	Obtenção de membrana de borracha natural.....	55
4.2.2.1.	Método de obtenção.....	55
4.2.3.	Metodologia de obtenção e caracterização dos compósitos TiO₂/NR, Fe/TiO₂/NR, TiO₂/PVDF, Fe/TiO₂/PVDF.....	56
4.2.3.1.	Síntese dos compósitos TiO ₂ /NR e Fe/TiO ₂ /NR.....	56
4.2.3.1.1.	Método de obtenção.....	56
4.2.3.2.	Síntese dos compósitos TiO ₂ /PVDF e Fe/TiO ₂ /PVDF.....	57
4.2.3.2.1.	Método de obtenção.....	57
4.2.4.	Caracterização dos compósitos.....	58
4.2.4.1.	Termogravimetria-Termogravimetria Derivada.....	58
4.2.4.2.	Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	58

4.2.4.3. Microscopia eletrônica de varredura (SEM).....	59
4.2.5. Testes de adsorção de membranas e compósitos.....	59
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	60
5.1. SÍNTESE DOS CATALISADORES.....	60
5.2. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	61
5.2.1. XRD e refinamento Rietveld.....	61
5.2.2. Análise superficial por método de BET.....	65
5.2.3. Microscopia eletrônica de varredura (SEM) e EDS.....	66
5.2.4. Potencial Zeta.....	69
5.2.5. Espectroscopia de Reflectância Difusa em UV-Vis.....	70
5.2.6. Análises térmicas (TG-DTG e DSC).....	72
5.3. INVESTIGAÇÃO DA EFICIÊNCIA FOTOCATALÍTICA DE Fe/TiO ₂ 5% e TiO ₂	76
5.3.1. Fotocatálise com lâmpada UV – ABC.....	78
5.3.1.1. Análise de mineralização.....	84
5.3.2. Fotocatálise em simulador solar sem filtro.....	85
5.4. SÍNTESE E OBTENÇÃO DAS MEMBRANAS.....	89
5.5. CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS.....	90
5.5.1. Microscopia eletrônica de varredura (SEM)	90
5.5.2. Análises Térmicas.....	91
5.6. SÍNTESE E OBTENÇÃO DOS COMPÓSITOS.....	94
5.6.1. Obtenção dos compósitos de TiO ₂ /NR e Fe/TiO ₂ /NR.....	94
5.6.2. Síntese dos compósitos de TiO ₂ /PVDF e Fe/TiO ₂ /PVDF.....	94
5.7. CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS.....	95
5.7.1. Microscopia eletrônica de varredura (SEM)	95
5.7.2. Análises térmicas.....	101
5.8. TESTES DE ADSORÇÃO PARA FOTOCATÁLISE.....	104
6. CONCLUSÕES.....	105
7. PERSPECTIVAS FUTURAS.....	106
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	107

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura do azul de metileno (AM).....	27
Figura 2: Formas alotrópicas de TiO ₂	30
Figura 3: Formação de substâncias oxidantes na superfície de TiO ₂ após excitação com luz para degradação de corantes.	31
Figura 4: Frequência de publicações de trabalhos com photocatalysis e TiO ₂ como palavras-chave.	32
Figura 5: Estrutura química do PVDF.....	35
Figura 6: Estrutura do poli cis-1,4-isopreno (borracha natural).	36
Figura 7: Esquema representativo da análise de XRD de sólidos.....	37
Figura 8: Curvas do tipo I, II, III, IV, V e VI de adsorção e dessorção.	39
Figura 9: Esquema de eestruturas básicas de um microscópio eletrônico de varredura.	41
Figura 10: Reações iniciais para síntese com o método sol-gel.....	46
Figura 11: Vias de síntese de óxido pelo método sol-gel. Em A é apresentada a versão resumida do processo de síntese do TiO ₂ ; em B observa-se a versão resumida do processo de síntese do Fe/TiO ₂ 5%.	47
Figura 12: (A) Sol-gel de Fe/TiO ₂ 5%; (B) catalisador Fe/TiO ₂ após secagem a 100°C.	47
Figura 13: Em (A) TiO ₂ calcinado e macerado.Em (B) Fe/TiO ₂ 5%calcinado e macerado.	48
Figura 14: Espectro de emissão da lâmpada de Xenônio 150 W do simulador solar sem filtro.....	53
Figura 15: Simulador solar com solução de azul de metileno.	54
Figura 16: (A) alíquota de látex; (B) membrana de borracha natural.	56
Figura 17: obtenção Fe/TiO ₂ /NR.	57
Figura 18: Obtenção TiO ₂ /NR.	57

Figura 19: Compósito Fe/TiO ₂ /NR.....	57
Figura 20: Síntese de TiO ₂ /PVDF.	58
Figura 21: Síntese de Fe/TiO ₂ /PVDF.	58
Figura 22: XRD com radiação de K α Cu de TiO ₂ e Fe/TiO ₂ 5% (m/m).....	62
Figura 23: XRD de Fe ₂ O ₃ com radiação K α Cu.....	62
Figura 24: Difratoograma de raios X refinados pelo método de Rietveld para a amostra de TiO ₂ puro.	64
Figura 25: Difratoograma de raios X refinados pelo método de Rietveld para a amostra de Fe/TiO ₂ 5% (m/m).	64
Figura 26: Isotermas de adsorção e dessorção de Fe/TiO ₂ 5% e TiO ₂ . Em (A) temos a isoterma de Fe/TiO ₂ 5% e em (B) de TiO ₂	66
Figura 27: Imagens de SEM de TiO ₂ . (A) ampliação de 50000x; (B) ampliação de 100000x.	67
Figura 28: Imagens de SEM de Fe/TiO ₂ 5% (m/m). (A) ampliação de 50000x. (B) ampliação de 100000x.	67
Figura 29: Potencial zeta de TiO ₂	69
Figura 30: Potencial zeta de Fe/TiO ₂ 5%.....	70
Figura 31: Em (A) a reflectância de TiO ₂ . X comprimento de onda; em (B) o gráfico de energia x absorvância de TiO ₂	71
Figura 32: Em (A) a reflectância de TiO ₂ . X comprimento de onda; em (B) o gráfico de energia x absorvância de Fe/TiO ₂ 5%.....	71
Figura 33: (A) Reflectância em função do comprimento de onda para Fe ₂ O ₃ ; (B) Absorvância em função de energia para Fe ₂ O ₃ ;.....	72
Figura 34: Em (A) TG de TiO ₂ . Em (B) TG de Fe/TiO ₂ 5%.....	74
Figura 35: Curva termogravimétrica de TiO ₂ a 20 °C min ⁻¹ em atm de N ₂	74
Figura 36: Curva termogravimétrica de Fe/TiO ₂ 5% a 20 °C min ⁻¹ em atm de N ₂	75
Figura 37: Análise de DSC de TiO ₂ a 20 °C min ⁻¹ em atmosfera de N ₂	76

Figura 38: Análise de DSC de Fe/TiO ₂ 5% a 20 °C min ⁻¹ em atmosfera de N ₂	76
Figura 39: Espectro de absorção de AM em fotolizado em pH 7.	77
Figura 40: Curva de calibração (A) para solução de AM em cubeta de 1 mm; em (B) para solução de AM em cubeta de 1 cm.	78
Figura 41: Curvas de degradação por meio de fotólise do AM em função do pH em [AM] = 10 mg L ⁻¹	79
Figura 42: Adsorção de AM em 0,5 g L ⁻¹	80
Figura 43: Estudo de concentração de catalisadores em 50 mg L ⁻¹ de AM em pH ácido.	80
Figura 44: Testes fotocatalíticos dos semicondutores TiO ₂ e Fe/TiO ₂ 5% em lâmpada de vapor de mercúrio, 50 mg L ⁻¹ de AM, 0,4 g L ⁻¹ de catalisador e pH 7.	81
Figura 45: Em (A) Fotólise de AM em pH 7; em (B) fotocátalise de AM em 0,4 g L ⁻¹ em pH 7.	82
Figura 46: Gráficos de cinética de pseudo primeira ordem sob radiação UV. Em (A) a fotólise; (B) catálise por TiO ₂ ; (C) catálise por Fe/TiO ₂ 5%.	83
Figura 47: Mineralização de AM frente aos catalisadores: 50 mg L ⁻¹ , 0,4 g L ⁻¹ e pH 7.	84
Figura 48: Degradação de AM por catalisadores em concentração de AM de 50 mg L ⁻¹ , 0,4 g L ⁻¹ de catalisador e pH 7 utilizando o simulador solar.	85
Figura 49: Gráficos de cinética de pseudo primeira ordem sob radiação solar simulada por remoção de AM. Em (A) a fotólise; (B) fotocátalise por TiO ₂ ; (C) fotocátalise por Fe/TiO ₂ 5% (m/m).	86
Figura 50: Estudo de concentração de AM em experimentos fotocatalíticos utilizando simulador solar com 0,4 g L ⁻¹ de catalisador e pH 7,0. Em (A) fotocátalise e fotólise em [AM] = 10 mg L ⁻¹ ; em (B) [AM] = 20 mg L ⁻¹ ; em (C) [AM] = 30 mg L ⁻¹ ; em (D) [AM] = 40 mg L ⁻¹ e em (E) [AM] = [AM] = 50 mg L ⁻¹	88
Figura 51: Recristalização de β-PVDF.	89
Figura 52: Membrana de PVDF.	89

Figura 53: Imagens de SEM de NR. Em (A) ampliação de 10000 vezes; (B) ampliação de 200 vezes.....	90
Figura 54: Imagens de SEM de PVDF. (A) Ampliação de 2500 vezes; (B) ampliação de 200 vezes; (C) e (D) ampliação de 10000 vezes.....	91
Figura 55: Degradação térmica de NR em 5 °C min ⁻¹ , 10 °C min ⁻¹ , 15 °C min ⁻¹ , 20 °C min ⁻¹	92
Figura 56: TG-DTG de NR a 20 °C min ⁻¹	92
Figura 57: DSC de NR a 5° C min ⁻¹	92
Figura 58: DSC de PVDF a 5°C min ⁻¹	93
Figura 59: DSC de PVDF a 2°C min ⁻¹	93
Figura 60: DSC de PVDF a 1 °C min ⁻¹	93
Figura 61: Corte da seção transversal do compósito de TiO ₂ /NR.....	95
Figura 62: Imagens de SEM de TiO ₂ /NR. Em (A) ampliação de 200 vezes; em (B) ampliação de 10000 vezes; em (C) e (D) ampliação de 2500 vezes.	96
Figura 63: Seção transversal do compósito Fe/TiO ₂ /NR.....	97
Figura 64: Imagens de SEM de Fe/TiO ₂ /NR. Em (A) ampliação de 200 vezes; em (B) ampliação de 2500 vezes; em (C) ampliação de 10000 vezes.	97
Figura 65: Imagens de SEM para TiO ₂ /PVDF. Em (A) ampliação de 200 vezes; em (B) ampliação de 2500 vezes; (C) ampliação de 10000 vezes.	99
Figura 66: Corte da seção transversal do compósito TiO ₂ /PVDF.	99
Figura 67: Imagens de SEM de Fe/TiO ₂ /PVDF. Em (A) ampliação de 200 vezes; em (B) ampliação de 2500 vezes; em (C) ampliação de 10000 vezes.....	100
Figura 68: Corte da seção transversal do compósito TiO ₂ /PVDF.	101
Figura 69: TG de TiO ₂ /NR em N ₂ , razões de aquecimento: 5, 10, 15 e 20 °C min ⁻¹	102
Figura 70: TG-DTG de TiO ₂ /NR em atmosfera de N ₂ e 20 °C min ⁻¹	102
Figura 71: DSC de TiO ₂ /NR em atmosfera de N ₂ a 5 °C min ⁻¹	102

Figura 72: TG de Fe/TiO ₂ /NR em N ₂ e razões de aquecimento: 5, 10, 15, 20 °C min ⁻¹	103
Figura 73: DSC de Fe/TiO ₂ /NR em N ₂ em razão de aquecimento de 5 °C min ⁻¹	103
Figura 74: TG-DTG de Fe/TiO ₂ /NR em atmosfera de N ₂ e 20 °C min ⁻¹	103
Figura 75: DSC de TiO ₂ /PVDF em atmosfera de N ₂ a 5 °C min ⁻¹	104
Figura 76: DSC de Fe/TiO ₂ /PVDF em atmosfera de N ₂ a 5 °C min ⁻¹	104
Figura 77: Adsorção de NR e TiO ₂ /NR em concentração de 50 mg L ⁻¹ de AM.	104

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1.....	48
TABELA 2.....	60
TABELA 3.....	63
TABELA 4.....	65
TABELA 5.....	66
TABELA 6.....	68
TABELA 7.....	69
TABELA 8.....	83
TABELA 9.....	84
TABELA 10.....	87

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AM	Azul de metileno
BET	Cálculo de área superficial de BRUNAUER, EMMETT & TELLER
DMF	Dimetilformamida
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva de Raios X
DRS UV-Vis	Espectroscopia de Reflectância Difusa em Ultravioleta Visível
ETAs	Estação de tratamento de água
ETAs	Estações de tratamento de água
ETEs	Estações de tratamento de esgoto
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformadas de Fourier
CuK α	Radiação alfa da camada K do átomo de cobre
LNLS	Laboratório Nacional Luz Síncroton
NR	Borracha natural
POA	Processos oxidativos avançados
PVDF	Poli(fluoreto de vinilideno)
SEM	Microscopia eletrônica de varredura
<i>T_g</i>	Transição vítrea
TGA	Análise termogravimétrica
TG-DTG	Termogravimetria – Termogravimetria Derivada
TOC	Análise de carbono orgânico total
UV -ABC	Ultravioleta ABC
UV-Vis	Radiação Ultravioleta visível
W	Watts
XRD	Difração de raios X
α	Alfa

β	Beta
θ	Teta
λ	Lâmbda (comprimento de onda).

RESUMO

O propósito de reestabelecer condições favoráveis de qualidade do ar e de ambientes aquáticos, gera na comunidade científica esforços para produzir materiais que purifiquem esses meios sem gerar subprodutos tóxicos. Sabe-se que reações de degradação de corantes e partículas orgânicas são processos que ocorrem naturalmente, porém com baixa cinética e grande geração de produtos intermediários possivelmente tóxicos. Como estratégia de aumentar a velocidade desses processos, surgem os catalisadores heterogêneos, que realizam POAs. Dentre estes o TiO_2 vem sendo modificado e estudado para ampliar sua atividade, como por exemplo com o Fe^{3+} , uma vez que este não apresenta toxicidade e aumenta a absorção de energia visível em reações de oxidação. Visando aumentar a aplicabilidade desse semicondutor, matrizes poliméricas de NR e PVDF vêm sendo aplicadas como suporte de caráter inerte e eletroativo, respectivamente. Para tanto neste trabalho objetivou-se: sintetizar, caracterizar e testar fotocataliticamente TiO_2 e Fe/TiO_2 5% (m/m) em fase anatase; produzir e caracterizar membranas de NR e PVDF e compósitos de TiO_2/NR , $\text{Fe/TiO}_2/\text{NR}$, TiO_2/PVDF , $\text{Fe/TiO}_2/\text{PVDF}$. Os resultados obtidos por XRD indicaram a fase anatase para ambos os pós, pelo refinamento de Rietveld foi constatada que a modificação com ferro aumentou a densidade do cristal e expandiu a cela unitária, o BET indicou que a área superficial do Fe/TiO_2 5% é maior que a do TiO_2 e que os dois pós apresentam microporos. As SEM confirmaram os dados do BET e indicaram que Fe/TiO_2 5% possui menor aglomeração de partículas. A EDS constatou os elementos Ti e Fe na composição do Fe/TiO_2 5% e Ti no TiO_2 . As DRS em UV-Vis revelaram as E_g dos pós em: 3,12 eV e 2,47 eV para TiO_2 e Fe/TiO_2 5% (m/m), que a diminuição da energia do pó modificado com ferro ocorreu pela inserção deste metal na sua composição e que as transições eletrônicas no catalisador modificado ocorrem no espectro de luz visível. O potencial Z indicou o ponto isoelétrico do Fe/TiO_2 5% em pH 9,18 e estabilidade eletrostática de ambos os pós do pH 3 ao 10. A TG-DTG indicou para os pós estabilidade térmica até 900 °C com perdas de massa de impurezas e ausência de transições energéticas no DSC; para as membranas e compósitos de NR foi verificada estabilidade até temperaturas de 360 °C que está relacionada com as reações de pirólise do polímero da NR, em DSC a presença da T_g da NR que indica a preservação da estrutura química após os processos físicos. O DSC da membrana e dos compósitos de PVDF informaram a temperatura de fusão do PVDF em todos esses materiais, demonstrando preservação da estrutura química destes. As fotocatalises sob luz UV indicaram maior degradação para TiO_2 , seguido pela fotólise e Fe/TiO_2 5% (m/m), porém a mineralização ocorreu com eficiência maior de Fe/TiO_2 5% (m/m), seguida de TiO_2 e fotólise. Quando testada a atividade catalítica sob radiação solar simulada TiO_2 continuou apresentando maior degradação, seguido pela atividade de Fe/TiO_2 5% e pela fotólise. Essas condições necessitaram avaliações complementares para indicar melhores parâmetros de trabalho para [AM] de 30 mg L⁻¹, pH 7 e 0,4 g L⁻¹ de catalisador. Realizou-se testes prévios sobre o tempo de adsorção de AM em NR e TiO_2/NR . Os objetivos de síntese foram alcançados, produzindo materiais ativos, no caso do Fe/TiO_2 5% (m/m) com maior potencial de mineralização de matéria orgânica. As membranas e compósitos apresentaram boas propriedades mecânicas e como perspectiva são necessários testes fotocatalíticos com os compósitos.

Palavras-chave: Compósitos; Catalisadores heterogêneos; Fe/TiO_2 ; TiO_2 .

ABSTRACT

The attempt to reestablish the quality of air and aquatic environments generates in the scientific population efforts to produce materials that purify these mediums without generating byproducts as much or more toxic. It is known that degradation reactions of dyes and organic particles are processes that occur naturally, but with low kinetics and generation of large amounts of intermediate products. As a strategy to increase the speed of these processes, heterogeneous catalysts arise, which perform AOPs. Among them, TiO_2 has been modified and studied to have its activity increased, for example with Fe^{3+} , because it exhibits atoxicity and increased absorption of visible energy in oxidation reactions. In order to increase the usability of this semiconductor, the polymer matrices NR and PVDF can be supports with inert and electroactive character, respectively. Therefore, the objective was to synthesize, characterize and test photocatalytically TiO_2 and 5% Fe/TiO_2 (w/w) in anatase phase; to produce and characterize NR and PVDF membranes and composites of TiO_2/NR , $\text{Fe}/\text{TiO}_2/\text{NR}$, TiO_2/PVDF , $\text{Fe}/\text{TiO}_2/\text{PVDF}$. The catalysts were synthesized by the sol-gel method, membranes and composites by the casting method, with differences in composite production by the addition of the catalyst to the polymers during stirring. The data provided by XRD indicated the anatase geometry for both powders, by Rietveld's refinement it was found that iron modification increased crystal density and expanded the unit cell, BET indicated that the surface area of Fe/TiO_2 5% (w/w) is higher than that of TiO_2 and that the two powders have micropores. The SEM's confirmed the BET data and indicated that 5% Fe/TiO_2 has lower particle agglomeration. EDS found Ti and Fe elements in the composition of 5% Fe/TiO_2 (w/w) and only Ti in TiO_2 . The UV-Vis DRs revealed the powders E_g in: 3.12 eV and 2.47 eV for TiO_2 and 5% Fe/TiO_2 (w/w), that the energy decreasing of the iron-modified powder occurred by the insertion of this metal in its composition and that the electronic transitions in the modified catalyst occur in the visible light spectrum. Potential Z indicated the isoelectric point of 5% Fe/TiO_2 (w/w) at pH 9.18 and electrostatic stability of both powders from pH 3 to 10. TG-DTG indicated thermal stability for the powders up to 900 °C with mass losses of impurities and absence of energetic transitions in DSC; For NR membranes and composites, stability was observed at temperatures up to 360 °C, which is related to the pyrolysis reactions of the NR polymer, in DSC the presence of Tg of NR indicates the preservation of the chemical structure after the physical processes. The DSC of the PVDF membrane and composite reported the melting temperature of PVDF in all these materials, demonstrating preservation of the chemical structure of them. The photocatalysis of the powders under UV light indicated higher degradation for TiO_2 , followed by photolysis and 5% Fe/TiO_2 (w/w), but the mineralization occurred with higher efficiency of 5% Fe/TiO_2 (w/w), followed by TiO_2 and photolysis. When tested the catalytic activity under simulated solar radiation TiO_2 continued to show higher degradation, followed by 5% Fe/TiO_2 (w/w) activity and photolysis. These conditions needed to be re-evaluated indicating better working parameters for [AM] of 30 mg L⁻¹, pH 7 and 0.4 g L⁻¹ of the catalyst. It were carried out previous tests on the adsorption time of AM in NR and TiO_2/NR , with better times of 120 and 90 minutes. The objectives of synthesis were achieved, producing active materials, in the case of 5% Fe/TiO_2 (w/w) with higher potential of organic matter mineralization. The membranes and composites presented good mechanical properties and, as a perspective, photocatalytic tests with the composites are required.

Keywords: Composites; Heterogen catalysts; Fe/TiO_2 ; TiO_2 .

1. INTRODUÇÃO

A emissão de resíduos e poluentes na atmosfera, porções terrestres e ambientes aquáticos devido a atividade industrial e comercial vêm trazendo alguns dos maiores desafios da atualidade: o desenvolvimento tecnológico humano sem a destruição do meio ambiente. Como é sabido, os corpos aquáticos vêm sofrendo grande prejuízo de sua salubridade necessitando de um tratamento mais eficiente nas Estações de Tratamento de Água (ETAs). Entre os métodos de tratamento desses poluentes em meio aquoso pode-se destacar os Processos Oxidativos Avançados (POAs), que são procedimentos que oxidam a matéria orgânica presente no ambiente aquático podendo levar a sua completa mineralização, ou seja, transformação dos produtos em CO₂ e H₂O e ânions inorgânicos, estes são considerados limpos e não seletivos, dessa maneira, pode-se oxidar diversas espécies de microrganismos e resíduos orgânicos em apenas uma etapa. (TEIXEIRA e JARDIM, 2004; KLAVANOTI, M. *et al*, 2005; LEGRINI, *et al*, 1993; SONNTAG, C.V., 2008).

Estes processos possuem a vantagem de não estar restritos apenas a possibilidade de aplicação em ambientes aquáticos, mas a processos no ar. Devido emissão de poluentes no ar, principalmente das cidades, o desenvolvimento de uma tecnologia voltada para a purificação de ambientes urbanos é de extrema importância pois consiste de uma cerâmica de fácil síntese. Em março de 2016, foi noticiado o emprego de uma tinta enriquecida com TiO₂ que causou a diminuição da poluição do túnel Umberto I, em Roma (<http://g1.globo.com/jornal-hoje/noticia/2016/03/tinta-que-absorve-poluicao-e-criada-por-cientistas-de-universidade-italiana.html>) Segundo a pesquisa que deu origem a aplicação dessa tinta, houve uma queda de 50 % dos níveis de contaminação do ar.

Neste contexto, alguns pesquisadores vêm trabalhando com o TiO₂ com e sem modificações por outros metais em seu interior como um catalisador heterogêneo para fotocatalise (CAVALHEIRO *et al*, 2008). A grande vantagem desse método é a possibilidade de reuso do catalisador, com baixa toxicidade e facilmente encontrado comercialmente, a grande dificuldade é gerar um método onde se possa conseguir reaproveitar após o processo, porque trata-se de um pó. Para diminuir essa dificuldade, a possibilidade de uso desse semicondutor como catalisador pode ser

ampliada quando este for impregnado em uma matriz polimérica. Em um trabalho recente foi usada a borracha natural como uma matriz inerte no intuito que venha colaborar com a sustentação desse pó em uma superfície de forma que não ele não seja perdido, tampouco exista algum prejuízo na sua capacidade fotocatalítica (STROPA, *et al.*; 2015).

Como visto, uma matriz polimérica acaba sendo uma oportunidade de melhoramento do processo em termos de desenvolvimento tecnológico, além da possibilidade de uso da borracha natural oriunda do látex de seringueira (*Hevea brasilienses*), existem outras possibilidades como o Poli(fluoreto de vinilideno) – PVDF que apresenta boa resistência mecânica e térmica, além de apresentar quatro fases: α , β , γ e δ ; a fase beta apresenta capacidade piezoelétricas (HARRISON e OUNAIES; 2001). A capacidade de gerar um potencial elétrico frente a um estímulo mecânico pode ser útil para ampliação da capacidade fotocatalítica do semicondutor, uma vez que o PVDF pode gerar um potencial elétrico para o TiO_2 excitando seus elétrons da camada de valência e aumentando o potencial de oxidação do semicondutor. Algumas metodologias vêm sendo desenvolvidas para a obtenção de diversas fases, a fase β , que é a de interesse, pois apresenta atividade piezoelétricas e ferroelétricas relacionada a sua histerese, vem sendo amplamente estudada e com possibilidades de formação desde a descarga elétrica como o tratamento térmico (COSTA, *et al.*; 2009).

Conforme as características do catalisador e das matrizes pode ser obtido um compósito que segundo SHACKELFORD (2011) é a combinação de dois materiais de grupos diferentes, cerâmicos, polímeros ou metais, que contribuem para a complementação de características ausentes isoladamente. Por exemplo: o TiO_2 é um cerâmico de alto potencial oxidativo, porém sem grande aplicabilidade e o uso das matrizes ampliam sua usabilidade, adicionando elasticidade, quando utilizado a borracha natural, com objetivo de aplicação em superfícies sinuosas ou meios com movimentação; ou apostando na piezoeletricidade, quando empregado PVDF, que pode gerar uma diferença de potencial quando este for estimulado mecanicamente, podendo ocasionar na diminuição da demanda de energia para os processos oxidativos.

Visto todas essas possibilidades pode-se comparar a influência da matriz polimérica em um compósito com um sistema fotocatalisador limpo conforme o proposto.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVOS GERAIS

Sintetizar e caracterizar catalisadores de TiO₂ puro e modificado com 5% de ferro não suportados e suportados em borracha natural e PVDF para aplicação em fotocatalise ambiental.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Sintetizar; caracterizar por: XRD, refinamento Rietveld, BET, SEM, EDS, potencial zeta, DRS em janela UV-Vis 200nm a 900nm), TG e DSC; e verificar a eficiência fotocatalítica de TiO₂ puro e com adição de 5% (m/m);

Obter e caracterizar membranas de PVDF e borracha natural por microscopia eletrônica de varredura, termogravimetria-termogravimetria derivada e calorimetria exploratória diferencial;

Obter e caracterizar os compósitos de PVDF e borracha natural impregnados com TiO₂ e TiO₂ modificado com ferro a 5% (m/m) por microscopia eletrônica de varredura, termogravimetria-termogravimetria derivada e calorimetria exploratória diferencial.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. CONTAMINAÇÃO DOS CORPOS AQUÁTICOS

A água é um composto com uma das maiores participações no nosso cotidiano, tais como com limpeza, cozimento e outras tarefas domésticas, além da grande importância da manutenção de condições adequadas a vida, desde estabelecer padrão de umidade do ar, hidratação de tecidos e participação em rotas metabólicas. Para consumo o ideal é o consumo de água doce, que é definida como aquela que contenha menos de 1000 mg de sólidos dissolvidos (<https://water.usgs.gov/edu/water-cyclefreshstorage.html>), em ausência de espumas, óleos, odor, com DBO de 3 mg L⁻¹ a 20 °C (solubilidade de O₂ a 20 °C após 5 dias), oxigênio dissolvido (OD) superior a 6 mg/L, turbidez de até 40 unidades nefelométrica de turbidez (UNT) e pH entre: 6,0 a 9,0 (CONAMA, resolução 357, de 17 de março de 2005).

Em contrapartida a disponibilidade de água potável e doce vem diminuindo ao longo dos anos com o aumento populacional e de ações antropogênicas, estima-se que apenas 1 % da água disponível no planeta é potável e de fácil acesso (CAVALCANTE, 2016). Segundo a ONU, em 2030 o planeta irá um déficit de 40% no abastecimento no planeta, prejudicando a população de regiões mais carentes (<https://nacoesunidas.org/demanda-por-agua-disparara-55-entre-a-populacao-mundial-em-2050-alerta-fao/>). Como exemplo, no ano de 2014 houve uma crise de abastecimento no Sudeste do Brasil acometendo de seca a principal cidade do país (<http://epoca.globo.com/colunas-e-blogs/blog-do-planeta/noticia/2014/06/crise-da-agua-em-sao-paulo-quanto-falta-para-bo-desastreb.html>).

Como estratégia, vem sendo ponderadas ações de extração de recursos hídricos por meios pouco inexplorados, como a captação de água das chuvas (MACHIONE e LOPES, 2015) que dependendo da região onde coleta-se pode enfrentar dois problemas: (1) pouca precipitação e conseqüentemente baixa relação benefício/custo; (2) contaminação por agentes voláteis.

Com a baixa disponibilidade de recursos hídricos, quando observada a porcentagem de água doce disponível no planeta e tratada e o aumento da população mundial sofrendo déficits de abastecimento, há a cada vez mais a necessidade de serem desenvolvidas alternativas de tratamento de água. Os tratamentos

convencionais consistem em algumas etapas principais: a pré-cloração para oxidação de material orgânico e oxidação de metais, pré-alcalização, coagulação, floculação, decantação, filtração, correção do pH, desinfecção com Cl₂, hipoclorito de sódio, ozônio ou radiação ultravioleta, sendo que a maioria dos processos de desinfecção consiste em cloração com hipoclorito de sódio que não proporciona completa oxidação das substâncias orgânicas (SABESP, disponível em: <http://site.sabesp.com.br/site/inter na/Default.aspx?secaold=47>)

As estações de tratamento de água convencionais, como visto anteriormente, focam em procedimentos que visam eliminar materiais de maior expressão, mantendo alguns tóxicos recalcitrantes e permitindo como exemplo a concentração de compostos com índice de absorção acima do padrão para água, a esses contaminantes, nomeia-se corantes.

3.2. CONTAMINAÇÃO DE ÁGUA POR CORANTES

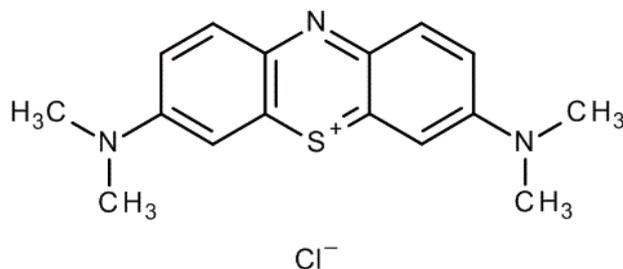
Os corantes são substâncias com grupos cromóforos de grande absorvidade molar, esses são usados para colorir artificialmente diversos materiais, desde alimentos, roupas a ferramentas de serviço.

Devido a ampla utilização desses compostos, a indústria têxtil, principalmente, vem dispondo do seu uso e descartando em ambiente aquático comprometendo por toxicidade e/ou alterações físico-químicas a qualidade da água. O grande problema desses corantes é o caráter persistente após etapas de tratamento. Quando presentes em meio aquoso, os corantes alteram a absorção de energia luminosa, gerando alterações nos processos fotoquímicos da vida aquática (ARDEJANI, *et al* 2008) além de serem gerados subprodutos (intermediários de degradação) por vezes mais tóxicos que o próprio corante (CHAUDHURI, 2016).

Um dos corantes que mais se destacam na classe dos corantes reativos, é o azul de metileno, usado no tingimento de algodão e lã (HONORATO, *et al.* 2015). A estrutura química do azul de metileno (Figura 1) é composta por grupos N=N ligado a anel aromático, devido a esse caráter polar sua miscibilidade em ambientes aquáticos é preponderante. Ainda segundo HONORATO *et al.* (2015) esse corante possui

caráter tóxico a biota de rios e corpos d'água, fundamentando a necessidade de limpeza e tratamento de descartes de indústrias com uso da substância.

Figura 1: Estrutura do azul de metileno (AM).



Como método de purificação podem ser usados Processos Oxidativos Avançados (POAs), que oxidam tais compostos (TEIXEIRA & JARDIM, 2005; OLLER, 2010).

3.3. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os POAs são processos de oxidação que visam a oxidação não seletiva de compostos orgânicos e inorgânicos. Estes processos estão baseados na formação de radicais HO[•] que possuem um potencial de redução de +2,80 V, com menor potencial de redução apenas que o fluor (MORAVIA, 2010). Outra substância com caráter oxidativo, mas de menor intensidade são os radicais O₂^{•-} que possuem potencial de redução de 0,89 V (MORAVIA, 2010). Como resultados das reações de oxidação de substâncias orgânicas podem chegar a formação de CO₂, água e ânion inorgânicos.

Esses POAs podem ocorrer em sistemas homogêneos, que ocorrem com ou sem energia excitante em uma única fase, como por exemplo as reações de fenton, foto-fenton, H₂O₂/UV, assim como os sistemas heterogêneos que apresentam mais de uma fase, com a presença do ozônio ou de catalisadores heterogêneos, que são semicondutores sólidos que utilizam radiação eletromagnética ou aplicação de potencial elétrico para gerar as reações de oxidação.

3.4. CATÁLISE HETEROGÊNEA E TiO₂

A catálise heterogênea ocorre pela utilização de um sólido insolúvel com características de um semicondutor. As propriedades de condução de material são dadas pela capacidade de os elétrons irem da banda de valência (BV) à banda de

condução (BC), sendo estas de menor energia (HOMO) e de maior energia (LUMO), respectivamente. A quantidade de energia necessária para a excitação de elétrons entre essas duas bandas energéticas é conhecida como energia proibida, ou energia de *band gap* (E_g).

Materiais condutores possuem a E_g muito baixa, com as energias de BV e de BC muito próximas permitindo trânsito livre para os elétrons nas duas bandas, como os metais; em contrapartida materiais isolantes, como o diamante de $E_g = 7$ eV (BEZERRA; 2016), possuem grandes E_g , assim, os elétrons são incapazes de obter energia suficiente para a atingir a BC. Materiais semicondutores possuem E_g baixas, com energia inferior a dos isolantes, estes necessitam de uma fonte externa energética para que os elétrons saiam da BV e atinjam a BC (SHRIVER & ATKINS, 2008).

Em semicondutores, as transições energéticas entre as duas bandas (BV-BC) têm como fundamentação o efeito fotoelétrico, onde uma energia quantizada mínima é necessária para atingir uma função trabalho que desloque o elétron de um estado de energia a outro, ou a retirada deste da estrutura do material (ionização). A energia de um fóton pode exceder a função trabalho, o que implicará na cinética da transição eletrônica. A energia é dependente da frequência da radiação seguindo a Equação 1:

$$h\nu = \varphi + \frac{1}{2} m_e v^2 \quad (1)$$

Onde h é a contante de Plank;

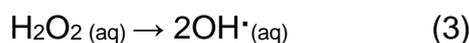
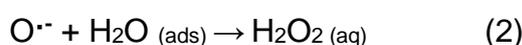
ν é a frequência da radiação;

φ é a função trabalho;

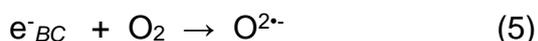
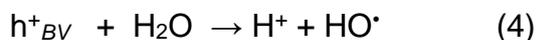
m_e é a massa do elétron;

v é a velocidade.

Ao ocorrer a excitação, a transição BV-BC gera uma lacuna energética (h^+_{BV}), dessa decorre a oxidação, produzindo, ao reagir com água ou íons hidroxila, radicais hidroxila. Dos elétrons presentes na BC ocorre a redução de O_2 resultando na geração de radicais $O_2^{\cdot-}$ que podem oxidar compostos orgânicos ou reagir com H_2O gerando radicais OH^{\cdot} (Eq 2 e Eq 3).



Em semicondutores, este é um fenômeno de superfície, que é onde a incidência de energia luminosa excitará os elétrons da BV a BC, gerando o par elétron/lacuna gerando reações de oxidação e conseqüentemente os radicais HO[•] e O^{2•-} (Eq.4 e 5).

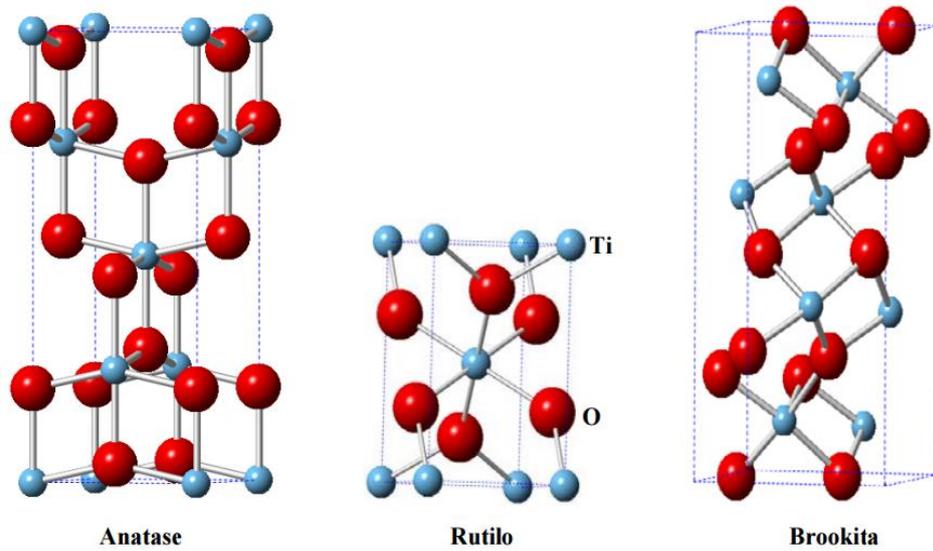


Segundo MURAT e ÇINAR (2009), os radicais HO[•], gerados nesse processo, são formados em superfície de semicondutores e podem difundir-se pela solução, possuindo o mesmo potencial oxidativo que aqueles adsorvidos a superfície. Esses radicais HO[•] oxidando os contaminantes orgânicos, podendo ao fim produzir ao fim CO₂, água e ânions inorgânicos, devido a isso são considerados POAs. Quando utilizados no emprego de catalisar essas reações, os semicondutores sólidos podem ser conhecidos como catalisadores heterogêneos.

Vários semicondutores são investigados para emprego em fotocatalise: WO₃, ZnO, ZnS, Fe₂O₃, CdS, SrTiO₃ (MURAT e ÇINAR; 2009). Porém, dentre os mais estudados, encontra-se o TiO₂ pois apresenta grande potencial catalítico na oxidação de matéria orgânica e é de fácil obtenção comercial.

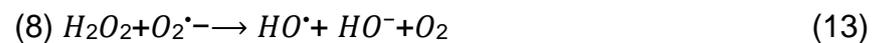
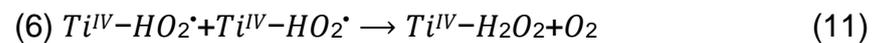
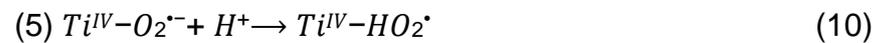
Um dos primeiros estudos realizados para o TiO₂ foi realizado por FUJISHIMA e HONDA (1973), nele é apontada a eficiência fotocatalítica do semiconductor e indica absorção de radiação abaixo de 415 nm que atualmente é admitido pela E_g de 3,2 eV (CAVALCANTE, 2016). Existem 3 estruturas cristalinas para o TiO₂: rutilo, anatase e brookita (SANTOS, 2014). A fase anatase é a termodinamicamente menos estável dentre as 3, porém a única óticamente ativa, ou seja, utiliza a E_g para gerar o par e⁻/h⁺. A geometria dessa fase é tetragonal e preponderantemente com cristais nanoestruturados que compete possibilidade de obter partículas de grande área superficial, também apresenta um tempo maior de recombinação e⁻/h⁺ quando comparado aos suas estruturas alotrópicas que é de extrema importância para a geração das substâncias oxidantes.

Figura 2: Formas alotrópicas de TiO₂.



Fonte: Retirado de ETACHERIA, 2015.

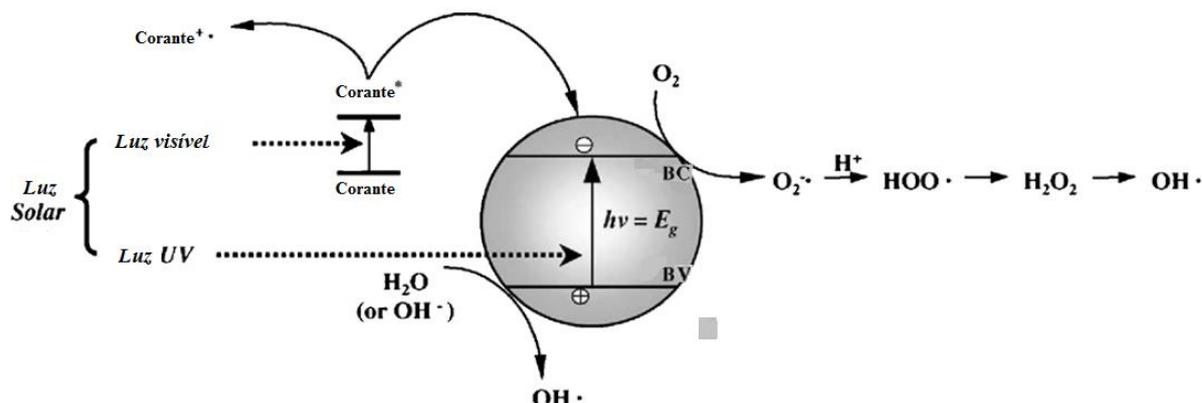
O mecanismo de formação de radicais hidroxila a partir das reações do TiO₂ ainda não se obtem consenso, porém um deles admite as seguintes etapas (Eq. 6 – 16, Adaptadas de STROPA, 2013):





E ainda que o mecanismo proposto não seja amplamente validado, sabe-se de forma geral como formam-se as espécies radiculares que oxidam a matéria orgânica explicitado por RAUF e ASHRAF (2009) e CHONG *et al* (2010). Pode-se observar que os radicais HO^\bullet e os radicais $\text{O}_2^{\cdot-}$ formam-se em espaços diferentes da partícula após a excitação com radiação eletromagnética e que o segundo pode atacar o corante, assim como pode reagir com íons H^+ formando radicais HO^\bullet , que trata-se de uma espécie mais reativa (Figura 3).

Figura 3: Formação de substâncias oxidantes na superfície de TiO_2 após excitação com luz para degradação de corantes.

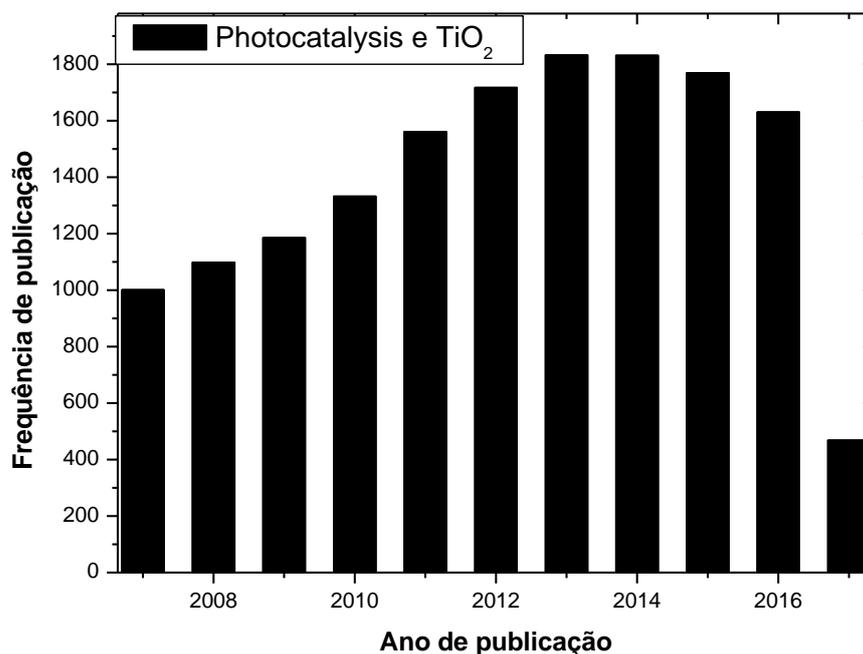


Fonte: Adaptado de RAUF e ASHRAF (2009).

A fase anatase do TiO_2 absorve em intervalos de radiação abaixo dos 415 nm, esse intervalo de radiação consiste em apenas 5% da luz solar (NASCIMENTO, *et al*; 2005), o que indica que a luz natural não apresenta tanta eficiência para esses processos como luz artificial de lâmpada de mercúrio. Para expandir a atividade catalítica desse semicondutor vem sendo algumas modificações com metais e ametais.

A investigação de TiO_2 como catalisador heterogêneo em Processos Oxidativos Avançados tem ganhado interesse por pesquisadores, como visto na Figura 4, é observado que as características do semicondutor são a cada ano mais investigadas, gerando um maior número de publicações a respeito.

Figura 4: Frequência de publicações de trabalhos com photocatalysis e TiO₂ como palavras-chave.



Fonte: scifinder-cas.ez51.periodicos.capes.gov.br/scifinder/, palavras-chave: Photocatalysis and TiO₂.

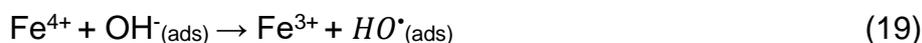
A modificação com o ferro insere a possibilidade de uso de radiação visível para as transições energéticas BV-BC. Porém, os pesquisadores Murat e Çinar (2009) informam que a modificação com metais de transição pode aumentar a velocidade de recombinação do par e^-/h^+ , diminuindo a propriedade oxidante da lacuna, consequentemente da formação do radical HO^\bullet .

O ferro presente na fase hematita tem propriedades catalíticas (MAGALHÃES, 2008), e possui baixa toxicidade. Assim, cabe investigar as contribuições do metal para a atividade catalítica. Por ser um fenômeno de superfície, não só a adição de ferro pode melhorar o intervalo de absorção de radiação, como pode fornecer partículas de dimensões diferentes, sendo que estruturas menores oferecem maior área de contato.

Para a modificação do ferro, há algumas formas de inserção do ferro no óxido ocorrer: (1) como dopante, ocupando o lugar de um átomo de titânio; (2) como substituinte intersticial, ocupando lacunas da estrutura cristalina. Ambos os fatores dependem das dimensões do raio atômico do ferro e da vacância presente na estrutura, além da carga. Uma das consequências da modificação com esse metal é a alteração da energia de *band gap*, conforme aumenta-se o teor de ferro em TiO₂, a

energia vai diminuindo devido a formação de novos níveis de energia produzido pela dispersão de nanopartículas do metal na matriz de TiO₂.

O mecanismo de atuação do metal na superfície do TiO₂ envolve a oxidação do metal adsorvido no catalisador pelo oxigênio formando os radicais O₂^{•-}. O ferro oxidado é então reduzido pelo elétron que impede a recombinação com a lacuna ficando disponível para interagir com H₂O ou OH⁻ gerando os radicais HO[•]. Outra proposta, dada por SUN *et al* (2009) nas equações (Eq 17-21):



Esse processo torna a recombinação elétron/lacuna mais onerosa diminuindo a velocidade de recombinação. Por ser um metal com camada semipreenchida (d⁵), o íon Fe³⁺ trata-se da espécie mais estável, fazendo com que as outras formas iônicas tendam a permanecer como Fe³⁺.

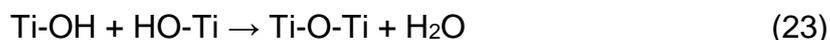
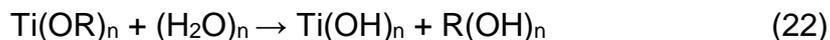
Alguns métodos de obter o óxido e o óxido modificado são possíveis, tais como: método hidrotermal, reação contínua, condensação de vapor químico, anodização eletroquímica e sendo abordado neste trabalho o método sol-gel (CAVALHEIRO, 2008).

3.5. MÉTODO SOL-GEL

No método sol-gel tem-se a formação de um sol, que é a dispersão coloidal de do metal com seus complexantes, e que por fim gera um gel, que é o aspecto estrutural formado decorrente das ligações intercruzadas formada pelos coloides. São reações de polimerização inorgânica e a grande vantagem do método é possibilidade de inserção de modificadores (elementos ou grupos) com modificação mínima das condições de síntese.

O processo ocorre via solventes orgânicos conjugados a alcóxidos formando uma rede de coordenação que ao formar o gel hidrolisa-se (Eq. 22) e depois polimeriza-se por meio de condensação com os alcóxidos ou a água presente (Eq. 23

e 24) que gera ligações intercruzadas causando a forma rígida que caracteriza o gel. No posterior tratamento térmico gera o material na fase anatase, conforme indicado nas reações (adaptadas de CAMARGO, 2005):



3.6. SUPORTES POLIMÉRICOS

Os semicondutores TiO_2 puro e TiO_2 modificado a 5% de ferro (m/m) são obtidos como pós, o que implica na inserção do processo de filtração para o seu uso. Como uma alternativa para melhorar a aplicabilidade, mantendo a capacidade catalítica dos catalisadores e eximindo a filtração, a área de ciência dos materiais informa sobre a possibilidade de unir dois materiais de classes diferentes (cerâmicas, polímeros e metais) para compor um outro com suas qualidades combinadas, o que é conhecido como compósito (SHACKELFORD, 2011). Assim, os semicondutores podem ser suportados em superfícies poliméricas conforme descrito em 3.6.1 e 3.6.2.

3.6.1. Poli(fluoreto de vinilideno) - PVDF

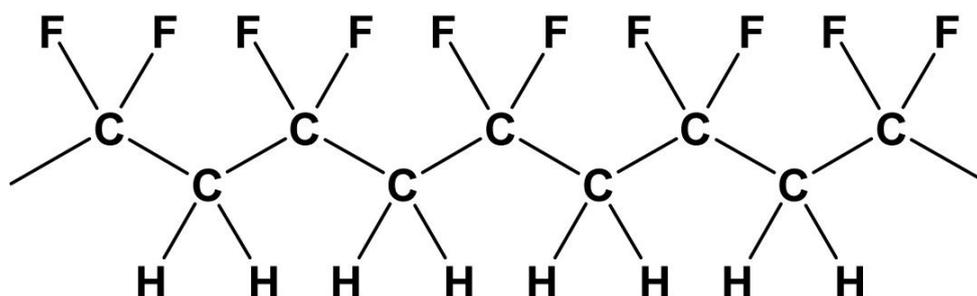
O PVDF (polifluoreto de vinilideno) é um polímero semicristalino com propriedades piezoelétrica, ferroelétrica e piroelétrica, além de apresentar biocompatibilidade com animais, em alguns trabalhos há a investigação para o material ser usado como enxerto (CALLEGARI e BELANGERO, 2013; SIMÕES, 2005), além de outros trabalhos com investigação para aplicação como sensor (SANTOS, 2014).

A piezoelectricidade ocorre em compostos anisotrópicos que sob pressão geram um potencial. Essa é uma característica mais frequente em cristais e como requisito para existir em polímeros, este também precisa ser polar.

O PVDF possui como monômero o CF_2CH_2 e justamente devido a diferença de eletronegatividade que carrega positivamente os hidrogênios e negativamente os átomos de flúor, na forma cis este polímero é polarizado, porém, a forma trans não apresenta diferença de carga na molécula, consistindo numa molécula apolar, a

isômero cis também é conhecido como fase β . O polímero (Figura 5) pode ser encontrado em quatro fases, α , β , γ , δ , sendo dessas a única com propriedades estudadas neste trabalho a fase β (HARRISON e OUNAEIS, 2001). Para tanto é necessário que ocorra o preparo via recristalização como o descrito por COSTA *et al*, (2009). Por se tratarem de interações coulombicas, a forma geométrica resultante da agitação das moléculas pode afetar a estrutura por repulsão dos átomos e consequentemente como a carga estaria distribuída na estrutura.

Figura 5: Estrutura química do PVDF.

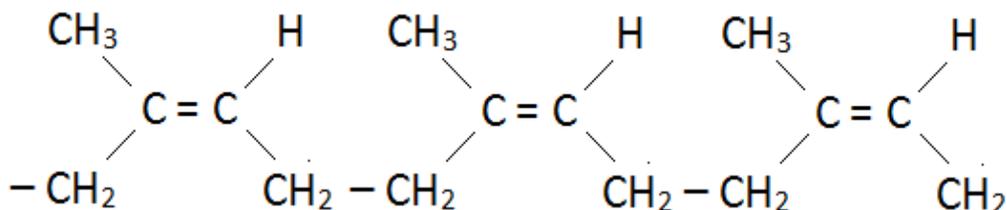


3.6.2. Borracha Natural (NR)

A borracha natural é proveniente do látex de seringueira *Hevea brasilienses*, árvore oriunda da Amazônia e é composto pelo polímero cis-1,4-isopreno. O látex é imediatamente dissolvido em solução amoniacal para que não ocorra a cura. Alguns clones de seringueira modificadas geneticamente foram reintroduzidas no Brasil, mas em regiões não nativas devido a melhor adaptação climática e maior rendimento de borracha natural no látex (DALL'ANTONIA, 2009). O polímero formado pelo hidrocarboneto cis-1,4-isopreno após a cura é classificado como polímero natural elastômero, uma classe de polímeros que possui elasticidade. Este possui uma estrutura linear, podendo ser ramificada e arranjada com combinação cabeça-cauda (SIMÕES, 2005), mas em processo de cura e vulcanização, este apresenta ligações *cross-linked* com os átomos de enxofre que garantem a rigidez da borracha vulcanizada, essa é a maneira mais usual de aplicar a borracha, porém diminui a elasticidade do polímero. SIMÕES (2005) também relata a biocompatibilidade do material puro, a impermeabilidade e também é considerado como isolante elétrico e

ao contrário do PVDF, não possui propriedades elétricas, consistindo numa matriz inerte (Figura 6).

Figura 6: Estrutura do poli cis-1,4-isopreno (borracha natural).



Para a compreensão das técnicas utilizadas na caracterização físico-químicas dos catalisadores, membranas e compósitos e experimentos fotocatalíticos dos catalisadores, serão explicitadas resumidamente as principais fontes de informação do trabalho.

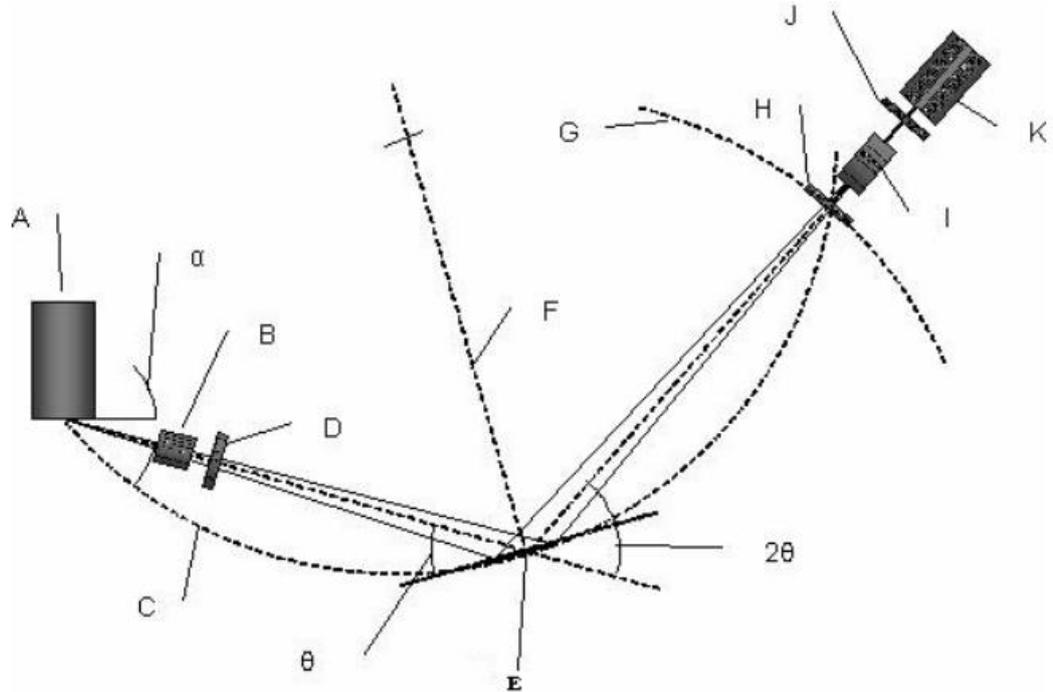
3.7. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A técnica de XRD é usada para obtenção de dados cristalográficos de um material, no caso, pó. Podem ser obtidas informações como parâmetros de cela, estrutura geométrica e por meio de refinamentos.

De maneira simplificada, o equipamento que produz os dados consiste numa fonte emissora de raios X com uma fenda divergente que incide radiação sobre uma amostra, localizada num porta amostras móvel, em um determinado ângulo (θ). A amostra movimenta-se sobre um eixo, alterando os ângulos de incidência. A radiação é difratada pela amostra a um detector com ângulo de duas vezes o ângulo incidente de raios X (2θ) (OLIVEIRA, 2005), conforme observado na Figura 7.

Houve a necessidade de a análise ser realizada em um instrumento com ausência de ânodo de cobre, pois a emissão de raios X de um difratômetro comum com emissão de radiação $\text{CuK}\alpha$ gera a fluorescência de raio X em nos átomos de ferro, o que gera imprecisão à medida.

Figura 7: Esquema representativo da análise de XRD de sólidos.



- | | | |
|--------------------------------|-----------------------------|--------------------------|
| E – Amostra | B, I – Fendas Soller | B – Fenda de divergência |
| F – Eixo de rotação da amostra | H – Fenda anti-espalhamento | J – Fenda de recepção |
| C – Circulo de focal | A – Tubo de raios X | K – Detector |

Fonte: Retirado de OLIVEIRA, 2005, p.27.

Além do ânodo de cobre, muito usado como fonte geradora de raios x em equipamentos de difração de raios X, há outros elementos que atuam como ânodo, como o molibdênio, ferro, prata, cromo e cobalto (<http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/inst1/anode.htm>), sendo que cada um destes emite radiação específica de um intervalo de comprimento de onda, sendo diversas possibilidades de ânodos para materiais que fluorescem raios x em radiação específica. Além dos ânodos de metais em equipamentos, existem linhas de luz presentes em *síncrotrons* que por aceleração de partículas e por controle de campos magnéticos emitem radiação, como por exemplo a linha XPD do laboratório Luz Síncrotron de Campinas, que emite radiação no intervalo de 6 a 12keV (<http://lnls.cnpem.br/linhas-de-luz/xpd/overview>), diferente do intervalo de emissão $\text{CuK}\alpha$ que é entre 8,02 keV e 8,07 keV (<http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/inst1/xrays.htm>).

3.8. REFINAMENTO RIETVELD

Por meio do refinamento de Rietveld é possível obter, através de um ajuste computacional de um difratograma a um padrão difratométrico, dados mais detalhados a respeito da estrutura cristalina de um sólido. Para estes catalisadores, foram obtidas as informações: tamanho do cristalito, parâmetros **a**, **b** e **c** (com maior fidelidade), ângulos de ligação, porcentagem de fases e volume de cela.

Para realizar o refinamento é necessário fazer ajustes matemáticos das medidas experimentais, por meio de um *software*, usando intensidade dos picos, largura, deslocamento e formato (perfil) para comparar com um padrão instrumental difratométrico e uma ficha cristalográfica (OLIVEIRA, 2005). Para o refinamento o padrão instrumental é a análise de uma amostra de material certificado que é refinado, para que sejam observados os desvios experimentais decorrentes do equipamento da análise; a ficha cristalográfica (CIF) trata-se das características geométricas de um material numa ficha com confiança dos parâmetros apresentados pela estrutura cristalina; por fim, a medida difratográfica da amostra. Um ajuste algoritmo é usado para comparar todos esses dados com ajustes fundamentais que são experimentais com funções de Gauss, Lorentziana, Voigt, Pseudo-Voigt e Pearson VII (OLIVEIRA, 2005).

3.9. ANÁLISE DE ÁREA SUPERFICIAL – MÉTODO DE BET

A área superficial dos pós é uma análise de adsorção de nitrogênio em temperaturas variadas sobre uma superfície sólida com quantidade de massa de catalisador proporcional a liberação desses gases conforme seu aquecimento. Através da medida do volume do gás adsorvido na amostra é possível medir a área superficial específica segundo tratamento das isotermas de BRUNAER, EMMETT & TELLER, ou método de BET (BRUNAUER, EMMETT & TELLER, 1938). Além da área superficial, pode-se coletar, por meio da mesma técnica, dados como: volume do microporo e diâmetro do poro, que são resultados importantes para entender-se processos fotocatalíticos, que são fenômenos de superfície.

A temperaturas diferentes, o gás apresenta diferentes energias de fisissorção ao sólido, conseqüentemente diferentes pressões, os padrões obtidos são analisados, conforme o tratamento matemático das isotermas de BET. São exibidos 5 tipos de

padrões de liberação de gás de acordo com a porosidade do material conforme citado por CAVALCANTE (2016).

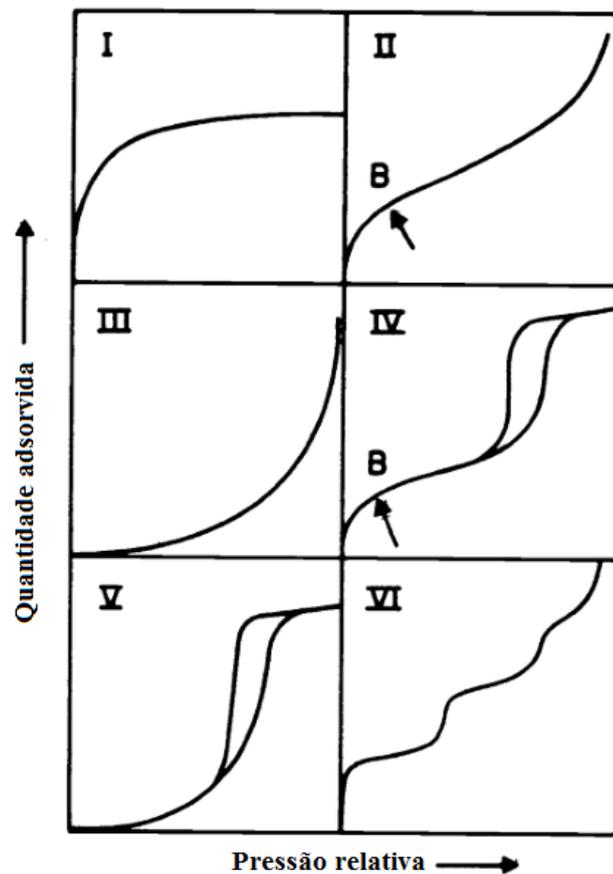
Isoterma do Tipo I: caracterizado pelo fato de a absorção ocorrer a baixas pressões relativas. Característico de sólidos microporosos.

Isotermas do tipo II e III: são válidas apenas para sólidos macroporosos ou não-porosos.

Isotermas do tipo IV e V: são válidas para materiais porosos. Mostra um aumento da quantidade adsorvida importante para pressões intermédias. (CAVALCANTE, 2016, p. 51).

O perfil das curvas isotermas do tipo I, II, III, IV, V discutidas são apresentadas na Figura onde também observa-se a curva de perfil VI com características relacionadas a histerese sofrida pela adsorção e dessorção de gás nitrogênio.

Figura 8: Curvas do tipo I, II, III, IV, V e VI de adsorção e dessorção.



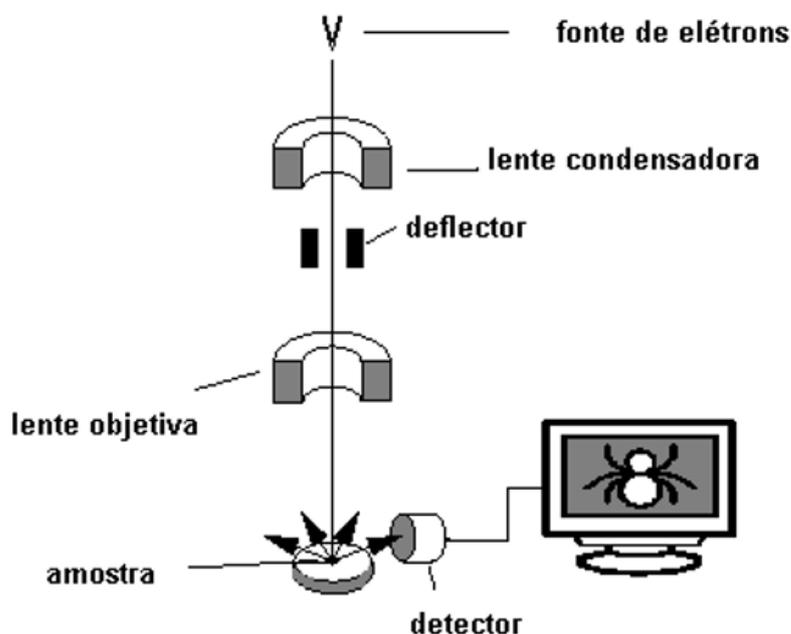
Fonte: Sing *et al*, IUPAC; 1985, p.612.

3.10. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (SEM)

Para observar características da superfície da amostra (relevo, formação de aglomerados e morfologia das partículas) foi usada a microscopia eletrônica de varredura (SEM). Esta técnica se baseia na interação de um fino feixe de elétrons, focalizado sobre a amostra a ser analisada, para geração de sinal que trazem informações superficiais do material, ao contrário de radiação ultravioleta ou visível, como nas técnicas microscópicas comuns.

Por meio de um ânodo e normalmente um filamento de tungstênio, há a formação de um feixe de elétrons que varre uma área retangular da amostra, previamente selecionada, que reflete esses raios ao detector onde posteriormente é amplificado o sinal, formando a imagem observada. Alguns tipos de feixes mais comuns são observados, como os raios retroespalhados e os secundários, que nos dão a imagem com caráter tridimensional, pois tem penetração diferentes na amostra, refletindo intensidades diferentes. Alguns dos pontos mais importantes da análise, é a natureza do material, sendo que fenômenos como condução elétrica e eletrostática, pois definem a intensidade do sinal coletado, o esquema do equipamento pode ser observado na Figura 9.

Figura 9: Esquema de estruturas básicas de um microscópio eletrônico de varredura.



microscópio eletrônico de varredura

Fonte: Adaptado de DEDAVID *et al*, 2007, p. 9.

3.11. ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (EDS)

Através da espectroscopia de energia dispersiva é possível verificar qualitativamente a composição elementar da amostra. A coleta desses dados acontece por meio da incidência de feixe de elétrons gerados no equipamento que tem energia suficiente para ionizar os elétrons de camadas internas, assim, os elétrons no estado excitado tendem a retornar ao estado fundamental por transições eletrônicas com energias quantizadas. Portanto, é emitida radiação eletromagnética com uma quantidade de energia igual a energia diferença de energia entre os elétrons das camadas mais externas e internas, onde o elétron da camada mais externa ocupa o lugar de um elétron menos energético, emitindo raios X. Essas energias das transições tem valores bem definidos e característicos para cada elemento de acordo com a energia e intensidade características de cada elemento e ao atingir o pode ser analisada a composição deste material (DEDAVID *et al*, 2007). O elemento não pode ser detectado com confiabilidade quando tiver menos de 4 prótons, que é o caso do hidrogênio, devido a isso, esse dado foi suprimido. Outra característica do método é seu perfil majoritariamente qualitativa, por ser uma técnica pontual, o perfil quantitativo

observado numa seção escolhida da amostra pode não ser fiel a composição média total do material, fato esse que é a razão de apresentarmos aqui como um dado qualitativo a somar na caracterização dos catalisadores.

As análises ocorrem normalmente no mesmo equipamento de microscopia eletrônica de varredura, com um detector acoplado para identificar a energia emitida pelas amostras, devido a isso, essas medidas costumam ser feitas subsequentemente as análises de micrografias com as mesmas amostras.

3.12. POTENCIAL ZETA

A superfície de todo material tem uma carga específica oriunda da organização de elementos com cargas diferentes em posições específicas. Quando estes materiais se encontram submersos em substâncias fluidas causam um alinhamento por meio dos dipolos de cargas contrárias das substâncias estabelecendo interações intermoleculares com um limite de força de alcance que é conhecido como dupla camada elétrica. Ao impor um campo elétrico sobre essa dupla camada elétrica, podemos observar seu potencial elétrico e o ponto limite onde há a organização das moléculas de acordo com a interação com a substância, chamamos de potencial zeta pode ser definido como a diferença entre o potencial elétrico no ponto limite (ponto de quebra) e um ponto no fluido da suspensão longe da partícula quando for igual a zero. (CAVALCANTE; 2016, p. 54). A variação de pH nos oferece informações a respeito sobre a interação da superfície desse material com as cargas sobre ele dispostas, a titulação por ser conhecida, pode então nos oferecer informação indiretamente sobre a carga superficial da partícula analisada.

3.13. ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA (UV-Vis DRS)

A região do espectro eletromagnético com intervalo entre 200 e 400 nm é conhecido como ultravioleta próximo e entre 400 e 900 nm é conhecido como radiação visível, sabe-se que os materiais têm algum nível de interação com essas radiações, sendo medidas por meio de equipamentos observando a transmitância ou a reflectância da radiação incidida na superfície da amostra (ALVES, 2010). Materiais opacos podem ser analisados pela radiação refletida, estes absorvem parte da radiação para as

transições energéticas (HOMO-LUMO) e outra parte refletem, é observado um gráfico onde apresenta-se a intensidade de radiação refletida pelo intervalo de comprimento de onda refletido.

A técnica oferece informações importantes pois indicam a energia necessária para as transições energéticas, a energia é calculada por meio da equação 25:

$$E = h \nu \quad (25)$$

Onde h é a constante de Plank;

ν é a frequência da radiação.

E a absorbância da amostra sólida é calculada usando a equação de Kubelka Munk (Eq 26) com o dado de intensidade de reflectância difusa:

$$F(R) = (1-R)^2/2R \quad (26)$$

Por meio de extrapolação da reta, observa-se a energia de transição energética em semicondutores como energia de *band gap*, E_g , que é a energia necessária para os elétrons saírem da banda de valência para a banda de condução (BV-BC).

3.14. TERMOGRAVIMETRIA (TG)

A termogravimetria (TG) é uma análise obtida pela coleta das variações de massa de uma amostra com a variação programada da temperatura. Assim, são obtidos gráficos com informações sobre a massa, que pode estar como porcentagem de massa, no eixo y e tempo ou temperatura são observados no eixo x. Essas medidas fornecem informações de estabilidade térmica num intervalo de temperatura ou tempo de exposição a determinadas temperaturas, de composição, estabilidade de intermediários e sobre a composição do resíduo (IONASHIRO e GIOLITO, 2004).

Para obter os dados de massa usam-se termobalanças, segundo IONASHIRO e GIOLITO (2004), estas são instrumentos que permitem a pesagem contínua da amostra conforme essa é aquecida. A temperatura é medida por meio de termopares em equipamentos modernos. Além desses dois componentes para a execução da medida, são necessários o sistema programador de temperatura, o sistema registrador de temperatura, suporte de amostra e forno.

Um artifício matemático para tratamento dos dados é a termogravimetria derivada (DTG) que é a derivada primeira da curva TG, dm/dt ou dm/dT , (IONASHIRO e GIOLITO, 2004). Por meio do cálculo, é obtido um gráfico que ajuda na observação de eventos, pois demonstra com maior nitidez o ponto inicial dos processos e as inflexões da curva TG.

3.15. CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica na qual mede-se a quantidade de energia em processos físicos ou químicos com a variação programada de temperatura numa amostra (IONASHIRO e GIOLITO, 2004). Dessa forma, pode-se observar variações energéticas de mudanças de estado físico, mudança de fase cristalina, desidratação, dissociação, decomposição térmica, cristalização, oxidação, redução, transições vítreas, além de reações químicas. Todos esses processos fornecem endotermas ou exotermas, com a integração desses picos pode ser obtida a energia do fenômeno.

O DSC é uma técnica quantitativa que possui duas modalidades: o DSC de compensação de potência e o mais comum, fluxo de calor. Para coletar os dados necessita possuir no equipamento: um forno, termopares (sensor de temperatura), sistema controlador de temperatura, amplificador e sistema de coleta de dados (IONASHIRO e GIOLITO, 2004).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E INVESTIGAÇÃO DA EFICIÊNCIA FOTOCATALÍTICA DOS ÓXIDOS

4.1.1. Síntese dos catalisadores

4.1.1.1. Materiais e reagentes

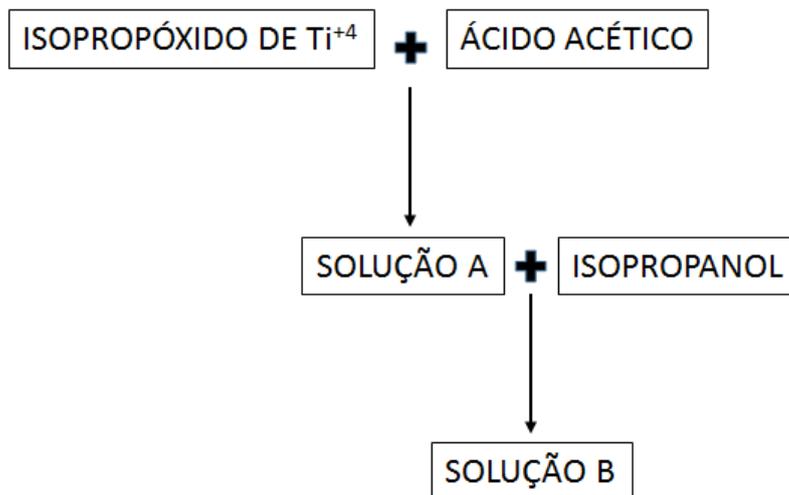
Agitador magnético, mufla, estufa, béquer de 250 mL, proveta de 100 mL, pipeta pasteur e pêra, pipeta volumétrica e pêra, almofariz e pistilo, isopropóxido de titânio Sigma Aldrich, nitrato de ferro pentaidratado, ácido acético, álcool isopropílico, ácido nítrico concentrado.

4.1.1.2. Método de síntese

As sínteses dos óxidos, TiO_2 puro e TiO_2 modificado com ferro 5% (m/m), ocorreram pelo método sol-gel com os reagentes: isopropóxido de titânio, ácido acético, álcool isopropílico e água. Todos em proporções estequiométricas e ácido acético com excesso de 20% (mol/mol) para deslocar o equilíbrio na formação dos produtos.

O procedimento de síntese do TiO_2 iniciou com a adição do volume de 44,1 mL de ácido acético em um béquer de 250 mL e a este acrescentou-se 56,75 mL de isopropóxido de titânio com uma proveta, formando a solução A, que foi mantida em agitação durante 15 minutos, após o período, adicionou-se 56,75 mL de álcool isopropílico para dobrar o volume, formando a solução B, sendo esta deixada em agitação constante durante uma hora (Figura 10).

Figura 10: Reações iniciais para síntese com o método sol-gel.



Fonte: Próprio autor.

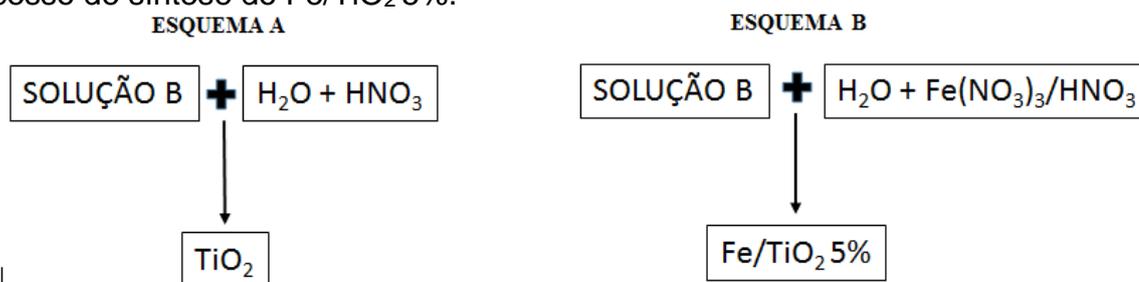
Por fim, adicionou-se cuidadosamente com pipeta pasteur, 84,6 mL com volume previamente medido em proveta de água acidificada com HNO₃, com a solução B acidificado com ácido nítrico até pH 2, após isso os reagentes foram agitados por mais uma hora.

Após o período de agitação, deixou-se a solução em repouso a temperatura ambiente até tornar-se um gel, nessa etapa formaram-se rachaduras em seu meio. O gel foi levado a estufa para secagem a 100 °C por 24 horas, depois foi macerado em almofariz e pistilo. Calcinou-se o pó, em mufla durante 4 horas a 450 °C em ar atmosférico, com pausa programada após 2 horas do início do processo para que o material fosse novamente macerado em almofariz e pistilo para evitar a sinterização das partículas, formando por fim o catalisador TiO₂ (Figura 11 – Esquema A; Figura 11(A)).

A síntese de TiO₂ modificado com ferro na proporção de 5% (m/m) ocorreu pelo mesmo método. Adicionou-se num béquer de 300 mL: 53,9 mL de isopropóxido de titânio, 42 mL de ácido acético que estiveram em agitação durante 15 minutos, formando a solução A. Após esse período, 53,9 mL de álcool isopropílico foram adicionados a mistura reacional, formando a solução B, e deixado em agitação durante uma hora (Figura 10).

Enquanto isso, pesou-se 5,43 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e os dissolveu em 5 mL de água acidificada com ácido nítrico a pH 2. Ao fim da agitação do meio reacional, adicionou-se a essa solução e posteriormente 75,3 mL de água lentamente, que após esse período, submeteu a solução a agitação constante por mais uma hora. Secou-se a mistura em temperatura ambiente até formar um gel (Figura 12 (A)) e após esse período, o gel foi seco em estufa a 100 °C (Figura 12 (B)) e macerado (Figura 13 – Esquema B). Calcinou-se o pó formado a 450 °C, igualmente ao procedimento anterior, mas nesse caso, formando o catalisador Fe/TiO_2 a 5% (m/m) (Figura 13(B)). Para ambos os pós, o rendimento teórico foi de 15 g.

Figura 11: Vias de síntese de óxido pelo método sol-gel. Em A é apresentada a versão resumida do processo de síntese do TiO_2 ; em B observa-se a versão resumida do processo de síntese do Fe/TiO_2 5%.



Fonte: Próprio autor.

Figura 12: (A) Sol-gel de Fe/TiO_2 5%; (B) catalisador Fe/TiO_2 após secagem a 100°C.



Fonte: próprio autor.

Figura 13: Em (A) TiO_2 calcinado e macerado. Em (B) Fe/TiO_2 5% calcinado e macerado.



Fonte: próprio autor.

As quantidades de reagentes utilizadas em grandezas: mol, massa e volume estão explicitadas na Tabela 1:

Tabela 1: Reagentes da síntese dos catalisadores

	Isop. de titânio			Isopropanol			Acido acético			$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$			H_2O		
	mol	m /g	mL	mol	m/g	mL	mol	m /g	mL	mol	m /g	mL	mol	m/g	mL
TiO_2	0,188	55,03	56,75	–	–	56,75	0,770	46,2	44,1	0	0	0	4,69	84,6	84,6
Fe/TiO_2 5% (m/m)	0,178	52,28	53,9	–	–	53,9	0,731	43,9	42		5,43	0	4,46	80,3	80,3

Fonte: Próprio autor.

4.1.2. Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores foram submetidos a análises de difração de raios X (XRD), medida de área superficial dos pós por meio do Método de Brunauer–Emmett–Teller (BET), microscopia eletrônica de varredura (SEM), espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS), análise de potencial zeta, espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Vis e análise térmica (TGA e DSC).

4.1.2.1. Difração de raios X (XRD)

O catalisador TiO_2 foi submetido a análise de difração de raio X num difratômetro Bruker, modelo D2 Phaser, com radiação $\text{CuK}\alpha$ (ânodo de cobre), intervalo de $8 \leq 2\theta$

$\leq 80^\circ$, com passo $0,02^\circ$ e tempo de 15 segundos. Estas medidas foram realizadas no Laboratório de Pesquisa 6, no InQui – UFMS em Campo Grande.

O catalisador TiO_2 modificado a 5% com ferro teve suas medidas realizadas no Laboratório Luz Síncrotron de Campinas. Assim, utilizou-se a linha XPD do LNLS, com um difratômetro circular Huber 4 + 2, na geometria de Bragg-Brentano e energia de 8 keV, com detector linear Mythen 1K. Com varredura de $10^\circ \leq 2\theta \leq 85^\circ$ com passo de 5° min^{-1} .

4.1.2.2. Refinamento Rietveld

Os dados foram tratados por refinamento de Rietveld com o *software* GSASII disponível gratuitamente no endereço < <https://subversion.xray.aps.anl.gov/trac/pyGSAS>>, com dado teórico da plataforma dotlib.com.br da base de dados COD com a carta cristalográfica (CIF) 1526931. Comparou-se previamente os dados obtidos no programa Crystallographica Search-Match Version 2, 0, 2, 0. Copyright © 1996-1999, por meio de sua biblioteca PDF2.

4.1.2.3. Análise de área superficial - método de BET

Para as análises realizadas nesse trabalho, foi feita uma prévia degasagem dos pós (TiO_2 e Fe/TiO_2 5%) a 150°C por 15 horas e utilizadas as massas de 0.2763 g de TiO_2 e de 0.2845 g. As medidas foram realizadas em equipamento Micromeritics, modelo ASAP 2010 do Instituto de Química da UNESP de Araraquara-SP.

4.1.2.4. Microscopia eletrônica de varredura (SEM) e Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS)

Analisou-se a topografia das amostras (catalisadores TiO_2 e Fe/TiO_2 5% (m/m)) por meio de microscopia eletrônica de varredura no equipamento JSM-6380LV JEOL do MULTILAM, laboratório do Instituto de Física da UFMS. Previamente, todas as amostras foram suportadas em fita de carbono e recobertas com ouro pulverizado. Juntamente a essas medidas foi realizada a análise de EDS.

Após as medidas de SEM todas as amostras foram analisadas pela sonda de EDS (acoplada ao SEM) que coleta dados qualitativos sobre a composição das amostras. O equipamento utilizou tensão de 20.0 kV e detector Pioneer.

4.1.2.5. Análise de potencial Zeta

A análise de potencial zeta foi realizada no equipamento Malvern Zetasizer nano ZS com titulador Malvern MPT-2, disponíveis no Laboratório de Pesquisa 6 no InQui-UFMS, para as amostras de TiO₂ e Fe/TiO₂ 5% (m/m) com variação de $3 \leq \text{pH} \leq 10$. As amostras foram previamente dispersas em meio aquoso o pH foi ajustado com soluções de NaOH e HCl pelo titulador automático.

4.1.2.6. Reflectância difusa de UV-Vis

Foram feitas medidas de reflectância difusa no UV-Vis para amostras dos semicondutores sintetizados. As análises ocorreram no EPIAGRO, laboratório situado no Instituto de Química da UFMS com equipamento espectrofotômetro Lambda 650S PerkinElmer, com intervalo de radiação entre 200 e 800 nm com BaSO₄ como referência.

4.1.2.7. Termogravimetria- Termogravimetria Derivada (TG-DTG)

Analisou-se por termogravimetria – termogravimetria derivada (TG/DTG) os catalisadores TiO₂ e Fe/TiO₂ 5% (m/m) sob atmosferas de nitrogênio em razão de aquecimento de 5 °C min⁻¹, 10 °C min⁻¹, 15 °C min⁻¹ e 20 °C min⁻¹ de temperatura ambiente a 900 °C para o pó, todos em cadinho de platina, onde posteriormente foi selecionada a que melhor indicou os fenômenos térmicos das amostras. O equipamento é da marca *TA Instruments* modelo Q50 e pertence ao LP3 do InQui na UFMS.

4.1.2.8. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Analisou-se os catalisadores TiO₂ e o Fe/TiO₂ 5% por meio da calorimetria diferencial de varredura em atmosferas de nitrogênio, razão de aquecimento de 5 °C

min⁻¹, 10 °C min⁻¹, 15 °C min⁻¹ e 20 °C min⁻¹ de -80 a 300 °C, onde foi escolhida a curva com o comportamento térmico mais detalhado para estudos, em cadinho de alumínio tampado, em um equipamento da *TA Instruments*, modelo Q20, pertencente ao LP3 do InQui na UFMS.

4.1.3. Testes fotocatalíticos

Para verificar a capacidade fotocatalítica dos semicondutores sintetizados, realizaram-se experimentos de fotocatalise com dois sistemas diferentes. Um com lâmpada com emissão de radiação UV-ABC, e descrito no item 4.1.3.1 e outro com lâmpada com aproximadamente 95% de radiação visível e 5% UV (conhecido como simulador solar), descrito no item 4.1.3.2.

4.1.3.1. Fotocatálise em lâmpada de emissão UV

4.1.3.1.1. Materiais

Tubo de quartzo, recipiente de vidro de volume de 1,5 L, reator de lâmpada de mercúrio 125 W, bomba refrigeradora em aproximadamente 10 °C, lâmpada de vapor de mercúrio 125 W, sistema refrigerante.

4.1.3.1.2. Método

Realizou-se experimentos de fotodegradação do corante azul de metileno em concentração de 50 mg L⁻¹ em reator de vidro de 1,5 L, no qual foi introduzido um tubo de quartzo para imersão da fonte de radiação. O sistema foi mantido em temperatura de 10 °C por banho termostático. O pH foi ajustado a 7 com solução de NaOH e H₂SO₄. Previamente à catálise, realizou-se o estudo de pH para ajustar a faixa de pH que menos fotolisaria, sendo essa, o pH neutro. Para todos os testes os tempos de coleta foram: 0 min, 15 min, 30 min, 45 min, 60 min, 75 min, 90 min, 120 min, 150 min e 180 min.

Antes de cada experimento deixou-se a solução agitando por um tempo com o 0,4 g catalisador para que o analito pudesse adsorver ao máximo ao semicondutor. Esse processo é importante para não criar resultados errôneos ao realizar as coletas,

portanto fez-se um estudo de adsorção onde adotou-se o tempo de 45 minutos como o ideal.

Realizou-se experimentos com diferentes concentrações do catalisador na suspensão de AM para que observasse a maior degradação com a menor quantidade de dióxido de titânio. Testaram-se as massas de 0,4 , 0,5 e 0,6 g L⁻¹ onde o melhor rendimento foi obtido com a massa de 0,4 g. Para os experimentos de TiO₂ modificado com ferro a 5% foram utilizados os mesmos parâmetros. Recolheram-se volumes de 10 mL de solução em cada ponto para análises de degradação UV-Vis e mineralização (TOC).

4.1.3.1.3. Espectrofotometria em ultravioleta visível

O monitoramento da diminuição da concentração de AM foi realizada por espectroscopia de absorção no UV-Vis com o espectrofotômetro da marca Hitachi modelo U300 em cubetas de quartzo de 1 cm de caminho ótico e volume de 3,5 mL e após varreduras de emissão de radiação UV-Vis entre 300 e 800 nm, adotou-se o ponto de comprimento de onda de 664 nm para a determinação de degradação do corante.

No mesmo equipamento e cubetas realizaram-se as medidas de Fe³⁺ com o teste fotocatalítico para a obter dados de interferência da absorbância, a 664 nm, da presença do Fe³⁺.

4.1.3.1.4. Análise total de carbono (TOC)

O monitoramento da mineralização ds soluções de AM degradadas e fotolisadas foi analisado por teor de carbono total (TOC) utilizando um analisador de carbono orgânico modelo TOC-V CPN da marca Shimadzu, disponível no Ip6, laboratório situado no Instituto de Química da UFMS.

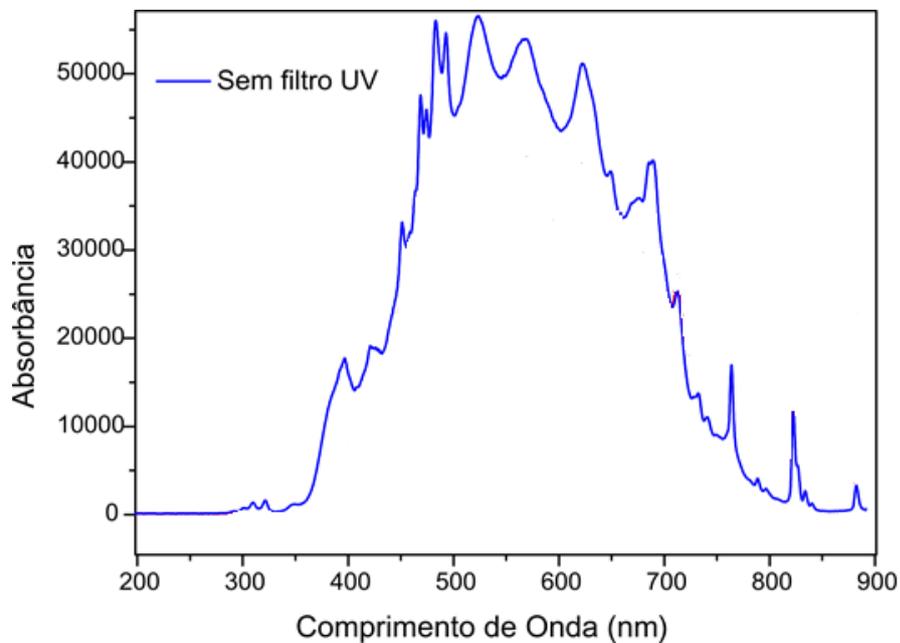
4.1.3.2. Fotocatálise em simulador solar

4.1.3.2.1. Materiais

Agitador magnético fisatom, béquer de 25 ml, sistema de simulador solar da marca Abet technology, modelo 10500 com lâmpada de xenônio de 150 W, solução de azul de metileno (10 mg L^{-1} , 20 mg L^{-1} , 30 mg L^{-1} , 40 mg L^{-1} e 50 mg L^{-1}), catalisadores TiO_2 e Fe/TiO_2 5%, pipeta volumétrica de 25 mL.

O espectro de emissão da lâmpada usada no processo está apresentado na Figura 14:

Figura 14: Espectro de emissão da lâmpada de Xenônio 150 W do simulador solar sem filtro.



Fonte: Adaptado de GOMES; 2016.

4.1.3.2.2. Método

Para investigar a capacidade fotocatalítica dos materiais sintetizados sob radiação solar simulada Solarbox (Abet Technology), usou-se um sistema com lâmpada de emissão 95% visível e 5% ultravioleta com lâmpada de Xenônio de 150 W calibrada a 123 kLux. O sistema pode ser observado conforme a Figura 15.

Figura 15: Simulador solar com solução de azul de metileno.



Fonte: Próprio autor.

Realizaram-se experimentos variando a concentração de AM de 10 mg L^{-1} , 20 mg L^{-1} , 30 mg L^{-1} , 40 mg L^{-1} e 50 mg L^{-1} em pH ajustado para 7,0 com soluções de NaOH e H_2SO_4 , em 25 mL e concentração de catalisador de $0,4 \text{ g L}^{-1}$ de catalisador. Colheram-se os volumes de 0,25 mL de solução nos tempos 0 min, 15 min, 30 min, 45 min, 60 min, 75 min, 90 min, 120 min, 150 min, 180 min para posteriores análises de degradação.

4.1.3.2.3. Espectrofotometria em ultravioleta visível

Para a observação da oxidação do corante AM nas soluções, usou-se o espectrofotômetro da marca Hitachi modelo U300 em cubetas de quartzo de 1 mm de caminho ótico e volume de 0,35 mL e após varreduras de emissão de radiação UV-Vis (300 a 800 nm), adotou-se o ponto de comprimento de onda de 664 nm para a determinação da diminuição da concentração do corante.

No mesmo equipamento e cubetas realizaram-se as medidas de Fe^{3+} com o teste fotocatalítico para a obter dados de interferência da absorbância, a 664 nm, devido a presença do Fe^{3+} .

4.2. OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS DE NR E PVDF E COMPÓSITOS DE TiO₂ E Fe/TiO₂ 5% (m/m) SUPOSTADOS EM NR E PVDF

A todas as membranas realizou-se o processo de síntese conforme o método abaixo descrito com as quantidades de massa que geraram a maior homogeneidade na área fixa de um círculo de aproximadamente 9 cm de diâmetro. Essas membranas foram caracterizadas pelas seguintes técnicas: TG-DTG, DSC e SEM.

4.2.1. Recristalização de β -PVDF

4.2.1.1. Método de síntese de β -PVDF

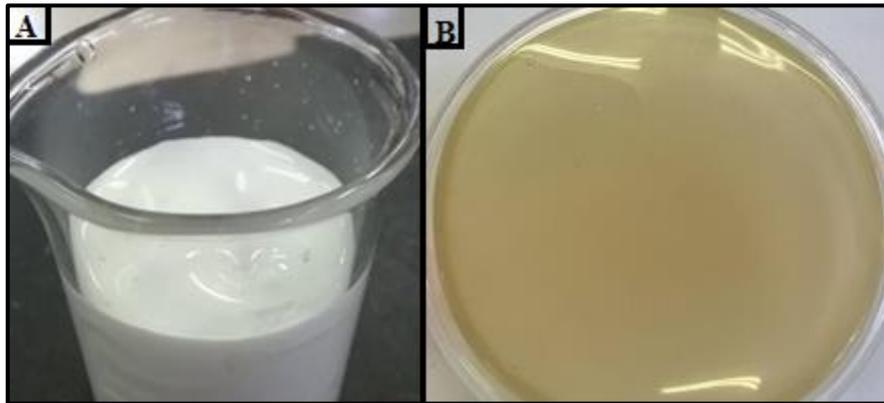
A membrana de PVDF puro foi obtida pelo método Casting. Foram testadas as massas de 0,25, 0,5, 1, 1,5, 2, 3 e 4 g de PVDF para testes prévios. Para síntese da membrana pesou-se 1 g de PVDF e dissolveu-se em dimetilformamida (DMF) sob aquecimento de temperatura entre 50 °C e 60 °C em chapa sob agitação constante. A solução formada foi despejada em placa de Petri de aproximadamente 9 cm de diâmetro e deixada secar em estufa completamente em temperatura ajustada a 50 °C de forma que com o controle de temperatura fosse gerada a fase beta do polímero. Essa metodologia foi adaptada de COSTA, *et al.* (2009).

4.2.2. Obtenção de membrana de borracha natural

4.2.2.1. Método de obtenção

A solução de látex foi comprada da empresa Bassan, com teor de 50% de sedimentos sólidos por litro de solução amoniacal de látex. Obteve-se a membrana de borracha natural pelo método *Casting* (FUZZARI JR; 2008) que consiste em derramar uma solução sobre uma placa de Petri de vidro e com a secagem em estufa, o diâmetro da placa, usado no experimento, é de aproximadamente 9 cm e as membranas foram secas em temperatura ambiente (Figura 16). A massa de borracha foi considerada ótima para o sistema de 4 g, sendo medido o volume de 8 mL.

Figura 16: (A) alíquota de látex; (B) membrana de borracha natural.



Fonte: Próprio autor.

4.2.3. Metodologia de obtenção dos compósitos TiO_2/NR , $\text{Fe}/\text{TiO}_2/\text{NR}$, TiO_2/PVDF , $\text{Fe}/\text{TiO}_2/\text{PVDF}$.

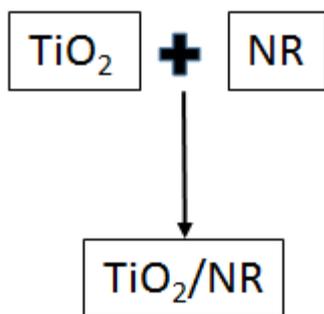
Igualmente a todos os outros métodos de recristalização ou produção das membranas, utilizou-se o método *Casting* a fim de obtermos o material com maior padrão comparativo.

4.2.3.1. Síntese dos compósitos TiO_2/NR e $\text{Fe}/\text{TiO}_2/\text{NR}$

4.2.3.1.1. Método de obtenção

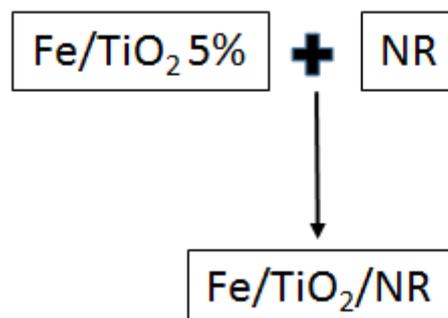
Para a obtenção da membrana de borracha natural com TiO_2 utilizou-se placa de Petri de aproximadamente 9 cm de diâmetro com quantidade de volume de látex 6,8 ml, quantidade suficiente para obter 3,4 g de NR, e de 3,793 g de TiO_2 , isso forneceu uma proporção de 15% (m/m) que previamente ajustado em testes com quantidades de borracha e catalisador variadas, sendo esta a porcentagem de massa que apresentou maior homogeneidade. Transferiu-se a solução de látex amoniacal para um béquer e adicionou-se 3 mL de solução amoniacal 50%, sob agitação, para ser homogeneizada, após esse período adicionou-se TiO_2 (Figura 17) em um béquer e Fe/TiO_2 5% (Figura 19) em outro para formar as duas membranas, e deixou-se sob agitação durante 10 minutos, após esse período, a mistura rapidamente verteu-se em placa de Petri e deixou-se em secagem em temperatura ambiente (Figura 19).

Figura 17: obtenção Fe/TiO₂/NR.



Fonte: Próprio autor.

Figura 18: Obtenção TiO₂/NR.



Fonte: Próprio autor.

Figura 19: Compósito Fe/TiO₂/NR.



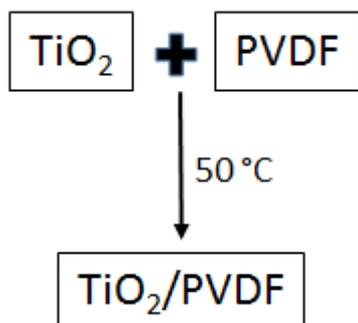
Fonte: Próprio autor.

4.2.3.2. Síntese dos compósitos TiO₂/PVDF e Fe/TiO₂/PVDF

4.2.3.2.1. Método de obtenção

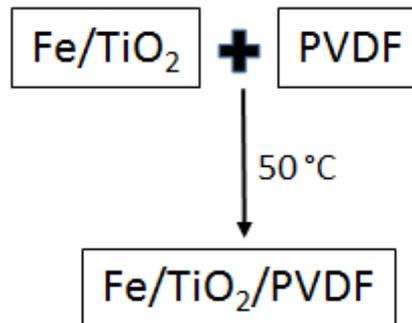
Foi pesada a massa de 0,85 g de PVDF e sob agitação dissolvida em 11 mL de DMF a 50 °C. Após completa dissolução do polímero foram adicionados 0,15 g dos catalisadores, TiO₂ (Figura 20) e Fe/TiO₂ 5% (Figura 21) e deixou-se em agitação durante 10 minutos, a mistura foi vertida em placa de Petri e deixou-se secar em estufa em temperatura de 50 °C. Para obter as devidas quantidades expostas nesse item, realizaram-se testes prévios sobre a massa de polímero e de TiO₂ mais adequados.

Figura 20: Síntese de TiO₂/PVDF.



Fonte: Próprio autor.

Figura 21: Síntese de Fe/TiO₂/PVDF.



Fonte: Próprio autor.

4.2.4. Caracterização das membranas e compósitos

Caracterizaram-se todas as membranas e compósitos obtidos por TG/DTG, DSC, SEM.

4.2.4.1. Termogravimetria - Termogravimetria Derivada (TG-DTG)

Analisou-se por termogravimetria – termogravimetria derivada (TG-DTG) as membranas e compósitos sob atmosferas de nitrogênio, em razão de aquecimento de 5 °C min⁻¹, 10 °C min⁻¹, 15 °C min⁻¹ e 20 °C min⁻¹ de temperatura ambiente a 900 °C, todos em cadinho de platina, quando foi selecionada a que melhor indicou os fenômenos térmicos das amostras. O equipamento é da marca *TA Instruments* modelo Q50 e pertence ao LP3 do InQui localizado na UFMS.

4.2.4.2. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Analisou-se as membranas e compósitos de NR e PVDF por meio de DSC em atmosferas de nitrogênio, razão de aquecimento de 5 °C min⁻¹, 10 °C min⁻¹, 15 °C min⁻¹ e 20 °C min⁻¹ de -80 a 300 °C, onde escolheu-se a curva de melhor comportamento para estudos em cadinho de alumínio tampado, num equipamento da *TA Instruments*, modelo Q20.

4.2.4.3. Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

Analisou-se a topografia das amostras (membranas de NR e PVDF e compósitos TiO₂/NR, Fe/TiO₂/NR, TiO₂/PVDF, Fe/TiO₂/PVDF) por meio de microscopia eletrônica de varredura no equipamento JSM-6380LV Jeol do MULTILAM, laboratório do instituto de física da UFMS. Previamente, todas as amostras foram suportadas em fita de carbono e recobertas com ouro pulverizado.

4.2.5. Testes de adsorção de membranas e compósitos

Para a membrana de NR realizou-se teste de adsorção de corante como uma etapa preparatória para os ensaios fotocatalíticos, onde submeteu-se a membrana de NR a contato com 1 litro de solução de AM a 50 mg L⁻¹ e foram coletadas alíquotas nos tempos de 0 min, 15 min, 30 min, 45 min, 60 min, 75 min, 90 min, 120 min, 150 min e 180 min para constatar o melhor tempo para iniciar possíveis testes fotocatalíticos. Também se realizou a fotólise da membrana de NR em lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W coletados nos tempos de 0 min, 15 min, 30 min, 45 min, 60 min, 75 min, 90 min, 120 min, 150 min e 180 min.

Para o compósito de TiO₂/NR realizou-se o teste de adsorção de corante como uma etapa preparatória para os ensaios fotocatalíticos, onde submeteu-se o compósito a contato com 1 litro de solução de AM a concentração de 50 mg L⁻¹ e foram coletadas alíquotas nos tempos de 0 min, 15 min, 30 min, 45 min, 60 min, 75 min, 90 min, 120 min, 150 min e 180 min para descobrir o melhor tempo para iniciar os futuros testes fotocatalíticos.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seção está organizada de forma a discutir as características e informações obtidas em cada técnica de análise para cada material. Assim, discute-se as sínteses, caracterizações e experimentos fotocatalíticos de cada material de forma conjunta. Inicia-se a discussão com os catalisadores, posteriormente para as membranas e ao fim, aos compósitos. De acordo com a tabela abaixo (Tabela 2).

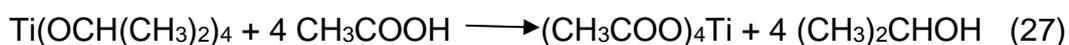
Tabela 2: Discussão de resultados.

Material	Análises
TiO ₂	XRD; refinamento de Rietveld, BET; SEM; EDS; potencial Z; DRS UV-Vis; TG; DSC, Fotocatálise
Fe/TiO ₂ 5% (m/m)	XRD; refinamento de Rietveld, BET; SEM; EDS; potencial Z; DRS UV-Vis; TG; DSC, Fotocatálise
NR	TG/DTG; DSC; SEM.
PVDF	TG/DTG; DSC; SEM.
TiO ₂ /NR	TG/DTG; DSC; SEM.
Fe/TiO ₂ /NR	TG/DTG; DSC; SEM.
TiO ₂ /PVDF	TG/DTG; DSC; SEM.
Fe/TiO ₂ /PVDF	TG/DTG; DSC; SEM.

Fonte: Próprio autor.

5.1. SÍNTESE DOS CATALISADORES

A busca pelo óxido de estrutura cristalina de fase anatase, mais indicada como fotocatalisador, conduziu ao método sol-gel. Amplamente utilizado (HIRATSUKA, 1995; CAVALHEIRO *et al*, 2008; CAVALCANTE, 2015) pela facilidade e obtenção da fase anatase a síntese seguiu rigores estequiométricos de acordo com a reação a seguir (Eq. (27)).



Junto ao meio reacional, é adicionado álcool isopropílico gerando um processo de diluição dos reagentes visando melhorar o processo de formação de ligações intercruzadas entre os átomos. Posteriormente a esse processo a adição de água ocorre para proporcionar a coordenação das moléculas de água com os átomos de titânio. Na síntese do Fe/TiO₂ 5% (m/m), a introdução de uma solução de ferro III ocorre no momento da adição da água pois a modificação com um metal pode gerar, de acordo com o raio atômico e carga: (1) ocupação do lugar do átomo de titânio no retículo cristalino, gerando a dopagem; (2) ocupação dos interstícios dos átomos de titânio com o oxigênio; (3) a formação de uma fase a parte, hematita, gerando uma mistura; além da possibilidade de ocorrer dois processos destes ou os 3. O elemento ferro possui raio atômico menor (0,124 nm) que o raio do titânio (0,147 nm), supõe-se que oriundo dessa característica seja mais propável a modificação por meio de substituição intersticial, segundo SHRIVER e ATKINS (2008) quando a dopagem ocorre entre elementos com cargas semelhantes e em casos onde a diferença de raio atômico é de até 15 %, porém quando observa-se as estruturas iônicas de Fe³⁺ e Ti⁴⁺, estes possuem raio iônico semelhante, de 0,079 nm e 0,075 nm respectivamente, por isso, há .a probabilidade de inserção de ocupação do ferro no lugar do titânio.

O semicondutor após macerado trata-se de um pó de aspecto branco, para TiO₂ característico do óxido e insolúvel em meio aquoso. Para Fe/TiO₂ 5% a coloração apresentada é amarelada escura, com tonalidade bem diferente do catalisador sem ferro, essa alteração é característica do elemento ferro, que absorve em comprimentos de onda maiores. Também a textura do Fe/TiO₂ 5% apresentou aspecto mais higroscópico, podendo ser observado por meio de análises TG-DTG.

5.2. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

5.2.1. XRD e refinamento Rietveld

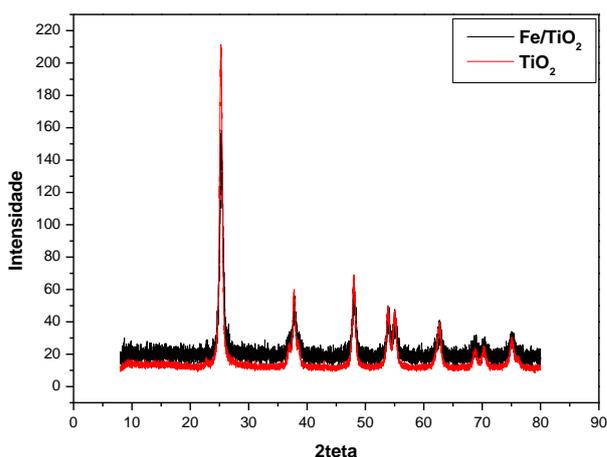
A realização da medida de XRD teve a singularidade necessitar de um aparato experimental adequado a análise da amostra de Fe/TiO₂ 5%, como é visto pela entidade *School of Crystallography* no “Certificado avançado em difração de pó na Web” (tradução livre) (<http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/pdindex.htm#inst1>), a energia emitida pelo ânodo de cobre, radiação K α , é suficiente para causar a fluorescência de

raios X nos átomos de ferro causando um *background* difuso, conforme percebe-se nos gráficos a seguir (Figura 22 e Figura 23). Foram realizadas análises de XRD com ambos os catalisadores no equipamento Bruker, modelo D2 Phaser, com radiação $\text{CuK}\alpha$ (ânodo de cobre), porém seu tratamento de dados forneceria análises imprecisas para o catalisador modificado com ferro a 5% (m/m).

Apesar de existir muitos trabalhos na literatura apresentando o uso de difratômetros com radiação $\text{CuK}\alpha$ para análise de XRD, dentre eles os de TOMAZONI e GUIMARÃES (2015) e MAGALHÃES (2008) que identificam a composição de minérios, ROBERTS *et al* (2006), WAN-JING, *et al* (2010) e SAHOO *et al* (2010) que caracterizaram misturas de compostos com ferro, o escopo da técnica neste é dispor de pequenos desvios do perfil da curva colhida para adquirir dados através do refinamento de Rietveld.

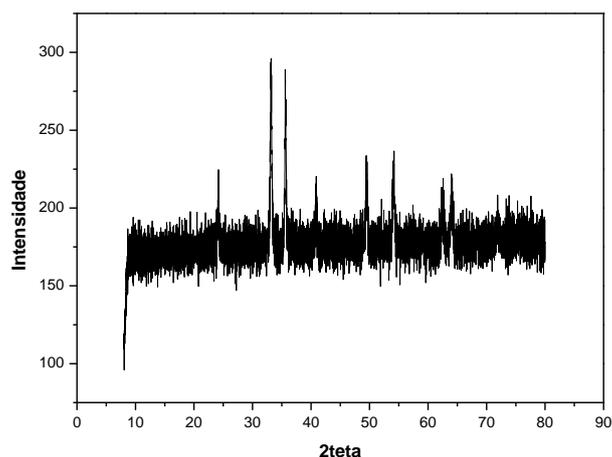
Para evidenciar esse fenômeno, observa-se que a XRD da hematita possui mais ruído, com pouca definição nos picos característicos a sua fase, que a das medidas com menor quantidade de ferro devido a fluorescência de raios X associadas a presença e quantidade deste elemento (Figura 22) e que a amostra isenta de ferro (TiO_2) (Figura 23) possui o menor ruído dentre as três curvas abaixo.

Figura 22: XRD com radiação de $\text{K}\alpha\text{Cu}$ de TiO_2 e Fe/TiO_2 5% (m/m).



Fonte: Próprio autor.

Figura 23: XRD de Fe_2O_3 com radiação $\text{K}\alpha\text{Cu}$.



Fonte: Próprio autor.

Devido a isso, foi necessário realizar a medida de Fe/TiO_2 5% no LNLS de Campinas com fonte de raios X da linha XPD, diferenciando das análises anteriores.

A fluorescência observada nas medidas realizadas no equipamento Bruker com radiação $\text{CuK}\alpha$ só evidencia a presença de átomos de ferro na amostra.

Como discutido anteriormente, a síntese proporcionou a obtenção de um pó branco (Figura 12(A)) e cristalino de geometria anatase (Tabela 3), para TiO_2 , conforme demonstrado pela análise de XRD da amostra com picos característicos da fase anatase; para o catalisador Fe/TiO_2 5% (m/m) obtem-se um pó de características semelhantes as do catalisador supracitado, porém com coloração escurecida (Figura 13(B)) e ainda que esteja com adição de ferro, possui a mesma geometria anatase. Os picos referentes a fase estão presentes na Tabela 3 extraída da biblioteca PDF2 do programa *Crystallographica Search-Match Version 2, 0, 2, 0. Copyright © 1996-1999, Oxford Cryosystems*.

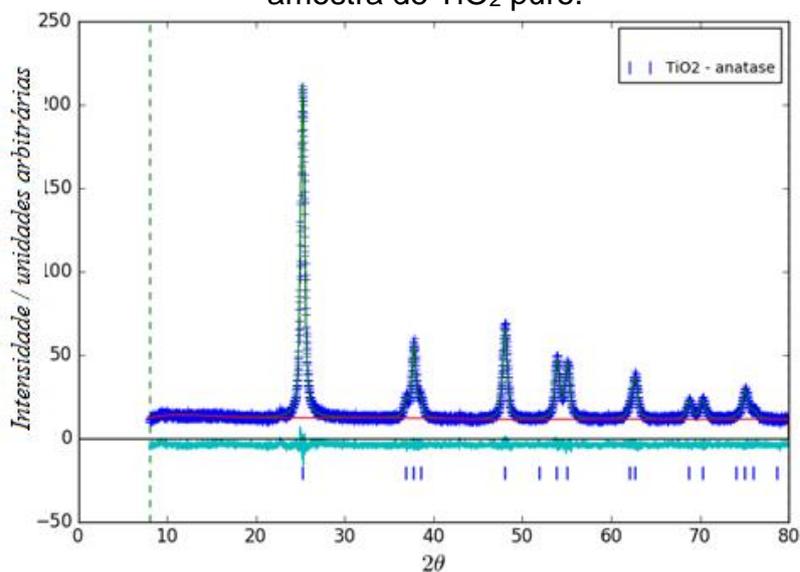
Tabela 3: Lista de picos da fase anatase de TiO_2 .

Ângulo	Distância interplanar	Intensidade	Largura	Confiabilidade
25,255	3,5236	95	0,235	100%
37,765	2,3801	19	0,216	100%
48,007	1,8935	24	0,245	100%
53,849	1,7011	15	0,243	99,9%
55,062	1,6664	12	0,243	99,5%
75,058	1,2645	6	0,273	93,3%

Fonte: *Crystallographica Search-Match Version 2, 0, 2, 0. Copyright © 1996-1999, Oxford Cryosystems*.

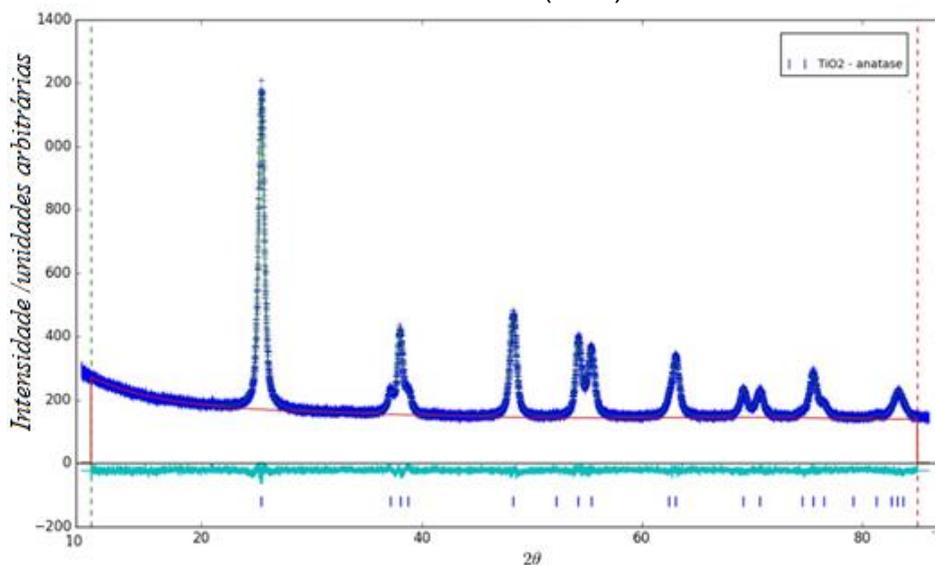
Pode ser visto que ainda com a adição de nitrato férrico a síntese, não houve a formação de uma segunda fase nos gráficos de XRD com óxido de ferro por duas possíveis razões: (1) houve a inserção de átomos de ferro na estrutura cristalina do óxido, o que resultou na modificação do volume da cela e o aumento da densidade e; (2) pela pequena quantidade de óxido de ferro presente na mistura TiO_2 e Fe_2O_3 para que a fase de óxido de ferro apresentasse difração na amostra, o que está de acordo com MAGALHÃES (2008) cuja tese demonstra que a presença de picos referentes a hematita só ocorrerá a partir de 20% de modificação a estrutura do TiO_2 e é reforçada pela semelhança de raio atômicos.

Figura 24: Difratoograma de raios X refinados pelo método de Rietveld para a amostra de TiO_2 puro.



Fonte: Próprio autor.

Figura 25: Difratoograma de raios X refinados pelo método de Rietveld para a amostra de Fe/TiO_2 5% (m/m).



Fonte: próprio autor.

Ao submeter as análises de XRD ao refinamento de Rietveld, pode-se observar que alguns parâmetros de rede como parâmetro **a**, **b** e **c**, tamanhos axiais e equatoriais do cristal e o volume da cela tiveram dimensões diferentes quando comparam-se o TiO_2 e Fe/TiO_2 5% (m/m). Isso deve-se a inserção de ferro na estrutura cristalina no TiO_2 que possui geometria tetraédrica, o ferro III ocupa os interstícios do

cristal conduzindo a uma expansão da cela em aproximadamente 0,56%, e ao aumento da densidade do cristal de 26,95%, conforme demonstrado na Tabela 4. Dessa forma, baixa quantidade de óxido de ferro III fora do interstício da estrutura cristalina, na mistura, gera a ausência de picos característicos de Fe₂O₃ (Figura 24; Figura 25).

Tabela 4: Configurações de cela unitária dos catalisadores.

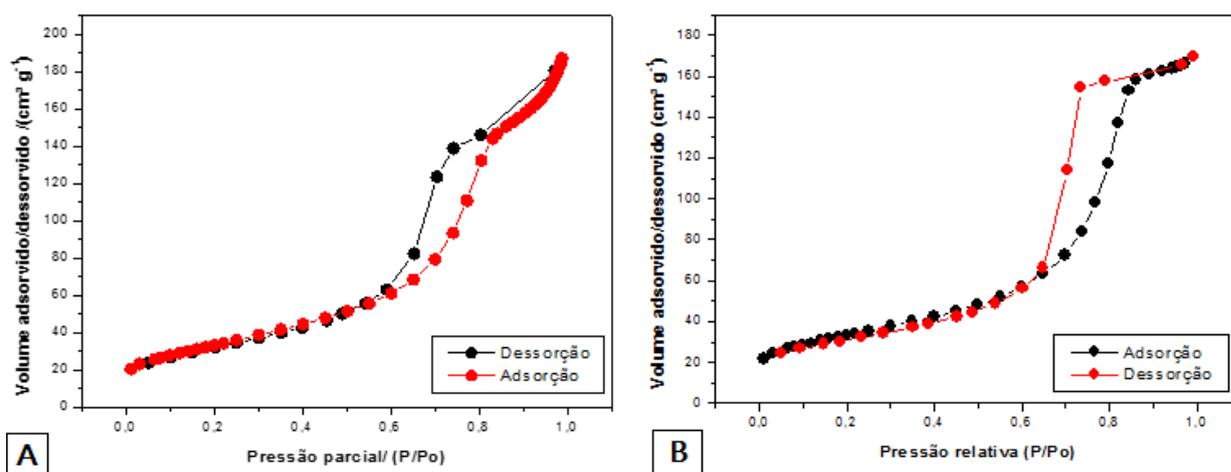
	Tamanho do cristal (nm)	a	b	c	Volume de Cela	Grupo espacial	wR / chi ² / GOF
TiO₂	Eq: 0,01482 Ax: 0,01652	3,77322	3,77322	9,47473	134,894	I 41/a m d	6,889% / 579.8 / 0.28
Fe/TiO₂ 5%	Eq: 0,01345 Ax: 0,01625	3,8006	3,78006	9,49294	135,643	I 41/a m d	2,990% / 2600.4 / 0.42

Fonte: Próprio autor.

5.2.2. Análise superficial por método de BET

As isotermas de adsorção e dessorção usando o método matemático conhecido como o BET estão apresentadas na figura 26 (A) e (B) para os materiais Fe/TiO₂ 5% (m/m) e TiO₂. A adsorção ocorrida com o Fe/TiO₂ 5% é mais acentuada que a adsorção ocorrida pelo TiO₂, também o óxido modificado com ferro apresenta uma histerese maior, como vista no gráfico (B). Ambas as isotermas são características do tipo IV, indicando que os materiais são mesoporosos, sendo que microporosos possuem diâmetro menor que 2 nm, mesoporosos diâmetro na faixa de 2 a 50 nm e macroporosos de diâmetro maior que 50 nm (SING *et al*, IUPAC; 1985, p.612).

Figura 26: Isotermas de adsorção e dessorção de Fe/TiO₂ 5% e TiO₂. Em (A) temos a isoterma de Fe/TiO₂ 5% e em (B) de TiO₂.



Fonte: Próprio autor.

Os dados apresentados na Tabela 5 demonstram que a área superficial, o volume e o tamanho dos poros sofreram aumento. Essas alterações, com a modificação do catalisador com ferro, resultam em um contato maior entre o catalisador e os reagentes numa reação química o que acelera os fenômenos de superfície, melhorando a eficiência catalítica. Dessa forma, a modificação estrutural com o ferro pode ter implicado em um material de maior área superficial de contato colaborando com o aumento da cinética do processo.

Tabela 5: Dados texturais dos catalisadores.

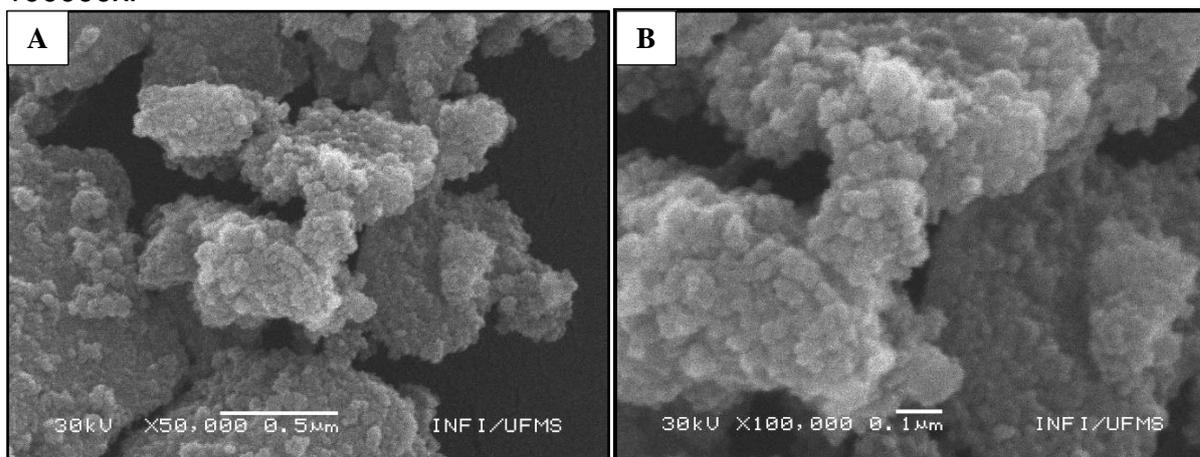
	Área superficial BET	Volume dos poros	Tamanho dos poros (nm)
TiO ₂	116,0500 ± 0,6505 m ² g ⁻¹	0,261991 cm ³ g ⁻¹	9,03027
Fe/TiO ₂ 5%	121,6362 ± 0,3508 m ² /g ⁻¹	0,281644 cm ³ g ⁻¹	9,26184

Fonte: Próprio autor.

5.2.3. Microscopia eletrônica de varredura (SEM) e EDS

As imagens de SEM de TiO₂ (Figura 27 (A) e (B)) indicam que as partículas do material estão nanoestruturadas formando aglomerados micrométricos e com a formação de *clusters*, aglomerados agregados.

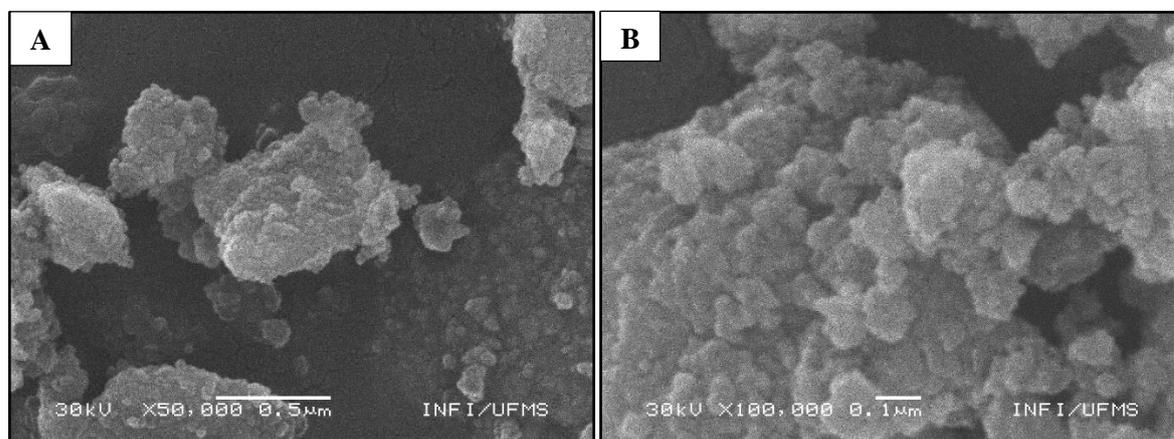
Figura 27: Imagens de SEM de TiO_2 . (A) ampliação de 50000x; (B) ampliação de 100000x.



Fonte: Próprio autor.

A topografia do catalisador Fe/TiO_2 5% apresentou o mesmo comportamento que o de TiO_2 , uma diferença é observada (Figura 28 (A) e (B)) quando compara-se os de aglomerados formados, com a adição de ferro, aparentemente diminuiu o tamanho destes aglomerados, o que pode intensificar a atividade catalítica.

Figura 28: Imagens de SEM de Fe/TiO_2 5% (m/m). (A) ampliação de 50000x. (B) ampliação de 100000x.



Fonte: Próprio autor.

Comparando as imagens de SEM com os resultados de área superficial pelo método BET e observa-se que os primeiros confirmam os dados obtidos de área superficial pelo método de BET (Tabela 6) que demonstrou aumento da área superficial, a microscopia indica que uma das razões disso ocorrer é a menor quantidade de aglomerados no Fe/TiO_2 5% (m/m) quando comparado ao TiO_2 . A

formação de aglomerados ocorre em razão das forças de coesão, originadas da diferença do momento dipolo de ligações químicas que gera carga coulômbica na superfície, resultando em atração de partículas em maior ou menor grau.

Foram realizadas medidas de EDS com as mesmas amostras para SEM. Esta fornece dados qualitativos a respeito da composição do analito, no caso os catalisadores. Apesar da técnica também apresentar dados quantitativos, o erro associado é intrínseco a quaisquer espécies de análises locais, podendo ter grandes oscilações de composição de elementos por área. Assim, foram feitas medidas de duas áreas, denominadas A e B, para fornecer certa noção a respeito das proporções dos elementos componentes das amostras sem confiabilidade de uma análise quantitativa.

Tabela 6: EDS de TiO₂.

Elemento	Massa %	Erro % (m/m)	Átomo %	Erro % (átomo)
Ti K (área A)	100,00	+/- 0,38	100,00	+/- 0,38
Ti K (Área B)	100,00	+/- 0,41	100,00	+/- 0,41

Fonte: Próprio autor.

Como esperado, as porcentagens de titânio em ambas as regiões obtiveram a totalidade da composição, que é o esperado para esse material. Essa técnica não é sensível o suficiente para obter dados confiáveis dos elementos hidrogênio, carbono e oxigênio, mesmo sendo os mais abundantes na natureza, devido apresentarem baixa massa atômica o que não favorece a formação de emissão de raios X através destes. Devido a isso, a Tabela 5 não apresenta informações a respeito dos átomos de oxigênio que constitui o material.

As medidas obtidas pela análise de Fe/TiO₂ 5% (Tabela 7) demonstraram variação de quase 5% entre cada medida, e tanto na área A, quanto na área B a quantidade de átomos de titânio foi superior a 92%, demonstrando a possibilidade de o semiconductor conter valores próximos a 5% de átomos de ferro em relação aos de titânio.

Tabela 7: EDS de Fe/TiO₂ 5%.

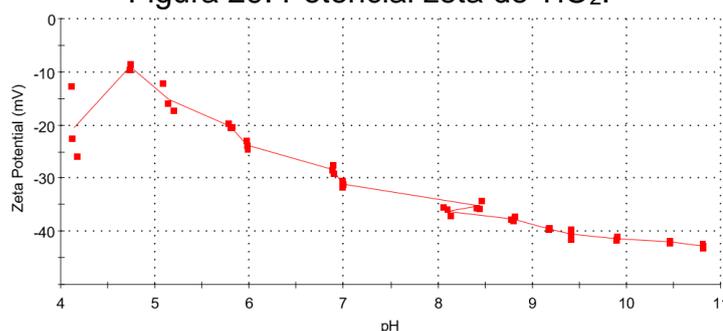
Elemento	Massa %	Erro % (m/m)	Átomo %	Erro % (átomo)
Ti K (Área A)	96,75	+/- 0,35	97,20	+/- 0,35
Fe K (Área A)	3,25	+/- 0,10	2,80	+/- 0,08
Ti K (Área B)	92,32	+/- 0,38	93,34	+/- 0,38
Fe K (Área B)	7,68	+/- 0,16	6,66	+/- 0,14

Fonte: Próprio autor.

5.2.4. Potencial Zeta

Os dados fornecidos pelo potencial zeta indicam a relação entre os interface solução-superfície do catalisador em suspensão. Como dito anteriormente, na seção 3.12. a superfície de partículas possuem cargas elétricas, quando estas submergem em soluções há interações eletrostáticas com o solvente, o potencial zeta indica se haverá equilíbrio de cargas da superfície e em qual pH isso ocorrerá, ou seja, o ponto isoelétrico, onde as partículas possuem carga zero. As Figura 29 e 30 apresentam os resultados de potencial zeta em função do pH, não foi possível determinar o ponto isoelétrico do TiO₂ por dificuldades instrumentais (Figura 29) e de acordo com Cavalcante R. P. (2015) o TiO₂ sintetizado pelo método sol-gel possui um ponto isoelétrico em pH = 4,24 e estável em pH inferior a 9,6 (CAVALCANTE, R. P.;2016).

Figura 29: Potencial zeta de TiO₂.

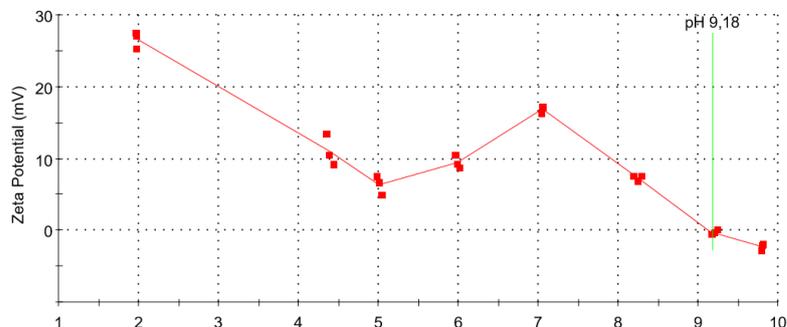


Fonte: Próprio autor.

A variação de pH de uma solução afeta as cargas presentes na solução, em pH baixos os potenciais zeta são positivos e em pH altos os potenciais são negativos (SCHÜLER *et al*; 2013), o que está de acordo com as Figuras 29 e 30. Variações acima de 30 mV positivo ou negativo indicam instabilidade ao material (CAVALCANTE; 2016).

Na Figura 30 observa-se que o ponto isoelétrico do Fe/TiO₂ 5% ocorre em pH=9,18 com estabilidade $2 \leq \text{pH} \leq 10$.

Figura 30: Potencial zeta de Fe/TiO₂ 5%.



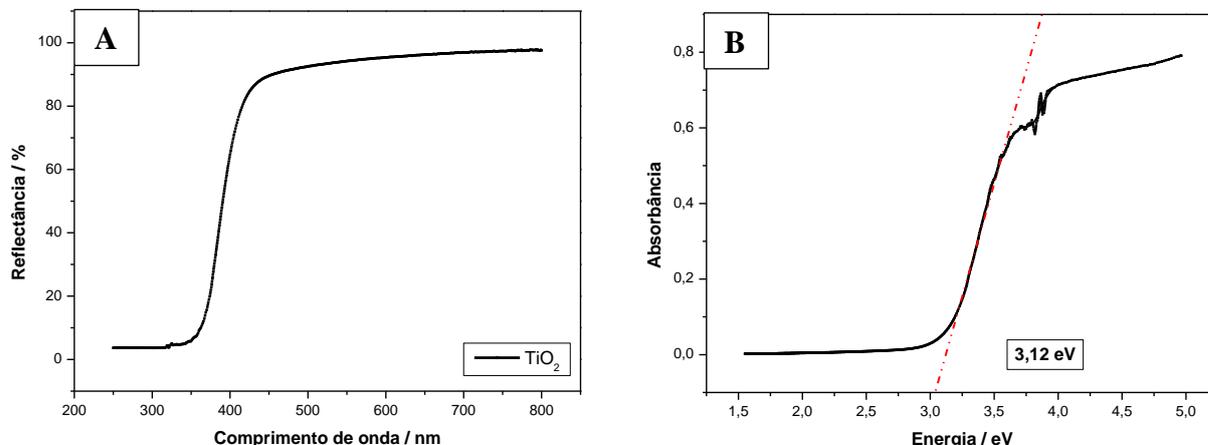
Fonte: Próprio autor.

5.2.5. Espectroscopia de Reflectância Difusa em UV-Vis (DRS UV-Vis)

As medidas de reflectância difusa indicaram forte absorção abaixo de 350 nm (Figura 31 (A)) confirmando o esperado por ser este um material branco, ele deve refletir em todos os comprimentos de onda a partir do visível.

Ainda com esses dados, foi possível calcular o valor de energia de *band gap* do catalisador, através da equação de Kubelka Munk, que se trata da energia mínima necessária para que os elétrons saiam da banda de valência para a banda de condução. Com o eixo x, comprimento de onda, foi obtido dados de energia em eV, para isso dividiu-se 1240 por λ . Com os dados de reflectância, eixo y, foi possível obter absorbância utilizando a equação de Kubelka Munk. Na Figura 31 verifica-se em (B) a E_g foi estimada pela regressão linear do declive e de absorção mediante a extrapolação da reta tangente do gráfico no eixo x. O valor de E_g do TiO₂ está de acordo com o da literatura que indica valor de 3,2 eV (CAVALCANTE, *et al.*;2015).

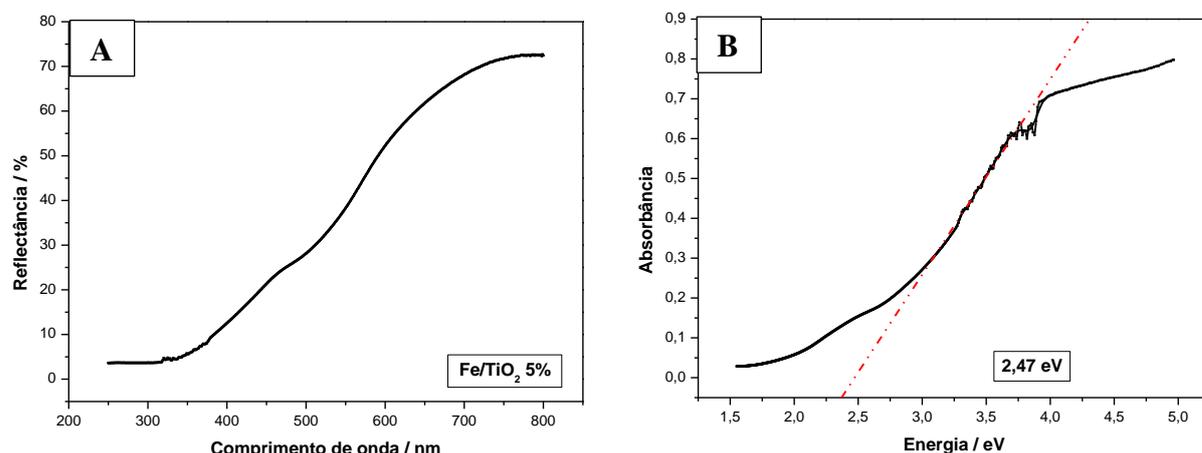
Figura 31: Em (A) a reflectância de TiO₂. X comprimento de onda; em (B) o gráfico de energia x absorvância de TiO₂



Fonte: Próprio autor.

A adição de ferro ao catalisador gerou um deslocamento batocrômico deslocando o espectro de absorção para o vermelho (Figura 32 (A)), consequentemente a E_g para o Fe/TiO₂ 5% é menor e as transições eletrônicas da banda de valência à banda de condução necessitam de menor energia, conforme observado na Figura 32 (B) a $E_g = 2,47$ eV.

Figura 32: Em (A) a reflectância de TiO₂. X comprimento de onda; em (B) o gráfico de energia x absorvância de Fe/TiO₂ 5%.



Fonte: Próprio autor.

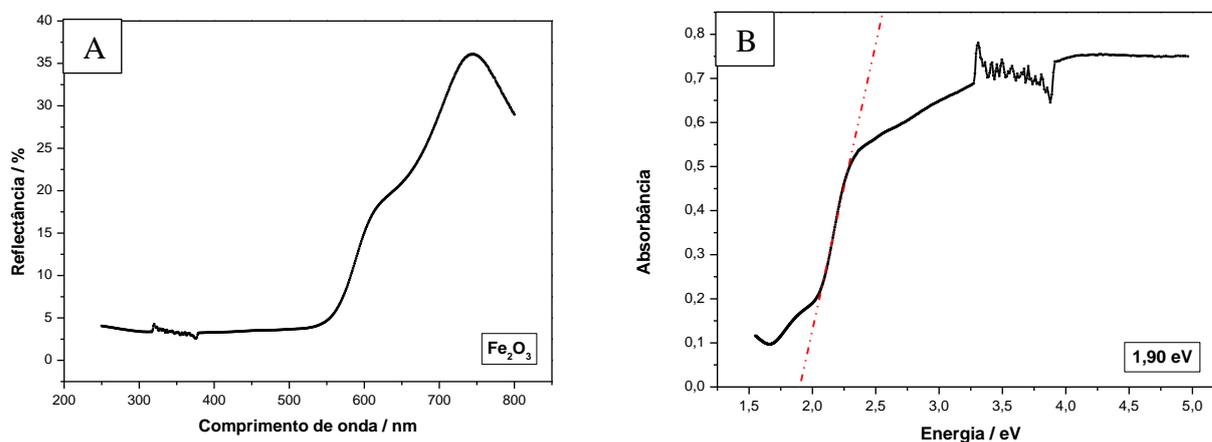
Visando a aplicação desses dois materiais para testes fotocatalíticos, espera-se que o aproveitamento do catalisador modificado com ferro venha ter uma aplicabilidade maior devido ao grande espectro de absorção de radiação eletromagnética possível (Figura 32 (A)), com absorção de comprimentos de onda de 600 nm para mais energéticos, isso corresponde ao espectro de luz visível. Com essa

característica, pode-se sugerir que a luz solar (natural ou simulada), com 50% de radiação infravermelho, 45% de luz visível e 5% de luz ultravioleta (NASCIMENTO, *et al*; 2005), pode ocasionar maior eficiência a este material quando comparado a não modificado.

Entretanto, sabe-se que somente as medidas de E_g não refletem diretamente na atividade catalítica, como discutido na seção 3.4 a atividade fotocatalítica de um semiconductor também está relacionada a recombinação elétron-lacuna gerada pelas transições eletrônicas entre a banda de valência e a banda de condução, bem como outros fatores, dessa forma, apesar das análises de DRS UV-Vis indicarem baixa energia para transições energéticas, deve-se salientar efeitos estruturais que modificam o processo de recombinação.

Observa-se nas Figuras 33 (A) e 33 (B) que o óxido de ferro (III) sintetizado apresenta pouca reflectância, sendo em seu ponto máximo, próximo a 700 nm quase 40% de radiação refletida. O *band gap* do material é 1,90 eV, trata-se de um material escuro. Podemos constatar então que o deslocamento batocrômico sofrido pelo catalisador Fe/TiO₂ 5% foi devido a presença de íons ferro III em sua estrutura.

Figura 33: (A) Reflectância em função do comprimento de onda para Fe₂O₃; (B) Absorbância em função de energia para Fe₂O₃;



Fonte: Próprio autor.

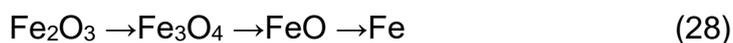
5.2.6. Análises térmicas (TG-DTG e DSC)

A fim de avaliar a estabilidade térmica, foram realizadas análises termogravimétricas de ambos os catalisadores em razões de aquecimento diferentes.

Segundo IONASHIRO e GIOLITO (2004), eventos térmicos podem ocorrer em temperaturas diferentes e até mesmo de maneira mais segmentada se forem estudados fatores como: razão de aquecimento, vazão de gás de purga e atmosfera. No presente trabalho avaliamos a melhor curva sob a variação da razão de aquecimento, mantendo a atmosfera inerte de nitrogênio e sua vazão, de 60 ml min⁻¹ para a amostra, identificando o perfil térmico em razão de aquecimento que melhor descreve todos os processos.

Na Figura 34(A) pode ser observado que não houve mudança no perfil térmico, observa-se que houve maior perda de massa quando empregada a razão de 20 °C min⁻¹, sendo esta a selecionada para as próximas observações. Na Figura 34(B) observa-se irregularidades nos fenômenos térmicos presentes, a curva com razão de aquecimento de 15 °C min⁻¹ apresentou uma perda de massa mais significativa em temperatura de aproximadamente 600 °C. Segundo Noldin Junior (2002): “A redução do Ferro pelo CO, começando pelo maior estado de oxidação do ferro, a Hematita (Fe₂O₃), ocorre em três estágios, para temperaturas acima de 570°C” (Noldin Junior, 2002, p.50).

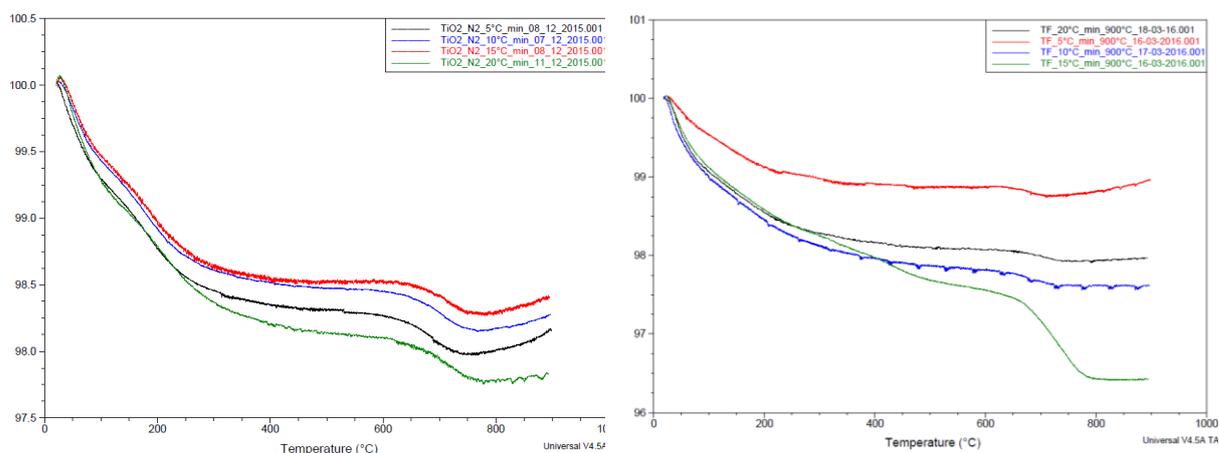
Em cada uma das reações demonstradas há um mol de CO para a reação de redução (Eq 28).



Além de água, Fe/TiO₂ 5% também possui resíduos de precursores orgânicos das soluções iniciais que o formou. Devido ao processo de queima do CO, que sem atmosfera oxidativa não oxida a CO₂, e ao aquecimento de Fe₂O₃ a temperaturas superiores a 570 °C auto-reduz o óxido de ferro. Tais reações químicas devem ocorrer numa reação com a hematita e essa informação, juntamente com os de XRD, indicam que parte do ferro pode estar presente como óxido férrico. Essas informações só devem ser confirmadas com a análise de XPS. Para afirmar a presença de matéria orgânica, é necessário realizar medida de Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR).

Detaca-se as curvas com razões de aquecimento de 20 °C min⁻¹ com maior atenção devido a grande inércia do aquecimento que pode gerar fenômenos térmicos mais acentuados.

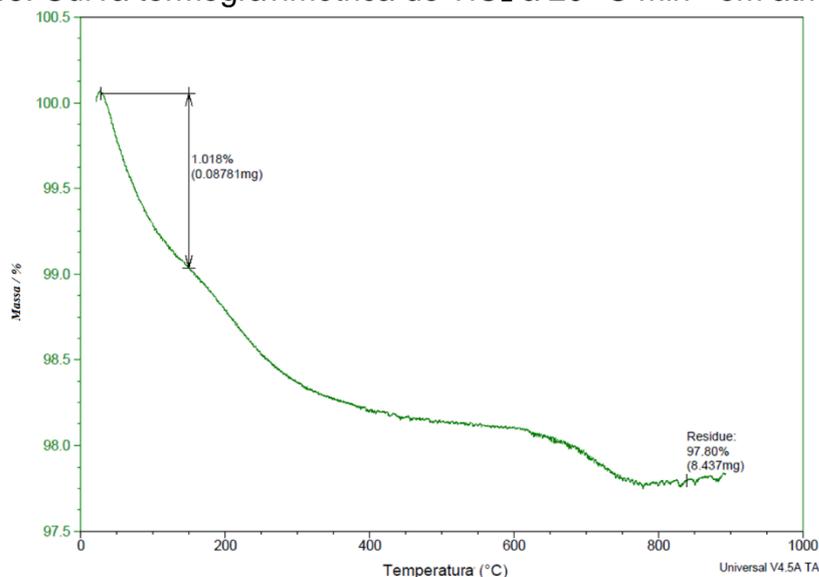
Figura 34: Em (A) TG de TiO₂. Em (B) TG de Fe/TiO₂ 5%.



Fonte: Próprio autor.

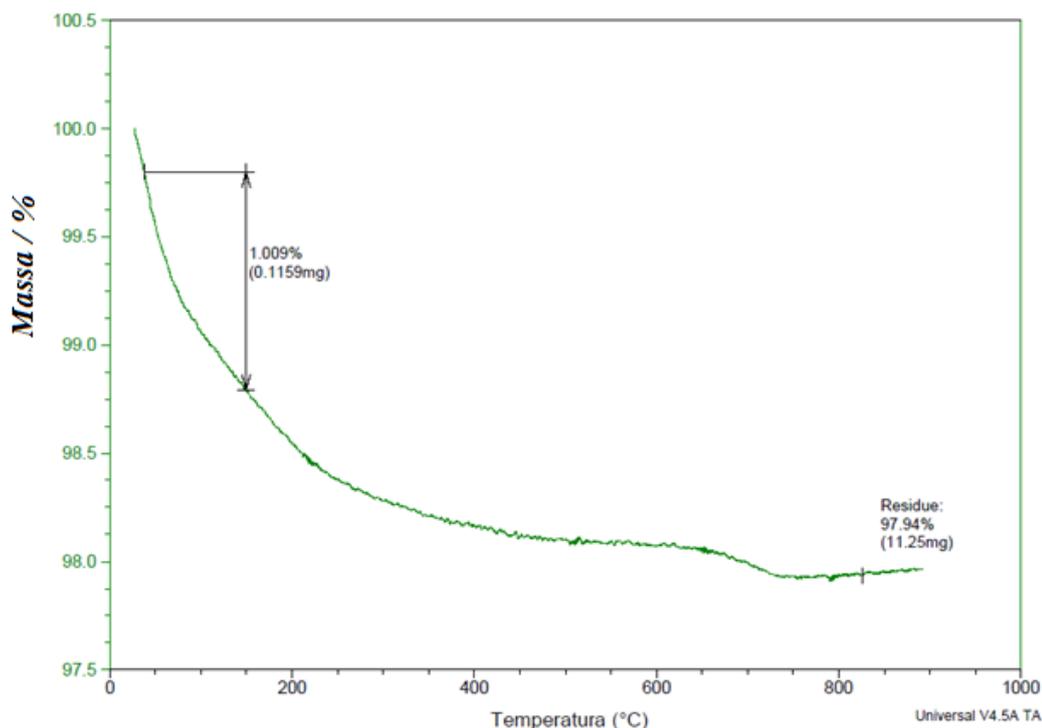
As análises termogravimétricas tanto do TiO₂ quanto do Fe/TiO₂ 5% indicaram que estes são estáveis até 900 °C, no caso do Fe/TiO₂ a presença de CO pode ocasionar reações de auto-redução. Houve uma perda de aproximadamente 1% de massa do material, que é referente a água e resíduos de matéria orgânica presentes em seus precursores (Figura 35; Figura 36). Nesses dois materiais também pode ser observado, após a perda de umidade e parte de materiais orgânicos, que os óxidos continuam a perder massa de forma constante (cerca de mais 1%), porém não atestando instabilidade térmica. O resíduo gerado de TiO₂ e de Fe/TiO₂ 5% é de 97,80% (Figura 35) e 97,94%(Figura 36), respectivamente.

Figura 35: Curva termogravimétrica de TiO₂ a 20 °C min⁻¹ em atm de N₂.



Fonte: Próprio autor.

Figura 36: Curva termogravimétrica de Fe/TiO₂ 5% a 20 °C min⁻¹ em atm de N₂.

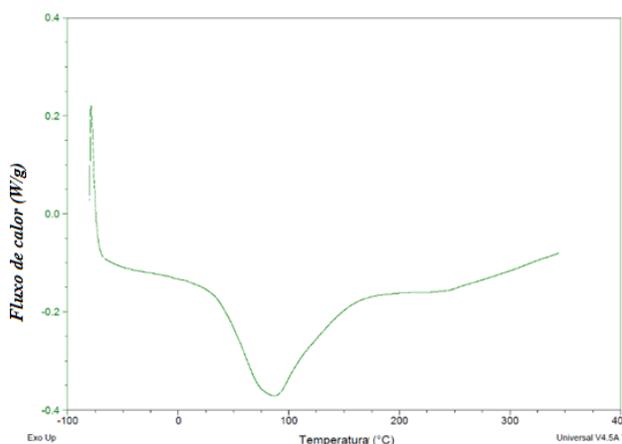


Fonte: Próprio autor.

As análises de DSC confirmam, por meio da intensidade de suas transições endotérmicas, que o catalisador modificado com ferro (Figura 38) apresenta menos H₂O que o TiO₂ (Figura 37). A constatação é sugerida devido a presença de uma endoterma presente à temperatura de cerca de 100 °C. Quanto maior a intensidade do evento, maior a quantidade de energia envolvida no processo. Apesar de o nitrato férrico apresentar-se como um cristal higroscópico, o material derivado deste não resultou em um material higroscópico, pode-se atribuir isso devido a maior porosidade do Fe/TiO₂ 5% frente ao TiO₂, confirmado pelas isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio obtidas por BET (seção 5.2.2).

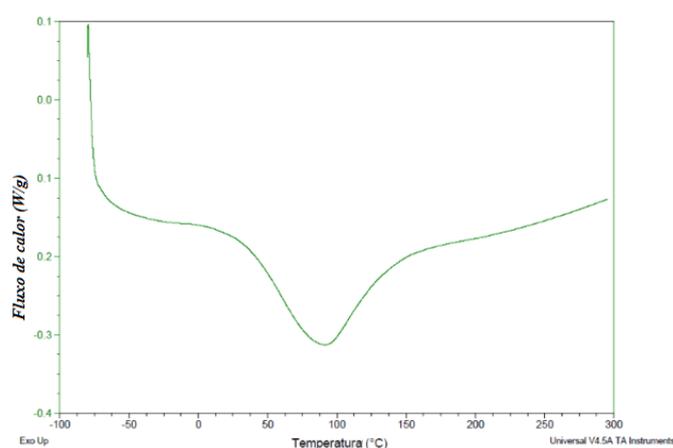
Além da baixa quantidade de H₂O presente nos materiais, não foi observado nas análises termogravimétricas e de DSC nenhuma perda de massa ou transição energética referente a outros processos físicos ou químicos além dos já explicitados.

Figura 37: Análise de DSC de TiO₂ a 20 °C min⁻¹ em atmosfera de N₂.



Fonte: Próprio autor.

Figura 38: Análise de DSC de Fe/TiO₂ 5% a 20 °C min⁻¹ em atmosfera de N₂.



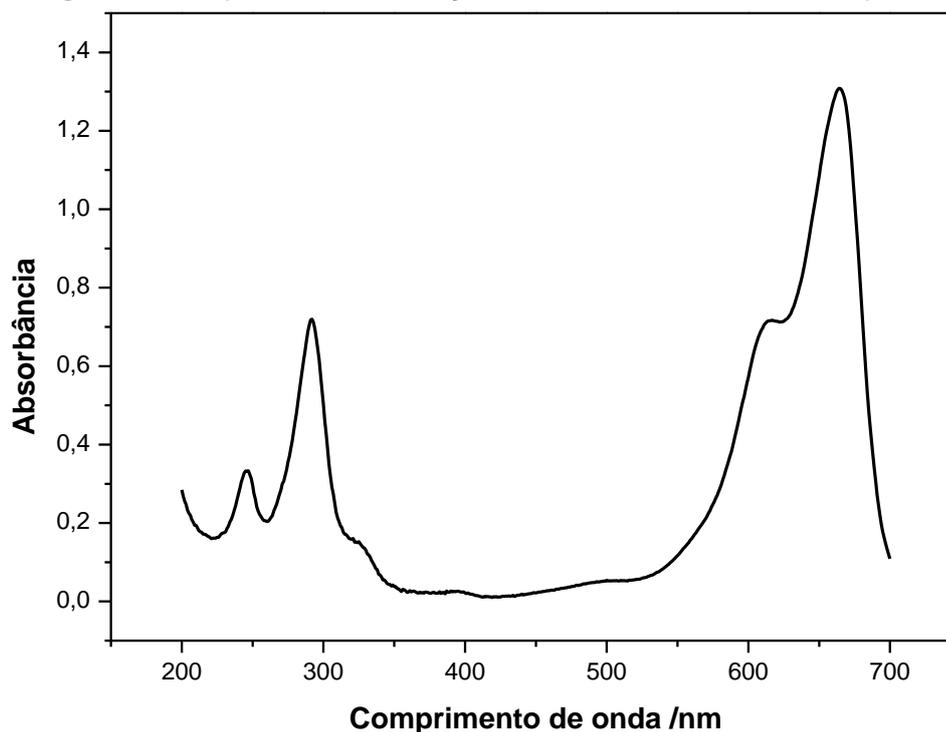
Fonte: Próprio autor.

5.3. INVESTIGAÇÃO DA EFICIÊNCIA FOTOCATALÍTICA DE Fe/TiO₂ 5% e TiO₂

As fotocatalises realizadas neste trabalho visam avaliar a empregabilidade dos óxidos para avaliar a atividade fotocatalítica. Para isso foram investigadas as melhores condições para o emprego dos óxidos como fotocatalisadores.

Inicialmente foi verificado o comprimento de onda de maior absorção do corante utilizado para ser degradado, azul de metileno (AM). Em um espectrofotômetro realizou-se a varredura entre 700 nm a 200 nm com uma solução de 10 mg L⁻¹ de AM, onde obteve-se o ponto de máxima absorção foi em 664 nm, apresentado na Figura 39. Esse comprimento de onda foi usado para a construção da curva de calibração (Figura 40) e para o monitoramento da concentração de AM em função do tempo de degradação.

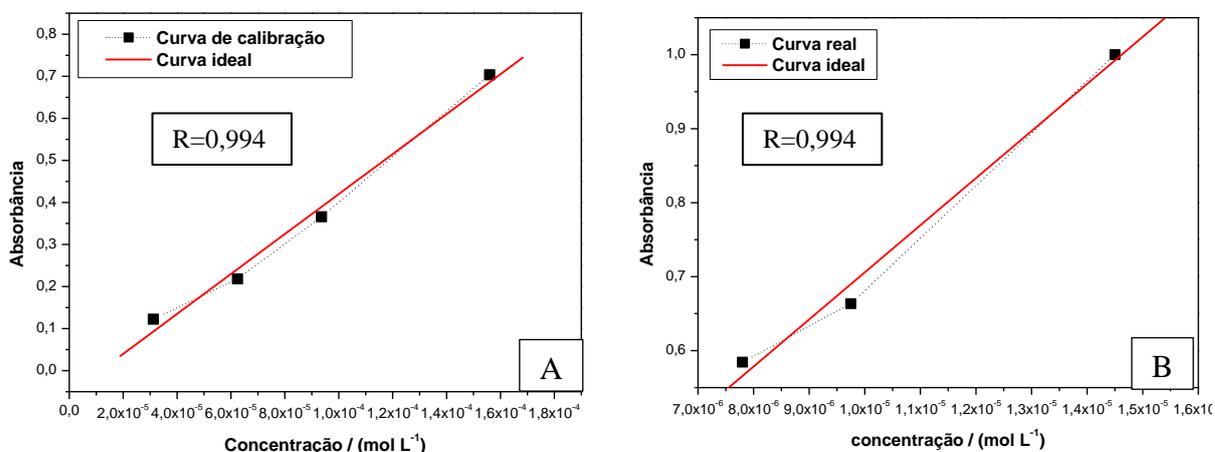
Figura 39: Espectro de absorção de AM em fotolisado em pH 7.



Fonte: Próprio autor.

As curvas de calibração foram calculadas em absorbância por concentração molar. Por existir dois instrumentos de medida, duas cubetas de quartzo com caminhos óticos diferentes, sendo a cubeta de caminho ótico de 1 cm para análises em maiores volumes (UV) e a cubeta de caminho ótico de 1 mm para análises com volumes inferiores (Simulador solar), elaborou-se duas curvas de calibração. Ambas as curvas obtiveram valor de $R=0,994$, sendo a equação da reta para curva de calibração (A) usada para quantificar AM em soluções contidas na cubeta de 1 mm, essa possui a equação da reta dada por: $y = -0,05508 + 4750,85x$ (Figura 40(A)); para a curva de calibração 40(B) a equação da reta é: $y = 0,06916 + 63666x$ e deve ser usada para calcular a concentração de AM contido em cubetas de 1 cm de caminho ótico (Figura 40(B)).

Figura 40: Curva de calibração (A) para solução de AM em cubeta de 1 mm; em (B) para solução de AM em cubeta de 1 cm.



Fonte: Próprio autor.

5.3.1. Fotocatálise com lâmpada UV -ABC

Inicialmente todos os testes foram realizados em concentração de AM de 10 mg L⁻¹. Sabe-se que grandes quantidades de corantes em soluções diminuem a atividade catalítica de um sistema, como observado em BEZERRA (2016) que realizou testes em três concentrações distintas, sendo os processos mais ativos aqueles com menor concentração, menor absorvidade, de corante. Devido a isso, os estudos de influência do pH (Figura 41) na atividade catalítica foram realizados sob essa condição, porém essa divergência não prejudica a confiabilidade dos dados obtidos.

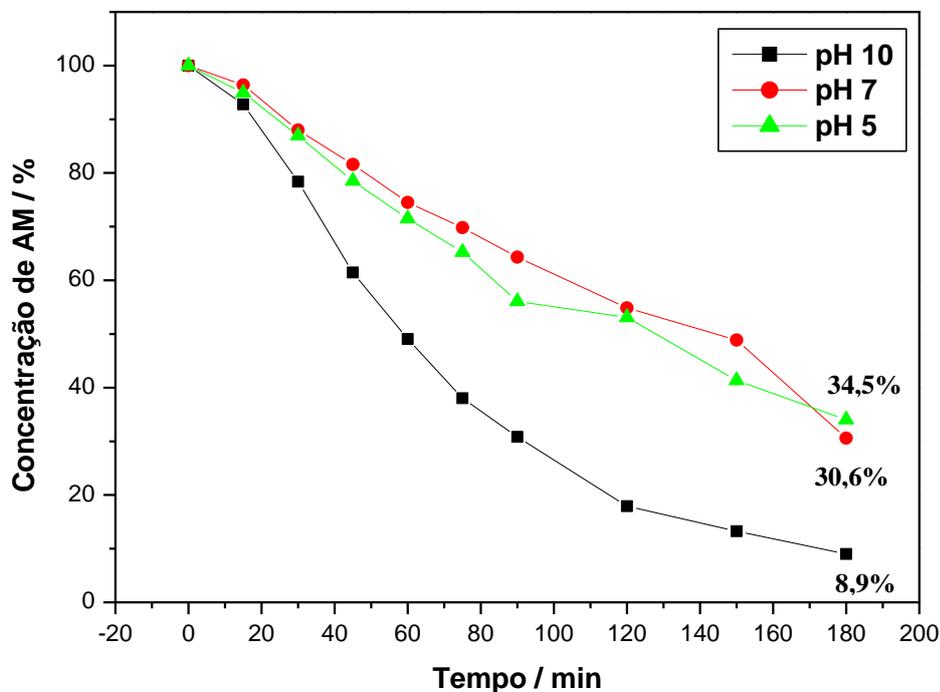
Avaliou-se a possibilidade de usar concentrações de 100 mg L⁻¹, onde percebeu-se a pouca degradação sofrida pela solução de AM com o catalisador, pois este não entrava em contato com a radiação UV para exatar e formar o par e⁻/h⁺ e consequentemente os radicais hidroxila a fim de degradá-lo. Toda a radiação era absorvida pelo corante.

Ao final, a concentração de 50 mg L⁻¹ foi avaliada e esta foi considerada para estudar os fenômenos fotocatalíticos ocasionados pelo material e que fosse possível a avaliação por espectroscopia UV-Vis e TOC.

Com o estudo da influência do pH na atividade fotocatalítica verificou-se que em pH básico houve degradação do corante com mais de 90% somente na presença de radiação. Isso pode ser explicado pela maior oferta de íons hidroxila ao meio, favorecendo a formação de radicais hidroxila. Esta explicação está de acordo com o

perfil observado na Figura 41 onde o aumento da alcalinidade afeta a cinética da fotólise (NASCIMENTO, p. 2005).

Figura 41: Curvas de degradação por meio de fotólise do AM em função do pH em $[AM] = 10 \text{ mg L}^{-1}$.



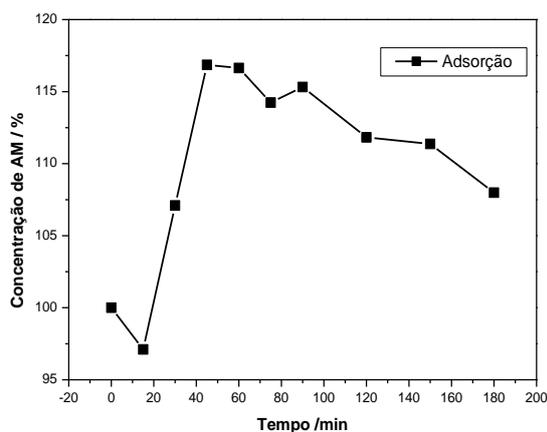
Fonte: Próprio autor.

Sabendo que a fotocatalise é um fenômeno de superfície, foi realizado um estudo prévio de adsorção de AM no catalisador. Com esses dados (Figura 42) pode ser observada grande oscilação do teor de concentração de AM na solução. Verifica-se analisando os dados da Figura 35 que a partir de 45 minutos de contato, a concentração de corante mantém-se com menos oscilação. Dessa forma, foi escolhido o tempo de 45 minutos como tempo de adsorção (ou seja, tempo em que a solução é agitada na presença do catalisado) de AM para que ocorra o contato entre o reagente (corante) e o catalisador.

Também foi estudado o efeito da concentração dos catalisadores na suspensão na atividade fotocatalítica, esses dados são apresentados na Figura 43. Observou-se que embora $0,6 \text{ g L}^{-1}$ de catalisador apresente maior abundância de superfície, essa massa apresentou a menor atividade, associa-se isso ao aumento de agregados de partículas que provocam a diminuição no número de sítios ativos na superfície do TiO_2 , além da opacidade presente que leva a diminuição de radiação que incide

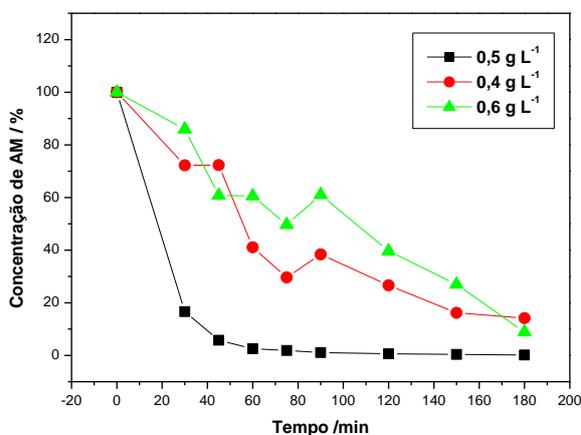
através da amostra (GHALY, 2011). A melhor atividade pode ser observada com 0,5 g de catalisador por litro de solução, porém, avaliando a relação massa de material por rendimento, optou-se por utilizar a massa de 0,4 g de catalisador por litro de solução pois em relação a quantidade de catalisador e degradação, há um rendimento maior quando usa-se a concentração de 0,4 g L⁻¹.

Figura 42: Adsorção de AM em 0,5 g L⁻¹ de catalisador em [AM]=10 mg L⁻¹.



Fonte: Próprio autor.

Figura 43: Estudo de concentração de catalisadores em 50 mg L⁻¹ de AM em pH ácido.



Fonte: Próprio autor.

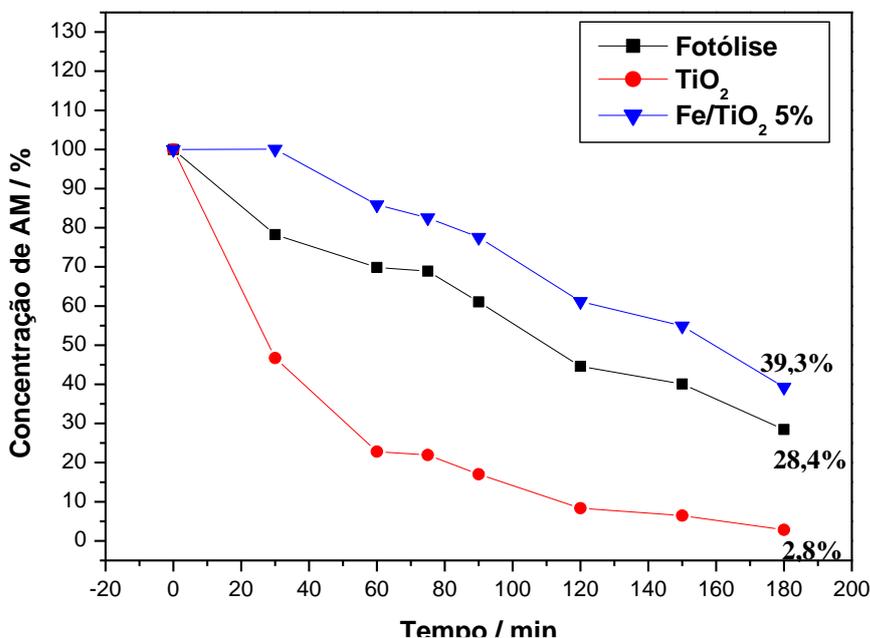
A capacidade fotocatalítica dos óxidos (Fe/TiO₂ 5% e TiO₂) foi testada e demonstrou que em radiação UV-ABC o TiO₂ apresenta-se com maior fotocatalítica (Figura 4), a lâmpada de excitação para este experimento (Figura 44) é diferente da fonte de excitação realizado para o estudo de concentração de catalisador (Figura 43). Como visto pelos dados de XRD e refinamento Rietveld (seção 5.2.1), os semicondutores sintetizados são de fase anatase, que apresenta maior atividade catalítica, além do material possuir *band gap* de 3,12 eV, valor de E_g atingido pela lâmpada utilizada neste estudo.

O óxido modificado com ferro apresentou menor atividade dentre todos, incluindo a fotólise (Figura 44). Como verificado pelos dados de BET (seção 5.2.2), sua área superficial é maior, o tamanho do cristalito é menor (dados obtidos por refinamento Rietveld, seção 5.2.1), a formação de aglomerados de partículas é menor que do TiO₂ (imagens de SEM, seção 5.2.3) e a sua E_g é menor. A lâmpada possui como radiação majoritária a UV-C (excitação máxima de 254 nm), assim, esse pode ter sido um fator de inibição da catálise do material. Autores como CAVALCANTE *et*

al (2015), discutiram sobre a atividade catalítica de um semicondutor estar ligada a velocidade de recombinação elétron-lacuna e que alterações estruturais com a inserção de elementos diferentes podem ocasionar modificação desse aspecto. A recombinação mais lenta ocasiona processos catalíticos mais eficientes (CAVALCANTE *et al*, 2015). Também é relatado que metais de transição como modificadores do TiO₂ podem gerar novos centros de recombinação de elétrons e ainda que exista a diminuição de energia necessária para a promoção de um elétron da banda de valência a banda de condução, novos centros de recombinação podem acelerar a recombinação elétron-lacuna, minimizando o efeito fotocatalítico (MURAT & ÇINAR; 2009). Como demonstrado por SUN *et al* (2009), a explicação ocorre por meio das reações de oxidação nas equações 17 a 21 que ocorrem quando há uma quantidade de Fe³⁺ superior a um dado nível. Para KHAN *et al* (2008), quando a concentração de Fe³⁺ é superior a 0,5 - 1%, a excitação dos elétrons 3d para TiO₂ ocorrem em 415 nm, quando a concentração é alta (3-5%), as transições deslocam-se para 500 nm e a carga pode ser transferida como (Eq 29):



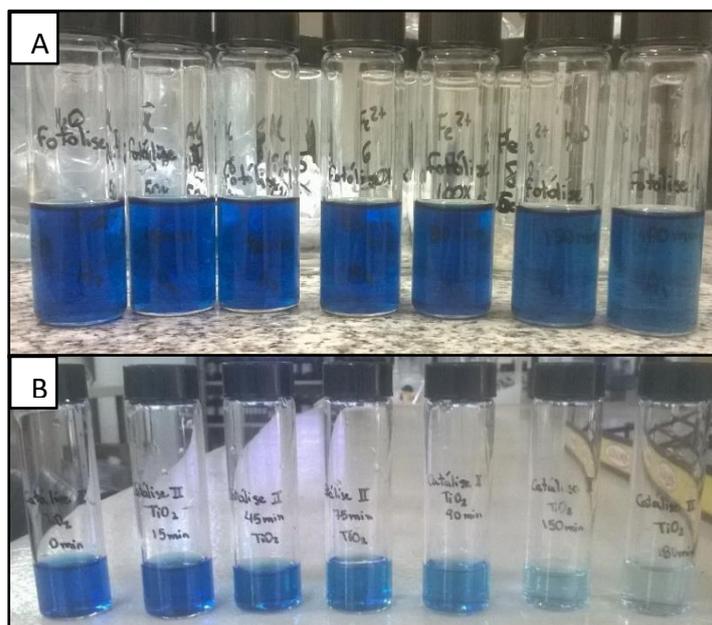
Figura 44: Testes fotocatalíticos dos semicondutores TiO₂ e Fe/TiO₂ 5% em lâmpada de vapor de mercúrio, 50 mg L⁻¹ de AM, 0,4 g L⁻¹ de catalisador e pH 7.



Fonte: Próprio autor.

As reações de fotólise e catálise podem ser observadas na Figura 45, onde é percebida degradação do corante sendo mais acentuada quando adicionado o catalisador.

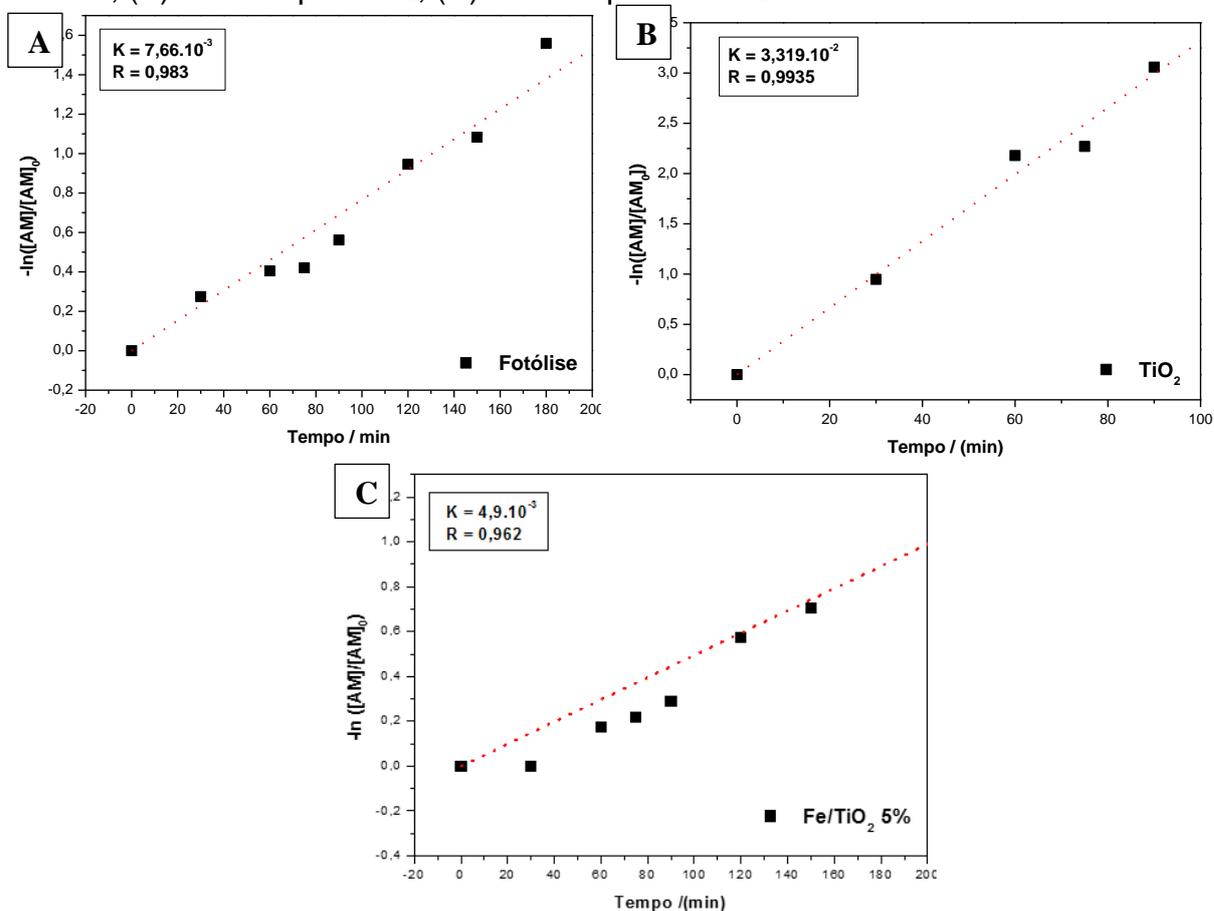
Figura 45: Em (A) Fotólise de AM em pH 7; em (B) fotocatálise de AM em 0,4 g L⁻¹ em pH 7.



Fonte: Próprio autor.

Com as informações presentes no gráfico presente na Figura 44, observou-se que a ordem da reação é de pseudo primeira ordem que são reações de primeira ordem catalisadas (GOMES, 2016). Com essa informação, foram plotados gráficos (Figura 46) de $-\ln[AM]/[AM]_0$ versus o tempo de degradação para calcular a cinética com a extrapolação da reta, onde o coeficiente angular fornece a constante de velocidade (k) e a linearidade é dada por (R). Na Figura 46 (A) estão os dados cinéticos da fotólise, na Figura (B) a catálise com TiO₂ e na Figura (C) os dados de Fe/TiO₂ 5% (m/m).

Figura 46: Gráficos de cinética de pseudo primeira ordem sob radiação UV. Em (A) a fotólise; (B) catálise por TiO₂; (C) catálise por Fe/TiO₂ 5%.



Fonte: Próprio autor.

Os dados obtidos através das Figura 46 e Figura 44 foram organizados na Tabela 8. Pode-se observar que a velocidade de degradação de AM com TiO₂ foi maior dentre todas, assim como a degradação.

Tabela 8: Parâmetros e porcentagem de degração em UV.

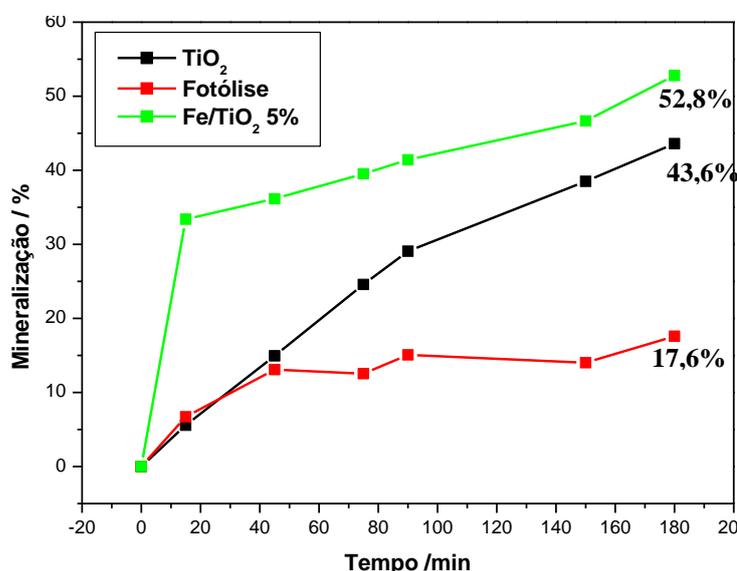
	k	R	Degradação (%)
Fotólise	$7,66 \cdot 10^{-3}$	0,982	71,6
TiO₂	$3,32 \cdot 10^{-2}$	0,993	97,2
Fe/TiO₂ 5%	$4,9 \cdot 10^{-3}$	0,962	60,7

Fonte: Próprio autor.

5.3.1.1. Análise de mineralização

Observou-se na Figura 47 que houve um aumento na taxa de mineralização quando presente o catalisador Fe/TiO₂ 5%. Chama a atenção o fato de o Fe/TiO₂ 5% apresentar degradação do AM inferior a fotólise, porém a maior mineralização. Vantagens existentes nesse ponto é escassez de compostos intermediários (aproximadamente 8% da concentração solução) após a catálise. Esse fenômeno pode ser vantajoso uma vez que intermediários podem ser tão tóxicos ou mais que seus precursores.

Figura 47: Mineralização de AM frente aos catalisadores: 50 mg L⁻¹, 0,4 g L⁻¹ e pH 7.



Fonte: Próprio autor.

Na Tabela 9 observa-se com maior clareza as diferenças entre as atividades catalíticas onde observamos que a menor mineralização está presente na fotólise, fato que suscita a necessidade de POAs para mineralização de intermediários.

Tabela 9: Degradação e mineralização de AM com catalisadores.

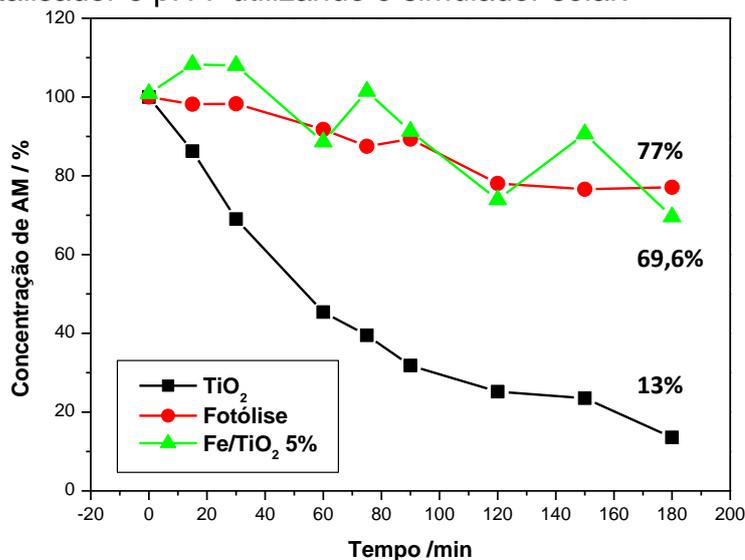
	Fotólise (%)	TiO ₂ (%)	Fe/TiO ₂ 5% (%)
Degradação	71,6	97,2	60,7
Mineralização	17,6	43,6	52,8

Fonte: Próprio autor.

5.3.2. Fotocatálise em simulador solar sem filtro

Como o objetivo da modificação estrutural do TiO_2 com ferro foi expandir a aplicabilidade do semicondutor como catalisador, foram realizados testes sob radiação simulada a solar, pois esta possui em maior intensidade a radiação visível, que é a usada pelo Fe/TiO_2 5% para transições eletrônicas. Utilizando os mesmos parâmetros dos testes sob radiação UV, foram reproduzidas as degradações que demonstraram que o TiO_2 apresenta a maior atividade catalítica e que a fotólise apresentou-se a mais ineficaz (Figura 48). O sistema usado restringe a possibilidade de obter dados de mineralização, que poderiam oferecer de informações se assim como sob luz UV, há grande importância no emprego de Fe/TiO_2 5% (m/m) para oxidação de substâncias intermediárias.

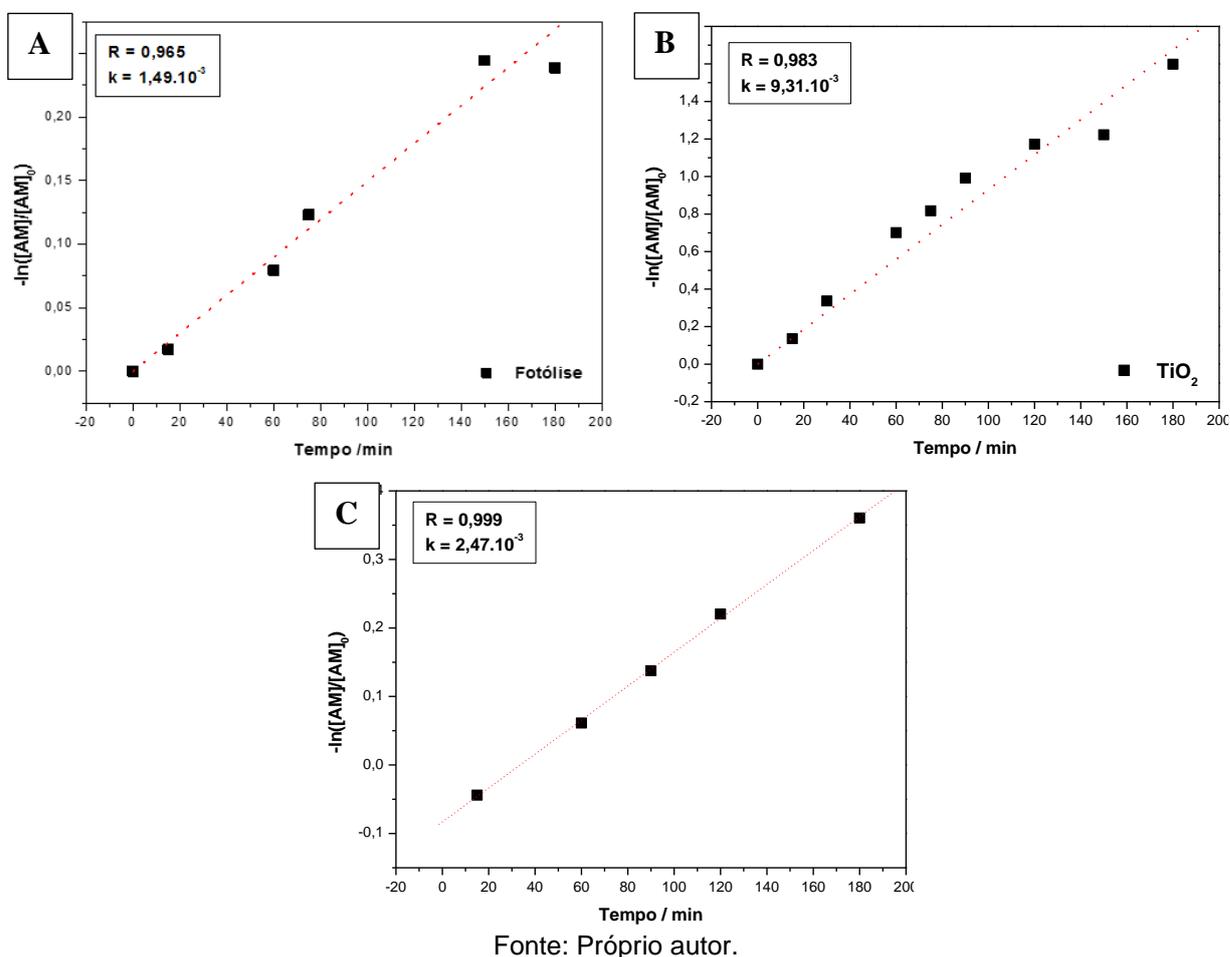
Figura 48: Degradação de AM por catalisadores em concentração de AM de 50 mg L^{-1} , $0,4 \text{ g L}^{-1}$ de catalisador e pH 7 utilizando o simulador solar.



Fonte: Próprio autor.

Para obtenção dos dados cinéticos a respeito das degradações sob radiação solar simulada, calculou-se $-\ln[\text{AM}]/[\text{AM}]_0$ com os resultados de decaimento da concentração de AM em função do tempo do experimento (Figura 48). A partir desse cálculo, foram plotadas as seguintes curvas e extraído os dados a respeito da constante cinética (k) e a linearidade do processo (R) (Figura 49).

Figura 49: Gráficos de cinética de pseudo primeira ordem sob radiação solar simulada por remoção de AM. Em (A) a fotólise; (B) fotocatalise por TiO₂; (C) fotocatalise por Fe/TiO₂ 5% (m/m).



Percebe-se ao comparar os processos de fotólise com Fe/TiO₂ 5% verifica-se que ambos apresentaram os valores semelhantes de constante cinética (Figura 49). Entretanto com o TiO₂ o comportamento fotocatalítico apresentou constante de velocidade mais de três vezes maior, indicando maior eficiência (Figura 49 A e B). As velocidades de reação dos 3 processos não diferenciaram-se tanto quanto o processo sob UV, é possível perceber esse aspecto por meio das constantes de velocidade (Figura 49 A, B e C). Este fato é explicado na seção 5.3.1.

Os dados referentes aos parâmetros e porcentagem para velocidade de degradação estão apresentados na Tabela 10. Pode-se observar relação direta entre a cinética do processo e a porcentagem de degradação. Quanto maior a maior velocidade da reação, maior a taxa de remoção de AM.

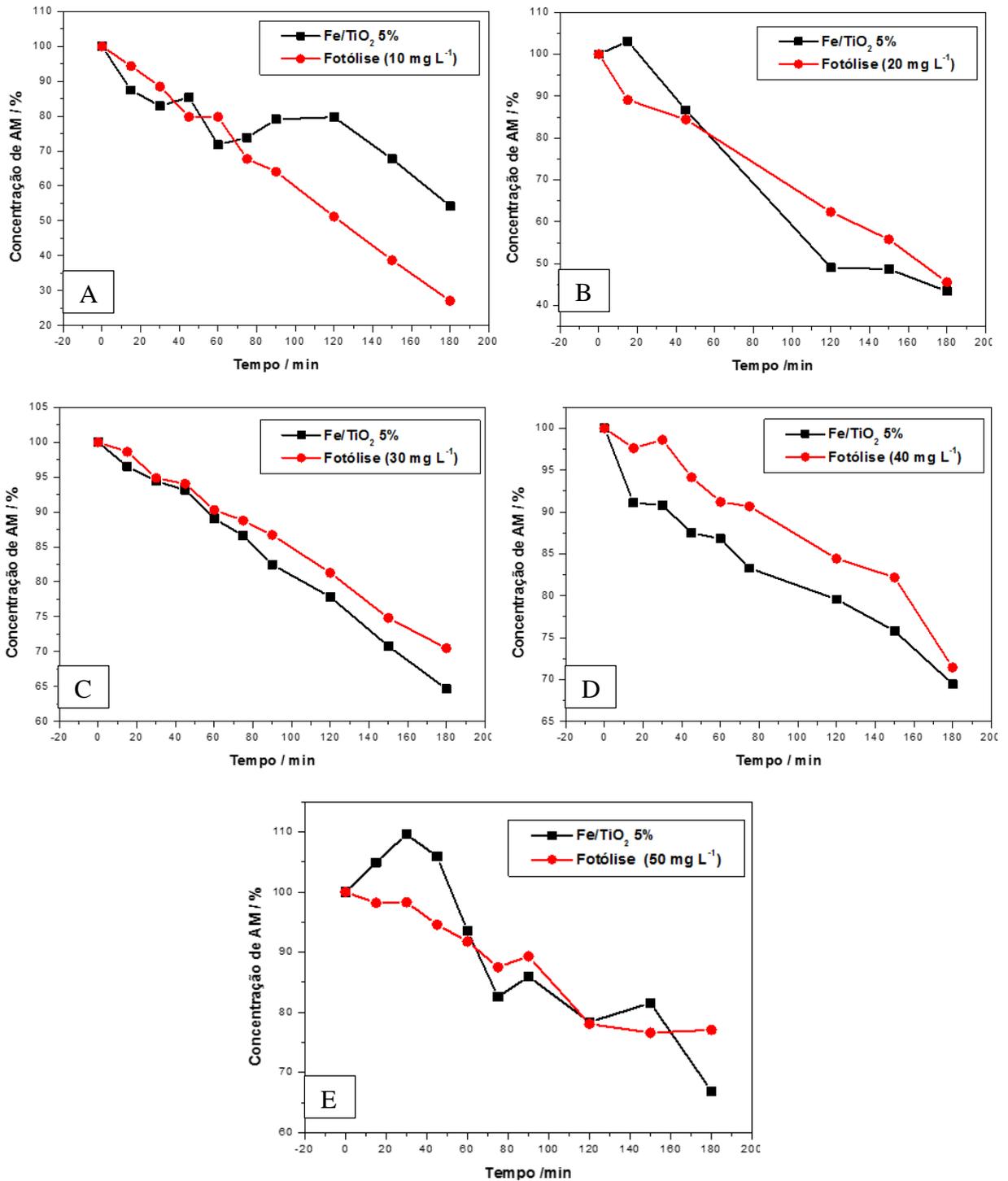
Tabela 10: Parâmetros de cinética de degradação do AM utilizando o simulador solar.

	k	R	Degradação (%)
Fotólise	$1,49.10^{-3}$	0,965	23
TiO₂	$9,31.10^{-3}$	0,983	87
Fe/TiO₂ 5%	$2,47.10^{-3}$	0,999	30,4

Fonte: Próprio autor.

Pela radiação solar simulada apresentar um espectro de emissão em uma ampla faixa de comprimento de onda (300 – 800 nm) (Figura 14), a absorção da radiação pelo corante determinou grandiosamente o rendimento dos experimentos. Na Figura 50 estão apresentados os experimentos realizados em concentrações de AM diferentes e analisa-se as variações na capacidade catalítica do semicondutor. É observado que a maior taxa de degradação ocorre a 30 mg L⁻¹ (Figura 50(C)), sendo essa condição futuramente explorada em novos testes.

Figura 50: Estudo de concentração de AM em experimentos fotocatalíticos utilizando simulador solar com 0,4 g L⁻¹ de catalisador e pH 7,0. Em (A) fotocatalise e fotólise em [AM] = 10 mg L⁻¹; em (B) [AM] = 20 mg L⁻¹; em (C) [AM] = 30 mg L⁻¹; em (D) [AM] = 40 mg L⁻¹



Fonte: Próprio autor.

5.4. SÍNTESE E OBTENÇÃO DAS MEMBRANAS

Foram realizados vários testes para determinar a massa do PVDF para ser dissolvida de forma bem distribuída, obedecendo sempre o método Casting (Figura 51). Após os testes foi selecionada a massa de 1 g que apresentou a melhor distribuição e melhor secagem. A membrana ficou de aspecto ondulado e esbranquiçado (Figura 52). Quando sintetizadas com maior quantidade de PVDF, tornavam-se amareladas e rígidas.

Figura 51: Recristalização de β -PVDF.



Fonte: Próprio autor.

Figura 52: Membrana de PVDF.



Fonte: Próprio autor.

De acordo com os testes preliminares, as melhores condições de solubilização são: 1 g de PVDF, 13,5 mL de DMF em placa de Petri de aproximadamente 9 cm de diâmetro, com secagem de 50 °C em estufa.

A síntese do β -PVDF deve ocorrer em temperaturas controladas pois quando recebe-se a matéria prima, há PVDF na fase α , obrigando a sofrer recristalização em condições determinadas para adquirir isomeria adequada. Apenas o β -PVDF possui atividade piezoelétrica e é objeto de desejo avaliar se essa propriedade pode ampliar processo catalíticos. O método de síntese foi adaptado de COSTA *et al* (2009) e usado conforme SANTOS (2014).

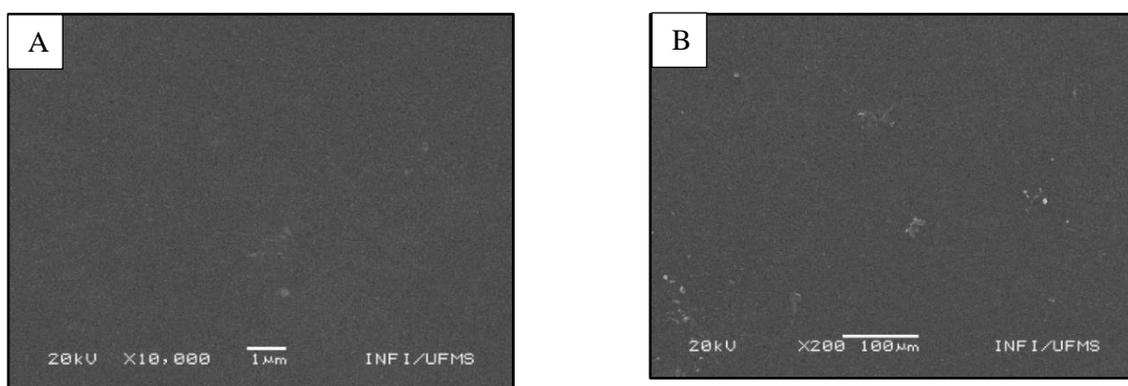
Foi determinada a massa de 2 g para a membrana NR com 9 cm de diâmetro. A borracha apresentou-se com boa elasticidade, impermeabilidade e textura (Figura 9). A borracha natural, assim como PVDF, é um polímero biocompatível e inerte. As intenções para o uso desse material é o aumento da aplicabilidade dos materiais e compará-lo com o suporte PVDF. Novos estudos devem ser realizados atingir tal objetivo.

5.5. CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS DE PVDF e NR

5.5.1. Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

Com as imagens de SEM da NR (Figura 53 (A) e (B)) pode-se afirmar o caráter impermeável do polímero, este não apresenta ranhura ou porosidade. Ao pensá-lo como suporte, sugere-se o uso em meios aquáticos ou gasosos para isolamento.

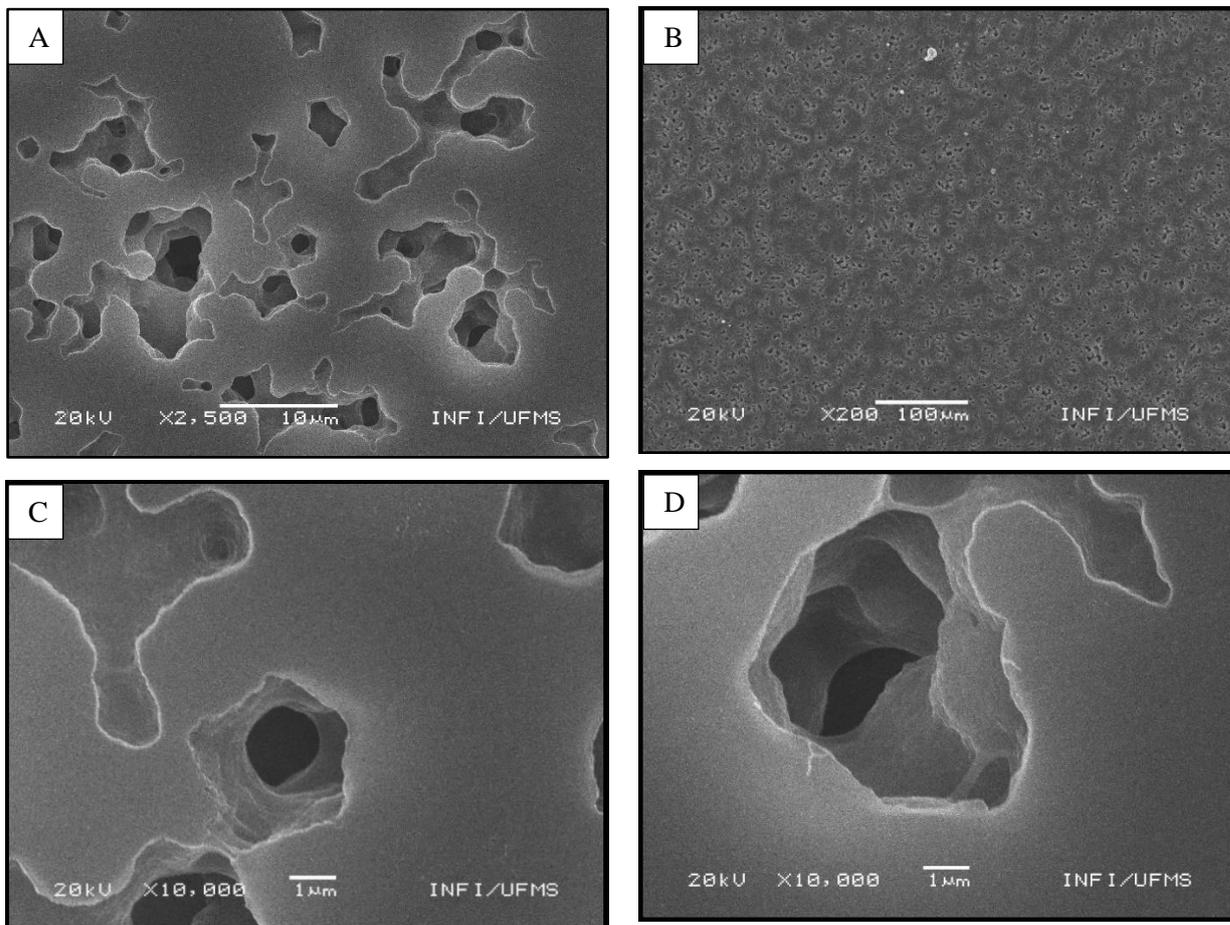
Figura 53: Imagens de SEM de NR. Em (A) ampliação de 10000 vezes; (B) ampliação de 200 vezes.



Fonte: Próprio autor.

As membranas de PVDF apresentam aspecto liso e homogêneo macroscopicamente, porém quando aumentada 200 vezes pode-se observar certa porosidade, esta porosidade é explicada pela evaporação do solvente no processo de secagem, gerando pequenos orifícios (Figura 54).

Figura 54: Imagens de SEM de PVDF. (A) Ampliação de 2500 vezes; (B) ampliação de 200 vezes; (C) e (D) ampliação de 10000 vezes.

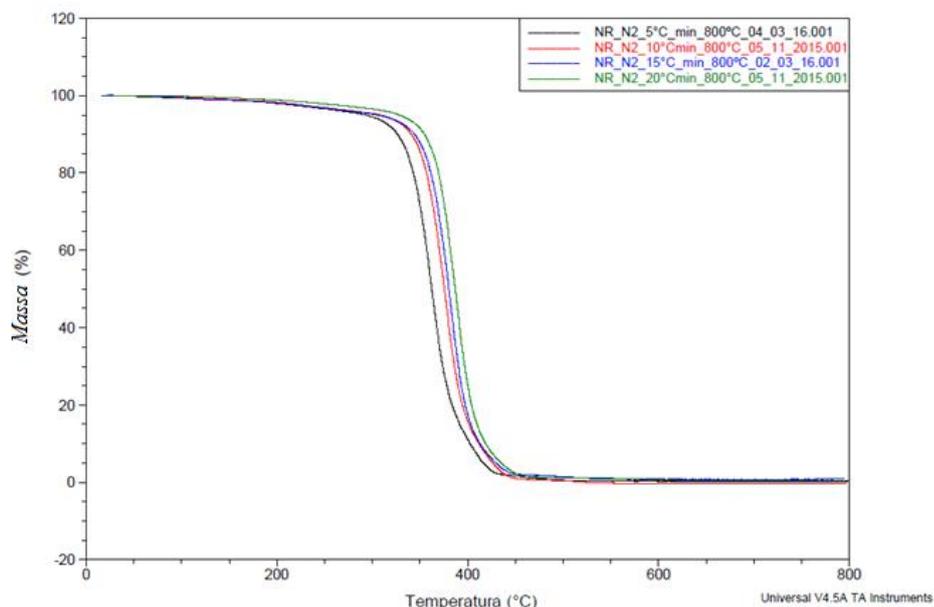


Fonte: Próprio autor.

5.5.2. Análises Térmicas

Observa-se na Figura 55, que as temperaturas de eventos de degradação térmica tendem a deslocarem a temperaturas superiores conforme a taxa de aquecimento é aumentada. Processos físicos e químicos ocorrem com determinada energia térmica, mas ao serem detectados a uma outra temperatura, tais fenômenos já podem estar ocorrendo, ocasionando na sobreposição de inflexões e não causando a definição do evento, isso explicado por IONASHIRO e GIOLITO (2004), além disso há a inércia do aquecimento que continua ocorrendo junto as reações.

Figura 55: Degradação térmica de NR em 5 °C min⁻¹, 10 °C min⁻¹, 15 °C min⁻¹, 20 °C min⁻¹.

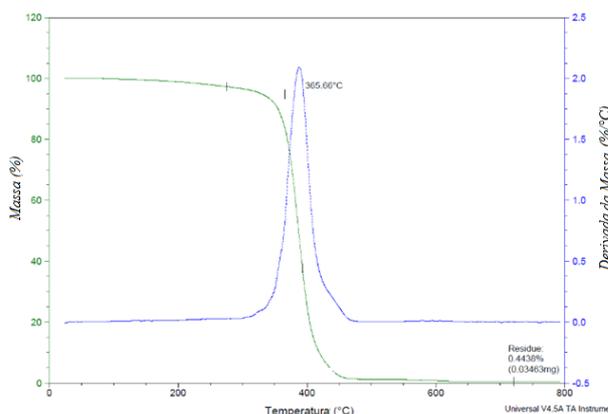


Fonte: Próprio autor.

A curva TG-DTG do material demonstrou boa estabilidade térmica no intervalo de temperatura até 300°C, com possibilidade para o emprego em superfícies com total perda de massa apenas por volta dos 365 °C, conforme a Figura 56. Aliada a estabilidade térmica, a borracha possui outras propriedades mecânicas como elasticidade, impermeabilidade (verificado pelas imagens de SEM) e plasticidade.

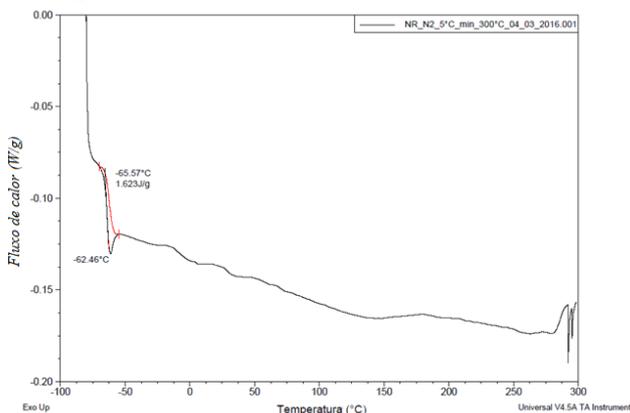
Os dados de DSC (Figura 57) demonstra a transição vítrea em -62,46 °C, característico do polímero de borracha natural (STROPA; 2013). A integração da curva fornece a quantidade de energia de 1,623 J g⁻¹ e trata-se de um evento endotérmico.

Figura 56: TG-DTG de NR a 20 °C min⁻¹.



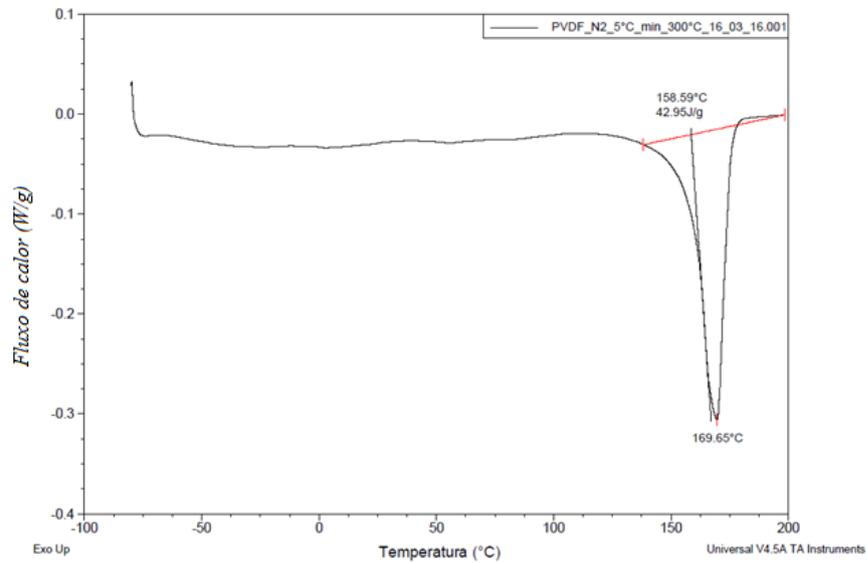
Fonte: Próprio autor.

Figura 57: DSC de NR a 5° C min⁻¹.



Fonte: Próprio autor.

Figura 58: DSC de PVDF a 5°C min⁻¹.

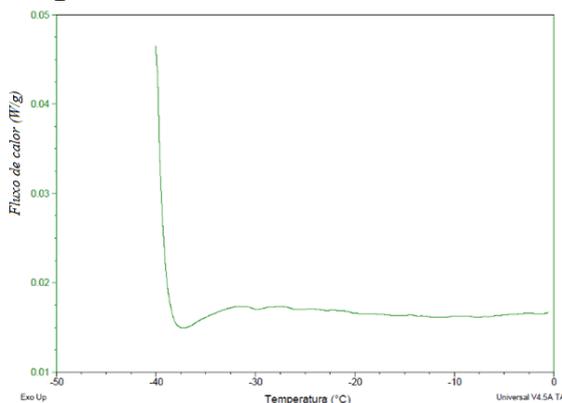


Fonte: Próprio autor.

As análises de DSC de PVDF revelaram apenas o ponto de fusão do polímero, de acordo com a literatura (COSTA, *et al.*; 2009), o PVDF tem a fusão em 167 °C, temperatura próxima a obtida experimentalmente (169,65 °C) na Figura 58. Também há uma transição vítrea (T_g) em 38°C (SANTOS, 2014) obtida a baixas intensidades. Na tentativa de identificá-la foram realizadas algumas alterações no procedimento de análise (aumento de massa e diminuição da razão de aquecimento) como observado nas Figuras 59 e 60.

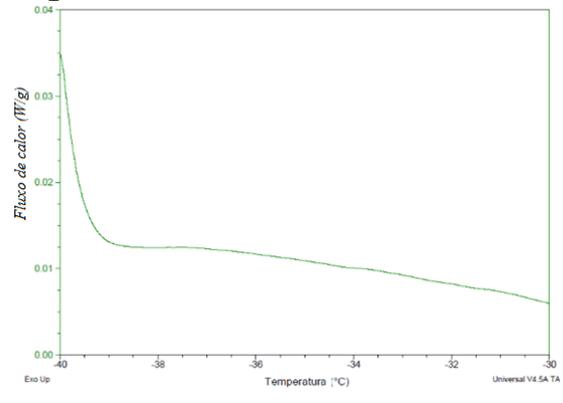
Na Figura 59 pode ser observado um leve desvio na linha base próximo a temperatura de -40 °C, próximo a T_g , porém, não se pode atribuir o desvio a esse evento. Apesar de não se obter a T_g , o material pode ser caracterizado como PVDF com seu ponto de fusão fixo. Esse mesmo aspecto não foi observado na Figura 60.

Figura 59: DSC de PVDF a 2°C min⁻¹.



Fonte: Próprio autor.

Figura 60: DSC de PVDF a 1 °C min⁻¹.



Próprio autor.

5.6. SÍNTESE E OBTENÇÃO DOS COMPÓSITOS

5.6.1. Obtenção dos compósitos de TiO₂/NR e Fe/TiO₂/NR

Realizou-se os compósitos de NR com a mesma metodologia empregada nas membranas. Após testes, realizados para este trabalho, de inserção do TiO₂ na matriz polimérica, chegou-se as proporções de 15% de massa de TiO₂/NR. Quantidades superiores causavam fissuras na estrutura polimérica, enquanto quantidades inferiores demonstravam pouca homogeneidade dos pós semicondutores com a geração de aglomerados e espaços vazios. Durante a secagem, os pós decantavam para a região de contato com a placa de Petri formando duas fases (Figura 61), a área inferior da membrana foi empregada em medidas de SEM, para observar a distribuição das partículas.

O intuito da impregnação dos catalisadores em uma matriz polimérica é o ampliar a aplicabilidade dos catalisadores heterogêneos, estes apresentam propriedades catalíticas renomadas, porém sempre há a necessidade de utilizar-se filtros ou sistemas de decantação. Como relatado na seção 5.4, PVDF e NR apresentam biocompatibilidade, ampliando o espectro de uso dos materiais.

Os compósitos de TiO₂/NR e Fe/TiO₂ 5% apresentaram flexibilidade, impermeabilidade e suportou o semicondutor como bastante uniformidade.

5.6.2. Síntese dos compósitos de TiO₂/PVDF e Fe/TiO₂/PVDF

Os compósitos suportados por PVDF seguiram o mesmo processo de síntese descrito para NR, mas alguns ajustes foram feitos. Inicialmente realizou-se a solubilização de PVDF em DMF entre 50 e 60 °C para induzir a formação do isômero cis (fase beta) do polímero. Só após completa solubilização, o catalisador é adicionado e agitado por 20 minutos; a mistura é então vertida e colocada em estufa a 50 °C para secar e na secagem ocorrer a cristalização. Durante a secagem, os pós decantavam para a região de contato com a placa de Petri formando duas fases, a área inferior da membrana foi empregada em medidas de SEM, para observar a distribuição das partículas e medir a espessura de catalisadores nas membranas.

Importante salientar algumas observações e que ainda necessitam de testes para investigar sobre a carga elétrica, histerese e a resposta piezoelétrica do material,

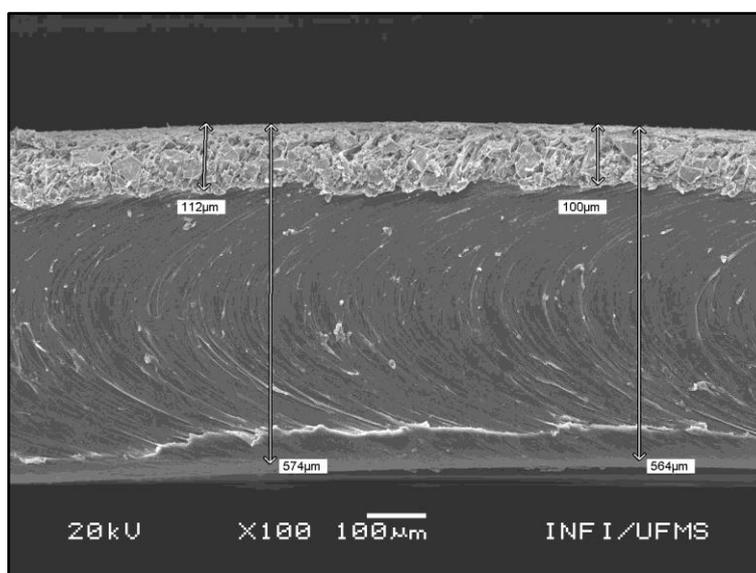
como por exemplo, a impedanciometria. Ambos os compósitos apresentaram grande facilidade de eletrização, sendo manipulado com dificuldade devido as repulsões e atrações geradas pelo compósito ao instrumento de manipulação, essa repulsão/atração aumenta conforme manipula-se o material e mesmo em intervalos de dias, essa característica mantém-se sensivelmente.

5.7. CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS

5.7.1. Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

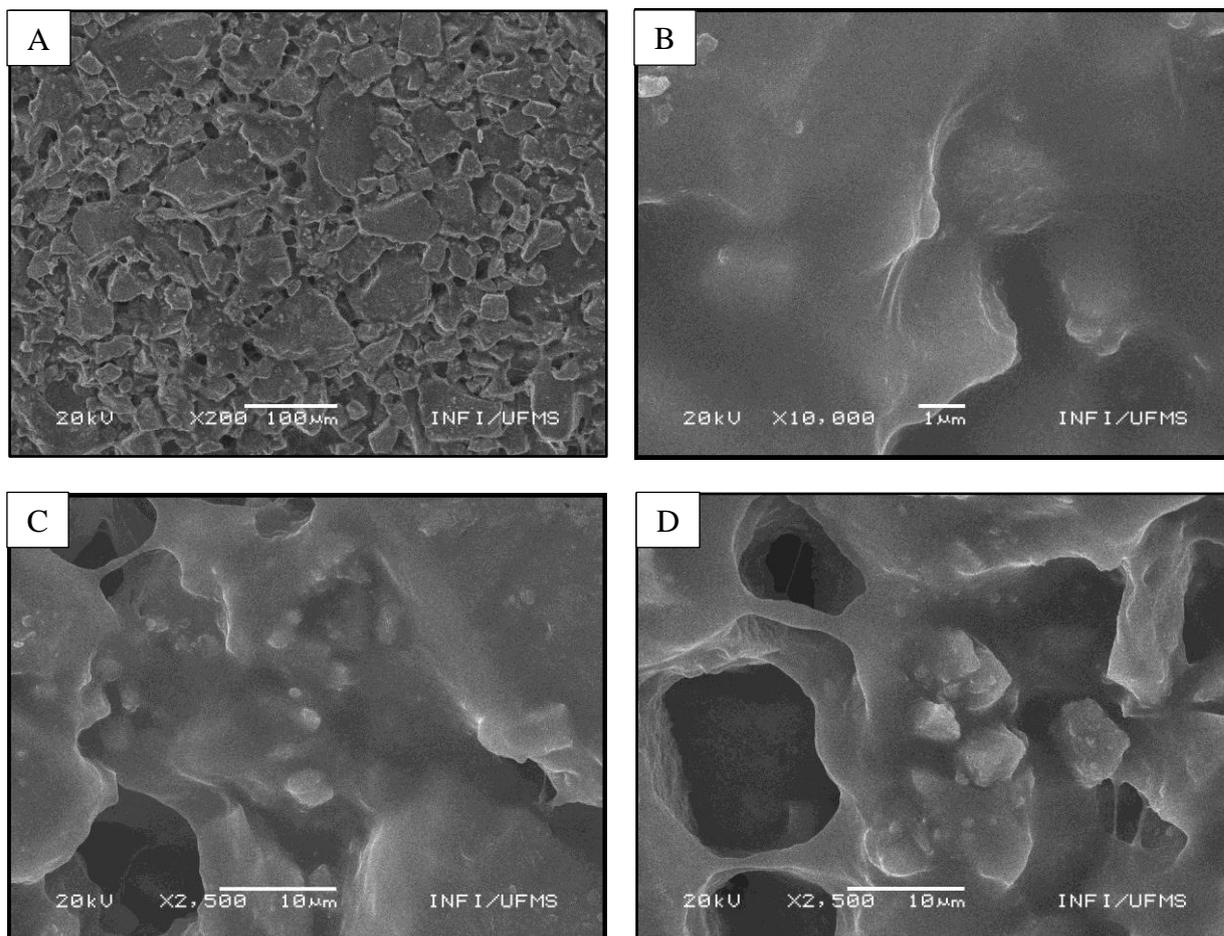
Na Figura 62 (A) observa-se distribuição homogênea do catalisador sobre a NR. Em maiores ampliações visto pelas Figuras 62 (B) e (C), observa-se que parte do pó contido no compósito está recoberto pela NR, esse fato suscita a preocupação da diminuição da atividade catalítica relatado por STROPA (2013), pois quando submetidos a testes catalíticos, há a diminuição de aproximadamente 20 % da degradação.

Figura 61: Corte da seção transversal do compósito de TiO_2/NR .



Fonte: Próprio autor.

Figura 62: Imagens de SEM de TiO_2/NR . Em (A) ampliação de 200 vezes; em (B) ampliação de 10000 vezes; em (C) e (D) ampliação de 2500 vezes.

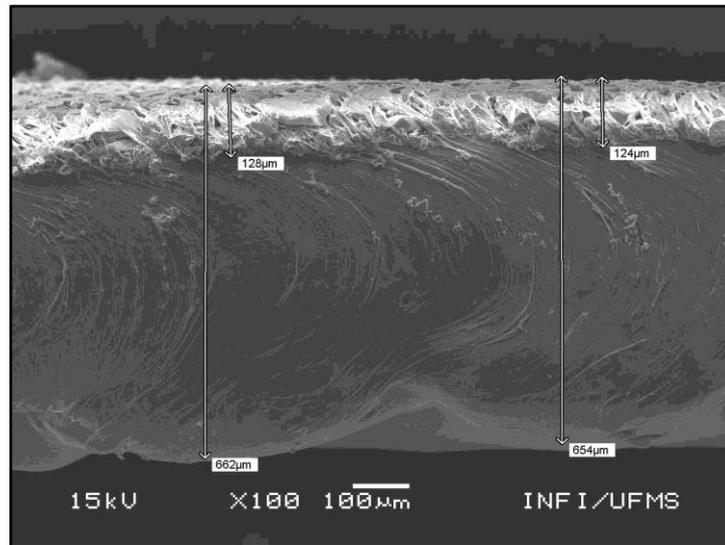


Fonte: Próprio autor.

A Figura 61 e 63 apresentam a distribuição de fases onde TiO_2 e Fe/TiO_2 5% estão presentes majoritariamente em uma face da matriz polimérica, as vantagens presentes são: (1) possibilidade de manipulação da matriz para adequação ao meio sem prejuízo a fase dos catalisadores, (2) os compósitos TiO_2/NR e $\text{Fe}/\text{TiO}_2/\text{NR}$ possuem flexibilidade; (3) maior aproveitamento dos catalisadores por área, a dispersão interna destes diminuiria a área de contato com o meio.

A Figura 63 apresenta a distribuição das fases no compósito $\text{Fe}/\text{TiO}_2/\text{NR}$. Verifica-se pela imagem que o catalisador com ferro possui os mesmos aspectos topográficos que o catalisador puro. Pode-se admitir por meio da imagem de SEM que a metodologia de obtenção desses compósitos fornece a fase pó com dimensões próximas de 100 a 130 μm suportada por uma matriz de NR.

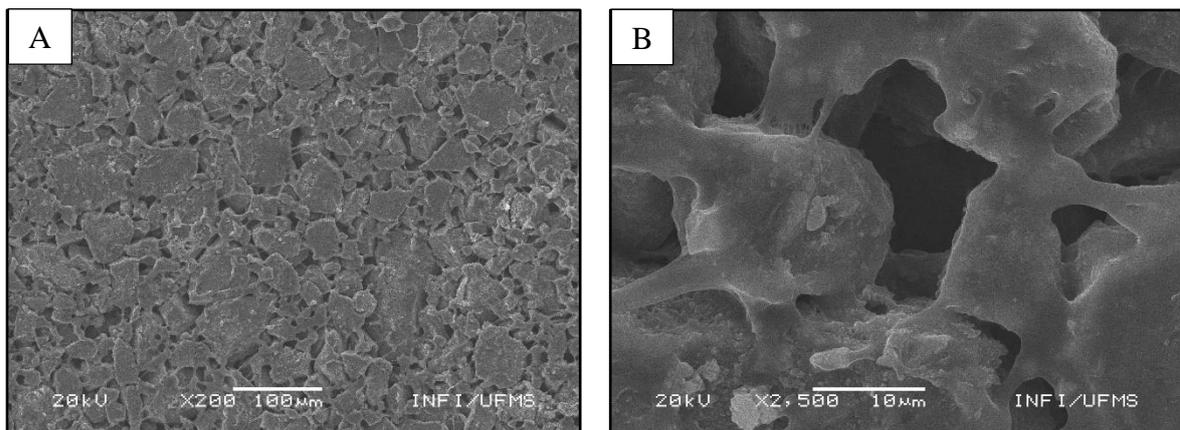
Figura 63: Seção transversal do compósito Fe/TiO₂/NR.

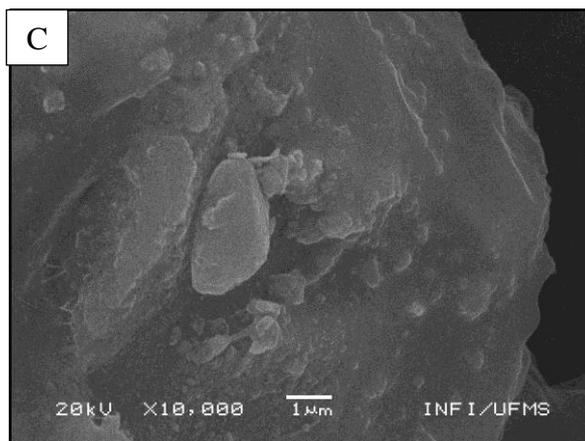


Fonte: Próprio autor.

A diferença entre os compósitos Fe/TiO₂/NR e TiO₂/NR está presente na dispersão dos catalisadores. O tamanho médio aparente das partículas impregnadas nas matrizes (Figura 62 (A) e Figura 64 (A)) demonstrou que a topografia do compósito possui pequena diferença, as imagens de SEM (Figura 64) demonstrou que o tamanho dos aglomerados presentes no compósito Fe/TiO₂/NR é menor e está com maior exposição ao meio do que no TiO₂/NR, aparentemente, há menor recobrimento por NR sobre as partículas.

Figura 64: Imagens de SEM de Fe/TiO₂/NR. Em (A) ampliação de 200 vezes; em (B) ampliação de 2500 vezes; em (C) ampliação de 10000 vezes.



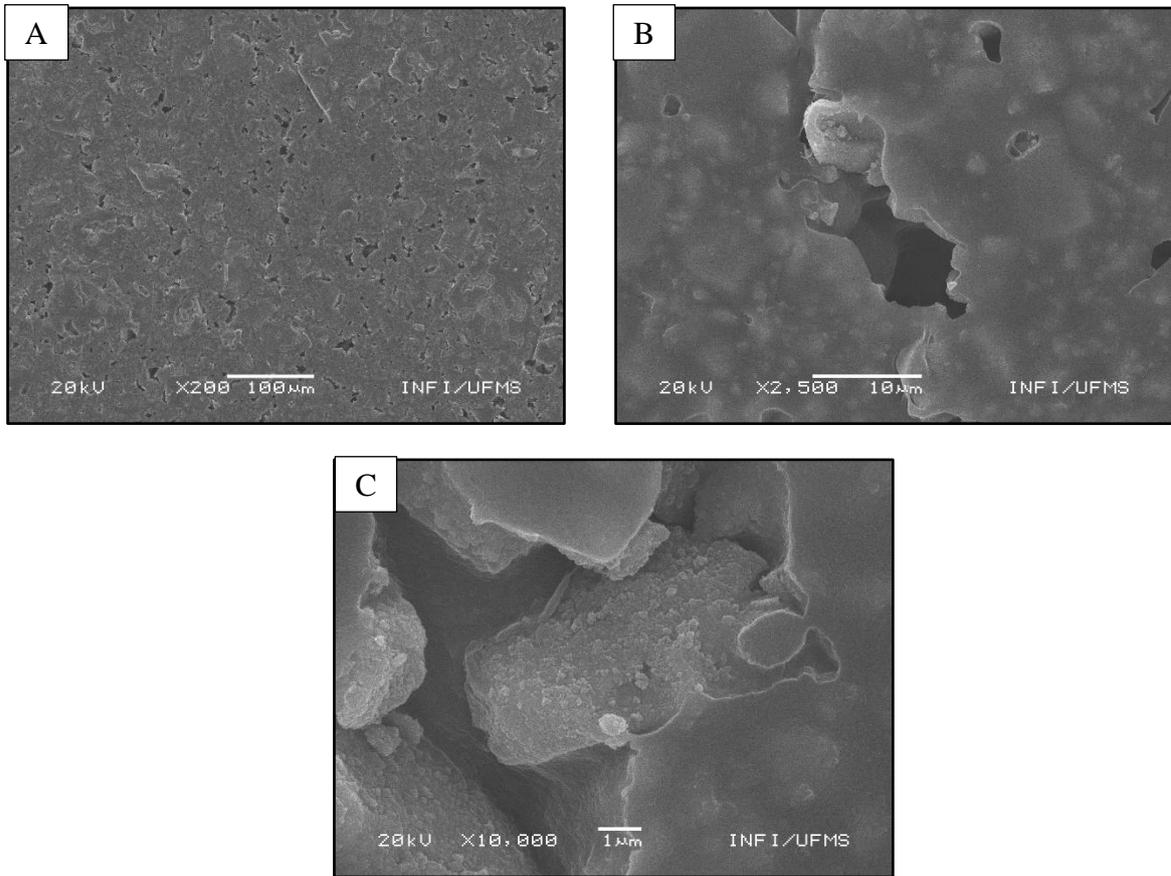


Fonte: Próprio auto

O PVDF é um polímero rígido e inerte. Conforme as Figuras 65 (A) e (B) observa-se que apesar de poroso, o material encapsula o catalisador com mais intensidade que a NR. Embora apresentado esse aspecto, na Figura 65 (C) observa-se algumas partículas de catalisador disponíveis a contato que demonstra que não foi completo encapsulamento dessas partículas pelo PVDF. Diferente da NR, o PVDF não é um elastômero e não apresenta flexibilidade e maleabilidade intrínseca como a NR. O PVDF é uma opção de material rígido e também impermeável, conforme observado na Figura 65 (A) e (B)), os poros contidos no compósito possuem dimensão de 10 μm , o que não permite a passagem da maioria dos líquidos (que possuem forte tensão superficial). O PVDF possui baixa densidade 1,78 g mL^{-1} a 25 $^{\circ}\text{C}$ (Sigma Aldrich), necessitando de menores quantidades de matéria para produzir a mesma área superficial, ocupando maior espaço, caso observado na Figura 66.

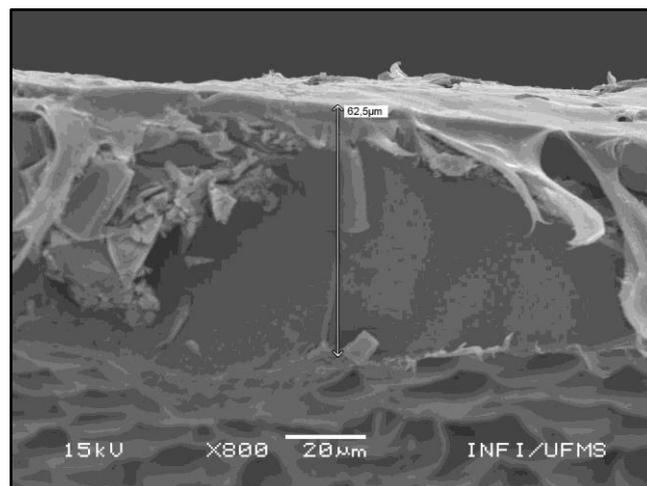
Mas dentre as duas possibilidades de impregnação (NR e PVDF), o PVDF destaca-se por sua atividade piezoelétrica, portanto devem ser avaliadas as interações suporte-catalisador, se ao gerar estímulo mecânico houver uma diferença de potencial suficiente ou parcial para excitar os elétrons do semicondutor para a banda de condução, podem ser geradas vantagens de matriz piezoelétrica quando comparada a uma matriz inerte (NR). Essa interação suporte-catalisador necessita ser estudada com experimentos catalíticos, além de outras técnicas de caracterização, pois com a metodologia de síntese empregada, foi observado alguns aspectos de natureza elétrica da matéria característicos de materiais piezoelétricos (seção 5.6.2).

Figura 65: Imagens de SEM para TiO₂/PVDF. Em (A) ampliação de 200 vezes; em (B) ampliação de 2500 vezes; (C) ampliação de 10000 vezes.



Fonte: Próprio autor.

Figura 66: Corte da seção transversal do compósito TiO₂/PVDF.

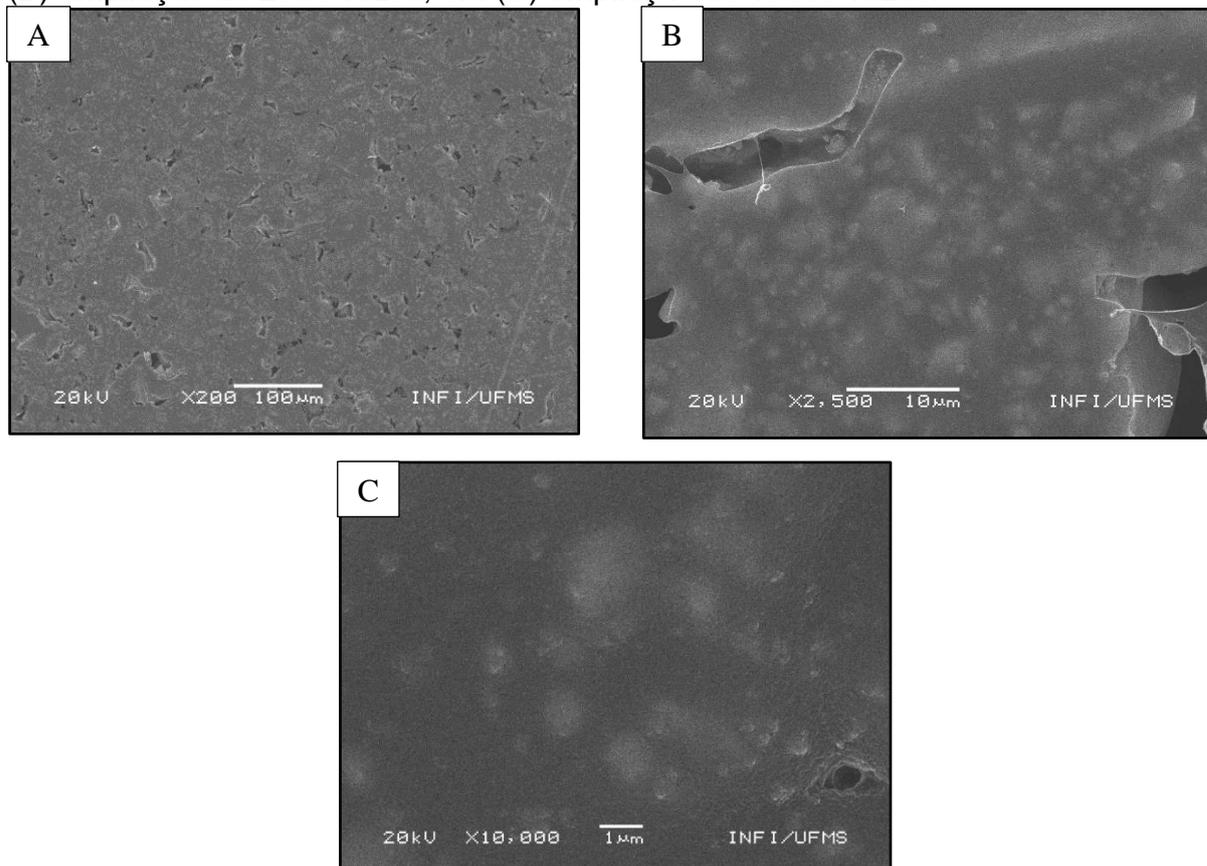


Fonte: Próprio autor.

Os aspectos topográficos do compósito Fe/TiO₂/PVDF apresentam-se na Figura 67. Analisando as imagens, verificam-se características estruturais

semelhantes as observadas para o compósito de PVDF com TiO_2 , tais como, distribuição uniforme do catalisador, porosidade do polímero e encapsulamento da maioria das partículas.

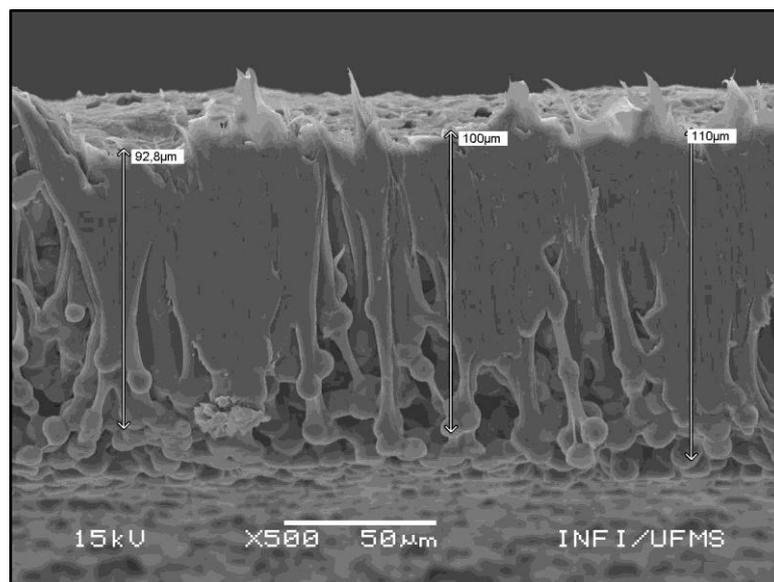
Figura 67: Imagens de SEM de $\text{Fe/TiO}_2/\text{PVDF}$. Em (A) ampliação de 200 vezes; em (B) ampliação de 2500 vezes; em (C) ampliação de 10000 vezes.



Fonte: Próprio autor.

Observa-se que os compósitos formados pelo sistema catalisador-PVDF apresentam espessura menor do que os compósitos catalisador-NR. A Figura 68 mostra que a camada do compósito chegou a uma dimensão de 110 μm e na Figura 66 observa-se que chegou a 62,5 μm , isso é esperado devido a quantidade de material empregado (PVDF) ser muito inferior que dos compósitos com NR. O aspecto de bolhas presente na Figura 59 foi observado por COSTA, *et al.* (2009) em sua síntese via dissolução em DMF, característico da evaporação de solvente.

Figura 68: Corte da seção transversal do compósito TiO₂/PVDF.

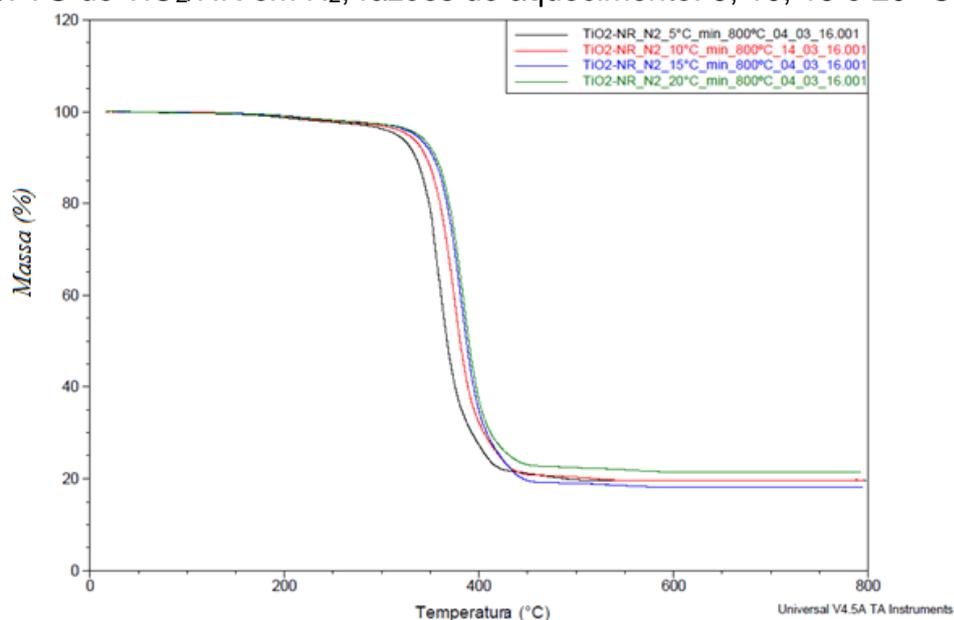


Fonte: Próprio autor.

5.7.2. Análises térmicas

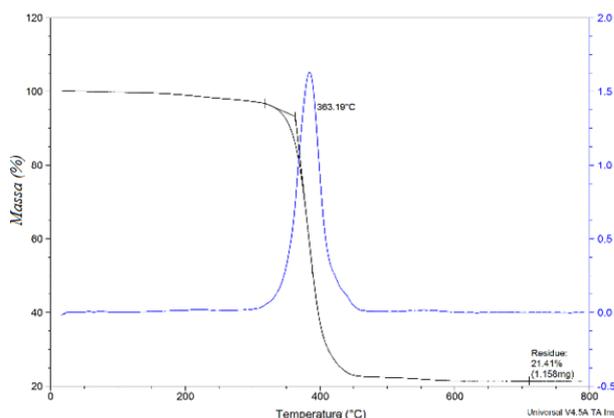
As curvas TG (Figura 69) apresentaram padrão constante na degradação de ambos os compósitos de NR de acordo com a razão de aquecimento, com eventos de degradação térmica deslocados para maiores temperaturas conforme aumenta-se a razão de aquecimento, explicado por IONASHIRO e GIOLITO (2004). O compósito TiO₂/NR apresenta estabilidade térmica de 363,19 °C (Figura 70), que é relacionada a estabilidade térmica da borracha. O resíduo (Figura 70) de 21,41 % é referente a adição de TiO₂ de 15% e juntamente o carvão produzido pela queima de matéria orgânica. A discrepância desse valor ocorre pela presença de resíduo carbonáceo e a distribuição de catalisador sobre a membrana não ser homogênea. A adição de TiO₂ não alterou a estabilidade térmica do material, tampouco a estrutura química, a *T_g* do NR permaneceu presente no compósito como uma endoterma em temperatura de -61,87 °C, que a integração fornece a quantidade de energia envolvida nesse processo (Figura 71), muito semelhante a Figura 57.

Figura 69: TG de TiO₂/NR em N₂, razões de aquecimento: 5, 10, 15 e 20 °C min⁻¹.



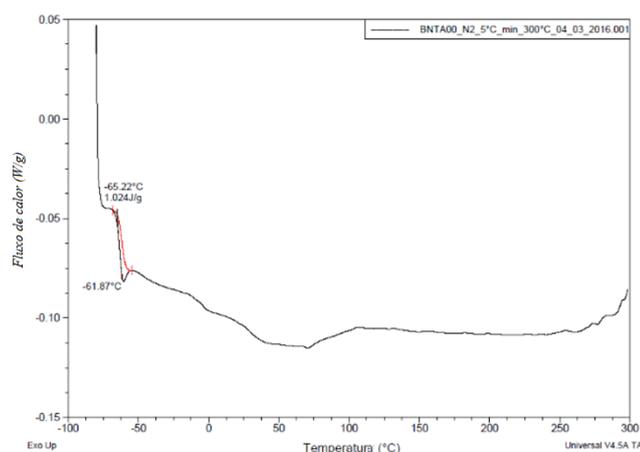
Fonte: Próprio autor.

Figura 70: TG-DTG de TiO₂/NR em atmosfera de N₂ e 20 °C min⁻¹.



Fonte: Próprio autor.

Figura 71: DSC de TiO₂/NR em atmosfera de N₂ a 5 °C min⁻¹.

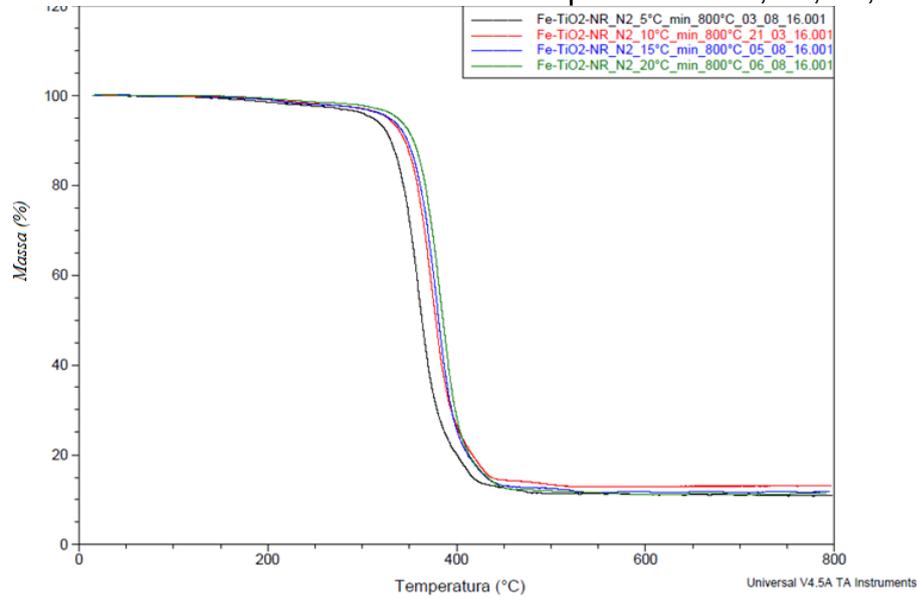


Fonte: Próprio autor.

Igualmente ao compósito de TiO₂/NR, Fe/TiO₂/NR apresentou perfil constante com a alteração da razão de aquecimento, apresentando seus eventos térmicos em temperaturas maiores com o aumento da razão de aquecimento (Figura 72). Observa-se na Figura 73 que o compósito Fe/TiO₂/NR possui estabilidade térmica semelhante à estabilidade da NR (Figura 56), com resíduo de 11,23% relacionado ao óxido de titânio modificado com ferro. A estrutura química da borracha, na formação deste

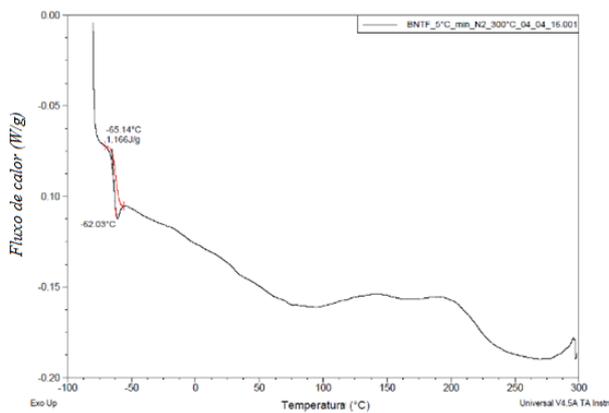
compósito, não alterou, o que pode ser observado pela endoterma na Figura 74 em - 62,03 °C, atribuído a T_g da NR.

Figura 72: TG de Fe/TiO₂/NR em N₂ e razões de aquecimento: 5, 10, 15, 20 °C min⁻¹.



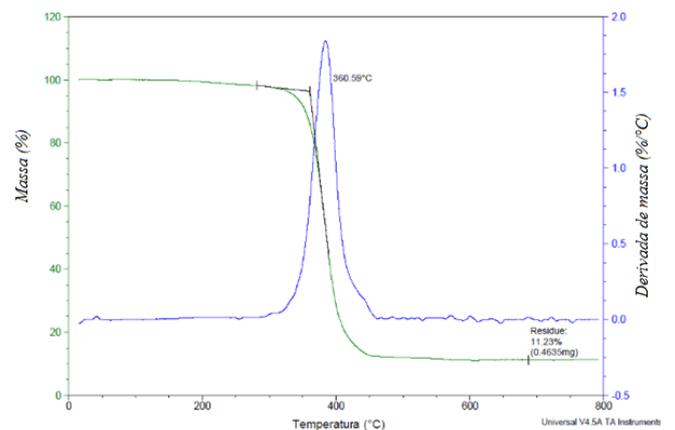
Fonte: Próprio autor.

Figura 73: DSC de Fe/TiO₂/NR em N₂ em razão de aquecimento de 5 °C min⁻¹.



Fonte: Próprio autor.

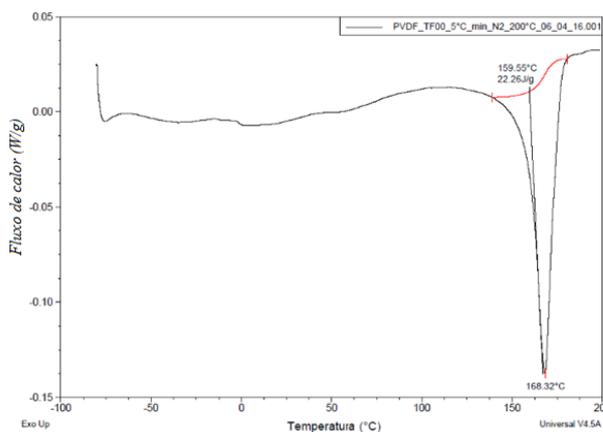
Figura 74: TG-DTG de Fe/TiO₂/NR em atmosfera de N₂ e 20 °C min⁻¹.



Fonte: Próprio autor.

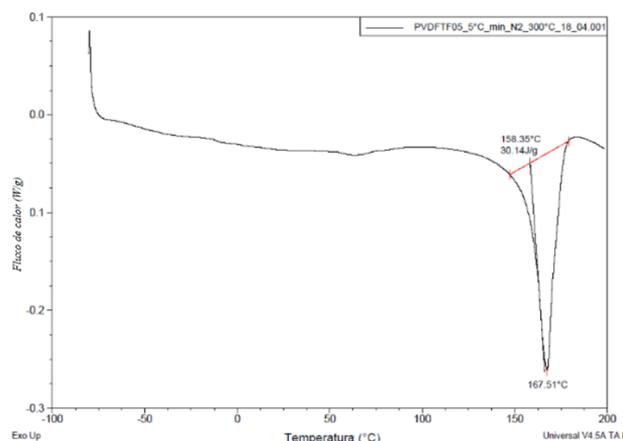
Observa-se nas Figuras 75 e 76 que os compósitos de PVDF mantiveram a estrutura química inalterada, sendo esta estabilidade demonstrada pelo pico endotérmico 168,32 °C referente a fusão do PVDF, os valores indicativos dessas transições energéticas encontram-se nas figuras abaixo (Figura 75; Figura 76).

Figura 75: DSC de TiO₂/PVDF em atmosfera de N₂ a 5 °C min⁻¹.



Fonte: Próprio autor.

Figura 76: DSC de Fe/TiO₂/PVDF em atmosfera de N₂ a 5 °C min⁻¹.

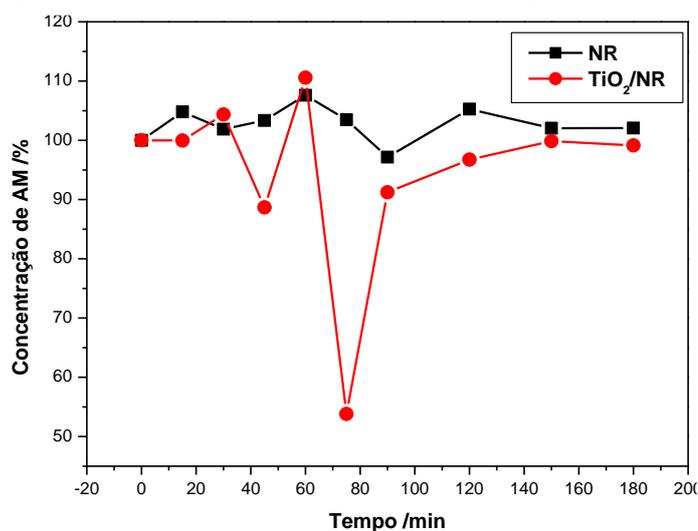


Fonte: Próprio autor.

5.8. TESTES DE ADSORÇÃO PARA FOTOCATÁLISE

Para testes iniciais sobre a capacidade catalítica dos compósitos, foram realizados testes de adsorção de AM em membrana de NR e no compósito TiO₂/NR e percebeu-se que a partir de 120 minutos o sistema com membrana de NR estabiliza a concentração de AM ao sistema, enquanto para TiO₂/NR esse tempo é de 90 min (Figura 77).

Figura 77: Adsorção de NR e TiO₂/NR em concentração de 50 mg L⁻¹ de AM.



Fonte: Próprio autor.

Para posteriores testes, esses dados serão úteis para determinar as condições experimentais.

CONCLUSÕES

O método sol-gel proporcionou o a síntese de um pó semiconductor de Fe/TiO₂ TiO₂ com geometria anatase confirmados pelo refinamento Rietveld. O método Casting possibilitou a obtenção de membranas de borracha natural e de PVDF de aspecto.

A caracterização do TiO₂ e Fe/TiO₂ 5% por XRD revelou ambos os compostos serem de geometria anatase, sendo que por refinamento Rietveld descobriu-se que a modificação com ferro aumentou a densidade do cristal e o volume de cela, o tamanho do cristal foi diminuído. Por BET percebeu-se que o pó modificado com ferro possui uma área superficial, além de tamanho de poros de 9,0303 nm, área de 0,261991 cm³ g⁻¹ e 9,2618 nm, área de 0,281644 cm³ g⁻¹ para TiO₂ e Fe/TiO₂ 5%, respectivamente, sendo ambos os materiais mesoporosos. As imagens de SEM confirmaram os dados do BET indicando que o tamanho dos aglomerados de partículas é de escala micrométrica e menor formação de aglomerados. O EDS nos forneceu informações qualitativas confirmando a presente dos elementos: titânio e ferro. A análise de potencial zeta mostrou que ambos os catalisadores são estáveis frente ao intervalo de pH de 3 a 10 e que não há a possibilidade de floculação destes, que o ponto isoelétrico do pó modificado com ferro está em pH de 9,18. A DRS no UV-Vis indicou que o E_g do TiO₂ está de acordo com dados da literatura, apresentando um valor de 3,12 eV e a adição de ferro deslocou para valores menos energéticos, 2,47 eV. O estudo térmico demonstrou por meio de TG-DTG que ambos os pós são estáveis com pequenas perdas de massa relacionadas perda de água, em DSC não foi observada outras transições além da relacionada a evaporação de água a 100 °C.

As condições de fotocatalise escolhidas foram 0,4 g L⁻¹, pH 7 e concentração de AM 50 mg L⁻¹ em luz UV. Os resultados dos experimentos indicaram que o TiO₂ apresentou maior degradação e que Fe/TiO₂ 5% apresentou valores inferiores ao da fotólise, porém Fe/TiO₂ 5% apresentou maior potencial de mineralização dentre todos os outros processos. Para realização de testes sob radiação solar simulada foi necessário avaliar os parâmetros de condição, sendo esta de 30 mg L⁻¹ de AM, 0,4 g L⁻¹ de catalisador e pH 7.

O método Casting foi adequado para a produção das membranas de NR e PVDF pois proporcionou membranas e compósitos homogêneos, com massa de

material para os compósitos e membranas de PVDF de 1g e para os materiais de NR de 4g. NR apresentou estabilidade térmica até 360°C aproximadamente e a -61 °C sua transição vítrea. O PVDF apresentou ponto de fusão característico. Através das SEM os dois materiais mostraram homogeneidade, sendo PVDF pouco poroso e NR totalmente impermeável.

O método Casting possibilitou a obtenção de compósitos em mesmas condições de suas matrizes poliméricas. As imagens de SEM indicou padrão característico entre as compósitos de mesmo suporte, compósitos de NR com maior quantidade de catalisador disponível e sobre um suporte impermeável, compósitos de PVDF com menor quantidade de catalisador sofrendo mais encapsulamento de partículas do que os compósitos de NR. O perfil térmico dos compósitos obedece às características dos perfis das membranas, as transições vítreas da NR (próxima a -60 °C) e o ponto de fusão de PVDF (próximo a 160 °C) persistiram nos novos materiais indicando a não alteração da estrutura química.

Para estabelecer a continuidade do projeto, foram realizados testes prévios a respeito do tempo de adsorção da membrana de NR e compósito TiO₂/NR que apresentaram tempos de adsorção de 120 e 90 minutos, respectivamente.

PERSPECTIVAS FUTURAS

Obter e testar compósitos com catalisadores; realizar experimentos fotocatalíticos com luz solar simulada com filtro UV; realizar experimentos sob radiação solar natural na planta piloto; sintetizar compósitos em condições ótimas para Fe/TiO₂.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, O. L. Caracterização de catalisadores por UV-VIS DRS. 2010. Disponível em: <http://www.lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia_lqes_meprotec_catalis_uvvis.pdf>. Acessado em: 07 de março de 2017.

ARDEJANI, F. D.; BADI; K., LIMA, N. Y.; SHAFAEI, S. Z.; MIRHABIBI, A. R.; Adsorption of Direct Red 80 dye from aqueous solution onto almond shells: Effect of pH, initial concentration and shell type. **Journal of Hazardous Materials**, v. 151, pag.730–737, 2008.

BEZERRA, P.C.S. Síntese e caracterização de TiO₂ puro e dopado com boro, nitrogênio ou prata para aplicação em fotocatalise. Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Química – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, 2016.

BRASIL. Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre o tratamento e disposição dos resíduos dos serviços de saúde e dá outras providências. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília nº 053, de 18/03/2005, p. 6. Seção II.

BRAUN, A. M. MAURETTE, M. T.; OLIVEIROS, E. **Photochemical Technology Chischester**. John Wiley, 1991.

BRUNAUER, S.; EMMET, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of American Chemical Society**, v. 60, p.309-319, 02/1938.

CALLEGARI, B.; BELANGERO, W. Análise da interface formada entre o polifluoreto de vinilideno (piezelétrico e não piezelétrico) e o tecido ósseo de ratos. **Acta Ortopédica Brasileira** [On-line] 2004, (julho-setembro). Disponível em:

<<http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=65712305>>. Acessado em: 03 de fevereiro de 2013.

CAMARGO, P. H. C.; Síntese, Caracterização e Aplicações de Alcóxidos Heteronucleares de Fe/V/Ti Como Precursores de Fonte Única para o Processo Sol – Gel. Dissertação (Mestrado em Química) UFPR – Curitiba, PR; 2005.

CAVALCANTE R. P.; Síntese e caracterização de TiO₂ dopado com boro e sua aplicação para a fotodegradação do β-bloqueador metoprolol. Campo Grande, 2016 (Tese – Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul.

CAVALCANTE, R. P.; DANTAS, R. F.; BAYARRI, B.; GANZÁLEZ, O.; GIMÉNEZ, J.; ESPULGAS, S.; MACHULEK JR, A.; Synthesis and characterization of B-doped TiO₂ and their performance for the degradation of metoprolol. **Catalysis Today**, v.252, p. 27–34, 2015.

CAVALHEIRO, A. A.; BRUNO, J. C.; VALENTE, J. P. S. ; SAEKI, M. J. ; FLORENTINO, A. O. J.; Photocatalytic decomposition of diclofenac potassium using silver-modified TiO₂ thin films. **Material Science**. V 43, p. 602-608, 2008.

CHAUDHURI, H.; DASHA,S.; GHORAIB, S.; PALB, S.; SARKARA, A.; SBA-16: Application for the removal of neutral, cationic, and anionic dyes from aqueous médium. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. v. 4, p.157–166, 2016.

CHONG, M. N.; JIN, B.; CHOW, C. W. K.; SAINT, C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research*, v.44, p.29973027, 2010.

COSTA, L. M. M.; GREGORIO FILHO, B.; BRETAS, R. E. S.; Caracterização de Filmes de PVDF- β Obtidos por Diferentes Técnicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, n. 3, p. 183-189, 04/2009.

Crise da água em São Paulo: Quanto falta para o desastre? **[internet]**. Disponível em: <<http://epoca.globo.com/colunas-e-blogs/blog-do-planeta/noticia/2014/06/crise-da-agua-em-sao-paulo-quanto-falta-para-bo-desastreb.html>>. Acesso em 03 de fevereiro de 2017.

Crystallographica Search-Match Version 2, 0, 2, 0, Copyright © 1996-1999, Oxford Cryosystems. Acessado em:27 de janeiro de 2017.

DALL'ANTONIA, A. C.; MARTINS, M. A.; MORENO, R. M. B; MATTOSO, L. H. C.; GONÇALVES, P. S.; JOB, A. E. Caracterização mecânica e térmica da borracha natural formulada e vulcanizada dos clones: GT 1, IAN 873, PB 235 e RRIM 600, **Polímeros**. v.19, n.1, São Carlos, 2009.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; Machado, G. Microscopia Eletrônica de Varredura - Aplicações e preparação de amostras. **EDIPUCRS**, Porto Alegre – RS, 2007

Demanda por água disparará 55% entre a população mundial em 2050, alerta FAO. **[Internet]**. Disponível em: <<https://nacoesunidas.org/demanda-por-agua-disparara-55-entre-a-populacao-mundial-em-2050-alerta-fao/>>. Acesso em 03 de fevereiro de 2017.

ETACHERIA, V.; VALENTINC, C. D.; SCHNEIDERD, J.; BAHNEMANND, D.; PILLAI, S. C.; Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. v. 25,.p. 1–29, 2015.

FUJISHIMA, A., HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, v. 238, p.37-38. 1973

FUZARI JR, G. C.; “Obtenção e Caracterização de Filmes de PHB e de Blendas de PHB com Borracha Natural” (Dissertação de Mestrado) UNESP – Ilha Solteira, SP; 2008.

GHALY, M. Y.; JAMIL, T. S.; EL-SEESY, I. E.; SOUAYA, E. R.; NASR, R. A. Treatment of highly polluted paper mill wastewater by solar photocatalytic oxidation with synthesized nano TiO₂. **Chemical engineering journal**, v.168, p.446–454, 2011.

GOMES, L. E.; Síntese, caracterização e estudo da atividade fotocatalítica de nanopartículas de Ta₂O₅. Dissertação para obtenção do Grau de Mestre - Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande, 2016.

Gráfico de frequência: palavras chave photocatalysis and TiO₂. Disponível em: scifinder-cas.ez51.periodicos.capes.gov.br/scifinder/, acesso em: 06 de março de 2017.

HARRISON, J. S.; OUNAIES, Z. Piezoelectric Polymers. **Icase**, Hampton, 12/2001. Disponível em: <<http://www.cs.odu.edu/~mln/ltrs-pdfs/icase-2001-43.pdf>>.

HENRIQUE A. J. L. MOURÃO E MENDONÇA, V. R, Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Química Nova**, 32. 2181-2190, 2009.

HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V; PULCINELLI. O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Química Nova**, v. 18, n. 2, p. 171-180, 1995.

HONORATO, A. C.; MACHADO, J. M.; CELANTE, G.; BORGES, W. G. P.; DRAGUNSKI, D. C.; CAETANO, J. Biossorção de azul de metileno utilizando resíduos agroindustriais. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.19, n.7, p.705–710, 2015.

IONASHIRO, M.; GIOLITO: Fundamentos da Termogravimetria Análise Térmica Diferencial Calorimetria Exploratória Diferencial. **Giz editorial**, Araraquara – SP. 2004.

KHAN, R.; KIM, S.; KIM, T-J.; NAM, C-M. Comparative study of the photocatalytic performance of boron–iron Co-doped and boron-doped TiO₂ nanoparticles. **Materials Chemistry And Physics**, v.112, p.167–172, 2008.

7. KLAVANOTI, M; MANTZAVINOS D, KASSINOS D. REMOVAL OF RESIDUAL PHARMACEUTICALS FROM AQUEOUS SYSTEMS BY ADVANCED OXIDATION PROCESSES. Environment international. **V.35, P. 402-417, 2009.**

Laboratório Nacional de Luz Síncroton. Disponível em: <<http://lnls.cnpem.br/linhas-de-luz/xpd/overview>>. Acesso em: 06 de março de 2017.

8. LEGRINI, O; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.* **V. 2, PP 671–698, 1993.**

MACHIONE, E. C.; LOPES, A. M.; Análise da viabilidade econômico-ambiental da implantação de um sistema de captação e aproveitamento de águas pluviais em construções de 100m² de cobertura no município de Colina-SP. **Unimontes científica**, v. 17, n.1, 2015.

MAGALHÃES, F.; Síntese e Caracterização de Óxidos de Ferro e Compósitos para Aplicações no Tratamento Redox de Efluentes Aquosos. Belo Horizonte, 2008. Tese (Doutorado em química). Instituto de Ciências Exatas. Universidade Federal de Minas Gerais.

MORAVIA, W. G.; Avaliação do Tratamento de Lixiviado de Aterro Sanitário Através de Processo Oxidativo Avançado Conjugado com Sistema de Separação por Membranas. Belo Horizonte (Tese – Doutorado em Química) UFMG, 2010.

MURAT, K.; ÇINAR, Z. A Quantum Mechanical Approach to TiO₂ Photocatalysis. **Journal of Advanced Oxidation Technology**. v. 12, n. 1, p. 1-10; 2009.

NASCIMENTO, A. P.; COSTA, I. M.; LIMA, C. A. P.; LIMA, G. G. C.; VIEIRA, F. F. Degradação fotocatalítica de corantes sintéticos: análise da influência de parâmetros operacionais. In: 23º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, II-142, 2005, Campo Grande, MS. **Resumos:** 1-5.

NOLDIN JUNIOR, J. H.; Contribuição ao estudo da cinética de redução de briquetes auto-redutores. Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica - Rio de Janeiro, 2002. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, p.50.

OLIVEIRA, T. F. Análise das incertezas da quantificação de fase pelo método de Rietveld em análise de pó por difração de raios X. Rio de Janeiro, 2005 (Tese – Doutorado em Engenharia de Produção) – PUC-Rio. p. 27.

OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J.A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review. **Science of The Total Environment**, v.409, p.4141–4166, 2010.

RAUF, M.A.; ASHRAF, S. S. Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. *Chemical Engineering Journal*, v.151, p.10-18. 2009.

RIETVELD, H. M. J. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v.2, p. 65-71, 1969.

ROBERTS, A. P.; LIU, Q.; ROWAN, C. J.; CHANG, L.; CARVALLO, C.; TORRENT, J.; CHORNG-SHERN H.; Characterization of hematite (α -Fe₂O₃), goethite (α -FeOOH), greigite (Fe₃S₄), and pyrrhotite (Fe₇S₈) using first-order reversal curve diagrams. **Journal Of Geophysical Research**. 2006, doi:10.1029/2006JB004715.

SABESP. Tratamento de água. Disponível em: <http://site.sabesp.com.br/site/inter na/Default.aspx?secaold=47>; acessado em 09 de março de 2017.

SAHOO, S.K.; AGARWAL, K.; SINGH, A.K.; POLKE, B.G.; RAHA, K.C. Characterization of γ - and α -Fe₂O₃ nano powders synthesized by emulsion precipitation-calcination route and rheological behaviour of α -Fe₂O₃. **International Journal of Engineering, Science and Technology**, v. 2, n. 8, p. 118-126, 2010.

SANTOS, S. A. L.; Síntese e caracterização de compósitos TiO₂/PVDF para aplicação como sensor. Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Química – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, 2014.

School of Crystallography. Birkbeck College. University of London. Advanced Certificate in Powder Diffraction on the Web. Disponível em: <<http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/pdindex.htm#inst1>>.

SCHÜLER, E.; GUSTAVSSON, A.-K.; HERTENBERGER, S.; SATTTLER, K. Solar photocatalytic and electrokinetic studies of TiO₂/Ag nanoparticle suspensions. **Solar Energy**. v.96; p.220–226, 2013.

SHACKELFORD, J. F.; Ciência dos Materiais. **Pearson**. 6ª edição. São Paulo-SP, 2011.

SHRIVER, D.; ATKINS, P. Química Inorgânica. 4. ed. Tradução Roberto de Barros Faria. Porto Alegre: Bookman, 2008.

Sigma-Aldrich **[Internet]**. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/427152?lang=pt®ion=BR>>; acesso em 01 de fevereiro de 2017.

SIMÕES, R. D. Estudo das propriedades físicas de blendas de PVDF/látex visando aplicação como biomaterial. Presidente Prudente Dissertação (Ciência e Tecnologia de Materiais) – Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”. 2005. 91f.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **International Union of Pure And Applied Chemistry (Iupac)**. p. 612, 1985.

STROPA, J. M.; Síntese e caracterização de um nanocompósito formado pelo sistema Ag/TiO₂ suportado em filmes de borracha natural para aplicação fotocatalítica e biocida, Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Química – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, 2013.

STROPA, J. M., HERRERO, A. S., OLIVEIRA, S. C., CAVALHEIRO, A. A., DANTAS, R. F., OLIVEIRA, S. L., MACHULEK JR. A., OLIVEIRA, L. C. S. de; Use of Natural Rubber Membranes as Support for Powder TiO₂ and Ag/TiO₂ Photocatalysts. **JBCS**, v. 0, n.0, p. 1-9, 2015.

SUN, L; LI, J.; WANG, C.L.; LI, S.F.; CHEN, H.B.; LIN, C.J. An electrochemical strategy of doping Fe³⁺ into TiO₂ nanotube array films forenhancement in photocatalytic activity. **Solar energy materials cells.** p. 1875-1880, 2009.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. Processos Oxidativos Avançados: Conceitos teóricos. **[internet]**, Agosto 2004. Disponível em <<http://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno3.pdf>>, acesso em 30 de dezembro de 2015.

The Water Cycle. **[Internet]**. U.S. Geological Survey.. Disponível em: <http://water.usgs.gov/edu/watercyclefreshstorage.html>. Acesso em: 03 de fevereiro de 2017.

Tinta que absorve poluição é criada por cientistas de universidade italiana. **[Internet]**. SINGUIP. Disponível em <<http://www.singuisp.org.br/sindicato-dos-quimicos-noticias.php?id=522>>. Acesso em: 02 de fevereiro de 2017

TOMAZONI, J. C.; GUIMARÃES, E.; Características espectrais das frações húmica e ácido húmico da matéria orgânica total dos solos da bacia do rio Passo da Pedra. **Revista Brasileira de Geografia Física**, v.8, n.3, p.721-735, 2015.

Von SONNTAG, C. V. Advanced Oxidation Processes: mechanistic aspects. **Water Sci. Technol.**, v. 58 (5), p. 1015-1021, 2008.

WAN-JING Y.; PENG-XIANG H.; LI-LI Z.; FENG LI; CHANG LIU; HUI-MING C.; Preparation and electrochemical property of Fe₂O₃ nanoparticlesfilled carbon nanotubes. **Supplementary Material (ESI) for Chemical Communications. The Royal Society of Chemistry**, 2010. Disponível em: <<http://www.rsc.org/suppdata/cc/c0/c0cc02121k/c0cc02121k.pdf>>.