

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
CIÊNCIA DE MATERIAIS

SABRINA MARINHO KAPLUM

INFLUÊNCIA DA PRESSÃO SOBRE A SUPERFÍCIE DO TiO_2 E SEU EFEITO NA
FOTODEGRADAÇÃO CATALÍTICA DO HERBICIDA 2,4-D

Ponta Grossa
2015

SABRINA MARINHO KAPLUM

INFLUÊNCIA DA PRESSÃO SOBRE A SUPERFÍCIE DO TiO_2 E SEU EFEITO NA
FOTODEGRADAÇÃO CATALÍTICA DO HERBICIDA 2,4-D

Dissertação de mestrado apresentada ao
Programa de Mestrado em Engenharia e
Ciência de Materiais da Universidade Estadual
de Ponta Grossa, para obtenção do título de
MESTRE EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS.

Orientador: Sergio Mazurek Tebcherani
Agência financiadora: CAPES

Ponta Grossa
2015

- K17 Kaplum, Sabrina Marinho
Influência da pressão sobre a superfície do TiO_2 e seu efeito na fotodegradação catalítica do herbicida 2,4-D// Sabrina Marinho Kaplum. Ponta Grossa, 2015.
59f.
- Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais - Área de Concentração: Desenvolvimento e Caracterização de Materiais), Universidade Estadual de Ponta Grossa.
Orientador: Prof. Dr. Sergio Mazurek Tebcherani.
1. Dióxido de titânio. 2. Modificação de superfície. 3. Fotocatálise heterogênea. 4. 2,4-diclorofenoxacético. I. Tebcherani, Sergio Mazurek. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais. III. T.

SABRINA MARINHO KAPLUM

INFLUÊNCIA DA PRESSÃO SOBRE A SUPERFÍCIE DO TiO_2 E SEU EFEITO
NA FOTODEGRADAÇÃO CATALÍTICA DO HERBICIDA 2,4-D

Dissertação apresentada para obtenção do título de mestre na Universidade
Estadual de Ponta Grossa, área de Engenharia e Ciência de Materiais.

Ponta Grossa, 01 de abril de 2015



Prof. Dr. Sergio Mazurek Tebcherani – Orientador
Doutor em Química
Universidade Estadual de Ponta Grossa



Prof. Dr. Carlos Frederico de Oliveira Graeff
Doutor em Física
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho



Prof. Dr. Sidnei Antonio Pianaro
Doutor em Química
Universidade Estadual de Ponta Grossa

Dedico esse trabalho a meus pais!!!

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço aos meus pais, em especial minha mãe Nilce por sempre me apoiar nas minhas escolhas. Sempre me dando força e incentivo nos momentos difíceis e por acreditar em mim. AMO VÔCE!!!

A minha irmã Francieli pelos conselhos, pela nossa grande amizade e cumplicidade.

A minha querida vó Judith, a qual é uma segunda mãe para mim, sempre me apoiando em tudo.

Ao professor Sergio Tebcherani por todos esses anos de orientação, críticas incentivo a pesquisa, e suporte durante o mestrado. Durante essa caminhada passei por desafios, o que contribuiu para minha formação e amadurecimento. Agradeço pela confiança depositada.

Aos meus queridos amigos que sempre estão presentes, o que deixa minha vida mais leve e alegre.

Ao Felipe pela nossa grande amizade que construímos durante a graduação e que vai permanecer ao longo dos anos. Agradeço por tudo e não foi pouco.

As meninas do LABMU que me ajudaram na realização das análises do meu trabalho, em especial a Bárbara, devido a tantas repetições de análises, construímos uma bela amizade de companheirismo.

A todos os meus amigos pelo companheirismo nos bons e maus momentos.

Agradeço muito ao Thiago e ao Evaldo por sempre estarem à disposição para ajudar numa formatação, dar dicas construtivas, o que contribuiu muito para realização desse trabalho.

Ao Fernando que é a pessoa que me completa, agradeço pelo amor, paciência e por compreender a falta de tempo durante o fim desse trabalho.

Ao pessoal de química e aos laboratórios por varias vezes disponibilizar vidraria, reagentes e equipamentos.

A todos os professores da UEPG que contribuíram na minha formação, dos quais muitos passaram de professor a amigo.

Agradeço a CAPES pelo apoio financeiro.

Agradeço a UEPG onde iniciei minha formação como Química e agora onde termino o Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais fechando um ciclo.

RESUMO

A proposta desse trabalho consistiu em obter, caracterizar e avaliar a atividade fotocatalítica do dióxido de titânio modificado superficialmente em relação ao dióxido de titânio não modificado. O dióxido de titânio (TiO_2) anatase (comercial) foi introduzido em um forno confeccionado, com a finalidade de modificar a superfície externa do óxido de titânio pelo efeito da pressão, temperatura e tempo. Os óxidos de titânio modificados (TM) e não modificados (TN) foram caracterizados pelas técnicas de difração de raios X (DRX) e refinamento pelo método de Rietveld, microscopia eletrônica de transmissão (MET) e determinação da área superficial específica. Nos ensaios de fotodegradação heterogênea, a degradação do herbicida 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) foi acompanhada pelas técnicas de UV/vis, cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e determinação de carbono orgânico total (COT). A influência da pressão na superfície do dióxido de titânio resultou em uma modificação na superfície externa do dióxido de titânio aumentando irregularidades na superfície, sem alterações nos parâmetros da célula unitária e com elevação da área superficial. A atividade fotocatalítica do dióxido de titânio modificado (TM) foi superior ao dióxido de titânio não modificado (TN). O dióxido de titânio modificado apresentou maior porcentagem de degradação do herbicida 2,4-diclorofenoxacético e uma maior mineralização o que o torna mais eficiente.

Palavras-chave: dióxido de titânio, modificação de superfície, fotocatalise heterogênea, 2,4-diclorofenoxacético.

ABSTRACT

The purpose of this study was to obtain, characterize and evaluate the photocatalytic activity of the surface modified titanium dioxide in relation to the unmodified titanium dioxide. Titanium dioxide (TiO₂) anatase (commercial) was introduced into an oven made, with the function of modifying the external surface of the oxide by the effect of pressure, temperature and time. The modified titanium (TM) oxides and unmodified (TN) were characterized by the techniques of X-ray diffraction (XRD) and refinement by the Rietveld method, transmission electron microscopy (TEM) and determination of specific surface area. In heterogeneous photodegradation tests, degradation of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) was accompanied by UV/vis, high performance liquid chromatography efficiency (HPLC) and determination of total organic carbon (TOC). The influence of pressure on the surface of titanium dioxide resulted in a change in the external surface of titanium dioxide, surface irregularities increases, without changes in unit cell parameters and increases the surface area. The photocatalytic activity of the modified titanium dioxide (TM) was higher to the unmodified titanium dioxide (TN). The modified titanium dioxide had a higher percentage of degradation of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and a higher mineralization making it more efficient.

Keywords: titanium dioxide, surface modification, heterogeneous photocatalysis, 2,4-dichlorophenoxyacetic.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 Formas estruturais do TiO_2 : (A) Rutilo, (B) Anatase, (C) Bruquita.	16
Figura 3.2 Níveis de energia das bandas de valência e condução das fases rutilo e anatase em relação ao eletrodo normal de hidrogênio (ENH).....	18
Figura 3.3 Representação esquemática do processo fotocatalítico à superfície do semicondutor.....	23
Figura 3.4 Influência do pH no potencial zeta do TiO_2	26
Figura 3.5 Classificação para herbicidas.....	28
Figura 3.6 Dissociação do herbicida 2,4-D.....	29
Figura 4.1 Interação entre a superfície do TiO_2 e o herbicida 2,4-D.	33
Figura 5.1 Difrátogramas, (a) amostra TN e (b) amostra TM.	37
Figura 5.2 Gráficos de Rietveld, (a) amostra TN e (b) amostra TM.....	38
Figura 5.3 Simulação das estruturas das amostras TN (a) e TM (b).....	40
Figura 5.4 Micrografias de transmissão, (a) (c) amostra TN e (b) (d) amostra TM....	41
Figura 5.5 Espectro de absorção do 2,4-D em diferentes intervalos de tempo, sem a presença do TiO_2	43
Figura 5.6 (a) Espectro de absorção do 2,4-D com amostra TN e (b) gráfico da redução de absorbância.....	44
Figura 5.7 (a) Espectro de absorção do 2,4D com amostra TM e (b) gráfico da redução de absorbância.....	45
Figura 5.8 Porcentagem de degradação do herbicida 2,4-D para as amostras TN, TM e sem TiO_2	47
Figura 5.9 Mineralização do herbicida 2,4-D para as amostras sem TiO_2 , TN e TM.	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 Propriedades físicas do rutilo, anatase e bruquita.....	17
Tabela 5.1 Parâmetros de rede e índices pelo refinamento de Rietveld.	39
Tabela 5.2 Área superficial específica.....	42
Tabela 5.3 Resultados obtidos pelo HPLC.....	46
Tabela 5.4 Média dos valores de carbono orgânico total obtido nas amostras e seu desvio padrão.....	48

LISTA DE ABRVIATURAS E SIGLAS

BET	Brunauer, Emmett, Taller
COT	Carbono Orgânico Total
DRX	Difratometria de Raios X
DL ₅₀	Dose Letal
HPLC	<i>High Performance/Pressure Liquide Chromatography</i>
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
PF	Parâmetros Fundamentais
PDF	<i>Power Diffraction File</i>
POA	Processos Oxidativos Avançados
TM	Titânio com Modificação
TN	Titânio sem Modificação
US-EPA	<i>United States-Environmental Protection Agency</i>
WHO	<i>World Health Organization</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVO.....	15
2.1	Objetivo geral.....	15
2.2	Objetivos específicos	15
3	REVISÃO DE LITERATURA.....	16
3.1	Dióxido de Titânio.....	16
3.2	Modificações na Superfície do TiO ₂	19
3.2.1	Dopagem com Metais	19
3.2.2	Dopagem com não Metais.....	19
3.2.3	Tratamentos Térmicos em Atmosferas Redutoras	20
3.2.4	Tratamentos Químicos e Físicos.....	20
3.2.5	Tratamento com Pressão a Baixa Temperatura	21
3.3	Processos Oxidativos Avançados	21
3.4	Fotocatálise Heterogênea	22
3.5	Catalisadores Fotocatalíticos	25
3.6	Herbicidas	28
3.6.1	Herbicida 2,4-Diclorofenoxiacético (2,4-D)	28
3.6.2	Propriedades Químicas.....	29
3.6.3	Toxicidade	30
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
4.1	Dióxido de Titânio Modificado.....	31
4.2	Caracterização do Dióxido de Titânio Modificado	31
4.2.1	Difração de Raios X e Refinamento pelo Método de Rietveld	31
4.2.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão	32
4.2.3	Área Superficial	32
4.3	Sistema de Fotodegradação	32
4.4	Condições dos Ensaios de Fotodegradação	33
4.5	Caracterização da Atividade Fotocatalítica	34
4.5.1	UV/Visível	34
4.5.2	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPCL)	34
4.5.3	Carbono Orgânico Total (COT).....	35
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1	Caracterização do TiO ₂ Modificado.....	36

5.1.1	Difração de Raios X e Refinamento pelo Método de Rietveld	36
5.1.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão	41
5.1.3	Área Superficial	42
5.2	Atividade Fotocatalítica.....	43
5.2.1	Caracterização por UV-visível	43
5.2.2	Cromatografia Líquida de alta Eficiência.....	45
5.2.3	Carbono Orgânico Total.....	48
6	CONCLUSÕES	51
7	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....	52
8	REFERÊNCIAS	53

1 INTRODUÇÃO

Uma das grandes buscas da indústria moderna é a obtenção de materiais com melhores propriedades em relação aos materiais tradicionais. Algumas alternativas são as sínteses controladas de materiais, os tratamentos de superfície e a adição de defeitos intrínsecos e extrínsecos, os quais podem alterar a morfologia e a estrutura química. Hoje a modificação de materiais é crucial para obtenção de melhores desempenhos das propriedades óticas, elétricas e magnéticas.

O TiO_2 é um dos materiais que tem recebido grande atenção científica nas últimas décadas, devido as suas propriedades e aplicações. O TiO_2 é biologicamente e quimicamente inerte, é resistente à corrosão luminosa e química, apresenta baixo custo e não é tóxico. Entre suas aplicações, pode ser encontrado em pigmentos de tintas brancas, no bloqueador solar, em cosméticos, em materiais odontológicos, em sensores e em catalisadores, entre outros. Entre os vários semicondutores conhecidos o TiO_2 é o mais adequado para uma ampla faixa de aplicações ambientais [1].

A remoção de poluentes orgânicos no meio ambiente tem sido um desafio tecnológico, pois em alguns casos, as tecnologias de tratamento convencionais não são capazes de atuar de forma eficiente. Por esse motivo tem crescido a busca por alternativas efetivas para eliminá-los [2]. Entre os novos processos de descontaminação ambiental que estão sendo desenvolvidos, os chamados processos oxidativos avançados (POAs) vêm atraindo grande interesse por serem mais sustentáveis em longo prazo e podem ser considerados como tecnologias limpas [3, 4].

Dos processos oxidativos avançados, a fotocatalise heterogênea é um processo que envolve reações redox induzidas pela radiação na superfície de catalisadores. A fotocatalise heterogênea apresenta grande potencial de aplicação como método de descontaminação, tanto em fase aquosa como na gasosa, considerando vários fatores que vão, desde a eficiência até o custo envolvido no processo. Entre as diversas publicações referentes à fotocatalise heterogênea, há uma série de revisões que abordam a descontaminação ambiental de uma grande classe de contaminantes orgânicos, tais como, os hidrocarbonetos, os compostos halogenados, os pesticidas, os fármacos, entre outros [4].

Entre as mais recentes aplicações industriais da fotocatalise heterogênea utilizando o TiO_2 , destacam-se a desodorização de ambientes, revestimentos bactericidas e auto-limpantes, vidros e espelhos anti-embaçantes.[4-6].

A preocupação com a contaminação causada por resíduos orgânicos é importante devido à toxicidade dos seus componentes. Dentre os contaminantes orgânicos, destacam-se os pesticidas que, devido à sua grande utilização e importância no mundo, são considerados uma das maiores fontes de contaminação [7]. O uso de pesticidas para proteger as culturas tem-se tornado uma prática corrente que permite aumentos significativos na produção agrícola. Entretanto o uso indiscriminado e abusivo de pesticidas pode provocar graves implicações negativas para o ambiente e para o homem, como consequência do seu uso incorreto nas atividades agrícolas [8].

Desta forma, este trabalho procura contribuir com o avanço da tecnologia ambiental no estudo da degradação fotocatalítica do herbicida 2,4-diclorofenoxiacético através da catálise do TiO_2 , bem como, na variação da degradação ocorrida quando se exerce uma pressão prévia sobre o TiO_2 . Os estudos comprovaram que o tratamento de pressão aplicado no TiO_2 aumentou o desempenho catalítico na degradação do herbicida.

2 OBJETIVO

Os objetivos deste trabalho foram:

2.1 Objetivo geral

Conhecer as modificações geradas no TiO_2 por meio de tratamento de pressão através da atividade fotocatalítica de degradação exercida no herbicida 2,4- diclorofenoxiacético.

2.2 Objetivos específicos

1. Comparar resultados das caracterizações dos óxidos de TiO_2 anatase e também modificados por pressão, utilizados neste trabalho.
2. Avaliar as diferenças dos pós de TiO_2 modificado e não modificado através da caracterização morfológica e estrutural.
3. Quantificar o efeito fotocatalítico dos pós de TiO_2 para o herbicida 2,4- diclorofenoxiacético.
4. Monitorar a fotocatálise do TiO_2 modificado pelas técnicas de UV/vis, cromatografia líquida de alta eficiência e análise de carbono orgânico total.

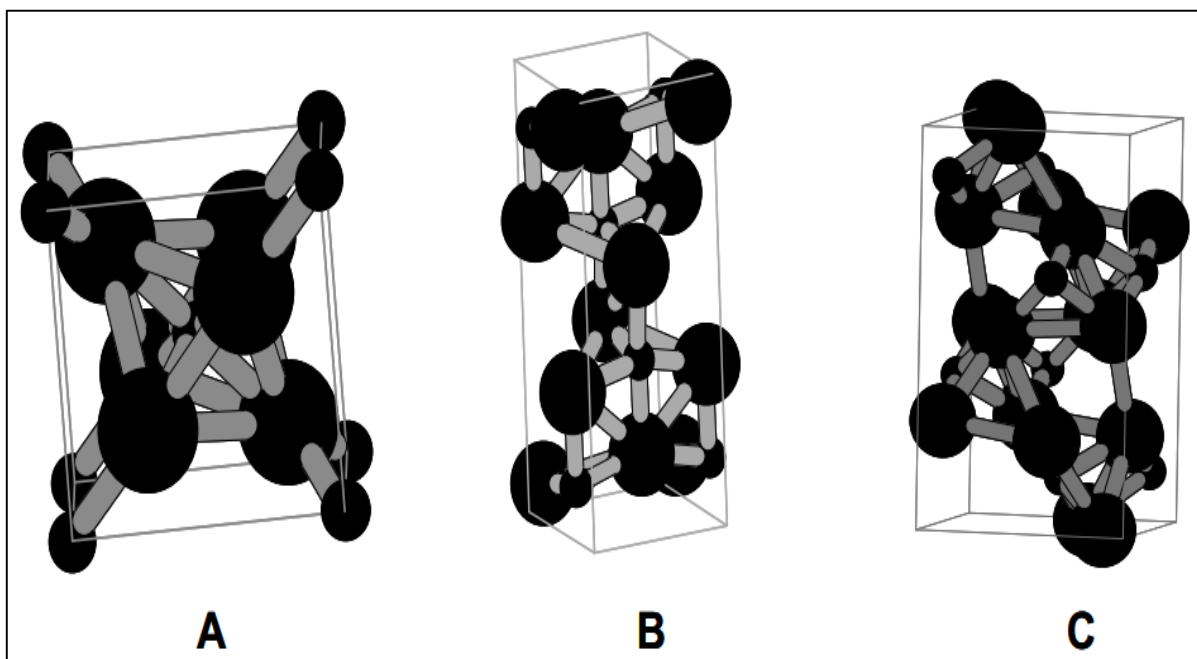
3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Dióxido de Titânio

O TiO_2 é um óxido não estequiométrico com alta deficiência de oxigênio [9]. A fórmula correta para este material é TiO_{2-x} , onde x é determinado pela concentração de defeitos [10].

Encontra-se na natureza em três formas cristalinas polimórficas, a do rutilo que é tetragonal (grupo espacial: $P4_2/mnm$), a bruquita de forma ortorrômbica (grupo espacial: $Pcab$) e a anatase também tetragonal (grupo espacial $I4_1/amd$) [11]. As diferentes formas cristalográficas são apresentadas na Figura 3.1[12].

Figura 3.1 Formas estruturais do TiO_2 : (A) Rutilo, (B) Anatase, (C) Bruquita.



Fonte: Adaptado de [12].

Em cada uma dessas estruturas, cada íon de titânio é envolvido por um octaedro distorcido de oxigênio. As estruturas rutilo e anatase podem ser descritas como cadeias octaédricas de TiO_6 e as duas diferem entre si pela distorção de cada

octaedro. Cada Ti^{4+} está rodeado por seis O^{2-} formando um octaedro, na fase rutilo este octaedro possui leve distorção ortorrômbica e na fase anatase esta distorção é maior [10].

A célula unitária da anatase contém quatro moléculas de TiO_2 , enquanto no rutilo existem duas moléculas por célula unitária. Entretanto, a estrutura da anatase é mais alongada e possui maior volume que a célula do rutilo, desta forma a anatase é menos densa que o rutilo [10].

A estrutura bruquita apresenta cada átomo de titânio coordenado por seis átomos de oxigênio não exatamente equivalentes. A estrutura difere do rutilo e da anatase pela distorção relativa dos octaedros de oxigênio, que se dispõe em zig-zag [10]. Na Tabela 3.1 apresenta algumas propriedades físicas que diferenciam as três estruturas do TiO_2 .

Tabela 3.1 Propriedades físicas do rutilo, anatase e bruquita.

Propriedades Físicas	Rutilo	Anatase	Bruquita
Ti-O Comprimento da ligação (Å)	1,949(4) 1,980(2)	1,937(4) 1,965(2)	1,87-2,04
Ti-O-Ti Ângulo da ligação (Å)	81,2° 90,0°	77,7° 90,0°	77,0° 105°
Parâmetros a da célula unitária (nm)	0,459	0,378	0,918
Parâmetros b da célula unitária (nm)	0,459	0,378	0,545
Parâmetros c da célula unitária (nm)	0,0296	0,9515	0,515
Energia da <i>band gap</i> (eV)	3,02	3,20	2,96
λ (nm) excitação	410	387	419

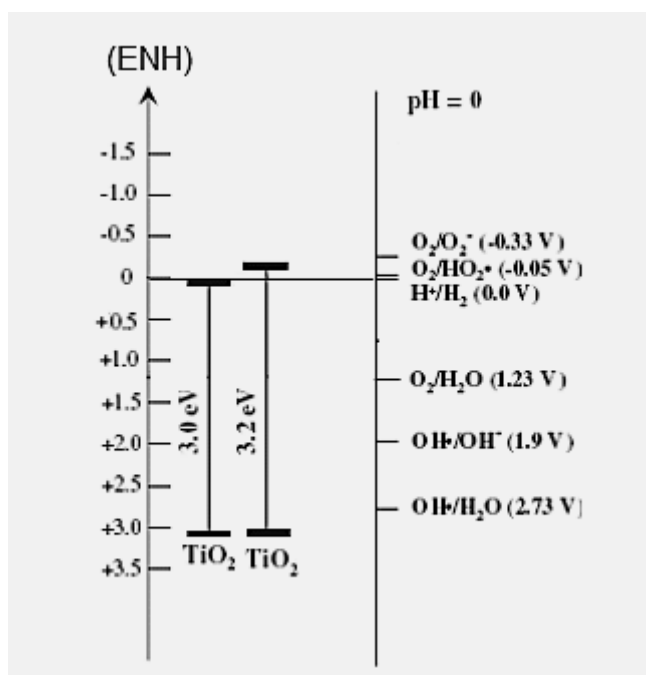
Adaptado de [13].

Rutilo é a única fase estável do TiO_2 , enquanto anatase e bruquita são metaestáveis em qualquer temperatura. A transformação de fase irreversível de anatase para rutilo é reportada na literatura em temperaturas de transição que variam num intervalo de 400 a 1200 °C. Dessa forma, os fatores que influenciam a conversão de anatase estão relacionados ao tamanho e forma de partícula, a área superficial, ao

volume da amostra, o tipo de atmosfera, a taxa de aquecimento, o tempo de processamento e a presença de defeitos[14].

A anatase e o rutilo podem absorver radiação UV, porém, o rutilo pode absorver também os comprimentos de onda próximos ao visível. Era esperado que o rutilo apresentasse mais atividade como fotocatalisador, por absorver luz em um espectro mais amplo. Contudo, a anatase exibe uma maior atividade. Uma das razões é a baixa capacidade do rutilo na adsorção de O_2 em sua superfície e também pela diferença de bandas de energia entre essas duas fases [4]. A diferença das bandas de energia entre anatase e rutilo está ilustrada na Figura 3.2.

Figura 3.2 Níveis de energia das bandas de valência e condução das fases rutilo e anatase em relação ao eletrodo normal de hidrogênio (ENH).



Adaptado de [15].

De acordo com a Figura 3.2, as bandas de valência do rutilo e da anatase são positivas e, as lacunas formadas pela ação da radiação UV, apresentam elevado poder de oxidação (potenciais em torno de + 2,0 a 3,5 V). Contudo, a banda de condução do rutilo está posicionada muito próxima ao potencial de oxirredução do hidrogênio (0,0V), já a banda de condução da anatase é um pouco mais negativa (potencial em torno de - 0,2 V) possuindo um poder de redução superior ao do rutilo.

Devido a esta diferença na posição da banda de condução, a anatase exibe uma atividade fotocatalítica mais alta que o rutilo [16].

3.2 Modificações na Superfície do TiO₂

Para viabilizar a utilização do TiO₂ em diversas áreas, muitas alternativas de modificações estão sendo estudadas e, estas modificações, estão relacionadas com as propriedades elétricas e estruturais do material.

O aumento da eficiência é dependente da estrutura cristalina, da morfologia, da estrutura de bandas e da faixa de absorção da radiação eletromagnética. Modificações do TiO₂, para otimizar determinadas propriedades, vem sendo investigadas. Dentre elas a dopagem do TiO₂ com metais e não metais, tratamentos térmicos em atmosferas específicas e tratamentos superficiais químicos e físicos [17-19].

3.2.1 Dopagem com Metais

Os defeitos extrínsecos podem ser obtidos na superfície do TiO₂ pela dopagem de cátions metálicos. Dopantes como Fe³⁺ e Cr³⁺ são amplamente estudados [20-22]. A incorporação destes íons tem grande influência no tempo de recombinação dos portadores de carga, alterando o tempo de vida. Estes íons são incorporados na matriz cristalina substituindo íons Ti⁴⁺ e introduzindo níveis no *gap* próximos da banda de valência (aceitadores) [23]. Isto permite que sejam absorvidos fótons com energias menores que o UV na região de 400 nm a 650 nm [24].

Adição de defeitos doadores pode ser introduzida com adição de Nb⁵⁺, quando incorporado, também substituem o átomo de titânio e introduz níveis doadores na banda de condução. Desta forma amostras dopadas com nióbio exibem melhor condução elétrica que amostras puras [25]. A dopagem de metais com valência M⁵⁺ e M³⁺, são alternativas para aprimorar as características elétricas e óticas [26].

3.2.2 Dopagem com não Metais

Os dopantes não metais, tais como, N, C, F entre outros são muito estudados

na tentativa de estreitar a diferença entre as bandas eletrônica. O TiO_2 apresenta uma diferença de 3,2 eV, tendo apenas uma pequena faixa de absorção da radiação solar. Os dopantes podem modificar o espectro de absorção do TiO_2 [27, 28].

Quando dopado por N, o oxigênio do TiO_2 é substituído por um nitrogênio, mudando assim seu estado de valência [29]. De forma geral o TiO_2 quando dopado com não metais tem seu nível de valência alterado. Esse efeito diminui a *band gap* do TiO_2 resultando em absorção da radiação visível [30].

3.2.3 Tratamentos Térmicos em Atmosferas Redutoras

Tratamentos térmicos em atmosferas redutoras, tais como, nitrogênio, argônio e condições de vácuo, geram materiais com alta deficiência em oxigênio, sendo que os principais defeitos estão relacionados ao: titânio intersticial e a vacância de oxigênio [31-33].

As propriedades elétricas e óticas do TiO_2 são altamente dependentes da concentração destes defeitos. Na fotocatalise as vacâncias de oxigênio conferem propriedades de oxidação-redução além de favorecer processos de adsorção sobre a superfície de TiO_2 [34].

A incorporação de altas concentrações de defeitos devido a tratamentos redutores força o material a alterar sua estrutura criando várias outras estequiometrias. Estes defeitos são formados na superfície, onde são mais estáveis, e acarretam a formação de Ti^{3+} . A criação de vacâncias de oxigênio introduz um nível dentro do *gap* abaixo da banda de condução [10].

3.2.4 Tratamentos Químicos e Físicos

Tratamentos físicos e químicos são utilizados para melhorar as propriedades dos materiais, alterando as características físicas e morfológicas. Os tratamentos mais utilizados são a nitretação e a oxidação anódica [35, 36].

A nitretação iônica é um processo físico utilizado para efetuar mudanças superficiais em materiais pela deposição ou implantação de íons, gerando um filme na superfície. Essas mudanças alteram a dureza superficial, a rugosidade, a topografia de superfície e a molhabilidade [37].

A oxidação anódica altera as propriedades de superfície, promovendo uma melhoria na resistência a corrosão pela formação de uma camada de TiO_2 rugosa e porosa. Na célula eletrolítica, o ânodo é o titânio e o cátodo pode ser de titânio ou platina. Aplicando uma tensão constante entre os eletrodos, o campo elétrico criado é responsável pela difusão dos íons de oxigênio, iniciando a formação da camada de óxidos na superfície do ânodo [38].

Os tratamentos químicos utilizando ácidos e peróxidos também são bastante utilizados [38].

3.2.5 Tratamento com Pressão a Baixa Temperatura

O tratamento com pressão a baixa temperatura é uma metodologia nova e vem sendo estudada para obtenção de filmes finos mais cristalinos e com melhores aderências [39]. As propriedades óticas de fotoluminescência nos filmes finos tratados sobre pressão de 2 Mpa foram intensificadas, com deslocamento das bandas de fotoluminescência [40, 41].

Os Filmes finos de ZnO , após o tratamento térmico a $330\text{ }^\circ\text{C}$ por 32 horas sobre pressão de 2 MPa, apresentam mudanças nas propriedades ópticas [41]. Filmes finos de titanato de cálcio e cobre, $(\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12})$, após o tratamento térmico a $340\text{ }^\circ\text{C}$ por 32 horas sobre pressão de 2 MPa, ocasionou alterações nas propriedades dielétricas e aumento da intensidade da emissão da fotoluminescência [40].

3.3 Processos Oxidativos Avançados

Os processos de descontaminação ambiental que se baseiam na geração de radical hidroxila como agente oxidante são conhecidos como processos oxidativos avançados. São processos limpos e não seletivos, possibilitando que o contaminante não apenas seja transferido de fase, mas transformado em CO_2 , água e ânions inorgânicos, através de reações de degradação, que envolvem espécies transitórias oxidantes, como $\text{OH}^\bullet$, H_2O_2 e $\text{O}_2^{\bullet-}$, principalmente os radicais hidroxilas [42, 43].

O radical hidroxila é um radical livre e bastante reativo, seu potencial de oxidação é $E^\circ = 2,8\text{V}$. Esse radical ataca agressivamente na forma de reações rápidas

e indiscriminadas, promove a degradação e mineralização de um grande número de compostos, tais como, corantes, pesticidas e organo-persistente [44].

Os processos oxidativos avançados são divididos em dois sistemas, os homogêneos e os heterogêneos. Os sistemas heterogêneos caracterizam-se pela presença de catalisadores e os radicais são obtidos através de um mecanismo fotocatalítico que ocorre na superfície de um semicondutor. Nos sistemas homogêneos não existe a presença de catalisadores sólidos e a degradação do contaminante pode acontecer via presença de irradiação ultravioleta com compostos oxidantes fortes (H_2O_2 e O_3), os radicais são facilmente produzidos pela degradação fotoquímica dos compostos oxidantes, porém é necessário adicionar continuamente esses compostos oxidantes no meio reacional [45].

Uma grande vantagem desses processos é a alta eficiência da degradação das moléculas, que são destruídas e não apenas deslocadas para outra fase, devido ao elevado potencial de redução do radical hidroxila [42, 43].

Uma característica que torna interessante a aplicação da fotocatalise heterogênea em relação à homogênea é a possibilidade de manter a reação por tanto tempo, quanto o catalisador permanecer ativo, dependendo de cada material, e a possibilidade de recuperação do catalisador e sua reutilização [46].

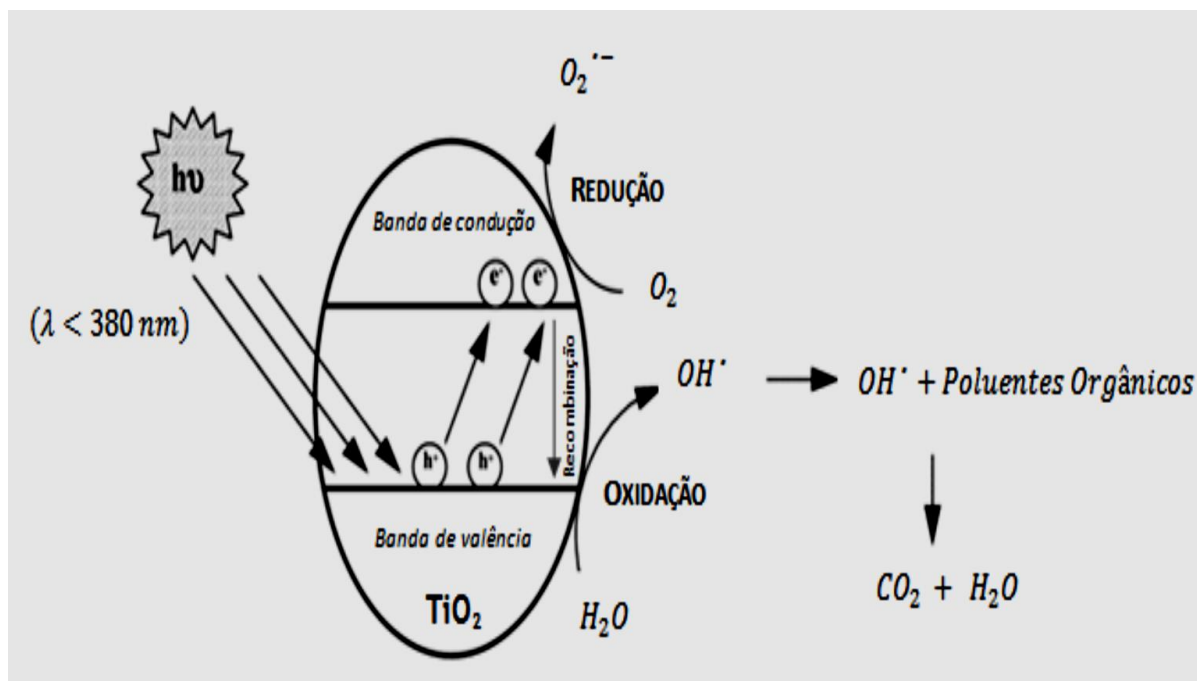
3.4 Fotocatálise Heterogênea

O fundamento da fotocatalise heterogênea é a ativação de um semicondutor por luz solar ou artificial. Assim quando o semicondutor for fotoexcitado promoverá a formação de sítios elétron-doadores (sítios redutores) e elétron-aceptores (sítios oxidantes), promovendo reações fotoquímicas em grande extensão [47, 48].

Os catalisadores utilizados são semicondutores, caracterizados por uma banda de valência (BV) e uma de condução (BC), sendo a diferença de energia entre o limite superior da banda de valência e o inferior da banda de condução conhecida por energia de *band gap*. A absorção de fótons com energia superior a energia da *band gap* resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução, com geração simultânea de uma lacuna (h^+) na banda de valência e um elétron livre (e^-) na banda de condução [4].

A Figura 3.3 representa um mecanismo simplificado da fotoativação de um semicondutor [49].

Figura 3.3 Representação esquemática do processo fotocatalítico à superfície do semicondutor.

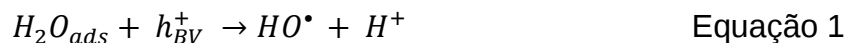


Fonte: Adaptado de [49].

A lacuna gerada eleva o potencial mantendo-o suficientemente positivo para induzir a geração de radicais $\text{HO}^\cdot$ a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor, os quais podem então oxidar o contaminante orgânico até a completa mineralização devido à sua baixa seletividade. O elétron da banda de condução é capturado pelo oxigênio, gerando radicais superóxidos que também podem promover a oxidação de compostos orgânicos [45].

O par elétron-lacuna pode sofrer recombinação interna ou pode se deslocar para a superfície do semicondutor, onde pode sofrer recombinação externa ou participar de reações redox, com absorção de espécies H_2O , $\text{OH}^\cdot$ e O_2 , segundo as equações a seguir [45]:

Reação entre a lacuna da banda de valência e a água adsorvida:



Reação entre a lacuna da banda de valência e os grupos OH^- na superfície da partícula do semicondutor:



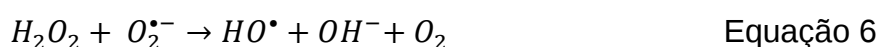
Formação do íon radical superóxido:



Formação do peróxido de hidrogênio:



Geração de radicais $HO^\bullet$ pela cisão do peróxido de hidrogênio:



Estudos mostram que o oxigênio tem um importante papel nas reações mediadas por semicondutores, aprisionando o elétron da banda de condução na forma de íon radical superóxido ($O_2^{\bullet -}$) reduzindo o processo de recombinação elétron-lacuna

(Equação 3), desencadeando uma série de reações, que levam à formação e decomposição de peróxido de hidrogênio [45], conforme representado nas equações acima.

3.5 Catalisadores Fotocatalíticos

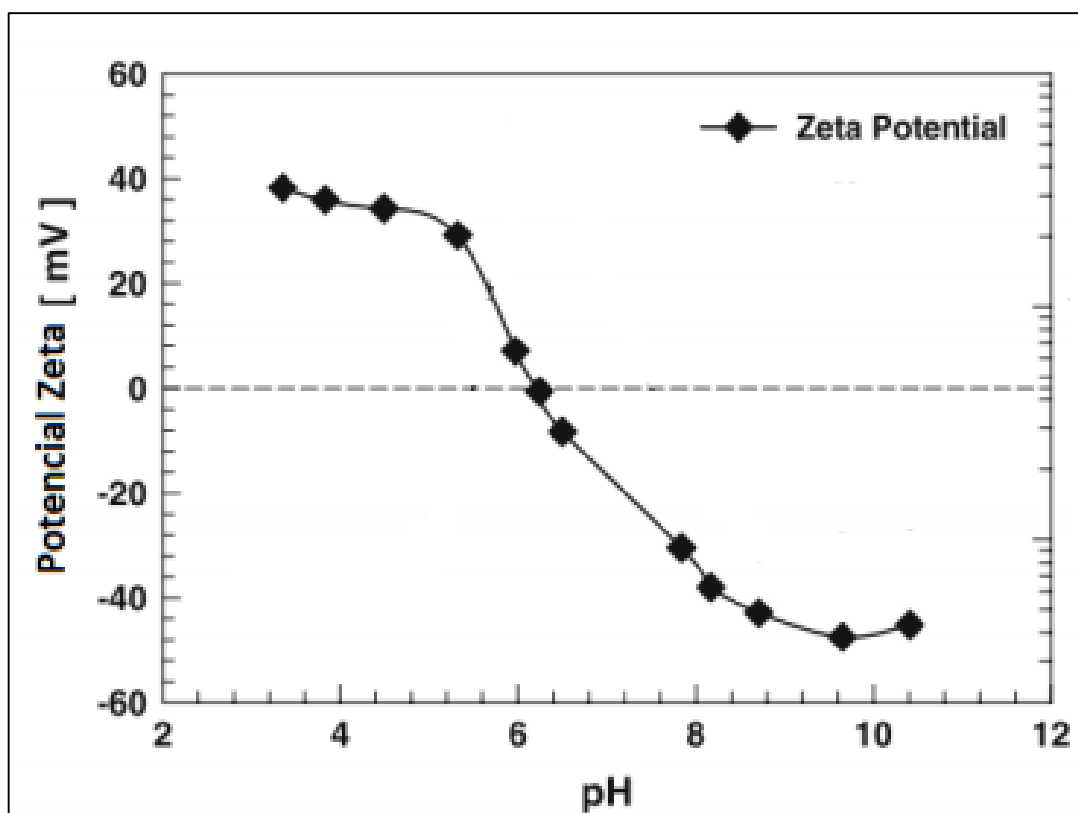
Grande parte dos trabalhos envolvendo a fotocatalise heterogênea está relacionada ao aumento da atividade fotocatalítica dos catalisadores através da diminuição de recombinação ou pela ampliação da banda de absorção do fotocatalisador para regiões do espectro de menor energia [50]. O desempenho de um catalisador num processo de degradação depende de uma série de fatores, como por exemplo, a concentração, o pH, a área superficial e a distribuição de tamanho de partícula.

Os catalisadores ou semicondutores utilizados na fotocatalise heterogênea são óxidos binários ou ternários e sulfetos, tais como, TiO_2 , ZnO , CdS , ZnS , Sb_2S_3 , WO_3 , Fe_2O_3 , FeO_3 , Al_2O_3 , V_2O_5 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , Cu_2O , Bi_2O_3 , NiO , ZrO_2 , CeO_2 , Ga_2O_3 , BiMoO_6 , Bi_2WO_6 , Zn_2SnO_4 , entre muitos outros [3].

O TiO_2 é o semicondutor mais estudado devido principalmente a toxicidade, a fotoestabilidade e a estabilidade química em uma ampla faixa de pH. O TiO_2 fabricado pela Degussa, TiO_2 P25, é o mais utilizado devido à sua elevada fotoatividade. Isto se deve à sua alta área superficial em torno de $50\text{m}^2/\text{g}$ e sua complexa microestrutura cristalina resultante do método de preparação que promove melhor separação de cargas inibindo a recombinação [4].

Em suspensão o ponto isoelétrico do TiO_2 é em $\text{pH} \cong 6$, sendo que abaixo desse valor sua superfície será protonada e acima estará desprotonada. A Figura 3.4 mostra o comportamento do potencial zeta em diferentes pHs do TiO_2 [51].

Figura 3.4 Influência do pH no potencial zeta do TiO_2 .



Fonte: Adaptado de [50].

Um estudo recente envolveu a comparação da atividade fotocatalítica do TiO_2 comercial ($\text{TiO}_2\text{P25}$), e o TiO_2 nanocristalino sintetizado pelo método sol-gel, para a degradação do contaminante 2,4-diclorofenoxiacético. O TiO_2 sintetizado atingiu uma área superficial de $18.3 \text{ m}^2/\text{g}$. Em pH 5, o TiO_2 sintetizado obteve melhores resultados, degradando o contaminante e seus intermediários de forma mais eficiente que o TiO_2 comercial, obtendo aproximadamente uma mineralização de 80 % do contaminante [52].

No entanto, apesar de o TiO_2 ser considerado o semicondutor mais fotoativo a recombinação elétron/lacuna é um fator limitante [4]. Algumas tentativas para minimizar tal recombinação é a dopagem de metais em sua estrutura cristalina [53].

A dopagem com metais, tais como, Pt, Pd, Au, Ir, Ag [17] funcionam como armadilhas para os fotoelétrons, migrando para a superfície metálica os fotoelétrons ficam aprisionados, diminuindo o efeito de recombinação do par elétron/lacuna [54].

Em muitos trabalhos a dopagem com Ag resultou na significativa melhoria da eficiência do processo [55, 56]. Nanoestruturas, tais como, nanotubos, nanofitas, mesoporos de titânio, podem ser sintetizados com elevada área superficial e menor volume em relação ao TiO_2 tradicional, apresentando maior atividade e eficiência nos processos fotocatalíticos [57, 58]. Dopantes não metálicos como C, N, S e B têm capacidade de promover a excitação do TiO_2 sob luz visível e consequentemente na radiação solar [28].

O ZnO é estudado para a degradação de vários contaminantes, em muitos casos têm sido relatado mais eficiente que o TiO_2 [59-61], mas a instabilidade em soluções aquosas iluminadas, especialmente a baixos valores de pH, restringem as aplicação apenas em meio básico [62]. A hematita Fe_2O_3 absorve na região do visível, mas apresenta atividades menores que o TiO_2 e o ZnO. O WO_3 também absorve na região do visível, sendo possível a utilização da radiação solar, porém é menos ativo fotocataliticamente que o TiO_2 [3]. O Nb_2O_5 possui características semelhantes ao TiO_2 , porém, quando tratado superficialmente com H_2O_2 resulta melhores atividades fotocatalíticas [63, 64]. O Nb_2O_5 mostrou-se mais eficiente na reutilização do catalisador, mantendo sua atividade catalítica, enquanto que óxidos de TiO_2 e ZnO geram perda da fotoatividade quando reutilizados [65].

Alguns sulfetos metálicos de metais de transição têm sido considerados como fotocatalisadores para a redução de poluentes orgânicos. O semicondutor CdS possui uma boa absorção de radiação até 510nm, mas sofre fotocorrosão quando irradiado, gerando Cd^{2+} e enxofre [4].

Estudos sobre os óxidos ternários e quaternários para fotocatalisadores é no sentido de melhorar e ultrapassar as limitações intrínsecas dos óxidos binários, instabilidade e degradação pela luz visível e solar [3].

Sínteses controladas de catalisadores, tais como, síntese hidrotermal [66], solvotérmico [67], sol-gel [68], microemulsão [69], entre outras, podem acarretar mais eficiência nos processos de fotocatalise heterogênea já que essas rotas sintéticas são capazes de fornecer materiais com características superficiais como: controle do tamanho, formato da partícula e porosidade [70, 71].

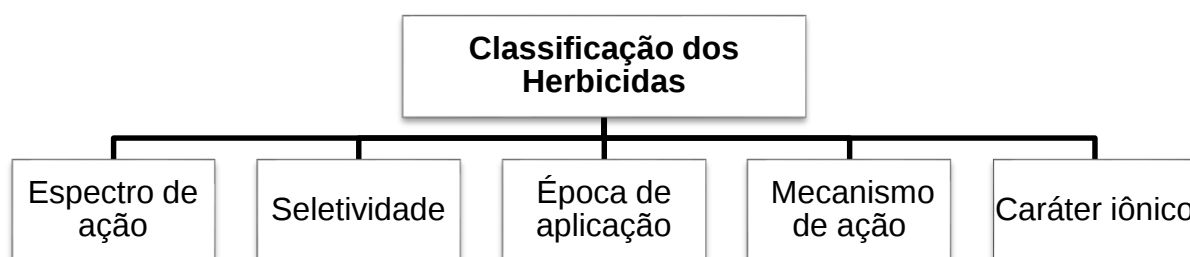
3.6 Herbicidas

Os pesticidas são compostos de grande importância no mundo de hoje, facilitam o trabalho agrícola, aumentando a produtividade. Por definição, um pesticida é um composto químico utilizado na proteção contra os ataques de pragas [8].

Herbicida é um pesticida utilizado para controle de ervas daninhas. Os problemas que podem decorrer da utilização sem controle de herbicidas são a contaminação ambiental e o surgimento de pragas mais resistentes. Todos os herbicidas são tóxicos para os seres humanos em alguma concentração [8].

Há muitas classificações utilizadas para os herbicidas, as quais estão representadas na Figura 3.5.

Figura 3.5 Classificação para herbicidas.



Fonte: A autora.

No Brasil a demanda por pesticidas vem aumentando a cada ano tornando-o como um dos maiores consumidores mundiais. Economicamente é impossível competir com o mercado agrícola internacional sem a utilização dessas substâncias. O pesticida mais comercializado no Brasil é o herbicida [72].

3.6.1 Herbicida 2,4-Diclorofenoxiacético (2,4-D)

O 2,4-diclorofenoxiacético é um herbicida ácido e se destaca, por sua ampla utilização em todo o mundo. No Brasil é o segundo herbicida mais utilizado nas plantações. Tem sido frequentemente encontrado nos reservatórios de água subterrânea na Europa e na América do norte [73].

Este composto tem sido usado no controle de uma variedade de ervas daninhas, em culturas de cereais, pomares, plantação de trigo, arroz, milho e principalmente a cana de açúcar. É usado também para controlar ervas daninha em acostamentos de estradas e sobre linhas de transmissão elétrica [74, 75].

Na degradação natural, o 2,4-D gera como subproduto o 2,4-diclorofenol, que apresenta toxicidade maior do que o próprio herbicida [76].

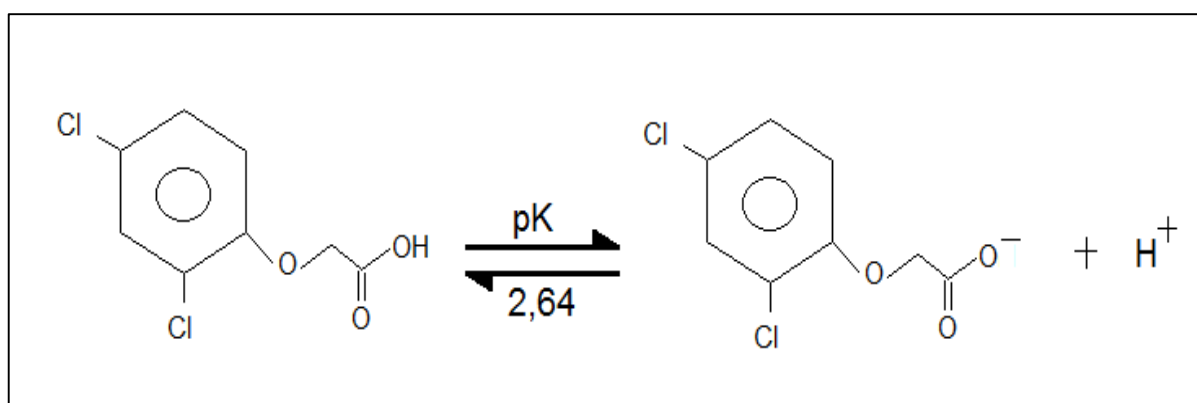
3.6.2 Propriedades Químicas

O composto ácido 2,4-diclorofenoxiacético é comercializado com o nome de 2,4-D em formulações de sais, amina e éster, sendo de ação pós emergente. Seus sais e ésteres são os mais conhecidos agentes químicos utilizados como herbicida [74, 75, 77].

O herbicida 2,4-D é considerado um ácido orgânico, com pKa 2,64, na Figura 3.6 está representada a dissociação do herbicida. Em pH acima de 2,64 há predominância da forma dissociada [77].

É pouco solúvel em água na forma de ácido, geralmente a fórmula comercial consiste na forma de sal ou éster que são mais solúveis. Sua solubilidade em água é de 45 g/L [77].

Figura 3.6 Dissociação do herbicida 2,4-D.



Fonte: A autora.

3.6.3 Toxicidade

O 2,4-D é classificado pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) como um herbicida de toxicidade II. Igual classificação é dada pela Organização Mundial de Saúde (*World Health Organization – WHO*) e pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*United States-Environmental Protection Agency – US-EPA*). Este herbicida é cancerígeno acarretando danos ao fígado e ao coração. Ataca o sistema nervoso central, provocando convulsões. Sua dose letal (DL₅₀) oral é de 370mg/kg (em coelhos) e por via derme é de 1400mg/kg (em camundongos) [74, 75, 77].

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para realização desse trabalho, o procedimento experimental seguiu a seguinte metodologia:

4.1 Dióxido de Titânio Modificado

No experimento foi utilizado o TiO_2 anatase comercial da marca Synth pureza 99,82%.

Para modificação da superfície do TiO_2 , o óxido foi introduzido em um forno, no qual foi possível controlar a temperatura, a pressão e o tempo. As condições do tratamento foram realizadas em temperatura de 340°C durante 32 horas a 2 MPa de pressão. Essas condições foram usadas, pois em outros trabalhos [40], foi à condição que se obteve melhores resultados.

4.2 Caracterização do Dióxido de Titânio Modificado

O TiO_2 normal e modificado foram caracterizados pelas seguintes técnicas:

4.2.1 Difração de Raios X e Refinamento pelo Método de Rietveld

O dióxido de titânio foi caracterizado pela técnica de difração de raios X, para obter dados sobre a estrutura cristalina e as fases presentes na amostra em estudo.

A estrutura cristalográfica dos óxidos foi determinada em um difratômetro Rigaku modelo IV Ultima com radiação $\text{CuK}\alpha$ a 40 kV e 30 mA e uma taxa de varredura de $1^\circ/\text{min}$ de 10° a 90° .

Os refinamentos foram realizados pelo Método de Rietveld usando os Parâmetros Fundamentais (PF's) [78] implementados no programa Topas Academic V. 5. Os Parâmetros Fundamentais foram utilizados para descrever o perfil do pico, realizando as convoluções de funções referentes à contribuição da distribuição do comprimento de onda, parâmetros instrumentais da geometria utilizada e propriedades físicas da amostra. Foi utilizado o padrão de silício para se obter a

contribuição instrumental para o alargamento do pico, sendo corrigido por meio dos PF's. [78] O *background* foi ajustado por meio da função polinomial Chebyshev implementada no *software* com quatro termos para correção. Os parâmetros de rede foram refinados, e foi utilizada a correção para orientação preferencial, esféricos harmônicos com oito termos.

Ao final dos refinamentos, foram gerados os arquivos CIF's para cada amostra para que fosse possível realizar simulações da estrutura do material, por meio destes arquivos e utilizando o programa *Diamond V. 3.2e*. [79].

4.2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A morfologia, microestrutura dos grãos, foi obtida através da técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET) através do equipamento Philips, modelo CM200. As amostras preparadas para MET foram obtidas gotejando-se uma dispersão da amostra em etilenoglicol, que foi previamente agitada por 10 minutos, em uma grade de cobre de 300 mesh recoberta com filme de carbono. As imagens de MET foram obtidas numa tensão de aceleração de 200 kV.

4.2.3 Área Superficial

A análise de área superficial específica do TiO_2 normal e modificado foi realizada a partir da adsorção de nitrogênio gasoso. As amostras foram introduzidas em um tubo de vidro, onde foi resfriada a temperatura criogênica, e exposta ao gás N_2 em diferentes pressões controladas. As análises foram feitas no equipamento Micromeritics ASAP 2010.

4.3 Sistema de Fotodegradação

Os ensaios fotocatalíticos foram realizados em escala de bancada. Para isso, preparou-se uma câmara de aço inoxidável de 580 mm de altura, 400 mm de largura e 500 mm de comprimento, onde foi acoplada uma lâmpada de luz negra (radiação UV) de 26 W de potência e um agitador magnético. Sobre o agitador magnético foi colocado um recipiente de vidro com capacidade para 100 mL, no qual estava contida

a solução do herbicida e o os óxidos de TiO_2 em suspensão. A superfície destas encontra-se a uma distância de 35mm da lâmpada. O sistema foi operado por duas horas para cada ensaio realizado.

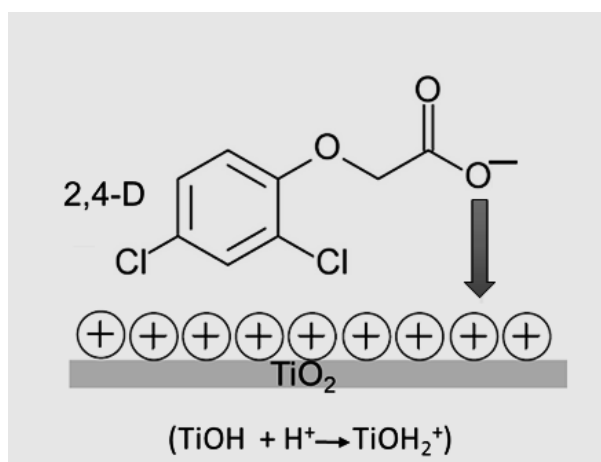
4.4 Condições dos Ensaio de Fotodegradação

Através de testes preliminares para obtenção dos melhores parâmetros de pH e massa do catalisador, o ensaio foi conduzido em pH 4 e massa de 0,05 g de TiO_2 .

O contaminante utilizado foi herbicida 2,4-diclorofenoxiacético comercial da DMA 806 BR, com concentração 806 g/L. O herbicida foi diluído até uma concentração de 10mg/L, a qual foi utilizada nos ensaios de fotodegradação. A solução do herbicida foi diluída e mantida sob agitação magnética a fim de promover uma maior solubilização em água por aproximadamente 2 horas.

Em pH=4 há uma forte interação com o herbicida 2,4-D e a superfície do TiO_2 , como pode ser observado na Figura 4.1. Em pH=4 a superfície do TiO_2 está protonada com carga positiva, pois o seu ponto isoelétrico é aproximadamente em $\text{pH} \cong 6$. Já o 2,4-D em pH=4 encontra-se na forma dissociada ($\text{pK}_a=2,64$), portanto há uma forte atração com os grupos carboxilatos ($-\text{COO}^-$) e a superfície do TiO_2 , favorecendo as reações de degradação.

Figura 4.1 Interação entre a superfície do TiO_2 e o herbicida 2,4-D.



Fonte: A autora.

Antes de realizar os ensaios de fotodegradação, foi borbulhado ar por 15 minutos, na suspensão (solução do herbicida + catalisador) a fim de promover uma aeração.

Na primeira etapa a suspensão foi mantida em agitação sem a radiação da luz negra, para obter um maior equilíbrio de adsorção do herbicida na superfície do TiO_2 .

Na segunda etapa as amostras permaneceram irradiadas com luz negra durante 2 horas. Foram retiradas alíquotas de 10 mL, a primeira foi retirada em 15 minutos e as outras a cada 30 minutos até completar 2 horas. Todas as alíquotas foram filtradas em uma membrana porosa 0,20 μm da Minisart.

Em todos os ensaios foi feito uma comparação com um branco (amostra de referência), sendo apenas a solução de herbicida sem a presença do TiO_2 .

4.5 Caracterização da Atividade Fotocatalítica

O monitoramento da degradação do herbicida foi analisado pelas técnicas descritas a seguir:

4.5.1 UV/Visível

As medidas de absorbância para cada alíquota retirada do ensaio de fotodegradação foram realizadas em um espectrofotômetro de feixe duplo da marca Varian modelo Cary 50, a uma faixa de varredura de entre 200-800 nm. Utilizou-se duas cubetas de quartzo, com caminho óptico de 1cm.

4.5.2 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPCL)

A degradação do herbicida ao longo dos experimentos foi acompanhada por cromatografia líquida de alta eficiência. Foi utilizado o equipamento Waters Alliance 2695, acoplado com um arranjo de foto diodo (Waters 2998 PDA), ajustando o comprimento de onda em 280nm. Na separação cromatográfica foi utilizada a coluna Zorbax modelo RX-C8, com dimensões de 2,1 mm x 150 mm x 3,5 μm , mantida a 22°C.

A fase móvel foi composta por um gradiente inicial de 55% água (0,1 % ácido fosfórico) (A): 45% acetonitrila (B), subindo para 60% B em 6 minutos, 100% B em 7 minutos, mantendo isocrático até 8 minutos, e recondicionando a coluna em 45% B até 13 minutos. O volume de injeção da amostra foi de 50 µL, e estas foram mantidas a 20 °C no compartimento de amostras para minimizar a decomposição do material.

4.5.3 Carbono Orgânico Total (COT)

A mineralização do herbicida foi verificada por medidas indiretas de COT utilizando um analisador de carbono Shimadzu modelo TOC-VCPH, o qual quantifica o Carbono Total (CT) pela combustão da amostra a 680°C, e posteriormente detecção do CO₂ por absorção no infravermelho não dispersivo. No caso do Carbono Inorgânico (CI), foi adicionado ácido fosfórico 25% à amostra sob fluxo de ar sintético de alta pureza. O CO₂ proveniente de carbonatos e bicarbonatos foi detectado igualmente à medida de CT. A concentração de COT foi obtida pela diferença entre CT e CI.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

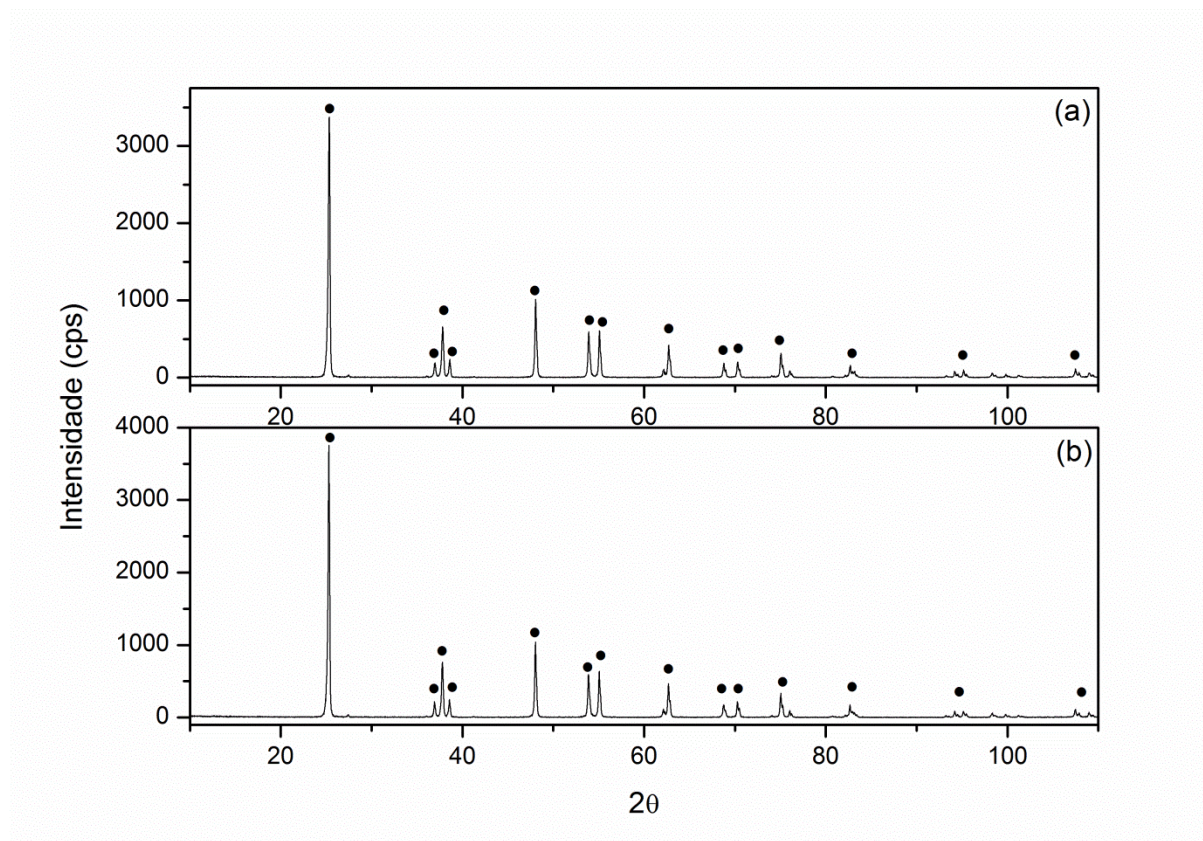
5.1 Caracterização do TiO₂ Modificado

Nas discussões as amostras foram designadas como titânio não modificado (TN) e titânio modificado (TM).

5.1.1 Difração de Raios X e Refinamento pelo Método de Rietveld

As amostras foram caracterizadas por difração de raios X para identificação de fase. Os difratogramas das amostras TN e TM estão representados na Figura 5.1.

Figura 5.1 Difratogramas, (a) amostra TN e (b) amostra TM.

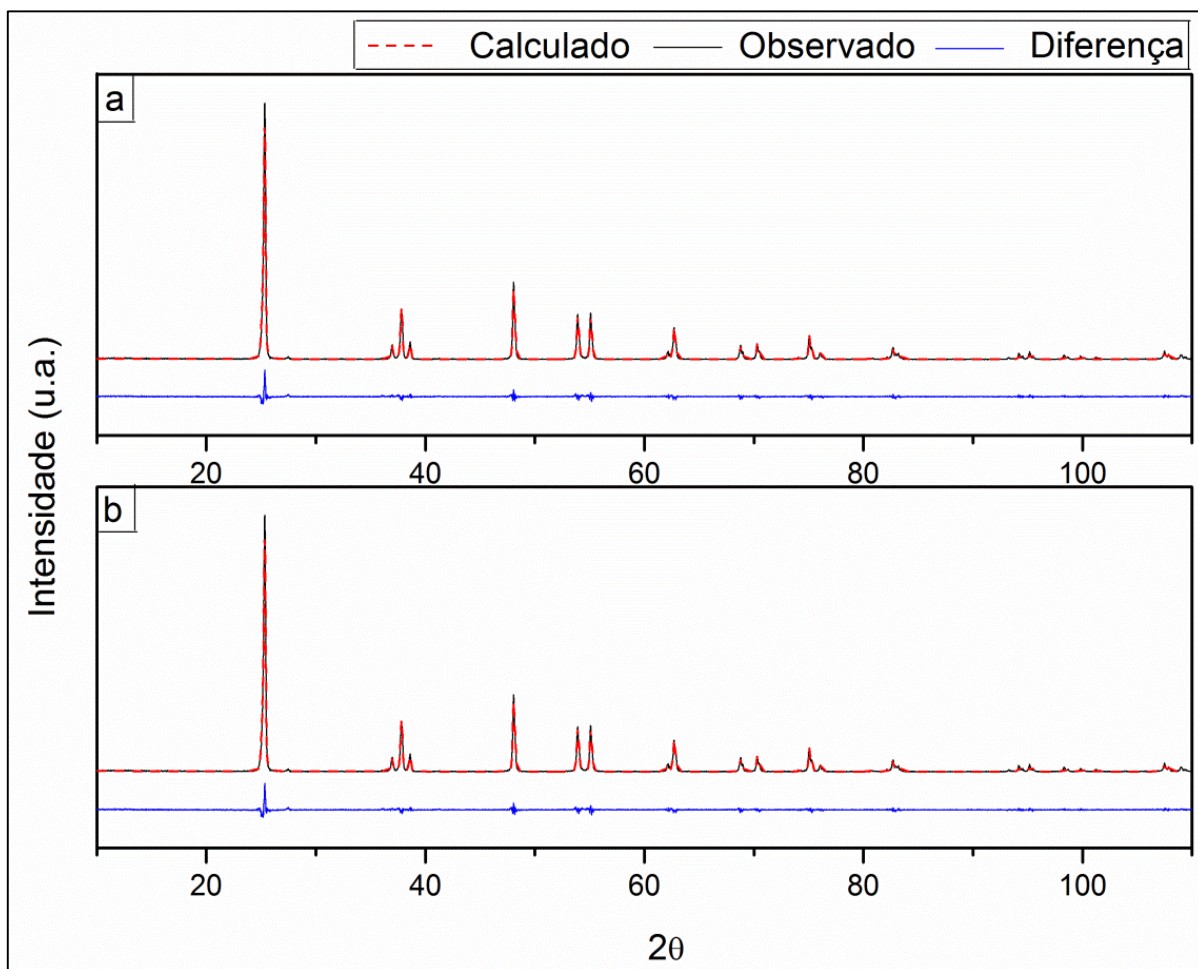


Fonte: A autora.

Os dois difratogramas apresentaram os mesmos picos característicos da fase anatase, com simetria tetragonal de acordo com a ficha PDF 21-1272. Não ocorreu alteração de fase após o tratamento na pressão, permanecendo a fase anatase. Pela difração de raios X não houve alterações significativa entre as duas amostras.

Os difratogramas foram analisados por intermédio de refinamento pelo método de Rietveld. Os gráficos de Rietveld para as amostras TN e TM estão representados na Figura 5.2. Pelo refinamento as duas amostras obtiveram como grupo espacial I41/amd e simetria tetragonal, o que está de acordo com a literatura.

Figura 5.2 Gráficos de Rietveld, (a) amostra TN e (b) amostra TM.



Fonte: A autora

O refinamento também permitiu a quantificação da fase principal, sendo 100 % anatase para as duas amostras. Na Tabela 5.1 estão representados os parâmetros de rede e os índices de confiabilidade

Tabela 5.1 Parâmetros de rede e índices pelo refinamento de Rietveld.

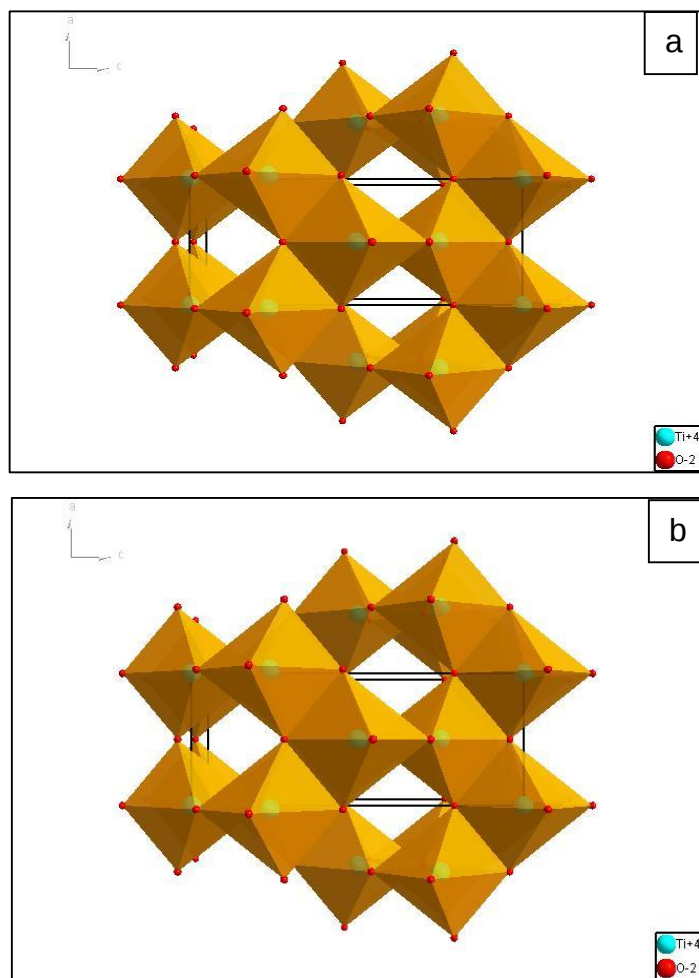
Parâmetros de rede	TN	TM
a=b (Å)	3,7859 (7)	3,7843 (5)
c (Å)	9,5170 (2)	9,5135 (2)
V(Å)³	136,407	136,243
Índices de confiabilidade		
R_{wp}	23,14%	24,30%
R_{exp}	18,41%	18,23%
R_{Bragg}	2,47%	3,51%
S	1,26	1,33

Fonte: A autora

Os índices de confiabilidade são os indicadores de qualidade do refinamento, valores de S próximos de 1 e R_{Bragg} aproximadamente 3 caracterizam um bom ajuste dos padrões de difração de raios X. Como pode-se observar na Tabela 5.1, comparando os resultados das amostras TN e TM, não ocorreu mudanças significativas nos parâmetros de rede em relação a amostra TM, indicando que o tratamento na pressão, não altera as dimensões da célula unitária.

Com os resultados obtidos na Tabela 5.1, obteve-se a simulação das estruturas das amostras TN e TM, representadas na Figura 5.3.

Figura 5.3 Simulação das estruturas das amostras TN (a) e TM (b).



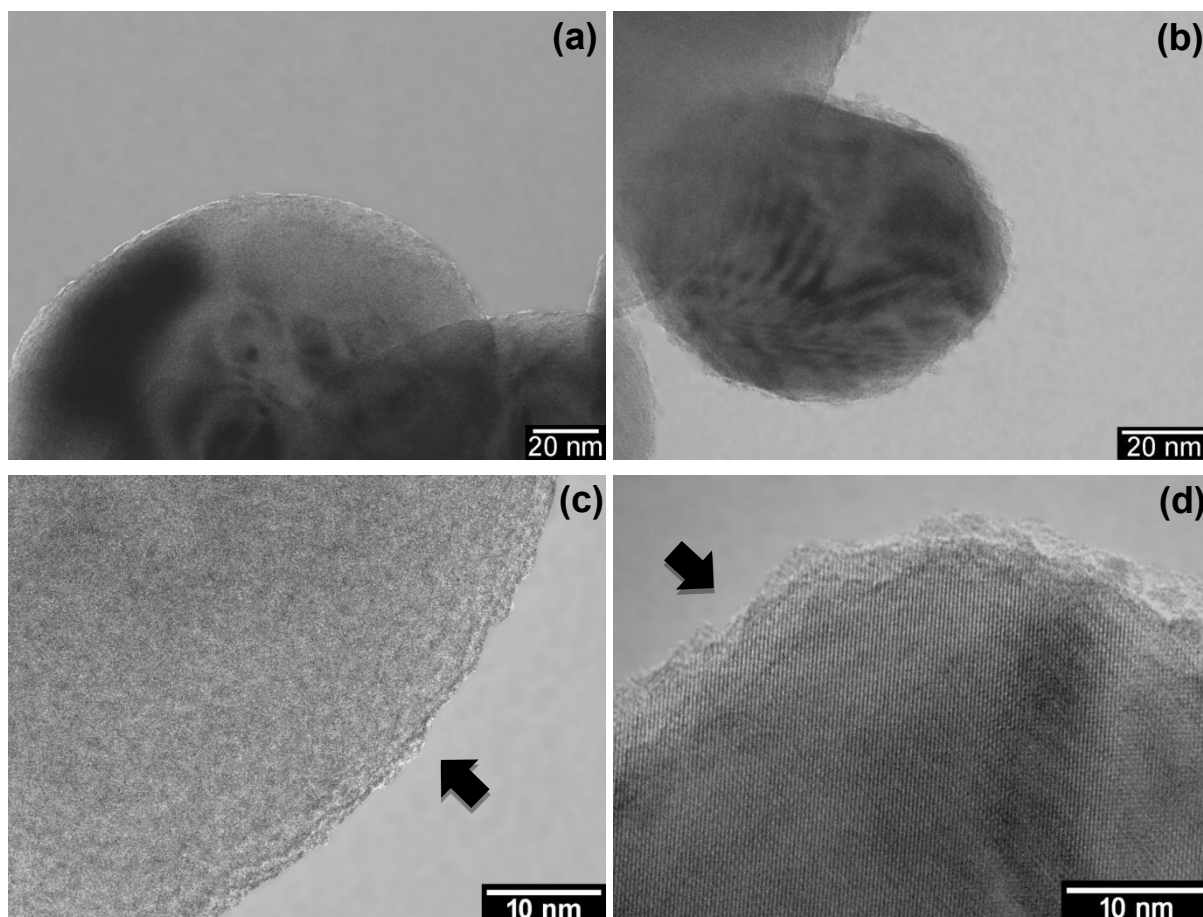
Fonte: A autora.

A simulação das estruturas apresentadas na Figura 5.3 confirma que não houve alterações nas células unitárias do TiO₂ após o tratamento na pressão, sem alterações nos octaedros, nas posições atômicas dos cátions e ânions e nos ângulos entre os mesmos.

5.1.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão

As micrografias das amostras TN e TM estão representadas na Figura 5.4.

Figura 5.4 Micrografias de transmissão, (a) (c) amostra TN e (b) (d) amostra TM.



Fonte: A autora.

Em comparação, pode-se perceber uma pequena diferença na superfície externa do TiO_2 . Com a ampliação das micrografias é possível ver melhor essa diferença indicada pelas setas. A amostra TN, Figura 5.4 (c), possui a curvatura da superfície externa do mais regular, já a amostra TM, Figura 5.4 (d), apresenta mais irregularidades, pequenas depressões na curvatura da superfície externa. Não foi observado alterações no tamanho de partículas.

Essa diferença na superfície externa do TiO_2 é oriunda da pressão exercida sobre a amostra TM. A equação de Laplace para a curvatura de uma superfície [80],

possa ser extrapolada para superfície de um grão é:

$$p - p_o = \frac{2\gamma}{R} \quad \text{Equação 6}$$

Onde p é a pressão exercida pelo grão de dentro para fora, p_o a pressão exercida de fora para dentro, γ é a tensão superficial, R o raio da curvatura do grão.

Logo, quando se eleva a pressão p_o , como a exercida no tratamento por pressão, considerando o mesmo raio, ocorre uma alteração na tensão superficial, deslocando para um novo ponto de equilíbrio, o que pode ter resultado na alteração da superfície externado TiO_2 , observado nas micrografias da Figura 5.4.

5.1.3 Área Superficial

Na Tabela 5.2 apresenta os resultados da área superficial específica das amostras TN e TM em estudo.

Tabela 5.2 Área superficial específica.

Amostras	Área (m^2/g)
TN	8,8262
TM	16,2974

Fonte: A autora.

Os resultados indicam que o TiO_2 comercial possui área específica menor que o TiO_2 comercial submetido a pressão.

O tratamento na pressão influenciou o valor da área superficial específica, aumentando praticamente 45% o seu valor. Esse aumento está relacionado com a diferença na superfície externa do TiO_2 , visto na caracterização por microscopia de transmissão. A superfície externa da amostra TM apresenta mais irregularidades, ocasionando aumento na área de superfície.

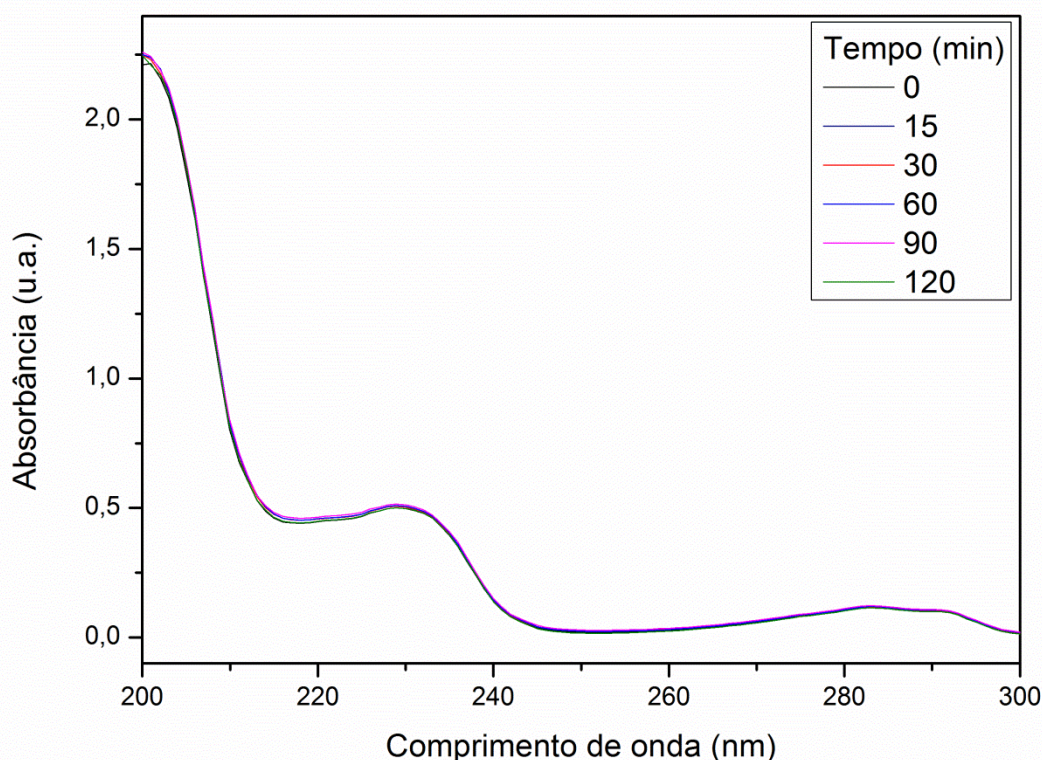
De acordo com o modelo de Wenzel, usado para superfícies rugosas, em uma superfície com depressões há mais área de contato, devido ao preenchimento das depressões, aumentando assim a área de contato [81].

5.2 Atividade Fotocatalítica

5.2.1 Caracterização por UV-visível

Os ensaios de fotocatalise heterogênea foram acompanhados por análises de espectroscopia na região do UV-vis. Na Figura 5.5, apresenta o espectro de absorção do herbicida 2,4-D para a amostra sem a presença do TiO_2 .

Figura 5.5 Espectro de absorção do 2,4-D em diferentes intervalos de tempo, sem a presença do TiO_2 .

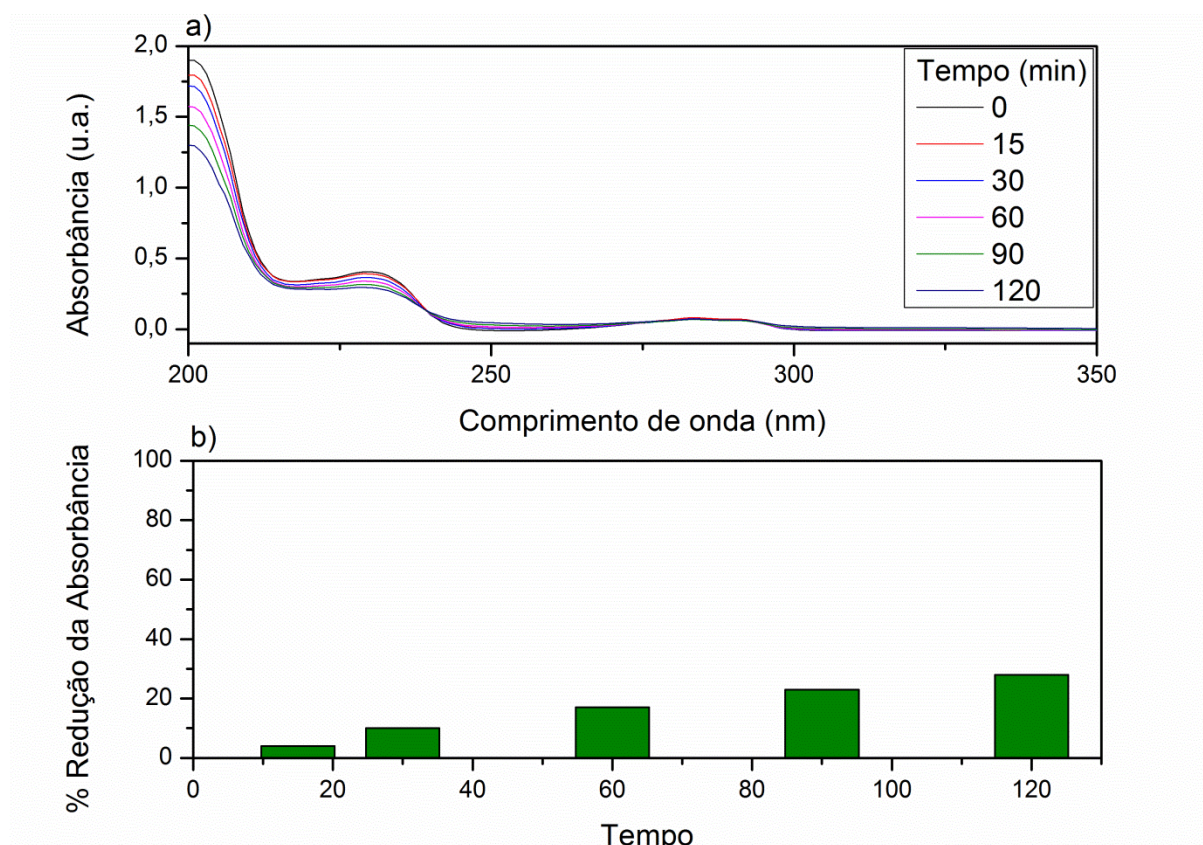


Fonte: A autora.

De acordo com a Figura 5.5, os espectros de absorção para o herbicida estão

sobrepostos, permanecendo, portanto, com a mesma intensidade de absorbância em todos os intervalos de tempo. Não é observada nenhuma redução significativa da absorbância. A Figura 5.6, apresenta o espectro de absorção para a amostra TN, e o gráfico da redução da absorbância em todos os intervalos de tempo.

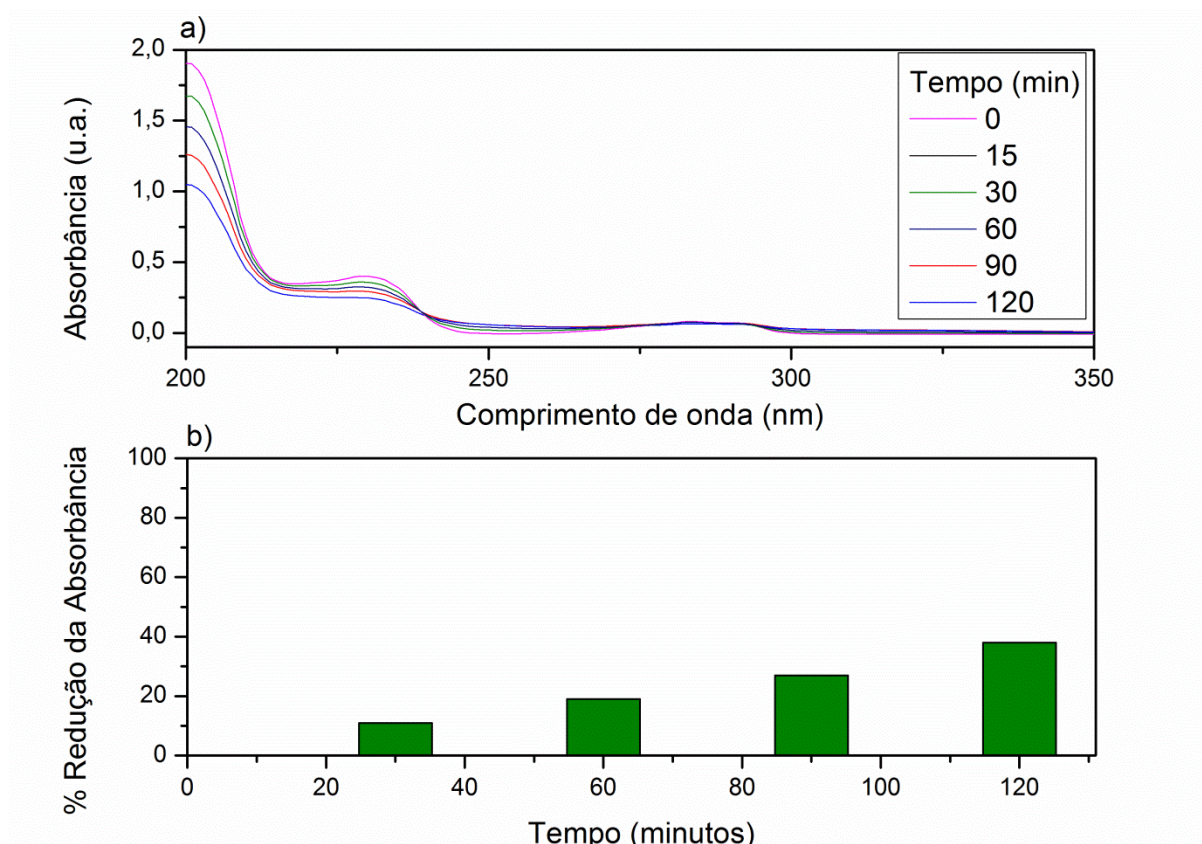
Figura 5.6 (a) Espectro de absorção do 2,4-D com amostra TN e (b) gráfico da redução de absorbância.



Fonte: A autora.

Pode-se observar que ocorreu redução da absorbância em todos os intervalos de tempo, devido a presença TiO_2 . A redução da absorbância pode ser observada nos comprimentos de onda de máxima absorção em 230 nm e 201 nm. Em todos os intervalos houve aumento da redução, ao final em 120 minutos, ocorreu uma redução de 28% da absorbância. A Figura 5.7, apresenta o espectro de absorção para a amostra TM, e o gráfico da redução da absorbância em todos os intervalos de tempo.

Figura 5.7(a) Espectro de absorção do 2,4D com amostra TM e (b) gráfico da redução de absorbância.



Fonte: A autora.

De acordo com a Figura 5.7, observasse que ocorreu uma maior redução da absorbância na amostra TM, chegando ao final em 120 minutos com uma redução de 38 % em relação à amostra TN (Figura 5.6), evidenciando que a modificação superficial do TiO_2 , altera suas propriedades, melhorando a sua atividade fotocatalítica.

5.2.2 Cromatografia Líquida de alta Eficiência

A degradação do herbicida 2,4-D pode ser calculada pela redução da área de pico do mesmo. O tempo de retenção do herbicida 2,4-D em água foi de 3,566 minutos. Na Tabela 5.3 estão os resultados do tempo de retenção e da área de pico para cada intervalo analisado.

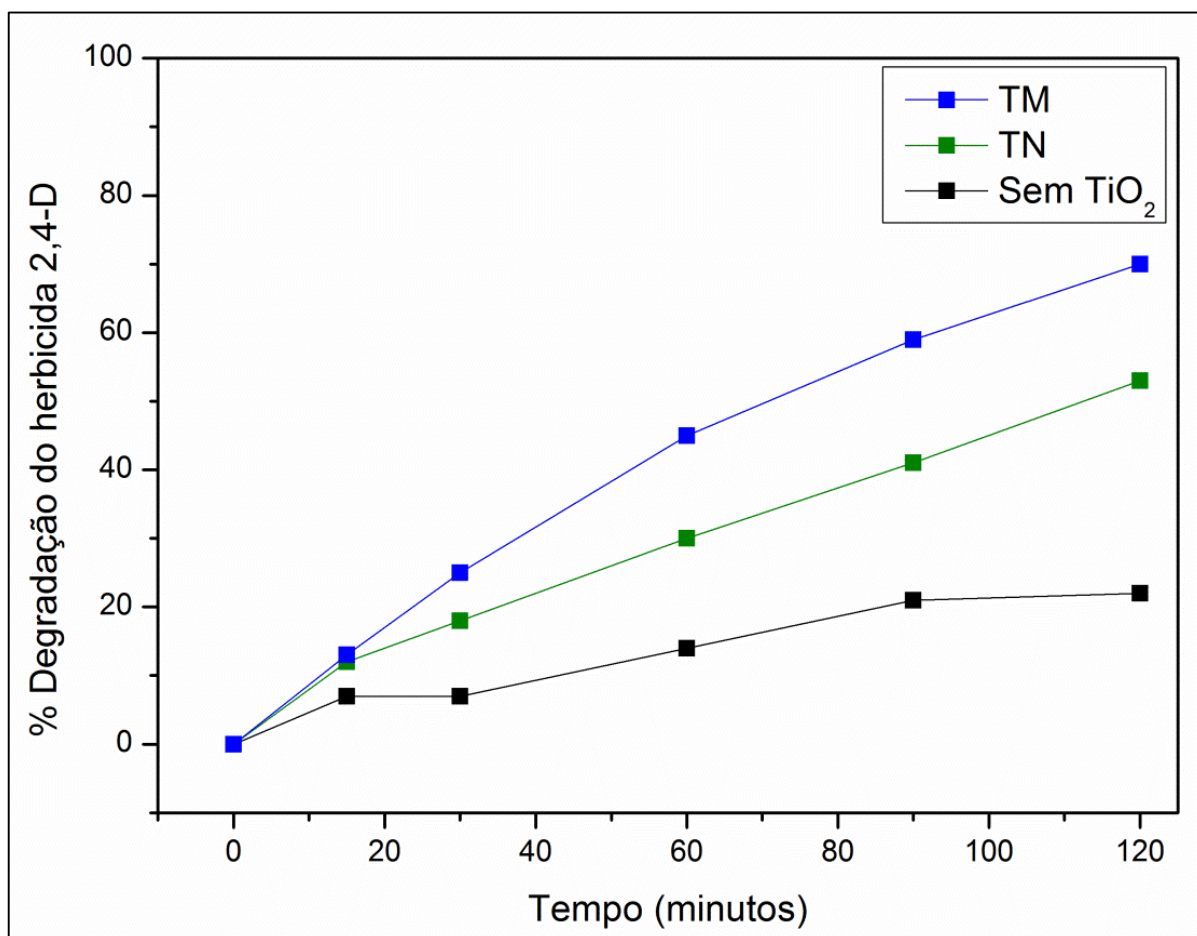
Tabela 5.3 Resultados obtidos pelo HPLC.

Amostra	Intervalo (min)	Tempo de Retenção (min)	Área de Pico ($\mu\text{V.s}$)
Sem TiO₂	0	3,557	1152963
	15	3,557	1082685
	30	3,554	1049215
	60	3,557	1000124
	90	3,559	912198
	120	3,559	903089
TN	0	3,536	1154296
	15	3,538	1017813
	30	3,544	954563
	60	3,545	817017
	90	3,544	681113
	120	3,543	551967
TM	0	3,520	1110281
	15	3,521	967629
	30	3,522	835041
	60	3,522	620506
	90	3,528	465475
	120	3,525	343588

Fonte: A autora.

Como pode-se observar na Tabela 5.3, ocorreu a degradação, visto que a redução na área de pico foi detectado no mesmo tempo de retenção, indicando ser a degradação do 2,4-D em todos os intervalos de tempo analisados. A Figura 5.8 mostra a porcentagem de degradação do 2,4-D para as 3 amostras.

Figura 5.8 Porcentagem de degradação do herbicida 2,4-D para as amostras TN, TM e sem TiO_2 .



Fonte: A autora.

A porcentagem de degradação apresentada na Figura 5.8, foi diferente entre as três amostras em todos os intervalos de tempo. A amostra sem a presença do TiO_2 ao final do ensaio no intervalo de 120 minutos, obteve uma degradação de 22%, a amostra TN obteve uma degradação de 53% e a amostra TM uma degradação de 70%.

A amostra TM obteve uma maior degradação em relação à amostra TN, visto que a amostra TM possui uma área superficial maior, ou seja, há um maior contato com as moléculas do herbicida em sua superfície, como as reações de fotocatalise ocorrem na superfície, resultou em um aumento da degradação.

5.2.3 Carbono Orgânico Total

A eficiência da degradação do 2,4-D também foi avaliada, verificando se na degradação ocorreu à formação de subprodutos e a mineralização. As medidas de COT foram feitas em triplicatas, a média dos valores e o erro das medidas que corresponde ao desvio padrão das médias de cada amostra estão representados na Tabela 5.4.

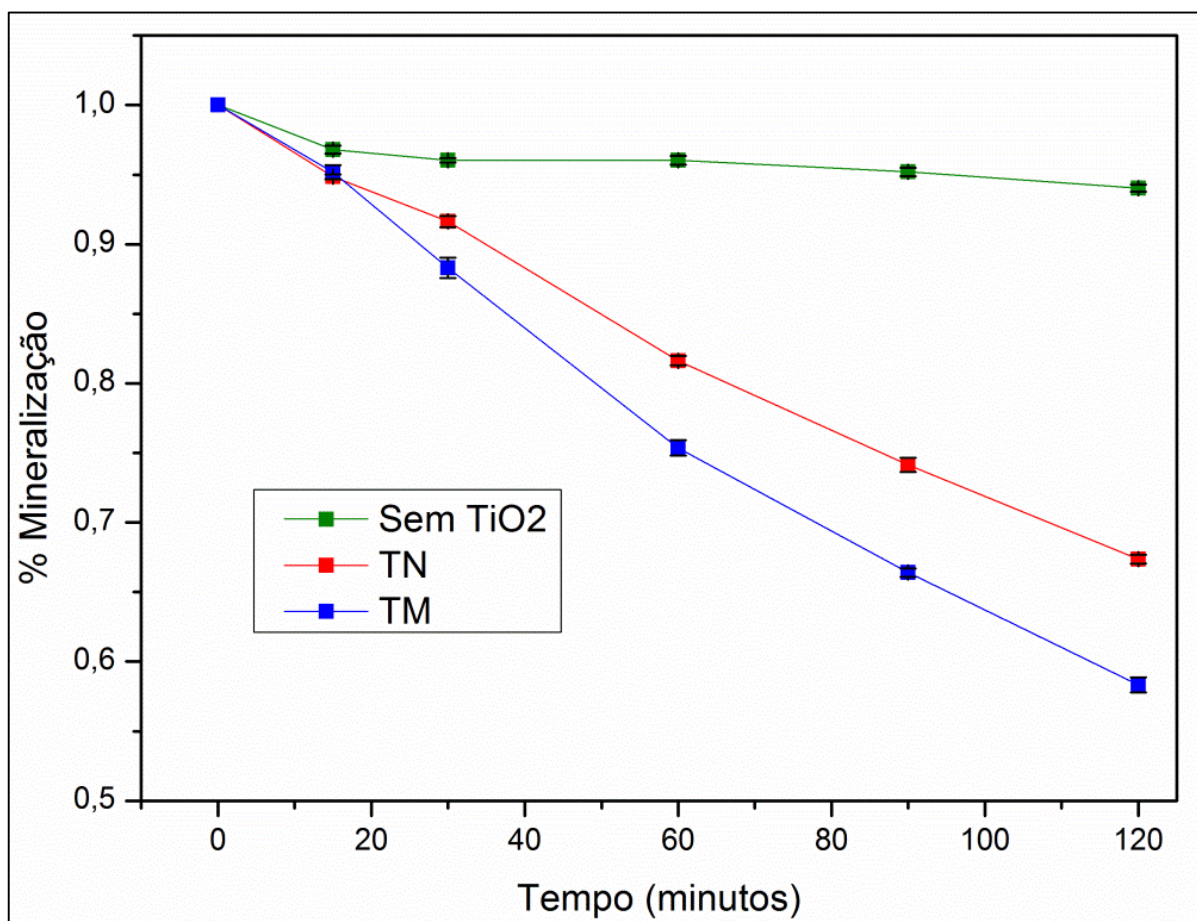
Tabela 5.4 Média dos valores de carbono orgânico total obtido nas amostras e seu desvio padrão.

Amostra	Intervalo (min)	Média COT (mg/L)	Desvio Padrão
Sem TiO₂	0	10,42	0,026
	15	10,06	0,014
	30	10,01	0,017
	60	10,01	0,057
	90	9,928	0,011
	120	9,804	0,003
TN	0	10,42	0,026
	15	9,895	0,021
	30	9,528	0,037
	60	8,455	0,031
	90	7,737	0,037
	120	7,053	0,014
TM	0	10,42	0,026
	15	9,929	0,036
	30	9,203	0,052
	60	7,839	0,016
	90	6,920	0,013
	120	6,056	0,014

Fonte: A autora.

De acordo com os resultados da Tabela 5.6, obteve-se um pequeno desvio padrão para todas as medidas, o que indicou que as medidas de COT ficaram bem próximas da média obtida. A Figura 5.9 mostra a porcentagem de mineralização para as três amostras.

Figura 5.9 Mineralização do herbicida 2,4-D para as amostras sem TiO_2 , TN e TM.



Fonte: A autora.

Foi possível observar na Figura 5.9, que ocorreu uma pequena mineralização nas amostras em estudo. A amostra sem TiO_2 obteve após o fim do tratamento com luz negra no intervalo de 120 minutos uma mineralização de 6%, a amostra TN obteve uma mineralização de 33% e a amostra TM uma mineralização de 42%. As duas amostras em estudo TN e TM obtiveram em todos os intervalos de tempo analisados diferentes porcentagens de mineralização, sendo que a degradação mais eficiente ocorreu para a amostra de TiO_2 que sofreu tratamento na pressão (TM), ou seja, a

modificação na superfície externa da amostra TM aumentou atividade fotocatalítica do TiO_2 .

6 CONCLUSÕES

A obtenção de um material, com a superfície modificada, como TiO_2 , foi possível, através da aplicação das variáveis de pressão, temperatura e tempo em um forno confeccionado para essa finalidade.

A modificação na superfície ocorreu sem alterar as dimensões da célula unitária do TiO_2 , como foi verificado no refinamento pelo método de Rietveld. O tratamento na pressão alterou a superfície externa, formando irregularidades, aumentando a área específica do óxido.

Com a modificação na superfície do TiO_2 obteve-se uma maior degradação do contaminante e uma maior eficiência na fotocatalise heterogênea, como foi verificado através da redução da absorção do herbicida e também pela maior porcentagem de mineralização obtida.

A metodologia de tratamento com pressão e baixa temperatura, mostra-se eficiente para o tratamento de superfícies, o que resultou em um melhoramento das propriedades do TiO_2 como aumento no desempenho na atividade fotocatalítica.

7 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

De acordo com os resultados deste trabalho, apresentam-se as seguintes sugestões de trabalhos futuros:

1. Obtenção de filmes finos com TiO_2 modificado e investigar a sua eficiência na fotocatalise.
2. Submeter outros óxidos ao tratamento na pressão e estudar possíveis alterações em suas propriedades.
3. Aplicação do tratamento da pressão em sensores ambientais.

8 REFERÊNCIAS

- [1] BELESSI, V.; PETRIDIS, D. Chapter 13 - Modified and Nonmodified TiO₂ Nanoparticles for Environmental Applications. In: FANUN, M. **The Role of Colloidal Systems in Environmental Protection**. Amsterdam: Elsevier, 2014. p. 289-330.
- [2] KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; DE MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v.25, n.1, p.78-82, 2002.
- [3] DI PAOLA, A.; GARCÍA-LÓPEZ, E.; MARCÌ, G.; PALMISANO, L. A survey of photocatalytic materials for environmental remediation. **Journal of Hazardous Materials**, v.211-212, p.3-29, 2012.
- [4] NOGUEIRA, R. F.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v.21, n.1, p.69-72, 1998.
- [5] HASHIMOTO, K.; IRIE, H.; FUJISHIMA, A. TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. **Japanese Journal of Applied Physics**, v.44, n.12, p.8269-8285, 2005.
- [6] NAKATA, K.; FUJISHIMA, A. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v.13, n.3, p.169-189, 2012.
- [7] ALMEIDA, E.; ASSALIN, M. R.; ROSA, M. A.; DURÁN, N. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova**, v.27, p.818-824, 2004.
- [8] KLAASSEN, C. D.; WATKINS III, J. B. **Fundamentos em Toxicologia de Casarett e Doull (Lange)**. 2 ed. Nova Iorque: McGraw Hill, 2010. 460 p.
- [9] MILLS, A.; HILL, G.; BHOPAL, S.; PARKIN, I. P.; O'NEILL, S. A. Thick titanium dioxide films for semiconductor photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.160, n.3, p.185-194, 2003.
- [10] DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. **Surface science reports**, v.48, n.5, p.53-229, 2003.
- [11] HEIMANN, R. B. **Classic and Advanced Ceramics: From Fundamentals to Applications**. Weinheim: Wiley-VCH, 2010. 237-238 p.
- [12] HEWER, T. L. R. **Síntese e modificação superficial do TiO₂ visando aumentar a eficiência do processo de fotocatalise heterogênea no tratamento de compostos fenólicos**. 2006, 109 f, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- [13] FELTRIN, J. **Estabilização a elevadas temperaturas da fase anatase com partículas submicrométricas de SiO₂**. 2012, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

- [14] SANSIVIERO, M. T. C.; DE FARIA, D. L. A. Influência do tratamento térmico no nanocompósito fotocatalisador ZnO/TiO₂. **Química Nova** 2014.
- [15] PAULINO, P. N. **Fotorredução catalítica de CO₂ para geração de produtos de alto teor energéticos**. 2011, 83 f, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- [16] SUWA, Y.; INAGAKI, M.; NAKA, S. Polymorphic transformation of titanium dioxide by mechanical grinding. **Journal of materials science**, v.19, n.5, p.1397-1405, 1984.
- [17] PARK, H.; PARK, Y.; KIM, W.; CHOI, W. Surface modification of TiO₂ photocatalyst for environmental applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v.15, n.0, p.1-20, 2013.
- [18] HENDERSON, M. A. A surface science perspective on photocatalysis. **Surface science reports**, v.66, n.6–7, p.185-297, 2011.
- [19] THOMPSON, T. L.; YATES, J. T. Surface science studies of the photoactivation of TiO₂ new photochemical processes. **Chemical Reviews**, v.106, n.10, p.4428-4453, 2006.
- [20] PENG, Y.-H.; HUANG, G.-F.; HUANG, W.-Q. Visible-light absorption and photocatalytic activity of Cr-doped TiO₂ nanocrystal films. **Advanced Powder Technology**, v.23, n.1, p.8-12, 2012.
- [21] BAPNA, K.; CHOUDHARY, R.; PHASE, D. Evolution of different structural phases of TiO₂ films with oxygen partial pressure and Fe doping and their electrical properties. **Materials Research Bulletin**, v.47, n.8, p.2001-2007, 2012.
- [22] ASILTÜRK, M.; SAYILKAN, F.; ARPAÇ, E. Effect of Fe³⁺ ion doping to TiO₂ on the photocatalytic degradation of Malachite Green dye under UV and vis-irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.203, n.1, p.64-71, 2009.
- [23] NOWOTNY, M.; SHEPPARD, L.; BAK, T.; NOWOTNY, J. Defect chemistry of titanium dioxide. Application of defect engineering in processing of TiO₂ based photocatalysts. **The Journal of Physical Chemistry C**, v.112, n.14, p.5275-5300, 2008.
- [24] CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress in solid state chemistry**, v.32, n.1, p.33-177, 2004.
- [25] CASARIN, M.; MACCATO, C.; VITTADINI, A. Electronic structure of Nb impurities in and on TiO₂. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v.1, n.16, p.3793-3799, 1999.
- [26] IKEDA, T.; NOMOTO, T.; EDA, K.; MIZUTANI, Y.; KATO, H.; KUDO, A.; ONISHI, H. Photoinduced dynamics of TiO₂ doped with Cr and Sb. **The Journal of Physical Chemistry C**, v.112, n.4, p.1167-1173, 2008.
- [27] YAMAKI, T.; UMEBAYASHI, T.; SUMITA, T.; YAMAMOTO, S.; MAEKAWA, M.; KAWASUSO, A.; ITOH, H. Fluorine-doping in titanium dioxide by ion implantation

technique. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v.206, p.254-258, 2003.

[28] YANG, X.; CAO, C.; ERICKSON, L.; HOHN, K.; MAGHIRANG, R.; KLABUNDE, K. Photo-catalytic degradation of Rhodamine B on C-, S-, N-, and Fe-doped TiO₂ under visible-light irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.91, n.3-4, p.657-662, 2009.

[29] LIVRAGHI, S.; PAGANINI, M. C.; GIAMELLO, E.; SELLONI, A.; DI VALENTIN, C.; PACCHIONI, G. Origin of photoactivity of nitrogen-doped titanium dioxide under visible light. **Journal of the American Chemical Society**, v.128, n.49, p.15666-15671, 2006.

[30] MOHAMED, A. E. R.; ROHANI, S. Modified TiO₂ nanotube arrays (TNTAs): progressive strategies towards visible light responsive photoanode, a review. **Energy Environ. Sci.**, v.4, n.4, p.1065-1086, 2011.

[31] PAN, X.; YANG, M.-Q.; FU, X.; ZHANG, N.; XU, Y.-J. Defective TiO₂ with oxygen vacancies: synthesis, properties and photocatalytic applications. **Nanoscale**, v.5, n.9, p.3601-3614, 2013.

[32] SETVÍN, M.; ASCHAUER, U.; SCHEIBER, P.; LI, Y.-F.; HOU, W.; SCHMID, M.; SELLONI, A.; DIEBOLD, U. Reaction of O₂ with subsurface oxygen vacancies on TiO₂ anatase (101). **Science**, v.341, n.6149, p.988-991, 2013.

[33] THOMPSON, T. L.; YATES JR, J. T. TiO₂-based photocatalysis: Surface defects, oxygen and charge transfer. **Topics in Catalysis**, v.35, n.3-4, p.197-210, 2005.

[34] ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. **Química Nova**, v.21, n.3, p.319-325, 1998.

[35] IRALA, D.; FONTANA, L.; SAGÁS, J.; MACIEL, H. The effects of plasma nitriding pretreatment in steel substrates on the photocatalytic activity of TiO₂ films. **Surface and Coatings Technology**, v.240, p.154-159, 2014.

[36] KOMAI, Y.; OKITSU, K.; NISHIMURA, R.; OHTSU, N.; MIYAMOTO, G.; FURUHARA, T.; SEMBOSHI, S.; MIZUKOSHI, Y.; MASAHASHI, N. Visible light response of nitrogen and sulfur co-doped TiO₂ photocatalysts fabricated by anodic oxidation. **Catalysis today**, v.164, n.1, p.399-403, 2011.

[37] ALVES JR, C.; GUERRA NETO, C.; MORAIS, G.; DA SILVA, C.; HAJEK, V. Nitriding of titanium disks and industrial dental implants using hollow cathode discharge. **Surface and Coatings Technology**, v.200, n.11, p.3657-3663, 2006.

[38] LIU, X.; CHU, P. K.; DING, C. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v.47, n.3, p.49-121, 2004.

[39] CAVA, S.; SEQUINEL, T.; TEBCHERANI, S. M.; LAZARO, S. R.; PIANARO, S. A.; VARELA, J. A. Effect of temperature on glass-ceramic films prepared by impregnation of commercial float glass surfaces with oxide powders under pressure.

Thin Solid Films, v.518, n.21, p.5889-5891, 2010.

[40] SEQUINEL, T.; GARCIA, I. G.; TEBCHERANI, S. M.; KUBASKI, E. T.; OLIVEIRA, L. H.; SIU LI, M.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Red shift and higher photoluminescence emission of CCTO thin films undergoing pressure treatment. **Journal of Alloys and Compounds**, v.583, n.0, p.488-491, 2014.

[41] BERGER, D.; KUBASKI, E. T.; SEQUINEL, T.; DA SILVA, R. M.; TEBCHERANI, S. M.; VARELA, J. A. Effect of pressure-assisted thermal annealing on the optical properties of ZnO thin films. **Luminescence**, v.28, n.6, p.942-947, 2013.

[42] ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis today**, v.53, n.1, p.51-59, 1999.

[43] BHATKHANDE, D. S.; PANGARKAR, V. G.; BEENACKERS, A. A. Photocatalytic degradation for environmental applications—a review. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v.77, n.1, p.102-116, 2002.

[44] LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. Photochemical processes for water treatment. **Chemical Reviews**, v.93, n.2, p.671-698, 1993.

[45] TEIXEIRA, C.; JARDIM, W. D. F. Processos oxidativos avançados: conceitos teóricos. **Caderno temático, UNICAMP, LQA**, v.3, p.83, 2004.

[46] BAGNARA, M. **Estudo da atividade fotocatalítica de nanotubos de TiO₂ dopados com nitrogênio**. 2011, 85 f, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

[47] GAYA, U. I.; ABDULLAH, A. H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v.9, n.1, p.1-12, 2008.

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

[49] MARQUES, C. B. **Fotocatálise solar para tratamento de águas de captação**. 2009, 121 f, Univercidade Nova de Lisboa, Lisboa.

[50] MOURÃO, H.; MENDONÇA, V.; MALAGUTTI, A. R.; RIBEIRO, C. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Química Nova**, v.32, n.8, p.2181-2190, 2009.

[51] JIANG, J.; OBERDÖRSTER, G.; BISWAS, P. Characterization of size, surface charge, and agglomeration state of nanoparticle dispersions for toxicological studies. **Journal of Nanoparticle Research**, v.11, n.1, p.77-89, 2009.

[52] SECK, E. I.; DOÑA-RODRÍGUEZ, J. M.; FERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ, C.; GONZÁLEZ-DÍAZ, O. M.; ARAÑA, J.; PÉREZ-PEÑA, J. Photocatalytic removal of 2,4-

dichlorophenoxyacetic acid by using sol–gel synthesized nanocrystalline and commercial TiO₂: Operational parameters optimization and toxicity studies. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.125, n.0, p.28-34, 2012.

[53] LITTER, M. I. Heterogeneous photocatalysis: transition metal ions in photocatalytic systems. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.23, n.2, p.89-114, 1999.

[54] LEUNG, D. Y.; FU, X.; WANG, C.; NI, M.; LEUNG, M. K.; WANG, X.; FU, X. Hydrogen Production over Titania-Based Photocatalysts. **ChemSusChem**, v.3, n.6, p.681-694, 2010.

[55] MOHAMED, M. M.; KHAIROU, K. S. Preparation and characterization of nano-silver/mesoporous titania photocatalysts for herbicide degradation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.142, n.1, p.130-138, 2011.

[56] EL-KEMARY, M.; ABDEL-MONEAM, Y.; MADKOUR, M.; EL-MEHASSEB, I. Enhanced photocatalytic degradation of Safranin-O by heterogeneous nanoparticles for environmental applications. **Journal of Luminescence**, v.131, n.4, p.570-576, 2011.

[57] DAS, D.; SHIVHARE, A.; SAHA, S.; GANGULI, A. K. Room temperature synthesis of mesoporous TiO₂ nanostructures with high photocatalytic efficiency. **Materials Research Bulletin**, v.47, n.11, p.3780-3785, 2012.

[58] JIANG, T.; ZHANG, L.; JI, M.; WANG, Q.; ZHAO, Q.; FU, X.; YIN, H. Carbon nanotubes/TiO₂ nanotubes composite photocatalysts for efficient degradation of methyl orange dye. **Particuology**, v.11, n.6, p.737-742, 2013.

[59] SAKTHIVEL, S.; NEPPOLIAN, B.; SHANKAR, M. V.; ARABINDOO, B.; PALANICHAMY, M.; MURUGESAN, V. Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v.77, n.1, p.65-82, 2003.

[60] CHEN, C.-C. Degradation pathways of ethyl violet by photocatalytic reaction with ZnO dispersions. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.264, n.1-2, p.82-92, 2007.

[61] COLÓN, G.; HIDALGO, M. C.; NAVÍO, J. A.; PULIDO MELIÁN, E.; GONZÁLEZ DÍAZ, O.; DOÑA RODRÍGUEZ, J. M. Highly photoactive ZnO by amine capping-assisted hydrothermal treatment. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.83, n.1-2, p.30-38, 2008.

[62] GEORGEKUTTY, R.; SEERY, M. K.; PILLAI, S. C. A highly efficient Ag-ZnO photocatalyst: synthesis, properties, and mechanism. **The Journal of Physical Chemistry C**, v.112, n.35, p.13563-13570, 2008.

[63] OLIVEIRA, L. C. A.; PORTILHO, M. F.; SILVA, A. C.; TAROCO, H. A.; SOUZA, P. P. Modified niobia as a bifunctional catalyst for simultaneous dehydration and oxidation of glycerol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.117-118, p.29-35, 2012.

- [64] NOGUEIRA, A. E.; RAMALHO, T. C.; OLIVEIRA, L. C. Photocatalytic Degradation of Organic Compound in Water using Synthetic Niobia: Experimental and Theoretical Studies. **Topics in Catalysis**, v.54, n.1-4, p.270-276, 2011.
- [65] PRADO, A. G. S.; BOLZON, L. B.; PEDROSO, C. P.; MOURA, A. O.; COSTA, L. L. Nb₂O₅ as efficient and recyclable photocatalyst for indigo carmine degradation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.82, n.3-4, p.219-224, 2008.
- [66] KWON, S. J.; IM, H. B.; NAM, J. E.; KANG, J. K.; HWANG, T. S.; YI, K. B. Hydrothermal synthesis of rutile–anatase TiO₂ nanobranched arrays for efficient dye-sensitized solar cells. **Applied Surface Science**, v.320, p.487-493, 2014.
- [67] ZHONG, J. S.; WANG, Q. Y.; YU, Y. F. Solvothermal preparation of Ag nanoparticles sensitized TiO₂ nanotube arrays with enhanced photoelectrochemical performance. **Journal of Alloys and Compounds**, v.620, p.168-171, 2015.
- [68] OSHANI, F.; MARANDI, R.; RASOULI, S.; FARHOUD, M. K. Photocatalytic investigations of TiO₂–P25 nanocomposite thin films prepared by peroxotitanic acid modified sol–gel method. **Applied Surface Science**, v.311, p.308-313, 2014.
- [69] ZIELIŃSKA, A.; KOWALSKA, E.; SOBCZAK, J. W.; ŁĄCKA, I.; GAZDA, M.; OHTANI, B.; HUPKA, J.; ZALESKA, A. Silver-doped TiO₂ prepared by microemulsion method: Surface properties, bio- and photoactivity. **Separation and Purification Technology**, v.72, n.3, p.309-318, 2010.
- [70] LI, Y.; LEE, N.-H.; HWANG, D.-S.; SONG, J. S.; LEE, E. G.; KIM, S.-J. Synthesis and characterization of nano titania powder with high photoactivity for gas-phase photo-oxidation of benzene from TiOCl₂ aqueous solution at low temperatures. **Langmuir**, v.20, n.25, p.10838-10844, 2004.
- [71] WANG, Y.; HE, Y.; LAI, Q.; FAN, M. Review of the progress in preparing nano TiO₂: An important environmental engineering material. **Journal of Environmental Sciences**, v.26, n.11, p.2139-2177, 2014.
- [72] CABRERA, L.; COSTA, F.; PRIMEL, E. Estimativa de risco de contaminação das águas por pesticidas na região sul do estado do RS. **Química Nova**, v.31, n.8, p.1982-1986, 2008.
- [73] BOIVIN, A.; AMELLAL, S.; SCHIAVON, M.; VAN GENUCHTEN, M. T. 2, 4-Dichlorophenoxyacetic acid (2, 4-D) sorption and degradation dynamics in three agricultural soils. **Environmental Pollution**, v.138, n.1, p.92-99, 2005.
- [74] VIEIRA, E. M.; PRADO, A. D.; LANDGRAF, M. D.; REZENDE, M. D. O. Estudo da adsorção/dessorção do ácido 2, 4 diclorofenoxiacético (2, 4-D) em solo na ausência e presença de matéria orgânica. **Química Nova**, v.22, n.3, p.305-308, 1999.
- [75] AMARANTE JUNIOR, O.; SANTOS, T. D.; NUNES, G. S. Breve revisão de métodos de determinação de resíduos do herbicida ácido 2, 4-diclorofenoxiacético (2, 4-D). **Química Nova**, v.26, n.2, p.223-229, 2003.
- [76] CABRAL, M. G.; VIEGAS, C. A.; TEIXEIRA, M. C.; SÁ-CORREIA, I. Toxicity of

chlorinated phenoxyacetic acid herbicides in the experimental eukaryotic model *Saccharomyces cerevisiae*: role of pH and of growth phase and size of the yeast cell population. **Chemosphere**, v.51, n.1, p.47-54, 2003.

[77] AMARANTE-JUNIOR, O. Revisão das propriedades, usos e legislação do ácido 2, 4 diclorofenoxiacético (2, 4-D). **Cad. Pesq**, v.13, n.1, p.60-70, 2002.

[78] CHEARY, R.; COELHO, A.; JP, C. Fundamental Parameters Line Profile Fitting in Laboratory Diffractometers. **Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology**, v.109, p.1-25, 2004.

[79] **PUTZ, H.; BRANDENBURG, K.** Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization. 2010.

[80] ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Físico-Química**. 9 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2010. 203-204 p.

[81] WENZEL, R. N. Resistance of solid surfaces to wetting by water. **Industrial & Engineering Chemistry**, v.28, n.8, p.988-994, 1936.