

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS – PEP

**SÍNTESE E IMOBILIZAÇÃO DE TiO_2 EM TECIDO DE SÍLICA POR
MÉTODO HIDROTÉRMICO: AUTOCLAVE E REATOR MICRO-
ONDAS E SUA APLICAÇÃO NA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA
DE DIAZINON**

Autor: Thauane Selva Lima da Silva

Orientadores: Prof^ª. Silvia Maria Egues Dariva, D. Sc.

Prof^ª. Eliane Bezerra Cavalcanti, D. Sc.

ARACAJU, SE – BRASIL

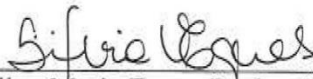
FEVEREIRO DE 2019

Síntese e imobilização de TiO₂ em tecido de sílica por método hidrotérmico: autoclave e reator micro-ondas e sua aplicação na degradação fotocatalítica de Diazinon

Thauane Selva Lima da Silva

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS DA UNIVERSIDADE TIRADENTES COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA DE PROCESSOS

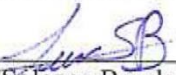
Aprovada por:



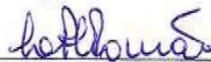
Dr.ª Silva Maria Egues Dariva (Orientadora PEP/UNIT)



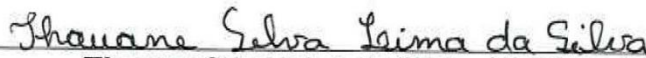
Dr.ª Eliane Bezerra Cavalcanti (Orientadora PEP/UNIT)



Dr. Giancarlo Richard Salazar-Banda (Examinador Interno PEP/UNIT)



Dr.ª Luciane Pimenta Cruz Romão (Examinadora Externa PPGQ/UFS)



Thauane Selva Lima da Silva – Candidato (a)

ARACAJU, SE – BRASIL

FEVEREIRO DE 2019

FICHA CATALOGRÁFICA

S586s Silva, Thauane Selva Lima da
Síntese e imobilização de TiO_2 em tecido de sílica por método hidrotérmico: autoclave e reator micro-ondas e sua aplicação na degradação fotocatalítica de diazinon / Thauane Selva Lima da Silva; orientação [de] Prof.^a Dr.^a Silvia Maria Egues Dariva, Prof.^a Dr.^a Eliane Bezerra Cavalcanti – Aracaju: UNIT, 2019.

95 f. il ; 30 cm

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) - Universidade Tiradentes, 2019

Inclui bibliografia.

1. TiO_2 2. Imobilização. 3. Tecido de sílica 4. Fotocatálise heterogênea I. Silva, Thauane Selva Lima da. II. Dariva, Silvia Maria Egues. (orient.) III. Cavalcanti, Eliane Bezerra. (orient.) IV. Universidade Tiradentes. V. Título.

CDU: 666. 192

SIB- Sistema Integrado de Bibliotecas

“O trabalho vai preencher uma grande parte da sua vida,
e a única maneira de ficar completamente satisfeito é
fazer o que você acredita ser um bom trabalho.
E a única forma de fazer um bom trabalho é
amar aquilo que você faz.”
(Steve Jobs)

Agradecimentos

Quando iniciei o mestrado nunca imaginei conseguir chegar ao fim. Hoje, posso dizer que consegui. Esses dois anos foram de muito desafio e aprendizado, mas também foram felizes, de amadurecimento, conhecimento e muitas amizades.

Quero então, nesse momento tão importante da minha vida, agradecer a todos que confiaram em mim e que compartilharam comigo essa conquista, afinal, eu não teria conseguido sozinha. Primeiramente agradeço a Deus pelas bênçãos e oportunidades de alcançar essa conquista, porque sem a presença dele eu não chegaria até aqui. Aos meus pais, Mônica e Paulo que são meu exemplo de vida, sabedoria, trabalho e honra. Vocês me deram a vida e me ensinaram a vivê-la com dignidade, eu só tenho a agradecer por estarem sempre comigo, torcendo pelo meu sucesso. Pelas palavras confiantes que me fizeram sentir tão segura, e pela confiança depositada. Sem vocês nada disso seria possível, e por isso dedico-lhes o mérito dessa conquista. Amo muito vocês! Ao meu irmão, João Paulo obrigada pela alegria, amor, por ser paciente, amigo e por entender meus momentos de estresse. Te amo. Agradeço de coração a toda minha família: Meu avô Miguel e avó Grinauria que não estão mais entre nós, mas a cada etapa vencida lembrava de vocês, amor incondicionalmente eterno. A vovó Elice e vovô Carlos, obrigada por cada mensagem de carinho, por cada torcida, por cada abraço, por tudo. Eu amo vocês. A minha madrinha e tia Leandra, que sempre quer o meu melhor, te agradeço sempre. A minha prima Iandra que sempre está na torcida por cada conquista minha, obrigada por sempre está comigo. Aos meus tios, tias, primos e primas, não citarei nomes, mas todos sabem que são especiais e obrigada por sempre me incentivarem. A meu amor Delmar, por todo amor, carinho, companheirismo, compreensão e apoio em todos os momentos desta caminhada. Obrigado pelo seu sorriso e por saber me fazer feliz. Aos meus amigos Lucas, Luana e Karol obrigada sempre por torcerem por mim, sei que durante esses dois anos fui um pouco ausente, mas saibam que eu amo vocês.

As minhas amigas que desde a graduação estão comigo Marilis, Momis, Mychis, Kátillis, sem vocês eu não conseguiria chegar até aqui. Obrigada por sempre me ajudarem, compreenderem, por cada abraço, conselho, pelos momentos especiais e por transformarem esses dois anos intensos em felizes. Amo vocês. Em especial falo de minha amiga e orientadora nas horas vagas Mychis, obrigada por sempre me ajudar, pelas dicas, correções, pela preocupação e apoio constantes. Seus conhecimentos foram fundamentais para essa dissertação, meu muito obrigada.

Aos meus amigos do grupo Sem Limites (SL): Brendha, Denisson, Elvio, Iago, Kelvis, Marcela, Matheus, Ronney as outras quatro já foram citadas acima, vocês são peças fundamentais desse momento. Obrigada por proporcionarem momentos felizes e por sempre me ajudarem quando precisei, nem que seja com uma palavra amiga. Com vocês, essa jornada tornou-se muito mais gratificante. Obrigada, por tudo! Amo vocês. Em especial meu amigo Ronney que me ajudou desde o primeiro dia de experimento até a finalização da dissertação, te agradeço pela paciência e por sempre está disposto a me ajudar.

A família LSINCROM em especial Daiane, Jamilly agradeço por me acolherem tão bem e por todos momentos de alegria. E a Matheus Moura por toda atenção e ajuda, por sempre me socorrer nos momentos de apuros com o notebook, obrigada. Aos meus amigos do NUESC por toda ajuda e carinho. Aos companheiros de turma desse mestrado, Aline, Paula, Everton e Alessandro, obrigada. Em especial agradeço a Tamires e Elvio, que foram meus companheiros de laboratório, escrita, de slides e que me deram forças para cada apresentação feita. Uma amizade linda e companheira que fizemos nesse mestrado, muito obrigada.

Aos professores do NUESC Dariva, Elton e Gustavo por todo apoio. A Juliana (*team Ju*) agradeço pelo carinho, atenção, paciência, por sempre está disposta a me ajudar, por me incentivar e principalmente pela sua amizade, obrigada de coração, sem dúvidas você faz parte dessa dissertação. A minha orientadora e exemplo profissional de pesquisa Prof.^a Silvia, pela confiança e oportunidade, por todo o conhecimento proporcionado, por sua calma, palavras sábias e serenidade. Obrigado por acreditar em mim. Você foi e está sendo muito mais que orientadora, para mim será sempre orientadora e amiga. A minha co-orientador Prof.^a Eliane obrigada por todo aprendizado, apoio e por toda alegria passada, a senhora é sensacional.

Ao Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais (NUESC), Ao laboratório de Preparação de Materiais e Magnetismo e grupo de pesquisa em materiais (GPMAT/UFS) pelas análises de DRX, ao laboratório de Catálise e Materiais (LCEM/ITP/UNIT) pelas análises de isoterma de adsorção e dessorção de N₂, ao laboratório de Pesquisa de Alimentos (LPA/ITP/UNIT) pelas análises de FTIR, ao laboratório Multiusuários do Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais (LMDCEM) pelas análises do MEV e ao laboratório de Prevenção e Controle de Incrustação (LPCI/NUESC) pelas análises de microscopia óptica. Os autores agradecem a CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil) - Código de Financiamento 001, CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) e FAPITEC/SE (Fundação de Apoio à Pesquisa e à Inovação Tecnológica do Estado de Sergipe).

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos.

Síntese e imobilização de TiO_2 em tecido de sílica por método hidrotérmico: autoclave e reator micro-ondas e sua aplicação na degradação fotocatalítica de Diazinon.

Thauane Selva Lima da Silva

A utilização de fotocatalisadores imobilizados é uma necessidade para o uso comercial do processo de fotocatalise heterogênea, uma vez que os fotocatalisadores tais como o TiO_2 , de modo geral, se apresentam na forma de um pó fino e difícil de ser recuperado. Diferentes métodos de síntese têm sido utilizados com a proposta de obter TiO_2 imobilizados em suportes, porém que mantenham suas características fotoativas na região UV. A sílica é um suporte que pode ser utilizado para esse fim, entretanto a sílica como suporte também é um pó branco de difícil recuperação, desta forma a proposta deste trabalho foi sintetizar compósitos TiO_2 /tecido de sílica pelo método hidrotérmico em autoclave e por irradiação micro-ondas. As micro-ondas foram utilizadas com o intuito de reduzir o tempo de reação, ter uma alta taxa de aquecimento e melhor seletividade de aquecimento a certos tipos de materiais devido à redução de reações secundárias frente ao hidrotérmico convencional. Após a obtenção pelos diferentes métodos de síntese, os materiais obtidos foram caracterizados para avaliar suas propriedades estruturais, físico-químicas e morfológicas. Por fim, os materiais que apresentaram propriedades fotocatalíticas foram utilizados como fotocatalisadores na degradação de diazinon. Os compósitos sintetizados por ambos os métodos na temperatura de 140 °C apresentaram atividade fotocatalítica na degradação de diazinon, com resultados de até 98 % de degradação. A partir da análise de CLAE, verificou-se a formação do subproduto diazaxon oriundo da degradação de diazinon.

Palavras-chave: TiO_2 , imobilização, tecido de sílica, fotocatalise heterogênea.

Abstract of Dissertation presented to the Process Engineering Graduate Program of Universidade Tiradentes as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

Synthesis and immobilization of TiO₂ on silica fabric hydrothermal method: autoclave and microwave reactor for use in the photocatalytic degradation of diazinon.

Thauane Selva Lima da Silva

The use of immobilized photocatalysts is a necessity for the commercial application of the heterogeneous photocatalysis process, since photocatalysts such as TiO₂ in general, are provided in the form of a fine powder and are difficult to recover. Different synthesis methods have been proposed to obtain TiO₂ immobilized in substrates, however maintaining their photoactive characteristics in the UV region. Silica is a substrate that can be used for this purpose. However, silica is also a white fine powder, which also makes it difficult to recover. Thus, the purpose of this work was to synthesize composites based on TiO₂/silica fabrics by hydrothermal method in an autoclave and by microwave irradiation. Microwaves were used to reduce the reaction time, to produce a high heating rate and a better heating selectivity to certain types of materials due to the reduction of secondary reactions that normally happen in the conventional hydrothermal process. After obtaining the material by the different synthesis methods, the same were characterized to evaluate their structural, physicochemical and morphological properties. Finally, the materials that presented photocatalytic properties were used as photocatalysts in diazinon degradation. Composites synthesized by both methods at 140 °C showed photocatalytic activity in diazinon degradation, with results of up to 98% degradation. From the HPLC analysis the formation of diazaxon, by-product from diazinon degradation, was verified.

Keywords: TiO₂, immobilization, silica fabric, heterogeneous photocatalysis.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 OBJETIVOS.....	3
1.1.1 <i>Objetivos específicos</i>	3
1.2 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO.....	4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. PESTICIDA.....	5
2.1.1 <i>Inseticidas organofosforados</i>	7
2.1.2 <i>Diazinon</i>	8
2.1.2 <i>Técnicas de Remoção de Inseticidas Organofosforados</i>	11
2.2 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA	12
2.2.1 <i>Mecanismo da fotocatalise heterogênea</i>	13
2.2.2 <i>Dióxido de Titânio</i>	16
2.2.3 <i>Síntese Hidrotérmica do TiO₂</i>	17
2.2.4 <i>Síntese Hidrotérmica Assistida por Micro-ondas</i>	23
2.3 IMOBILIZAÇÃO DE FOTOCATALISADORES EM SUPORTES	26
2.4 COMPÓSITOS TiO ₂ /SiO ₂	27
2.6 ESTADO DA ARTE	29
3. SÍNTESE E IMOBILIZAÇÃO DO TIO₂ PURO, TIO₂/SIO₂ E TIO₂/TECIDO DE SÍLICA.....	30
3.1 SÍNTESE HIDROTÉRMICA EM AUTOCLAVE (MÉTODO CONVENCIONAL).....	30
3.1.1 <i>Síntese do TiO₂</i>	30
3.1.2 <i>Síntese do TiO₂ em sílica gel</i>	31
3.1.3 <i>Síntese do TiO₂ em tecido de sílica</i>	32
3.2 SÍNTESE HIDROTÉRMICA ASSISTIDA POR IRRADIAÇÃO MICRO-ONDAS	33
3.2.1 <i>Síntese do TiO₂</i>	33
3.2.2 <i>Síntese do TiO₂ em sílica</i>	34
3.2.3 <i>Síntese do TiO₂ em tecido de sílica</i>	34
3.3 CARACTERIZAÇÕES.....	35
3.3.1 <i>Difração de raios X – DRX</i>	35
3.3.2 <i>Espectroscopia de reflectância difusa (DRS)</i>	36
3.3.3 <i>Isoterma de Adsorção/Dessorção de N₂</i>	36
3.3.4 <i>Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier – FTIR</i>	36
3.3.5 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV</i>	36
3.3.6 <i>Microscopia Óptica</i>	36
3.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
3.4.1 <i>Difração de Raios X</i>	37
3.4.2 <i>Espectroscopia de reflectância difusa</i>	40
3.4.3 <i>Isoterma de Adsorção/Dessorção de N₂</i>	45
3.4.4 <i>Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier</i>	50
3.4.5 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV</i>	52
3.4.6 <i>Microscopia óptica</i>	55
3.5 CONCLUSÃO PARCIAL	55
4. DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO DIAZINON SOB RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA.....	57
4.1 METODOLOGIA	57
4.1.1 <i>Degradação Fotocatalítica do Diazinon</i>	57
4.1.2 <i>Teste de Degradação Fotocatalítica do Diazinon</i>	57
4.1.3 <i>Análise do Diazinon por Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)</i>	59
4.1.4 <i>Degradação fotocatalítica de Diazinon</i>	59
4.1.5 <i>Estudo Cinético</i>	62
4.1.7 <i>Subprodutos da degradação do Diazinon</i>	63
4.6 CONCLUSÃO PARCIAL	64

5. CONCLUSÃO	66
5.1 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	66
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67
7. ANEXOS	81

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: ESTRUTURA GERAL DOS ORGANOFOSFORADOS, ADAPTADO DE ANVISA, 2012.	7
FIGURA 2: PRINCIPAIS PRODUTOS DA DEGRADAÇÃO DO DIAZINON POR IRRADIAÇÃO ULTRASSÔNICA (ZHANG <i>et al.</i> , 2011).	11
FIGURA 3: MECANISMO DA FOTOCATÁLISE, ADAPTADO DE MACHADO (2012).....	14
FIGURA 4: ESTRUTURAS CRISTALINAS DA (A) ANATÁSIO, (B) RUTILO E (C) BRUQUITA, ADAPTADO DE LANDMANN ET AL. (2012).	17
FIGURA 5: DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE UM CONJUNTO PARA SÍNTESE HIDROTÉRMICA: AUTOCLAVE DE AÇO INOX E COPO REACIONAL DE TEFLON.....	19
FIGURA 6: REAÇÃO DE HIDRÓLISE DO ALCÓXI-PRECURSOR DO DIÓXIDO DE TITÂNIO. ADAPTADO DE CAMARGO,(2005).	20
FIGURA 7: REAÇÕES DE CONDENSAÇÃO DO ALCÓXI-PRECURSOR DO DIÓXIDO DE TITÂNIO. ADAPTADO DE (CAMARGO, 2005).	20
FIGURA 8: REAÇÃO DE POLICONDENSAÇÃO DO ALCÓXI – PRECURSOR DO DIÓXIDO DE TITÂNIO, ADAPTADO DE CAMARGO (2005).	21
FIGURA 9: (A) SÍNTESE HIDROTÉRMICA POR IRRADIAÇÃO MICRO-ONDAS (B) MEIO REACIONAL AQUECIDO POR MICRO-ONDAS.....	24
FIGURA 10: REPRESENTAÇÃO DA REAÇÃO ENTRE O SUBSTRATO POROSO SiO_2 E O ISOPROPÓXIDO DE TITÂNIO, ADAPTADO DE SILVA, 2007.....	28
FIGURA 11: REPRESENTAÇÃO DO PROCESSO DA SÍNTESE DE TiO_2 PELO MÉTODO DE SÍNTESE HIDROTÉRMICA EM AUTOCLAVE DE AÇO COM LINER DE TEFLON.	31
FIGURA 12: REPRESENTAÇÃO DO PROCESSO DA SÍNTESE DE TiO_2 PELO MÉTODO DE SÍNTESE HIDROTÉRMICA ASSISTIDA POR IRRADIAÇÃO MICRO-ONDAS.	34
FIGURA 13: PADRÕES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X DOS MATERIAIS SINTETIZADOS EM AUTOCLAVE E NO REATOR MICRO-ONDAS (A) TiO_2 , (B) $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ E (C) $\text{TiO}_2/\text{TECSIL}$	39
FIGURA 14: ANÁLISE DE DRS DE TiO_2 SINTETIZADOS PELO MÉTODO CONVENCIONAL E POR IRRADIAÇÃO MICRO-ONDAS (A) ESPECTROS DE UV-VIS (B) GRÁFICO DA FUNÇÃO DE KUBELKA MUNK VERSUS HV.....	41
FIGURA 15: ANÁLISE DE DRS DE $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ SINTETIZADOS PELO MÉTODO CONVENCIONAL E POR IRRADIAÇÃO MICRO-ONDAS (A) ESPECTROS DE UV-VIS (B) GRÁFICO DA FUNÇÃO DE KUBELKA MUNK VERSUS HV.....	42
FIGURA 16: ANÁLISE DE DRS DE $\text{TiO}_2/\text{TECSIL}$ SINTETIZADOS PELO MÉTODO CONVENCIONAL E POR IRRADIAÇÃO MICRO-ONDAS NA TEMPERATURA DE 140 °C (A) ESPECTROS DE UV-VIS (B) GRÁFICO DA FUNÇÃO DE KUBELKA MUNK VERSUS HV.....	44
FIGURA 17: ISOTERMAS DE ADSORÇÃO/DESORÇÃO DE N_2 DOS MATERIAIS SINTETIZADOS POR IRRADIAÇÃO MICRO-ONDAS E POR AUTOCLAVE (A) TiO_2 , (B) $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ E (C) $\text{TiO}_2/\text{TECIDO DE SÍLICA}$	47
FIGURA 18: DISTRIBUIÇÃO DE DIÂMETRO DE POROS DOS MATERIAIS SINTETIZADOS POR IRRADIAÇÃO MICRO-ONDAS E POR AUTOCLAVE (A) TiO_2 , (B) $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ E (C) $\text{TiO}_2/\text{TECSIL}$	48

FIGURA 19: ESPECTROS DE FTIR DAS AMOSTRAS DE TiO_2 SINTETIZADOS EM AUTOCLAVE E NO REATOR MICRO-ONDAS.....	51
FIGURA 20: ESPECTROS DE FTIR DAS AMOSTRAS DE TiO_2/SiO_2 E $TiO_2/TECSIL$ SINTETIZADOS EM AUTOCLAVE E NO REATOR MICRO-ONDAS.	52
FIGURA 21: MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS AMOSTRAS SINTETIZADAS PELO MÉTODO CONVENCIONAL E POR IRRADIAÇÃO MICRO-ONDAS DAS AMOSTRAS: SiO_2 , TiO_2 E TiO_2/SiO_2	54
FIGURA 22: IMAGENS DE MICROSCOPIA DOS COMPÓSITOS $TiO_2/TECSIL-140-HC$ E $TiO_2/TECSIL-140-MO$	55
FIGURA 23: APARATO EXPERIMENTAL UTILIZADO NA FOTODEGRADAÇÃO. 1: LÂMPADA, 2: CHAPA DE AQUECIMENTO, 3: AMOSTRA, 4: HASTE, 5: COLETOR DO POLUENTE, 6: REATOR BATELADA, 7: AGITADOR MAGNÉTICO, 8: CAIXA DE ISOLAMENTO ADAPTADO DE SANTOS (2018).....	58
FIGURA 24: DEGRADAÇÃO DO DIAZINON COM CONCENTRAÇÃO DE 15 mg L^{-1} DURANTE 120 MIN. 62	
FIGURA 25: (A) CROMATOGRAMA DO PICO PRINCIPAL DO DIAZINON. (B) CROMATOGRAMA DO SUBPRODUTO FORMADO PELA DEGRADAÇÃO DO DIAZINON.....	64

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: CLASSIFICAÇÃO DAS SUBSTÂNCIAS SEGUNDO VIA DE ABSORÇÃO E TOXICIDADE AGUDA, EXPRESSA EM DL ₅₀ DO MINISTÉRIO DA SAÚDE.	6
TABELA 2: PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO DIAZINON, ADAPTADO DE HORNSBY <i>et al.</i> (1996).9	
TABELA 3: SISTEMAS TÍPICOS DE POAS, ADAPTADO DE BRILLAS <i>et al.</i> (2009).....	12
TABELA 4: METODOLOGIAS DE SÍNTESES PELO MÉTODO HIDROTÉRMICO RETIRADAS DA LITERATURA.....	22
TABELA 5: METODOLOGIAS DE SÍNTESES PELO MÉTODO HIDROTÉRMICO ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS.	25
TABELA 6: CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DAS SÍNTESES HIDROTÉRMICAS.....	35
TABELA 7: PROPRIEDADES TEXTURAIS DOS TIO ₂ , TIO ₂ /SIO ₂ E TIO ₂ /TECSIL SINTETIZADOS POR MÉTODO CONVENCIONAL E IRRADIAÇÃO MICRO-ONDAS.....	50
TABELA 8: MASSA UTILIZADA PARA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE DIAZINON.	58
TABELA 9: CONSTANTE DE VELOCIDADE APARENTE INICIAL (K _{APP}) E COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO (R ²) PARA A REAÇÃO DE DEGRADAÇÃO DO DIAZINON.	63

LISTA DE SIGLAS

ANVISA: Agência Nacional de Vigilância Sanitária;

BC: Banda de condução;

BET - Brunauer, Emmett e Teller;

BV: Banda de valência;

CLAE: Cromatografia líquida de alta eficiência e detector espectrofotômetro (SPD-M20A);

CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente;

DRS: Do inglês *Difuse Reflectance Spectroscopy* (Espectroscopia de refletância difusa);

DRX - Do inglês *X-ray diffraction* (Difração de Raios X);

EPA: Do inglês *Environmental Protection Agency* (Agência de proteção ambiental);

FTIR: Do inglês *Fourier Transformed Infrared* (Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier);

IBAMA: Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis

IUPAC: Do inglês *International Union of Pure and Applied Chemistry* (União Internacional de Química Pura e Aplicada);

MEV: Microscopia eletrônica de varredura;

OP: Organofosforados

POAs: Processos oxidativos avançados;

POP: Poluentes orgânicos persistentes;

SINDIVEG: Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Vegetal

UV: Ultravioleta.

Capítulo 1

1. INTRODUÇÃO

O grande desenvolvimento tecnológico, junto ao crescimento econômico, vem causando vários problemas ambientais em diferentes escalas e mudanças na qualidade do solo, do ar e da água. A contaminação nos recursos hídricos é uma preocupação constante para a população mundial, que sofre com a escassez de água potável, bem como para a comunidade científica, que busca de processos tecnológicos para solucionar o problema (PRICE e KELTON, 2013). Os defensivos agrícolas são exemplos desses contaminantes, cujo consumo tem atingido níveis elevados, e são descartados no meio ambiente sem qualquer tratamento prévio. Segundo o SINDIVEG (Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Vegetal) o Brasil é um dos países que mais consome pesticidas, em 2016 apresentou recuo de apenas 1% nas vendas, atingindo US\$ 9,56 bilhões, contra US\$ 9,6 bilhões em 2015. Dentre esses pesticidas os fungicidas representaram 33% do total de agrotóxicos comercializados no país, seguidos por herbicidas 32,5% e inseticidas 29%, que têm uso restrito ou proibido em vários países devido a sua toxicidade e permanência no ambiente (SINDIVEG, 2016).

Dentre os inseticidas, o diazinon vem ganhando destaque por ser bastante utilizado na agricultura para o controle de insetos em vários tipos de cultivo, frutíferas, cana-de-açúcar, arroz, milho e tabaco, na dedetização domiciliar e em uso veterinário. Ele é um inseticida não sistêmico, acaricida e nematicida e seu uso excessivo e generalizado leva a um risco crescente para a população em geral, com sua contaminação das águas subterrâneas (SHIRZAD-SIBONI *et al.*, 2017).

Sendo assim, faz-se necessário desenvolver tecnologias eficazes e econômicas para o tratamento de águas residuárias e a destinação desses poluentes, a fim de preservar a saúde humana e o meio ambiente. Uma alternativa para o tratamento desses poluentes orgânicos é o uso de processos oxidativos avançados (POAs). Esses processos baseiam-se na produção de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) altamente oxidantes que reagem de forma não seletiva com os compostos orgânicos, promovendo a degradação parcial ou total (mineralização) desses compostos transformando-os em CO_2 , água e íons inorgânicos (MOREIRA *et al.*, 2017). Dentre os POAs, a fotocatalise heterogênea vem se destacando por ser um processo que apresenta

eficácia para degradação de compostos orgânicos voláteis presentes em águas pouco turvas e emissões gasosas. Esse processo utiliza radiação solar ou artificial para gerar radicais hidroxila e superóxido induzidos na superfície de um semicondutor. Essa tecnologia vem se desenvolvendo, especialmente, pelo uso do dióxido de titânio como fotocatalisador (ETAIW e EL-BENDARY, 2012).

O dióxido de titânio é um dos semicondutores estudados como fotocatalisador em reações de degradação de compostos orgânicos presentes nas águas pelo fato de ser um material não tóxico, de baixo custo, quimicamente estável, inócuo, com excelentes propriedades fotocatalíticas e elétricas e ter a possibilidade de imobilização sobre sólidos (BAKAR e RIBEIRO, 2016). Contudo, para utilização em processos contínuos de tratamento de água ou efluentes, o TiO_2 apresenta algumas dificuldades de recuperação do meio reacional quando se encontra em suspensão, pois é um pó muito fino (SHAN *et al.*, 2010). Uma alternativa para esse problema é a sua utilização na forma imobilizada em uma matriz sólida. A imobilização do TiO_2 , sem perda expressiva da sua atividade fotocatalítica, exclui a necessidade de separação das partículas de catalisador do meio reacional e ainda facilita a implementação de um sistema de reação contínua, permitindo sua reutilização (JIMÉNEZ-TOTOTZINTLE *et al.*, 2015).

Muitos pesquisadores têm desenvolvido fotocatalisadores imobilizados em diferentes suportes por diferentes métodos de síntese. A sílica (SiO_2) por ser um material estável e não tóxico, com elevada área superficial ($> 250 \text{ m}^2/\text{g}$), que traz benefícios para a dispersão de partículas do TiO_2 e que têm baixa área superficial ($\sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$), tem sido utilizada como suporte de imobilização de TiO_2 . A imobilização do TiO_2 sobre SiO_2 ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$) melhora a atividade fotocatalítica, pois aumenta a disponibilidade de superfície do fotocatalisador permitindo assim um aumento na adsorção de moléculas poluentes e a sua transferência para os sítios ativos (PAL *et al.*, 2016).

Nessa situação, já existe inúmeros trabalhos na literatura envolvendo TiO_2 suportado em SiO_2 para degradação de poluentes orgânicos (SHAN *et al.*, 2010; WANG *et al.*, 2013; ADJIMI *et al.*, 2014; LIU *et al.*, 2015; GAIDAU *et al.*, 2016; ASBAHI *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2018). Com isso, a inovação desse trabalho, é a utilização do tecido de sílica que apresenta 96% de sílica (SiO_2) como uma nova matriz para imobilização, destacando-se como uma promissora alternativa de suporte inorgânico, para utilização na fotocatalise heterogênea.

Neste contexto, com o intuito de solucionar problemas como a remoção do fotocatalisador no final do processo de fotodegradação, propõe-se neste trabalho o desenvolvimento de TiO₂ imobilizado em tecido de sílica, sintetizados pelo método hidrotérmico (autoclave e reator micro-ondas) *in situ*, visto que não foram encontrados trabalhos na literatura utilizando este compósito. Esse compósito será aplicado na degradação de um poluente modelo, o diazinon, por fotocatalise heterogênea utilizando radiação ultravioleta.

1.1 Objetivos

Sintetizar e imobilizar nanopartículas de TiO₂ puro, TiO₂ em SiO₂ e TiO₂ em tecido de sílica pelo método hidrotérmico (autoclave e reator micro-ondas) *in situ* e aplicar os materiais desenvolvidos na degradação fotocatalítica do diazinon em meio aquoso sob radiação UV.

1.1.1 Objetivos específicos

- Sintetizar nanopartículas de TiO₂ puro e TiO₂ em sílica pelo método de síntese hidrotérmica convencional em autoclave e assistida por irradiação micro-ondas nas temperaturas de 120 e 140 °C.
- Imobilizar nanopartículas TiO₂ em um tecido de sílica empregando o método hidrotérmico convencional em autoclave e assistida por irradiação micro-ondas na temperatura de 140 °C;
- Caracterizar as amostras produzidas empregando diferentes técnicas de análise físico-química: difração de raios X (DRX), isotermas de adsorção/dessorção de N₂, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia no UV-visível com reflectância difusa (DRS);
- Realizar degradação fotocatalítica de diazinon em um reator batelada com os fotocatalisadores sintetizados a 140 °C por autoclave e por irradiação micro-ondas, sob radiação ultravioleta;
- Analisar a degradação fotocatalítica do diazinon por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

1.2 Estrutura da dissertação

Além do Capítulo 1, essa dissertação está estruturada da seguinte forma:

- No Capítulo 2, encontra-se a revisão bibliográfica do cenário atual sobre os inseticidas, com ênfase no diazinon, e a técnica de fotocatalise heterogênea para remoção deste composto em água. Posteriormente, é enfatizada a escolha do fotocatalisador para tal operação, apresentando o TiO_2 . No subtópico seguinte, é destacada sua síntese pelo processo hidrotérmico em autoclave e hidrotérmico assistido por irradiação micro-ondas e a importância da imobilização do catalisador em um suporte para a técnica de fotocatalise heterogênea.

- O Capítulo 3 relata o tema: Síntese do TiO_2 e a imobilização do TiO_2 em sílica e no tecido de sílica. Este capítulo apresenta a metodologia de preparo da síntese do TiO_2 , a imobilização do $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ e $\text{TiO}_2/\text{Tecido de Sílica}$ e as caracterizações por diferentes técnicas. Em seguida, são apresentados os resultados e a discussão e uma conclusão parcial.

- No Capítulo 4 relata o tema: Degradação fotocatalítica do Diazinon sob radiação UV utilizando como fotocatalisadores os materiais sintetizados neste trabalho. Neste capítulo, é abordada a metodologia para degradação fotocatalítica do diazinon e dos subprodutos. Em seguida, são apresentados os resultados, a discussão, finalizando também com uma conclusão parcial.

- No capítulo 5, discorrem-se a conclusão final sobre o trabalho e as sugestões de trabalhos futuros.

- No capítulo 6, visualiza-se as referências bibliográficas citadas no decorrer do texto.

Capítulo 2

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo tem como objetivo apresentar uma revisão bibliográfica sobre o uso de defensivos nas atividades agrícolas, que vem contribuindo significativamente para a poluição da água nos dias atuais devido aos poluentes orgânicos persistentes (POP) sob a forma de fertilizantes, inseticidas e herbicidas. Inicialmente é abordado o cenário atual sobre os inseticidas, com ênfase no diazinon, e algumas técnicas de remoção deste composto em água, demonstrando a fotocatalise heterogênea como uma das técnicas utilizadas. Posteriormente, é enfatizada a escolha do fotocatalisador para tal operação, apresentando o TiO_2 . No subtópico seguinte, é destacada a síntese do TiO_2 pelo processo hidrotérmico em autoclave e hidrotérmico assistido por irradiação micro-ondas e a importância da imobilização do catalisador em um suporte. Em seguida, expõe-se a relevância da aplicação da fotocatalise heterogênea como técnica na degradação do inseticida.

2.1. Pesticida

De acordo com a Lei Federal nº 7.802 de 11/07/89 os agrotóxicos, genericamente chamados de pesticidas, podem ser definidos como:

“...substâncias químicas, naturais ou sintéticas destinadas ao uso nos setores de produção, armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas nativas ou implantadas e de outros ecossistemas e também em ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade é de prevenir a ação, controlar ou eliminar pragas que podem ser constituídas por insetos, fungos, ervas daninhas, ácaros, bactérias, nematoides, roedores, entre outras formas de vida animal ou vegetal, indesejáveis ou prejudiciais à agricultura e à pecuária.”

A aplicação dos pesticidas vem causando sérios problemas sobre a saúde humana, em virtude do contato direto e da ingestão de água e de alimentos contaminados. Acrescenta-se a

isso o fato de que muitos pesticidas têm dado origem a problemas ambientais, devido a sua toxicidade, persistência, hidrofobicidade e capacidade de bioacumulação (ZHU *et al.*, 2018).

Os pesticidas estão divididos em várias classes, onde obedecem vários critérios, como por exemplo, organismos alvo, ação sobre os organismos e estrutura química. Segundo SAVOY (2011) são classificados em relação aos organismos alvo como: inseticidas (controle de insetos), fungicidas (controle de fungos), herbicidas (controle de plantas invasoras) e outros grupos importantes como raticidas, acaricidas, nematicidas e bactericidas. Em relação à estrutura química dos inseticidas, podem pertencer às classes dos organoclorados, dos organofosforados, dos carbamatos e dos piretróides.

Segundo o ministério da Saúde do Brasil, os pesticidas são classificados de acordo com sua toxicidade, baseando-se na distinção entre as formas de maior e menor risco de cada substância. Os pesticidas têm a capacidade de causar dano agudo à saúde, por meio de uma única ou múltiplas exposições em um período curto de tempo. Essa toxicidade é expressa pela dose letal mediana 50 (DL₅₀) aguda. A DL₅₀ é o valor estimado da dose necessária, em mg/kg de peso corpóreo, que irá levar à morte 50% dos animais em experimentação, em que normalmente utilizam-se ratos como cobaias (TABASIDEH *et al.*, 2017). Segue abaixo a classificação da toxicidade dos pesticidas na Tabela 1.

Tabela 1: Classificação das substâncias segundo via de absorção e toxicidade aguda, expressa em DL₅₀ do Ministério da Saúde.

Classe	Formulação DL ₅₀ (mg/kg)	
	Líquida	Sólida
Extremamente tóxico (Ia)	≤ 200	≤ 100
Altamente tóxico (Ib)	200 - 2000	100 - 500
Moderadamente tóxico (II)	2000 - 6000	500 - 2000
Levemente tóxico (III)	> 6000	> 2000

2.1.1 Inseticidas organofosforados

Os inseticidas organofosforados têm sido utilizados para controle de insetos em muitas culturas agrícolas (JONIDI-JAFARI *et al.*, 2015). Os compostos organofosforados são substâncias químicas formadas por ésteres do ácido fosfórico ou por seus derivados e são, em sua maioria, um risco para saúde humana por ser muito tóxico. Essa classe química apresenta elevada lipossolubilidade, sendo absorvido pelo organismo humano pela pele, especialmente pelas membranas mucosas, e pela via respiratória (ANVISA, 2012). A Figura 1 apresenta a fórmula geral destes inseticidas.

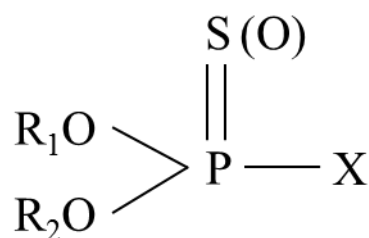


Figura 1: Estrutura geral dos organofosforados, adaptado de (ANVISA, 2012).

O átomo de fósforo da molécula dos organofosforados (OF) é polarizável. Os radicais R_1 e R_2 são, habitualmente, os grupos arilas ou alquilas que são ligados diretamente ao átomo de fósforo, formando fosfinatos, ou através de um átomo de oxigênio ou de enxofre, formando fosfatos e fosforotioatos (ANVISA, 2012).

A partir da década de 70, os inseticidas organofosforados passaram a ser os pesticidas mais utilizados no mundo, e o seu consumo desde então vêm aumentando drasticamente. Estes compostos são amplamente utilizados no Brasil, seja na lavoura ou no combate a endemias, como o controle de dengue, febre amarela e doença de Chagas (BARTH e BIAZON, 2010). Segundo a classificação do Ministério da Saúde do Brasil apresentado na Tabela 1, alguns organofosforados comerciais altamente tóxicos são: Tamaron, Azodrin, Granutox, Carbax, Rodhiatox, Aldrim e Ethion. O Malatol, Diazinon e Polytrin são exemplos de organofosforados medianamente tóxicos. Um exemplo de organofosforado pouco tóxico é o Orthene (SOARES *et al.*, 2003).

Esses compostos organofosforados possuem uma eficiente atividade inseticida, devido a sua característica de inibir irreversivelmente a enzima acetilcolinesterase (AChE) no sistema nervoso do organismo alvo. No meio ambiente eles são degradados no período de 1 a 12

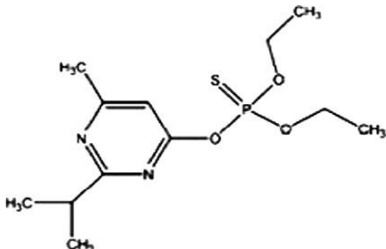
semanas, contudo, estas substâncias sofrem processos físicos, químicos ou biológicos que podem modificar as suas propriedades químicas e influenciar no seu comportamento, com possibilidade de formar subprodutos com propriedades distintas, e assim permanecerem na água por maior período de tempo. Há relatos de casos de intoxicação humana em função de exposição crônica e aguda, até mesmo em baixas doses. Na intoxicação aguda, pode atingir o sistema nervoso provocando efeitos como: perda de apetite, náuseas, vômitos, dores abdominais e diarreia, confusão mental, dentre outros sintomas. Já a exposição crônica pode provocar efeitos como: ansiedade, confusão mental, depressão, insônia, tremores e febre (GRIZA *et al.* 2008; MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2014).

No Brasil, as ocorrências de intoxicação por estes pesticidas são frequentes. O Ministério da Agricultura regulamenta e fiscaliza a produção, venda e utilização dos inseticidas, em conjunto com o CONAMA, a ANVISA e o IBAMA. A atual legislação brasileira sobre a potabilidade da água, Portaria MS nº 2914/2011, regulamenta 64 substâncias químicas que representam riscos à saúde humana, estabelecendo um valor máximo permitido (VMP) em µg/L em água para o consumo humano (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2011). O inseticida diazinon, mesmo sendo de uma toxicidade moderada (tipo II) não consta nesta portaria. Em outros países o diazinon é de uso restritivo, como nos Estados Unidos (EUA) (EPA, 2006).

2.1.2 *Diazinon*

Segundo o EPA (*Environmental Protection Agency*), o diazinon foi o primeiro inseticida organofosforado sintético registrado nos Estados Unidos em 1956. Ele é utilizado na agricultura para o controle de insetos em vários tipos de cultivo, árvores de frutas, cana-de-açúcar, arroz, milho e tabaco. O mecanismo de ação dessa molécula consiste na inibição da enzima acetilcolinesterase (AChE), que ocasiona o bloqueio da hidrólise acetilcolina (ACh) levando à acumulação de neurotransmissores, ocasionando paralisia neuromuscular, convulsões e levando à morte do inseto (VELKI *et al.*, 2017). O conhecimento das propriedades físico-químicas dos inseticidas é muito importante, pois através dele é possível prever o comportamento do mesmo no meio ambiente. Assim, a Tabela 2 apresenta algumas propriedades físico-químicas do diazinon.

Tabela 2: Propriedades físico-químicas de diazinon, adaptado de HORNSBY *et al.* (1996).

Características	
Fórmula molecular	$C_{12}H_{21}N_2O_3PS$
Estrutura Química	
Nomenclatura	O-O-dietil O- (2-isopropil-6-metil-4- pirimidinil)
Massa molecular	304,3 g.mol ⁻¹
Densidade	1,11 g cm ³ a 20 °C
Solubilidade em água	0.040 e 0.069 g.L ⁻¹ a (20-40 °C)
Pressão de vapor	1,40x10 ⁻⁴ – 8,4.10 ⁻⁵ mmHg a 20 °C
Coefficiente de partição/distribuição octanol-água (K _{ow})	2,5x10 ⁴
Constante da Lei de Henry	1, 4.10 ⁻⁶ atm·m ³ .mol ⁻¹
pKa	2,6 a 20 °C

O diazinon pode ser fabricado tanto em pó como em grânulos, líquido, microencapsulado e impregnado em materiais. É um dos inseticidas mais facilmente usados domesticamente e na agricultura (EPA, 2006). No entanto, a utilização de diazinon foi proibida para todo tipo de uso em residências no ano de 2004, pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, devido ao potencial de risco para a saúde humana, e na agricultura foi feito um acordo autorizando seu uso com restrições (BRAGA e BARROS, 2004). Ele é pouco miscível em água, mas é completamente solúvel em alguns solventes orgânicos como acetona, benzeno, etanol, tolueno e xileno (HORNSBY *et al.*, 1996), o que pode ser observado pela sua solubilidade e seu alto coeficiente de partição/distribuição (K_{ow}). Com base em sua pressão de vapor e constante da Lei de Henry, não se espera que o diazinon volatilize rapidamente, porém, em alguns estudos, até 50% do diazinon volatilizou. O inseticida foi detectado em concentrações de até 2 mg.L⁻¹ em chuva, e em nevoeiro em concentrações de até 76 µg.L⁻¹ (EPA, 2006).

Segundo MOORE *et al.* (2007), a persistência e a mobilidade do diazinon, como também de seus metabólicos, sugerem um potencial para contaminação de águas subterrâneas. Em água acidificada (pH = 5) apresentou uma meia-vida de apenas 12 dias, e 138 dias em água neutra

(pH = 7). A sua degradação foi pelo método de mitigação onde observou que para temperaturas mais altas na água, degrada 2 a 4 vezes mais rápido a 21 °C do que em 10 °C. De acordo com MARAVGAKIS *et al.* (2012) o diazinon é um inseticida não sistemático, acaricida e nematicida. Seu uso excessivo e generalizado pode implicar um risco crescente para a população em geral, com sua contaminação nas águas subterrâneas, assim, os seres humanos podem ser expostos aos resíduos através do meio ambiente. O diazinon é considerado moderadamente perigoso, classe toxicológica do tipo II.

O diazinon pode se degradar e os principais produtos dessa degradação são: 2-isopropil-6-metil-pirimidina-4-ol (IMP); O, O-dietil-O- [6-metil-2- (1-metiletil) - 4-pirimidinil] fosfato (Diazoxon); Derivado de; O- [2- (1-hidroxi-1-metiletil) -6-metilpirimidin-4-il] tiofosfato de O, O-dietilo (Hidroxidiazinon); O- [2- (1-hidroxi-1-metiletil) -6-metilpirimidin-4-il] tiofosfato de O, O-dietilo (isopropenilo de diazinon Derivado hidroxietílico do diazinon); O-O-dietil-O- [2-acetil-6-metilpirimidin-4-il] tiofosfato (Diazinon metil cetona); O- [2- (2-hidroxi-1-metiletil) -6-metilpirimidin-4-il] tiofosfato (2-hidroxidiazinon) (ZHANG *et al.*, 2011; SHIRZAD-SIBONI *et al.*, 2017). ZHANG *et al.* (2011) estudaram a degradação do diazinon por irradiação ultrassônica. A análise dos produtos do inseticida após a irradiação ultrassônica foi feita por cromatografia gasosa, num GC-MS QP2010-Plus (Shimadzu). Sete produtos foram identificados na degradação do Diazinon, como o Oxipirimidina, 4-pirimidinol, Pirimidina. Todos os produtos dizem a respeito a um tiofosfato, exceto o 2-isopropil-6-metil-pirimidina-4-ol (IMP) (D1) e diazoxon (D2). O IMP pertence ao grupo piridina. Alguns desses produtos foram identificados também por KOULOUMBOS *et al.* (2003), após a exposição de diazinon aos raios UV com TiO₂. A Figura 2 apresenta os principais produtos da degradação de diazinon por irradiação ultrassônica.

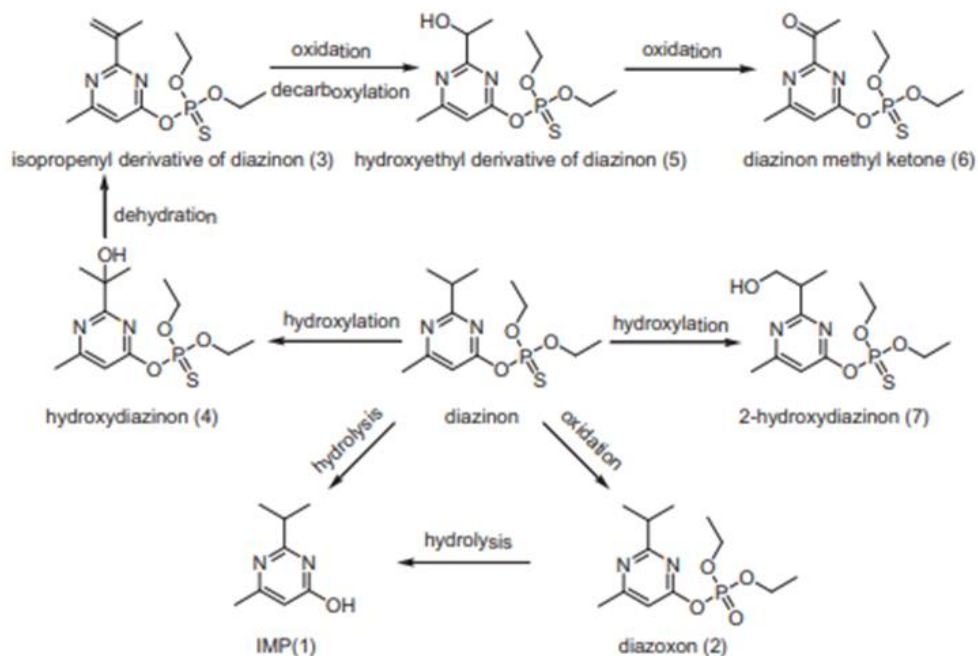


Figura 2: Principais produtos da degradação do diazinon por irradiação ultrassônica. (ZHANG *et al.*, 2011).

2.1.2 Técnicas de remoção de inseticidas organofosforados

A Resolução nº 430/2011 do CONAMA, informa que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores, após seu devido tratamento e desde que obedeçam às condições, aos padrões e exigências propostas. Assim, existem diversos métodos para a remoção de inseticidas organofosforados: o método convencional, que fundamentam na transferência de fases e nas tecnologias microbiológicas e o método oxidativo, que fundamentam na destruição dos poluentes.

Processos oxidativos avançados (POAs)

Os processos oxidativos avançados são uma excelente alternativa para tratar efluentes contendo pesticidas. Os POAs são caracterizados pela formação de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), agente altamente oxidante. Os radicais hidroxilas são extremamente instáveis e reativos, com isso são capazes de promover rapidamente a degradação de vários compostos poluentes de relevância ambiental (ETAIW e EL-BENDARY, 2012).

Os POAs podem ser divididos em sistemas homogêneos e heterogêneos onde os radicais hidroxila são gerados com ou sem irradiação ultravioleta. Os processos homogêneos ocorrem

em uma única fase e abrangem reações com ozônio, peróxido de hidrogênio, ultrassom, radiação ultravioleta e reagente de Fenton. Já os processos heterogêneos utilizam materiais sólidos como semicondutores (por exemplo, o dióxido de titânio) e eletrodos (GÜLTEKIN e INCE, 2007). A Tabela 3 apresenta sistemas típicos de POAs.

Tabela 3: Sistemas típicos de POAs, adaptado de BRILLAS *et al.* (2009).

Sistema Homogêneo		Sistema Heterogêneo	
Fotoquímico	Não fotoquímico	Fotoquímico	Não fotoquímico
O ₃ /UV	O ₃ /H ₂ O ₂	TiO ₂ /UV	Eletro-Fenton
H ₂ O ₂ /UV	O ₃ /OH ⁻	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV	
Feixe de elétrons	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Fenton)	Eletro-Fenton/UV	
US (Ultra-som)	Fenton-Like	Oxidação anódica	
H ₂ O ₂ /US			
UV/US			
UV (fotólise)			
Foton-Fenton			

Os POAs têm uma grande vantagem frente aos processos físico-químicos, pois é possível a degradação de um grande número de substâncias persistentes através de procedimentos com custo relativamente baixo e de simples operação. Dentre os POAs, a fotocatalise heterogênea chama muita atenção em vista de sua facilidade de operação, eficiência e a possibilidade de utilização da energia solar como fonte de radiação UV (WANG *et al.*, 2016).

2.2 Fotocatálise Heterogênea

O processo de fotocatalise teve suas origens na década de setenta e início da década oitenta, quando pesquisas em células eletroquímicas foram desenvolvidas com o intuito da transformação da energia solar em química (FUJISHIMA e HONDA, 1972). No passado foram feitas algumas tentativas para definir o termo fotocatalise. A IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) define a fotocatalise como uma reação catalítica que envolve a absorção de luz por um catalisador ou um substrato. Em um outro estudo, a fotocatalise foi definida como uma reação catalítica que envolve a produção de um catalisador por absorção da luz (VERHOEVEN, 1996). Desde então, representa a divisão química que estuda as reações catalíticas que ocorrem sob a ação da luz (PARMON *et al.*, 2002). Dentre os POAs a

fotocatálise heterogênea tem-se destacado nas últimas décadas, por ser um método bastante eficiente na destruição de uma grande variedade de compostos orgânicos (WANG e XU, 2012).

A fotocatalise heterogênea abrange uma grande variedade de reações: oxidação leve ou total, transferência de hidrogênio, desidrogenação – dissociação da água, desintoxicação da água, remoção de gases poluentes, dentre outras. A fotocatalise pode ocorrer em fase gasosa, fase líquida orgânica ou soluções aquosas. Dessa forma, o processo é composto por cinco etapas independentes (OLLIS e AL-EKABI, 1993; HERRMANN *et al.*, 1999):

- 1- Transferência dos reagentes da fase do fluido para a superfície do semicondutor;
- 2- Adsorção dos reagentes à superfície do semicondutor;
- 3- Reação na fase adsorvida sob irradiação;
- 4- Dessorção dos produtos;
- 5- Remoção dos produtos da região de interface;

A fotocatalise heterogênea está com um número expressivo de utilização em diversas aplicações como: desodorização de ambientes (JO *et al.*, 2015), vidros auto limpantes e anti-embaçantes (BANERJEE *et al.*, 2015) degradação de compostos orgânicos voláteis (SHAYEGAN *et al.*, 2018), remoção de poluentes orgânicos (SAFARDOUST-HOJAGHAN e SALAVATI-NIASARI, 2017), produção de hidrogênio (DU *et al.*, 2017) tintas fotocatalíticas (MILLS *et al.*, 2014), entre outros.

No processo heterogêneo emprega-se um catalisador sólido, geralmente um semicondutor como TiO_2 , ZnO , CdS , ZnS , SrTiO_3 , C_3N_4 . A eficiência dos semicondutores geralmente é determinada pela absorção de luz e pelas seguintes características: energia do *bandgap* adequada, estabilidade frente à fotocorrosão, natureza não tóxica, baixo custo e características físicas que o possibilitem atuar como catalisador. Dentre os semicondutores, os dióxidos de titânio vêm se destacando como um dos mais fotoativos, sendo o fotocatalisador mais aplicado (SCHNEIDER *et al.*, 2014).

2.2.1 Mecanismo da fotocatalise heterogênea

O mecanismo da fotocatalise heterogênea envolve à excitação de um sólido semicondutor pela ação da luz solar ou artificial, gerando assim reações de oxidação e redução na interface sólido/líquido. Os semicondutores são utilizados devido a sua estrutura eletrônica serem

caracterizadas por uma banda de valência (BV) preenchida e uma banda de condução (BC) vazia, sendo a região entre elas chamada de *bandgap* (Figura 3). A absorção de fótons com energia igual ou superior à energia de *bandgap* resulta na promoção de um elétron (e^-) da banda de valência para a banda de condução gerando uma lacuna (h^+) na banda de valência. Essas lacunas geradas na banda de valência atuam como agentes oxidantes fortes com potencial positivo, na faixa de +2,0 a +3,5, enquanto os elétrons na banda de condução atuam como agentes redutores fortes. Este potencial é suficientemente positivo para gerar radicais hidroxilas a partir da molécula de água absorvida na superfície do semiconductor, podendo oxidar o contaminante orgânico, enquanto o elétron na BC reage com o O_2 formando espécies de oxigênio reativas como ânions superóxidos. A eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semiconductor e o processo de recombinação elétron/lacuna, o qual resulta na liberação de energia térmica, prejudicando dessa forma, a atividade fotocatalítica do semiconductor (HOFFMAN *et al.*, 1995; SRIKANTH *et al.*, 2017).

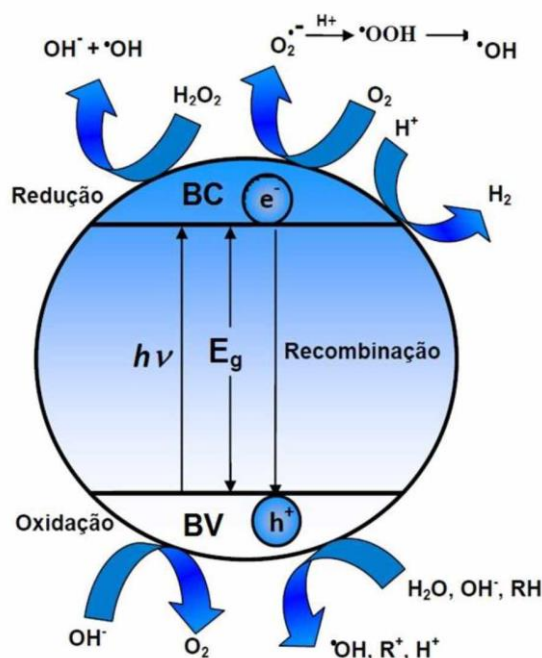


Figura 3: Mecanismo da fotocatalise, adaptado de MACHADO (2012).

Segundo o mecanismo da fotocatalise apresentado na Figura 3, o radical hidroxila é o principal oxidante no sistema fotocatalítico. A seguir, as reações de (1) a (10) exemplificam as reações de degradação fotocatalítica de compostos orgânicos diluídos em água. A reação 1

representa a excitação do catalisador pela energia de fótons maior do que o *bandgap*, gerando os pares elétrons/lacunas.



Uma vez na superfície do semicondutor, e na ausência de qualquer acceptor adequado (por e^-_{BC}) e do doador (por h^+_{BV}), ocorrerá uma recombinação em questão de nanosegundos evitando qualquer reação subsequente. Pode-se dizer que a molécula de água e de oxigênio que entra em contato com a superfície do semicondutor agem como doadores de elétrons, a partir da molécula de água absorvidas na banda de valência geram radicas hidroxilas ($\cdot\text{OH}$), o elétron da banda de condução reage com o O_2 do ar, gerando espécies reativas como ânions superóxidos $\text{O}_2^{\cdot-}$ (reações 2-4) (MACHADO *et al.*, 2012).



Segundo AI-EKABI *et al.* (1988), o desempenho do oxigênio nas reações mediadas por semicondutores tem um papel importante, fazendo com que o elétron da banda de condução seja aprisionado com o íon superóxido $\text{O}_2^{\cdot-}$, evitando assim o processo de recombinação do elétron- lacuna, pois consome o elétron (e^-_{BC}). Desta maneira, esse íon pode gerar uma série de reações em cadeia levando a formação e quebra do H_2O_2 , em que essa quebra resulta na geração de mais radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$) (reações 5-10).





2.2.2 Dióxido de titânio

O dióxido de titânio é um pó branco ultrafino e tem sido um fotocatalisador semiconductor amplamente estudado, principalmente para a degradação de compostos poluentes na água e ar, por apresentar alta fotoatividade, boa estabilidade química e térmica, baixo custo, baixa toxicidade, ativação por luz ultravioleta e possibilidade de imobilização sobre sólidos (BAKAR e RIBEIRO, 2016). FUJISHIMA e HONDA (1972) construíram uma célula eletroquímica com um ânodo de TiO_2 conectado a um eletrodo de platina, onde descobriram uma reação de oxidação com evolução de gás oxigênio e uma reação de redução com a evolução de gás hidrogênio. Já FRANK e BARD (1977) utilizaram pela primeira vez o fotocatalisador dióxido de titânio para remoção de poluentes ambientais. Assim, a invenção e descobertas levaram a pesquisa e exploração de materiais fotocatalíticos semicondutores baseados em TiO_2 .

O TiO_2 pode ser encontrado principalmente sob três formas polimorfas, anatásio (tetragonal, grupo espacial $I4_1/amd$, densidade $3,89 \text{ g.cm}^{-3}$), rutilo, (tetragonal, grupo espacial $P4_2/mmm$, densidade $4,25 \text{ g.cm}^{-3}$) e bruquita (ortorrômbica, grupo espacial $Pbca$, densidade $4,12 \text{ g.cm}^{-3}$). Destas formas estruturais apresentadas a fase anatásio tem usualmente os melhores desempenhos fotocatalíticos por ser mais estável na escala nanométrica, enquanto que a fase rutilo é a fase termodinamicamente mais estável em altas temperaturas ($> 1000 \text{ }^\circ\text{C}$), com tamanhos de cristalitos superiores. A energia de *bandgap* para o anatásio é de 3,2 eV, para o rutilo é 3,0 eV e para bruquita 3,2 eV. A unidade base da estrutura do TiO_2 é um octaedro, descrita como um átomo de titânio rodeado por seis átomos de oxigênio resultando na fórmula molecular de $(\text{TiO}_6)^{2-}$ (DIEBOLD, 2003; LANDMANN *et al.*, 2012). A Figura 4 mostra as estruturas cristalinas do TiO_2 .

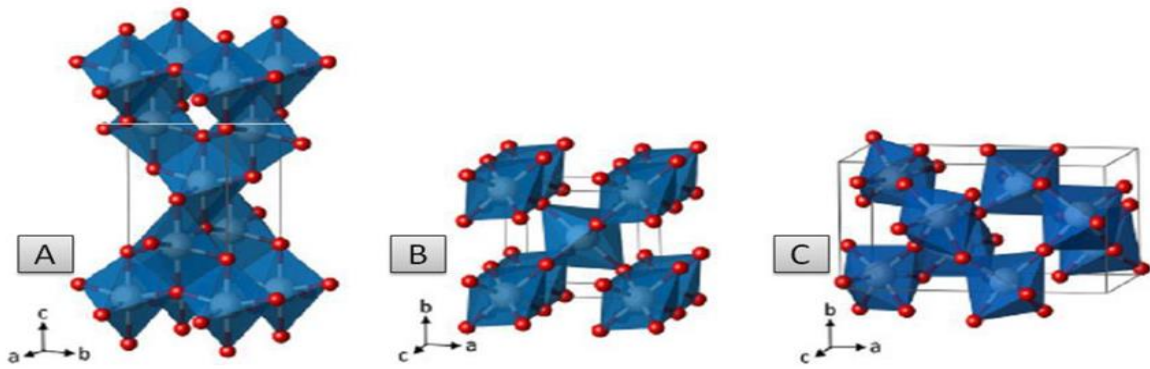


Figura 4: Estruturas cristalinas da (a) anatásio, (b) rutilo e (c) bruquita, adaptado de LANDMANN *et al.* (2012).

O dióxido de titânio vem atraindo muita atenção devido as suas características físicas ou químicas e a possibilidade de aplicações em diferentes áreas, como: revestimento anticorrosão, suporte catalítico e em membranas, células a combustível, células fotovoltaicas, fotocatalisadores, sensores de gás, óxido semiconductor, na produção de hidrogênio, área médica e biológica, dentre outras (PATROCINIO *et al.*, 2015; FRANÇA *et al.*, 2016; PASTORE *et al.*, 2016).

As propriedades físicas e químicas do TiO₂ dependem da fase cristalina, tamanho e forma das partículas, área superficial, grau de cristalinidade e também do seu método de preparação. Na obtenção de pó e filmes de TiO₂ com essas propriedades, os métodos de síntese em fase líquida são mais vantajosos, pois eles permitem um controle estequiométrico dos reagentes, a produção de materiais mais homogêneos e preparação de materiais compósitos (SEM *et al.*, 2005; TAN *et al.*, 2014). As rotas de sínteses mais utilizadas para o preparo do TiO₂ em fase líquida são: sol- gel (MUTUMA *et al.*, 2015), precipitação homogênea (GONDAL *et al.*, 2013), precursores poliméricos (SUGIMOTO e KOJIMA, 2008), método solvotermal (WU *et al.*, 2012) e método hidrotérmal (ZHOU *et al.*, 2011). A seguir, será dada ênfase ao método hidrotérmal por ser o método de síntese de interesse desse trabalho.

2.2.3 Síntese hidrotérmica do TiO₂

A síntese hidrotérmica vem se tornando uma ferramenta importante para o processamento de materiais, e no desenvolvimento de nanomateriais para uma ampla variedade de aplicações tecnológicas, como eletrônica, cerâmica, optoeletrônica, na catálise, e outras (BYRAPPA e ADSCHIRI, 2007). Essa técnica também oferece um método único para obtenção de

nanoestruturas compósitas, além da deposição de vários compostos sobre polímeros, metais e cerâmicas. O termo “hidrotermal” é de origem geológica, e foi usada pela primeira vez por um geólogo britânico Sir Roderick Murchison (1792- 1871), onde descreveu a ação da água em níveis elevados de temperatura e pressão sobre a crosta terrestre, levando à formação de várias rochas e minerais. A técnica hidrotermal pode ser encontrada em vários ramos da ciência e da tecnologia, e com isso surgiram várias técnicas relacionadas à mesma, como por exemplo: tratamento hidrotérmico, decomposição hidrotérmica, reação eletroquímica hidrotérmica, síntese hidrotérmica, síntese hidrotérmica assistida por irradiação micro-ondas, dentre outras (BYRAPPA e YOSHIMURA, 2001).

O processo de síntese hidrotérmica consiste em um tratamento térmico de um sistema heterogêneo em meio aquoso ou não aquoso, em ambiente fechado, conduzido em uma autoclave de aço com ou sem revestimento interno anticorrosivo, sob controle da temperatura e/ou da pressão (BYRAPPA e YOSHIMURA, 2001). Nesse processo a solução é aquecida indiretamente e a energia é transferida ao material por transmissão de calor, existindo um gradiente de temperatura (CHEN e MAO, 2007). A síntese de materiais inorgânicos e nanocristalinos também tem sido realizada através do processo hidrotérmico, por ser um processo que facilita o controle de tamanho de grão, a morfologia das partículas, a microestrutura, composição de fases e as propriedades químicas da superfície por meio de ajuste de parâmetros experimentais, tais como temperatura, pressão, tempo de duração do processo, concentração do precursor e o valor do pH da solução (SU *et al.*, 2006). Segundo BYRAPPA e YOSHIMURA (2001), uma autoclave hidrotermal ideal deve ter as seguintes características: (a) ser inerte em ácidos, bases e agentes oxidantes; (b) ser fácil de montar e desmontar; (c) ter comprimento suficiente para obter um gradiente de temperatura desejado; (d) ser à prova de vazamentos na temperatura e pressão desejadas; (e) suportar alta pressão e temperatura por um longo período de tempo.

Para a síntese de materiais são necessários um vaso de reação em teflon (ou *liner*) para conter os precursores e os reagentes da síntese, uma autoclave de aço para conter o vaso de teflon e mantê-lo fechado durante toda a reação sob pressão, e uma estufa (ou mufla) para aquecimento. O vaso de reação e a autoclave de aço estão representados na Figura 5.

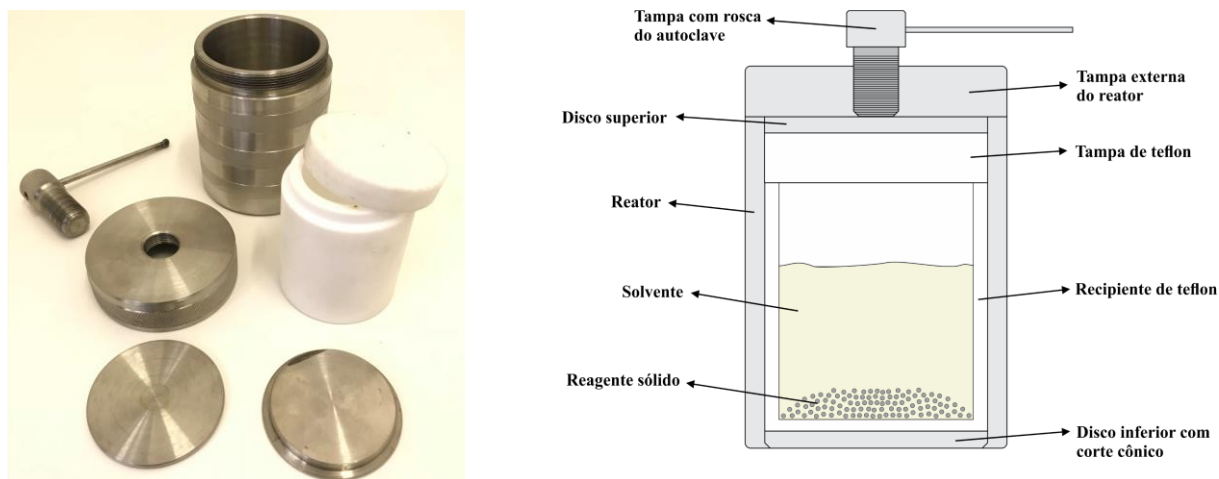


Figura 5: Diagrama esquemático de um conjunto para síntese hidrotérmica: autoclave de aço inox e copo reacional de Teflon.

O tratamento hidrotérmico exhibe várias vantagens quando comparado com outras técnicas de síntese, tais como baixo custo, aumento da velocidade de reação com um pequeno aumento de temperatura na síntese, pode ser formado novo produto metaestável, a síntese ocorre em um ambiente fechado diminuindo assim a poluição e os reagentes podem ser reaproveitados (WANG *et al.*, 2014).

O processo hidrotérmico na síntese de semicondutores pode promover uma melhoria na eficiência dos processos de fotocatalise heterogênea, devido obter materiais mais cristalinos. Para a síntese do TiO_2 com precursor do tipo alcóxido, como é o caso do isopropóxido, o método de síntese hidrotérmica faz com que materiais gerados apresentem propriedades específicas, como a composição uniforme e estrutura controlada (BYRAPPA e ADSCHIRI, 2007). A seguir será mostrado as reações químicas que acontecem no processo de síntese utilizando um precursor do tipo alcóxido.

As reações químicas envolvidas nesse processo podem ser descritas pela hidrólise e subsequente condensação das espécies hidratadas, podendo assim formar as partículas coloidais ou cadeias poliméricas lineares (HIRATSUKA *et al.*, 1995). Seguem abaixo as reações químicas envolvidas no processo de síntese.

1. Reação de hidrólise do precursor

A reação de hidrólise é iniciada com a substituição dos grupos alcóxi (-OR), por grupos hidróxi (-OH), formando precursores de hidratos de titânio e álcool, mostrado na Figura 6. A

velocidade da reação de hidrólise depende de alguns fatores, como o tamanho do grupo alcóxido, eletronegatividade e fator estérico (HIRATSUKA *et al.*, 1995; CAMARGO, 2005).

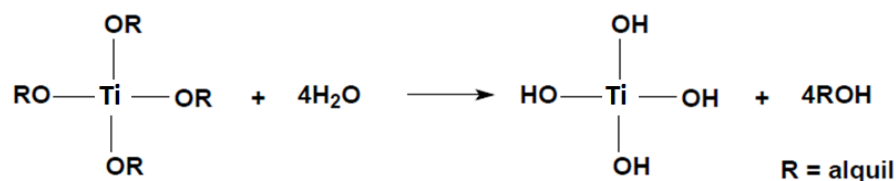


Figura 6: Reação de Hidrólise do Alcóxi-Precursor do Dióxido de Titânio. Adaptado de (CAMARGO, 2005).

2. Reação de condensação

Como informado acima, as reações de condensação começam antes das reações de hidrólise se completarem e formam ligações Ti-O-Ti, liberando moléculas pequenas de água e/ ou álcool, como mostra a Figura 7.

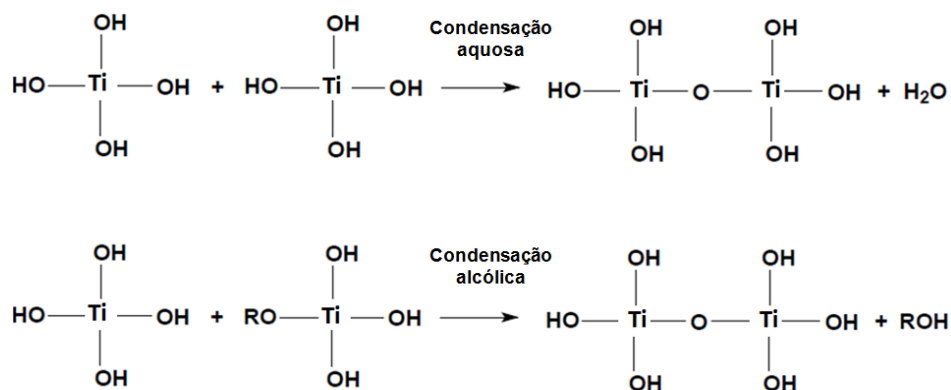


Figura 7: Reações de Condensação do Alcóxi-Precursor do Dióxido de Titânio. Adaptado de (CAMARGO, 2005).

Nesta etapa, por ocorrer simultaneamente com a reação de hidrólise, dá origem a várias coordenações do átomo de titânio. Com isso, resulta em uma distribuição difusa na estrutura da cadeia, pois uma grande quantidade de terminais (-OR) permanecem ligados aos átomos de titânio (HIRATSUKA *et al.*, 1995). A reação de hidrólise e a reação de condensação formam núcleos de partículas primárias (sol) que irão se desenvolver em agregados de partículas (gel).

3. Reações de Policondensação

Nessa etapa ocorre a formação de múltiplas ligações Ti-O-Ti com condensação cruzada, como apresenta a Figura 8. Formam-se estruturas tridimensionais sólidas, com propriedades determinadas pelo tamanho da partícula e extensão das ligações cruzadas das partículas, durante o processo de gelatinização. As condições desse processo influenciam a estrutura, o volume e o tamanho do poro do gel.

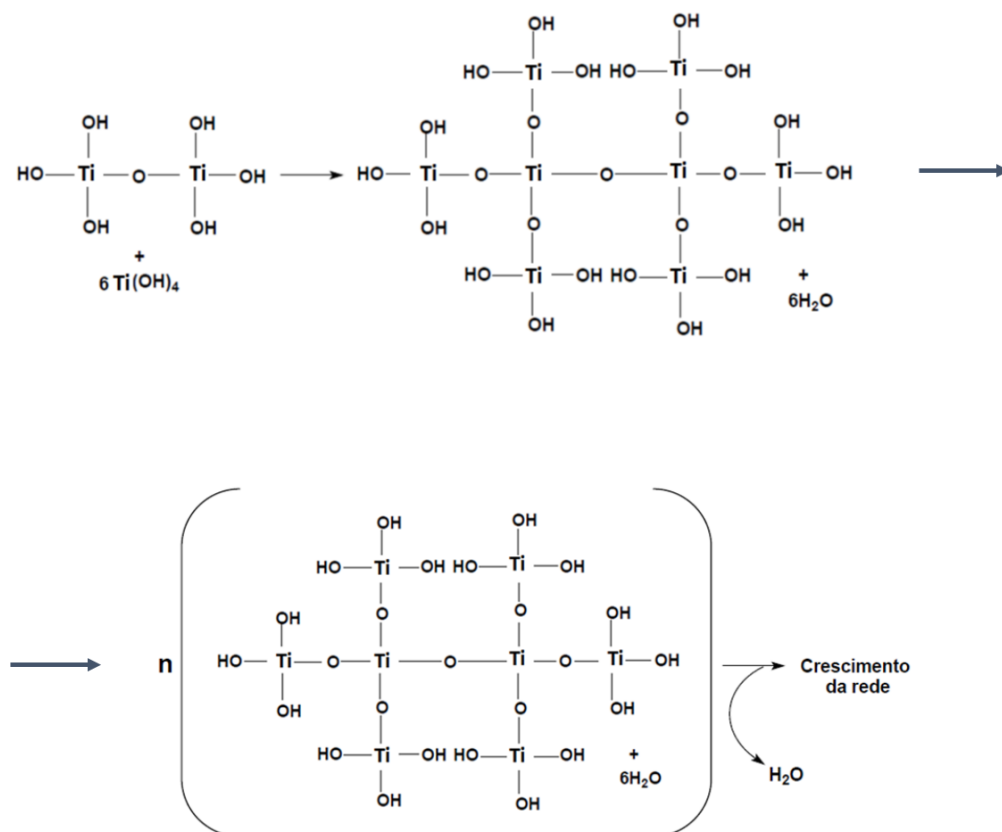


Figura 8: Reação de policondensação do alcóxi – Precursor do Dióxido de Titânio, adaptado de CAMARGO (2005).

Essas etapas podem ser catalisadas por bases e ácidos, onde no meio ácido obtém-se preferencialmente géis poliméricos, e em meio básico obtém-se géis particulados (coloidais). O processo de hidrólise-policondensação é de extrema importância em qualquer tipo de síntese para a obtenção da morfologia do material, pois se trata de um processo irreversível (HIRATSUKA *et al.*, 1995; CAMARGO, 2005).

Diante disso, devido às vantagens apresentadas na síntese e os tipos de reações que acontecem no meio levando a uma boa formação do material, pesquisadores vêm se dedicando a estudos de sínteses de materiais inorgânicos sob condições hidrotermais. SANDEEP *et al.* (2018) fizeram uma comparação do TiO₂ comercial com o TiO₂ sintetizado por método hidrotérmico convencional para degradação do ácido 2,4-diclorofenoxiacético. Na síntese foi utilizado o precursor isopropóxido de titânio, água destilada como solvente, e o ácido acético como catalisador. O procedimento de síntese foi realizado na temperatura de 60 °C por 18 h. Foi obtido TiO₂ com boa cristalinidade, tamanho de partícula 21 nm e band gap de (3,16 eV). Foi observado pelos autores que o catalisador obtido pelo método hidrotérmico apresentou degradação de 96% sob luz UV e 83% sob luz solar do ácido 2,4- diclorofenoxiacético, isso se deu devido a formação da anatase pura.

CANO-CASANOVA *et al.* (2018) estudaram a síntese do TiO₂ utilizando o processo hidrotérmico convencional, a partir do isopropóxido de titânio como precursor, etanol como solvente e o ácido clorídrico (HCl) como catalisador. Os experimentos foram feitos com diferentes concentrações de HCl de 0,5 a 12M, com temperatura de tratamento de 180 °C por 18h. Foi observado que para todas as amostras obtidas apresentaram boa área superficial de 100 a 135 m².g⁻¹, tamanho de cristal anatase de 8- 11 nm e alta cristalinidade. A Tabela 4, apresenta alguns estudos de síntese do TiO₂ pelo método hidrotérmico encontrados na literatura.

Tabela 4: Metodologias de sínteses pelo método hidrotérmico retiradas da literatura.

Parâmetros de síntese	Fase Cristalina	Catalisadores	Precursor do TiO ₂	Referência
HC 60 °C / 18 h	Anatase	Ácido acético (CH ₃ COOH)	Isopropóxido de titânio Ti(OC ₃ H ₇) ₄	SANDEEP <i>et al.</i> , (2018)
HC 180 °C / 12 h	Anatase	Ácido clorídrico (HCl)	Isopropóxido de titânio Ti(OC ₃ H ₇) ₄	CANO-CASANOVA, <i>et al.</i> , (2018)
HC 180 °C / 8 h	Anatase	Não utilizou	Isopropóxido de titânio Ti(OC ₃ H ₇) ₄	KUMAR <i>et al.</i> , (2015)
HC 125 °C / 24 h	Anatase	Não utilizou	Tetracloroeto de Titânio (TiCl ₄)	TAN <i>et al.</i> , (2014)

HC 130 °C / 18 h	Anatase	Hidróxido de tetraetilamônio	Isopropóxido de titânio Ti(OC ₃ H ₇) ₄	SOUVEREYNS <i>et al.</i> , (2013)
------------------	---------	------------------------------	---	-----------------------------------

Observa-se a partir dos trabalhos apresentados acima que é preciso um longo tempo reacional de 24 h a 48 h e uma alta temperatura para formação do dióxido de titânio. Com isso, diferentes métodos para preparação de materiais orgânicos e inorgânicos que permitam reduzir os tempos reacionais e temperatura, e aumentar o rendimento das reações vêm sendo utilizados, dentre eles destaca-se a irradiação micro-ondas.

2.2.4 Síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas

O processo de síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas vem se tornando um campo de pesquisa interessante para a preparação de materiais orgânicos e inorgânicos, em especial na síntese de nanopartículas e para o tratamento térmico de muitos materiais em escala laboratorial e industrial. O uso da energia das micro-ondas para o processamento de materiais vem oferecendo vantagens quanto a redução do tempo de processamento e economia de energia em relação ao método hidrotérmico convencional (PERIYAT *et al.*, 2010).

No sistema hidrotérmico irradiado por micro-ondas, ocorre a transferência de energia diretamente para dentro do material sob aquecimento, onde é convertida em calor através da interação dos átomos e moléculas com o campo eletromagnético. O aquecimento por micro-ondas é chamado de aquecimento dielétrico, que faz com que ocorra um aquecimento volumétrico do material e um rápido aumento de temperatura. Quando se impõe um campo elétrico em materiais constituídos de moléculas polarizáveis, os dipolos se alinham na direção do campo elétrico e se deslocam de forma aleatória quando o campo se anula. A alternância desta orientação promove o movimento rotacional dos dipolos, onde o atrito entre as cargas em movimento e as moléculas vizinhas, que se opõem ao movimento, resulta na liberação de energia na forma de calor e conseqüentemente o aumento da temperatura do sistema (FORTUNY *et al.*, 2008).

Com isso apresenta-se seletividade de aquecimento a certos tipos de materiais. No caso de misturas pode haver formação de pontos quentes no interior de uma amostra relacionados à seletividade de absorção das micro-ondas por certos componentes, fazendo com que certos pontos da amostra tenham temperatura superior à temperatura média da amostra (FORTUNY *et al.*, 2008). Com as micro-ondas é possível um aquecimento volumétrico do material, altas

taxas de aquecimento, ocorrendo uma nucleação homogênea e um crescimento uniforme de partículas (PENG e HWANG, 2015). A Figura 9 mostra como acontece a irradiação por micro-ondas em um reator hidrotérmico.

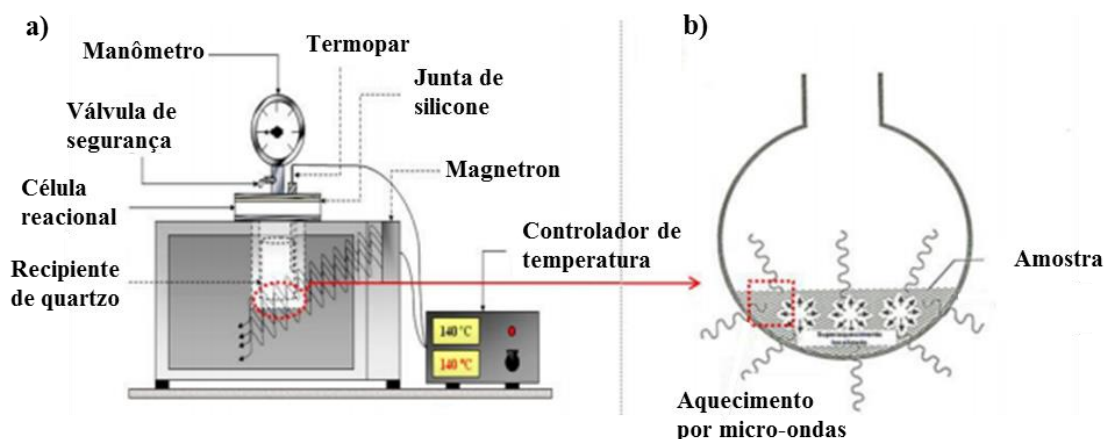


Figura 9: (a) Síntese hidrotérmica por irradiação micro-ondas (b) Meio reacional aquecido por micro-ondas.

Dentre as vantagens do aquecimento micro-ondas frente ao método hidrotérmico convencional, pode-se descrever: alta taxa de aquecimento; contato indireto entre a fonte de aquecimento e os reagentes e/ou solventes; redução do tempo de processamento e economia de energia; aquecimento uniforme, rápido e volumétrico; melhor seletividade devido à redução de reações secundárias; aquecimento seletivo, caso a mistura reacional contenha compostos com diferentes propriedades absorptivas com relação a irradiação micro-ondas; e esse método pode reduzir significativamente o tempo de reação, assim como temperatura elevada, levando à cristalização no processo de preparação de nanopós (BILECKA e NIEDERBERGER, 2010; HU *et al.*, 2010).

Vários pesquisadores vêm se dedicando a estudos de sínteses de materiais inorgânicos sob as micro-ondas. No trabalho de WANG *et al.* (2007) prepararam TiO_2 ativos, mesoporosos e cristalinos (fase anatásio) pelo processo hidrotérmico assistido por micro-ondas em temperatura de 150-180 °C com tempo de 1 h. Utilizou-se o tetraisopropóxido de titânio (TTIP) como precursor de titânio, o etanol como solvente e um tensoativo orgânico, o tetradecilamina. O tamanho das partículas do TiO_2 aumentou com o tempo de exposição à irradiação micro-ondas entre 100 - 300 nm, e apresentaram uma alta área superficial de 243 a 622 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Os

materiais apresentaram um bom rendimento e uma boa atividade fotocatalítica na reação de degradação do corante azul de metileno.

HUANG, YANG e DOONG (2011) sintetizaram o dióxido de titânio usando o precursor citrato de titânio, o etanol como solvente e ácido cítrico como catalisador. O procedimento da síntese foi realizado nas temperaturas de 150 e 180 °C no intervalo de 30 a 120 min. Foi obtido TiO₂ mesoporoso em fase anatásio, com cristalinidade homogênea e tamanho de cristalito de 5,0 e 8,6 nm, nas condições experimentais de 150 °C em 30 min e 180 °C em 120 min, respectivamente. Foi observado pelos autores que o método de síntese utilizado é fácil e rápido, e que a temperatura influencia na área superficial e textura dos poros. A área superficial foi de 323 m².g⁻¹ a 150 °C (120 min) e 217 m².g⁻¹ a 180°C (120 min).

CHO *et al.* (2015) estudaram a síntese de titanato nanoestruturado utilizando o processo hidrotérmico por micro-ondas, a partir do TiO₂ comercial P25 (Degussa), água destilada como solvente e o hidróxido de sódio. Os experimentos foram feitos com diferentes concentrações de NaOH de 4, 6, 8 e 10 M, a diferentes temperaturas de tratamento 100, 120, 140, 150 °C, e em diferentes tempos de 1, 2, 3 e 4 h. Foi observado que para maior concentração de NaOH e maiores temperatura e tempo obtêm-se nanotubos de TiO₂. Os autores também observaram que o método de síntese hidrotérmica por micro-ondas em relação ao hidrotérmico convencional, tem uma melhor eficiência e potencialidade para formar diferentes estruturas de TiO₂. A Tabela 5 apresenta alguns estudos de síntese do TiO₂ pelo método hidrotérmico assistido por irradiação micro-ondas encontrados na literatura.

Tabela 5: Metodologias de sínteses pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas.

Parâmetros de síntese	Fase Cristalina	Catalisadores	Precursor do TiO ₂	Referência
MO 120 °C / 1 h	Anatase	Ácido clorídrico (HCl)	Isopropóxido de titânio Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄	MEIRE <i>et al.</i> , (2016)
MO 240 °C / 20 s	Anatase	Ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄)	Isopropóxido de titânio Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄	CABELLO <i>et al.</i> , (2017)
MO 100 °C / 2 h	Anatase	Ácido nítrico (HNO ₃)	Oxisulfato de titânio (TiOSO ₄)	JAIMY <i>et al.</i> , (2015)

Os pesquisadores também têm desenvolvido fotocatalisadores imobilizados *in situ* em diferentes suportes através dos métodos citados acima. Diante disso, neste trabalho foi feita a síntese e imobilização do TiO₂ utilizando os dois métodos (autoclave e por irradiação micro-ondas).

2.3 Imobilização de Fotocatalisadores em Suportes

No processo de fotocatalise heterogênea em meio aquoso, o dióxido de titânio pode ser utilizado na forma de suspensão ou imobilizado em algum suporte. Na literatura, a maior parte dos estudos utilizam o fotocatalisador em suspensão, pois apresenta como vantagem a maior área de contato disponível para a reação e a maior eficiência nos processos de transferência de massa. Porém, as partículas nanométricas do fotocatalisador (TiO₂, 20-30 nm), limitam a sua aplicação prática. Além de ser difícil recuperá-las da solução e reutilizá-las, a opacidade do sistema pode impedir que a radiação chegue para todas as partículas do fotocatalisador. Desta forma, para ter um maior aproveitamento da radiação e evitar a remoção do fotocatalisador do meio reacional pelas técnicas de filtração ou centrifugação, uma das alternativas é imobilizá-lo em suportes estáveis, o que facilita seu manuseio, possibilita sua reutilização e implementação em processos com fluxo contínuo (SHAN *et al.*, 2010).

Os métodos de imobilização do fotocatalisador em um suporte envolvem três etapas: o contato do suporte com a solução de imobilização por um determinado tempo, a secagem do suporte para retirada dos solventes e a ativação do catalisador através de calcinação (PEREGO e VILLA, 1997). Existem diversas técnicas para imobilização do fotocatalisador sobre o suporte, como por exemplo, sol-gel, eletrodeposição, deposição química a vapor, solvotérmico, hidrotérmico convencional e hidrotérmico assistida por micro-ondas (KUO *et al.*, 2007; SHAN *et al.*, 2010; ADJIMI *et al.*, 2014; KHATAEE *et al.*, 2012).

Além do tipo da técnica de imobilização, a escolha do suporte adequado para imobilização de fotocatalisadores é muito importante para a fotocatalise heterogênea, devendo ser considerados a estrutura do material, a dimensão e as propriedades ópticas como fatores que devem ser analisados quando se quer atingir uma alta eficiência na atividade fotocatalítica. O suporte ideal deve ser um substrato poroso, propiciar uma boa adesão com o fotocatalisador, ter uma alta área superficial, ter afinidade de adsorção para os poluentes, ter transparência à radiação UV, ter resistência mecânica e química, baixo custo, ter fácil manuseio e apresentar

peso leve e a atividade fotocatalítica não deve ser afetada pelo método de fixação escolhido (BORGES *et al.*, 2016).

Desta forma, diversos materiais têm sido utilizados para a imobilização de partículas como o carvão ativado, aço inoxidável, vidro (comum, pyrex, quartzo, fibra, placas, areia), monolitos cerâmicos, membranas (microporosas e de celulose), zeólitas, argila, polímeros, sílica gel, dentre outros (CHIOU *et al.*, 2006). Estudos recentes têm investigado a imobilização do TiO₂ em sílica gel ou mesoporosa, devido à sua estrutura porosa, alta área superficial, além de melhorar a adsorção e o desempenho fotocatalítico do TiO₂ (AL-ASBAHI *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2018).

2.4 Compósitos TiO₂/SiO₂

Os compósitos TiO₂/SiO₂ vêm atraindo muita atenção devido à sua alta área superficial (superior à do TiO₂), forte acidez superficial e boa estrutura porosa. A SiO₂ tem-se destacado por ser um material estável e não tóxico, e vem melhorando tanto a atividade fotocatalítica do TiO₂, por conta do aumento da superfície disponível do fotocatalisador, permitindo um aumento da adsorção de moléculas poluentes, o que facilita a transferência das moléculas orgânicas para os sítios ativos (PAL *et al.*, 2016; CHEN *et al.*, 2004).

Além da sílica gel, as sílicas mesoporosas ordenadas, como a SBA-15 e a MCM-41, também têm sido usadas como suporte para o TiO₂. A sílica mesoporosa possui arranjos de mesoporos altamente ordenados e elevadas áreas superficiais. Sendo assim, o compósito TiO₂/SiO₂ vem sendo considerado como um bom estudo para a fotocatalise heterogênea (LÓPEZ-MUNÓZ *et al.*, 2005). O dióxido de titânio imobilizado em sílica é sintetizado por vários métodos como citado anteriormente, porém, em algumas sínteses, a transformação da fase amorfa do TiO₂ em anatásio após a calcinação, resulta em partículas aglomeradas, grão cristalino maior, menor área superficial do suporte e, portanto, menor atividade fotocatalítica do TiO₂. Com isso, para evitar esses defeitos o método hidrotérmico está sendo aplicado para preparar nanopartículas de dióxido de titânio imobilizadas em sílica (LI *et al.*, 2005; WANG *et al.*, 2013). Na Figura 10 pode-se representar a síntese de TiO₂ usando o isopropóxido de titânio como precursor, incorporando a sílica como suporte.

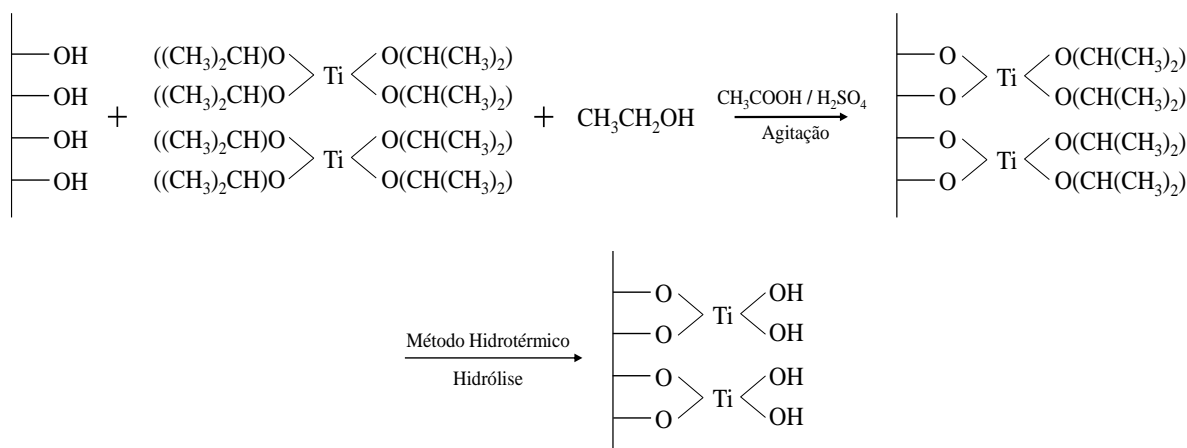


Figura 10: Representação da reação entre o substrato poroso SiO₂ e o isopropóxido de titânio, adaptado de SILVA, 2007.

LI e colaboradores (2005) realizaram um estudo comparativo de síntese sol-gel e sol-gel-hidrotérmica de nanopartículas de TiO₂ em sílica, para degradação do azul de metileno. Os precursores utilizados foram o n-butóxido de titânio para obter o TiO₂ e o tetraetoxissilano (TEOS) para obter a sílica. Para o procedimento de síntese foi adicionado TEOS a 55 mL de solução de HNO₃ a 50 °C com agitação magnética e formou-se um sol. Em seguida foi adicionado 17 mL de n-butóxido de titânio sob agitação magnética durante 30 min. O produto foi agitado durante 1 h para formar um gel. Na rota sol-gel, o gel foi transferido para um forno e tratado a 50 °C durante 24 h, depois foi seco a 120 °C e para finalizar foram calcinados a 400 °C por 2 h. Na rota sol-gel hidrotermal após o envelhecimento por meio hora do gel formado a 20 °C, o gel foi colocado em uma autoclave forrada de teflon a 140 °C por 10 h, e depois o produto foi seco a 120 °C. Após as sínteses, o material obtido foi caracterizado e mostrou-se que a rota sol-gel hidrotermal conduziu a nanopartículas de TiO₂/SiO₂ com uma grande área superficial e que a fase anatásio mostrou uma boa estabilidade com mais ligações Ti-O-Si. E por fim as nanopartículas pelo processo sol-gel hidrotermal apresentou maior atividade na descoloração fotocatalítica do azul de metileno.

GAIDAU *et al.*, (2016) estudaram as nanopartículas de TiO₂/SiO₂ sintetizadas pelo método hidrotérmico para aplicação na degradação do azul de metileno e para ser utilizada no revestimento de couro como alternativa aos halogênios retardadores de chama e solventes de limpeza a seco. Na síntese, a solução de tetracloreto de titânio e silicato de sódio foi agitada sob refrigeração contínua e controlada com peróxido de hidrogênio, em seguida foi utilizado amônia como agente mineralizante para obter uma suspensão alcalina, essa suspensão foi

transferida para uma autoclave a 200 °C. Após a síntese a superfície de couro foi tratada com o composto $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, onde mostrou ter boas propriedades fotocatalíticas para o corante azul de metileno sob UV e exposição a luz visível. A síntese hidrotérmica para nanopartículas imobilizadas com sílica provou vantagens em melhorar as propriedades fotocatalíticas e resistência térmica, com perspectiva de aplicações multifuncionais.

2.6 Estado da Arte

Após a revisão da literatura não foram encontrados trabalhos de síntese hidrotérmica do TiO_2 imobilizado em tecido de sílica, para degradação do diazinon, utilizando radiação UV. O único trabalho encontrado foi a dissertação de LIMA, I. S. (2015) quem utilizou o tecido de sílica imobilizado com lipase pelos métodos adsorção física (ADS) e ligação covalente (LC) para aplicação em biodiesel e este trabalho mostrou a eficiência da utilização do tecido como um suporte para imobilização de lipase pelo método de adsorção física e apresentou ótima resistência à temperatura, exibindo uma melhor estabilidade térmica em comparação a enzima livre. Alguns trabalhos desenvolveram fotocatalisadores a base de TiO_2 imobilizado em sílica xerogel ou sílica mesoporosa (SBA-15), para fotodegradação de compostos orgânicos, utilizando radiação UV. No entanto não foram aplicados para fotodegradação do diazinon. Além disso, poucos autores estudaram o TiO_2 imobilizado em suportes para fotodegradação do diazinon. Sendo assim, com o intuito de preencher essa lacuna, busca-se desenvolver um composto TiO_2 /Tecido de sílica pelo método hidrotérmico autoclave e por irradiação micro-ondas capaz de realizar a degradação fotocatalítica do Diazinon na presença da radiação UV.

Capítulo 3

3. SÍNTESE E IMOBILIZAÇÃO DO TiO₂ PURO, TiO₂/SiO₂ E TiO₂/TECIDO DE SÍLICA

Este capítulo apresenta a síntese do TiO₂ puro, TiO₂/SiO₂ e TiO₂/Tecido de sílica e as técnicas para a caracterização dos materiais puros e imobilizados. Em seguida, é apresentada a discussão dos resultados da etapa de síntese, imobilização e caracterizações. As caracterizações realizadas nos materiais foram: difração de raios X (DRX) realizado no Laboratório de Preparação de Materiais e Magnetismo e no grupo de pesquisa em materiais (GPMAT/UFS). A análise de espectroscopia de reflectância difusa (DRS) foi realizado no Laboratório de Síntese de Materiais e Cromatografia (LSINCROM/ITP/UNIT). As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ foram realizadas no laboratório de Catálise e Materiais (LCEM/ITP/UNIT). A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizada no Laboratório de Pesquisa em Alimentos (LPA/ITP/UNIT). A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada nos Laboratórios Multiusuários do Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais (LMDCEM/UFS). A microscopia óptica foi realizado no Laboratório de Prevenção e Controle de Incrustação (LPCI/NUESC). Por fim, está apresentada uma breve conclusão parcial.

3.1 Síntese hidrotérmica em autoclave (método convencional)

3.1.1 Síntese do TiO₂

O método de síntese utilizado neste trabalho foi adaptado do artigo de HUANG *et al.* (2011). O TiO₂ em pó foi preparado pelo método hidrotérmico, utilizando o isopropóxido de titânio (IV) (Sigma-Aldrich 97%) como precursor, o etanol (Sigma-Aldrich 99,5%) como solvente, o ácido acético glacial (Vetec) e o ácido sulfúrico (Vetec 95- 99%) como catalisadores para acelerar a reação. Foi feita a diluição de 16 mL de isopropóxido de titânio em 49 mL de etanol sob agitação constante por 5 min a temperatura ambiente. Em seguida foi adicionado gota a gota 33 mL de ácido acético, seguida pela adição de 2 mL de ácido sulfúrico sob agitação constante por 20 min. Posteriormente, a solução obtida com aspecto transparente foi sonicada em banho ultrassônico (Ultronique, modelo Q5.9/40^a) a 60 °C durante 1 h, resultando na formação de uma suspensão coloidal leitosa, a qual foi transferida para um frasco de teflon, que

foi colocado em uma autoclave de aço inoxidável. Então iniciou-se o tratamento hidrotérmico convencional na estufa previamente aquecida. As sínteses foram realizadas nas temperaturas de 120 e 140 °C durante 24 h. As condições de síntese foram escolhidas através de resultados encontrados na literatura mostrando que tais condições se obtinha a formação do TiO₂ na fase anatásio, podendo suprimir a etapa de calcinação para obtenção do TiO₂ cristalino (SOVEREYNS *et al.*, 2013; JAIMY *et al.*, 2015; TAN *et al.*, 2014; MEIRE *et al.*, 2016). Após completar o tempo de reação, retirou-se o reator da estufa e aguardou-se o resfriamento até a temperatura ambiente. O precipitado formado foi centrifugado e lavado com etanol por três vezes para diminuir a acidez da solução. Então, o precipitado foi seco durante 18 h a 40 °C em estufa. A Figura 11 ilustra o fluxograma experimental utilizado na etapa de síntese hidrotérmica convencional. Para a identificação das amostras criou-se a seguinte nomenclatura: TiO₂-120- HC e TiO₂-140-HC.

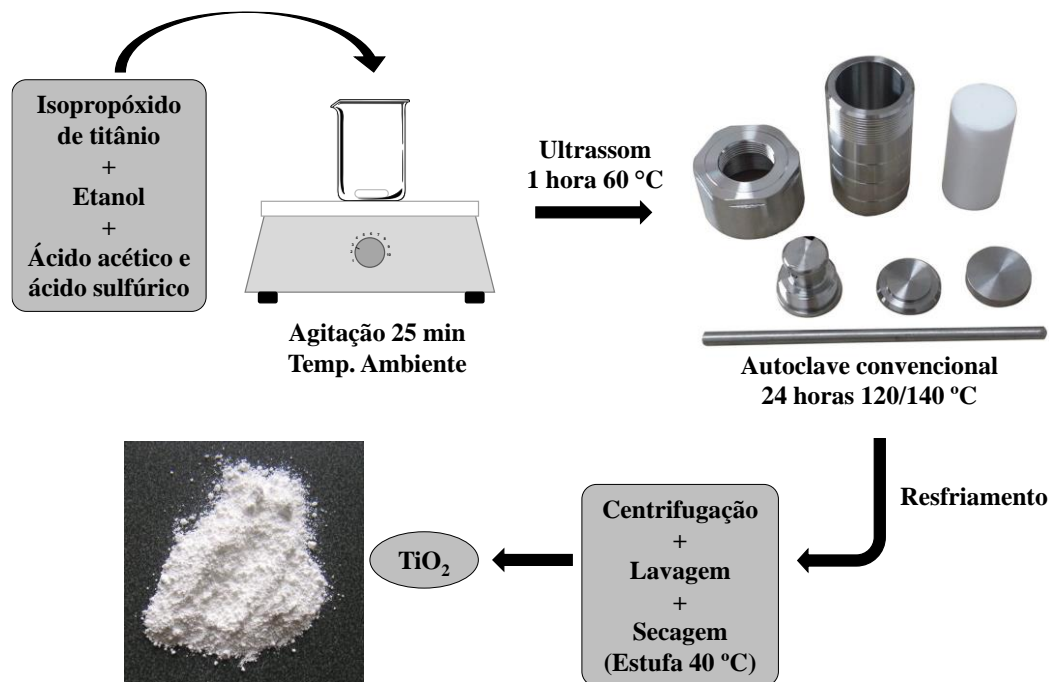


Figura 11: Representação do processo da síntese de TiO₂ pelo método de síntese hidrotérmica em autoclave de aço com *liner* de Teflon.

3.1.2 Síntese do TiO₂ em sílica gel

O cálculo da quantidade de isopropóxido de titânio necessária para obter 16% de massa de TiO₂, foi feito considerando uma densidade de hidroxila da SiO₂ de 0,004 OH/nm² e ligação bidentada do TiO₂ com a sílica, para saber qual a quantidade necessária utilizada numa ligação

química TiO₂/SiO₂. O procedimento experimental empregado para obter o pó de TiO₂ em sílica gel foi semelhante ao item anterior, porém com o diferencial da adição de apenas 5 mL de isopropóxido de titânio. Após a adição dos ácidos gota a gota, esperou-se 10 min e acrescentou-se 5 g de sílica gel (Macherey- nagel), deixando-se sob agitação por mais 10 min e em seguida levando ao banho de ultrassom a 60 °C durante 1 h. A suspensão resultante foi transferida para um frasco de teflon e foi colocada em uma autoclave de aço inoxidável. O tratamento hidrotérmico foi conduzido na estufa previamente aquecida a 120 e 140 °C durante 24 h. O precipitado formado foi centrifugado e lavado com etanol por três vezes e logo após filtrado a vácuo utilizando 300 ml de água ultrapura e seco durante 18 h a 40 °C em estufa. A filtração a vácuo é feita para que o TiO₂ que não ficou ligado na superfície da sílica seja removido. Para a identificação das amostras criou-se a seguinte nomenclatura: TiO₂/SiO₂-120-HC e TiO₂/SiO₂-140-HC.

3.1.3 Síntese do TiO₂ em tecido de sílica

O tecido de sílica foi obtido da empresa Seecil Carbon Technologies (Brasil), e apresenta as seguintes características: teor de sílica de 96 %; largura de 86,4 cm e espessura de 0,0762 cm, ponto de fusão de 1722,22 °C. O tecido de sílica foi pré-tratado por imersão numa solução contendo água destilada e detergente durante 30 min em banho de ultrassom para retirar impurezas, sendo em seguida exaustivamente lavado com água destilada. Posteriormente, o tecido foi imerso em água destilada por 10 min no ultrassom e posto a secar em temperatura ambiente.

Esta etapa de imobilização do TiO₂ no tecido de sílica foi feita após todas as caracterizações dos materiais TiO₂ puro e TiO₂/SiO₂, para assim, após a análise de cada caracterização, determinar em que temperatura deveria ser realizada a síntese do compósito TiO₂/Tecido de sílica. O procedimento experimental empregado para obter o TiO₂ imobilizado em tecido de sílica foi semelhante ao item 3.1.1, porém com o diferencial da adição de apenas 5 ml de isopropóxido de titânio, 60 ml de etanol, 33 ml de ácido acético e 2 ml de ácido sulfúrico. Foram utilizados três tecidos de sílica na dimensão de 6 × 2,5 cm, com aproximadamente 1,24 g cada. Após a adição de todos os reagentes utilizados, esperou-se 10 min e foi colocado o tecido de sílica deixando-o sob agitação por 2 h em temperatura ambiente, em seguida levado ao banho de ultrassom por 1 h e pôr fim a solução foi colocada em autoclave de aço inoxidável e levado a estufa por 24 h a 140 °C. Após completar o tempo de reação, o

reator foi retirado e aguardou-se o resfriamento até a temperatura ambiente. Em seguida, o compósito TiO₂/Tecido de sílica foi lavado por três vezes com etanol e levado à estufa para a evaporação do solvente, permanecendo por 1 h a 40 °C. Para a identificação da amostra criou-se a seguinte nomenclatura: TiO₂/TecSil-140-HC.

3.2 Síntese hidrotérmica assistida por irradiação micro-ondas

Para a realização dos experimentos de síntese hidrotérmica assistida por irradiação micro-ondas (MO) foi empregado um reator micro-ondas da marca CEM, modelo Discovery Synthesis, com controle de temperatura e de potência. O reator utilizado é do tipo monomodo, onde a irradiação micro-ondas é direcionada diretamente sobre o reator contendo a amostra. Este equipamento tem uma potência máxima de 300 W e um recipiente de quartzo, com volume de 35 mL.

3.2.1 Síntese do TiO₂

Na síntese do TiO₂ assistida por irradiação micro-ondas foi feita a diluição de 3 mL de isopropóxido de titânio em 10 mL de etanol sob agitação constante por 5 min a temperatura ambiente. Em seguida foi adicionado gota a gota 6,5 mL de ácido acético, seguida pela adição de 0,3 mL de ácido sulfúrico sob agitação constante por 20 min. Posteriormente, a solução obtida com aspecto transparente foi sonicada em banho ultrassônico (Ultronique, modelo Q5.9/40^a) a 60 °C durante 1 h para solubilizar melhor o sistema, resultando na formação de uma solução coloidal leitosa, a qual foi transferida a solução para o reator micro-ondas e assim iniciando o tratamento hidrotérmico por irradiação micro-ondas. A solução foi aquecida em temperaturas de 120 e 140 °C durante 2 h. Após completar o tempo de reação, retirou-se o reator e o precipitado formado foi centrifugado e lavado com etanol por três vezes para diminuir a acidez da solução. O precipitado foi seco durante 18 h a temperatura de 40 °C em estufa. A Figura 12 ilustra o aparato experimental utilizado na etapa de síntese hidrotérmica assistida por irradiação micro-ondas. Para a identificação das amostras criou-se a seguinte nomenclatura: TiO₂-120-MO e TiO₂-140-MO.

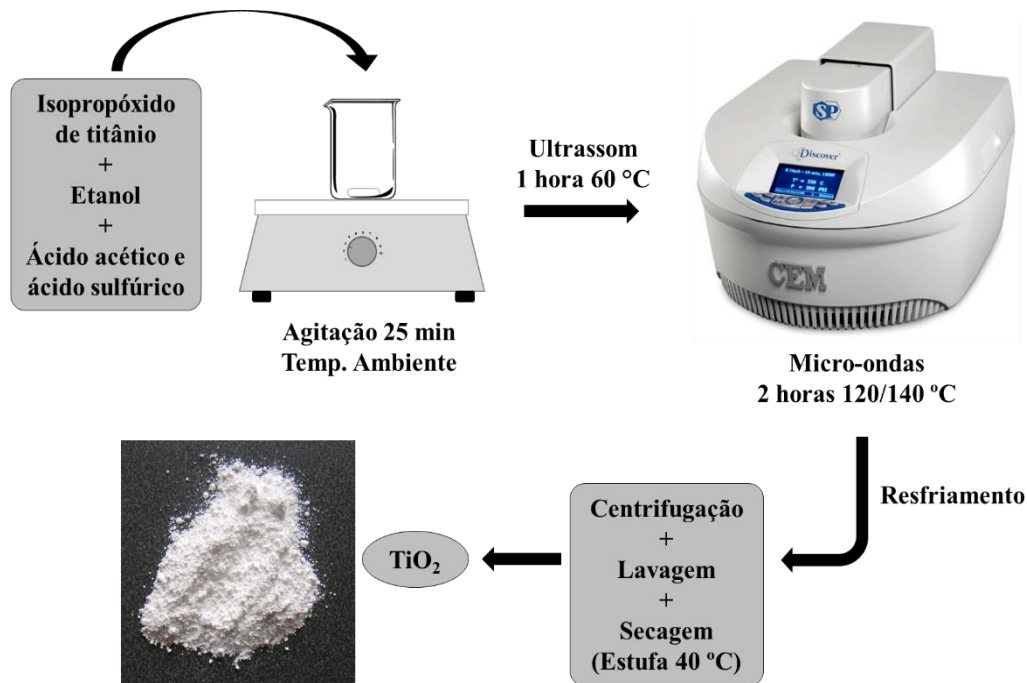


Figura 12: Representação do processo da síntese de TiO₂ pelo método de síntese hidrotérmica assistida por irradiação micro-ondas.

3.2.2 Síntese do TiO₂ em sílica

O procedimento experimental empregado para obter o TiO₂ imobilizado em sílica foi semelhante ao item anterior (3.2.1), porém com o diferencial da adição de apenas 2 mL de isopropóxido de titânio (IV) e 2 g de sílica gel. Após a adição dos ácidos gota a gota, esperou-se 10 min e acrescentou-se a sílica gel deixando-se sob agitação por mais 10 min, em seguida levando ao banho de ultrassom e por fim colocado no reator micro-ondas. O precipitado formado foi centrifugado e lavado com etanol por três vezes para diminuir a acidez da solução e logo após filtrado a vácuo, lavado com 300 ml de água ultrapura e seco durante 18 h a uma temperatura de 40 °C em estufa. Para a identificação das amostras criou-se a seguinte nomenclatura: TiO₂/SiO₂-120-MO e TiO₂/SiO₂-140-MO.

3.2.3 Síntese do TiO₂ em tecido de sílica

Na síntese do TiO₂ em tecido de sílica, foi utilizado o mesmo procedimento experimental do item 3.2.1, porém com o diferencial da adição de 2 mL de isopropóxido de titânio, 12 mL de etanol, 6,5 mL de ácido acético e 0,3 mL de ácido sulfúrico. Foi utilizado um tecido de sílica com dimensões de 6 × 2,5 cm, com aproximadamente 1,24 g. Após a adição de todos os reagentes utilizados, esperou-se 10 min e foi acrescentado o tecido de sílica deixando sob

agitação por 2 h em temperatura ambiente, em seguida levado ao banho de ultrassom por 1 h e por fim a solução foi colocada no reator micro-ondas, no qual a solução foi irradiada por 2 h na temperatura de 140 °C. Após completar o tempo de reação, o reator foi resfriamento até a temperatura ambiente. Posteriormente, o compósito TiO₂/Tecido de sílica foi lavado por três vezes com etanol e levado à estufa para a evaporação do solvente, permanecendo por 1 h a 40 °C. Para a identificação da amostra criou-se a seguinte nomenclatura: TiO₂/TecSil-140-MO.

A Tabela 6 apresenta as condições experimentais estudadas neste trabalho e mostra a nomenclatura das amostras sintetizadas.

Tabela 6: Condições experimentais das sínteses hidrotérmicas.

Reator	Nomenclatura das Amostras	Condições Experimentais	
		Temperatura (°C)	Tempo (h)
Autoclave com liner de Teflon	TiO ₂ -120-HC	120	24
	TiO ₂ -140-HC	140	24
	TiO ₂ /SiO ₂ -120-HC	120	24
	TiO ₂ /SiO ₂ -140-HC	140	24
	TiO ₂ /TecSil-140-HC	140	24
Reator micro-ondas	TiO ₂ -120-MO	120	2
	TiO ₂ -140-MO	140	2
	TiO ₂ /SiO ₂ -120-MO	120	2
	TiO ₂ /SiO ₂ -140-MO	140	2
	TiO ₂ /TecSil-140-MO	140	2

3.3 Caracterizações

3.3.1 Difração de raios X – DRX

A análise de difração de raios X (DRX) foi utilizada para determinar a estrutura cristalina e identificar a fases cristalográficas das partículas. O equipamento de DRX usado foi um PANalytic, modelo (EMPYREAN), utilizando uma fonte de CuK α (40 kV e 40 mA), no intervalo de $20^\circ < \theta < 80^\circ$, com um passo de $0,013^\circ$ e tempo de contagem de 2° min^{-1} . A identificação das fases foi realizada utilizando o banco de dados do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS).

3.3.2 Espectroscopia de refletância difusa (DRS)

As propriedades ópticas das amostras foram analisadas pela técnica de espectroscopia no UV-visível com refletância difusa (DRS) na faixa espectral de 200–500 nm. O equipamento empregado foi um espectrofotômetro SHIMADZU – UV 2600 acoplado com esfera de integração ISR-2600 plus tendo como referência o BaSO₃. Os valores de energia de *band gap* foram calculados a partir da inclinação do gráfico da função de Kubelka-Munk (KM) modificada $[(F(R) \cdot hv)^{1/2}]$ versus hv (ZHANG *et al.*, 2015).

3.3.3 Isoterma de adsorção/dessorção de N₂

A obtenção da área superficial específica (S_{BET}) e do volume de poros (BJH) dos materiais sintetizados foram determinados por isoterma de adsorção/dessorção de N₂, utilizando o equipamento NOVA 1200e – Surface Area & Pore Size Analyser, Quantachrome Instruments – version 11.0 em 77 K (- 196°C), empregando os modelos BET e BJH (multipontos). Anteriormente à análise, foi realizado um pré-tratamento das amostras no próprio equipamento a 120 °C sob vácuo por 2 h, a fim de eliminar umidade.

3.3.4 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier – FTIR

As análises por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) das amostras foram realizadas em espectrômetro equipado com um diamante/cristal de seleneto de zinco (ZnSe) e dispositivo de refletância total atenuada (ATR) na faixa espectral de 4000 a 650 cm⁻¹ da marca AGILENT CARY 630 FTIR (Agilent Technologies, USA). A resolução adotada foi de 2 cm⁻¹ e adotou-se 32 varreduras min⁻¹ para obtenção do espectro de infravermelho.

3.3.5 Microscopia eletrônica de varredura – MEV

A morfologia e uniformidade das partículas das amostras foram observadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As amostras não metalizadas foram sobrepostas em um filtro de carbono sob o suporte metálico. O equipamento utilizado foi um JEOL (JSM-5700) operando a 10 kV.

3.3.6 Microscopia óptica

A distribuição do TiO₂ sobre o tecido de sílica foi observada através de imagens de microscopia óptica, utilizando um microscópio (modelo Axiovert 40 MAT, Zeiss). Foi

colocado sobre o plano focal das lentes (objetiva 20X e ocular 10X). As imagens foram geradas utilizando uma ampliação total de 200X.

3.4 Resultados e Discussão

3.4.1 Difração de raios X

A Figura 13 (a), (b) e (c) apresentam os padrões de difração de raios X obtidos do TiO₂, TiO₂/SiO₂ e TiO₂/TecSil sintetizados em autoclave e no reator micro-ondas. Os espectros de difração de raios X mostrados na Figura 13 (a) para as amostras sintetizadas utilizando os dois métodos hidrotérmicos foram comparados com o padrão de difração do TiO₂ P25 comercial. É possível observar em todas as amostras o pico principal (101) e os secundários (112), (200), (105) e (204) característicos da fase cristalina anatásio e alguma evidência da fase rutilo (110) nas amostras de TiO₂ puro. O método de síntese hidrotérmica apresenta vantagens frente a outros métodos na obtenção da fase pura do TiO₂ devido exibir uma boa cristalização sem a etapa de calcinação do material. Quando comparada a intensidade dos picos cristalinos da fase anatásio do TiO₂ (101) sintetizadas pelo método convencional e por irradiação micro-ondas observa-se que com o aumento da temperatura de 120 °C para 140 °C apresentaram em ambos os métodos picos mais intensos característicos de materiais com melhor cristalinidade, tal fato pode ser atribuído ao aumento de energia recebida ao sistema. HUANG *et al.* (2011) também verificaram que à medida que a temperatura hidrotermal aumenta, os picos da fase anatásio ficam mais intensos, indicando uma amostra mais cristalina.

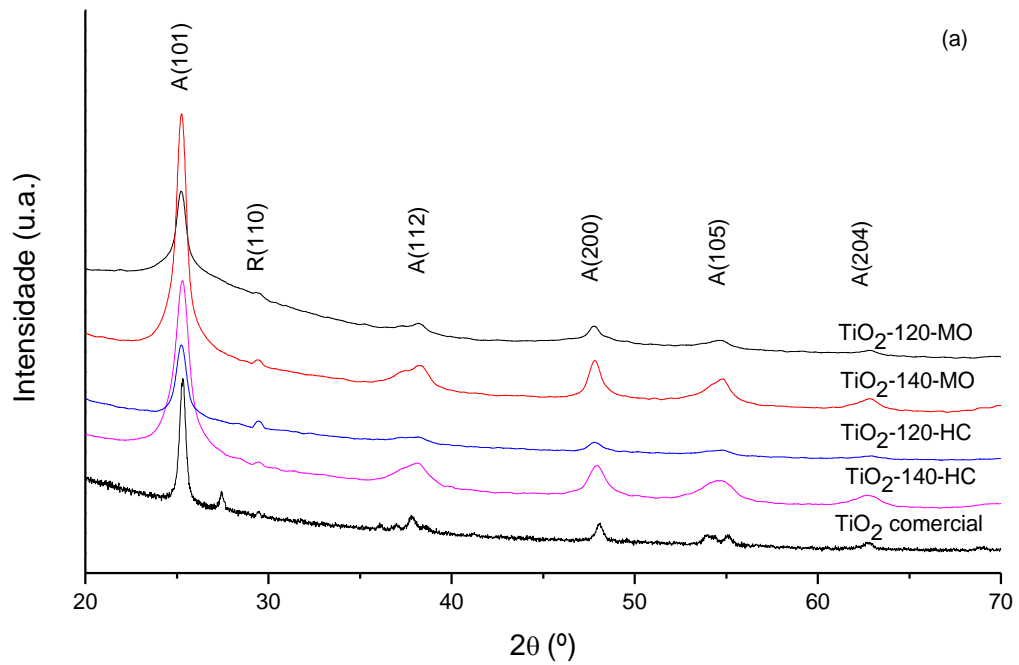
Quando comparados os dois métodos de síntese do TiO₂, verificou-se que a irradiação micro-ondas reduziu o tempo necessário de síntese hidrotérmica em autoclave, podendo-se obter com apenas 2 h de síntese a 140 °C um material com a fase cristalina anatásio mais bem definida do que em 24 h de síntese em autoclave a 140 °C. Pode-se salientar que o método de síntese hidrotérmica consegue cristalinidade em tempos e temperaturas menores que os convencionais, sem necessidade de calcinação (ZHANG *et al.*, 2012).

A partir dos dados obtidos no DRX calculou-se o tamanho dos cristalitos do TiO₂ puro e TiO₂ comercial utilizando a equação de Scherrer (Equação 1) (TAN *et al.*, 2014). O cálculo do tamanho do cristalito foi realizado utilizando o pico principal de maior intensidade (101). O valor médio do tamanho dos cristalitos foi de 17 nm para o TiO₂ comercial; 12,6 nm para o

TiO₂-120-MO; 11,5 nm para TiO₂-140-MO; 9,2 nm para TiO₂-120-HC e 10,6 nm para TiO₂-140-HC.

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

Em que D é o diâmetro da partícula, K é o parâmetro da forma (K = 0,94), λ é o comprimento de onda do raio X (1,542 Å), β é a largura total à meia altura e θ é o ângulo de difração de Bragg (TAN *et al.*, 2014).



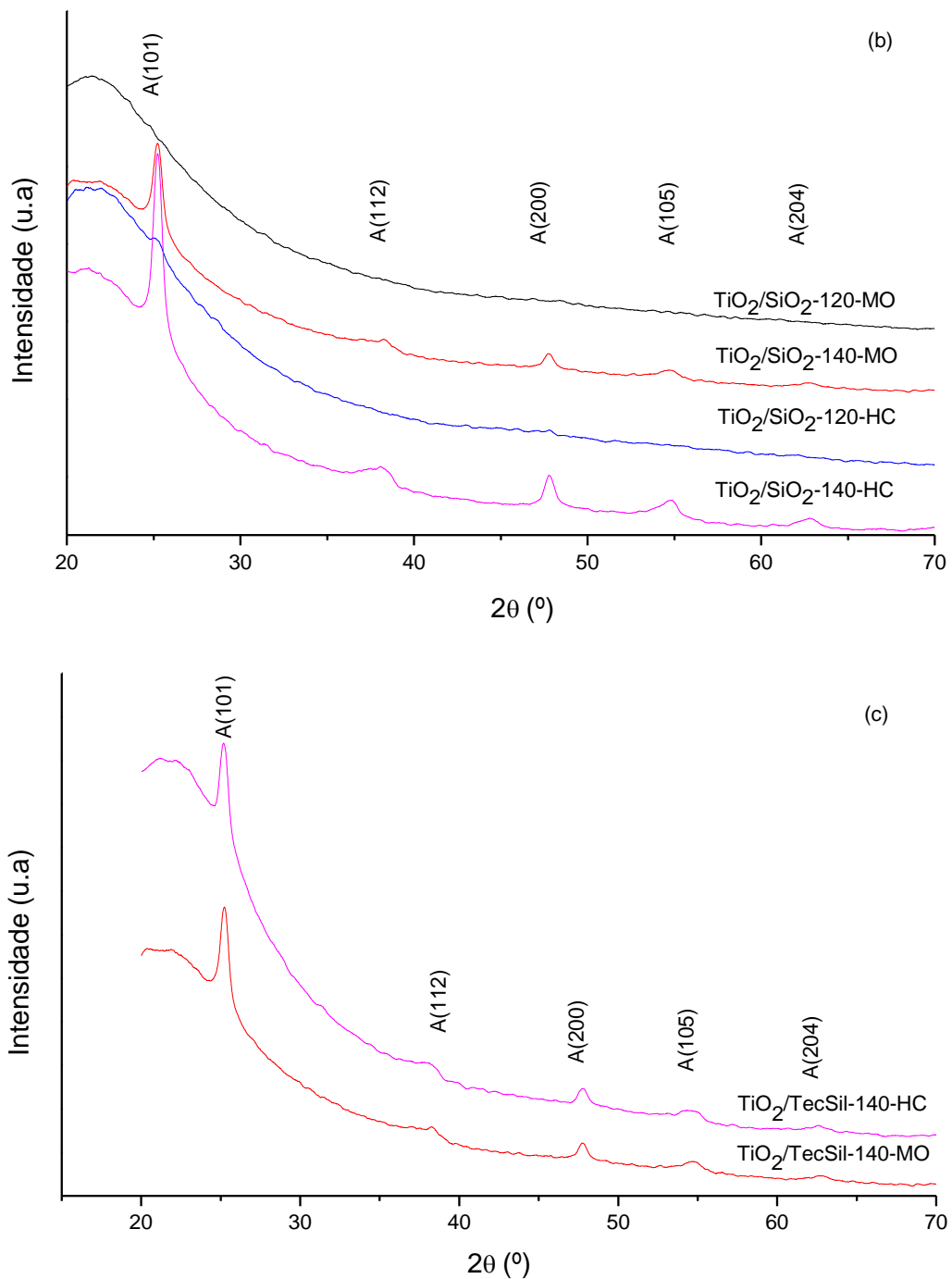


Figura 13: Padrões de difração de raios X dos materiais sintetizados em autoclave e no reator micro-ondas (a) TiO₂, (b) TiO₂/SiO₂ e (c) TiO₂/TecSil.

Atualmente, resultados da atividade fotocatalítica de óxidos mistos de dióxido de titânio/sílica mostraram que estes materiais apresentam melhor atividade fotocatalítica do que quando se utiliza o dióxido de titânio puro (GAIDAU *et al.*, 2016). Com isso, as amostras TiO₂/SiO₂ e TiO₂/TecSil foram preparadas pelos dois métodos citados acima e verificado suas características estruturais, físico-químicas e morfológicas, para verificar se o TiO₂ imobilizado

não perde as propriedades fotocatalíticas e assim conseguir um compósito mais fácil para retirar da reação após o uso. A Figura 13 (b) e (c) mostra os padrões de difração de raios X obtidos do TiO₂/SiO₂ e TiO₂/TecSil.

Observa-se nos dois gráficos a presença dos picos característicos da fase anatásio na temperatura de 140 °C independentemente do método utilizado na síntese, sendo o pico principal (101) de maior intensidade e os secundários (112), (200), (105) e (204), característicos da fase cristalina anatásio. Na temperatura de 120 °C não foi possível notar os picos referentes ao TiO₂, segundo MAHESH *et al.* (2014) isso acontece porque a SiO₂ utilizada é um material amorfo e o TiO₂ um material cristalino, com isso em maior temperatura o TiO₂ apresenta melhor ancoramento na superfície da sílica. Esse ancoramento ocorre quando o TiO₂ hidrolisado preenche os poros, seguido por reação de condensação com grupos hidroxila para formar a cadeia Ti SiO e assim o TiO₂ cresce em toda a superfície de SiO₂ para obter TiO₂/ SiO₂ e TiO₂/TecSil estável. Além disso cabe destacar que um bom material fotocatalítico precisa de uma fase cristalina bem definida, pois isso irá impactar na atividade catalítica do material (CHO *et al.*, 2016). Pode-se perceber nesta análise que os dois métodos utilizados para imobilização do TiO₂/SiO₂ e TiO₂/TecSil foram eficientes para formação de uma estrutura cristalina de TiO₂ sob os poros da sílica e do tecido de sílica (SOROLLA *et al.*, 2012).

3.4.2 Espectroscopia de reflectância difusa

Na Figura 14 (a) e (b) podem ser observados os espectros de absorção obtidos na região do ultravioleta-visível e o gráfico da função de Kubelka-Munk *versus* $h\nu$ utilizada para o cálculo da energia de *band gap* das amostras do TiO₂. A Figura 14 (a) apresenta um espectro UV-vis característico do TiO₂ para todas as amostras sintetizadas. O TiO₂ sintetizado pelos dois métodos não apresenta absorção na região do visível, SANDEEP *et al.* 2018 mostraram que o material sintetizado pelo método hidrotérmico também não possui absorção na região visível, característico do TiO₂. Na Figura 14 (b) foi estimado o *band gap* das amostras usando relações de Kubelka-Munk. Percebe-se que a diferença no valor do *band gap* de uma amostra para outra foi pequeno, 3,17; 3,15; 3,20 e 3,21 eV para as amostras TiO₂-120-MO, TiO₂-140-MO, TiO₂-120-HC e TiO₂-140-HC, respectivamente e para o TiO₂ comercial é de 3,2 eV. Isso comprova que através dos métodos utilizados e independente de temperatura foi possível obter o TiO₂, isso também foi verificado por KUMAR *et al.* (2015).

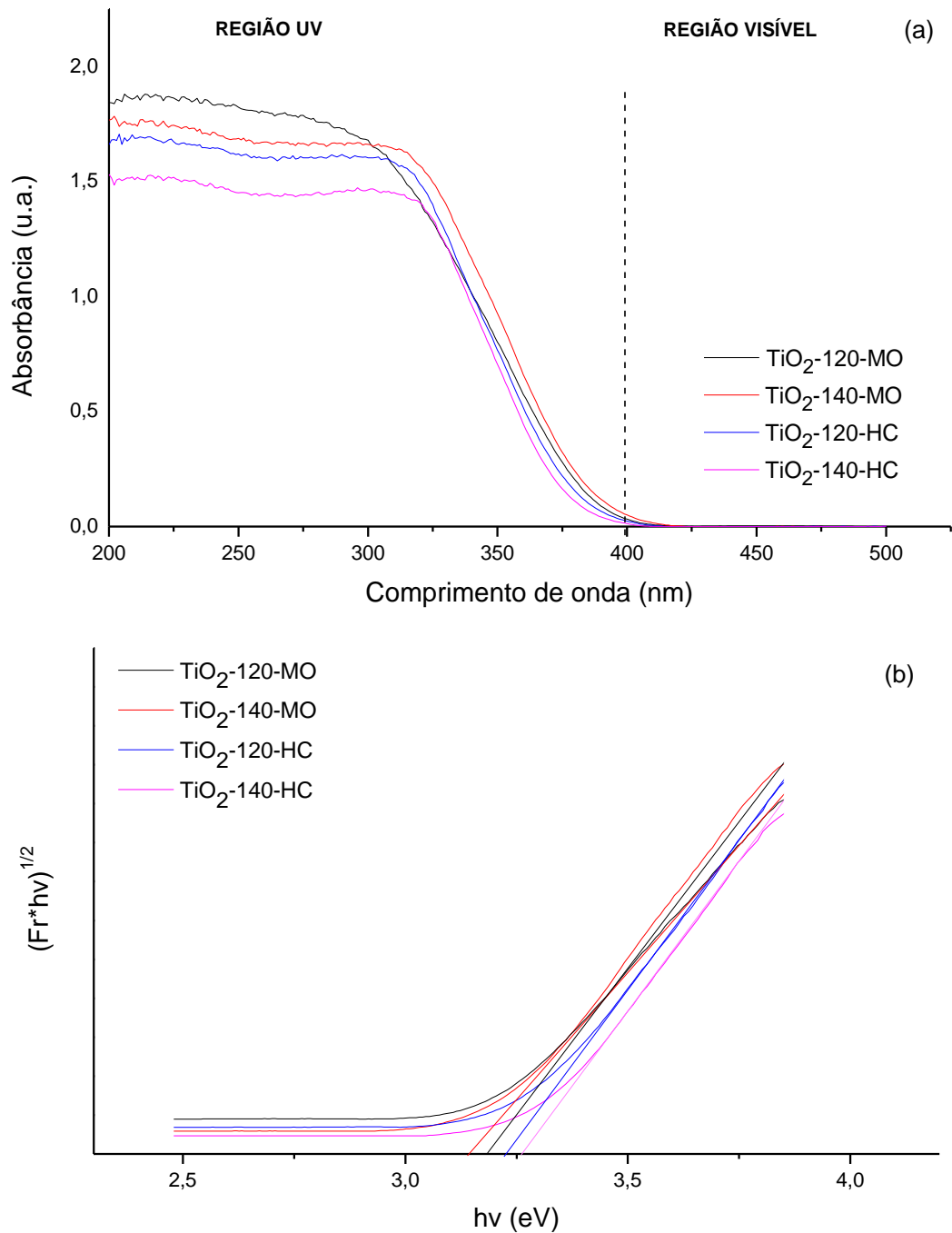


Figura 14: Análise de DRS de TiO₂ sintetizados pelo método convencional e por irradiação micro-ondas (a) Espectros de UV-vis (b) Gráfico da função de Kubelka Munk *versus* hv .

Diante dos dados apresentado do TiO₂, foram feitos também os espectros de absorção obtidos na região do ultravioleta-visível e o gráfico da função de Kubelka-Munk *versus* hv utilizada para o cálculo da energia de *band gap* para as amostras do TiO₂/SiO₂, (Figura 15).

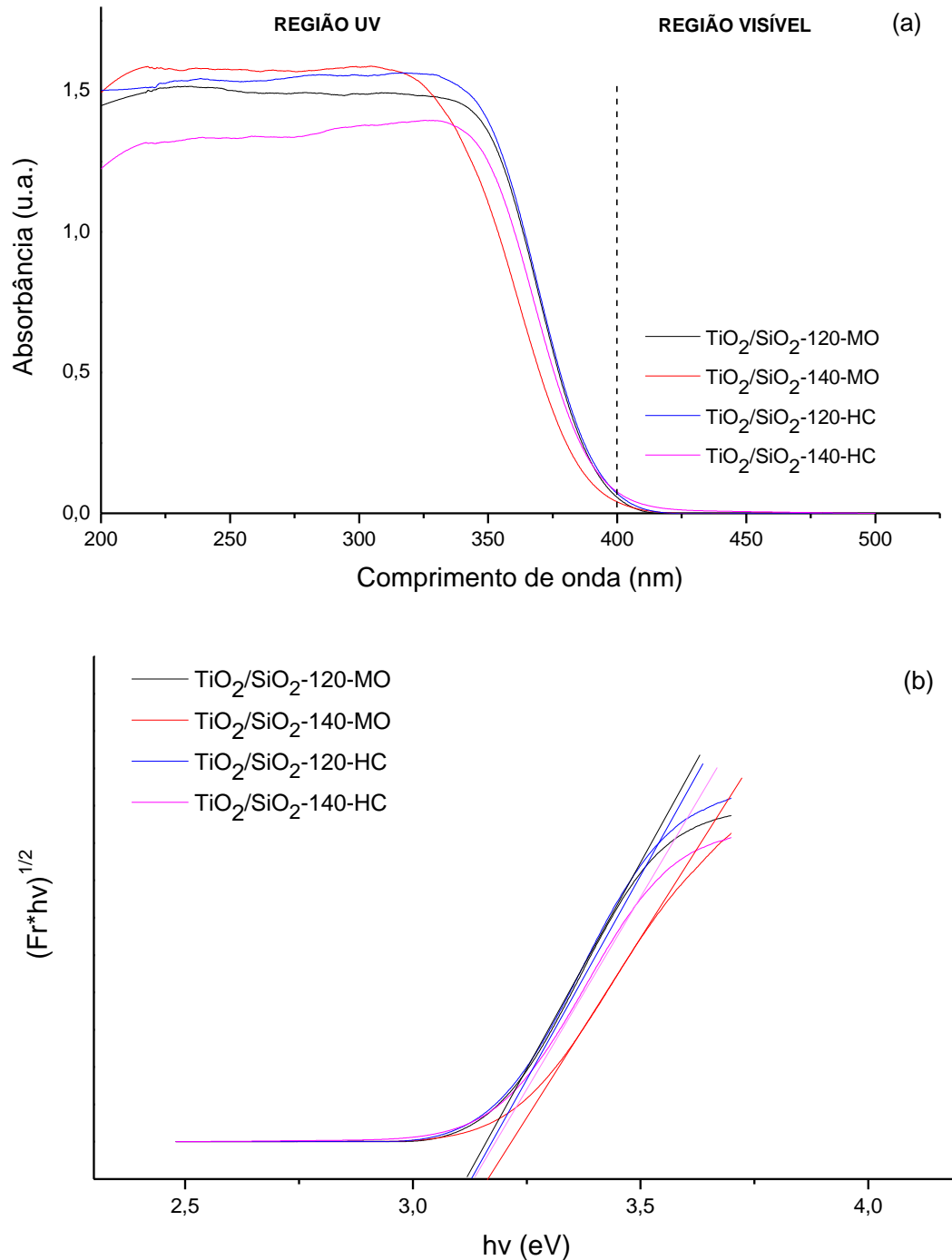


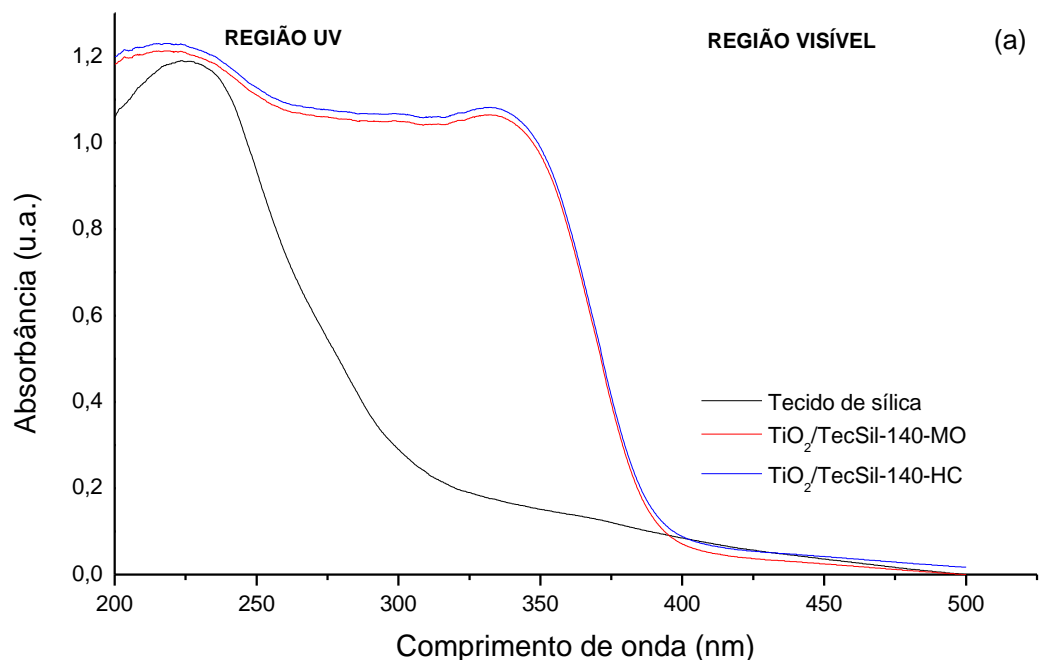
Figura 15: Análise de DRS de TiO₂/SiO₂ sintetizados pelo método convencional e por irradiação micro-ondas (a) Espectros de UV-vis (b) Gráfico da função de Kubelka Munk versus hv.

A Figura 15 (a) apresenta um espectro UV-vis característico do TiO₂ para todas as amostras independente da adição de sílica, isso indica que as propriedades óticas do TiO₂ não foram alteradas com a presença da sílica na matriz do compósito. Pode-se observar pelo DRS

que as amostras TiO₂/SiO₂ nos dois tipos de síntese tiveram o mesmo espectro de absorção na região UV-vis. Percebe-se que não houve uma alteração significativa na absorção na faixa visível dos compósitos TiO₂/SiO₂ em relação ao TiO₂ puro, observações semelhantes podem ser encontradas em LIU *et al.* (2015).

Na Figura 15 (b) foi estimado o *band gap* das amostras usando relações de Kubelka-Munk. Percebe-se que a diferença no valor do *band gap* de uma amostra para outra também foi pequeno, 3,12; 3,14; 3,12 e 3,13 eV para as amostras TiO₂/SiO₂-120-MO, TiO₂/SiO₂-140-MO, TiO₂/SiO₂-120-HC, TiO₂/SiO₂-140-HC, respectivamente. Pode-se perceber que o *band gap* foi reduzido, em relação ao TiO₂ puro, isso pode ocorrer devido à estrutura porosa da SiO₂, contudo pode-se dizer que o compósito continua com uma boa absorção na região UV.

Na Figura 16 (a) e (b), podem ser observados os espectros de absorção obtidos na região do ultravioleta-visível e o gráfico da função de Kubelka-Munk *versus* *hν* utilizada para o cálculo da energia de *band gap* do tecido de sílica e do TiO₂/TecSil.



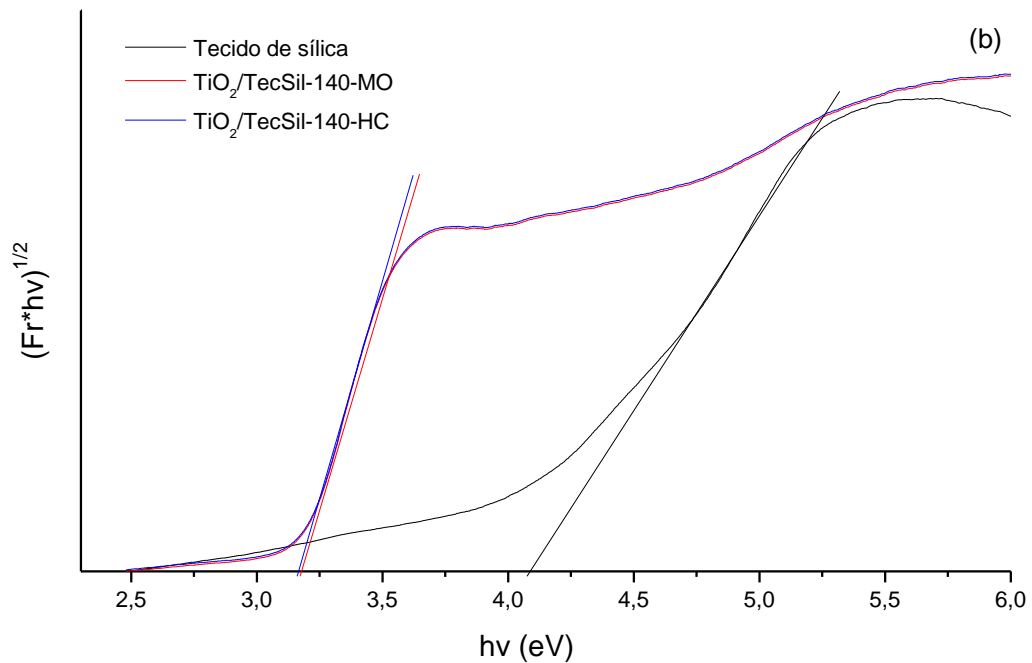


Figura 16: Análise de DRS de TiO₂/TecSil sintetizados pelo método convencional e por irradiação micro-ondas na temperatura de 140 °C (a) Espectros de UV-vis (b) Gráfico da função de Kubelka Munk versus hv.

Na Figura 16 (a) apresenta um espectro UV-vis característico do TiO₂ para os compósitos TiO₂/TecSil-140-HC e TiO₂/TecSil-140-MO. Isso indica que as propriedades ópticas do TiO₂ está presente na imobilização no tecido de sílica.

O tecido de sílica não apresentou capacidade de absorção na região do visível, e observações semelhantes podem ser encontradas em ZHONG *et al.* (2012), onde mostra que a sílica não possui absorção na região visível, mostrado assim que o tecido de sílica segue as propriedades da sílica em pó. Percebe-se também que os compósitos não apresentaram absorção na região do visível, mas observa-se que a adição do TiO₂ promoveu uma capacidade de absorção significativa na região ultravioleta em relação ao tecido puro. Pode ser observado na faixa centrada em torno de 230 nm corresponde a espécies de Ti tetraedricamente coordenadas que substituem Si na estrutura de sílica, enquanto a banda em torno de 285 nm provavelmente surge de espécies de Ti coordenadas. Como o Ti coordenado tetraedricamente pode ser hidratado e gerar cinco e seis espécies de Ti coordenadas, ele sugere do DRS UV-vis que mais de metade da quantidade de titânio pode residir na estrutura mesoporosa da sílica, embora não possa excluir a existência de uma polimerização espécie Ti nas paredes (TANG *et al.*, 2002).

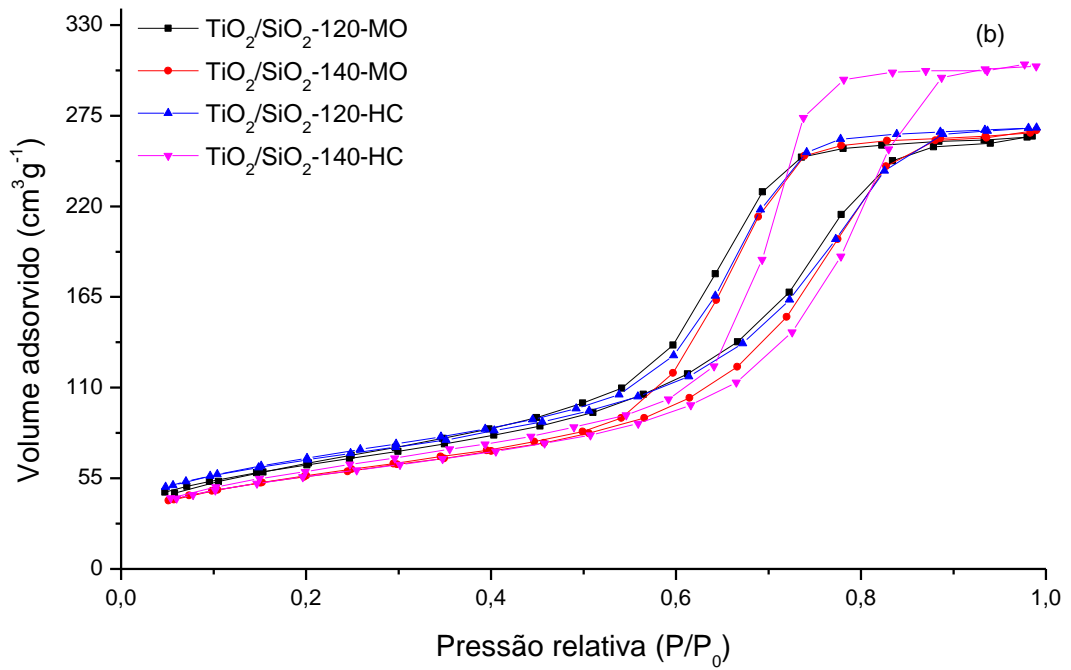
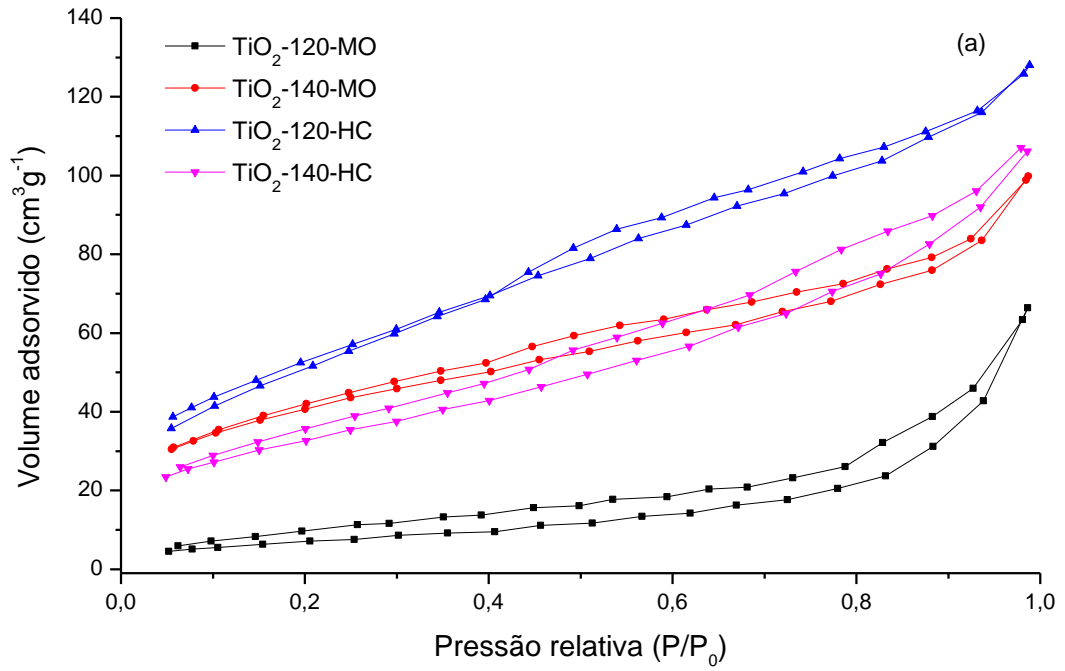
Na Figura 16 (b), foi estimado o *band gap* dos compósitos usando relações de Kubelka-Munk. Percebe-se que a diferença no valor do *band gap* do tecido de sílica para o imobilizado TiO₂/TecSil foi grande. O tecido de sílica foi 4,1 eV e o TiO₂/TecSil-140-MO e TiO₂/TecSil-140-HC foi de: 3,16 e 3,17 eV, respectivamente.

3.4.3 Isoterma de adsorção/dessorção de N₂

A Figura 17 (a) e (b) apresentam as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ dos materiais sintetizados. A Figura 17 (a) corresponde ao TiO₂ puro sintetizado pelos dois diferentes métodos e diferentes temperaturas, pode ser observado que todas as isotermas obtidas são do tipo IV, característico do material mesoporoso, com histerese do tipo H3, que é visualizado em agregados de partículas tipo placas que dão origem a poros com forma de fenda (THOMMES *et al.*, 2015).

A Figura 17 (b) apresenta as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ dos materiais TiO₂/SiO₂. Todas as isotermas são do tipo IV (a), com histereses do tipo H1, característico de estruturas mesoporosas. A histerese H1 é associada com materiais porosos que consistem em aglomerados, um conjunto de partículas rigidamente ligadas, ou compactos em uma matriz razoavelmente regular (THOMMES *et al.*, 2015). Pode-se perceber que houve uma mudança na histerese em relação ao TiO₂ puro, devido a presença de SiO₂.

A Figura 17 (c) apresenta as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ dos materiais TiO₂/TecSil. Pode-se observar que a isoterma apesar de manter sua superfície específica e seu máximo de adsorção de nitrogênio, apresenta uma elevada histerese da curva de dessorção. Isto é uma limitação, pois, apesar de adsorver facilmente o nitrogênio, não é capaz de liberá-lo com a mesma facilidade de sua superfície específica ao ser tratada termicamente, suas propriedades de adsorção de umidade são afetadas provavelmente devido a sua transformação do tecido de sílica amorfo com o TiO₂. Este acontecimento ocorreu com as isotermas dos óxidos e hidróxidos tanto da sílica precipitada (material sintético) quanto da gibbsita (hidróxido de alumínio) (GÓMEZ-TENA *et al.*, 2013).



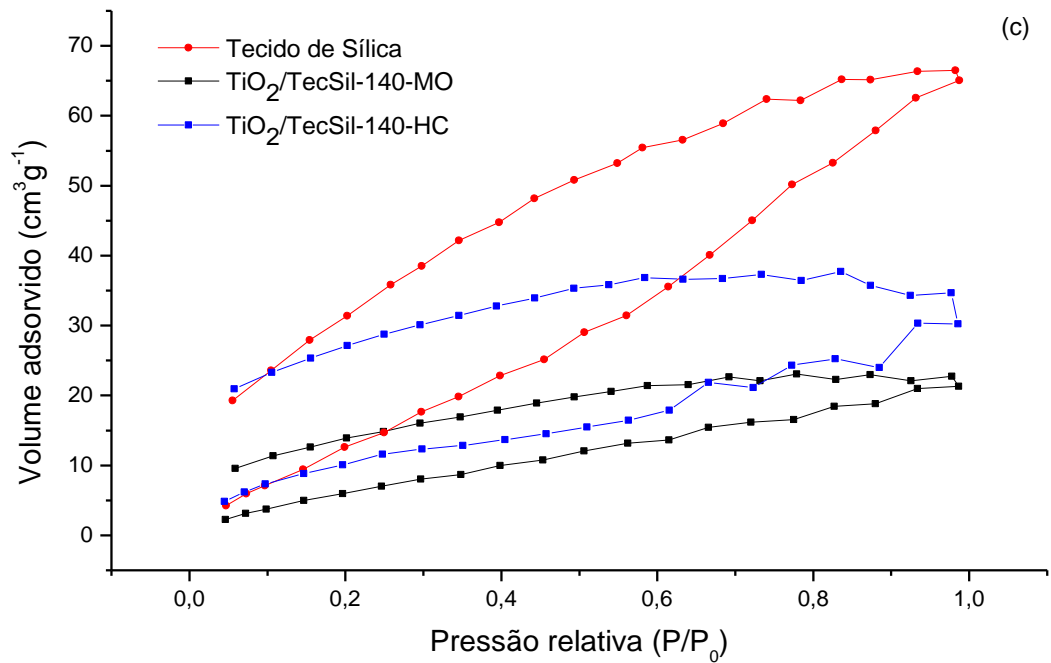
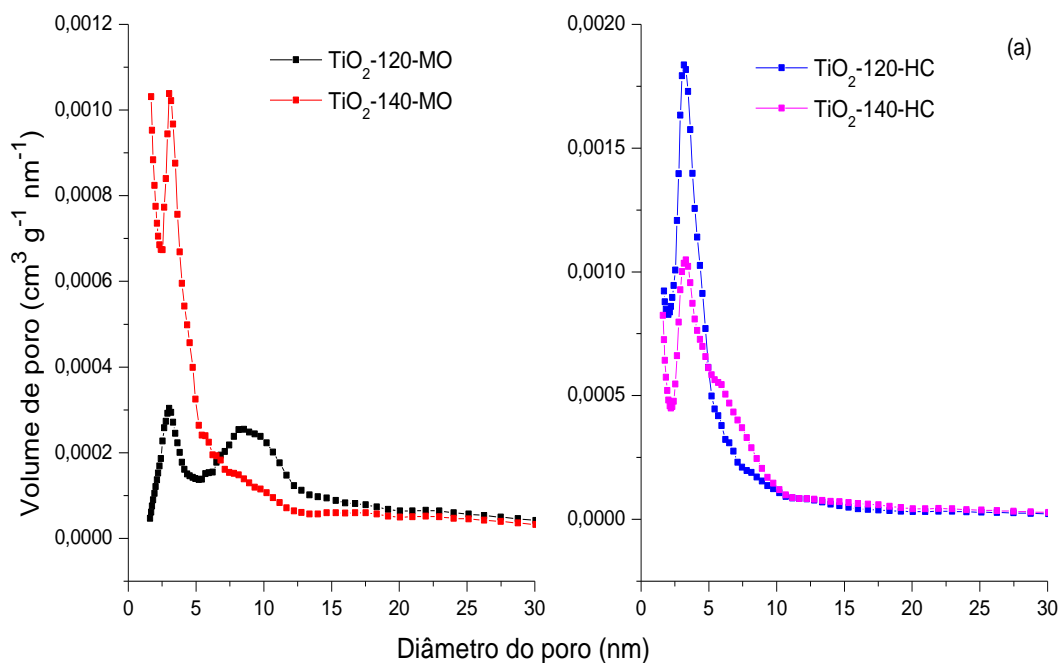


Figura 17: Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ dos materiais sintetizados por irradiação micro-ondas e por autoclave (a) TiO₂, (b) TiO₂/SiO₂ e (c) TiO₂/Tecido de sílica.

A distribuição de diâmetro de poro do TiO₂ puro e do TiO₂/TecSil foi obtida pelo modelo DFT, pois é possível observar uma transição de microporos para mesoporos, e do TiO₂/SiO₂ foram obtidas pelo modelo BJH utilizando os dados da adsorção N₂, os resultados estão apresentados na Figura 18.



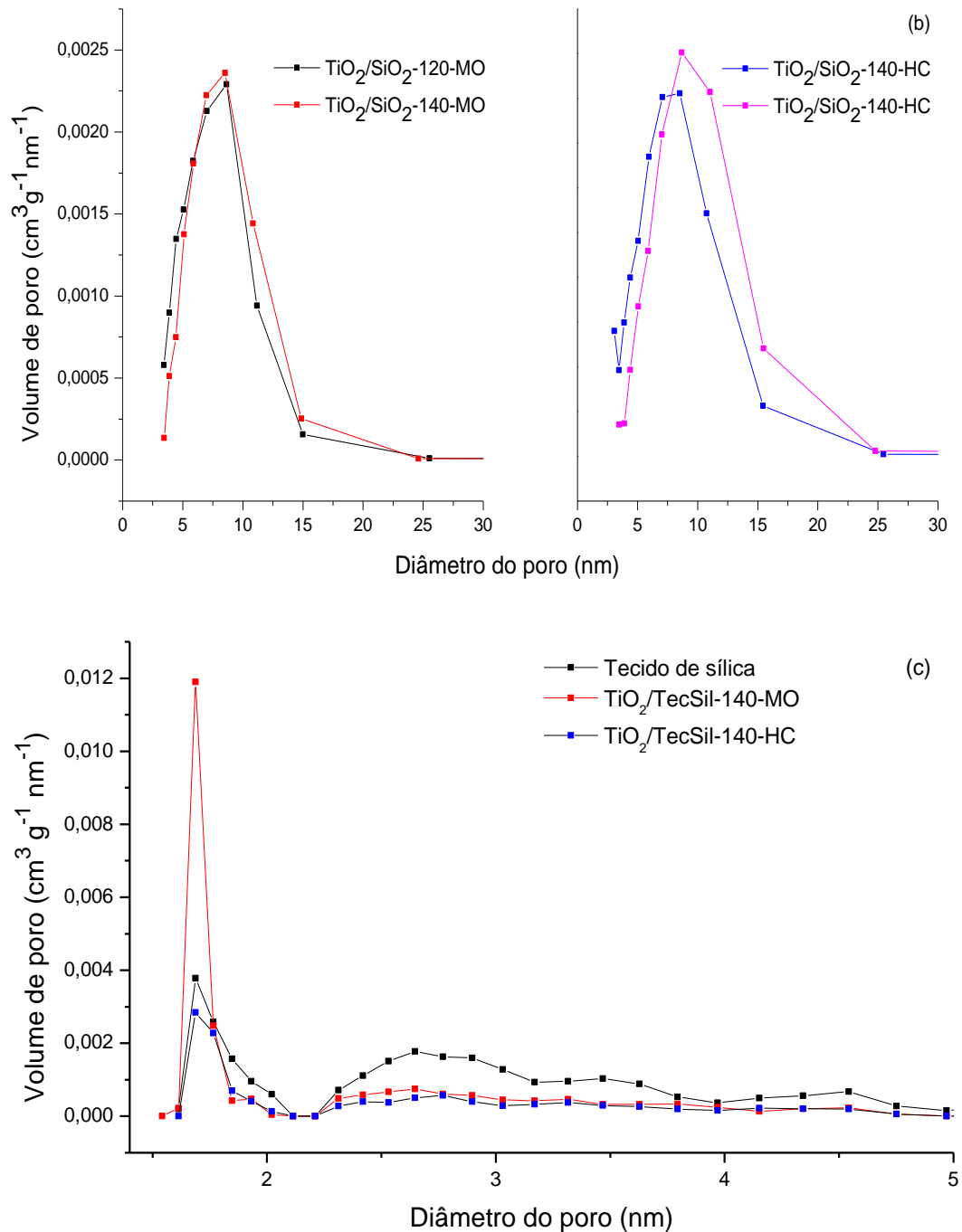


Figura 18: Distribuição de diâmetro de poros dos materiais sintetizados por irradiação micro-ondas e por autoclave (a) TiO₂, (b) TiO₂/SiO₂ e (c) TiO₂/TecSil.

Quanto à distribuição do diâmetro de poro do TiO₂ sintetizados por autoclave e por irradiação micro-ondas, percebe-se que as amostras apresentam poros predominantes na região de mesoporos, corroborando assim com as isotermas de adsorção apresentadas acima, que são típicas de materiais mesoporosos. Em relação ao TiO₂/SiO₂ verifica-se que a distribuição de

diâmetro de poro também está na região de mesoporos, mostrando seu diâmetro de poro médio de aproximadamente 8,5 nm. Já a distribuição de diâmetro de poro em relação ao TiO₂/TecSil observa-se que as amostras possuem poros predominantes na região de microporos.

Na Tabela 7 encontram-se os resultados de área superficial e volume de poros das amostras de TiO₂, TiO₂/SiO₂ TiO₂/TecSil sintetizadas por autoclave e por irradiação micro-ondas. O TiO₂ e TiO₂/SiO₂ sintetizados por ambas metodologias apresentaram valores de área superficial e de volume de poros similares com exceção da amostra TiO₂-120-MO a qual apresentou valor de área de 27 m² g⁻¹. Entretanto vale ressaltar que apesar da amostra TiO₂-120-MO ter apresentado baixa área superficial, quando a temperatura de síntese foi aumentada para 140 °C a área superficial do TiO₂-140-MO ficou próxima dos materiais sintetizados em hidrotérmico convencional em um tempo de síntese menor que em autoclave, ou seja, foi possível obter materiais com alta área superficial e maior volume de poros, utilizando os dois métodos, podendo destacar a amostra TiO₂-140-MO que com apenas 2 h foi possível obter um material área superficial de 144 m²g⁻¹.

Quando o TiO₂ é imobilizado na superfície da SiO₂ nota-se que a área superficial e o volume de poro de todos os compósitos são aumentados em relação ao TiO₂ puro, isso ocorre devido a sílica apresentar maior área superficial e volume de poro que o TiO₂. Com relação ao método de síntese e temperatura utilizada para o preparo dos compósitos pode-se dizer que apresentaram resultados similares tanto em área superficial em torno de 200 m²g⁻¹ como volume de poro próximo a 0,40 cm³g⁻¹, mostrando que com apenas 2 h de síntese assistida por irradiação micro-ondas é possível chegar a características texturais semelhantes aos compósitos sintetizados em autoclave por 24 h.

Nota-se na Tabela 7 que a área superficial e volume de poros dos compósitos TiO₂/SiO₂ diminuíram em relação a sílica pura, isso evidencia que ocorreu a imobilização do TiO₂ na sílica, ou seja, os poros da sílica foram ocupados por partículas de TiO₂. No entanto, não ocorreu o bloqueio dos poros, pois através das isotermas de adsorção/dessorção de N₂ (Figura 17) é possível observar os loops de histerese em todas as amostras não descaracterizando a estrutura da sílica (NGHIA *et al.*, 2015). Isto sugere ainda que o TiO₂ foi bem disperso na SiO₂, de acordo com os resultados encontrados no difratograma de raios-X.

Em relação ao TiO₂/TecSil, é possível observar que houve uma redução da área superficial e dos volumes dos poros após a imobilização. Estes resultados confirmam que houve

o recobrimento das fibras do tecido com TiO₂, ou seja, o TiO₂ passou a preencher o espaço entre as fibras, o que causou a diminuição da área superficial, indicando a imobilização do mesmo. SHI *et al.* (2008) imobilizou o TiO₂ em uma estrutura de tecido de carbono e mostra que a área superficial foi reduzida juntamente com seu volume de poro indicando assim que os poros do tecido de carbono foram preenchidos pelo TiO₂.

Tabela 7: Propriedades texturais dos TiO₂, TiO₂/SiO₂ e TiO₂/TecSil sintetizados por método convencional e irradiação micro-ondas.

Amostra	Área Específica (m ² g ⁻¹)	Volume de poros (cm ³ g ⁻¹)
TiO ₂ P25	48	0,22
TiO ₂ -120-MO	27	0,10
TiO ₂ -140-MO	144	0,15
TiO ₂ -120-HC	192	0,19
TiO ₂ -140-HC	118	0,16
SiO ₂	413	0,80
TiO ₂ /SiO ₂ -120-MO	223	0,40
TiO ₂ /SiO ₂ -140-MO	198	0,41
TiO ₂ /SiO ₂ -120-HC	231	0,41
TiO ₂ /SiO ₂ -140-HC	197	0,47
Tecido de Sílica	74	0,093
TiO ₂ /TecSil-140-MO	31	0,025
TiO ₂ /TecSil-140-HC	43	0,042

3.4.4 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

Foi utilizada a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para a identificação de grupos químicos presentes no material. A Figura 19 apresenta os espectros de FTIR do TiO₂ sintetizado pelo método convencional e por irradiação micro-ondas nas temperaturas de 120 e 140 °C. Foi identificado em todas as amostras a banda larga de 3320 cm⁻¹ a qual é atribuída ao estiramento simétrico O-H na superfície de TiO₂, a banda de 1630 cm⁻¹ é atribuída as vibrações de flexão de Ti-O-H (HUANG *et al.*, 2011) e a formação da banda larga e intensa na faixa de 800 cm⁻¹ é atribuída aos grupos Ti-O-Ti (KAPARATI *et al.*, 2014).

Pode-se perceber que o TiO₂ sintetizado utilizando irradiação micro-ondas apresentou os mesmos grupos químicos presentes no material sintetizado por autoclave, mostrando que a irradiação micro-ondas é uma ferramenta promissora na síntese de materiais já que em um tempo muito menor foi possível obter materiais com a mesma estrutura química.

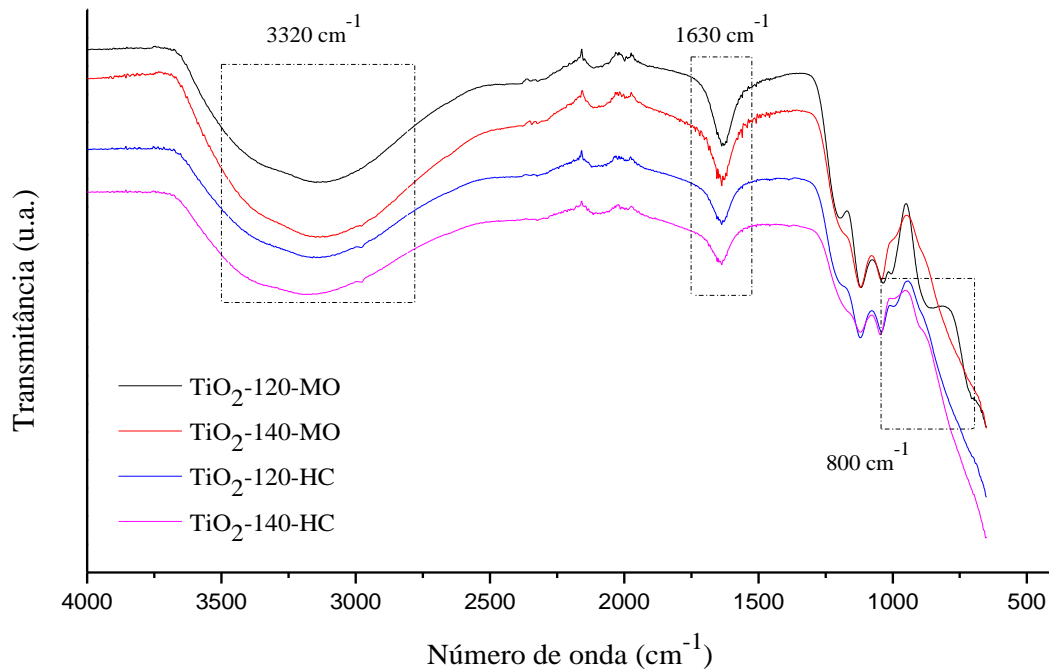


Figura 19: Espectros de FTIR das amostras de TiO₂ sintetizados em autoclave e no reator micro-ondas.

As Figura 20 (a) e (b) mostram o espectro de FTIR das amostras de TiO₂/SiO₂ e TiO₂/TecSil obtido através dos métodos hidrotérmicos utilizados. Pode-se observar nesta Figura que o espectro da sílica pura e do tecido de sílica apresentam bandas próximas a 1050, 950, 795 cm⁻¹ características da estrutura da sílica, atribuídas as vibrações dos grupos Si-O-Si e Si-OH (Zou *et al.*, 2014; SLOSARCZYK *et al.*, 2015). Já quando há a formação do compósito é possível observar a existência da banda de 1630 cm⁻¹ que é atribuída as vibrações de flexão de TiO-H (HUANG *et al.*, 2011). Também se observa que a intensidade das bandas na região de 950 e 795 cm⁻¹ diminuem quando o TiO₂ é imobilizado na superfície da sílica, isso acontece devido a existência da vibração de hetero-ligação da ligação Ti-O-Si, a qual se sobrepõem as vibrações da sílica pura, comprovando assim a formação do compósito TiO₂/SiO₂ e TiO₂/TecSil (FANG *et al.*, 2017). Pode-se observar que a imobilização na sílica e no tecido de sílica ocorreu e que não aconteceu nenhuma desestruturação na sílica, mesmo utilizando a imobilização pelo método hidrotérmico autoclave e por irradiação micro-ondas.

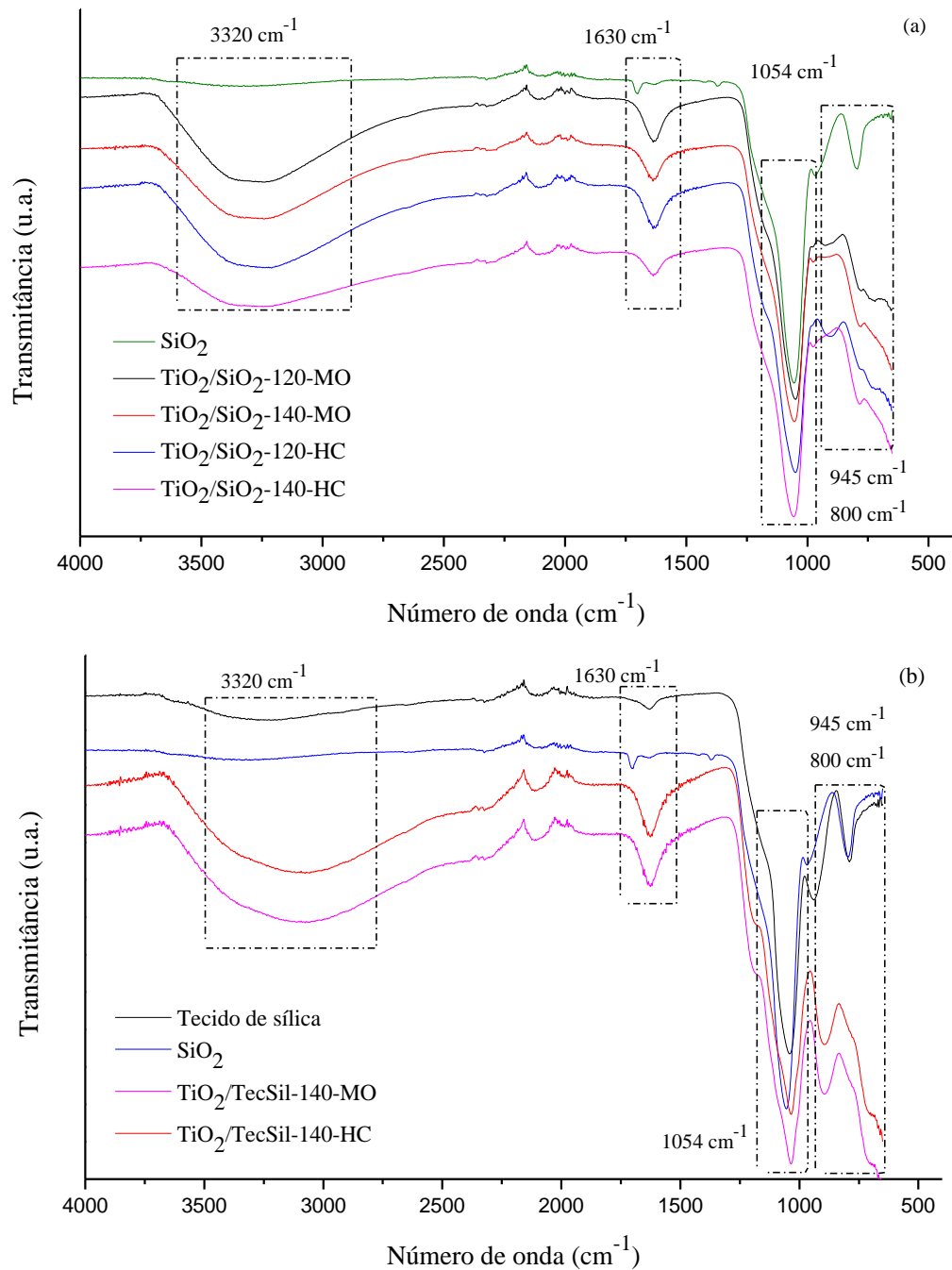


Figura 20: Espectros de FTIR das amostras de TiO₂/SiO₂ e TiO₂/TecSil sintetizados em autoclave e no reator micro-ondas.

3.4.5 Microscopia eletrônica de varredura – MEV

Micrografias obtidas através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas para observar a morfologia das amostras sintetizadas pelo método convencional (autoclave) e por irradiação micro-ondas. Observa-se na Figura 21, que os materiais: SiO₂, TiO₂ e o TiO₂/SiO₂ está de acordo com a literatura em relação a morfologia dos materiais

(MARIMUTHU *et al.*, 2014; KUMAR *et al.*, 2015). A morfologia da SiO₂ apresenta partículas com geometria não definida e tamanhos irregulares, o TiO₂ por ambos os métodos apresenta morfologia de partículas aglomeradas e geometria esférica. Já a imobilização TiO₂/SiO₂ nota-se partículas finas dispersas na superfície da sílica (ZHONG *et al.* 2012), confirmando assim a presença de nanopartículas de TiO₂, corroborando com os demais resultados de caracterização. Pode-se observar que quando é feita a aproximação da imagem a geometria do TiO₂/SiO₂ fica mais definida em relação ao TiO₂ puro, isso confirma a presença da SiO₂. Além disso, pode-se observar que mesmo após a imobilização do TiO₂ na superfície da SiO₂ e variação no método de síntese (micro-ondas e autoclave), os materiais apresentaram morfologia semelhante, com partículas aglomeradas e aspecto fino.

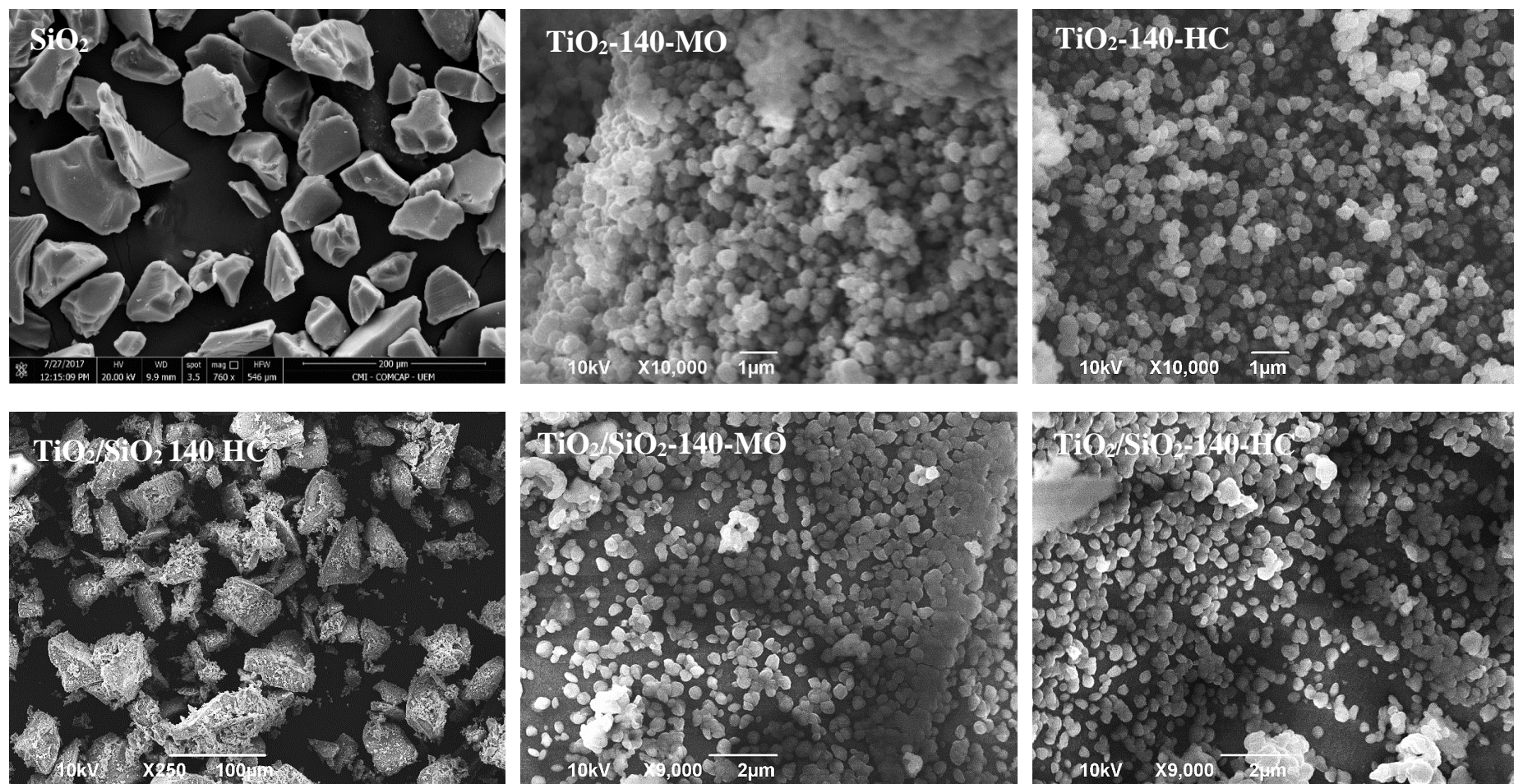


Figura 21: Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras sintetizadas pelo método convencional e por irradiação micro-ondas das amostras: SiO₂, TiO₂ e TiO₂/SiO₂.

3.4.6 Microscopia óptica

Para verificar a distribuição do TiO₂ sobre o tecido de sílica, após a imobilização *in situ* pelo método hidrotérmico, foram realizadas imagens de microscopia óptica que estão apresentadas na Figura 22. Pode-se notar que a superfície das fibras do tecido de sílica inicialmente é lisa. Após a imobilização o compósito TiO₂/TecSil-140-MO e TiO₂/TecSil-140-HC apresentaram uma camada do TiO₂ aderida ao tecido, sendo ainda possível a visibilidade do tecido de sílica. CHAUHAN *et al.* (2014) imobilizaram o TiO₂ em fibras de celulose pelo método hidrotérmico (autoclave) e observaram que atualmente é um método eficaz para imobilizar nanopartículas TiO₂ em suportes em uma única etapa e com alta capacidade de retenção e mostrou pelas imagens a superfície das fibras de celulose lisa e com o TiO₂ imobilizado na fibra de celulose. Os compósitos TiO₂/celulose estudados mostraram aplicações promissoras de alta qualidade para a degradação de corantes não biodegradáveis, como a laranja de metila.

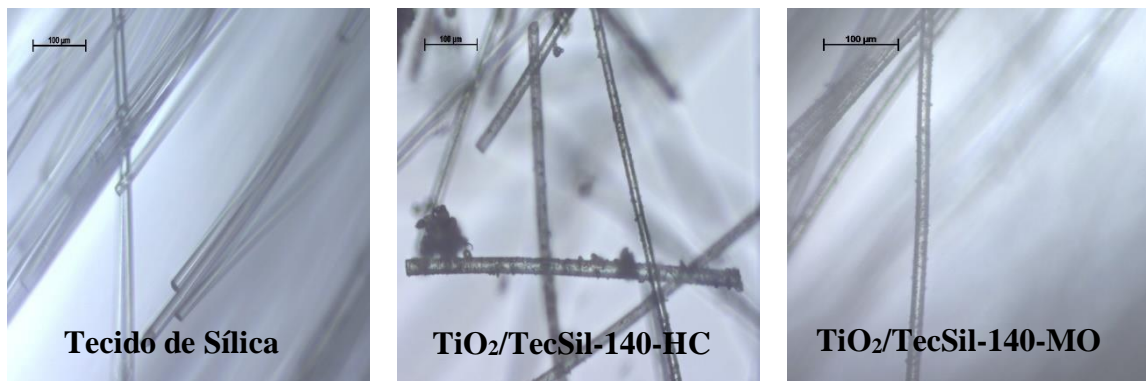


Figura 22: Imagens de microscopia dos compósitos TiO₂/TecSil-140-HC e TiO₂/TecSil-140-MO.

3.5 Conclusão parcial

Neste estudo partículas de TiO₂ e TiO₂/SiO₂ foram preparadas pelo método hidrotérmico utilizando autoclave e irradiação micro-ondas e a influência de alguns parâmetros como tipo de método, tempo e temperatura foram avaliadas. Foi possível perceber que os materiais sintetizados por ambos os métodos apresentaram resultados similares, ou seja, com um tempo reacional menor o uso da irradiação micro-ondas resultou em materiais com as mesmas características estruturais, físico-químicas e morfológicas que à síntese convencional em autoclave, comprovando a eficácia desta síntese para materiais heterogêneos. Após a análise

das caracterizações do TiO₂ e TiO₂/SiO₂ foi escolhido a temperatura de 140 °C para a imobilização do TiO₂/TecSil, por motivos de melhor cristalização, tendo uma maior formação da estrutura anatásio do TiO₂ e através do DRS mostrou-se que os compósitos não perderam as propriedades fotocatalíticas após a imobilização.

Capítulo 4

4. DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO DIAZINON SOB RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA

Neste capítulo, foi relatada a metodologia aplicada no procedimento de degradação fotocatalítica do Diazinon, a análise da degradação e dos subprodutos. Posteriormente, os resultados, a discussão e, ao fim, uma conclusão parcial. A degradação fotocatalítica do diazinon foi realizada no Laboratório de Síntese de Materiais e Cromatografia (LSINCROM/ITP/UNIT). A degradação foi analisada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) no Laboratório de Tratamento de Resíduos e Efluentes (LTRE/ITP/UNIT).

4.1 Metodologia

4.1.1 Degradação fotocatalítica do Diazinon

Preparo da solução do Diazinon

A solução de diazinon utilizada nos experimentos de degradação fotocatalítica foi preparada na concentração de 15 mg L⁻¹ utilizando padrão do inseticida diazinon da marca Sigma-Aldrich, pureza de 99,9 %. O diazinon é um composto líquido que se apresenta na coloração amarela. O diazinon foi solubilizado em água ultrapura (Milli-Q) e homogeneizado sob sistema de agitação por 1 h e 30 min em um agitador magnético até a completa dissolução do composto.

4.1.2 Teste de degradação fotocatalítica do Diazinon

Os testes para a determinação da atividade fotocatalítica foram realizados a 25 °C em um reator batelada com volume de 150 mL, contendo 100 mL da solução de Diazinon (15 mg L⁻¹) em pH 6 (pH do próprio diazinon). A solução de diazinon foi inserida ao reator, e posteriormente foi adicionado o fotocatalisador, conforme Tabela 8. A massa utilizada para o teste de degradação foi feita através do cálculo das hidroxilas como citado na metodologia do capítulo 3. Após a adição do fotocatalisador, o experimento foi mantido no escuro durante 30 min para o equilíbrio adsorção/dessorção de diazinon no catalisador. Posteriormente, o reator foi exposto à radiação UV, proveniente de duas lâmpadas germicidas (PHILIPS *ultraviolet lamp* TUV 11 W 4P SE UV 254 nm), posicionada longitudinalmente ao lado do reator, como

mostrado na Figura 23. A reação foi monitorada durante 120 min. Os testes fotocatalíticos foram realizados em duplicata. A Tabela 8 apresenta as condições de massa utilizada na degradação fotocatalítica de diazinon.

Tabela 8: Massa utilizada para degradação fotocatalítica de diazinon.

Materiais	Massa utilizada (g)
TiO ₂ -140-MO	0,15
TiO ₂ -140-HC	0,15
TiO ₂ /SiO ₂ -140-MO	0,73
TiO ₂ /SiO ₂ -140-HC	0,73
TiO ₂ /TecSil-140-MO	1,39
TiO ₂ /TecSil-140-HC	1,39

Com o intuito de verificar a eficiência dos fotocatalisadores foi realizado um experimento de fotólise para observar a degradação de diazinon na presença da luz UV sem a adição do fotocatalisador.

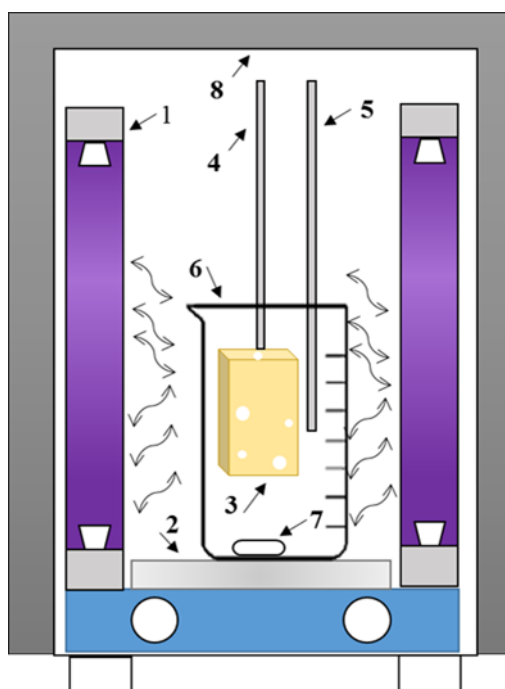


Figura 23: Aparato experimental utilizado na fotodegradação. 1: Lâmpada, 2: Agitação magnética, 3: Amostra, 4: Haste, 5: Coletor do poluente, 6: Reator batelada, 7: Agitador magnético, 8: Caixa de isolamento. (Adaptado de SANTOS, 2018).

4.1.3 Análise do Diazinon por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)

A degradação do diazinon foi analisada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), utilizando um cromatógrafo Shimadzu ® (modelo UFLC-SPD-M20A/ UV-Vis Detector). Para a análise do diazinon por CLAE- UV-Vis, foi adaptada a metodologia descrita por HOSSAINI *et al.* (2017). Para as análises, foram injetadas as amostras resultantes da fotodegradação no volume de 20 µL por uma coluna analítica C8, na taxa de fluxo de 0,5 mLmin⁻¹. O tempo de análise foi de 15 min e o comprimento de onda adotado foi 254 nm. Um sistema isocrático foi utilizado com uma fase móvel constituída de acetonitrila: água 70:30 v/v. Para impedir a presença de alguma partícula do fotocatalisador nas amostras injetadas todas as amostras foram previamente filtradas em membrana de 0,45 µm.

A adsorção do diazinon na superfície dos fotocatalisadores foi expressa em porcentagem conforme a Equação 2. A atividade fotocatalítica foi expressa em porcentagem de degradação de diazinon de acordo com a Equação 3:

$$\text{Adsorção} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{Degradação de diazinon} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (3)$$

em que C_0 é a concentração inicial no tempo $t = 0$ e C_t é a concentração no intervalo de tempo. Para obtenção de dados cinéticos da reação de degradação, foi utilizado o modelo cinético de primeira ordem, a seguir:

$$\text{Primeira ordem: } \ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = k_{app}t \quad (4)$$

em que C_0 é concentração inicial no tempo $t = 0$ da fotocatalise, C_t é a concentração no intervalo de tempo e k_{app} a constante de velocidade aparente. Assim, as constantes cinéticas da degradação do diazinon foram obtidas a partir das inclinações fornecidas pelo *plot* dessa equação 4 vs tempo para radiação UV nos 30 min iniciais de reação.

4.1.4 Degradação fotocatalítica de Diazinon

Diante dos resultados de caracterização apresentados no Capítulo anterior, foram escolhidos os materiais TiO₂-140-MO, TiO₂-140-HC, TiO₂/SiO₂-140-MO, TiO₂/SiO₂-140-HC, TiO₂/TecSil-140-MO e TiO₂/TecSil-140-HC para os ensaios fotocatalíticos, em virtude de seus

melhores resultados em relação as caracterizações feitas, como a fase cristalina bem definida, área superficial e a energia do *band gap*. O estudo de degradação do diazinon foi feito em pH 6, concentração inicial de 15 mg L⁻¹ e sob irradiação UV. A degradação do diazinon foi avaliada em função do tempo como mostra a Figura 24.

Percebe-se, na Figura 24, que o diazinon sofre fotólise sob radiação ultravioleta, com degradação em torno de 78 % na condição de pH 6. Alguns autores investigaram a eficiência do processo de fotólise e fotocatalise, e relataram que degradando por fotólise as remoções de TOC são menores que as obtidas por fotocatalise (JONIDI-JAFARI *et al.* 2015; TABASIDEH *et al.*, 2017).

A utilização dos métodos de imobilização hidrotérmico convencional e por irradiação micro-ondas não interferiu na degradação, pois verificou-se que ambos apresentaram atividade catalítica semelhantes. Utilizando os materiais TiO₂-140-MO, TiO₂-140-HC, TiO₂/SiO₂-140-MO, TiO₂/SiO₂-140-HC, TiO₂/TecSil-140-MO e TiO₂/TecSil-140-HC percebe-se que os fotocatalisadores TiO₂-140-MO e TiO₂-140-HC em relação aos fotocatalisadores imobilizados TiO₂/SiO₂-140-MO, TiO₂/SiO₂-140-HC, TiO₂/TecSil-140-MO e TiO₂/TecSil-140-HC tiveram uma maior degradação de diazinon de quase 98 %. Isso ocorreu devido ao ponto de carga zero (pHpzc) do TiO₂ ser de 6,5 como é relatado por vários pesquisadores (KALANTARY *et al.*, 2014). A superfície do catalisador TiO₂ é carregada negativamente quando pH > pzc, positivamente quando pH < pzc e neutra quando pH = pzc. Esse efeito do pH na degradação fotocatalítica é explicado com a interação eletrostática entre a superfície do catalisador e o poluente.

Assim, é importante destacar que o pKa para o diazinon é 2,6 (DANESHVAR *et al.*; 2007), ele é negativamente carregado acima de pH 2,6, enquanto o catalisador é positivamente carregado abaixo de pH 6,5. Como esperado, o TiO₂ é carregado positivamente e o diazinon negativamente, com isso as moléculas carregadas se atraem entre si. Nesta situação, ambos se combinam por ligação de hidrogênio facilmente e assim elevam quantidade de adsorção e melhora a taxa de decomposição. JONIDI-JAFARI *et al.* 2015 observaram o efeito do pH na degradação de diazinon por compósito ZnO-TiO₂. Verificaram que a degradação foi aumentada de 53,91 % para 87,26 % aumentando o pH inicial de 3 para 7 e depois diminuindo para 35,02 % a pH 11.

Os materiais imobilizados $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -140-MO, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -140-HC obtiveram uma degradação de 81% e 88 %, respectivamente. Esses materiais comparado com TiO_2 mostraram uma menor eficiência na degradação fotocatalítica de diazinon, isto está relacionado à menor afinidade entre o diazinon e o $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, por motivos que o SiO_2 tem um potencial de carga zero de 3,15, apresentando assim uma carga superficial negativa acima deste valor, interferindo na adsorção de espécies químicas de carga oposta. Portanto, para uma melhor eficiência na degradação utilizando esses materiais seria necessário fazer um estudo variando o pH do meio utilizado.

O compósito $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -140-HC em suspensão, e os compostos $\text{TiO}_2/\text{TecSil}$ -140-HC e $\text{TiO}_2/\text{TecSil}$ -140-MO tiveram comportamento similar, apresentando uma degradação superior a 88 %. Sugere que essa similaridade está relacionada a alta concentração do fotocatalisador $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -140-HC em suspensão. Alguns autores relatam que concentrações altas de catalisador promovem uma agregação de partículas logo reduzem a transmissão de luz UV necessária para reação ocorrer, consequentemente diminuindo a eficiência da fotocatalise (ZHANG *et al.*, 2008; RAUF *et al.*, 2011). Assim, vale ressaltar que os fotocatalisadores imobilizados $\text{TiO}_2/\text{TecSil}$ -140-HC e $\text{TiO}_2/\text{TecSil}$ -140-MO apresentaram resultados satisfatórios mesmo diminuindo a área de contato com a solução de diazinon. Esses resultados indicam que os materiais imobilizados podem ser usados eficientemente no tratamento de águas residuais em faixa ultravioleta.

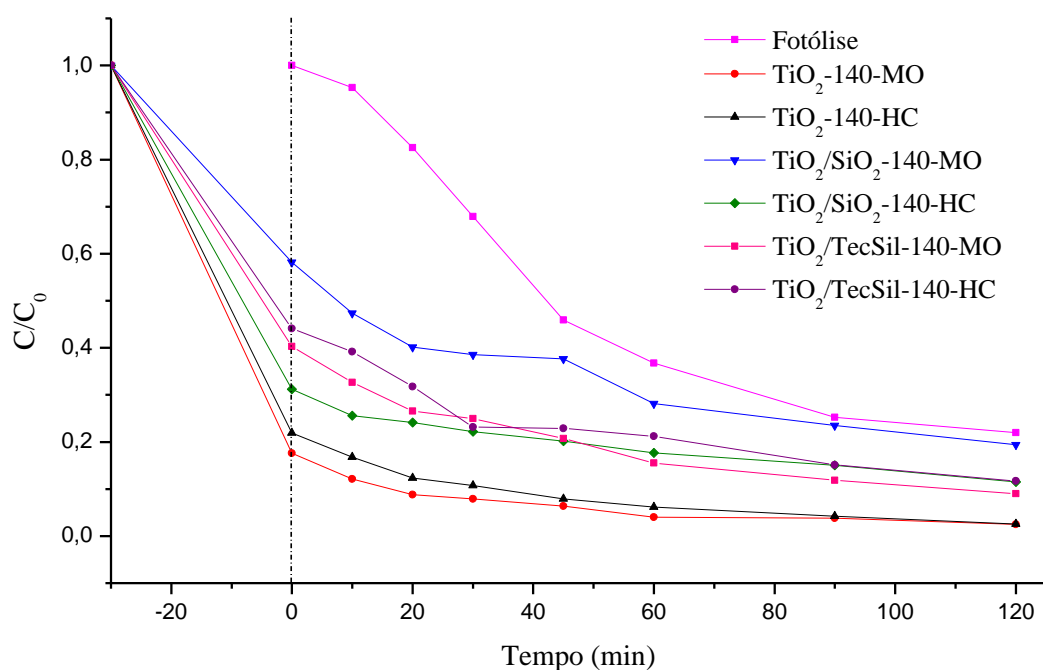


Figura 24: Degradação do diazinon com concentração de 15 mg L^{-1} durante 120 min.

4.1.5 Estudo Cinético

Para determinar a velocidade de reação, os dados experimentais da degradação do diazinon com concentração de 15 mg L^{-1} foram ajustados com equação de primeira ordem. Utilizou-se o método das velocidades iniciais, tomando os dados de concentração nos primeiros 30 min de reação, evitando assim a influência dos produtos de reação. A Tabela 9 apresenta a constante de velocidade aparente inicial (k_{app}) e o coeficiente de correlação (R^2) no pH 6 obtido pelo *plot* da Eq. (4) vs tempo.

Percebe-se que as reações seguiram uma cinética de pseudo-primeira ordem no pH estudado, verificado através dos valores do R^2 que ficaram mais próximo a 1,0 para todas as amostras e pela correção linear. A fotólise obteve reação de ordem zero. Notou-se que a velocidade da reação é mais rápida usando o $\text{TiO}_2\text{-140-HC}$ de $0,0274 \text{ min}^{-1}$. DANESHVAR *et al.*, 2007 exibiram uma cinética de pseudo-primeira ordem na degradação de diazinon com a velocidade reação de $0,027 \text{ min}^{-1}$. Em seguida, o material imobilizado $\text{TiO}_2\text{/TecSil-140-HC}$ com a velocidade reação de $0,0215 \text{ min}^{-1}$.

Tabela 9: Constante de velocidade aparente inicial (k_{app}) e coeficiente de correlação (R^2) para a reação de degradação do diazinon.

Amostras	Primeira Ordem	
	k_{app} (min^{-1})	R^2
Fotólise	0,0131	0,94
TiO ₂ -140-MO	0,0244	0,98
TiO ₂ -140-HC	0,0274	0,95
TiO ₂ /SiO ₂ -140-MO	0,0108	0,92
TiO ₂ /SiO ₂ -140-HC	0,014	0,93
TiO ₂ /TecSil-140-MO	0,0164	0,96
TiO ₂ /TecSil-140-HC	0,0215	0,96

4.1.7 Subprodutos da degradação do Diazinon

Diante da degradação apresentada, o composto TiO₂-140-HC foi escolhido para mostrar a seguir o subproduto gerado após a fotocatalise, pois foi o material que mostrou um melhor desempenho. Pelos cromatogramas da Figura 25 (a), é possível observar que o pico principal do inseticida diazinon aparece no tempo de retenção de 2,5 min e, após 120 min de irradiação (Figura 25 (b)) o pico não desaparece, mas apresenta intensidade bem menor à observada inicialmente, constatando a degradação de diazinon. Observa-se também, na Figura 25(b), a formação de pico no tempo de retenção de 1,6 min, esse pico indica a formação de subproduto diazaxon da degradação de diazinon.

KOULOUMBOS *et al.* (2003) mostraram a degradação de diazinon e a formação do subproduto, o diazaxon nesse tempo de retenção, o mesmo foi identificado usando espectrometria de massa GC. Observaram também que o mecanismo de degradação foi provavelmente baseado no ataque por radicais hidroxilas. As vias oxidativas iniciais da degradação do diazinon envolveram a substituição do enxofre pelo oxigênio na ligação P-S, a clivagem da ligação éster da pirimidina e a oxidação do grupo isopropílico. A degradação fotocatalítica do diazinon catalisado por dióxido de titânio foi observado para prosseguir essencialmente através de um mecanismo de hidroxilação ocorrendo rapidamente pelo ataque da fotocatalise gerando radicais OH.

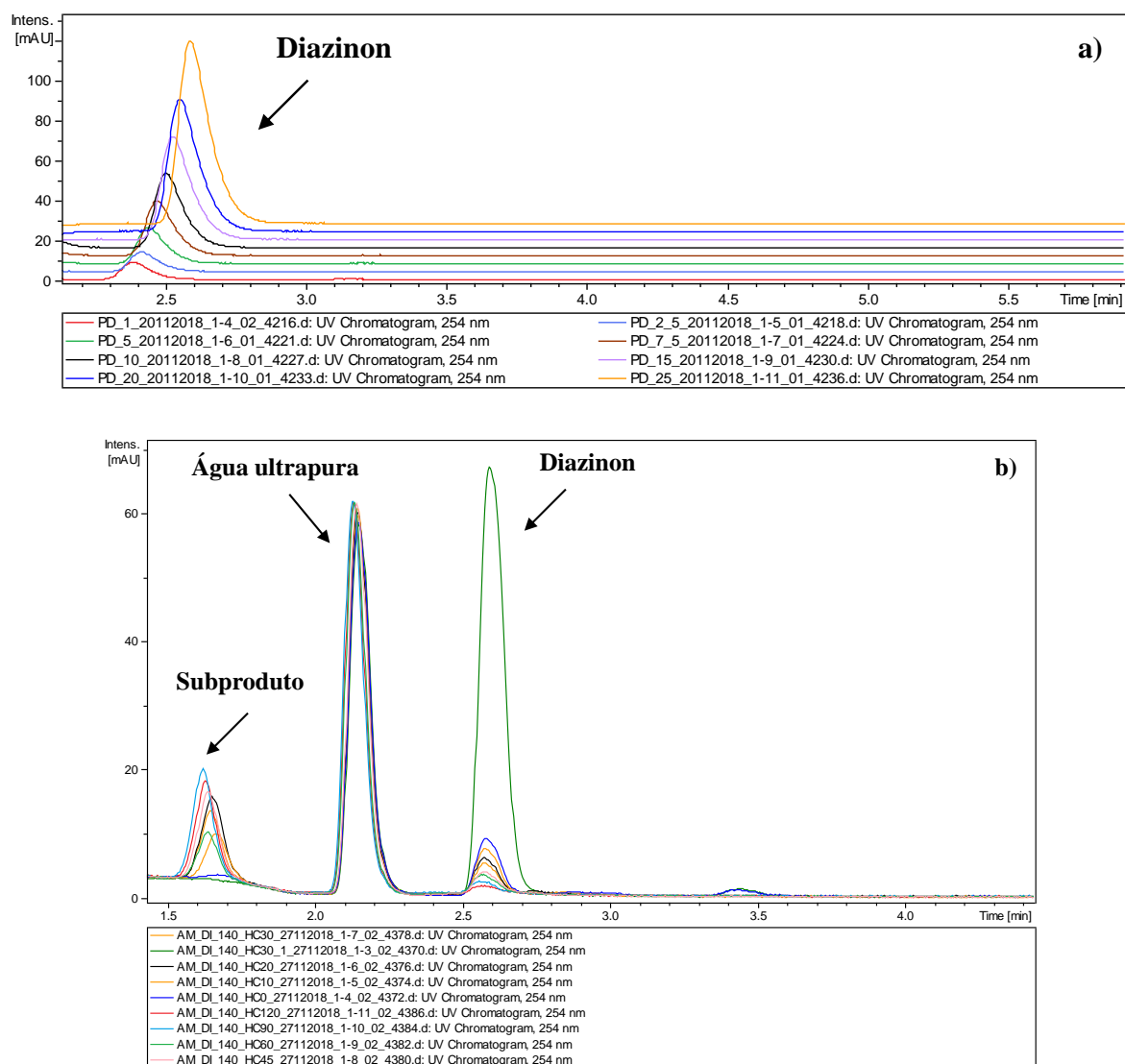


Figura 25: (a) Cromatograma do pico principal do Diazinon em diferentes concentrações. (b) Cromatograma do subproduto formado pela degradação do diazinon.

4.6 Conclusão Parcial

Os materiais TiO_2 -140-MO e TiO_2 -140-HC obtiveram melhores resultados fotocatalíticos e maiores velocidades de reação, já os fotocatalisadores em suspensão $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ e os compostos imobilizados $\text{TiO}_2/\text{TecSil}$ pelos dois métodos apresentaram atividade catalítica menor que o TiO_2 puro, mas em relação ao $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ tiveram resultados similares na degradação do diazinon sob radiação ultravioleta. Sugere-se, pois, que essa menor atividade fotocatalítica pode estar relacionada à menor afinidade entre o diazinon e o $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ e $\text{TiO}_2/\text{TecSil}$. As reações apresentaram cinética de pseudo-primeira ordem na condição de pH 6. Notou-se a formação do subproduto Diazaxon na degradação do diazinon. No entanto, para

separação dos catalisadores, a necessidade de centrifugação e de filtração pode tornar o processo dispendioso. Os resultados obtidos sugerem que os compósitos catalíticos desenvolvidos podem ser usados eficientemente no tratamento de águas residuais em faixa ultravioleta.

Capítulo 5

5. CONCLUSÃO

O trabalho avaliou as características e o comportamento da síntese do TiO_2 e da imobilização com sílica e tecido de sílica pelos métodos hidrotérmicos por autoclave e por irradiação micro-ondas com o objetivo de verificar seu potencial para ser utilizado como fotocatalisador no processo de degradação fotocatalítica de diazinon. A análise dos resultados permitiu chegar às seguintes conclusões:

- Através do método hidrotérmico em autoclave e por micro-ondas foi possível obter TiO_2 puro com a fase anatase, sem calcinação, independente da temperatura de síntese.
- Os compósitos $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ apresentaram características estruturais, físico-químicas e morfológicas similares independentemente do método de síntese utilizado, mostrando que para obter um material cristalino a temperatura de síntese precisa ser de 140 °C.
- Os compósitos $\text{TiO}_2/\text{TecSil}$ sintetizados em ambos os métodos hidrotérmicos na temperatura de 140 °C, apresentaram características próximas aos compósitos $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, o que mostra que independente do suporte é possível obter TiO_2 ativo na região UV.
- O comportamento dos compósitos $\text{TiO}_2/\text{TecSil}$, frente à degradação de diazinon, indica que esses materiais apresentam atividade catalítica similar ao $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ quando se trata em degradação de diazinon.
- Foi possível identificar através da análise CLAE- UV-Vis o inseticida diazinon e o subproduto diazaxon.
- Na determinação dos parâmetros cinéticos os materiais TiO_2 puro, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ e $\text{TiO}_2/\text{Tecido de sílica}$ a 140 °C seguiram o modelo de pseudo-primeira ordem confirmada pelos valores dos coeficientes de correlação.

5.1 Sugestões de trabalhos futuros

- Variar o pH do poluente orgânico – diazinon para observar melhor a atividade fotocatalítica do $\text{TiO}_2/\text{TecSil}$.
- Propor um mecanismo de degradação fotocatalítica para o diazinon.
- Testar a formulação do $\text{TiO}_2/\text{TecSil}$ em outros poluentes orgânicos.

Capítulo 6

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADJIMI, S.; SERGENT, N.; ROUX, J.-C.; DELPECH, F.; PERA-TITUS, M.; CHHOR, K.; KANAIEV, A.; THIVELA, P.- X. Photocatalytic paper based on sol-gel titania nanoparticles immobilized on porous silica for VOC abatement, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 154–155, p. 123–133, 2014.
- AI-EKABI, H.; SERPONE, N. Photocatalytic Degradation of Chlorinated Phenols in Aerated Aqueous Solutions over TiO₂, Supported on a Glass Matrix, *The Journal of Physical Chemistry*, v. 92, p. 5726-5731, 1988.
- AL-ASBAHI, A. B. Influence of anatase titania nanoparticles content on optical and structural properties of amorphous silica, *Materials Research Bulletin*, v. 89, p. 286-291, 2017.
- ANVISA, Agência nacional de vigilância sanitária. Consulta pública nº 8 de 19 de janeiro de 2012. Reavaliação toxicológica do ingrediente ativo da paration metílica, 2012.
- BAKAR, A. S.; RIBEIRO, C. An insight toward the photocatalytic activity of S doped 1-D TiO₂ nanorods prepared via novel route: As promising platform forenvironmental leap, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 412, p. 78- 92, 2016.
- BANERJEE, S.; DIONYSIOU, D.; PILLAI, S. Self-Cleaning Applications of TiO₂ by Photo-Induced Hydrophilicity and Photocatalysis, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 176, p. 396–428, 2015.
- BARTH, V. G., BIAZON, A. C. B. Complicações decorrentes da intoxicação por Organofosforados, *SaBios: Revista Saúde e Biologia*, v. 5, n. 2, p. 27-33, 2010.
- BILECKA, I.; NIEDERBERGER, M. Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis, *Nanoscale*, v. 2, n. 8, p.1269–1528, 2010.
- BORGES, S. S.; XAVIER, L. P. S.; DA SILVA, A. C.; DE AQUINO, S. F. Imobilização de dióxido de titânio em diferentes materiais suporte para o emprego em fotocatalise heterogênea, *Química Nova*, v. 39, p. 836–844, 2016.

- BRAGA, R. M.; BARROS, A. T. M. Avaliação da susceptibilidade da mosca dos chifres, *Haematobia irritans* (Diptera:Muscidae) a inseticida da classe dos organofosforados (diazinon) em Roraima. Comunicado Técnico 06, Boa Vista, 2004.
- BRILLAS, E.; SIRÉS, I.; OTURAN, M. A. Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry, *Chemical Reviews*, v. 109, p. 6570–6631, 2009.
- BYRAPPA, K.; ADSCHIRI, T. Hydrothermal technology for nanotechnology, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, v. 53, p. 117-166, 2007.
- BYRAPPA, K.; YOSHIMURA, M. Handbook Of Hydrothermal Technology, A Technology for Crystal Growth and Materials Processing, *Materials Science And Process Technology Series*, Norwich, New York, USA, 2001.
- CABELLO, G.; DAVOGLIO, A. R.; PEREIRA, C. E.; Microwave-assisted synthesis of anatase-TiO₂ nanoparticles with catalytic activity in oxygen reduction, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 794, p. 36-42, 2017.
- 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, UFPR – Curitiba, PR; 2005.
- CANO-CASANOVA, L.; AMOROS-PEREZ, A.; OUZZINE, M.; LILLO-RODENAS, M. A.; ROMAN-MARTINEZ, M. C. One step hydrothermal synthesis of TiO₂ with variable HCl concentration: Detailed characterization and photocatalytic activity in propene oxidation, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 220, p. 645-653, 2018.
- CHAUHAN, I.; MOHANTY, P. Immobilization of titania nanoparticles on the surface of cellulose fibres by a facile single step hydrothermal method and study of their photocatalytic and antibacterial activities, *Royal Society of Chemistry*, v. 4, p. 57885–57890, 2014.
- CHEN, X.; MAO, S. S. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications, *Chemical Reviews*, v. 107, n. 7, p. 2891-2959, 2007.

- CHEN, Y.; WANG, K.; LOU, L. Photodegradation of dye pollutants on silica gel supported TiO₂ particles under visible light irradiation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 163, p. 281–287, 2004.
- CHIOU, C.S.; SHIE, J. L.; CHANG, C. Y.; LIU C. C.; CHANG, C. T. Degradation of din-butyl phthalate using photoreactor packed with TiO₂ immobilized on glass beads, *Journal of Hazardous Materials*, v. 137, p. 1123–1129, 2006.
- CHO, H. S.; NGUYEN, H. H.; GYAWALI, G.; EUN, J. S.; SEKINO, T.; JOSHI, B.; KIM, H. S.; JO, H. Y.; KIM, H. T.; LEE, W. S. Effect of microwave-assisted hydrothermal process parameters information of different TiO₂ nanostructures, *Catalysis Today*, v. 266, p. 46–52, 2016.
- CONAMA, Conselho Nacional de Meio Ambiente. Decreto Nº 4074/2002, Regulamenta a Lei no 7.802, de 11 de julho de 1989. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre>>. Acesso em 15/03/2018.
- CONAMA, Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução nº 430/2011, disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em 15/03/2018.
- DANESHVAR, N.; ABER, S.; SEYED DORRAJI, M. S.; KHATAEE, A. R.; RASOULIFARD, M.H. Photocatalytic degradation of the insecticide diazinon in the presence of prepared nanocrystalline ZnO powders under irradiation of UV-C light, *Separation and Purification Technology*, v. 58, p. 91–98, 2007.
- DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide surface, *Science Reports*, v. 48, p.53–229, 2003.
- DU, H.; LIU, Y-N.; SHEN, C-C.; XU, A-W. Nanoheterostructured Photocatalysts for Improving Photocatalytic Hydrogen Production, *Chinese Journal of Catalysis*, v. 38, p. 1295–1306, 2017.
- EPA - Environmental Protection Agency. Diazinon; EPA 738-R-04-006; U.S., Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances, Office of Pesticide Programs, U.S. Government Printing Office: Washington, 2006.

- ETAIW, S. E-D. H.; EL-BENDARY M. M. Degradation of Methylene Blue by Catalytic and Photo-Catalytic Processes Catalyzed by the Organotin-polymer³_∞ [(Me₃Sn)₄Fe(CN)₆], *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 126, p. 326–33, 2012.
- FANG, L.; HOU, L.; ZHANG, Y.; WANG, Y.; YAN, G. Synthesis of highly hydrophobic rutile titania-silica nanocomposites by improved hydrolysis co-precipitation method, *Ceramics International*, v. 43, p. 5592-5598, 2017.
- FORTUNY, M.; RAMOS, A.L.D.; DARIVA, C.; EGUES, S.M.S.; SANTOS, A.F.; NELE, M.; COUTINHO, R.C.C. Principais aplicações das micro-ondas na produção e refino de petróleo, *Química Nova*, v. 31, n. 6, p. 1553-1561, 2008.
- FRANÇA, M. D.; SANTOS, L. M.; SILVA, T. A.; BORGES, K. A.; SILVA, V. M.; PATROCINIO, A. O. T.; TROVÓ, A. G.; MACHADO, A. E. H. Efficient Mineralization of Paracetamol Using the Nanocomposite TiO₂/Zn (II) Phthalocyanine as Photocatalyst, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 26, n. 7, p. 1094-1102, 2016.
- FRANK, S. N.; BARD, A. J. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at titanium dioxide powder, *Journal of the American Chemical Society*, v. 99, p. 303-304, 1977.
- FUJISHIMA, A; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, v. 238, p. 37-38, 1972.
- GAIDAU, C.; PETICA, A.; IGNAT, M.; POPESCU, L. M.; PITICESCU, R. P.; TUDOR, I. A.; PITICESCU, R. R. Preparation of silica doped titania nanoparticles with thermal stability and photocatalytic properties and their application for leather surface functionalization, *Arabian Journal of Chemistry*, v. 10, p. 985-1000, 2016.
- GÓMEZ-TENA, M.P.; BENGOCHEA, M.A., SÁNCHEZ, E.; GUAITA, L.; MACHÍ, C. Desenvolvimento de formulações cerâmicas com capacidade de regular a umidade do ambiente, *Cerâmica Industrial*, p. 5-8, v. 18, 2013.
- GONDAL, M. A.; RASHID, S. G.; DASTAGEER, M. A.; ZUBAIR, S. M.; ALI, M. A.; LIENHARD, J. H.; MCKINLEY, G. H.; VARANASI, K. K. Sol-Gel Synthesis of Au/Cu-TiO₂ Nanocomposite and Their Morphological and Optical Properties, *Ieee Photonics Journal*, v. 5, n. 3, 2013.

- GRIZA, F. T.; ORTIZ, S. K.; GEREMIAS, G.; THIESEN, V. F. Avaliação da contaminação por organofosforados em águas superficiais no município de Rondinha, *Quimica Nova*, v. 31(7), p. 1631–1635, 2008.
- GÜLTEKIN, I; INCE, N. H. Synthetic endocrine disruptors in the environment and water remediation by advanced oxidation processes, *Journal of Environmental Management*, v. 5, p. 816–832, 2007.
- HERRMANN, J-M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis Today*, v. 53, p. 115–129, 1999.
- HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H.; Sol-gel process. Physicochemical aspects, *Química Nova*, v. 18, n. 2, p. 171-180, 1995.
- HOFFMAN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chemical Review*, v. 95, p. 69–96, 1995.
- HORNSBY, A. G.; WAUCHOPE, R. D.; HERNER A. E. Pesticide Properties in the Environment, *Springer-Verlag: New York*, p. 83-84, 1996.
- HOSSAINI, H.; MOUSSAVI, G.; FARROKHI, M. Oxidation of diazinon in cns-ZnO/LED photocatalytic process: Catalyst preparation, photocatalytic examination, and toxicity bioassay of oxidation by-products, *Separation and Purification Technology*, v. 74, p. 320–330, 2017.
- HU, X.; LI, G.; YU, C. J. Design, Fabrication, and Modification of Nanostructured Semiconductor Materials for Environmental and Energy Applications, *Langmuir*, v. 26 (5), p. 3031–3039, 2010.
- HUANG, C-H.; YANG, Y-T.; DOONG, R-A. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of mesoporous anatase TiO₂ via sol–gel process for dye-sensitized solar cells, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 142, p. 473–480, 2011.
- JAIMY, B. K.; VIDYA, K.; SARASWATHY. N. U. H.; HEBALKAR, Y. N.; WARRIER, K. G. K. Dopant-free anatase titanium dioxide as visible-light catalyst: Facile sol–gel microwave approach, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 3, p. 1277-1286, 2015.

- JIMÉNEZ-TOTOTZINTLE, M.; OLLER, I.; HERNÁNDEZ- RAMÍREZ, A.; MALATO, S.; MALDONADO, M. I. Remediation of agro-food industry effluents by biotreatment combined with supported TiO₂/H₂O₂ solar photocatalysis, *Chemical Engineering Journal*, v. 273, p. 205- 213, 2015.
- JO, S-H.; KIM, K-H.; KIM, Y-H.; LEE, M-H.; KIM, B-W.; AHN, J-H. Deodorization of Food-Related Nuisances from a Refrigerator: The Feasibility Test of Photocatalytic System, *Chemical Engineering Journal*, v. 277, p. 260–68, 2015.
- JONIDI-JAFARI, A.; SHIRZAD-SIBONI, M.; YANG, J- K.; NAIMI-JOUBANI, M.; FARROKHI, M. Photocatalytic degradation of diazinon with illuminated ZnO–TiO₂ composite, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 50, p. 100- 107, 2015.
- KALANTARY, R. R.; SHAHAMAT, Y. D.; FARZADKIA, M.; ESRAFILI, A.; HOSSEINALI ASGHARNIA, H. Photocatalytic degradation and mineralization of diazinon in aqueous solution using nano TiO₂ (Degussa, P25): kinetic and statistical analysis, *Desalination and Water Treatment*, v. 55, p. 1–9, 2014.
- KAPARATI, S.; GIANNAKOPOULOU, T.; TODOROVA, N.; BOUKOS, N.; ANTIOHOS, S.; PAPAGEPRGIU, D.; CHANIOTAKIS, E.; DIMOTIKALI, D.; TRAPALIS, C. TiO₂ functionalization for efficient NO_x removal in photoactive cement, *Applied Surface Science*, v. 319, p. 29–36, 2014.
- KHATAEE, A.; MANSOORI, G. A. Nanostructured titanium dioxide materials: properties, preparation and application, 1ª edição, *World Scientific*, Singapore, New Jersey, 2012.
- KOULOUMBOS, V. N., TSIPI, D. F., HISKIA, A. E., NICOLIC, D., VAN BREEMAN, R. B. Identification photocatalytic degradation products of diazinon in TiO₂ aqueous suspensions using GC/MS/MS and LC/MS with quadrupole time-of-flight mass spectrometry, *Journal of The American Society for Mass Spectrometry*, v. 14, p. 803–817, 2003.
- KUMAR, N.; HAZARIKA, S. N.; LIMBU, S.; BORUAH, R.; DEB, P.; NAMSA, D. N.; DAS, S. K. Hydrothermal synthesis of anatase titanium dioxide mesoporous microspheres and their antimicrobial activity, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 213, p. 181-187, 2015.

- KUO, C- S.; TSENG, Y- H.; HUANG, C-H.; LI, Y- Y. Carbon-containing nano-titania prepared by chemical vapor deposition and its visible-light-responsive photocatalytic activity, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 270, p. 93–100, 2007.
- LANDMANN, M.; RAULS, E.; SCHMIDT, W. G.; The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO_2 , *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 24, p. 1–6, 2012.
- LI, Z.; HOU, B.; XU, Y.; WU, D.; SUN, Y. Hydrothermal synthesis, characterization, and photocatalytic performance of silica-modified titanium dioxide nanoparticles, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 288, p. 149–154, 2005.
- LI, Z.; HOU, B.; XU, Y.; WU, D.; SUN, Y.; HU, W.; DENG, F. Comparative study of sol–gel-hydrothermal and sol–gel synthesis of titania–silica composite nanoparticles, *Journal of Solid State Chemistry*, v. 178, p. 1395–1405, 2005.
- LIMA, S. I. Tecido de sílica como uma nova matriz para imobilização de lipases e aplicação em biodiesel. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos – PEP, Aracaju/SE, 2015.
- LIU, C. S.; LI, F. Natural path for more precise determination of band gap by optical spectra, *Optics Communications*, v. 285, n. 12, p. 2868-2873, 2012.
- LIU, H.; DENG, LU.; SUN, C.; LI, J.; ZHUSCHOOL, Z. Titanium dioxide encapsulation of supported Ag nanoparticles on the porous silica bead for increased photocatalytic activity, *Applied Surface Science*, v. 326, p. 82–90, 2015.
- LÓPEZ-MUÑOZ, M-J.; GRIEKEN, R. V.; AGUADO, J.; MARUGÁN, J. Role of the support on the activity of silica-supported TiO_2 photocatalysts: Structure of the $\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$ photocatalysts, *Catalysis Today*, v. 101, p. 307–314, 2005.
- MACHADO, A. E. H.; DOS SANTOS, L. M.; BORGES, K. A.; BATISTA, P. S.; DE PAIVA, V.A.B.; JR MULLER, P. S.; OLIVEIRA, D. F. M.; FRANÇA, M. D. Potential Applications for Solar Photocatalysis: From Environmental Remediation to Energy Conversion, *Energy Engineering*, p. 953- 978, 2012.

- MAHESH, K.P.O.; KUO, D-H.; HUANG, B-R.; UJIHARA, M.; IMAE, T. Chemically modified polyurethane-SiO₂/TiO₂ hybrid composite film and its reusability for photocatalytic degradation of Acid Black 1 (AB 1) under UV light, *Applied Catalysis A: General*, v. 475, p. 235–241, 2014.
- MARAVGAKIS, G., TZATZARAKIS, M. N., ALEGAKIS, A.K., STIVAKTAKIS, P. D., TSATSAKIS, A. M. Diethyl phosphates accumulation in rabbits hair as an indicator of long term exposure to diazinon and chlorpyrifos, *Forensic Science International*, v. 218, p. 106–110, 2012.
- MARIMUTHU, T.; MOHAMAD, S.; ALIAS, Y. Synthesis and characterization of new silica-titania mixed oxide in the presence of 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide by sol-gel technique, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 70, p. 104–110, 2014.
- MEIRE, M.; VERBRUGGEN, W. S.; LENAERTS, S.; LOMMENS, PETRA.; VOORT, D. V. P.; DRIESSCHE, V. I. Microwave-assisted synthesis of mesoporous titania with increased crystallinity, specific surface area, and photocatalytic activity, *Journal of Materials Science*, v. 51, p. 9822-9828, 2016.
- MILLS, A.; HEPBURN, J.; HAZAFY, J.; O'ROURKE, C.; WELLS, N.; KRYSA, J.; BAUDYS, M.; ZLAMAL, M.; BARTKOVA, H.; HILL, C. E.; WINN, K. R.; SIMONSEN, M. E.; SØGAARD, E. G.; BANERJEE, S.; FAGAN, R.; PILLAI, S.C. Photocatalytic Activity Indicator Inks for Probing a Wide Range of Surfaces, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 290, p. 63–71, 2014.
- MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE 2011. Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011. Acesso em 08/03/2018.
- MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE 2014. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/seguranca-quimica/agrotoxicos>>. Acesso em 08/03/2018.
- MOORE, M. T.; COOPER, C. M.; SMITH JR., S.; CULLUM, R. F.; KNIGHT, S. S.; LOCKE, M. A.; BENNETT, E. R. Diazinon Mitigation in Constructed Wetlands: Influence of Vegetation, *Water, Air and Soil Pollution*, v. 184, p. 313-321, 2007.

- MOREIRA, F. C.; BOAVENTURA, R. A. R.; BRILLAS, E.; VILAR, V. J. P. Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 202, p. 217–261, 2017.
- MUTUMA, B. K.; SHAO, G. N.; KIM, W. D.; KIM, H. T. Sol-gel synthesis of mesoporous anatase-brookite and anatase-brookite-rutile TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic properties, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 442, p. 1-7, 2015.
- NGHIA, N. V.; VINH, H. X.; TRUNG, N. T.; HUNG, N. P. Synthesis and characterization of nanostructured TiO₂/SBA-15 and Ag-TiO₂/SBA-15 mesoporous composites, *International Journal of Nanotechnology*, v. 12, p. 5-7, 2015.
- OLLIS, D. F.; AL-EKABI, H. Photocatalytic Purification, and Treatment of Water and Air, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry*, v. 3, p. 405-411, 1993.
- PAL, A.; JANA, T. K.; CHATTERJEE, K. Silica supported TiO₂ nanostructures for highly efficient photocatalytic application under visible light irradiation, *Materials Research Bulletin*, v. 76, p. 353–357, 2016.
- PARMON, V.; EMELINE, A. V.; SERPONE, N. Glossary of terms in photocatalysis and radiocatalysis, *International Journal of Photoenergy*, v. 4, p. 91-131, 2002.
- PASTORE, M.; ETIENNE, T.; DE ANGELIS, F. Structural and electronic properties of dye-sensitized TiO₂ for solar cell applications: from single molecules to self-assembled monolayers, *Journal of Materials Chemistry C*, v. 4, n. 20, p. 4346-4373, 2016.
- PATROCINIO, A. O. T.; SCHNEIDER, J.; FRANCA, M. D.; SANTOS, L. M.; CAIXETA, B. P.; MACHADO, A. E. H.; BAHNEMANN, D. W. Charge carrier dynamics and photocatalytic behavior of TiO₂ nanopowders submitted to hydrothermal or conventional heat treatment, *RSC Advances*, v. 5, n. 86, p. 70536-70545, 2015.
- PENG, ZHIWEI; HWANG, JIANN-YANG. Microwave-assisted metallurgy, *International Materials Reviews*, v. 60, issue 1, p. 30-63, 2015.
- PEREGO, C.; VILLA, P. Catalyst preparation methods, *Catalysis Today*, v. 34, p. 281–305, 1997.

- PERIYAT, P.; LEYLAND, N.; CCORMACK, E. D.; COLREAVY, J.; CORR D.; PILLAI, C. S. Rapid microwave synthesis of mesoporous TiO₂ for electrochromic displays, *Journal of Materials Chemistry*, v. 20, p. 3650-3655, 2010.
- PRICE, A. J.; KELTON, J. A. Herbicides - Advances in Research, 1^a ed, INTECH, 2013.
- RAUF, M. A.; MEETANI, M. A.; HISAINDEE, S. An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition metals, *Desalination*, v. 250, p. 13-27, 2011.
- SAFARDOUST-HOJAGHAN, H.; SALAVATI-NIASARI, M. Degradation of Methylene Blue as a Pollutant with N-Doped Graphene Quantum Dot/titanium Dioxide Nanocomposite, *Journal of Cleaner Production*, v. 148, p. 31–36, 2017.
- SANDEEP, S.; NAGASHREE, K. L.; MAIYALAGAN, T.; KEERTHIGA, G. Photocatalytic Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid- A comparative study in hydrothermal TiO₂ and commercial TiO₂, *Applied Surface Science*, v. 449, p. 371-379, 2018.
- SANTOS, M. A. Imobilização de Nafion/TiO₂ em filtro de poliéster para a degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos – PEP, Aracaju/SE, 2018.
- SAVOY, V. L. T. Classificação dos Agrotóxicos. *Biológico*, São Paulo, v. 73, n. 1, p. 91-92, 2011.
- SCHNEIDER, J.; MATSUOKA, M.; TAKEUCHI, M.; ZHANG, J.; HORIUCHI, Y.; AMPO, M.; BAHNEMANN, D. W. Understanding TiO₂ photocatalysis: Mechanisms and Materials, *Chemical Reviews*, v. 114, p. 9919–9986, 2014.
- SEM, S.; MAHANTY, S.; ROY, S.; HEINTZ, O.; BOURGEOIS, S.; CHAUMONT, D.; Investigation on sol- gel synthesized Ag- doped TiO₂ cermet thin films, *Thin Solid Films*, v. 474, p. 245- 249, 2005.
- SHAN, A.Y.; GHAZI, T. I. M.; RASHID, S.A. Immobilization of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review, *Applied Catalysis A- General*, v. 389, p. 1–8, 2010.

- SHAYEGAN, Z.; LEE, C-S.; HAGHIGHAT, F. TiO₂ photocatalyst for Removal of Volatile Organic Compounds in Gas Phase – A Review, *Chemical Engineering Journal*, v. 334, p. 2408–2439, 2018.
- SHI, J.; ZHENG, J.; WU, P.; JI, X. Immobilization of TiO₂ films on activated carbon fiber and their *photocatalytic* degradation properties for dye compounds with different molecular size, *Catalysis Communications*, v. 9, p. 1846–1850, 2008.
- SHIRZAD-SIBONI, M.; JONIDI-JAFARI, A.; FARZADKIA, M.; ESRAFILI, A.; GHOLAMI, M. Enhancement of Photocatalytic Activity of Cu-Doped ZnO Nanorods for the Degradation of an Insecticide: Kinetics and Reaction Pathways, *Journal of Environmental Management*, v. 186, p. 1-11, 2017.
- SILVA, P. L. Modificação e imobilização de TiO₂ visando a degradação de compostos orgânicos poluentes via o processo de fotocatalise heterogênea. Dissertação de Mestrado, São Paulo, 2007.
- SINDIVEG, disponível em: <<http://sindiveg.org.br/sindiveg-setor-de-defensivos-agricolas-registra-queda-nas-vendas-em-2016>>. Acesso em 10/03/2018.
- SLOSARCZYK, A.; BARELKOWSKI, M.; NIEMIER, S.; JAKUBOWSKA, P. Synthesis and characterization of silica aerogel/carbon microfibers nanocompósitos dried in supercritical and ambient pressure, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 76, p. 227-232, 2015.
- SOARES, W.; ALMEIDA, R. M.; MORO, S. Trabalho rural e fatores de risco associados ao regime de uso de agrotóxicos em Minas Gerais, Brasil, *Caderno de Saúde Pública*, v. 19, n. 4, p. 1117-1127, 2003.
- SOROLLA, M. G.; DALIDA, M. L.; KHEMTHONG, P.; GRISDANURAK, N. Photocatalytic degradation of paraquat using nano-sized Cu-TiO₂/SBA-15 under UV and visible light, *Journal of Environmental Sciences*, v. 24(6), p. 1125–1132, 2012.
- SOUVEREYNS, B.; ELEN, K.; DE DOBBELAERE, C.; KELCHTERMANS, A.; PEYS, N.; D’HAEN, J.; MERTENS, M.; MULLENS, S.; VAN DEN RUL, H.; MEYNEN, V.; COOL, P.; HARDY, A.; VAN BAEL, M. K. Hydrothermal synthesis of a concentrated and stable dispersion of TiO₂ nanoparticles, *Chemical Engineering Journal*, v. 223, p. 135-144, 2013.

- SRIKANTH, B.; GOUTHAM, R.; NARAYAN, R.B.; RAMPRASATH, A.; GOPINATH, K.P.; SANKARANARAYANAN, A. R. Recent advancements in supporting materials for immobilized photocatalytic applications in waste water treatment, *Journal of Environmental Management*, v. 200, p. 60-78, 2017.
- SU, C.; TSENG, C.M.; CHEN, L.F.; YOU, B.H.; HSU, B.C., CHEN, S.S. Sol–hydrothermal preparation and photocatalysis of titanium dioxide, *Thin Solid Films*, v. 498, p. 259- 265, 2006.
- SUGIMOTO, T.; KOJIMA, T. Formation mechanism of amorphous TiO₂ Spheres in organic solvents. 3- Effects of water, temperature and solvent composition, *Journal of Physical Chemistry C*, v. 112, p. 18445-18454, 2008.
- TABASIDEH, S.; MALEKI, A.; SHAHMORADI, B.; GHAREMANI, E.; MCKAY, G. Sonophotocatalytic degradation of diazinon in aqueous solution using iron-doped TiO₂ nanoparticles, *Separation and Purification Technology*, v. 189, p. 186–192, 2017.
- TAN, Z.; SATO, K.; OHARA, S. Synthesis of layered nanostructured TiO₂ by hydrothermal method, *Advanced Powder Technology*, v. 26, n. 1, p. 296-302, 2014.
- TANG, X-H.; WEN, X.; SUN, S-W.; JIANG, H-Y. New route for synthesis of highly ordered mesoporous silica with very high titanium content, *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 41, p. 167-172, 2002.
- THOMMES, M.; KANEKO, K., NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Application Chemical*, p. 1-19, 2015.
- VELKI, M.; PAOLO, D. C.; NELLES, J.; SEILER, T-B.; HOLLERT, H. Diuron and Diazinon Alter the Behavior of Zebrafish Embryos and Larvae in the Absence of Acute Toxicity, *Chemosphere*, v. 180, p. 65–76, 2017.
- VERHOEVEN, J. W. Glossary of terms used in photochemistry, *Pure and Applied Chemistry*, v. 68, p. 2223–2286, 1996.

- WANG, G. Hydrothermal synthesis and photocatalytic activity of nanocrystalline TiO₂ powders in ethanol–water mixed solutions, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 274, p. 185–191, 2007.
- WANG, J. L.; XU, L. J. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Formation of Hydroxyl Radical and Application, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 42, p. 251–325, 2012.
- WANG, L.; WANG, XU.; CUI, S.; FAN, X.; ZU, B.; WANG, C. TiO₂ supported on silica nanolayers derived from vermiculite for efficient photocatalysis, *Catalysis Today*, v. 216, p. 95–103, 2013.
- WANG, Y.; HE, Y.; LAI, Q.; FAN, M. Review of the progress in preparing nano TiO₂: An important environmental engineering material, *Journal of Environmental Science*, v. 26, p. 2139–2177, 2014.
- WANG, H-W.; KUO, C-H.; LIN, H-C.; KUO, I-T.; CHENG, C-F. Rapid Formation of Active Mesoporous TiO₂ Photocatalysts via Micelle in a Microwave Hydrothermal Process, *The Journal of the American Ceramic Society*, v. 89, p. 3388 – 3392, 2016.
- WANG, W-K.; CHEN, J-J.; GAO, M.; HUANG, Y-K.; ZHANG, X.; YU, H. Q. Photocatalytic degradation of atrazine by boron-doped TiO₂ with a tunable rutile/anatase ratio, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 195, p. 69–76, 2016.
- WU, H.B., HNG, H.H., LOU, X.W.D. Direct synthesis of anatase TiO₂ nanowires with enhanced photocatalytic activity, *Advanced Materials*, v. 24, p. 2567–2571, 2012.
- ZHANG, X.; HU, F.; HU, X.; CHEN, P.; DENG, N. Photodegradation of acetaminophen in TiO₂ suspended solution, *Journal of Hazardous Materials*, v. 157, p. 300–307, 2008.
- ZHANG, Y.; HOU, Y.; CHEN, F.; XIAO, X.; ZHANG, J.; HU, X. The degradation of chlorpyrifos and diazinon in aqueous solution by ultrasonic irradiation: Effect of parameters and degradation pathway, *Chemosphere*, v. 82, p. 1109–1115, 2011.
- ZHANG, W.; YANG, B.; CHEN, J. Effects of Calcination Temperature on Preparation of Boron-Doped TiO₂ by Sol-Gel Method, *International Journal of Photoenergy*, v. 12, p. 1–8, 2012.

ZHANG, X.; JI, G.; LIU, Y.; ZHOU, X.; ZHU, Y.; SHI, D.; ZHANG, P.; CAO, X.; WANG, B. The role of Sn in enhancing the visible-light photocatalytic activity of hollow hierarchical microspheres of the Bi/BiOBr heterojunction, *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 17, p. 8078–8086, 2015.

ZHANG, S.; ZHANG, Z.; PEI, J.; LI, R.; ZHANG, J.; CAI, J.; CUI, J. A novel TiO₂-SiO₂ aerogel nanocomposite absorbent: preparation, characterization and photocatalytic degradation effects on automobile exhaust, *Materials Research Express*, v. 5, p. 1-22, 2018.

ZHONG, J. B.; LI, J. Z.; FENG, F. M.; LU, Y.; ZENG, J.; HU, W.; ZI, T. Improved photocatalytic performance of SiO₂-TiO₂ prepared with the assistance of SDBS, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 357, p. 101–105, 2012.

ZHOU, W., DU, G.; HU, P.; LI, G.; WANG, D.; LIU, H.; WANG, J.; BOUGHTON, R. L.; LIU, D.; JIANG, H. Nanoheterostructures on TiO₂ nanobelts achieved by acid hydrothermal method with enhanced photocatalytic and gas sensitive performance, *Journal of Materials Chemistry*, v. 21, p. 7937–7945, 2011.

ZHU, J.; WANG, J.; DING, Y.; LIU, B.; XIAO, W. A Systems-Level Approach for Investigating Organophosphorus Pesticide Toxicity, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 149, p. 26–35, 2018.

ZOU, B.; HUA, Y.; CUI, F.; JIANG, L.; YU, D.; HUANG, H. Effect of surface modification of low cost mesoporous SiO₂ carriers on the properties of immobilized lipase, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 417, p. 210–216, 2014.

CAPÍTULO 7

7. ANEXOS

TRABALHOS COMPLETOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS

SANTOS, M. A.; OLIVEIRA, R. J.; SANTOS, M. R. O.; DA SILVA, T. S. L.; CONTO, J. F.; EGUES, S. M. Adsorção de azul de metileno por ultrassom empregando sílica modificada sintetizada por aquecimento micro-ondas. In: 12º Encontro Brasileiro sobre Adsorção - EBA12, 2018, Gramado/RN. **EBA 12**, 2018.

DA SILVA, T. S. L.; SANTOS, M. A.; GUIMARAES, L. M. M.; CONTO, J. F.; EGUES, S. M. Desenvolvimento de um filtro nanocompósito de TiO₂ impregnado em Luffa cylindrica para aplicação. In: 12º Encontro Brasileiro sobre Adsorção - EBA12, 2018, GRAMADO/RN. **EBA 12**, 2018.

RESUMOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS

CHAGAS, T. S.; FARIAS, T. N.; SILVA, T. S. L.; SANTOS, M. A.; EGUES, S.M. Síntese de nanopartículas de TiO₂ em matriz celulósica por método hidrotérmico. 20ª Semana de Pesquisa da UNIT- SEMPESq, 2018, Aracaju-SE. 20ª SEMPESq, 2018.

FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

2017 - 2017 Extensão universitária em COMO REALIZAR UMA PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA NA BASE DE PATENTES (Carga horária: 4h). Universidade Federal de Sergipe, UFS, Brasil.

2017 - 2017 Extensão universitária em Semana Interna de Prevenção de Acidentes no Trabalho. (Carga horária: 20h). Universidade Tiradentes, UNIT, Brasil.

2017 - 2017 Inglês Técnico para Ciência e Tecnologia. (Carga horária: 32h). Universidade Tiradentes, UNIT, Brasil.

2017 - 2017 Herramientas Analíticas para la detección/cuantificación de compuestos.. (Carga horária: 15h). Universidade Tiradentes, UNIT, Brasil.