

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ARLENE BISPO DOS SANTOS NOSSOL

PREPARO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS TiO₂/C
NA DEGRADAÇÃO DE POLUENTES EMERGENTES POR FOTOCATÁLISE
HETEROGÊNEA.

DISSERTAÇÃO

CURITIBA
2015

ARLENE BISPO DOS SANTOS NOSSOL

PREPARO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS TiO₂/C
NA DEGRADAÇÃO DE POLUENTES EMERGENTES POR FOTOCATÁLISE
HETEROGÊNEA.

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Química, ao Programa de Pós-Graduação em Química – PPGQ, Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná, área de Concentração: Tratamento de Resíduos - Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Patricio G. Peralta-Zamora
Coorientador: Prof. Dr. Aldo José Gorgatti Zarbin

CURITIBA
2015

N897p

Nossol, Arlene Bispo dos Santos

Preparo, caracterização e aplicação de nanocompósitos TiO₂/C na degradação de poluentes emergentes por fotocatalise heterogênea/ Arlene Bispo dos Santos Nossol. – Curitiba, 2015.

108 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-graduação em Química, 2015.

Orientador: Patricio G. Peralta-Zamora – Co-orientador: Aldo José Gorgatti Zarbin.

Bibliografia: p. 94-108.

1. Materiais nanoestruturados. 2. Dioxido de titânio. 3. Grafeno. 4. Solução química. I. Universidade Federal do Paraná. II.Peralta-Zamora, Patricio G.. III. Zarbin, Aldo José Gorgatti . IV. Título.

CDD: 620.118

TERMO DE APROVAÇÃO

PREPARO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE NANOCOMPOSITOS TiO₂/C NA
DEGRADAÇÃO DE POLUENTES EMERGENTES POR FOTOCATÁLISE
HETEROGÊNEA

por


ARLENE BISPO DOS SANTOS NOSSOL

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,
pela Comissão Examinadora composta por:


Orientador:



Prof. Dr. Patricio Guillermo Peralta Zamora
Dep. de Química – UFPR



Prof. Dr. Sergio Toshio Fujiwara
Dep. de Química – UEPG



Prof. Dr. Luiz Humberto Marchiello Jr.
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 25 de fevereiro de 2015.

*À Deus,
aos meus pais, Nita e Cícero,
à minha irmã Arlete,
e ao meu marido Edson,
dedico.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente ao meu orientador, Professor Patricio Peralta-Zamora, por sua orientação desde a iniciação científica, pela sua paciência, dedicação, amizade e carinho. Ao meu coorientador, o Professor Aldo José Gorgatti Zarbin, pelas contribuições neste trabalho.

Aos meus pais, Nita e Cícero por todo amor, carinho, pela educação que me proporcionaram, pelo incentivo e apoio nos momentos difíceis.

Ao meu marido Edson, por todo o amor, paciência, respeito, apoio, amizade e por estar sempre ao meu lado em todos os momentos.

Aos professores membros da banca de defesa Sergio Toshio, e Luiz Humberto.

A Professora Marcela, pela contribuição e participação na banca de qualificação.

Aos amigos do TECNOTRATER, Daniele, Bianca, Sandra, Larissa, Ellery, Jéssica Schneider, Jéssica Aguero, Jéssica França, Ivan, Alecsandra e Graziella. Em especial para minha amiga Suzi, pelas longas discussões e apoio durante esses 2 anos.

Aos amigos do LABQAM, Hiany, Carol, Samantha, Laís, Mascote, Fábio Lisboa, Foz, Jéssica, Camila, Katherina, Rodrigo, Victor Hugo, Simone, Kelly e Emerson.

Aos meus amigos que fazem parte da minha vida, e que sem dúvida são os meus maiores tesouros, em especial, Charyane, Loana, Fabi, Aline Mezzadri, Patricia Moraes, Priscilla Mengarda, Fernando Ferraz, Jaqueline Okipney, Fernanda Henning, Karina, Lutécia Hieira da Cruz, Elaine Tiburtius, Maria Helena Verdan.

A todos os funcionários técnico-administrativos e professores do departamento de Química que contribuíram para a minha formação.

A CAPES, pela bolsa que me proporcionou desenvolver este trabalho.

*“Ninguém ignora tudo, ninguém
sabe tudo. Por isso, aprendemos sempre.”
(Paulo Freire)*

RESUMO

De maneira geral, grande parte do potencial poluente associado às atividades antrópicas está relacionado com a emissão de grandes volumes de resíduos domésticos e industriais, os quais, mesmo tratados pelas rotinas convencionais disponíveis, apresentam espécies químicas resistentes e tóxicas que contaminam o meio hídrico. Em função desta realidade, muitos esforços têm sido dedicados ao desenvolvimento de tecnologias alternativas, com claro destaque para os processos de oxidação avançada e, dentro deste contexto, para a fotocatalise heterogênea. Neste trabalho estuda-se a capacidade de degradação fotocatalítica de nanocompósitos a base de dióxido de titânio e óxido de grafeno (GO/TiO₂), frente a substratos de relevância ambiental. Os nanocompósitos GO/TiO₂ e as nanopartículas de TiO₂ foram obtidos através do método sol-gel modificado. Posteriormente caracterizados através das técnicas de difração de raios X, Espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura equipado com espectrometria de raios X de energia dispersiva, análise termogravimétrica, espectroscopia infravermelho e espectroscopia de fotoelétrons por raios X. Permitindo associar as diferentes características, como proporção das fases anatase, rutilo e bruquita, grupos funcionais, entre outros com o desempenho fotoatalítico de cada material. Avaliou-se o efeito de variáveis operacionais de relevância (pH e massa do semicondutor) foi avaliado por um planejamento fatorial 2². Posteriormente, estudos de degradação foram realizados nas condições previamente estabelecidas, utilizando-se uma solução aquosa do corante preto reativo 5, diclofenaco de potássio e sulfametoxazol (20 mg L⁻¹). Tanto as nanopartículas de TiO₂ sintetizadas, como os nanocompósitos à base de TiO₂/óxido de grafeno, apresentaram um bom desempenho como catalisador, com diferenças nos processos de remoção para cada um dos substratos.

Palavras chave: nanocompósitos, TiO₂, óxido de grafeno, preto reativo 5, sulfametoxazol e diclofenaco de potássio

ABSTRACT

The contamination of the aquatic environment is generally associated with human activities, especially with large volumes of both domestic and industrial waste, which even after conventional wastewater treatment available, still have species resistant to chemical and toxic products. Due to this reality, many efforts have been devoted to the development of alternative technologies, with highlighted emphasis on advanced oxidation processes and, in this context, for heterogeneous photocatalysis. In this work we study the photocatalytic degradation capacity of graphene oxide/titanium dioxide base (GO/TiO₂) based composites face to environmental relevance substrates. GO/TiO₂ nanocomposites and TiO₂ nanoparticles were obtained by the modified sol-gel method. These materials were characterized by X-ray diffraction, Raman spectroscopy, scanning electron microscopy equipped with energy dispersive X-ray spectrometry, thermal analysis, infrared spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy, allowing to associate the different characteristics as the proportion of anatase, rutile and brookite phase and the functional groups with the photocatalytic performance of the materials. The effect of relevant experimental variables (pH and TiO₂ amount) on the degradation capacity of the TiO₂-mediated photocatalytic process was studied by a two level full factorial design. Subsequently, degradation studies were performed on predetermined conditions, using aqueous solutions of reactive black 5 dye, diclofenac potassium and sulfamethoxazole (20 mg L⁻¹). Results indicated that both TiO₂ nanoparticles synthesized and TiO₂/graphene oxide nanocomposites showed a good performance as a catalyst, with differences in the processes for removing each substrate.

Key-words: nanocomposite, TiO₂, graphene oxide, reactive black 5, sulfamethoxazole and diclofenac potassium

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - ESTRUTURA QUÍMICA DO SULFAMETOXAZOL	25
FIGURA 2 - ESTRUTURA QUÍMICA DO DICLOFENACO DE POTÁSSIO.....	26
FIGURA 3 - ESTRUTURA QUÍMICA DO PRETO REATIVO 5 (A) E ESTRUTURA DO PARA-BASE-ÉSTER (PBE – ÉSTER PARA AMINO FENIL β HIDRÓXI ETIL SULFATO (B)).....	28
FIGURA 4 - REPRESENTAÇÃO DA ATIVAÇÃO DE UM SEMICONDUTOR DURANTE A FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA (ESPÉCIE A – ACEPTORA DE ELÉTRONS; ESPÉCIE D – DOADORA DE ELÉTRONS).....	31
FIGURA 5 – CÉLULAS UNITÁRIAS DO TiO ₂ PARA AS FASES (a) RUTILO, (b) ANATASE E (c) BRUQUITA	34
FIGURA 6 – IMAGEM DE MEV (MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA) (A) E STM (MICROSCOPIA DE VARREDURA POR TUNELAMENTO) (B) DO GRAFENO	36
FIGURA 7 – REPRESENTAÇÃO DA OBTENÇÃO DO GRAFENO POR CVD	37
FIGURA 8 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA OBTENÇÃO DO rGO	38
FIGURA 9 - REPRESENTAÇÃO DO EFEITO SINÉRGICO ENTRE TiO ₂ E SUPORTES CARBONÁCEOS.....	40
FIGURA 10 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS PRINCIPAIS ETAPAS ENVOLVIDAS NO TRABALHO.....	42
FIGURA 11 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO FORNO TUBULAR UTILIZADO	44
FIGURA 12 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PREPARO DAS NANOPARTÍCULAS DE TIO ₂	44

FIGURA 13 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PREPARO DAS NANOPARTÍCULAS DE TiO ₂	45
FIGURA 14 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PREPARO DO ÓXIDO DE GRAFENO	46
FIGURA 15 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PREPARO DO NANOCOMPÓSITO GO/TiO ₂	46
FIGURA 16 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PREPARO DO NC GOs/TiO ₂	47
FIGURA 17 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PREPARO DO NC 400	48
FIGURA 18 - REPRESENTAÇÃO DO REATOR FOTOQUÍMICO DE BANCADA ...	52
FIGURA 19 - ESPECTROS RAMAN DAS AMOSTRAS DE TiO ₂ P25, NPs TiO ₂ , NPs 400, NC 400, M rGO/TiO ₂ P25, NC GOs/TiO ₂ , NC GOc/TiO ₂ , GOs, GOc E DO rGO	55
FIGURA 20 - ESPECTROS INFRAVERMELHO DAS AMOSTRAS DE rGO, GOc, GOs, M GOc/TiO ₂ P25, NC GOs/TiO ₂ , NC 400, NPs 400, NPs TiO ₂ E DO TiO ₂ -P25	57
FIGURA 21 - ESPECTROS XPS OBTIDOS DAS NPs TiO ₂ PARA O TITÂNIO (A) E PARA O OXIGÊNIO (B)	58
FIGURA 22 - ESPECTROS XPS OBTIDOS DA M rGO/P25 PARA O TITÂNIO (A), O OXIGÊNIO (B) E O CARBONO (C).....	59
FIGURA 23 - ESPECTROS XPS OBTIDOS DO NC GOs/TiO ₂ PARA O TITÂNIO (A), O OXIGÊNIO (B) E O CARBONO (C).....	60
FIGURA 24 - DRIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DAS AMOSTRAS UTILIZADAS (A: ANATASE, B: BRUQUITA E R: RUTILO).....	62
FIGURA 25 - DECONVOLUÇÃO DOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS (A: ANATASE, B: BRUQUITA E R: RUTILO)	64

FIGURA 26 - DECONVOLUÇÃO DOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS (A: ANATASE, B: BRUQUITA E R: RUTILO)	66
FIGURA 27 - IMAGENS MEV OBTIDAS DO PÓ DE TiO ₂ -P25, (A) 200000 X E (B) 300000 X DE AUMENTO	69
FIGURA 28 - IMAGENS MEV OBTIDAS DO PÓ DE NPs TiO ₂ , (A) 200000 X E (B) 300000 X DE AUMENTO	69
FIGURA 29 - IMAGENS MEV OBTIDAS DO PÓ DE NPs 400, (A) 200000 X E (B) 300000 X DE AUMENTO	70
FIGURA 30 - IMAGENS MEV OBTIDAS DO PÓ DE GO, (A) 200000 X E (B) 300000 X DE AUMENTO	70
FIGURA 31 - IMAGENS MEV OBTIDAS COM (A) 100000 X E (B) 200000 X DE AUMENTO E (C) ESPECTRO EDS PARA A AMOSTRA M GO/P25	71
FIGURA 32 - IMAGENS MEV OBTIDAS DO PÓ DA M rGO/P25, (A) 200000 X e (B) 300000 X DE AUMENTO	72
FIGURA 33 - IMAGENS MEV OBTIDAS DO PÓ DO NC GO/TiO ₂ 400°C, (A) 200000 X E (B) 300000 X DE AUMENTO	72
FIGURA 34 - IMAGENS MEV OBTIDAS COM (A) 200000 X E (B) 300000 X DE AUMENTO E O (C) ESPECTRO EDS PARA O NC GOs/TiO ₂	73
FIGURA 35 - TERMOGRAMAS OBTIDOS DAS AMOSTRAS ESTUDADAS	75
FIGURA 36 - SEQÜÊNCIA ESPECTROS UV VIS DO CORANTE PRETO REATIVO 5 EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES (A) E CURVA ANALÍTICA (B).	77
FIGURA 37 - ESPECTROS UV VIS DO CORANTE PRETO REATIVO 5 DURANTE O PROCESSO DE ADSORÇÃO	80
FIGURA 38 - DEGRADAÇÃO DO CORANTE PRETO REATIVO 5 POR PROCESSOS DE FOTÓLISE (PRETO REATIVO 5: 20 mg L ⁻¹ ; pH 4,0)	81

FIGURA 39 - REMOÇÃO DO CORANTE PRETO REATIVO 5 POR PROCESSOS DE ADSORÇÃO E FOTOCATÁLISE (PRETO REATIVO 5: 20 mg L ⁻¹ ; TiO ₂ : 250 mg L ⁻¹ , pH: 4).....	82
FIGURA 40 - REPRESENTAÇÃO DO REATOR FOTOQUÍMICO DE BANCADA (A) PARA TESTES UTILIZANDO 200 mL E (B) PARA VOLUMES DE 20 mL.....	82
FIGURA 41 - EVOLUÇÃO DO ESPECTROS UV-Vis DURANTE DEGRADAÇÃO DO CORANTE PRETO REATIVO 5 POR PROCESSOS DE FOTOCATÁLISE COM TiO ₂ P25 (A), NPs TiO ₂ (B), ÓXIDO DE GRAFENO (C), MISTURA TiO ₂ P25/GO (D) E NANOCOMPÓSITO TiO ₂ /GO (E).....	83
FIGURA 42 - EVOLUÇÃO DO ESPECTROS UV-Vis DURANTE A DEGRADAÇÃO DO CORANTE PRETO REATIVO 5 POR PROCESSOS DE FOTOCATÁLISE COM (A) NC GOc/TiO ₂ e (B) NC GOs/TiO ₂	84
FIGURA 43 - REMOÇÃO DO CORANTE MODELO POR PROCESSOS DE ADSORÇÃO (A) E FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA (B) UTILIZANDO-SE OS MATERIAIS INDICADOS.....	85
FIGURA 44 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA SENSIBILIZAÇÃO DAS NPs TiO ₂ PELO CORANTE.....	86
FIGURA 45 - EVOLUÇÃO DOS ESPECTROS UV-Vis DURANTE A DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO DICLOFENACO DE POTÁSSIO (20 mg L ⁻¹) PELOS CATALISADORES P25 (A), NPs TiO ₂ (B), NC GO/TiO ₂ (C) E NC 400 (D) E RADIAÇÃO UVC.....	89
FIGURA 46 - MODIFICAÇÃO DA ÁREA ESPECTRAL DURANTE A DEGRADAÇÃO DO DICLOFENACO DE POTÁSSIO (20 mg L ⁻¹) POR FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA PELAS NPs TiO ₂ (A) E POR FOTÓLISE (B) UTILIZANDO RADIAÇÃO UVC.....	89
FIGURA 47 - MODIFICAÇÃO DA ÁREA ESPECTRAL DURANTE A FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA DO SULFAMETOXAZOL (20 mg L ⁻¹) UTILIZANDO AS NPs TiO ₂	90

FIGURA 48 - EVOLUÇÃO DOS ESPECTROS UV-Vis DURANTE A DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO SMZ (20 mg L^{-1}) POR FOTÓLISE (A), E POR FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM P25 (B), GO (C) E NC GO/TiO₂ (D) 91

FIGURA 49 - EVOLUÇÃO DOS ESPECTROS UV-Vis DO SULFAMETOXAZOL DURANTE A ADSORÇÃO DO SMZ (20 mg L^{-1}) PELAS NPs 400 (A) E PELO NC 400 (B) E DEGRADAÇÃO PELAS NPs TiO₂ (C) E PELO NC 400 (D) 91

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - ALGUNS PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	30
TABELA 2 - DADOS OBTIDOS ATRAVÉS DA DECONVOLUÇÃO DOS ESPECTROS DAS AMOSTRAS DE NPs TiO ₂ , M rGO/P25 E NC GOs/TiO ₂	60
TABELA 3 - ESTIMATIVA DA COMPOSIÇÃO DE FASES CRISTALINAS PRESENTES NAS AMOSTRAS ANALISADAS POR DRX.....	65
TABELA 4 - DESLOCAMENTO DA DISTÂNCIA NO PLANO (002) DAS AMOSTRAS DE GOc, GOs, MISTURA GOc/P25, NC GOc/TiO ₂ e NC GOs/TiO ₂ OBTIDAS POR DRX	66
TABELA 5 - ESTIMATIVA DO TAMANHO DO CRISTALITO PARA AS FASES CRISTALINAS PRESENTES NAS AMOSTRAS.....	68
TABELA 6 - PERDAS DE MASSA RELATIVAS AS AMOSTRAS ESTUDADAS.....	75
TABELA 7 - PLANEJAMENTO FATORIAL 2 ² E RESULTADOS OBTIDOS UTILIZANDO O TiO ₂ -P25 (PRETO REATIVO 5: 20 mg L ⁻¹ , RADIAÇÃO UVA)	78
TABELA 8 - RESULTADOS OBTIDOS NOS ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO CORANTE MODELO (pH: 4,0, VOL.: 20 mL, CONC. DE CATALISADOR UTILIZADO: 200 mg L ⁻¹)	87
TABELA 9 - RESULTADOS OBTIDOS NOS ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO DIC (pH: 4,0, VOLUME: 20 mL, CONC. DE CATALISADOR UTILIZADO: 200 mg L ⁻¹)	89
TABELA 10 - RESULTADOS OBTIDOS NOS ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO SMZ (pH: 4,0, VOLUME: 20 mL, CONC. DE CATALISADOR UTILIZADO: 200 mg L ⁻¹)	92

LISTA DE SIGLAS

A: Anatase

A_A: Intensidade integrada da fase anatase

A_B: Intensidade integrada da fase bruquita

Abs: Absorbância

Ads: adsorção

ANVISA: Agência Nacional de Vigilância Sanitária

A_R: Intensidade integrada da fase rutilo

ATG: Análises Termogravimétricas

B: Bruquita

BC: Banda de condução

BV: Banda de valência

CVD: Chemical Vapor Deposition (Deposição Química na Fase Vapor)

DIC: Diclofenaco de potássio

DRX: Difração de Raios X

E⁰: Potencial Padrão de eletrodo

EDS: Espectrometria de raios X de energia dispersiva

FH: Fotocatálise Heterogênea

GO: óxido de grafeno

GOc: óxido de grafeno comercial

GOs: óxido de grafeno sintetizado

IBGE: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

IV: infravermelho

k: Constante 0,9 para partículas esféricas

k_A: Coeficiente com valor 0,886

k_B: Coeficiente com valor 2, 721

M GOc/P25: mistura mecânica do GO comercial com o TiO₂-P25

M rGO/P25: mistura mecânica do rGO comercial com o TiO₂-P25

MEV: Microscopia eletrônica de varredura

n: ordem de difração (número inteiro 1, 2, 3)

NC 400: nanocompósito sintetizado e pirolizado a 400 °C em atmosfera de argônio

NC GOc/TiO₂: nanocompósito a partir de óxido de grafeno comercial

NC GOs/TiO₂: nanocompósito sintetizado a partir do óxido de grafeno sintetizado

NPs 400: nanopartículas de TiO₂ sintetizadas neste estudos e pirolizadas a 400 °C em atmosfera de argônio

NPs TiO₂: nanopartículas de dióxido de titânio sintetizadas

OMS: Organização Mundial de Saúde

PABA: Para-aminobenzóico

PBE: Para-Base-Éster

PCPs: *Personal Care Products* (Produtos de Cuidados Pessoais)

pH: potencial hidrogeniônico

PhACs: *Pharmaceutically-active Compounds* (Compostos Farmacologicamente Ativos)

pH_{zc}: pH no ponto de carga zero

pK_a: logaritmo da constante de dissociação

POAs: Processos Oxidativos Avançados

POP: Poluentes Orgânicos Persistentes

PR5: Preto reativo 5

R: rutilo

rGO: óxido de grafeno reduzido

SC: Semicondutor

SMZ: Sulfametoxazol

US EPA: United States – Environmental Protection Agency (Agência de proteção Ambiental dos Estados Unidos)

UVA: Ultravioleta na região A

UV-A: Ultravioleta visível

UV-C: ultravioleta

UVC: Ultravioleta na região B

UV-Vis: ultravioleta Visível

W_A: Fração em massa da fase anatase

W_B: Fração em massa da fase bruquita

W_R: Fração em massa da fase rutilo

XPS: Espectroscopia de fotoelétrons

LISTA DE SÍMBOLOS

e^- : elétron

h^+ : lacuna

β : Largura a meia altura

τ : Tamanho médio das partículas

λ : Comprimento de onda

θ : é o ângulo de difração de Bragg

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	20
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1 MICROPOLUENTES	23
2.1.1 Fármacos	23
2.2 INDÚSTRIA TÊXTIL	27
2.2.1 Corantes	27
2.3 MÉTODOS DE TRATAMENTO	29
2.3.1 Processos oxidativos avançados (POAs)	29
2.3.1.1 Fotocatálise Heterogênea	30
2.4 DIÓXIDO DE TITÂNIO.....	33
2.4.1 TiO ₂ sensibilizado por corante.....	35
2.5 GRAFENO.....	36
2.6 NANOCOMPÓSITOS E SUA APLICAÇÃO FOTOCATALÍTICA	39
3 OBJETIVOS GERAIS	41
3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	41
4 MATERIAIS E MÉTODOS	42
4.1 ESTRATÉGIA DE TRABALHO	42
4.2 REAGENTES E INSUMOS	43
4.3 SÍNTESE DOS MATERIAIS	43
4.3.1 Equipamentos	43
4.3.2 Preparo das nanopartículas de TiO ₂ (NPs TiO ₂).....	44
4.3.3 Preparo do óxido de grafeno (GOs)	45
4.3.4 Preparo do nanocompósito: método 1 (NC GOc/TiO ₂)	46
4.3.5 Preparo do nanocompósito: método 2 (NC GOs/TiO ₂)	47
4.3.6 Preparo do nanocompósito: método 3 (NC 400).....	47
4.3.7 Preparo de misturas mecânicas	48
4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	48
4.4.1 Espectroscopia Raman.....	48
4.4.2 Espectroscopia Infravermelho	49
4.4.3 Espectroscopia de Fotoelétrons por raios X (XPS)	49
4.4.4 Difração de raios X	49

4.4.5 Microscopia Eletrônica De Varredura e Espectrometria de raio X de Energia Dispersiva (MEV/EDS)	51
4.4.6 Análises termogravimétricas – ATG.....	51
4.5 TRATAMENTO FOTOCATALÍTICO	52
4.6 CONTROLE ANALÍTICO	53
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	54
5.1.1 Espectroscopia Raman.....	54
5.1.2 Espectroscopia Infravermelho	56
5.1.3 Espectroscopia de Fotoelétrons – XPS.....	58
5.1.4 Difratomia de raios X	61
5.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV.....	68
5.1.6 Análise Termogravimétrica – ATG	73
5.1.7 Algumas considerações sobre a caracterização dos materiais.....	75
5.2 ESTUDOS DE APLICAÇÃO.....	76
5.2.1 Controle analítico - Estudos preliminares para o tratamento fotocatalítico	77
5.2.2 Estudos de adsorção para o preto reativo 5 com o P25	79
5.2.3 Estudos de fotólise do corante modelo PR5.....	80
5.2.4 Estudos de degradação fotocatalítica do corante modelo PR5.....	81
5.2.5 Avaliação comparativa dos processos fotocatalíticos	86
5.2.7 Potencialidade de aplicação do NC GOs/TiO ₂ em relação à degradação de sulfametoxazol	90
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES	93
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	94

1 INTRODUÇÃO

O grande crescimento populacional, e o conseqüente aumento do consumo, leva à geração de grandes volumes de resíduos industriais, agrícolas e domésticos, o que implica em potencial poluente que dificilmente pode ser minimizado pelos sistemas convencionais de tratamento.

Dentre as inúmeras preocupações deste tipo, destaque deve ser dado à poluição dos recursos hídricos veiculada pelo esgoto, uma vez que, de acordo com antecedentes do IBGE (2008), cerca de 34,8 milhões de pessoas (aproximadamente 18% da população) não são assistidas pelo serviço de coleta de esgoto, e conseqüentemente expostas ao risco de contrair doenças. Dentro deste contexto, se destaca a preocupação com micropoluentes resistentes ao tratamento convencional, particularmente os PhACs (do inglês: *Pharmaceutically-active Compounds*) e PCPs (do inglês: *Personal Care Products*), os quais, em razão da massificação do seu uso, contaminam águas superficiais e subterrâneas, provocando efeitos deletérios no meio hídrico e problemas de saúde pública (BONES *et al.*, 2006; TRENHOLM *et al.*, 2006; HERNANDO *et al.*, 2006).

A carência de sistemas de tratamento para este tipo de situações tem incentivado o estudo de novas alternativas, com um claro destaque para os processos oxidativos avançados (POAs), os quais, de maneira geral, permitem a degradação de inúmeros poluentes ambientais resistentes, em tempos de reação bastante reduzidos (PACHECO *et al.*, 2004). Nos últimos 20 anos, a fotocatalise heterogênea tem demonstrado elevada eficiência de degradação frente a grande parte dos poluentes ambientais de relevância, usualmente permitindo a sua completa mineralização (KUNZ *et al.*, 2002). Infelizmente, alguns inconvenientes de ordem prática dificultam o estabelecimento de sistemas de tratamento em grande escala, dentre os que são possíveis destacar está à necessidade de fontes artificiais de radiação e de agentes sequestrantes de elétrons (usualmente oxigênio), assim como as dificuldades para a recuperação de fotocatalisadores, usualmente de tamanho nanométrico.

Para contornar este tipo de inconvenientes várias alternativas têm sido propostas, dentre as quais se destaca o uso de fotocatalisadores suportados em materiais carbonáceos. Além de permitir a separação do fotocatalisador por simples

decantação e de melhorar a adsorção de radiação visível, a presença de diversas formas de carbono permite significativas melhoras na capacidade de degradação da fotocatalise, basicamente em função da elevada capacidade de adsorção do carbono favorecer a aproximação entre as moléculas de poluente e o radical hidroxila.

O principal objetivo deste projeto de pesquisa consiste em investigar a eficiência de degradação de processos fotocatalíticos, fundamentados no uso de nanocompósitos contendo TiO_2 e óxido de grafeno reduzido (rGO) e TiO_2 e óxido de grafeno (GO), frente a micropoluentes ambientais de relevância (corantes e/ou fármacos). Nos últimos anos o grafeno tem sido largamente estudado, por possibilitar a mudança das suas propriedades superficiais por meio de modificação química, levando a sua utilização para formar diferentes materiais. A combinação do grafeno com o dióxido de titânio também vem sendo estudada, demonstrando que este material possui uma excelente adsorvidade, transparência, condutividade e controlabilidade, características essas que podem levar a uma efetiva fotodegradação de poluentes (ZHANG *et al.*, 2010).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Com o aumento populacional e a urbanização mal planejada, a coleta, tratamento e disposição das águas servidas (esgoto doméstico) se transformaram em um problema de grande dimensão. No Brasil, por exemplo, somente 55,2% dos municípios têm algum tipo de coleta de esgoto (IBGE, 2008). Nos outros, o esgoto é lançado *in natura*, o que provoca poluição dos corpos receptores e efeitos deletérios de diversa natureza.

Segundo a US EPA (United States – Environmental Protection Agency - Agência de proteção Ambiental dos Estados Unidos), poluentes emergentes são novos produtos químicos que ainda não foram regulamentados e que, de alguma maneira, provocam impacto no meio ambiente e na saúde humana (DEBLONDE *et al.*, 2011). Esses poluentes ainda não foram incluídos nas legislações e dependem de pesquisas sobre a toxicidade e os efeitos que possam causar nos diversos setores ambientais.

De maneira geral, a elevada biodegradabilidade do esgoto doméstico faz com que grande parte dos parâmetros físico-químicos relevantes possa ser remediada por processos biológicos convencionais, aeróbios ou anaeróbios. Contudo, alguns poluentes emergentes são frequentes em matrizes deste tipo, usualmente em concentrações de ng L^{-1} e $\mu\text{g L}^{-1}$ (micropoluentes), não sendo eliminados pelas rotinas de tratamento de esgoto (DRILLIA *et al.*, 2005, JOSS *et al.*, 2006) e provocando efeitos nocivos no meio ambiente e na saúde humana e animal.

Pelos motivos antes salientados, o estudo de novas tendências de tratamento se apresenta relevante, especialmente para complementar os atuais sistemas de tratamento de esgoto e contribuir com a remoção de micropoluentes. Dentro do contexto das novas tecnologias de tratamento, destaque deve ser dado aos processos oxidativos avançados, os quais, fundamentados na geração do forte oxidante radical hidroxila, permitem a degradação de poluentes resistentes a outros tipos de tecnologias, usualmente permitindo a sua completa mineralização.

2.1 MICROPOLUENTES

Milhares de espécies químicas são continuamente descartadas no meio ambiente, especialmente nos recursos hídricos, principalmente em função de atividades antrópicas. Na União Européia, por exemplo, existem mais de 100.000 produtos químicos registrados, dos quais 30.000 a 70.000 são de uso diário e acabam tendo como destino final as águas naturais (SHRIKS *et al.*, 2010).

A preocupação com micropoluentes – poluentes que estão presentes no meio ambiente em concentrações na ordem de ng L^{-1} e $\mu\text{g L}^{-1}$ – tem aumentado expressivamente nos últimos anos, particularmente envolvendo fármacos, desreguladores endócrinos e poluentes orgânicos persistentes (POP), trata-se de substâncias que, além de provocar importantes efeitos deletérios no meio ambiente, podem produzir efeitos adversos em organismos expostos a concentrações realmente muito baixas (BILA *et al.*, 2007, XU *et al.*, 2013).

2.1.1 Fármacos

No Brasil, o consumo de medicamentos experimentou um significativo aumento nos últimos anos, principalmente em função da instauração da política de medicamentos genéricos, de menor custo.

Do ponto de vista ambiental, muitas classes de medicamentos mostram relevância. Entretanto, maior importância tem sido dada à contaminação por antibióticos, espécies químicas utilizadas de forma exagerada e, muitas vezes, errada. De acordo com dados da Organização Mundial da Saúde (OMS), mais da metade das prescrições mundiais de antibióticos são inadequadas (ANVISA, 2010).

No Brasil, mais de 90 substâncias antimicrobianas estão registradas, sendo quatro delas (amoxicilina, azitromicina, cefalexina e sulfametoxazol) as mais vendidas. Em 2009, por exemplo, o comércio de antibióticos movimentou cerca de R\$ 1,6 bilhão no país (ANVISA, 2010).

A quantidade produzida de fármacos e o consumo desses compostos normalmente não são publicados na literatura, por isso é difícil saber exatamente esse valor e há poucos dados disponíveis para consulta.

Os antibióticos são amplamente utilizados em todo o mundo. Nos EUA, mais de 22.000 ton de antibióticos são produzidos por ano, cerca de 60% para uso

humano e 40% para uso veterinário (BROWN *et al.*, 2006). Na Alemanha, o consumo anual de antibióticos na medicina humana foi estimado como sendo aproximadamente 400 ton, dois terços dos quais são excretados no sistema de esgotos como via de emissão (GARTISER *et al.*, 2007).

É interessante salientar que, em razão da sua contínua introdução no meio ambiente, alguns fármacos são considerados poluentes “pseudo-persistentes”. Dentre os muitos fármacos frequentemente encontrados em compartimentos ambientais é possível destacar os antibióticos, analgésicos, antiinflamatórios, β -bloqueadores, antiepilépticos, esteróides e contraceptivos (HERNANDO *et al.*, 2006).

Nos últimos anos, a presença de antibióticos em esgoto e águas naturais tem sido relatada com bastante frequência (CHA *et al.*, 2006; ABUIN *et al.*, 2006; BENDZ *et al.*, 2005). Apesar das baixas concentrações de antibióticos encontradas nos recursos hídricos, o acúmulo em longo prazo pode representar riscos aos organismos aquáticos e inclusive ao ser humano. Muitos dos Compostos Farmacologicamente Ativos - *Pharmaceutically-active Compounds* (PhACs) possuem toxicidade aguda similar à apresentada por substratos que caracterizam resíduos industriais. Adicionalmente, estas espécies podem manifestar toxicidade crônica e ecotoxicidade, mesmo em concentrações tão baixas quanto $1 \mu\text{g L}^{-1}$ (YU *et al.*, 2006).

Dentre outros efeitos deletérios que a sua presença pode provocar destaca-se o desequilíbrio da ecologia microbiana, a proliferação de agentes patogênicos resistentes, além de efeitos inespecíficos na saúde humana, destacando a ocorrência de processos alérgicos (GAUTAM *et al.*, 2006).

HERNANDO e colaboradores (2006) salientam que frequentemente antibióticos são encontrados em águas e sedimentos, como por exemplo, o sulfametoxazol (FIGURA 1), usualmente em concentrações da ordem de ng L^{-1} . De acordo com comentários de CLARA *et al.* (2005) a concentração de antibióticos como sulfametoxazol em esgoto doméstico descreve um comportamento sazonal, com maiores concentrações nos meses de inverno.

Finalmente, é importante salientar que a elevada resistência da molécula de sulfametoxazol frente à degradação biológica natural já foi demonstrada (DRILLIA *et al.*, 2005), demonstrando a necessidade de implementar sistemas alternativos de tratamento.

Sulfametoxazol (SMZ, FIGURA 1) é uma sulfonamida de amplo espectro. É um análogo estrutural do ácido para-aminobenzóico (PABA) e inibe de forma competitiva uma enzima bacteriana, a diidropteroato sintetase, que é responsável pela incorporação do PABA ao ácido diidrofólico (ácido fólico) (CÓRDOVA *et al.*, 2003; PATEL *et al.*, 2000).

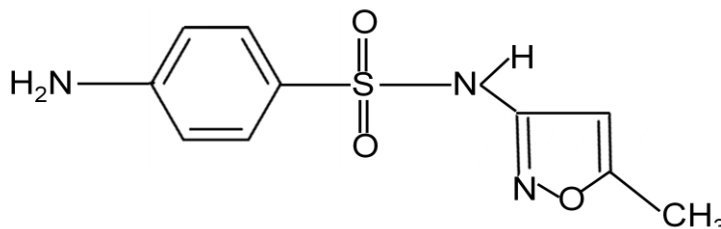


FIGURA 1 - ESTRUTURA QUÍMICA DO SULFAMETOXAZOL
FONTE: O autor (2014)

Sulfametoxazol apresenta natureza hidrofílica, em função da presença de dois grupos amina ionizáveis. Como resultado, em uma solução aquosa, ele pode estar presente nas formas positiva, neutra ou negativa. Se o pH da solução estiver entre os valores de 1,4-5,8 (pKa entre 1,8-5,7), o sulfametoxazol está presente predominantemente como uma espécie neutra, enquanto acima do segundo valor de pKa do composto (5,7), ou seja, pH 5,8, o composto se torna uma espécie carregada negativamente (GÖBEL *et al.*, 2007).

O diclofenaco (ver estrutura química na FIGURA 2) é um composto não-esteroidal com acentuadas propriedades analgésica, antiinflamatória e antipirética. Este fármaco possui um rápido início de ação, o que o torna particularmente adequado para o tratamento de estados dolorosos ou inflamatórios agudos (NOKHODCHI *et al.*, 2007).

Em função das suas diversas propriedades, diclofenaco é um dos princípios ativos mais consumidos no Brasil. Desta forma, muitos estudos tem sido realizados para avaliar a sua presença em águas naturais e para propor novas técnicas de degradação (ROCHA *et al.*, 2009, OLIVEIRA *et al.*, 2014).

Cerca de 60 % da dose absorvida é eliminada pela urina na forma de conjugado glicurônico da molécula intacta e como metabólitos, a maioria dos quais são também convertidos a conjugados glicurônicos. Menos de 1 % é excretado como substância inalterada. O restante da dose administrada é eliminada como metabólitos através da bile nas fezes (NOVARTIS, 2014).

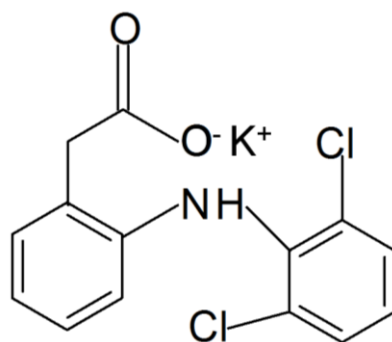


FIGURA 2 - ESTRUTURA QUÍMICA DO DICLOFENACO DE POTÁSSIO
 FONTE: O autor (2014)

A ocorrência de diclofenaco em esgoto doméstico e águas naturais têm sido relatadas com frequência em concentrações da ordem de ng L^{-1} . Adicionalmente, destaca-se a baixa eficiência de remoção apresentada pelos sistemas tradicionais de tratamento, os quais costumam alcançar taxas de remoção inferiores a 50 % (LINDQVIST *et al.*, 2005).

Trabalhando com amostras de esgoto doméstico da cidade de Baltimore (Estados Unidos), YU e colaboradores (2006) relatam concentrações de diclofenaco da ordem de 110 ng L^{-1} , e taxas de remoção biológica (sistema de lodo ativado) de apenas 18 %.

A molécula de diclofenaco se apresenta resistente até em processos avançados de oxidação biológica, como sistemas de bioreatores operados com membrana (DE WEVER *et al.*, 2007), o que, novamente, demonstra a necessidade de se desenvolver tecnologia alternativa.

De acordo com SOUZA e colaboradores (2014), a liberação contínua de diclofenaco, mesmo em concentrações muito baixas, pode constituir um risco aos ecossistemas aquáticos a longo prazo. Adicionalmente, estudos realizados por PÉREZ-ESTRADA e colaboradores (2005) demonstram que a presença de outros fármacos na água pode aumentar consideravelmente o potencial tóxico do diclofenaco, em função de efeitos sinérgicos de diversos tipos.

Fármacos com caráter ácido (Ácido acetilsalicílico, ibuprofeno, fenoprofeno, cetoprofeno, naproxeno, diclofenaco, indometacina), que tem valores de pKa variando de 4,9 a 4,1, ocorrem como íons em pH neutro, e têm pouca tendência de adsorção no lodo. Uma redução de pH aumenta razoavelmente este processo. Em pH neutro, esses compostos farmacêuticos possuem carga negativa, por isso,

ocorrem principalmente na fase dissolvida no efluente (BUSER *et al.*, 1998; KÜMMERER *et al.*, 1997).

2.2 INDÚSTRIA TÊXTIL

A indústria têxtil desempenha um papel importante na economia de muitos países. O Brasil é um tradicional produtor têxtil, figurando entre os oito maiores fabricantes de tecidos no mundo. O consumo anual de fibras têxteis é de 8 quilos por habitante, sendo que para 2020 a projeção é de 9 quilos por habitante/ano. Nos países desenvolvidos o consumo é de 20 quilos por ano (TOLEDO, 2003).

Em geral, estima-se que aproximadamente 20% da carga de corantes é eliminada nos resíduos de tingimento, o que representa um dos grandes problemas ambientais enfrentados pelo setor têxtil (GUARATINI *et al.*, 2000). Se considerarmos que mais de 700 mil toneladas de corantes e pigmentos são produzidos anualmente no mundo e que o Brasil é responsável pelo consumo de cerca de 2,6% (ZANONI *et al.*, 2001), a importância da liberação de corantes no meio ambiente torna-se bastante evidente.

Quando não tratados adequadamente, e lançados em águas naturais, os efluentes provenientes da indústria de corantes ou de processos envolvendo tingimento de fibras têxteis podem modificar o ecossistema, diminuindo a transparência da água e a penetração da radiação solar, o que pode modificar a atividade fotossintética e o regime de solubilidade dos gases (ZANONI *et al.*, 2001). Entretanto, admite-se que o maior problema ambiental envolvendo corantes esteja representado pela ampla utilização de azocorantes, espécies químicas de reconhecido efeito carcinogênico e mutagênico (NAM *et al.*, 2001). Uma vez que os azocorantes representam cerca de 60% dos corantes atualmente utilizados no mundo, a necessidade de novas tecnologias de tratamento é absolutamente essencial.

2.2.1 Corantes

Em sentido amplo, corante é todo composto orgânico que por ter a capacidade de absorver seletivamente a luz, adquire intensa coloração, que confere aos corpos aos quais adere. Em química, são corantes apenas substâncias

aromáticas capazes de colorir de modo irreversível um suporte têxtil (SOTTORIVA, 2002).

Existem diferentes tipos de corantes, sendo que os corantes reativos são a classe sintética mais amplamente utilizada (aproximadamente mais da metade da produção mundial de corantes) por apresentarem uma grande variedade de cores. Os corantes reativos (azocorantes) apresentam pelo menos uma ligação do tipo azo, que são grupamentos do tipo $-N=N-$ (RAUF e ASHRAF, 2009; SONG, *et al.*, 2007; NEMATOLLAHZADEH *et al.*, 2015). A FIGURA 3, representa a estrutura química do corante reativo preto reativo 5, que segundo LUCAS e PERES (2006) é um dos mais utilizados pela indústria têxtil.

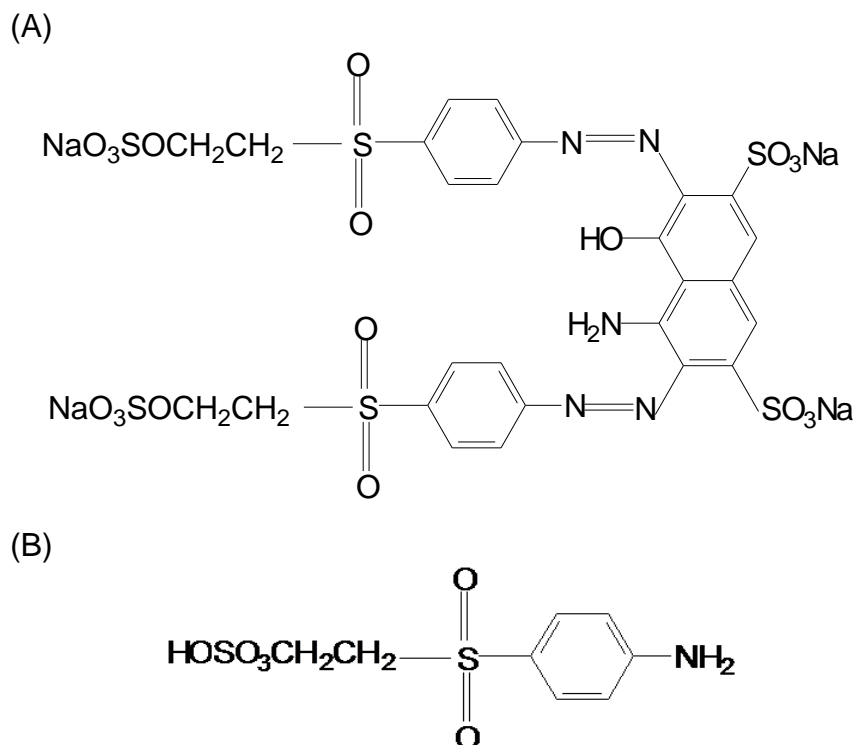


FIGURA 3 - ESTRUTURA QUÍMICA DO PRETO REATIVO 5 (A) E ESTRUTURA DO PARA-BASE-ÉSTER (PBE – ÉSTER PARA AMINO FENIL β HIDRÓXI ETIL SULFATO) (B)
 FONTE: O autor (2014)

Cada parte da molécula de um corante reativo tem uma função, segundo CASTANHO *et al.*, (2006) o preto reativo 5 contém em sua estrutura um grupo sulfato-etilsulfônico ($SO_2CH_2CH_2-OSO_3H$), que pode ser hidrolizado para vinil sulfônico ($SO_2CH=CH_2$) e formar uma ligação covalente forte com uma amina livre ou outro grupo substituinte na fibra. Os corantes remazóis (o preto reativo 5 também

é conhecido como preto remazol B) são produzidos a partir da mesma mesma matéria-prima o PBE (para-base-éster), representado na Figura 3 B.

A unidade que é responsável pela cor no corante é o grupo cromóforo, que dependendo do corante pode ser: o grupo azo (-N=N-), a trifenodioxina, a ftalocianina e antraquinona e seus derivados. Outra parte importante nos corantes reativos é a parte responsável pela solubilização em meio aquoso. O grupo -SO₃Na dissocia-se em íon sulfonato colorido e libera o sódio na forma de cátion (ROSA, 2009).

2.3 MÉTODOS DE TRATAMENTO

De maneira geral, observa-se que processos convencionais de tratamento apresentam escassa utilidade na remoção dos substratos antes salientados (ZORITA *et al.*, 2009; KRAUZE *et al.*, 2009). Em função deste fato, muitos esforços têm sido dedicados ao desenvolvimento de novas propostas de tratamento.

Dentre os novos métodos desenvolvidos com o objetivo de remediar águas contaminadas por poluentes persistentes, presentes em baixa concentração, destacam os processos oxidativos avançados (POAs), os quais se fundamentam na geração do forte oxidante radical hidroxila. As vantagens mais significativas deste tipo de procedimentos estão representadas pela grande eficiência na degradação de compostos orgânicos tóxicos e persistentes, sem a necessidade de recorrer à utilização de outros oxidantes químicos de maior potencial de contaminação (PIRKANNIEMI e SILLANPÄÄ, 2002; PÊRA-TITUS *et al.*, 2004).

2.3.1 Processos oxidativos avançados (POAs)

Os POAs são, por definição, processos em que o radical hidroxila (HO•) participa como principal agente oxidante. Trata-se de uma espécie de elevado poder oxidativo ($E^{\circ} = 2,8 \text{ V vs EPH}$ - eletrodo padrão de hidrogênio), que promove a completa mineralização de inúmeras espécies químicas de relevância ambiental, em tempos relativamente curtos (ANDREOZZI *et al.*, 1999), levando a formação de CO₂ e água (NOGUEIRA e JARDIM, 1998)

Existem várias formas de se gerar o radical hidroxila, as principais utilizam ozônio, peróxido de hidrogênio, fotocatalise e o reagente de Fenton (NEYENS *et al.*,

2003). Os processos oxidativos avançados dividem-se em sistemas homogêneos e heterogêneos (TABELA 1), onde os radicais hidroxilas são gerados com ou sem a irradiação (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

TABELA 1 - ALGUNS PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

	SISTEMAS HOMOGÊNEOS	SISTEMAS HETEROGÊNEOS
SEM IRRADIAÇÃO	Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) $\text{O}_3/\text{OH}^\cdot$ $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	Eletro-Fenton Eletroquímico
COM IRRADIAÇÃO	UV/ H_2O_2 Foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) O_3/UV	Eletroquímico SC*/UV SC*/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ SC*/UV/ O_2

SC*: Semicondutor

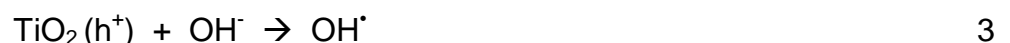
FONTE: O autor (2015)

2.3.1.1 Fotocatálise Heterogênea

A fotocatálise heterogênea é normalmente viabilizada pela iluminação de uma suspensão contendo um semicondutor, usualmente dióxido de titânio, com energia luminosa superior à energia de *band gap* (ver representação gráfica na FIGURA 4). Isto leva à formação de pares elétron-lacuna (e^-/h^+ , EQUAÇÃO 1) que podem migrar para a superfície do fotocatalisador, se recombinar para produzir energia térmica ou participar de reações redox com os compostos que são adsorvidos na superfície do fotocatalisador (MICHAEL *et al.*, 2010).



A lacuna produzida apresenta elevado potencial oxidante, o que viabiliza a oxidação de um grande número de poluentes (PIRKANNIEMI *et al.*, 2002; HOFSTADLER *et al.*, 1994). Entretanto, estima-se que a principal reação corresponde à oxidação de moléculas de água, ou íon hidroxila, adsorvidas na superfície do semicondutor, o que leva à geração de radical hidroxila (EQUAÇÕES 2 e 3) (PIRKANNIEMI *et al.*, 2002; BAIRD, 1997).



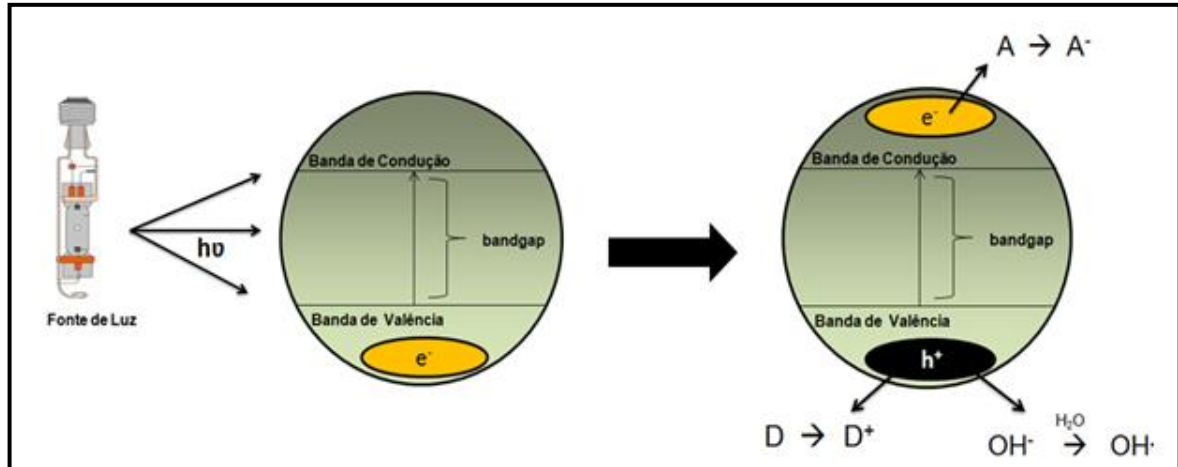
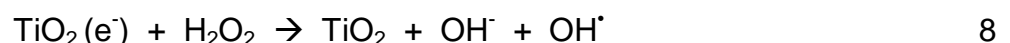
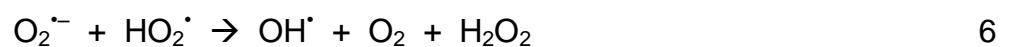


FIGURA 4 - REPRESENTAÇÃO DA ATIVAÇÃO DE UM SEMICONDUTOR DURANTE A FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA (ESPÉCIE A – ACEPTORA DE ELÉTRONS; ESPÉCIE D – DOADORA DE ELÉTRONS).

FONTE: O autor (2015)

Estes radicais são altamente reativos frente à maioria das moléculas orgânicas e inúmeras espécies inorgânicas. No primeiro caso, reações de abstração de hidrogênio ou de adição às duplas ligações, ou ainda a anéis aromáticos, promovem a oxidação de substratos mediante a formação de radicais livres que reagem facilmente com o oxigênio dissolvido, formando espécies instáveis que fragmentam até alcançar, eventualmente, a sua completa mineralização. Desta maneira, os compostos orgânicos podem ser oxidados levando à formação de dióxido de carbono, água e ácidos inorgânicos.

Adicionalmente, os elétrons na banda de condução, livres ou presos na superfície, reduzem o O_2 adsorvido para formar radical superóxido, o que reduz a probabilidade de recombinação do par elétron-lacuna (EQUAÇÃO 4, GRELA *et al.*, 2001). Esta espécie radicalar é bastante ativa, podendo gerar novas formas radicalares, conforme apresentado nas Equações 5 a 8 (BAHNEMANN *et al.*, 2007):



Estudos de degradação de diclofenaco em solução aquosa foram realizados por RIZZO *et al.* (2009), observando-se, não apenas a degradação do composto

alvo, mas também a sua mineralização em processos fotocatalíticos aplicados na presença de TiO₂ P25. Estudos realizados por CALZA *et al.* (2006) confirmam a degradação fotocatalítica deste fármaco. Entretanto, salienta-se a formação de produtos mais tóxicos do que o composto de partida, em tratamentos inferiores a 20 min. Assim, recomenda-se que o tratamento seja estendido por mais de 40 min, tempo de tratamento em que se confirma uma significativa redução da toxicidade associada aos subprodutos gerados. Por outro lado, a completa mineralização somente é alcançada após 2 horas de tratamento.

Embora a fotocatalise heterogênea tenha demonstrado elevada eficiência de degradação frente a inúmeros substratos de relevância ambiental, particularmente com o uso de dióxido de titânio (PARK *et al.*, 2013), observa-se que a existência de certos inconvenientes associados ao seu uso impede o desenvolvimento de sistemas contínuos operando em grande escala.

Dentre as principais desvantagens associadas ao uso de processos de fotocatalise heterogênea, é possível destacar:

- a. Necessidade de fontes artificiais de radiação, o que normalmente representa grande parte do custo de tratamento;
- b. Necessidade de agentes seqüestrantes de elétrons (tipicamente oxigênio), de maneira a favorecer o processo de separação de cargas e aumentar o tempo de vida da lacuna;
- c. Dificuldade na remoção dos fotocatalisadores, uma vez terminado o processo.

Para contornar alguns dos inconvenientes acima salientados, que dificultam extremamente o desenvolvimento de sistemas para operação em grande escala (ZHU *et al.*, 2000; ZAMORA *et al.*, 1997), várias alternativas têm sido propostas para a modificação dos fotocatalisadores, incluindo dopagem, sensibilização, modificação da superfície e integração com outros materiais nanoestruturados (PARK *et al.*, 2013). Dentro deste contexto destaca-se o uso de fotocatalisadores suportados em materiais carbonáceos, tais como carvão ativado, nanotubos de carbono e grafeno.

2.4 DIÓXIDO DE TITÂNIO

Existem diversos tipos de semicondutores utilizados como fotocatalisadores, podemos citar como os mais utilizados: ZnO, WO₃, CdS, ZnS, SrTiO₃, Fe₂O₃, e TiO₂. Mas sem dúvida, um dos semicondutores mais amplamente empregados no mundo é o dióxido de titânio. Muito estudado na fotocatalise heterogênea, principalmente por não ser tóxico, apresentar baixo custo e agir em uma ampla faixa de pH (VALENTE *et al.*, 2005; ZIOLLI e JARDIM, 1998).

Além disso, trata-se de um material muito versátil, porque, além de atuar como catalisador em processos fotocatalíticos possui outras interessantes aplicações, como conversor de energia em células solares, agente bactericida, produto cosmético, aditivo de tintas e revestimentos, etc. (NAKATA e FUJISHIMA, 2012).

Possui três principais fases cristalinas: anatase e rutilo, com estruturas tetragonais, e bruquita que possui estrutura ortorrômbica (FIGURA 5). A fase anatase é a mais fotocataliticamente ativa, enquanto que a fase bruquita, de difícil síntese, se mostra menos ativa (GUPTA *et al.*, 2011; FELTRIN *et al.*, 2013). As fases cristalinas são diferenciadas pela disposição dos átomos na célula unitária, o que faz com que o *band gap* seja diferente em cada uma das fases (anatase: 3,2 eV ou 385 nm, rutilo: 3,0 eV ou 410 nm, bruquita: 2,96 eV ou 418 nm (FELTRIN, *et al.*, 2013; GUPTA *et al.*, 2011).

A fase anatase é a mais termodinamicamente estável, com partículas que podem chegar até 11 nm, enquanto que esse valor fica entre 11 a 35 nm para a fase bruquita, e para a fase rutilo este valor fica acima de 35 nm. Para os processos fotocatalíticos, um dos fatores considerados mais importantes, mas não o único, é o valor do *band gap*. Se analisarmos somente os valores do *band gap*, seríamos influenciados a deduzir que a fase rutilo seria fotocataliticamente melhor (sendo somente as fases consideradas fotocataliticamente ativas anatase e rutilo), por apresentar um valor de *band gap* mais próximo da radiação visível (FELTRIN *et al.*, 2013), porém a baixa capacidade de adsorção de O₂ é apontada como um dos fatores para a baixa fotoatividade (FELTRIN *et al.*, 2013; HANAOR e SORRELL, 2011; NOGUEIRA e JARDIM, 1998). Apesar de um *band gap* mais favorável para os processos fotocatalíticos, a fase rutilo possui altas taxas de recombinação das

cargas, o que leva a uma redução da eficiência catalítica dessa fase cristalina (FELTRIN *et al.*, 2013; LI *et al.*, 2007).

A fase anatase é considerada mais eficiente e fotoativa, por apresentar baixa capacidade de recombinação do par elétron-lacuna (e^-/h^+), maior mobilidade de elétrons, área superficial elevada, alta densidade ativa de sítios de adsorção (FELTRIN *et al.*, 2013; SHANG-DI e CHING, 1995), e à sua complexa microestrutura cristalina resultante de seu método de preparação que, promove melhor separação de cargas inibindo a recombinação (VALENTE *et al.*, 2005; ZIOLLI e JARDIM, 1998).

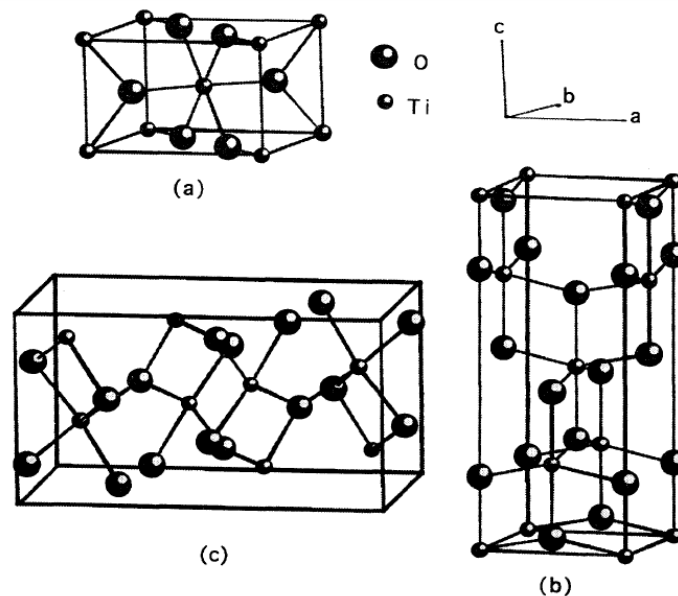


FIGURA 5 – CÉLULAS UNITÁRIAS DO TiO_2 PARA AS FASES (a) RUTILO, (b) ANATASE E (c) BRUQUITA
 FONTE: SHANG-DI (1995)

Estudos demonstraram que para obter uma melhor atividade fotocatalítica, a mistura entre as fases anatase e rutilo se faz necessária. O TiO_2 -P25, por exemplo, é considerado um semicondutor padrão nos processos de fotodegradação, por possuir uma mistura entre as fases considerada ideal para processos fotocatalíticos. Foram elaboradas diversas hipóteses para explicar o aumento da atividade fotocatalítica desse catalisador. A melhora na fotoatividade, proposta na década de 1990, seria pela transferência de elétrons da fase anatase para a fase rutilo, isso ocorre depois que há a absorção de luz e promoção do elétron na anatase, levando a estabilização do par elétron-lacuna, evitando a recombinação, o que consequentemente aumenta a resposta fotocatalítica pela presença da mistura de fases anatase/rutilo (PARASSULO, 2013).

A proposta que BICKLEY e colaboradores (1991) elaboraram, é que os cristais de anatase eram recobertos por uma camada de rutilo, num sistema *core-shell*, porém OHNO *et al.* (2001), demonstraram que as fases anatase e rutilo estão presentes em aglomerados somente no pó do TiO₂-P25, sendo desagregadas quando formam as dispersões coloidais e pastas.

2.4.1 TiO₂ sensibilizado por corante

A utilização de corantes para a sensibilização do TiO₂ serve para ampliar a faixa de absorção no espectro de radiação. Quando o sensibilizador (corante) é excitado pela radiação eletromagnética, ocorre a transferência de carga para o semicondutor, o estado excitado pode injetar uma lacuna (ou buraco) ou um elétron na partícula do semicondutor. Esse processo é mais eficiente quando um semicondutor com uma alta área superficial é coberto por uma monocamada de corante. Ocorre então, um aumento na faixa de absorção da radiação, deslocando o valor do *band gap* para a região da luz visível, possibilitando a utilização da luz natural (GUPTA *et al.*, 2011). Porém poucos corantes são estáveis, ocorrendo a degradação e/ou formação de intermediários.

Segundo LI e colaboradores (2002), o TiO₂ amorfo contendo alguns grupos alcóxidos, causam defeitos tanto dentro, como fora da partícula, levando a recombinação lenta do par e⁻/h⁺, que com a adição de um sensibilizador, promoveira a formação de um catalisador com melhor eficiência.

Pode-se optar pela utilização do dióxido de titânio obtido industrialmente ou obtido pela síntese em laboratório, dependendo do objetivo. O sintetizado quimicamente no laboratório deve ser utilizado quando se deseja um catalisador com controle estequiométrico, controle da forma e tamanho das nanopartículas, além de uma área superficial elevada. Algumas desvantagens, como o alto custo dos precursores, contrastam com o baixo custo e a praticidade de se utilizar o TiO₂-P25 comercial (MACWAN *et al.*, 2011; FELTRIN *et al.*, 2013; GUPTA e TRIPATHI, 2011).

2.5 GRAFENO

Os estudos de MERMIN, em 1968, demonstravam que cristais bidimensionais perfeitos não eram estáveis termodinamicamente. Porém NOVOSELOV e GEIM em 2004 obtiveram pela primeira vez folhas de grafeno, e em 2010, foram agraciados com o Nobel de Física por esta descoberta. NOVOSELOV *et al.*, 2005 descrevem o grafeno como um cristal de duas dimensões atômicas, estável em temperatura ambiente e contínuo em uma dimensão macroscópica. É composto por uma única camada de átomos de carbono, com hibridização sp^2 , dispostos em hexagonos, semelhante a estrutura de um favo de mel (GEIM e NOVOSELOV, 2007) (FIGURA 6).

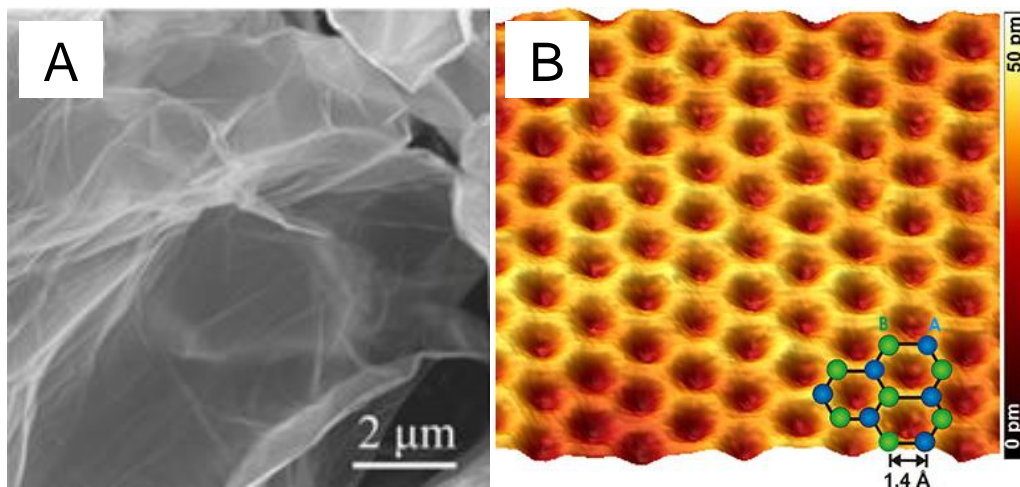


FIGURA 6 – IMAGEM DE MEV (MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA) (A) E STM (MICROSCOPIA DE VARREDURA POR TUNELAMENTO) (B) DO GRAFENO
 FONTE: Adaptado de LIU, 2013 e NANOSCIENCE, 2015

A hibridização sp^2 dos átomos de carbono resulta em um orbital π vazio, perpendicular ao plano do grafeno (GONÇALVES, 2012). Orbitais π vazios permitem um transporte de elétrons balístico à temperatura ambiente. Quando o material preparado possui alta cristalinidade, o caminho livre médio dos portadores de carga pode chegar a centenas de nanômetros, o que significa que os elétrons podem se movimentar, sem dispersão, com mobilidades superiores a $15000 \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, fazendo o grafeno atuar, por exemplo, como ponte para o escoamento de elétrons fotogerados (ZHAO *et al.*, 2012) fazendo desse material um dos mais interessantes e estudados atualmente (NEZAKATI *et al.*, 2014). Outra característica diferenciada do grafeno relacionada com suas propriedades eletrônicas é que esse material é

descrito como um semicondutor de band gap zero, (OBENG e SRINIVASAN, 2011) importante para o desenvolvimento de aparelhos eletrônicos.

Quanto ao processo de síntese, existem três principais métodos de obtenção do grafeno:

1 - Método de esfoliação mecânica

É o mais simples e de mais baixo custo. Consiste na esfoliação mecânica do grafite de alta qualidade com uma fita adesiva, com posterior deposição do material sobre um substrato de silício, o que permite a visualização das folhas por microscópio óptico (NOVOSELOV *et al.*, 2004; GEIM e NOVOSELOV, 2007). A desvantagem é que não se pode produzir em larga escala utilizando esse método.

2 - Deposição Química na fase vapor (CVD)

O método CVD (*Chemical Vapor Deposition*) consiste na utilização de um catalisador metálico e uma fonte do hidrocarboneto. Surgiu em 2009, utilizando como catalisador o níquel (REINA *et al.*, 2009), e utiliza altas temperaturas para depositar o carbono na superfície do catalisador, este é absorvido no metal, e após o resfriamento, o carbono forma um filme fino de grafeno na superfície metálica. LI e colaboradores (2009) utilizaram o cobre como catalisador, o que reduziu os custos de produção e possibilitou a formação de monocamadas (limitadas pelo tamanho da folha de cobre) (FIGURA 7).

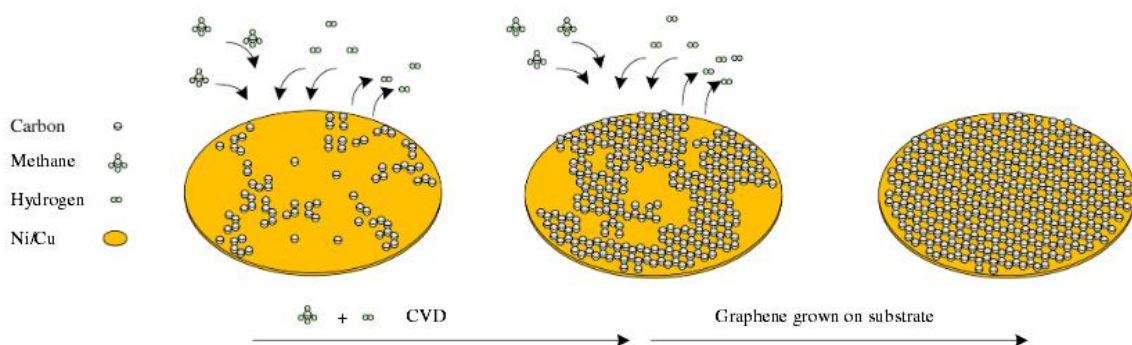


FIGURA 7 – REPRESENTAÇÃO DA OBTENÇÃO DO GRAFENO POR CVD
 FONTE: NEZAKATI (2014)

3 - Método de redução química de óxido de grafeno

A FIGURA 8 é uma representação geral de como se pode obter o óxido de grafeno reduzido (rGO). O grafite pode ser oxidado através do método Hummers, utilizando agentes oxidantes como permanganato de potássio e ácidos (HUMMERS *et al.*, 1958). Em seguida é esfoliado (utilizando o ultrassom, por exemplo), para a obtenção de uma dispersão do óxido de grafeno, para então ser submetidos ao processo de redução dos grupos funcionais presentes na superfície das folhas de óxido de grafeno (GO). Essa redução pode ser química, eletroquímica ou térmica, entre outras. (NEZAKATI *et al.*, 2014). Como descrito anteriormente, esse método não produz grafeno em sua forma “pura”, e sim material denominado óxido de grafeno reduzido, por ainda conter alguns grupos funcionais que não foram reduzidos durante o processo, além de conter defeitos em sua estrutura. Apesar disso, esse método possui a grande vantagem da possibilidade da produção de grafeno em larga escala.

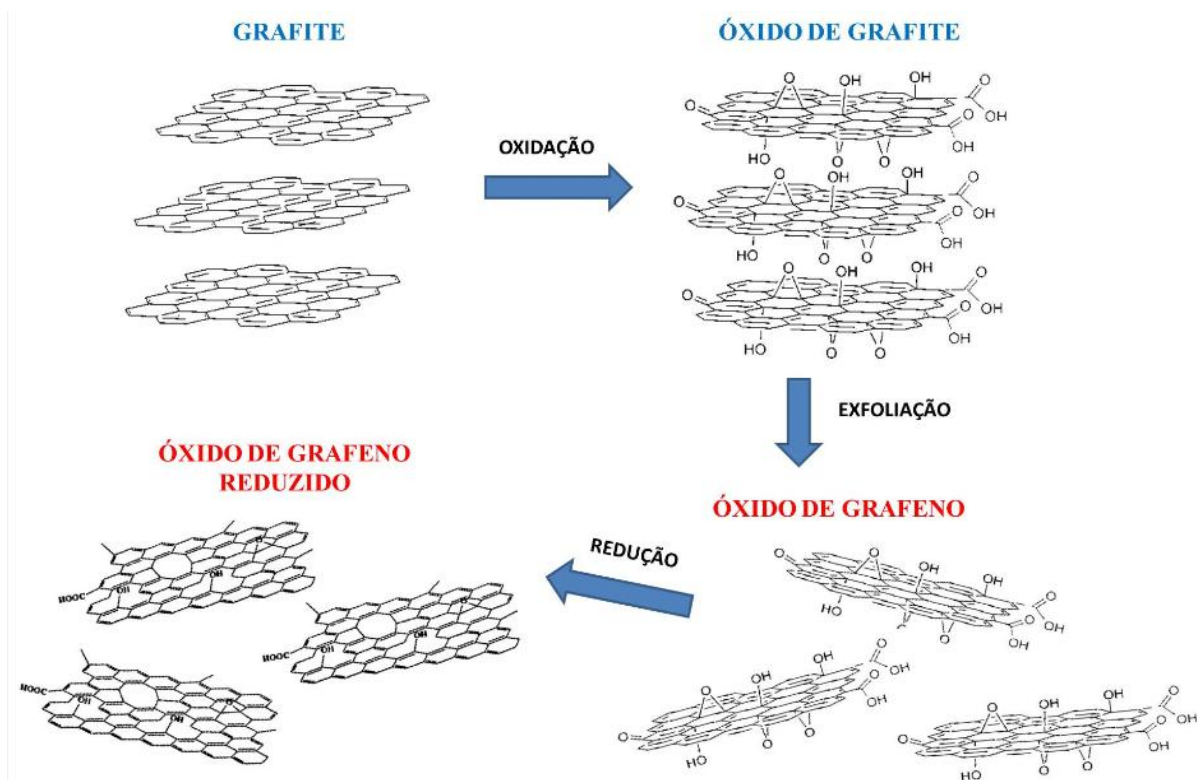


FIGURA 8 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA OBTENÇÃO DO rGO
 FONTE: Adaptado de NEZAKATI (2014) e ZUO (2013)

2.6 NANOCOMPÓSITOS E SUA APLICAÇÃO FOTOCATALÍTICA

De maneira geral, estima-se que o uso de nanocompósitos a base de TiO_2 e materiais carbonáceos possa melhorar a eficiência de degradação da fotocatalise, basicamente em função da elevada capacidade de adsorção do carbono favorecer a aproximação entre as moléculas de poluente e o radical hidroxila (LEARY *et al.*, 2011). Em função desta constatação, a publicação de trabalhos nesta área tem crescido exponencialmente desde meados da década de 1990, principalmente recorrendo-se ao uso de processos sol-gel, seguidos de polimerização do precursor de carbono e, finalmente, de tratamento térmico (LEARY *et al.*, 2011).

KIM *et al.* (2008) estudaram a degradação fotocatalítica de um herbicida (metsulfurom) utilizando TiO_2 na presença de carvão ativado. Em geral, foi observado que a presença de carvão facilita a decantação do fotocatalisador e aumenta a eficiência do processo de degradação, característica esta última favorecida pela elevada capacidade de adsorção do material carbonáceo. Efeitos sinérgicos também foram observados por XUE *et al.* (2011) em estudos envolvendo a degradação fotocatalítica de ácidos húmicos, utilizando-se nanocompósitos TiO_2 /carvão ativado. Neste caso o efeito sinérgico foi atribuído à aproximação entre substrato e sítios ativos do TiO_2 , processo este favorecido pela elevada capacidade de adsorção do carvão.

ZHAO *et al.* (2012) relataram significativo efeito sinérgico entre TiO_2 e grafeno, o que permitiu eficiente degradação de azul de metileno em processos assistidos por radiação visível. Referido efeito sinérgico foi atribuído, não apenas à adsorção preliminar do corante, mas também à significativa facilitação do transporte de carga pela estrutura de grafeno, o que, desfavorecendo a recombinação do par e^-/h^+ , favorece a geração de radical hidroxila.

SHI *et al.* (2012) propuseram uma metodologia hidrotérmica (ambientalmente correta) para produção de nanocompósitos TiO_2 /grafeno. O fotocatalisador apresentou elevada eficiência fotocatalítica frente a um corante modelo (rodamina B), a qual foi explicada em termos de significativo aumento no tempo de vida do par e^-/h^+ , em função do já comentado efeito do grafeno.

Em 2005, YU e colaboradores (2005) estudaram a degradação de um azo corante utilizando misturas de TiO_2 e nanotubos de carbono, observando um importante efeito sinérgico. Em função dos resultados observados, sugere-se uma

significativa influência dos nanotubos de carbono no processo de separação de cargas, o que evita o processo de recombinação e favorece a geração de radical hidroxila.

Recentemente, SILVA e FARIA (2010) avaliaram a eficiência fotocatalítica de compósitos TiO_2 /nanotubos de carbono, em relação à degradação de derivados aromáticos. Um importante efeito sinérgico foi também observado com o uso desta associação em processos assistidos por radiação visível, principalmente em função da maior eficiência fotônica observada nos materiais híbridos.

Um esquema que representa a sinergia existente entre TiO_2 e suportes carbonáceos é apresentada na FIGURA 9.

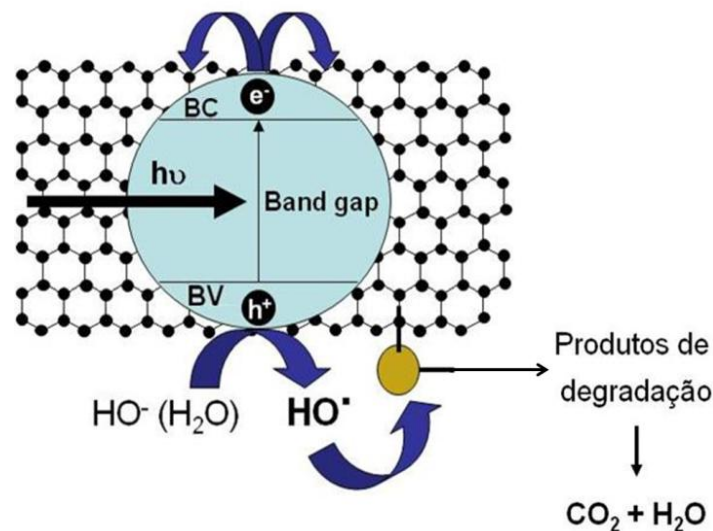


FIGURA 9 - REPRESENTAÇÃO DO EFEITO SINÉRGICO ENTRE TiO_2 E SUPORTES CARBONÁCEOS
 FONTE: O autor (2013)

3 OBJETIVOS GERAIS

O principal objetivo do projeto está representado pelo preparo e caracterização de nanocompósitos contendo TiO_2 e formas de carbono, particularmente óxido de grafeno (GO) e o óxido de grafeno reduzido (rGO), objetivando a degradação fotocatalítica de poluentes emergentes de relevância ambiental (corantes e fármacos) em solução aquosa.

3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Avaliação da capacidade de degradação das nanopartículas sintetizadas neste projeto (NPs TiO_2) e de misturas mecânicas dessas NPs TiO_2 (ou TiO_2 -P25) com GO e rGO em relação à degradação de um substrato padrão (corante preto reativo 5 – PR5);

Preparo e caracterização de nanocompósitos a base de NPs TiO_2 e GO e avaliação da degradação fotocatalítica frente a um substrato padrão (PR5);

Seleção dos sistemas de melhor desempenho e realização de estudos de degradação de fármacos (diclofenaco e sulfametoxazol) em solução aquosa.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 ESTRATÉGIA DE TRABALHO

O trabalho foi dividido em três etapas fundamentais, cada uma das quais é representada no fluxograma apresentado na FIGURA 10. Em primeiro lugar, os diversos materiais foram preparados e caracterizados, utilizando-se técnicas instrumentais disponíveis (ex. difração de raios X, espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura, etc.). Seguidamente, a sua capacidade de degradação fotocatalítica foi avaliada em escala de bancada, utilizando-se soluções aquosas de um substrato modelo (corante).

Finalmente, os materiais de melhor desempenho foram avaliados comparativamente frente ao TiO_2 considerado padrão (P25 da Degussa), em estudos de degradação envolvendo fármacos.

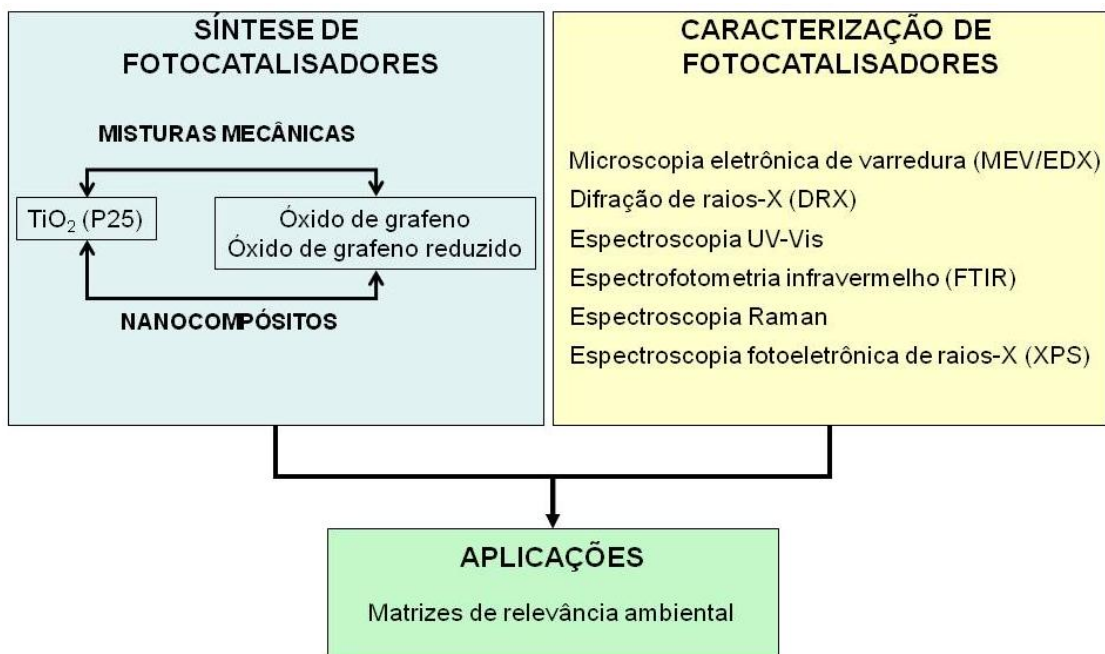


FIGURA 10 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS PRINCIPAIS ETAPAS ENVOLVIDAS NO TRABALHO

FONTE: O autor (2013)

4.2 REAGENTES E INSUMOS

Os substratos em estudo, corante diazo preto reativo 5 da Aldrich (C.I. 20505 contendo ~55 % wt) e diclofenaco de potássio (Apothéke Farmácia de manipulação), sulfametoxazol (All Chemistry do Brasil Ltda) foram utilizados em solução aquosa, em concentrações da ordem de 20 mg L⁻¹.

No processo de fotocatalise heterogênea foi utilizado TiO₂ P25 Degussa (BET 50 m² g⁻¹).

Nanopartículas de TiO₂ (NPs TiO₂) foram sintetizadas pelo método sol-gel, utilizando-se isopropóxido de titânio (TTIP - Ti[OCH(CH₃)₂]₄ - Strem), 2-propanol (Merk) e HCl (Carlo Erba). O argônio utilizado neste processo foi proveniente da empresa White Martins (grau comercial).

As amostras comerciais de óxido de grafeno (GO) e o óxido de grafeno reduzido (rGO) foram adquiridos da Nanoinnova Technologies. As amostras de óxido de grafite foram gentilmente cedidas pelo grupo de Química de Materiais da UFPR.

O ajuste de pH das soluções submetidas a tratamento fotocatalítico foi realizado com soluções aquosas de HCl e NaOH.

Outros reagentes (ácidos, bases e sais) foram de grau analítico.

4.3 SÍNTESE DOS MATERIAIS

4.3.1 Equipamentos

Para esfoliação do óxido de grafite foi utilizado um ultrasson de ponta Cole Parmer (CP505 – 20 kHz – 500 W), com uma amplitude de 40 %, sem pulso por 10 minutos. O béquer contendo o material foi mantido em banho de gelo.

A pirólise dos materiais foi realizada em forno tubular EDGECON 5P (FIGURA 11), operado em atmosfera de argônio (210 mL min⁻¹). O programa de temperatura foi estabelecido entre temperatura ambiente e 400 °C, utilizando-se uma rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Após 1 h na temperatura máxima, o sistema foi resfriado até a temperatura ambiente. A amostra foi acomodada em um porta amostra de alumina e inserida em tubo de quartzo (36 mm de diâmetro por 750 mm de comprimento).

Antes da realização da pirólise do nanocompósito, o forno foi mantido sob fluxo contínuo de argônio por 30 minutos para remoção do oxigênio.

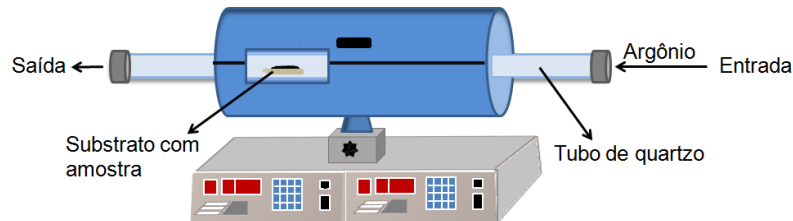


FIGURA 11 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO FORNO TUBULAR UTILIZADO
FONTE: O autor (2014)

4.3.2 Preparo das nanopartículas de TiO_2 (NPs TiO_2)

Nanopartículas de TiO_2 foram preparadas pelo método sol-gel, de acordo com procedimentos descritos por OLIVEIRA *et al.* (2003) e COSTA *et al.* (2012) MACWAN *et al.* (2011). Resumidamente, 20,0 mL de tetra isopropóxido de titânio foram adicionados a 20,0 mL de 2-propanol, sob atmosfera de argônio. Posteriormente, esta solução foi adicionada a 120 mL de uma solução aquosa de HCl ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$). Após precipitação, a mistura foi mantida sob refluxo a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ por 8 horas. Finalmente, o excesso de água e de solvente foi retirado por aquecimento em placa sob agitação (80°C), o que levou à formação de um gel que foi finalmente seco em estufa a 50°C por aproximadamente 2 horas (FIGURA 12).

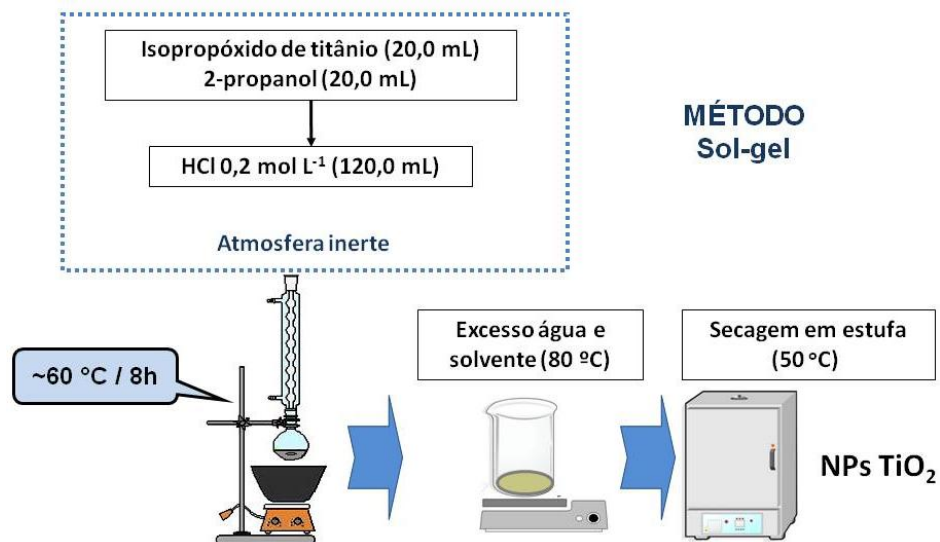


FIGURA 12 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PREPARO DAS NANOPARTÍCULAS DE TiO_2
FONTE: O autor (2014)

4.3.3 Preparo das nanopartículas de TiO₂ aquecidas a 400 °C (NPs 400)

Nanopartículas de TiO₂ pirolisadas a 400 °C foram preparadas pelo método descrito no item 4.3.2, após a obtenção do pó, este foi pirolisado em um forno tubular a 400 °C para obtenção das NPs 400, como representado na FIGURA 13 abaixo.

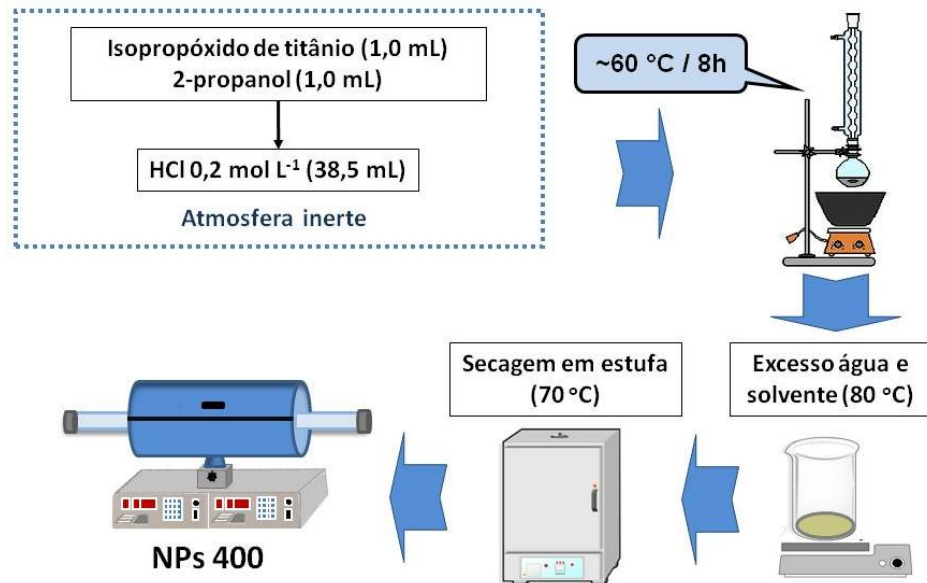


FIGURA 13 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PREPARO DAS NANOPARTÍCULAS DE TiO₂
 FONTE: O autor (2014)

4.3.3 Preparo do óxido de grafeno (GOs)

O óxido de grafeno foi preparado a partir de uma suspensão de óxido de grafite em água (1 mg mL⁻¹), submetida a um sistema de ultrassom de ponta por 10 minutos. A dispersão obtida foi centrifugada por 1 hora e 30 minutos, eliminando-se o precipitado (óxido de grafite) e recuperando-se o sobrenadante (óxido de grafeno). Finalmente, a água da fase sobrenadante foi removida em estufa a 70 °C, obtendo-se GO sólido que foi armazenado em dessecador (FIGURA 14).

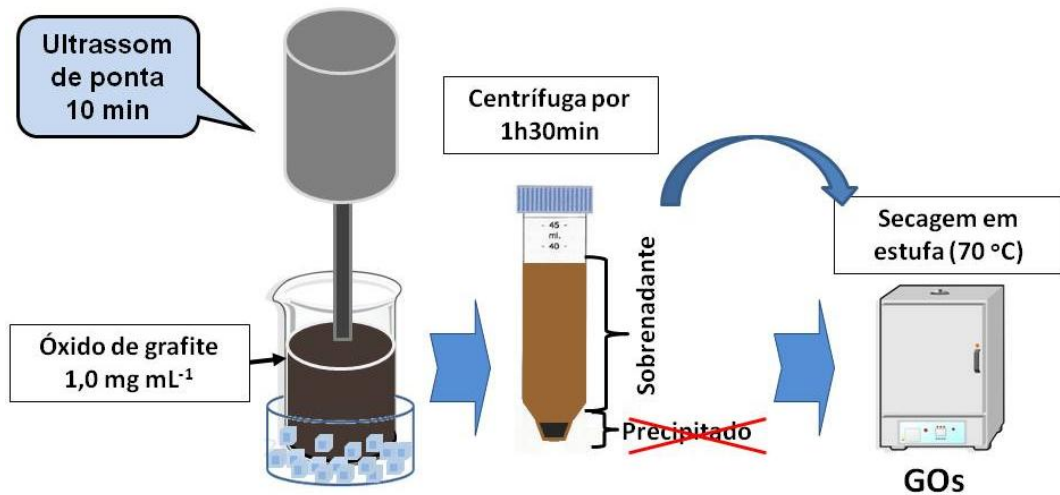


FIGURA 14 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PREPARO DO ÓXIDO DE GRAFENO
 FONTE: O autor (2014)

4.3.4 Preparo do nanocompósito: método 1 (NC GOc/TiO₂)

Estes nanocompósitos foram preparados pelo método sol-gel descrito no item anterior (4.3.1), utilizando-se 0,4 mL de isopropóxido de titânio, 0,4 mL de 2-propanol e 24 mL de solução aquosa de HCl (0,2 mol L⁻¹), desta vez contendo 10 mg de óxido de grafeno comercial (GOc), disperso em ultrassom por 30 minutos (FIGURA 15).

O sólido obtido foi tratado termicamente de maneira análoga ao descrito no item 4.3.2.

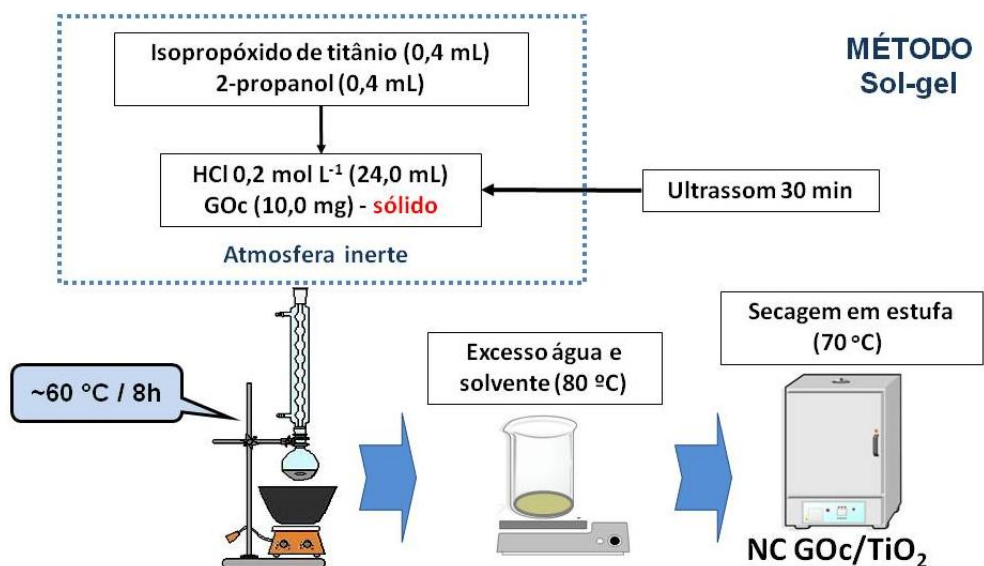


FIGURA 15 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PREPARO DO NANOCOMPÓSITO GO/TiO₂
 FONTE: O autor (2014)

4.3.5 Preparo do nanocompósito: método 2 (NC GOs/TiO₂)

Estes nanocompósitos foram preparados pelo método sol-gel descrito no item anterior (4.3.2), utilizando-se 1,0 mL de isopropóxido de titânio, 1,0 mL de 2-propanol e 38,5 mL de solução aquosa de HCl (0,2 mol L⁻¹). A seguir, foram adicionados 21,5 mL de uma dispersão de GOs em água (1,16 mg mL⁻¹), com pH ajustado no mesmo valor da solução aquosa anterior. O sólido obtido foi tratado de maneira análoga ao descrito no item 4.3.2, como representada na FIGURA 16.

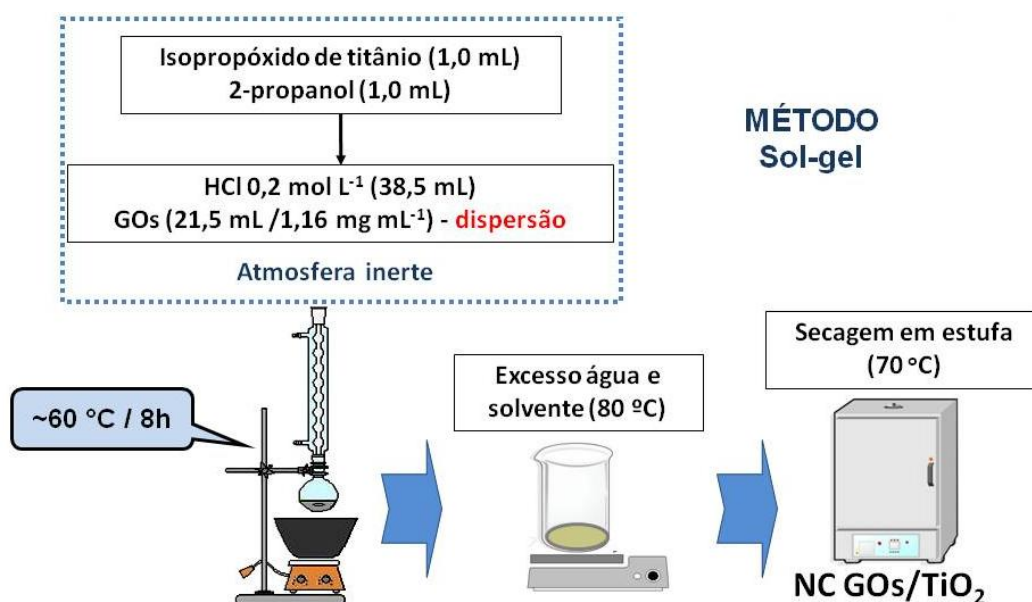


FIGURA 16 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PREPARO DO NC GOs/TiO₂
 FONTE: O autor (2014)

4.3.6 Preparo do nanocompósito: método 3 (NC 400)

Estes nanocompósitos foram preparados pelo método sol-gel descrito no item anterior (4.3.2), utilizando-se 1,0 mL de isopropóxido de titânio, 1,0 mL de 2-propanol e 38,5 mL de solução aquosa de HCl (0,2 mol L⁻¹). A seguir, foram adicionados 21,5 mL de uma dispersão de GOs em água (1,16 mg mL⁻¹), com pH ajustado no mesmo valor da solução aquosa anterior. O sólido obtido foi tratado de maneira análoga ao descrito no item 4.3.2. Posteriormente submetido a 400°C por uma hora, em um forno tubular, para a obtenção do NC 400 (FIGURA 17).

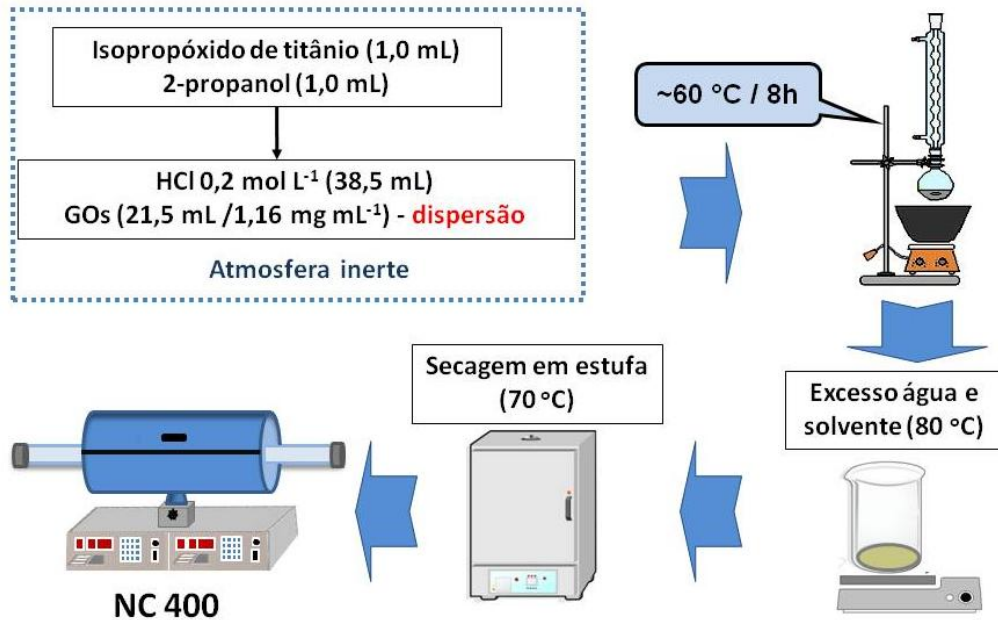


FIGURA 17 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PREPARO DO NC 400
 FONTE: O autor (2014)

4.3.7 Preparo de misturas mecânicas

Misturas mecânicas foram preparadas pela mistura de TiO₂-P25 Degussa (ou nanopartículas de TiO₂) e rGO (ou GO), na proporção 70:30 (m/m). Estes sólidos foram macerados com almofariz e pistilo, até perfeita homogeneidade visual. Foram designados M rGO/TiO₂, M GO/TiO₂, M GOc/P25 e M rGO/P25.

4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.4.1 Espectroscopia Raman

Espectros Raman foram obtidos em um espectrofotômetro Renishaw Raman Imaging Microprobe System 3000 acoplado a um microscópio óptico, com foco adquirido com uma lente objetiva de 50 x, com resolução espacial de 1 μm. O laser utilizado foi o de He-Ne (514 nm) com potências de incidência de 2 mW. Os espectros foram obtidos para amostras na forma de pó, na região compreendendo entre 200 a 3500 cm⁻¹.

Trata-se de uma técnica não destrutiva, certamente a mais utilizada para a caracterização de materiais carbonáceos. Informações como grau de desordem e

deslocamento apresentados nas bandas características desses materiais, as chamadas bandas D e G, podem ser adquiridas.

4.4.2 Espectroscopia Infravermelho

Estudos de caracterização por espectroscopia na região do infravermelho foram realizados em espectrofotômetro Bio-Rad, Série Excalibur, modelo FTS-4000, na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} . As medidas foram realizadas no modo transmitância, com resolução de 4 cm^{-1} e 32 acumulações por espectro. As amostras foram preparadas em KBr, previamente seco, e utilizando como branco pastilhas contendo somente KBr.

4.4.3 Espectroscopia de Fotoelétrons por raios X (XPS)

Os espectros de XPS foram obtidos em um equipamento Multilab ESCA300 (VG Microtech), operando com pressão de $3,0 \cdot 10^{-8}$ Pa, radiação Al-K α , energia de banda de 50 e 20 eV com resolução de 0,8 eV. A posição dos picos foi corrigida com base no C1s como padrão (284,5 eV). Através desta técnica é possível determinar a natureza das ligações químicas dos átomos nas primeiras 10 camadas atômicas.

4.4.4 Difração de raios X

Utilizou-se o modo varredura para a obtenção dos difratogramas de raios X, em um equipamento Shimadzu XRD-6000, com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), operando com voltagem de 40 kV e corrente de 40 mA. Os difratogramas foram coletados a uma taxa de 2° min^{-1} numa faixa de 2θ de 10-80°. As amostras foram preparadas prensando a amostra sólida em porta amostra de vidro.

Através desta técnica foi possível identificar e calcular a composição das fases de TiO₂ presentes nas amostras. Após a identificação dos picos referentes à fase anatase (A), bruquita (B) e rutilo (R), foram realizados a deconvolução dos picos de maior intensidade para cada fase. Para realizar o tratamento dos dados, utilizou-se como ferramenta o programa Origin 8.0[®], obtendo-se as áreas integradas dos picos de interesse pela deconvolução dos picos através do *fitting multi-peaks*

Lorentziano. Esses dados foram então submetidos às equações 9-11 para se obter a porcentagem de cada fase nas amostras (ZHANG e BANFIELD, 2000).

$$\text{Anatase } W_A = \frac{k_A A_A}{k_A A_A + A_R + k_B A_B} \quad 9$$

$$\text{Bruquita } W_B = \frac{k_B A_B}{k_A A_A + A_R + k_B A_B} \quad 10$$

$$\text{Rutilo } W_R = \frac{A_R}{k_A A_A + A_R + k_B A_B} \quad 11$$

Onde, W_A , W_B e W_R representam as frações em massa correspondentes às fases anatase, bruquita e rutilo, respectivamente; k_A e k_B são dois coeficientes determinados experimentalmente através de misturas feitas entre as fases cristalinas do TiO_2 , sendo os seus valores respectivos 0,886 e 2,721; A_A , A_B e A_R são as intensidade integradas obtidas através da deconvolução dos picos da fase anatase (101), bruquita (121) e rutilo (101).

O tamanho médio dos cristalitos também pode ser calculado utilizando a equação de Scherrer (Eq. 12) HUAL *et al.*, 2009:

$$\tau = \kappa \lambda / \beta \cos \theta \quad 12$$

Onde τ é o tamanho médio dos cristalitos, k é uma constante (0,9 para partículas esféricas), λ é o comprimento de onda da radiação utilizada (1,5418 Å para Cu-K α), β é a largura a meia altura do pico de interesse, θ é o ângulo de difração de Bragg.

A técnica também permite calcular o tamanho do domínio de coerência cristalográfica da amostra. No caso de amostras monocristalinas, este valor coincide com o tamanho da partícula (MANBRINI, 2008).

Outro parâmetro que pode ser determinado por esta técnica é a distância interplanar entre as folhas de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido. Através da Lei de Bragg (Equação 13), onde n é a ordem de difração (número inteiro 1, 2, 3), λ é o comprimento de onda da radiação (1,5418 Å Cu-K α), d é a distância entre os planos atômicos e θ é a orientação desses planos em relação ao feixe, ângulo de Bragg.

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

4.4.5 Microscopia Eletrônica De Varredura e Espectrometria de raios X de Energia Dispersiva (MEV/EDS)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas em um equipamento Mira FEG-SEM (TESCAN), com fonte de potência de 10 kV, equipado com um espectrômetro de Energia dispersiva de raios X (Energy Dispersive X-ray Spectrometer – EDS) para análise elementar das amostras. As amostras foram depositadas sobre um substrato de silício e fixadas no porta amostra com o auxílio de uma fita de cobre.

4.4.6 Análises termogravimétricas – ATG

As análises Termogravimétricas foram feitas no Equipamento TGA/STD Q 600 (TA Instruments). Os termogramas foram obtidos em atmosfera de ar sintético (White Martins), com uma rampa de aquecimento de 5^o/min e fluxo de 100 mL min⁻¹ da temperatura ambiente até 1000 °C. Utilizou-se em torno de 3-10 mg de amostra, como suporte um cadinho de α -alumina, e como referência, um cadinho similar, vazio.

4.5 TRATAMENTO FOTOCATALÍTICO

Processos de fotocatalise heterogênea foram aplicados em escala de bancada, utilizando-se reator fotoquímico com capacidade útil de 25 mL, equipado com agitação magnética e sistema de refrigeração por água (FIGURA 18).

A radiação ultravioleta foi proporcionada por uma lâmpada a vapor de mercúrio de 125 W (sem o bulbo protetor), revestida com um bulbo de quartzo (radiação UVC) ou vidro Pyrex[®] (radiação UVA). Neste reator, amostras de 20 mL, em valores otimizados de pH, foram adicionadas de quantidades previamente otimizadas de fotocatalisador e irradiadas por tempos de até 15 min. Amostras foram coletadas em intervalos regulares, filtradas em membrana de acetato de celulose (0,45 μm) e submetidas a análise.

Os estudos de degradação por processos de fotólise foram aplicados como descrito acima, porém sem a presença do catalisador.

Os processos de adsorção foram realizados conforme descrito no item 4.5, com exceção da presença da irradiação.

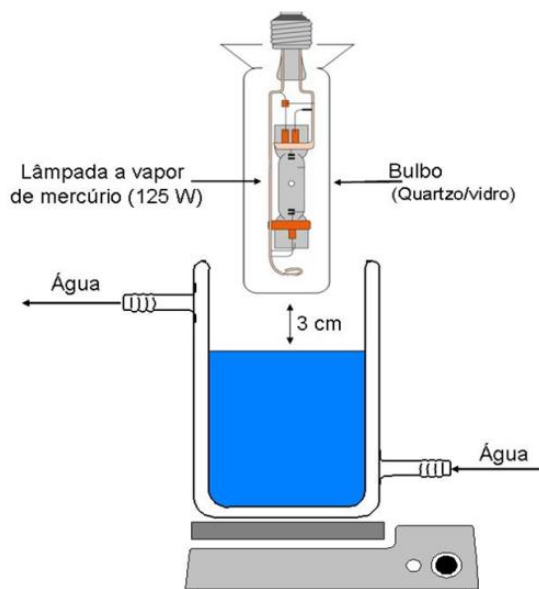


FIGURA 18 - REPRESENTAÇÃO DO REATOR FOTOQUÍMICO DE BANCADA
FONTE: Modificado pelo autor (2014)

4.6 CONTROLE ANALÍTICO

A degradação do corante modelo e do diclofenaco sódico foi monitorada por espectroscopia eletrônica UV-Vis, utilizando-se equipamento Varian (Cary-20) e cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico. A degradação foi avaliada em função da diminuição da absorbância registrada no comprimento de onda de máxima absorção (310 e 598 nm para o corante PR5) e da evolução da área espectral integrada entre (190 a 800 nm para o corante, 190 a 600 nm para o sulfametoxazol e para o diclofenaco de potássio).

Os resultados foram expressos na forma de percentual de redução do sinal, calculado de acordo com a expressão abaixo:

$$\% \text{ Redução} = (100 - X/X_0) \times 100 \quad 14$$

Onde, X é a absorbância medida no tempo monitorado (ou área espectral integrada no tempo monitorado) e X_0 absorbância medida no comprimento de onda máximo (tempo zero) (ou área espectral integrada no tempo zero).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

5.1.1 Espectroscopia Raman

Na FIGURA 19 se apresentam os espectros típicos das amostras analisadas. No espectro do TiO₂-P25 são observadas bandas relacionadas as duas fases do material: anatase (396, 522, 641 e 803 cm⁻¹) e rutilo (440 cm⁻¹). Além dessas fases, as amostras das NPs TiO₂ e dos nanocompósitos NC GOc/TiO₂ e NC GOs/TiO₂, apresentam bandas características da fase bruquita, em 241 e 330 cm⁻¹ (COSTA *et al.*, 2012).

A espectroscopia Raman é uma técnica não destrutiva que tem sido muito utilizada para a caracterização de materiais carbonáceos, principalmente em razão da presença de duas bandas características dos materiais a base de carbono. A banda G fornece informações sobre a vibração no plano dos átomos de carbono com hibridização sp² (CONG *et al.*, 2013), enquanto que a banda D está relacionada com defeitos na estrutura, o que é característico de carbono desordenado e com hibridização sp³ e/ou sp².

O espectro do GOc apresenta a banda D em 1355 cm⁻¹ e a banda G em 1597 cm⁻¹, enquanto que o espectro do GOs mostra a banda D em 1361 cm⁻¹ e a banda G em 1585 cm⁻¹. Esta diferença, que também é observada nos nanocompósitos sintetizados (GOc/TiO₂ e GOs/TiO₂) pode estar associada aos processos de obtenção de cada óxido do grafeno utilizado como precursor, ou ainda em relação ao tipo de síntese, que leva a presença de maior ou menor quantidade de defeitos e grupos funcionais, por exemplo (MEHL *et al.*, 2014; NASCIMENTO, 2013).

Para as amostras contendo rGO, GOs e GOc, os espectros apresentam as bandas D e G que caracterizam este tipo de material. O espectro também mostra a banda 2D (em aproximadamente 2690 cm⁻¹), também conhecida como banda G', que corresponde a um sobretom da banda D e que pode ser relacionada com a organização estrutural no plano dimensional (grafeno). Outra banda encontrada nestes materiais é a banda D+D' (em torno de 2950 cm⁻¹), relacionada à presença

de defeitos de borda, ocasionados pela redução do tamanho (quando o material apresenta muitas bordas, as bandas D e D' são mais intensas). Por fim, a banda 2D' (em aproximadamente 3250 cm^{-1}) corresponde ao sobretom da banda D', mas não está relacionada com defeitos (FERRARI e BASKO, 2013).

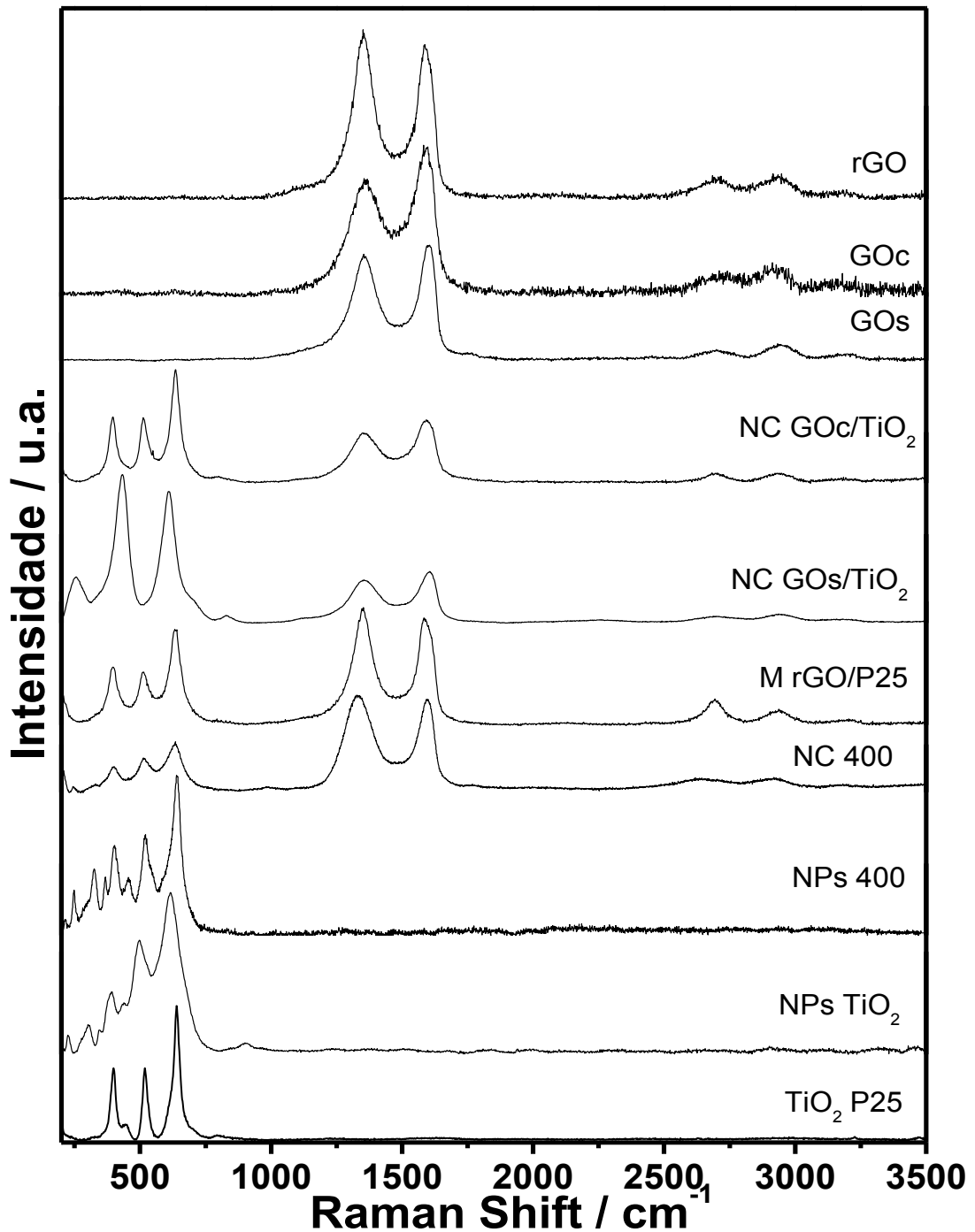


FIGURA 19 - ESPECTROS RAMAN DAS AMOSTRAS DE TiO_2 P25, NPs TiO_2 , NPs 400, NC 400, M rGO/ TiO_2 P25, NC GOs/ TiO_2 , NC GOc/ TiO_2 , GOs, GOc E DO rGO
 FONTE: O autor (2014)

As bandas observadas na mistura rGO/P25 (1356,8 e 1599,7 cm^{-1}) se mostram deslocadas em relação às observadas para o rGO, (4,0 cm^{-1} para a banda D e 9,5 cm^{-1} para a banda G), o que pode ser explicado pela mudança no tamanho das folhas de rGO durante a mistura dos componentes, que foi assistida por maceração (SHEN *et al.*, 2011).

5.1.2 Espectroscopia Infravermelho

A FIGURA 20 apresenta os espectros na região do infravermelho das amostras submetidas a caracterização. Em todos estes espectros é possível observar uma banda larga centrada em torno de 3250-3500 cm^{-1} que é característica do estiramento (ν_{OH}) da H_2O .

Os espectros do GOs e GOc apresentam bandas em torno de 3570/3425 cm^{-1} (ν_{OH}), referentes a ligação C-OH. A banda centrada em 1730 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$) corresponde à vibração característica do grupo COOH, enquanto que o sinal centrado em torno de 1396 cm^{-1} é referente à deformação do grupo -OH (estiramento o grupo terciário C-OH). Bandas adicionais podem ser observadas em 1226 cm^{-1} e 1058 cm^{-1} , correspondendo a grupos alcóxidos ($\nu_{\text{C-O-C}}$) e $\nu_{\text{C-O}}$, respectivamente (MEHL *et al.*, 2014; BOSE *et al.*, 2012, SHEN *et al.*, 2011, PHAM, *et al.*, 2011 and PAN *et al.*, 2012).

No espectro do rGO é possível verificar a presença de um sinal referente ao estiramento C=C aromático em 1622 cm^{-1} (PHAM, *et al.*, 2011), ao mesmo tempo em que não é observada a presença da banda em 1730 cm^{-1} , o que sugere a remoção do grupo carbonila.

As amostras NPs TiO_2 , NPs 400 e o TiO_2 -P25 apresentam uma banda intensa na região de baixa energia, entre 500 e 980 cm^{-1} , que é atribuída a sobreposição de bandas das vibrações $\nu_{\text{Ti-O}}$ e $\delta_{\text{Ti-O-Ti}}$ do TiO_2 , sendo característica deste material quando obtido pelo método sol-gel em sua fase predominante anatase (COSTA, 2011). A banda em 3300 cm^{-1} é referente a vibração $\nu_{\text{Ti-OH}}$, enquanto que a banda em 1630 cm^{-1} é característica de grupos -OH adsorvidos na superfície do TiO_2 (SUWANCHAWALIT *et al.*, 2010).

A FIGURA 20 também mostra os espectros na região do infravermelho correspondente aos NC GOs/ TiO_2 , NC 400 e a mistura mecânica entre o GOc e o

TiO₂-P25. Os espectros apresentam tanto as bandas presentes no TiO₂, quanto as bandas presentes no óxido de grafeno na mistura, com os nanocompósitos mostrando bandas semelhantes ao rGO, o que indica que uma parte dos grupos funcionais foram reduzidos durante a síntese.

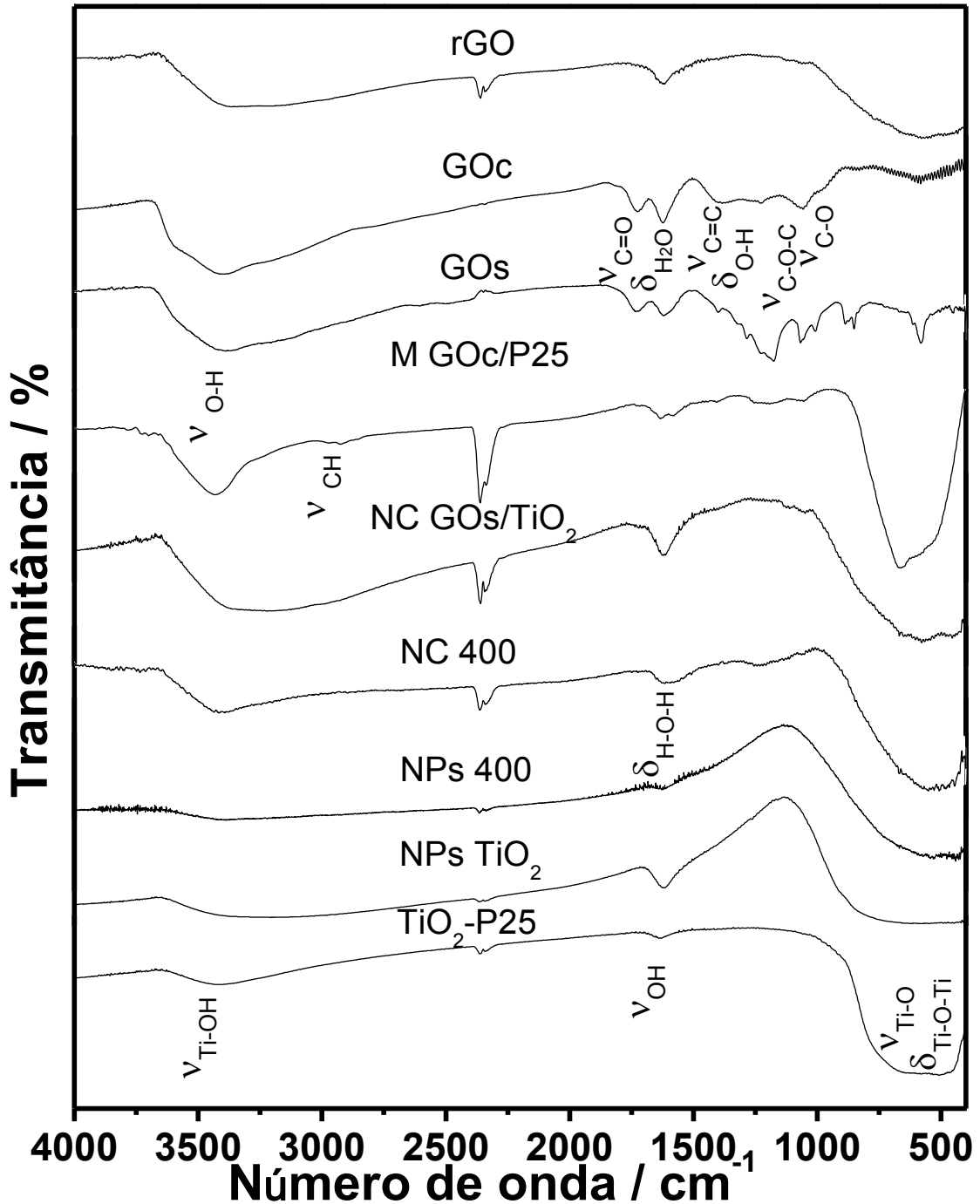


FIGURA 20 - ESPECTROS INFRAVERMELHO DAS AMOSTRAS DE rGO, GOc, GOs, M GOc/TiO₂ P25, NC GOs/TiO₂, NC 400, NPs 400, NPs TiO₂ E DO TiO₂-P25

FONTE: O autor (2014)

5.1.3 Espectroscopia de Fotoelétrons – XPS

As informações sobre a redução dos grupos oxigenados podem ser melhor estudadas utilizando a técnica de XPS.

Os espectros obtidos das NPs TiO_2 sintetizadas (FIGURA 21), apresentam o duplete do Ti, correspondentes ao $\text{Ti } 2p_{1/2}$ (458,0 eV) e $\text{Ti } 2p_{3/2}$ (463,9 eV), correspondendo ao Ti^{IV} . A análise dos espectros referentes ao O1s foram deconvoluídos em 3 picos, um presente em 529,3 eV correspondente as ligações Ti-O-Ti, outro em 531,7 eV referente aos grupos hidroxilas ligados na superfície Ti-OH e o último em 532,8 eV, que corresponde a presença de O_2 na superfície do TiO_2 (SU *et al.*, 2012; ERDEM *et al.*, 2001).

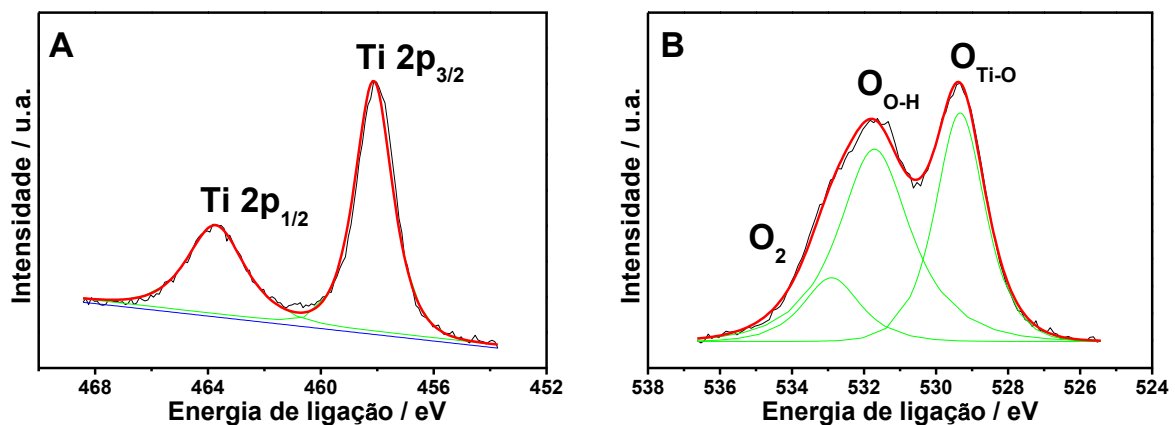


FIGURA 21 - ESPECTROS XPS OBTIDOS DAS NPs TiO_2 PARA O TITÂNIO (A) E PARA O OXIGÊNIO (B)
 FONTE: O autor (2014)

Os espectros da mistura mecânica do TiO_2 -P25 com o rGO (FIGURA 22A), demonstram a presença dos mesmos picos de Ti encontrados nas NPs TiO_2 (458,2 eV e 464,0 eV). Porém, o mesmo não ocorre no espectro referente ao oxigênio (O1s, FIGURA 22B) apresentando somente os picos ao grupo -OH (531,6 eV) e ao Ti-O (529,3 eV). A FIGURA 22C mostra os espectros do C1s, com a presença de picos referentes à presença de ligações C-C do tipo sp^2 em 284,3 eV e a ligação C(O)OH em 288,3 eV (BELL *et al.*, 2011; CHAI *et al.*, 2013).

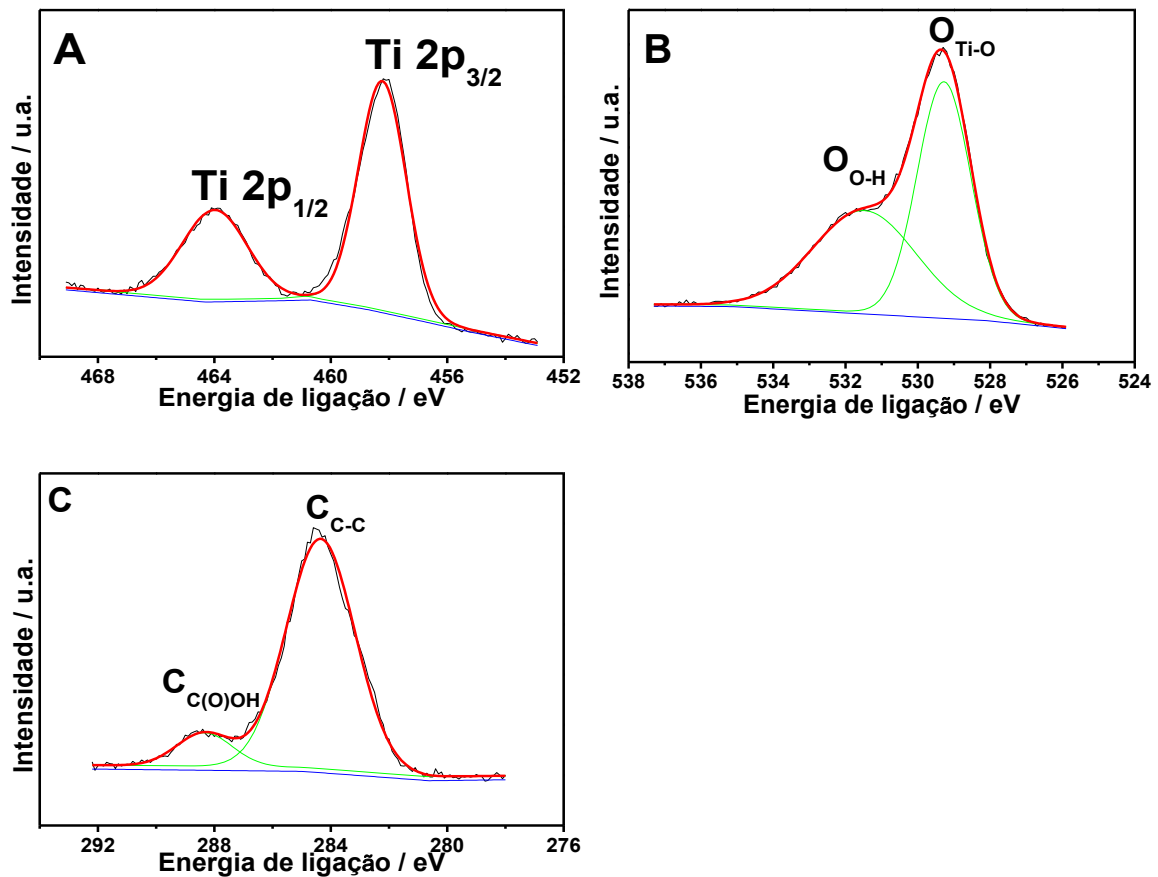


FIGURA 22 - ESPECTROS XPS OBTIDOS DA M rGO/P25 PARA O TITÂNIO (A), O OXIGÊNIO (B) E O CARBONO (C)

FONTES: O autor (2014)

Analisando os espectros adquiridos para o nanocompósito GOs/TiO₂, observa-se a presença do duplete do Ti 2p em 464,5 eV e 458,8 eV referente ao Ti^{IV} (FIGURA 23 A). O estado de oxidação do titânio também pode ser confirmado pela razão entre as áreas $A(\text{Ti } 2p_{1/2})/A(\text{Ti } 2p_{3/2})$ e pela diferença da energia da ligação dos picos, $\Delta E_0 = E_b(\text{Ti } 2p_{3/2}) - E_b(\text{Ti } 2p_{1/2})$. Os valores encontrados foram de 0,5 e 5,7 eV, respectivamente, os quais de acordo com a literatura estão associados a presença de Ti^{IV} (YU *et al.*, 2000; POUILLEAU *et al.*, 1997; ZHANG *et al.*, 2011). Analisando os espectros do O 1s (FIGURA 23 B) novamente observamos as ligações do Ti-O e Ti-OH. O espectro do C 1s (FIGURA 23 C) demonstra a presença de grupos funcionais C-OH (288,9 eV), além de picos associados a C(O)OH (286,9 eV) e a ligação C-C com hibridização sp² (284,5 eV). A presença adicional de grupamentos C-OH, quando comparado com a mistura mecânica, indicam uma redução incompleta desses grupos funcionais no material obtido.

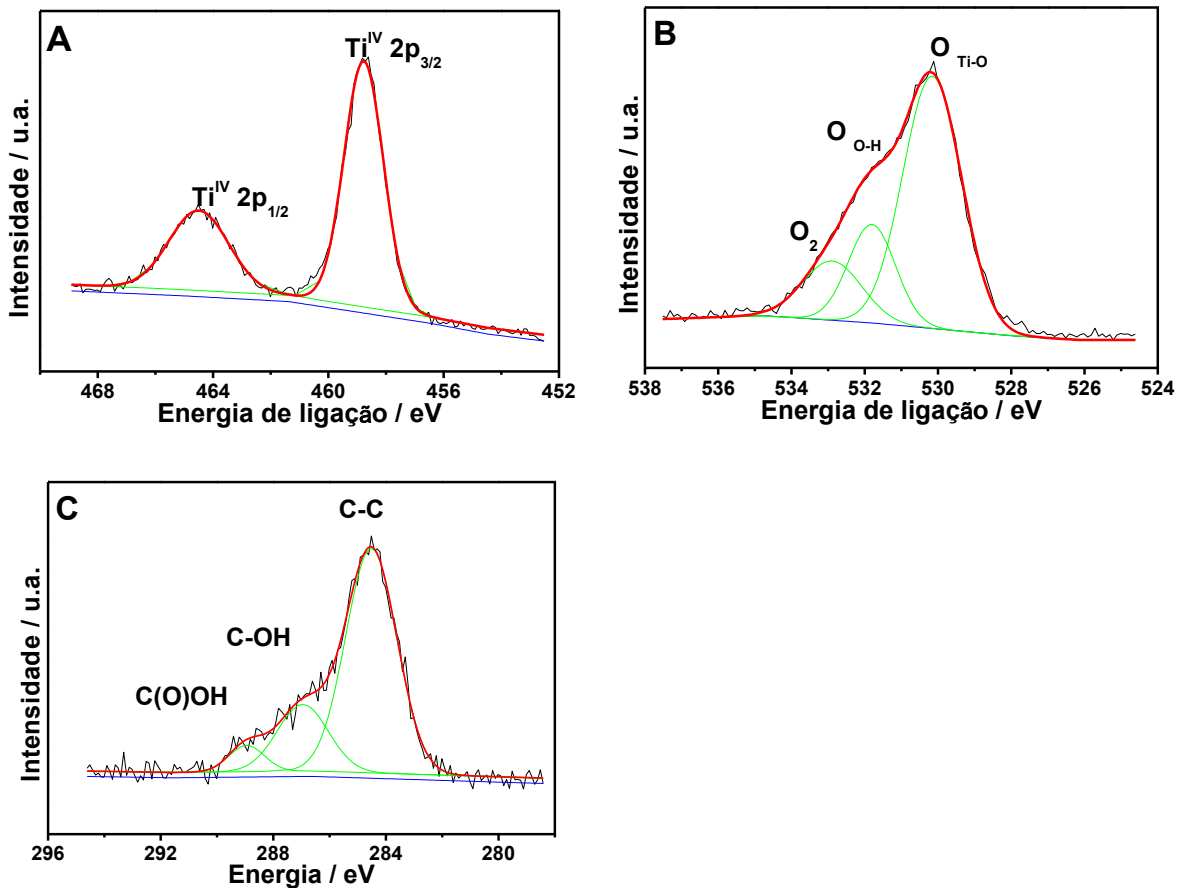


FIGURA 23 - ESPECTROS XPS OBTIDOS DO NC GOs/TiO₂ PARA O TITÂNIO (A), O OXIGÊNIO (B) E O CARBONO (C)
 FONTE: O autor (2014)

Informações adicionais referentes a composição das amostras estão reunidas na TABELA 2, obtidas pela deconvolução dos picos do titânio, oxigênio e carbono para os materiais analisados. Confirmando uma maior porcentagem de oxigênio na amostra do NC GOs/TiO₂, quando comparada com a mistura mecânica do rGO/TiO₂ P25.

TABELA 2 - DADOS OBTIDOS ATRAVÉS DA DECONVOLUÇÃO DOS ESPECTROS DAS AMOSTRAS DE NPs TiO₂, M rGO/P25 E NC GOs/TiO₂

AMOSTRA	COMPOSIÇÃO		
	Ti	O	C
NPs TiO ₂	34	66	---
M rGO/P25	35	50	15
NC GOs/TiO ₂	30	55	15

FONTE: O autor (2014)

5.1.4 Difractometria de raios X

Diferentes informações podem ser extraídas dos difratogramas de raios X, incluindo a cristalinidade do material, o tamanho relativo das nanopartículas, os planos característicos de cada material e, o que é particularmente importante para o processo fotocatalítico, a relação de fases cristalinas (anatase, broquita e rutilo).

O difratograma de raios X do TiO₂-P25 (FIGURA 24) apresenta picos finos e intensos, os quais podem ser correlacionados com partículas maiores e com um número reduzido de defeitos estruturais. As fases identificadas foram anatase e rutilo, em uma proporção (90:10 m/m, TABELA 3), que pode ser associada a um importante efeito sinérgico que maximiza a fotoatividade deste catalisador (PARK *et al.*, 2013; COSTA *et al.*, 2012).

Por sua vez, as nanopartículas sintetizadas (NPs TiO₂) apresentaram picos largos e de menor intensidade, o que demonstra a presença de partículas significativamente menores (COSTA, 2011). Neste caso, a fase cristalina preponderante foi anatase, contendo uma pequena proporção de fase broquita, associada ao plano (121) em 30,6° (ALMEIDA FILHO e ZARBIN, 2006), e rutilo no plano (110).

A FIGURA 24 também apresenta o difratograma referente à mistura mecânica contendo TiO₂-P25 e GOc, a partir do qual é possível identificar todos os picos característicos do TiO₂-P25 e, adicionalmente, a presença do plano (002) característico do GOc.

O difratograma do NC GOc/TiO₂ apresenta os picos característicos do TiO₂, os quais são similares em largura e intensidade aos observados para as nanopartículas desse material. O plano (002) atribuído ao GOc (12,2°) com distância interplanar de 0,7 nm, entretanto, apresenta-se deslocado em relação ao observado para GOc, o que indica uma distância interplanar diferente, da ordem de 0,8 nm, sugerindo uma interação diferente entre os componentes. Para o NC GOs/TiO₂ foram observados sinais análogos ao nanocompósito anterior, assim como um claro deslocamento do pico atribuído ao GOs, desta vez correspondendo a uma distância interplanar de 1 nm.

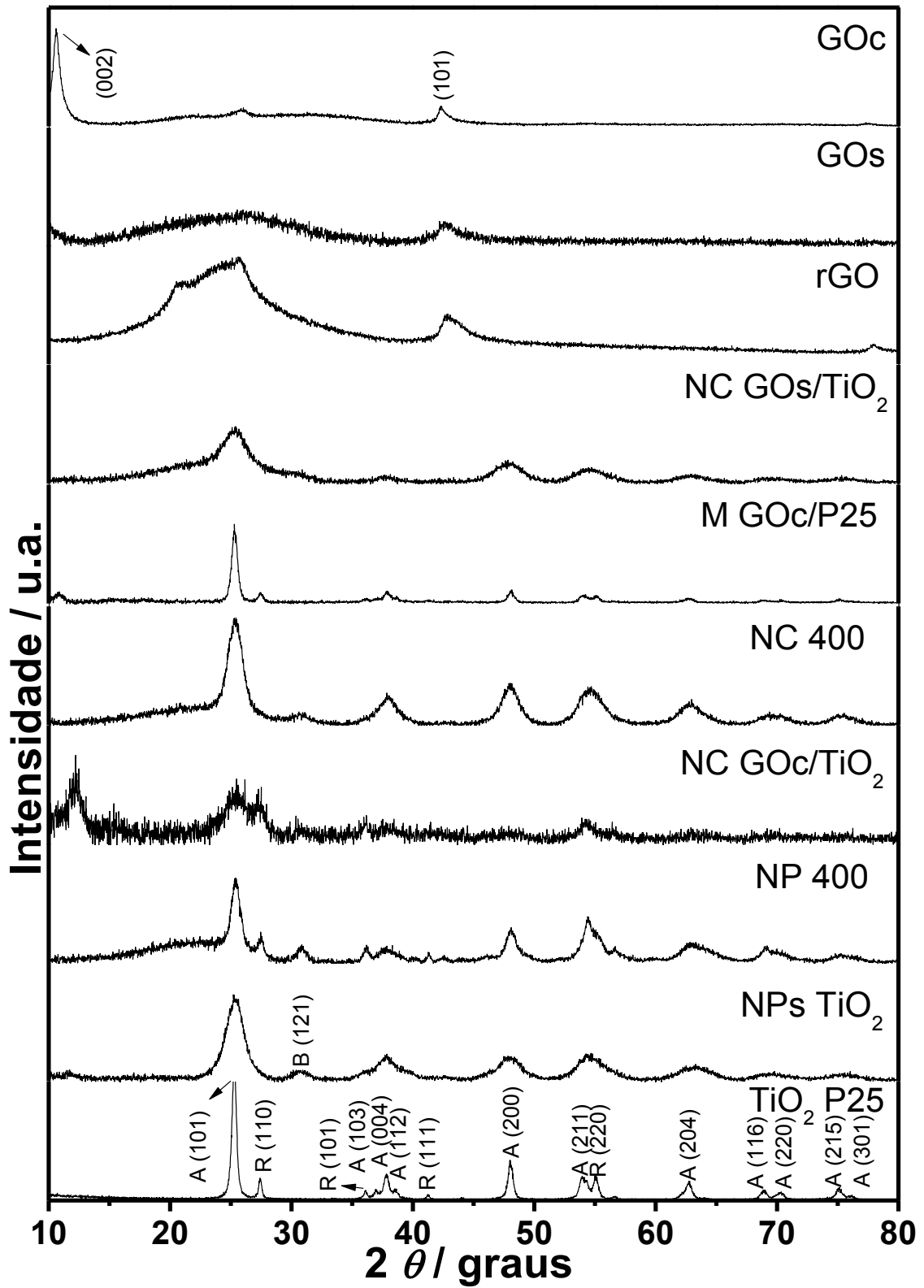


FIGURA 24 - DRIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DAS AMOSTRAS UTILIZADAS (A: ANATASE, B: BRUQUITA E R: RUTILO)
 FONTE: O autor (2014)

Foi possível calcular a porcentagem em massa das fases cristalinas presentes nas amostras utilizando como ferramenta o programa Origin 8.0 para a deconvolução dos picos através do *fitting multi-peaks* Lorentziano, fornecendo os valores das áreas integradas (FIGURA 25). Os resultados foram então submetidos as equações 9, 10 e 11, para obtenção da porcentagem de cada fase nas amostras (ZHANG e BANFIELD, 2000), e de acordo com os antecedentes sumarizados na TABELA 3.

Para o fotocatalisador padrão (TiO₂-P25) foi possível observar as fases anatase e rutilo, na proporção 90:10 m/m. A mistura mecânica entre o óxido de grafeno comercial e o TiO₂-P25 apresentou uma proporção semelhante (93:7 m/m), essa porcentagem um pouco maior da fase anatase pode estar relacionada ao pico (101) da anatase, que está localizado próximo ao plano 002 do GO (apresentado na forma de um ombro).

As NPs de TiO₂ sintetizadas neste trabalho são compostas pelas fases anatase, bruquita e rutilo na proporção 85:13:2 m/m. Após o aquecimento das nanopartículas a 400 °C, o difratograma mostrou um aumento das fases bruquita e rutilo, e a consequente diminuição da fase anatase, com proporções de 67 % de anatase, 26 % de bruquita e 7 % rutilo.

Para os nanocompósitos foram observadas algumas diferenças significativas quando da presença do GOc e do GOs. O NC GOc/TiO₂ apresentou 70 % da fase anatase, 8 % da fase bruquita e 22 % da fase rutilo, enquanto que o NC GOs/TiO₂ apresentou 66 % da fase anatase, 34 % da fase bruquita e não apresentou a fase rutilo. Quando submetido a 400 °C o NC GOs/TiO₂ apresentou um aumento na porcentagem da fase anatase (82 %) e uma diminuição da fase bruquita (18 %).

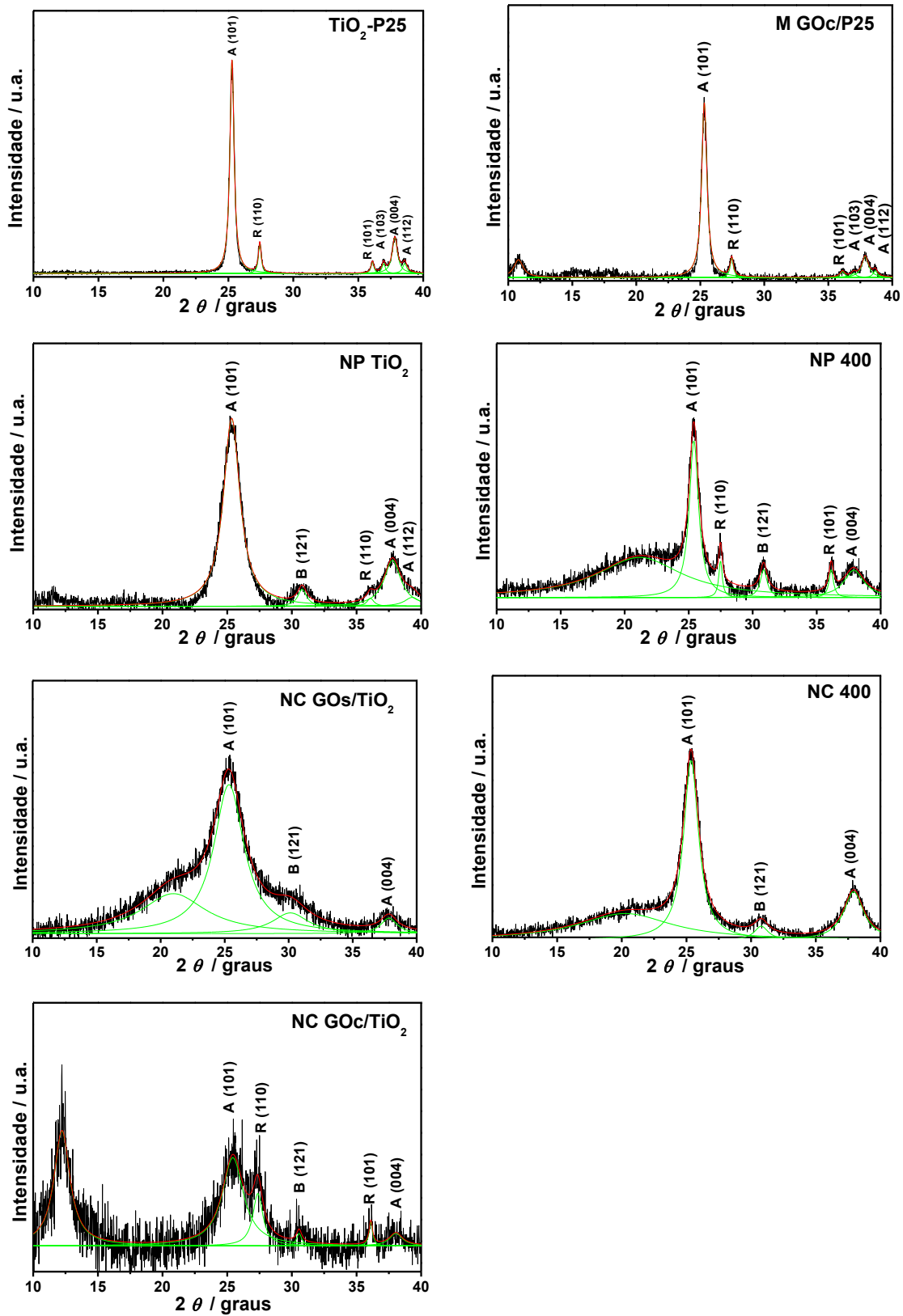


FIGURA 25 - DECONVULÇÃO DOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS (A: ANATASE, B: BRUQUITA E R: RUTILO)
 FONTE: O autor (2014)

TABELA 3 - ESTIMATIVA DA COMPOSIÇÃO DE FASES CRISTALINAS PRESENTES NAS AMOSTRAS ANALISADAS POR DRX

AMOSTRA	COMPOSIÇÃO DAS FASES (%)		
	ANATASE (101)	BRUQUITA (121)	RUTILO (101)
TiO ₂ P25	90	0	10
M GOc/P25	93	0	7
NPs TiO ₂	85	13	2
NPs 400	67	26	7
NC GOc/TiO ₂	70	8	22
NC GOs/TiO ₂	66	34	0
NC 400	82	18	0

FONTE: O autor (2014)

Em geral, estima-se que a distância entre as camadas pode variar de 0,64 a 1,13 nm, de acordo com a quantidade de água ou de grupamentos funcionais característicos do óxido de grafeno ao longo do plano basal (MACEDO, 2011).

As diferenças observadas no pico característico do GO podem ser melhor observadas no detalhe apresentado na FIGURA 26, que mostra claramente os deslocamentos do sinal associado ao plano (002). Para cada amostra, esse pico foi deconvoluído, como já descrito anteriormente, e identificada a posição em 2θ para, então, calcular a distância entre os planos de acordo com a Lei de Bragg (Equação 13).

Os resultados foram reunidos na TABELA 4. A distância entre os planos apenas no óxido de grafeno, e quando comparado com os compósitos, possui valores semelhantes, demonstrando que há pouca diferença entre as distâncias com relação ao óxido de grafeno comercial e a mistura mecânica (0,83 nm para o GOc e 0,81 nm para a M GOc/P25). No entanto, quando analisamos o nanocompósito que utiliza como precursor o GOc, este apresenta uma aproximação entre os planos, com uma distância de 0,72 nm.

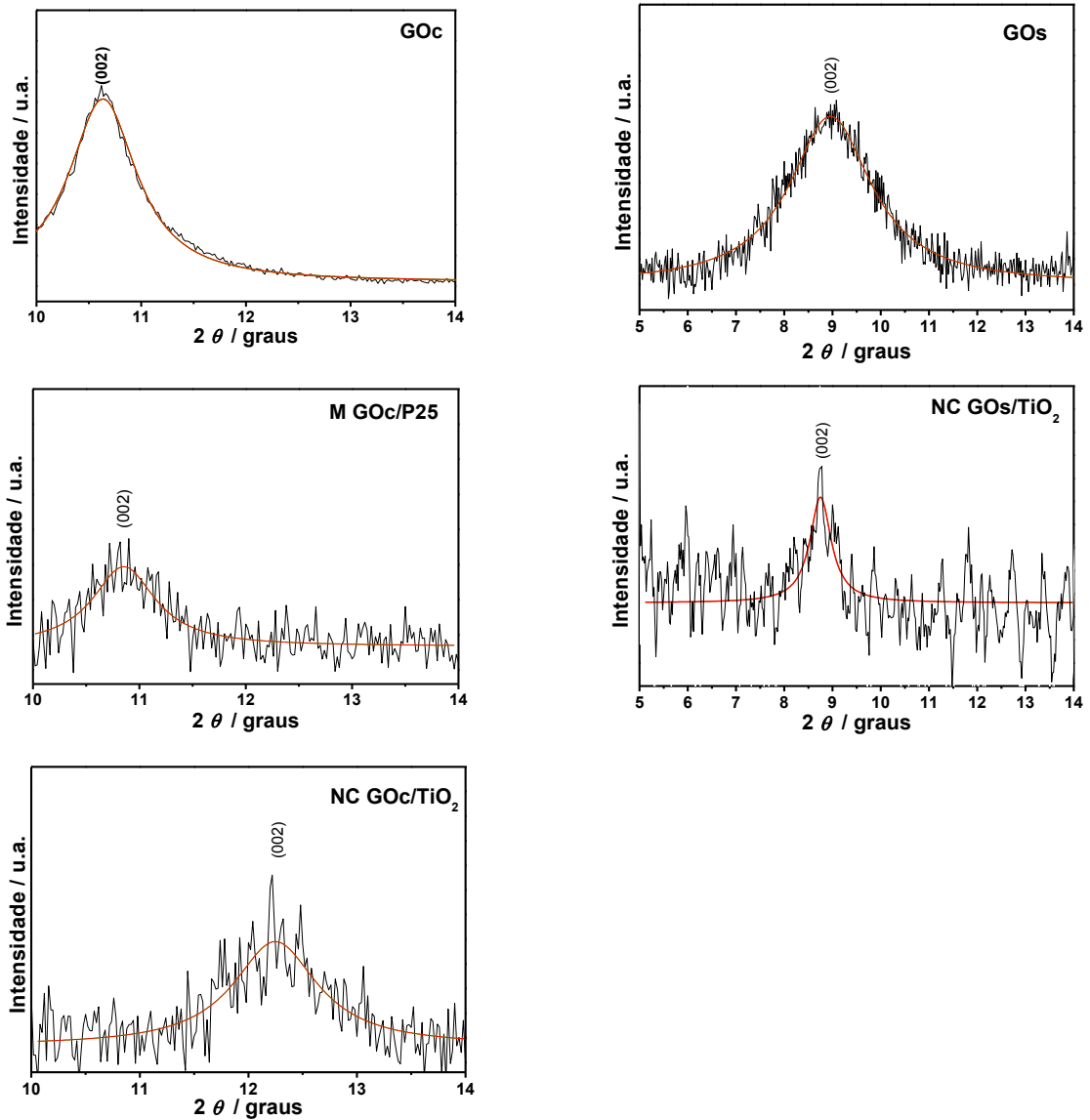


FIGURA 26 - DECONVOLUÇÃO DOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS (A: ANATASE, B: BRUQUITA E R: RUTILO)
 FONTE: O autor (2014)

TABELA 4 - DESLOCAMENTO DA DISTÂNCIA NO PLANO (002) DAS AMOSTRAS DE GOc, GOs, MISTURA GOc/P25, NC GOc/TiO₂ e NC GOs/TiO₂ OBTIDAS POR DRX

AMOSTRA	POSIÇÃO (002)	D ₍₀₀₂₎ /nm
GOc	10,6°	0,8
GOs	8,9°	1,0
M GOc/P25	10,9°	0,8
NC GOc/TiO ₂	12,2°	0,7
NC GOs/TiO ₂	8,8°	1,0

FONTE: O autor (2014)

Como já citado, essa distância está correlacionada com a presença de grupos funcionais e também de água no compósito. Como observado nos espectros de infravermelho e XPS, nos espectros referentes aos nanocompósitos as bandas atribuídas aos grupos funcionais possuíam menor intensidade ou não estavam presentes. Esses resultados indicam que o processo de síntese do nanocompósito pode alterar a estrutura do GO, levando a formação de rGO, ou seja, reduzindo alguns grupos funcionais presentes na estrutura do GO (BELL *et al.*, 2011). Além disso, o processo de secagem remove a água presente na amostra. O mesmo não ocorre quando comparamos o GOs com o NC GOs/TiO₂, enfatizando que a etapa de secagem acaba por eliminar parte da água presente na amostra (os dois passam pelo processo de secagem para obtenção do pó).

O tamanho do cristalito também foi estimado, obtendo-se os resultados apresentados na TABELA 5. Para o TiO₂-P25, o cristalito da fase anatase apresentou tamanho médio de 42,1 nm, e para o rutilo 64,4 nm, enquanto que a mistura entre GOc e P25 apresentou para a anatase um tamanho médio de 33,2 nm e 54,5 nm para o rutilo.

Porém, quando se analisam as nanopartículas, os tamanhos dos cristalitos se apresentam menores, em torno de 10,5 nm para a fase anatase 19,6 nm para a fase bruquita e 25,6 nm para a fase rutilo, corroborando a observação de picos largos nos difratogramas, que refletem um tamanho menor dos cristalitos.

O NC GOc/TiO₂ apresentou um tamanho ainda menor para o cristalito da fase anatase, cerca de 8,2 nm. O tamanho do cristalito da fase bruquita apresentou o maior tamanho de cristalito quando comparado com as outras amostras que também apresentaram essa fase, em torno de 33,6 nm. A fase rutilo apresentou o menor tamanho em relação às outras amostras, 17,5 nm.

O NC GOs/TiO₂ apresentou tamanhos muito reduzidos para as fases anatase e rutilo, 5,7 e 4,8 nm respectivamente. Quando aquecido a temperatura de 400 °C, o tamanho dos cristalitos aumenta, apresentando valores para a anatase de 11,5 nm e 12,6 nm para a bruquita, no respectivo difratograma observa-se um leve aumento na cristalinidade da amostra.

TABELA 5 - ESTIMATIVA DO TAMANHO DO CRISTALITO PARA AS FASES CRISTALINAS PRESENTES NAS AMOSTRAS

AMOSTRA	TAMANHO DE CRISTALITO τ (nm)		
	A	B	R
TiO ₂ -P25	42,1	----	64,4
M GOc/P25	33,2	----	54,5
NPs TiO ₂	10,5	19,6	25,6
NC GOc/TiO ₂	8,2	33,6	17,5
NC GOs/TiO ₂	5,7	4,8	----
NC 400	11,5	12,6	----
NPs 400	18,4	25,7	49,7

FONTE: O autor (2014)

Não podemos, neste caso, determinar o tamanho preciso das partículas por DRX. Como não obtivemos um monocristal, os valores apresentados na tabela acima se referem somente ao tamanho do cristalito de cada fase.

5.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

As imagens dos diferentes materiais, obtidas por microscopia eletrônica de varredura mostram uma diferença significativa entre o TiO₂-P25, as NPs TiO₂ e as NPs 400 obtidas pelo método sol-gel (FIGURAS 27, 28 e 29, respectivamente). Embora os materiais tenham a tendência de aglomerar, o que dificulta a visualização individual das partículas, observa-se que as nanopartículas sintetizadas (NPs TiO₂ e NPs 400) apresentam um tamanho menor quando comparadas com o fotocatalisador de referência (TiO₂-P25), o qual se caracteriza por partículas de maior tamanho, distribuídas homogeneamente. Essa diferença, juntamente com os dados sobre o tamanho dos cristalitos das fases observados anteriormente por DRX, pode provocar diferenças no comportamento fotocatalítico destes materiais. As NPs 400 (FIGURA 29) têm um aumento no tamanho quando comparadas com as NPs TiO₂.

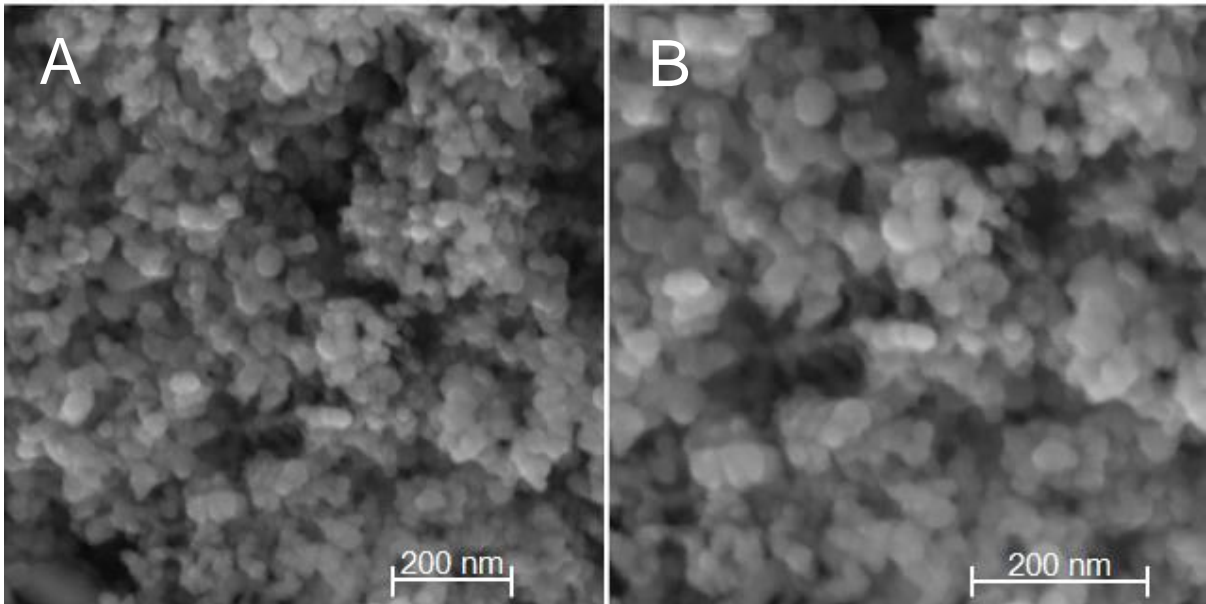


FIGURA 27 - IMAGENS MEV OBTIDAS DO PÓ DE TiO_2 -P25, (A) 200000 X E (B) 300000 X DE AUMENTO
FONTE: O autor (2014)

Devido ao tamanho reduzido das nanopartículas, elas apresentam elevada taxa de coalescência. Como observado abaixo na imagem.

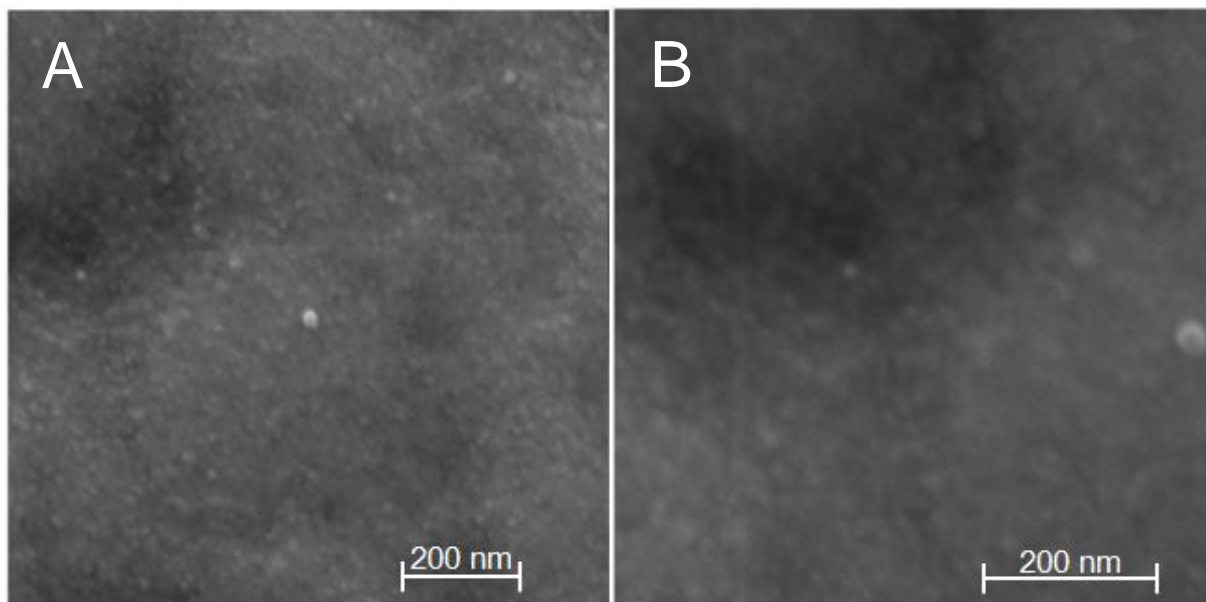


FIGURA 28 - IMAGENS MEV OBTIDAS DO PÓ DE NPs TiO_2 , (A) 200000 X E (B) 300000 X DE AUMENTO
FONTE: O autor (2014)

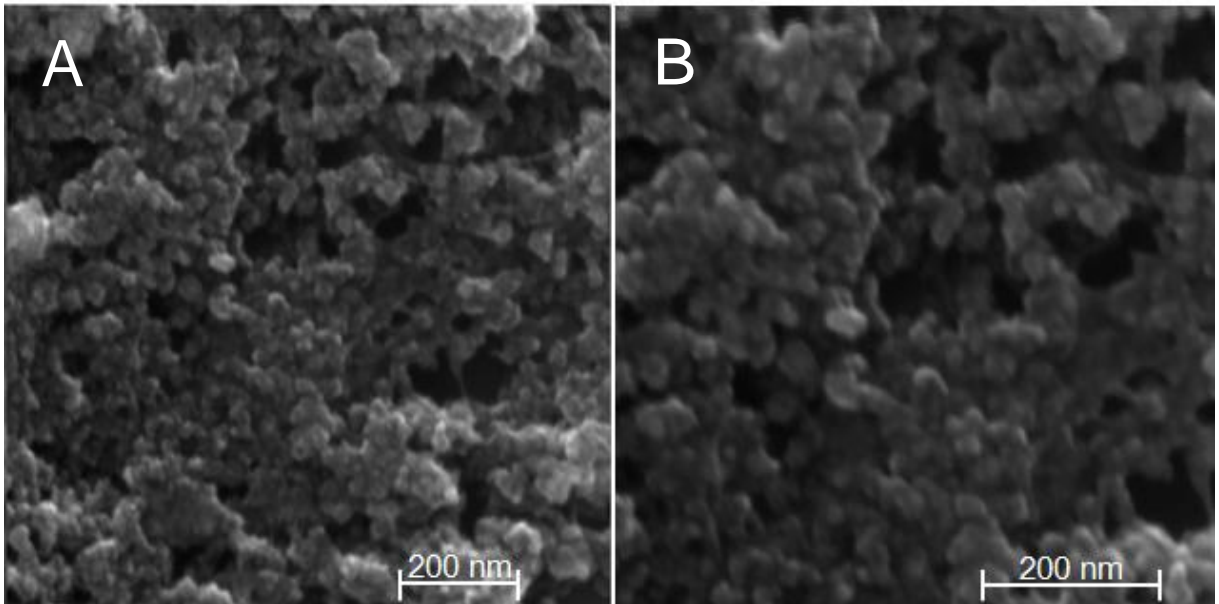


FIGURA 29 - IMAGENS MEV OBTIDAS DO PÓ DE NPs 400, (A) 200000 X E (B) 300000 X DE AUMENTO

FONTE: O autor (2014)

As imagens apresentadas abaixo (FIGURA 30) referem-se ao GOs sintetizado neste estudo, onde se observa a presença de folhas de óxido de grafeno depositadas sobre o substrato.

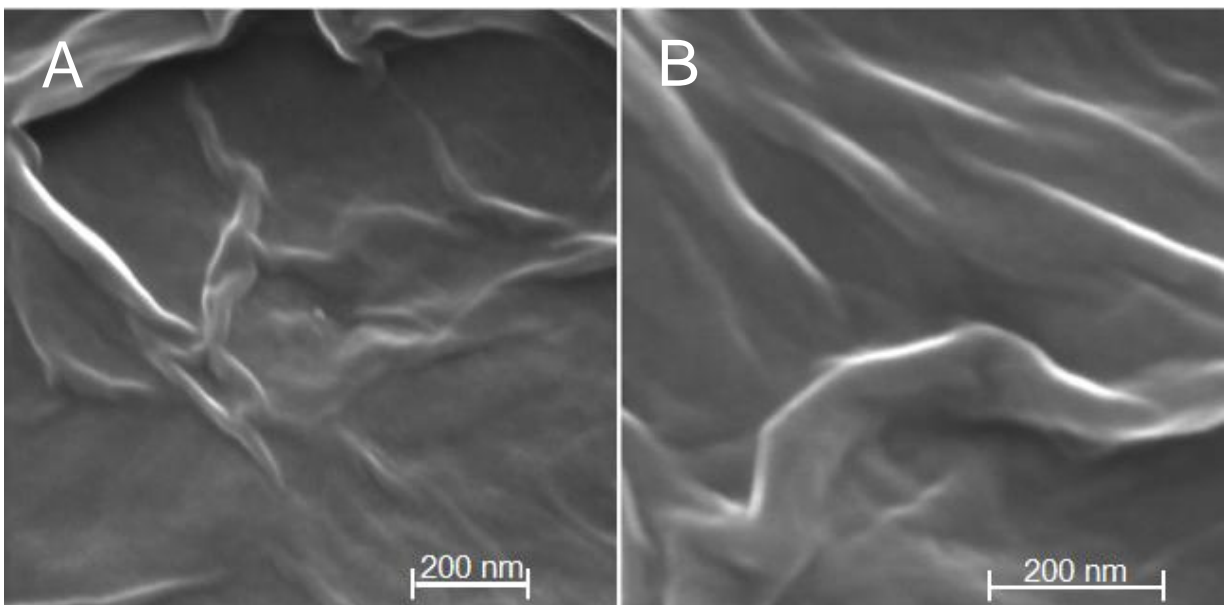


FIGURA 30 - IMAGENS MEV OBTIDAS DO PÓ DE GO, (A) 200000 X E (B) 300000 X DE AUMENTO

FONTE: O autor (2014)

As imagens obtidas para as misturas GOc/P25 (FIGURA 31) e rGO/P25 (FIGURA 32) mostram que o TiO_2 -P25 recobre o GO e o rGO, formando aglomerados descontínuos. Diferentemente, as imagens do NC GO_c/TiO_2 (FIGURA 33) mostram um recobrimento mais uniforme com aglomerados de material, o que impede visualizar as nanopartículas individuais e o óxido de grafeno. O EDS (FIGURA 31) confirma a presença dos elementos C, O e Ti na M GOc/P25, elementos que constituem o grafeno e as NPs TiO_2 .

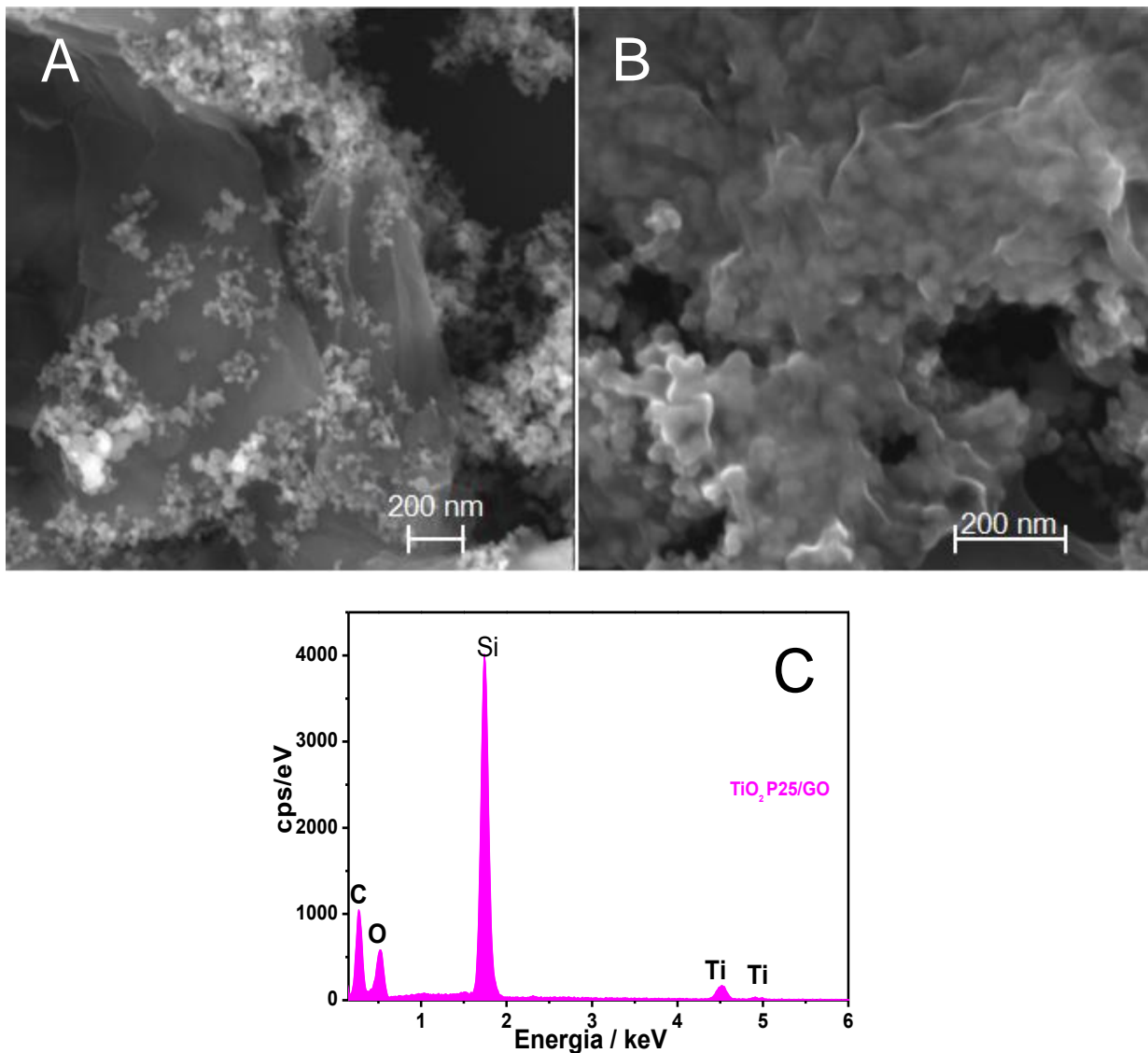


FIGURA 31 - IMAGENS MEV OBTIDAS COM (A) 100000 X E (B) 200000 X DE AUMENTO E (C) ESPECTRO EDS PARA A AMOSTRA M GO/P25
 FONTE: O autor (2014)

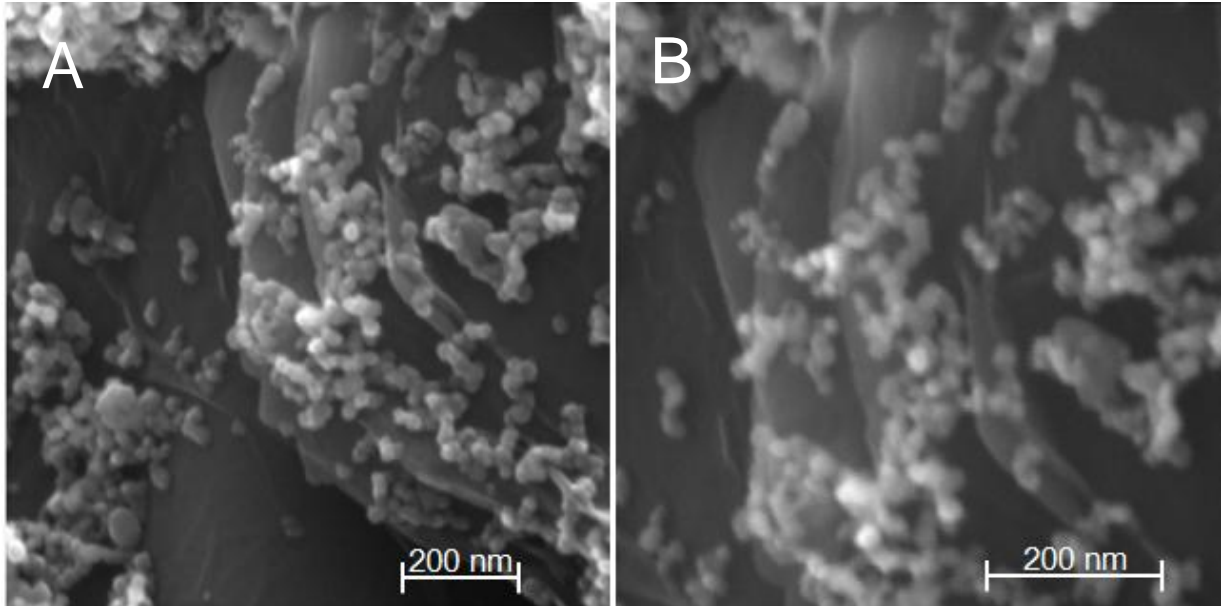


FIGURA 32 - IMAGENS MEV OBTIDAS DO PÓ DA M rGO/P25, (A) 200000 X e (B) 300000 X DE AUMENTO

FONTE: O autor (2014)

As imagens referentes ao nanocompósito NC 400, permitem visualizar a presença de nanopartículas de TiO_2 , em escala de tamanho reduzida, recobrando as folhas de rGO (FIGURA 33).

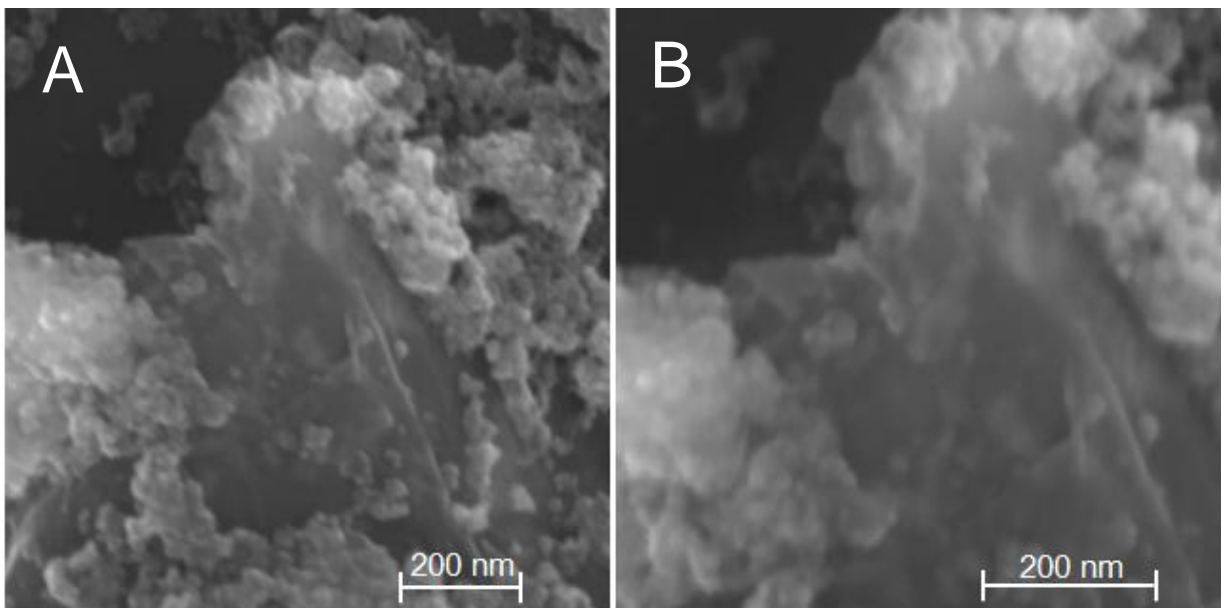


FIGURA 33 - IMAGENS MEV OBTIDAS DO PÓ DO NC GO/ TiO_2 400°C, (A) 200000 X E (B) 300000 X DE AUMENTO

FONTE: O autor (2014)

O NC GOs/ TiO_2 (FIGURA 34), por sua vez, revela um aglomerado das nanopartículas envolvendo as folhas de GO, o espectro de EDS (FIGURA 34 C)

apresenta além dos elementos C, O e Ti, que também foram observados na M GOc/P25, um pouco de Cl, que pode ser associado ao resíduo da síntese.

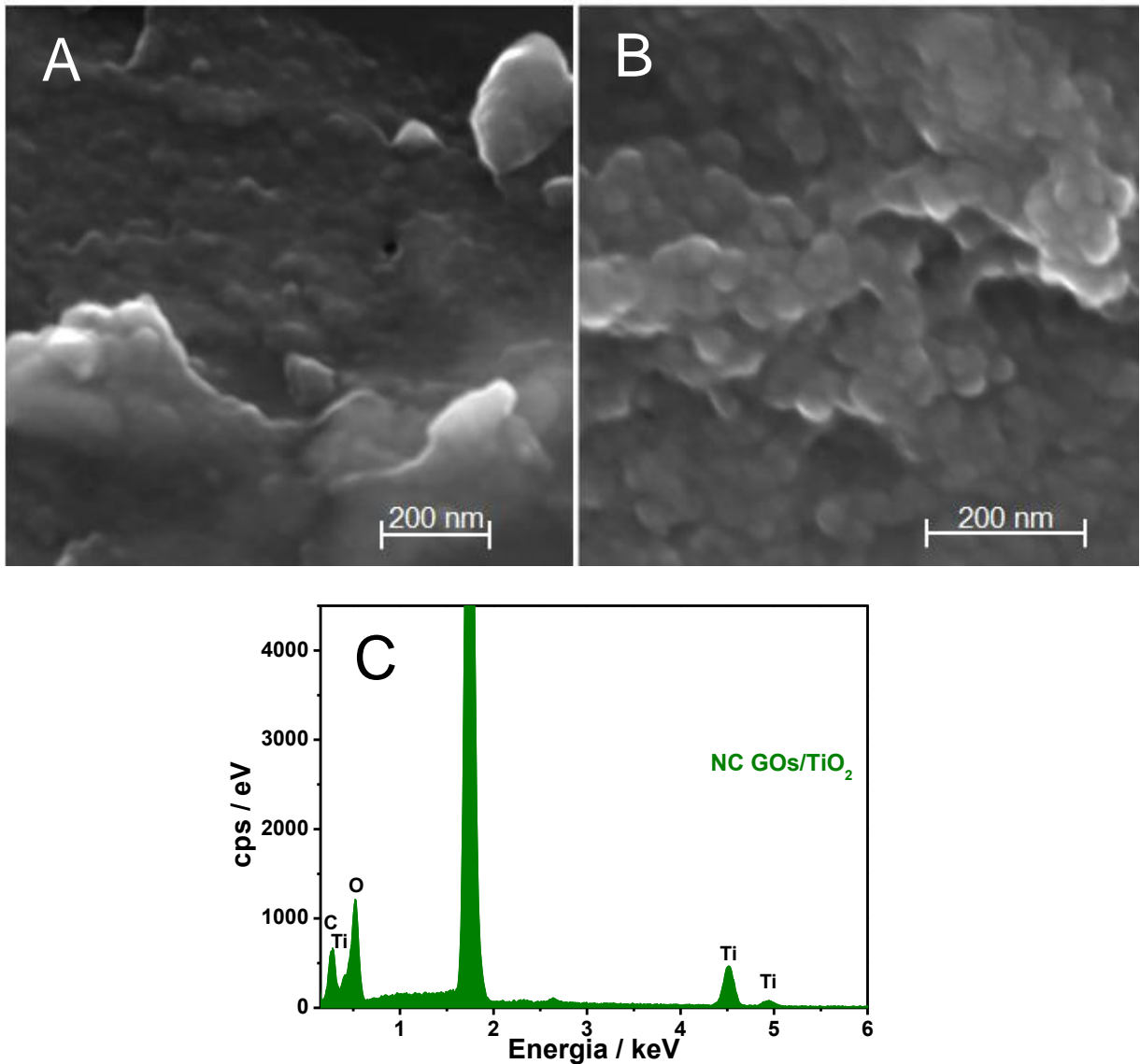


FIGURA 34 - IMAGENS MEV OBTIDAS COM (A) 200000 X E (B) 300000 X DE AUMENTO E O (C) ESPECTRO EDS PARA O NC GOs/TiO₂
 FONTE: O autor (2014)

5.1.6 Análise Termogravimétrica – ATG

Os dados obtidos nos termogramas indicam uma pequena porcentagem de perda para o TiO₂-P25 e para as NPs 400, indicando que o aquecimento retira a água adsorvida (até 100 °C aproximadamente) e outros compostos adsorvidos na superfície das partículas (FIGURA 35 A).

Na FIGURA 35 B, temos as curvas termogravimétricas para o GOc, o GOs e o rGO. Para os óxidos de grafeno, existem três eventos de perda de massa em diferentes temperaturas. O primeiro que ocorre até aproximadamente 100 °C, refere-se à perda de moléculas de água presentes entre as folhas dos óxidos, o segundo evento, que vai até próximo a 300 °C, está relacionado com a decomposição dos grupos funcionais oxigenados (hidroxilas, carbonilas e epoxilas) presentes nas folhas dos óxidos, e o terceiro evento (450 - 600 °C) reflete a decomposição da estrutura do carbono (MEHL *et al.*, 2014; ZHANG *et al.*, 2011). Na curva termogravimétrica do rGO não são observados a decomposição dos grupos funcionais, somente a perda de água e a decomposição da estrutura carbonácea.

Os nanocompósitos e a mistura mecânica de rGO/P25 estão apresentados na FIGURA 35 C. O NC GOs/TiO₂ não apresentam eventos acentuados relacionados à perda de grupos funcionais, como já observados no infravermelho. O mesmo ocorre para os NC 400 e M rGO/P25. Diferente do NC GOc/TiO₂, que apresenta os três eventos citados acima para o GO.

Com base nas curvas termogravimétricas apresentadas na FIGURA 35, é possível calcular a porcentagem de resíduos presentes nas amostras. Para os óxidos de grafeno são observadas diferenças nas curvas, isso se deve ao processo de obtenção para o GOs e o GOc, resultando em uma porcentagem de resíduo pequena 2 % para ambos (TABELA 6), que pode ser atribuído a impurezas presentes no óxido de grafite utilizado como precursor para obtenção dos mesmos. Na TABELA 6 foram reunidos os resíduos apresentado para cada uma das amostras (MEHL *et al.*, 2014). O TiO₂-P25 e as NPs 400 apresentam resíduos próximos, cerca de 97 %, a de massa em torno de 3 % pode ser associada a espécies hidroxiladas adsorvidas na superfície dos mesmos (ZHENG *et al.*, 2014). Para o rGO, a porcentagem residual é um pouco maior, aproximadamente 10 %, as NPs TiO₂ apresentam 82 % de resíduo, devido a presença de água e resíduos de reagentes utilizados para a síntese que estavam adsorvidos na sua superfície. Para os compósitos esses valores variam de 70 % para o NC GOs/TiO₂, 56 % para o NC GOc/TiO₂ e 87 % para o NC 400, estes valores podem ser correlacionados com a porcentagem de TiO₂ presente nessas amostras.

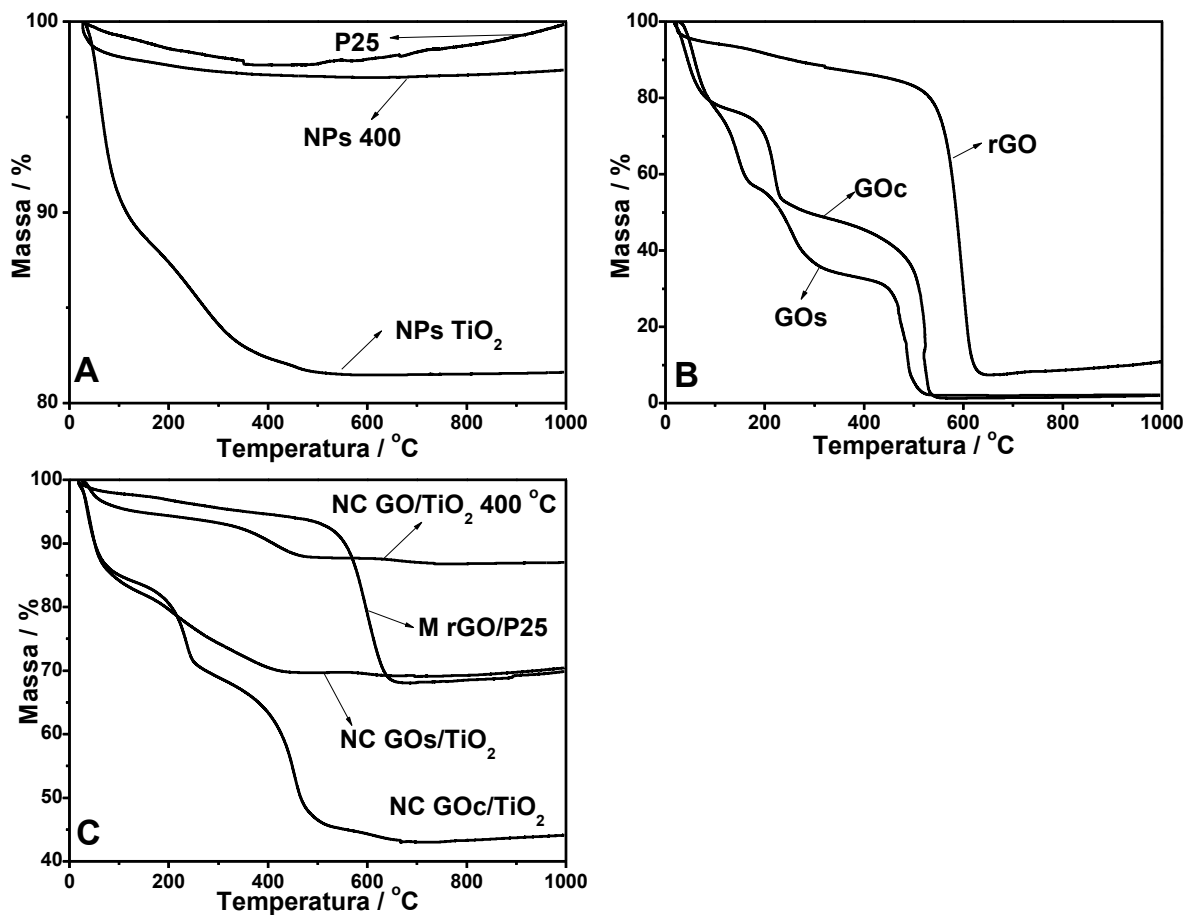


FIGURA 35 - TERMOGRAMAS OBTIDOS DAS AMOSTRAS ESTUDADAS
 FONTE: O autor (2014)

TABELA 6 - PERDAS DE MASSA RELATIVAS AS AMOSTRAS ESTUDADAS

AMOSTRA	rGO	GOc	GOs	P25	NPs 400
% Resíduo	11	2	2	97	97
AMOSTRA	NPs TiO ₂	M rGO/P25	NC GOs/TiO ₂	NC 400	NC GOc/TiO ₂
% Resíduo	82	68	70	87	56

FONTE: O autor (2015)

5.1.7 Algumas considerações sobre a caracterização dos materiais

Técnicas de caracterização são imprescindíveis para um melhor conhecimento dos materiais sintetizados, evidenciando peculiaridades que, em alguns casos, podem permitir a previsão de propriedades relevantes. No contexto da fotocatalise, tanto o tamanho de partícula como a distribuição de fases cristalinas são importantes na eficiência do catalisador e para os compósitos o grau de aglomeração e distribuição sobre as folhas do óxido de grafeno (ou rGO) são

relevantes. No primeiro caso, um menor tamanho de partícula implica uma maior área superficial disponível para o fenômeno fotocatalítico, enquanto que no segundo caso um efeito sinérgico é observado em fotocatalisadores contendo as fases anatase e rutilo, em razão da fase rutilo favorecer o escoamento de elétrons, favorecerem o processo de separação de cargas e, conseqüentemente, a geração de radical hidroxila, esse escoamento de elétrons pode se tornar mais eficiente com a presença do GO ou rGO.

De acordo com as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, as nanopartículas sintetizadas apresentam um tamanho médio bastante inferior do que as partículas do TiO₂-P25 da Degussa, o que pode ser favorável para o processo de fotocatalise. Entretanto, o tamanho da partícula também influencia a energia do *band gap*, o que faz com que processos fotocatalíticos aplicados na presença de partículas menores requeiram uma maior energia radiante.

Por outro lado, o TiO₂-P25 da Degussa apresenta uma mistura de fases anatase:rutilo da ordem de 80-90:20-10, que manifesta sinergia, ao passo que as nanopartículas sintetizadas apresentam as fases anatase e bruquita, esta última de menor atividade fotocatalítica. O compósito NC GOs/TiO₂, apresentou as fases anatase e bruquita (66:34 m/m), e a redução parcial dos grupos oxigenados do óxido de grafeno pela síntese. Quando aquecido, o compósito apresenta diferentes características, a proporção entre as fases muda (82:18 m/m), o que indicaria uma melhora na fotoatividade, mas por outro lado o tamanho do cristalito aumenta (levando a uma diminuição da área superficial, conseqüentemente), e o GO acaba sendo reduzido levando a formação do rGO no compósito.

5.2 ESTUDOS DE APLICAÇÃO

Estudos preliminares objetivando avaliar a capacidade de degradação dos materiais sintetizados foram realizados frente a um substrato modelo em solução aquosa. Um corante reativo foi utilizado nesta fase, em razão da sua relevância ambiental, da sua complexa estrutura química, da sua usual resistência frente a processos de degradação convencionais e das facilidades encontradas no seu monitoramento por espectroscopia UV-Vis.

5.2.1 Controle analítico - Estudos preliminares para o tratamento fotocatalítico

A concentração do substrato em estudo foi selecionada com base no seu monitoramento através de espectroscopia UV-Vis. Assim, todos os estudos foram realizados com o corante em concentração de 20 mg L^{-1} .

Na região espectral monitorada o corante apresenta duas bandas de absorção características (FIGURA 36). A primeira, centrada em 598 nm , é associada ao grupo azo que caracteriza o cromóforo (CASTANHO *et al.*, 2006), enquanto que a segunda, centrada em 309 nm , diz respeito à estrutura aromática associada a benzeno e naftaleno (JAFARI *et al.*, 2012). Bandas de menor intensidade podem ser observadas em torno de 250 nm , em função da presença de anéis benzênicos (CASTANHO *et al.*, 2006).

Neste estudo a remoção foi avaliada em função da diminuição da cor, levando-se em consideração o valor máximo de absorbância registrado na região visível (598 nm) (FIGURA 36 A). A concentração do corante se correlaciona muito bem com valores de absorbância registrados neste comprimento de onda, permitindo a obtenção de curvas analíticas lineares ($R^2: 0,999$) na faixa de concentração compreendida entre 4 e 20 mg L^{-1} (FIGURA 36 B).

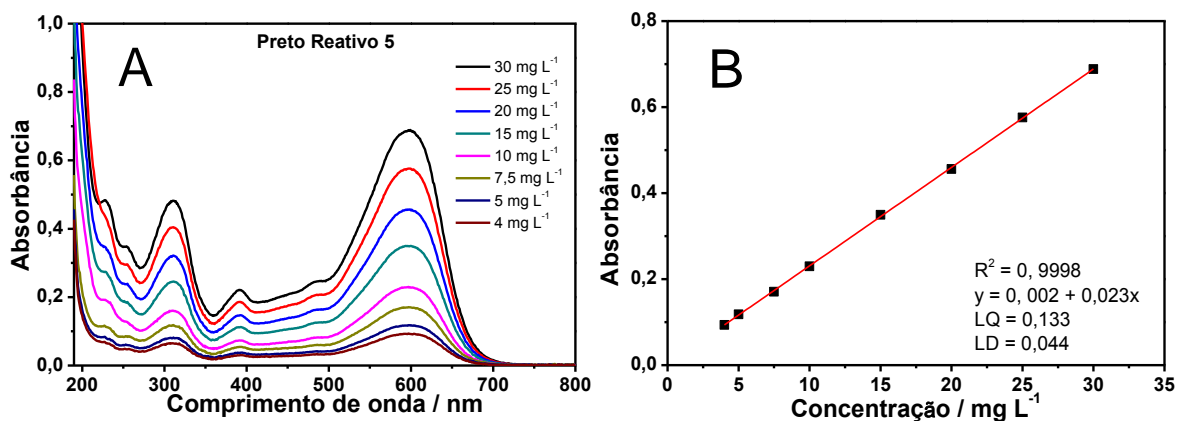


FIGURA 36 - SEQUÊNCIA ESPECTROS UV VIS DO CORANTE PRETO REATIVO 5 EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES (A) E CURVA ANALÍTICA (B).
 FONTE: O autor (2014)

Inicialmente, o efeito do pH e da massa de catalisador foram avaliados na capacidade de degradação do sistema, utilizando-se o planejamento fatorial (2^2)

apresentado na TABELA 7. Os estudos foram realizados com TiO₂ P25 da Degussa, avaliando-se a degradação do corante em um tempo de reação de 2 min.

De acordo com os efeitos calculados (TABELA 7), a eficiência do processo fotocatalítico é significativamente influenciada pelo pH (-38) e, em menor proporção, pela massa de fotocatalisador (+17), o que implica melhores condições de degradação em pH 4 e com o uso do 75 mg de TiO₂ (experimento 2: 78% de degradação).

Como os resultados indicam que a massa do catalisador possui uma menor influência nos resultados obtidos, e como o principal objetivo é a avaliação do catalisador nos processos catalíticos, optou-se por utilizar as condições do experimento 1, ou seja, menor massa do catalisador nos estudos subsequentes e menor pH.

TABELA 7 - PLANEJAMENTO FATORIAL 2² E RESULTADOS OBTIDOS UTILIZANDO O TiO₂-P25 (PRETO REATIVO 5: 20 mg L⁻¹, RADIAÇÃO UVA E REATOR COM CAPACIDADE DE 200 mL)

Variável	(-)	(0)	(+)
pH	4,0	6,0	8,0
Massa de TiO ₂ / mg	25	50	75

Experimento	Massa de TiO ₂	pH	Degradação (%)
1	-	-	52
2	+	-	78
3	-	+	22
4	+	+	31
5	0	0	48
6	0	0	42
7	0	0	38

Efeitos principais: pH $(-52-78+22+31)/2 = -38$ e Massa TiO₂ $(-52+78-22+31)/2 = +17$.

Efeito de segunda ordem: Massa TiO₂ x pH.: $(+52-78-22+31)/2 = -8,5$

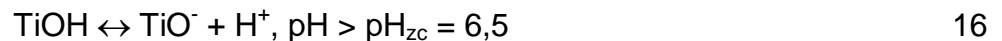
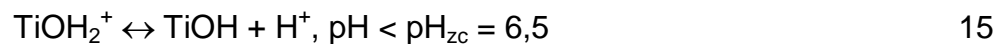
S x t_{95%} = 5,03 x 4,303 = **21,64**

FONTE: O autor (2013)

Segundo Freitas (2008), o processo de fotocatalise heterogênea com TiO₂ é comumente mais eficiente em meio ácido (pH \cong 3,0-5,0), pois este afeta as propriedades superficiais do catalisador, permitindo que a velocidade de degradação seja alterada. Neste contexto, a eficiência do processo fotocatalítico é elevada, pois em valores pH baixo, a superfície do TiO₂ é carregada positivamente, estas cargas favorecerão a migração de elétrons foto-produzidos, evitando assim a recombinação do par elétron-lacuna.

5.2.2 Estudos de adsorção para o preto reativo 5 com o P25

A importância do pH na adsorção do corante PR5 na superfície do TiO_2 é relatada por AGUEDACH *et al.*, (2005) onde demonstra que para valores de pH mais elevado do que o pH_{zc} (ponto de carga zero) do TiO_2 , a superfície do fotocatalizador se torna carregada negativamente, sendo que ocorre o oposto para $\text{pH} < \text{pH}_{\text{zc}}$, de acordo com os seguintes equilíbrios:



O corante azo aniônico preto reativo 5, em pH ácido, tende a ficar adsorvido na superfície do TiO_2 . ALATON *et al.* (2001) realizou estudos de adsorção em diferentes valores de pH, em ácido (4), neutro (7) e em valores básicos (9 e 11), onde constatou que com o aumento do pH há uma diminuição drástica na adsorção de corantes com caracter aniônico na superfície do TiO_2 . Isto se deve porque o ponto de carga zero do TiO_2 (pH_{zc}) se encontra em 6,5, logo a adsorção ou repulsão na superfície do TiO_2 irá depender da carga elétrica tanto do corante, quanto do próprio fotocatalisador (ALATON *et al.*, 2001).

Logo, os estudos de adsorção foram conduzidos em pH 4,0 utilizando 250 mg L^{-1} do catalisador padrão TiO_2 -P25 em um reator de 200 mL de capacidade útil contendo uma solução do corante PR5 com concentração de 20 mg L^{-1} , sob agitação magnética, sem ser irradiado. O resultado pode ser observado na FIGURA 37, o semiconductor TiO_2 adsorve em torno de 40 % do corante durante os 60 minutos de monitoramento.

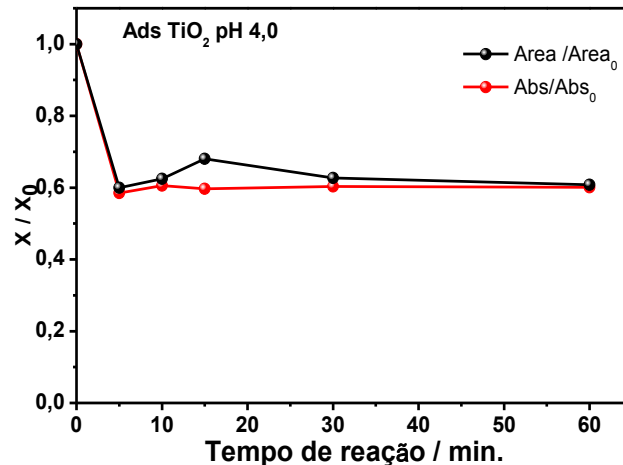


FIGURA 37 - ESPECTROS UV VIS DO CORANTE PRETO REATIVO 5 DURANTE O PROCESSO DE ADSORÇÃO

FONTE: O autor (2013)

A relevância do pH na eficiência dos processos de fotocatalise já foi amplamente discutida, sendo atribuída à sua influência na capacidade de adsorção preliminar dos substratos alvo na superfície do semicondutor (AGUEDACH *et al.*, 2005; RAUF *et al.*, 2009). O TiO_2 é uma espécie anfótera que apresenta ponto de carga zero (Pcz) em pH próximo de 6,5 (CRUZ *et al.*, 2010). Assim, a sua superfície tende a ficar positivamente carregada em valores de pH inferiores ao Pcz, o que favorece a adsorção do corante modelo, que apresenta características aniônicas (CASTANHO *et al.*, 2006). Isto explica a maior taxa de adsorção observada em pH 4, o que é coerente com relatos de ALATON *et al.* (2001).

5.2.3 Estudos de fotólise do corante modelo PR5

Antes de realizar o teste com os catalisadores, é importante o estudo dos substratos utilizados. Por isso, realizou-se o estudo do comportamento do corante PR5 frente a exposição a irradiação.

Estudos de degradação envolvendo a ação isolada da radiação demonstraram uma elevada fotossensibilidade do substrato frente à radiação UVC, o que propiciou a degradação praticamente completa do corante em tempos de reação de 30 min (FIGURA 38). Na presença de radiação de menor energia (UVA) a degradação do corante se processa mais lenta e parcialmente, o que permite a observação de concentrações residuais da ordem de 80%, após 60 min de

exposição (FIGURA 38). Estes resultados são coerentes com informações da literatura, que mostram uma baixa capacidade de degradação da radiação UVA (MURUGANANDHAM *et al.*, 2006; AGUEDACH *et al.*, 2005), assim como uma elevada capacidade de degradação fotolítica de fontes de radiação de maior energia (LUCAS *et al.*, 2013).

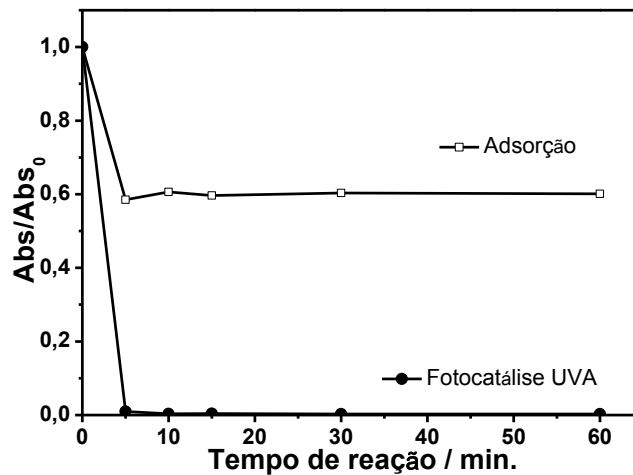


FIGURA 38 - DEGRADAÇÃO DO CORANTE PRETO REATIVO 5 POR PROCESSOS DE FOTÓLISE (PRETO REATIVO 5: 20 mg L⁻¹; pH 4,0)
 FONTE: O autor (2013)

5.2.4 Estudos de degradação fotocatalítica do corante modelo PR5

Em função destas observações, e objetivando avaliar o real efeito dos fotocatalisadores no processo de degradação, todos os estudos subseqüentes foram realizados na presença de radiação UVA, utilizando-se uma lâmpada a vapor de mercúrio protegida por um bulbo de vidro Pyrex, sendo o pH da solução ajustado em pH 4. Nestas condições, o processo de fotocatalise permite a rápida degradação do corante modelo, o que leva a concentrações residuais inferiores a 0,2 mg L⁻¹ nos primeiros 5 min de tratamento (FIGURA 39).

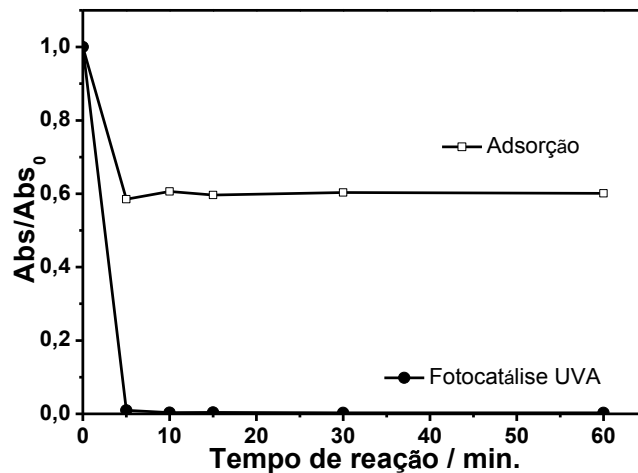


FIGURA 39 - REMOÇÃO DO CORANTE PRETO REATIVO 5 POR PROCESSOS DE ADSORÇÃO E FOTOCATÁLISE (PRETO REATIVO 5: 20 mg L^{-1} ; TiO_2 : 250 mg L^{-1} , pH: 4)
 FONTE: O autor (2013)

Como o processo de degradação ocorre muito rapidamente, em apenas 5 minutos de fotocatalise. Optou-se por utilizar condições similares, porém em menor escala e com irradiação superficial (FIGURA 40). Onde foi avaliada a degradação fotocatalítica do corante modelo utilizando-se todos os materiais caracterizados previamente. A massa de TiO_2 foi corrigida, de acordo com os dados termogravimétricos, para melhor comparação dos estudos realizados.

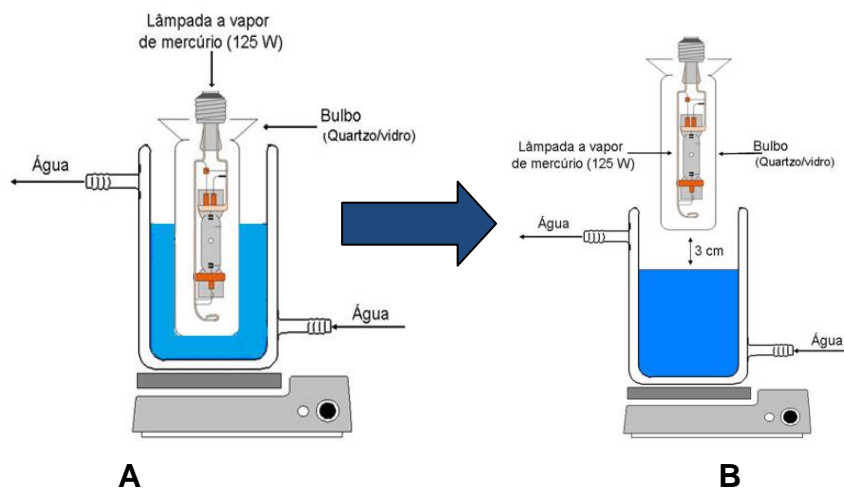


FIGURA 40 - REPRESENTAÇÃO DO REATOR FOTOQUÍMICO DE BANCADA (A) PARA TESTES UTILIZANDO 200 mL E (B) PARA VOLUMES DE 20 mL
 FONTE: Modificado pelo autor (2014)

Na presença de TiO_2 Degussa P25 (FIGURA 41 A) o processo de degradação se processa rapidamente (10 minutos), permitindo não apenas a

degradação do grupo cromóforo, mas também das estruturas aromáticas que absorvem na região ultravioleta. Um comportamento muito similar foi observado na presença da mistura mecânica de TiO_2 Degussa P25 e GOc (FIGURA 41 D), o que, em princípio, implica pouca influência da presença de óxido de grafeno, provavelmente em razão da fraca interação propiciada pela mistura mecânica. Por outro lado, foi observada pouca contribuição do processo de adsorção do PR5 no GOc, tal como indicado pelos espectros apresentados na FIGURA 41 C.

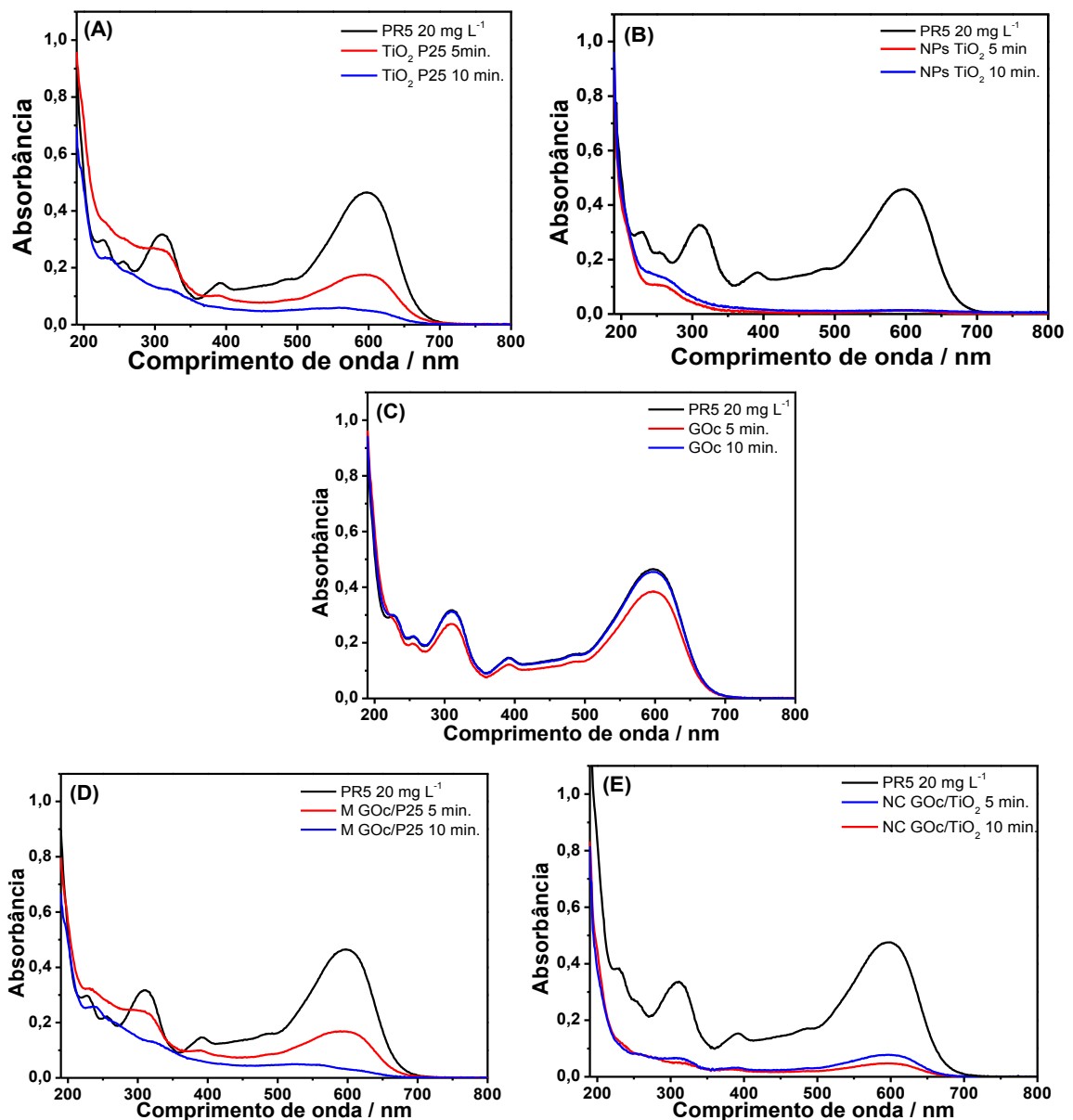


FIGURA 41 - EVOLUÇÃO DO ESPECTROS UV-Vis DURANTE DEGRADAÇÃO DO CORANTE PRETO REATIVO 5 POR PROCESSOS DE FOTOCATÁLISE COM TiO_2 P25 (A), NPs TiO_2 (B), ÓXIDO DE GRAFENO (C), MISTURA TiO_2 P25/GO (D) E NANOCOMPÓSITO TiO_2 /GO (E)
 FONTE: O autor (2014)

A eficiência de degradação do processo fotocatalítico mediado pelo nanocompósito TiO_2/GOc (FIGURA 41 E) foi significativamente maior do que a observada na presença de TiO_2 P25, permitindo a obtenção de resultados similares em tratamentos de apenas 5 min. Em princípio, referida melhora pode ser atribuída à maior eficiência de degradação apresentada pelas nanopartículas de TiO_2 sintetizadas no estudo (FIGURA 41 B) e não necessariamente ao efeito sinérgico que caracteriza a associação entre fotocatalisadores e materiais carbonáceos.

Quando comparados os dois nanocompósitos $\text{NC GOc}/\text{TiO}_2$ e $\text{NC GOs}/\text{TiO}_2$ (FIGURA 42), estes obtiveram resultados similares, 76% e 77 % respectivamente. Por isso, os estudos foram conduzidos utilizando o $\text{NC GOs}/\text{TiO}_2$ para os demais substratos.

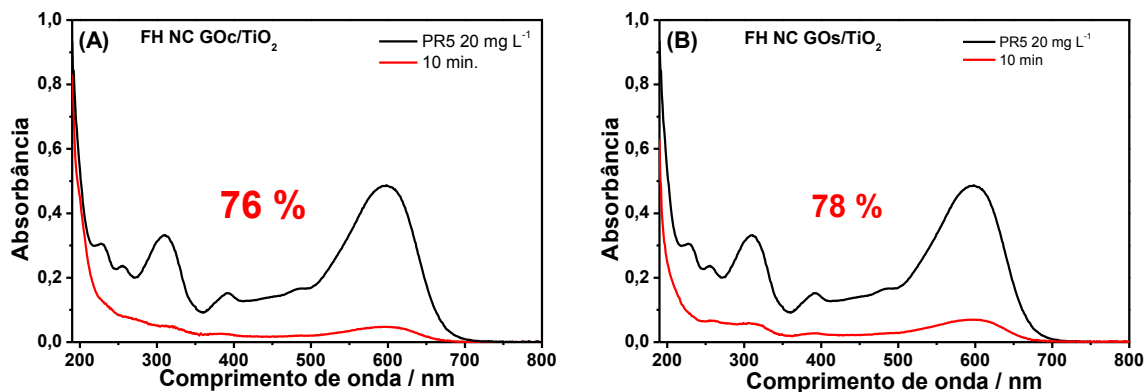


FIGURA 42 - EVOLUÇÃO DO ESPECTROS UV-Vis DURANTE A DEGRADAÇÃO DO CORANTE PRETO REATIVO 5 POR PROCESSOS DE FOTOCATÁLISE COM (A) $\text{NC GOc}/\text{TiO}_2$ e (B) $\text{NC GOs}/\text{TiO}_2$
 FONTE: O autor (2014)

Para uma melhor análise comparativa destes resultados, apresenta-se na FIGURA 43 o gráfico que relaciona a redução da cor com o tempo de tratamento, utilizando-se alguns dos materiais estudados em quantidade normalizada em relação ao teor de TiO_2 . Nestas condições, GO e TiO_2 -P25 permitem a remoção do corante por adsorção em uma extensão da mesma ordem de grandeza (entre 20 e 40%). Por sua vez, as nanopartículas de TiO_2 levam a uma adsorção da ordem de 60%, em decorrência da maior área superficial disponível, enquanto que o nanocompósito, recebendo a contribuição de ambos os materiais, permite uma remoção por adsorção da ordem de 90%, em 8 min de contato (FIGURA 43 A).

Em condições de fotocatalise (FIGURA 43 B), o GO permite um perfil de remoção do corante muito similar ao processo de adsorção, o que sugere a

inexistência de atividade fotocatalítica. Como observado anteriormente, o TiO_2 P25 permite a rápida degradação do corante, permitindo uma remoção da ordem de 70% em 8 min de tratamento. A maior eficiência de degradação foi observada nos processos aplicados na presença das nanopartículas de TiO_2 , que permitiram a remoção praticamente completa do corante em apenas 2 min de tratamento. A menor capacidade de degradação observada na presença do nanocompósito GO/TiO_2 confirma a inexistência de efeito sinérgico significativo, o que contradiz muitos relatos da literatura.

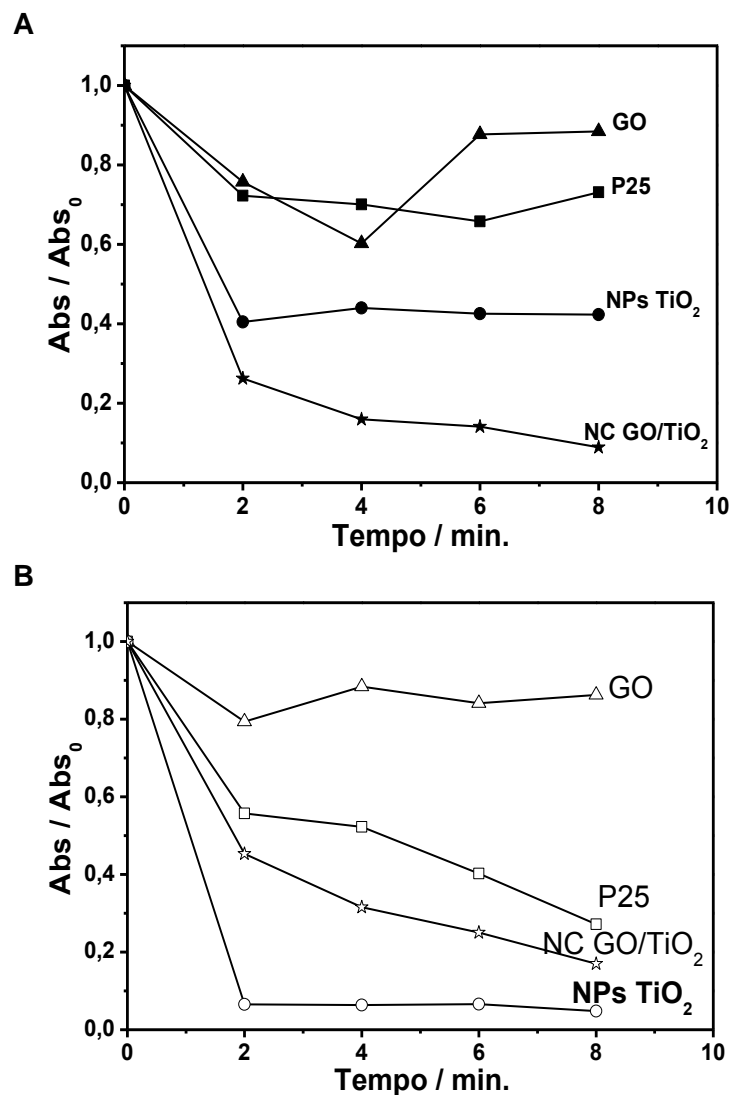


FIGURA 43 - REMOÇÃO DO CORANTE MODELO POR PROCESSOS DE ADSORÇÃO (A) E FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA (B) UTILIZANDO-SE OS MATERIAIS INDICADOS
 FONTE: O autor (2014)

Nas condições de trabalho não foi possível observar um marcado efeito sinérgico com o uso da associação TiO_2 /óxido de grafeno, talvez em razão da facilidade encontrada na degradação do corante modelo. Em função desta suposição, a potencialidade dos nanocompósitos produzidos foi avaliada frente a outros substratos de maior resistência, como os fármacos.

5.2.5 Avaliação comparativa dos processos fotocatalíticos

Um resumo dos resultados observados na degradação fotocatalítica do corante modelo é apresentado na TABELA 8, que considera o percentual de descoloração e de redução da área espectral em tratamentos de 8 min. Em função destes resultados é possível observar que:

O fotocatalisador de referência (TiO_2 P25) permite eficiente degradação do corante, o que se acompanha de remoção de 70% da cor em tratamentos de 8 min. A redução da área espectral se mostra menos favorável, o que sugere mineralização parcial do substrato e dos intermediários de reação.

As nanopartículas de TiO_2 apresentaram uma maior eficiência de degradação, provavelmente em razão do menor tamanho de partícula e, conseqüentemente, da maior disponibilidade de sítios para adsorção e degradação. Deve-se ainda salientar, que as nanopartículas foram sensibilizadas pelo corante (FIGURA 44), melhorando a absorção da luz, antes de sofrer auto-degradação. Neste caso a redução da área espectral sugere mineralização da ordem de 80%, o que se mostra bastante conveniente, principalmente levando-se em consideração o reduzido tempo de tratamento. Os materiais carbonáceos utilizados no estudo não apresentam atividade fotocatalítica relevante e contribuem relativamente pouco com o processo de remoção por adsorção.

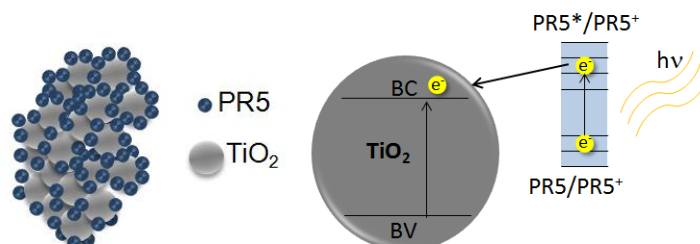
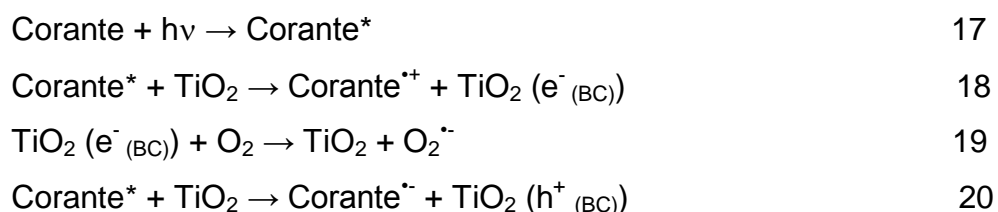


FIGURA 44 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA SENSIBILIZAÇÃO DAS NPs TiO_2 PELO CORANTE
 FONTE: O autor (2014)

As equações a seguir representam o que pode estar ocorrendo na superfície do catalisador. Primeiro a energia irá excitar a molécula de corante, que possui absorção na região do visível. Depois irá transferir um elétron para a banda de condução do catalisador, que irá dar início ao processo de fotocatalise gerando espécies reativas com as moléculas adsorvidas na superfície das nanopartículas de TiO_2 (LI *et al.*, 2012 e EPLING *et al.*, 2002).



A TABELA 8 possui duas colunas, que são referentes aos resultados obtidos para a redução de duas bandas importantes já citadas anteriormente: em 598 nm referente ao grupo cromóforo (responsável pela cor) e em 310 nm referente a estrutura aromática. Tanto as nanopartículas, como o nanocompósito apresentaram melhores resultados para a redução dessas duas bandas. Indicando que mesmo em tempos reduzidos de tratamento (8 min), esses catalisadores levam a quebra da molécula de corante, levando a formação de intermediários, necessitando aumentar o tempo de tratamento, caso o objetivo seja a completa mineralização.

TABELA 8 - RESULTADOS OBTIDOS NOS ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO CORANTE MODELO (pH: 4,0, VOL.: 20 mL, CONC. DE CATALISADOR UTILIZADO: 200 mg L⁻¹)

CATALISADOR	% REDUÇÃO (8 min)		
	310 nm	COR (598 nm)	ÁREA ESPECTRAL
TiO ₂ P25	26,7	70.0	41.0
NPs TiO ₂	87,7	95.1	83.4
GOc	11,2	14.0	7.0
GOs	23,6	24.7	21.0
rGO	6,2	11.0	9.1
TiO ₂ -P25+rGO	19,1	74.0	63.7
NPsTiO ₂ +rGO	67,5	81.0	65.6
NC GO/TiO ₂	80,8	83.0	77.0

FONTE: O autor (2014)

Misturas mecânicas contendo rGO não mostram maior eficiência de degradação que os fotocatalisadores puros (considerando-se a mesma massa de

TiO₂), o que implica na inexistência de efeitos sinérgicos, provavelmente em decorrência da fraca interação entre o TiO₂ e rGO neste tipo de mistura.

Embora o nanocompósito implique um íntimo contato entre TiO₂ e GO, efeitos sinérgicos não foram observados na degradação do corante modelo.

5.2.6 Potencialidade de aplicação do NC GOs/TiO₂ em relação à degradação de diclofenaco de potássio

A potencialidade do nanocompósito sintetizado (NC GOs/TiO₂) para degradação de outro substrato de relevância (diclofenaco de potássio, DIC) foi também investigada, utilizando-se condições experimentais análogas a dos estudos anteriores.

Segundo CRUZ e colaboradores (2010) foi constatada fotossensibilidade do substrato frente à radiação UVA, o que leva a formação de subprodutos que apresentam maior coeficiente de absorção na região UV. Desta forma, o tratamento leva a significativo aumento da área espectral na região monitorada. Em função deste fato, estudos de degradação foram realizados na presença de radiação UVC.

Avaliando os espectros da FIGURA 45 e 46, nestas condições citadas anteriormente, o processo de fotólise permite a degradação de aproximadamente 22% da carga inicial do substrato, enquanto que o TiO₂ P25 estende a degradação até 56%, em 15 min de tratamento (TABELA 9). Por sua vez, o nanocompósito NC GOs/TiO₂ em avaliação permite um perfil de degradação mais favorável, o que se traduz em degradação da ordem de 62%, com uma redução significativa das duas bandas de maior intensidade, localizadas em 198 e 274 nm, no mesmo tempo de reação.

Apesar dos resultados expressos pela redução da área espectral, os catalisadores estão promovendo a quebra e degradação do diclofenaco de potássio, porém os intermediários formados também absorvem nesta faixa de comprimento de onda, contribuindo para os valores apresentados para a área. Na FIGURA 45, podemos observar a redução das bandas presentes em 198 nm e 274 nm, e o surgimento de outras bandas, com destaque para a banda em 237 nm de maior intensidade.

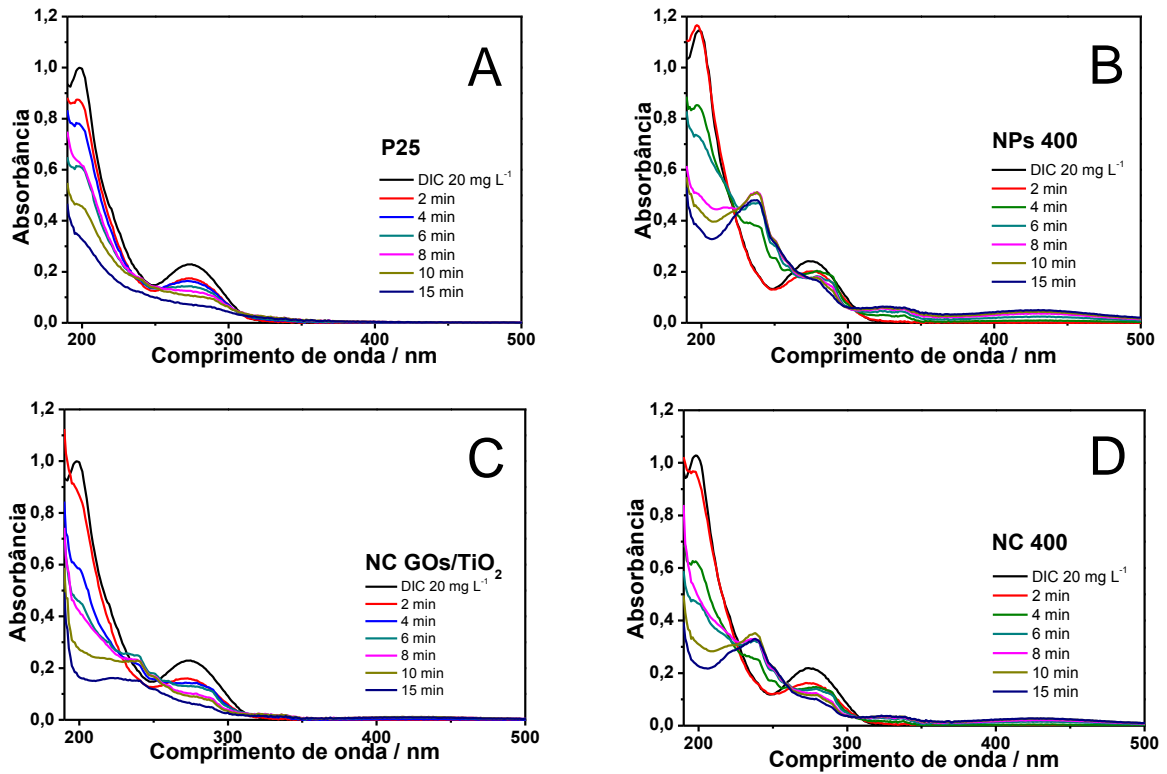


FIGURA 45 - EVOLUÇÃO DOS ESPECTROS UV-Vis DURANTE A DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO DICLOFENACO DE POTÁSSIO (20 mg L^{-1}) PELOS CATALISADORES P25 (A), NPs TiO_2 (B), NC GO/TiO_2 (C) E NC 400 (D) E RADIAÇÃO UVC
 FONTE: O autor (2014)

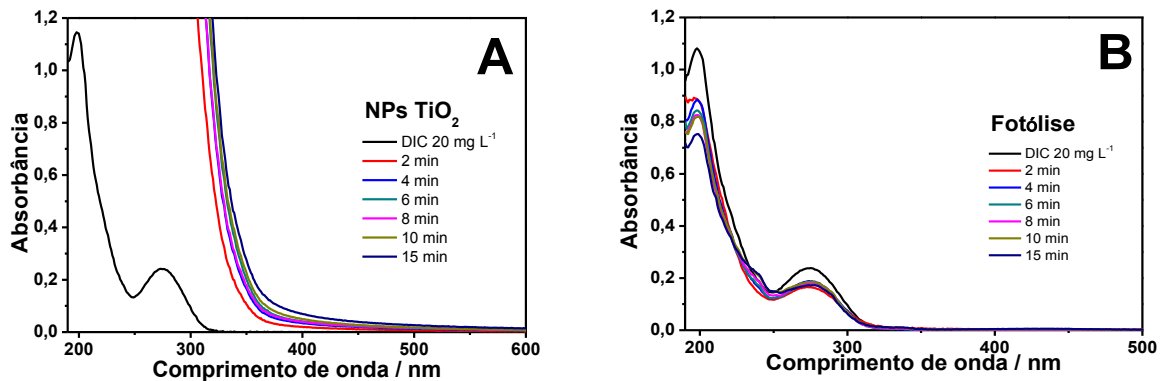


FIGURA 46 - MODIFICAÇÃO DA ÁREA ESPECTRAL DURANTE A DEGRADAÇÃO DO DICLOFENACO DE POTÁSSIO (20 mg L^{-1}) POR FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA PELAS NPs TiO_2 (A) E POR FOTÓLISE (B) UTILIZANDO RADIAÇÃO UVC
 FONTE: O autor (2014)

TABELA 9 - RESULTADOS OBTIDOS NOS ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO DIC (pH: 4,0, VOLUME: 20 mL, CONC. DE CATALISADOR UTILIZADO: 200 mg L^{-1})

AMOSTRA	198 nm	274 nm		ÁREA
		% Redução em 15 minutos		
Fotólise UVC	30,4	27,2		21,8
P25	66,0	68,5		56,0
NP 400	67,4	27,8		2,0
NC GO/TiO_2	81,8	70,9		61,8
NC 400	77,1	52,4		31,4

FONTE: O autor (2014)

É importante salientar que na presença de radiação UVC o processo fotocatalítico assistido por nanopartículas de TiO_2 também provocou um significativo aumento na região espectral monitorada (FIGURA 46 A), o que, em função da estrutura química do diclofenaco, pode sugerir a formação de espécies de caráter fenólico que absorvem fortemente nesta região.

As significativas diferenças observadas entre as nanopartículas e o nanocompósito podem indicar o efeito sinérgico esperado.

5.2.7 Potencialidade de aplicação do NC GOs/ TiO_2 em relação à degradação de sulfametoxazol

O nanocompósito sintetizado NC GOs/ TiO_2 e o NC 400 também foram avaliados para degradação do sulfametoxazol (SMZ), mantendo-se as mesmas condições experimentais dos estudos anteriores.

As NPs TiO_2 não removeram o fármaco, apresentando um aumento na área espectral como observado para o estudo anterior com o DIC (FIGURA 47).

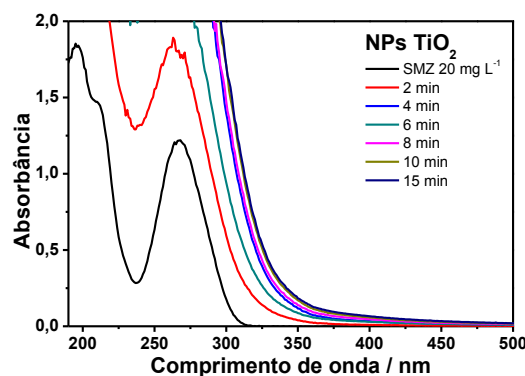


FIGURA 47 - MODIFICAÇÃO DA ÁREA ESPECTRAL DURANTE A FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA DO SULFAMETOXAZOL (20 mg L^{-1}) UTILIZANDO AS NPs TiO_2
 FONTE: O autor (2014)

Na FIGURA 48 foram reunidos os espectros obtidos para os tratamentos fotocatalíticos aplicados ao SMZ. Os resultados expressos pela redução da área espectral acabam por contabilizar os intermediários formados durante a fotocatálise. A fotólise, a fotocatálise com o GO e com o NC GOs/ TiO_2 acabam por produzir intermediários que absorvem em 388 nm, e o deslocamento da banda presente em 266 nm também pode ser observado. O mesmo não ocorre para as NPs 400 e o NC 400 (FIGURA 49), não apresentando altas taxas de adsorção e nem degradação.

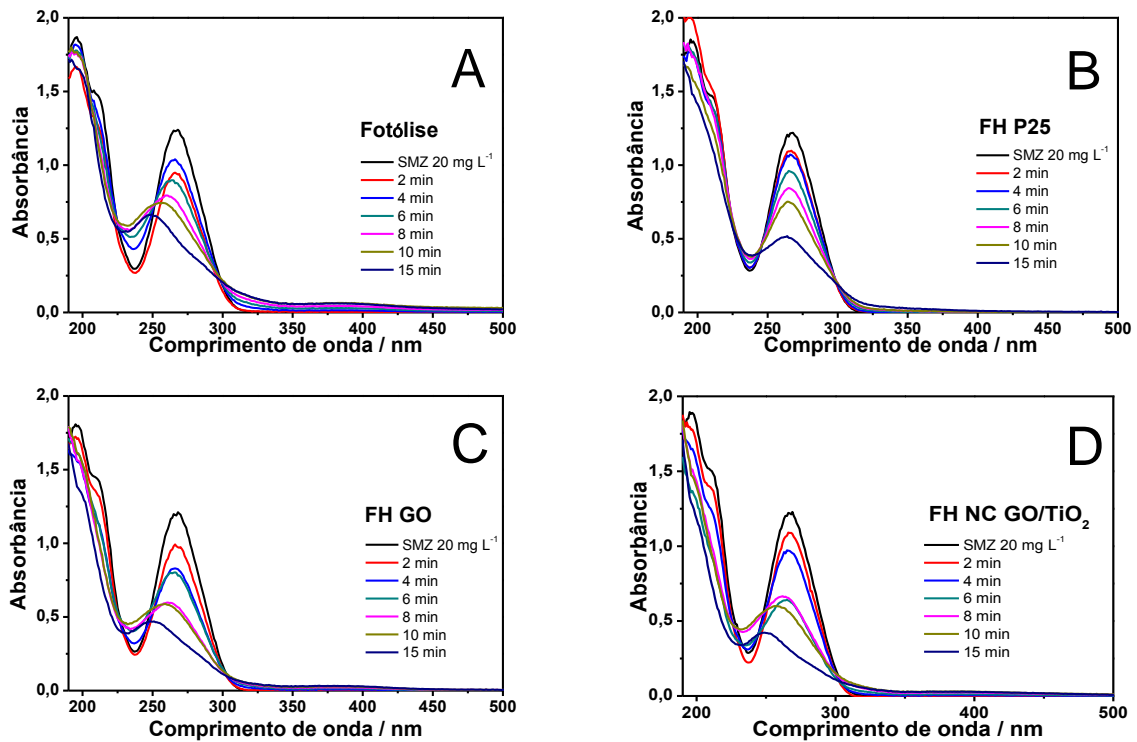


FIGURA 48 - EVOLUÇÃO DOS ESPECTROS UV-Vis DURANTE A DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO SMZ (20 mg L^{-1}) POR FOTÓLISE (A), E POR FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM P25 (B), GO (C) E NC GO/TiO₂ (D)
 FONTE: O autor (2014)

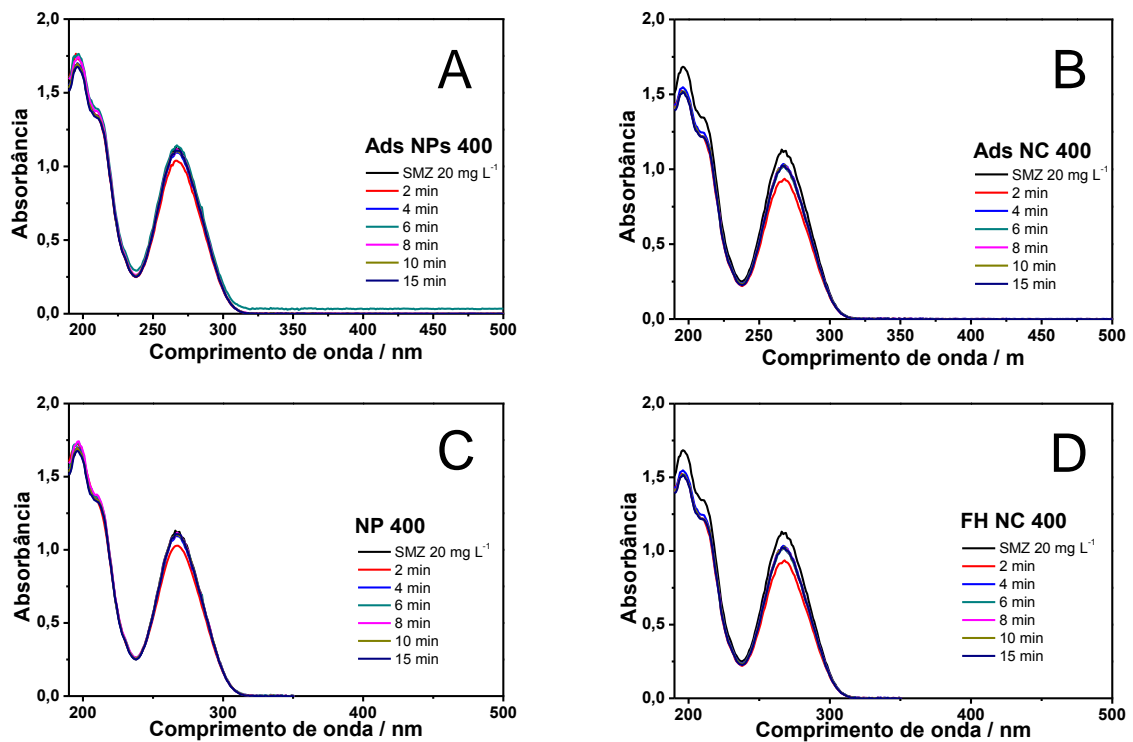


FIGURA 49 - EVOLUÇÃO DOS ESPECTROS UV-Vis DO SULFAMETOXAZOL DURANTE A ADSORÇÃO DO SMZ (20 mg L^{-1}) PELAS NPs 400 (A) E PELO NC 400 (B) E DEGRADAÇÃO PELAS NPs TiO₂ (C) E PELO NC 400 (D)
 FONTE: O autor (2014)

O processo de fotólise permite a degradação de aproximadamente 12 % do substrato, enquanto que o TiO₂ P25 apresenta uma degradação de até 25 %, em 15 min de tratamento (TABELA 10). Por sua vez, o nanocompósito NC GOs/TiO₂ em avaliação permite um perfil de degradação mais favorável, levando a remoção de 41% da área total, com uma redução significativa das duas bandas de maior intensidade, localizadas em 196 nm (29 %) e 266 nm (74 %), no mesmo tempo de reação. E o NC 400 apresentou a menor porcentagem de redução para ambas as bandas analisadas, e conseqüentemente para a redução da área total do SMZ.

TABELA 10 - RESULTADOS OBTIDOS NOS ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO SMZ (pH: 4,0, VOLUME: 20 mL, CONC. DE CATALISADOR UTILIZADO: 200 mg L⁻¹)

AMOSTRA	196 nm	266 nm	ÁREA
	% Redução em 15 minutos de tratamento		
Fotólise	11,5	58,2	11,7
FH GO	22,8	68,7	33,6
FH P25	19,1	58,4	25,0
FH NP 400	2,9	8,2	1,1
FH NC GOs/TiO ₂	29,4	73,9	40,8
FH NC 400	10,0	9,5	9,8
Ads NC 400	9,9	9,4	9,8
Ads NPs 400	0,4	1,8	1,0

FONTE: O autor (2014)

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

Estudos preliminares permitiram verificar uma elevada capacidade de degradação dos processos fotocatalíticos mediados por TiO_2 P25 da Degussa, frente ao corante modelo em solução aquosa. Em condições otimizadas a degradação do corante modelo se processa rapidamente, permitindo a sua completa degradação em tempos de reação de 5 min. O uso de misturas mecânicas deste fotocatalisador e óxido de grafeno reduzido não permitiram a observação de nenhum efeito sinérgico, provavelmente em razão da fraca interação entre ambos os materiais.

Os métodos de síntese utilizados permitiram o preparo de nanopartículas de TiO_2 principalmente na sua fase anatase, com tamanhos significativamente menores que os observados no fotocatalisador padrão (TiO_2 P25). Em função da sua maior área superficial, principalmente associada à sensibilização das NPs TiO_2 pelo corante, estas nanopartículas permitiram uma maior eficiência na degradação do corante padrão, viabilizando a remoção de todos os sinais espectrais relacionados com a presença de espécies aromáticas. Os nanocompósitos a base de nanopartículas de TiO_2 e óxido de grafeno não apresentaram um marcado efeito sinérgico na degradação do corante modelo, provavelmente em função da rápida degradação observada em praticamente todas as condições. Desta forma, avaliações adicionais foram realizadas frente a substratos mais resistentes, o diclofenaco de potássio e o Sulfametoxazol.

Os fármacos apresentaram comportamentos diferentes frente aos catalisadores, mas em ambos o NC GOs/ TiO_2 apresentou melhores resultados para a degradação dessas moléculas. Certamente a interação entre as nanopartículas e o suporte carbonáceo levou ao melhor desempenho fotocatalítico, uma vez que somente as nanopartículas não levaram a redução da área espectral desses substratos. Sobretudo, as considerações realizadas anteriormente (item 5.1.7) sobre as características deste compósito, maior área superficial das nanopartículas, associada a uma maior porcentagem da fase anatase e ainda a presença do GO, somadas levaram ao melhor desempenho fotocatalítico deste material.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABUIN, S.; CODONY, R.; COMPAÑÓ, R.; GRANADOS, M.; PRAT, M. D. Analysis of macrolide antibiotics in river water by solid-phase extraction and liquid chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1114, **2006**, 73-81.
- AGUEDACH, A.; BROSILLON, S.; MORVAN, J.; LHADI, E. K. Photocatalytic Degradation of Azo-dyes Reactive Black 5 and Reactive Yellow 145 in Water Over a Newly Deposited Titanium Dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 57, 1, **2005**, 55–62.
- AGUEDACH, A.; BROSILLON, S.; MORVAN, J.; LHADI, E. K. Photocatalytic Degradation of Azo-dyes Reactive Black 5 and Reactive Yellow 145 in Water Over a Newly Deposited Titanium Dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 57, 1, **2005**, 55–62.
- ALATON, I. A.; BALCIOGLU, I. A. Photochemical and Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Waste Vinylsulphone Dyes: A Case Study with Hydrolyzed Reactive Black 5. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 141, 2-3, **2001**, 247-254.
- ALMEIDA FILHO, C.; ZARBIN, A. J. G. Porous Carbon Obtained by the Pyrolysis of TiO₂/Poly (furfuryl alcohol) Nanocomposite: Preparation, Characterization and Utilization for Adsorption of Reactive Dyes from Aqueous Solution. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 17, 6, **2006**, 1151-1157.
- ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced Oxidation Processes (AOP) for Water Purification and Recovery. *Catalysis Today*, 53, **1999**, 51-59.
- ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária – Divulgado no site: <http://portal.anvisa.gov.br/>. Acessado em janeiro de **2014**.
- BAHNEMANN, W.; MUNEER, M.; HAQUE, M. M. Titanium Dioxide-Mediated Photocatalysed Degradation of Few Selected Organic Pollutants in Aqueous Suspensions. *Catalysis Today*, 124, **2007**, 133-148.

- BAIRD, N. C. Free Radical Reactions in Aqueous Solutions: Examples from Advanced Oxidation Processes for Wastewater and from the Chemistry in Airborne Water Droplets. *Journal of Chemical Education*, 74, **1997**, 817-819.
- BELL, N. J.; NG, Y. H.; DU, A.; COSTER, H.; SMITH, S. C.; AMAL, R. Understanding the Enhancement in Photoelectrochemical Properties of Photocatalytically Prepared TiO₂-Reduced Graphene Oxide Composite. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115, **2011**, 6004–6009.
- BENDZ, D.; PAXÉUS, N. A.; GINN, T. R.; LOGE, F.J. Occurrence and Fate of Pharmaceutically Active Compounds in the Environment, A Case Study: Höje River in Sweden. *Journal of Hazardous Materials*, 122, **2005**, 195-204.
- BICKLEY, R. I.; GONZALEZ-CARREÑO, T.; LEES, J. S.; PALMISANO, L.; TILLEY, R. J. D. A Structural Investigation of Titanium Dioxide Photocatalysts. *Journal Solid State Chemistry*, 92, 1, **1991**, 178-190.
- BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores Endócrinos no Meio Ambiente: Efeitos e Conseqüências. *Química Nova*, 30, **2007**, 651-666.
- BONES, J.; THOMAS, K.; NESTERENKO, P. N.; PAULL, B. On-line Preconcentration of Pharmaceutical Residues from Large Volume Water Samples Using Short Reversed-Phase Monolithic Cartridges Coupled to LC-UV-ESI-MS. *Talanta*, 70, 5, **2006**, 1117-1128.
- BOSE, S.; KUILA, T.; MISHRA, A, K.; KIM, N. H.; LEE, J. H. Dual Role of Glycine as a Chemical Functionalizer and a Reducing Agent in the Preparation of Graphene: An Environmentally Friendly Method. *Journal of Materials Chemistry*, 22, **2012**, 9696-9703.
- BROWN, K. D.; KULIS, J.; THOMSON, B.; CHAPMAN, T. H.; MAWHINNEY, D. B. Occurrence of antibiotics in hospital, residential, and dairy effluent, municipal wastewater, and the Rio Grande in New Mexico. *Science of the Total Environment*, 366, 2-3, **2006**, 772-783.
- BUSER, H.-R.; POIGER, T.; MÜLLER, M. D. Occurrence and Fate of the Pharmaceutical Drug Diclofenac in Surface Waters: Rapid Photodegradation in a Lake. *Environmental Science & Technology*, 32, 22, **1998**, 3449-3456.

- CALZA, P.; V.A. SAKKAS, V. A.; MEDANA, C.; BAIOCCHI, C.; DIMOU, A.; E. PELIZZETTI, E.; ALBANIS, T. Photocatalytic Degradation Study of Diclofenac Over Aqueous TiO₂ Suspensions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 67, **2006**, 197–205.
- CASTANHO, M.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J. Avaliação dos Tratamentos Eletroquímico e Fotoeletroquímico na Degradação de Corantes Têxteis. *Química Nova*, 29, 5, **2006**, 983-989.
- CHA, J. M.; YANG, S.; CARLSON, K. H. Trace determination of β -lactam antibiotics in surface water and urban wastewater using liquid chromatography combined with electrospray tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1115, **2006**, 46-57.
- CHAI, B., PENG, T., ZHANG, X., MAO, J.; LI, K.; ZHANG, X. Synthesis of C60-decorated SWCNTs (C60-d-CNTs) and its TiO₂-based nanocomposite with enhanced photocatalytic activity for hydrogen production. *Dalton Transactions*, 42, **2013**, 3402-3409.
- CLARA, M.; STRENN, B.; GANS, O.; MARTINEZ, E.; KREUZINGER, N.; KROISS, H. Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants. *Water Research*, 39, **2005**, 4797-4807.
- CONG, Y., LONG, M., CUI, Z., LI, X., DONG, Z., YUAN, G., ZHANG, J. Anchoring a Uniform TiO₂ Layer on Graphene Oxide Sheets as an Efficient Visible Light Photocatalyst. *Applied Surface Science*, 282, 1, **2013**, 400-407.
- CÓRDOVA, M. L. F.; BARRALES, P. O.; TORNÉ G. R.; DÍAZ, A. M. A Flow Injection Sensor for Simultaneous Determination of Sulfamethoxazole and Trimethoprim by Using Sephadex SP C-25 for Continuous on-line Separation and Solid Phase UV Transduction. *Journal Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 31, 4, **2003**, 669-677.
- COSTA, E. Síntese, Caracterização e Propriedades Fotocatalíticas de Diferentes Nanocompósitos TiO₂/C. Curitiba, **2011**.135 f. Tese (Doutorado) – UFPR, 2011.

- COSTA, E.; ZAMORA, P. P.; ZARBIN, A. J. G. Novel TiO₂/C Nanocomposites: Synthesis, Characterization, and Application as a Photocatalyst for the Degradation of Organic Pollutants. *Journal of Colloid and Interface Science*, 368, 1, **2012**, 121–127.
- CRUZ, L. H.; HENNING, F. G.; SANTOS, A. B.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação Fotocatalítica de Sulfametoxazol, Trimetoprima e Diclofenaco em Solução Aquosa. *Química Nova*, 33, 6, **2010**, 1270-1274.
- DE WEVER, H.; WEISS, S.; REEMTSMA, T.; VEREECKEN, J.; MÜLLER, J.; KNEPPER, T.; RÖRDEN, O.; GONZALEZ, S.; BARCELO, D.; HERNANDO, M.D. Comparison of Sulfonated and Other Micropollutants Removal in Membrane Bioreactor and Conventional Wastewater Treatment. *Water Research*, 41, **2007**, 935-945.
- DEBLOND, T.; COSSU-LEGUILLE, C.; HARTEMANN, P. Emerging Pollutants in Wastewater: A Review of the Literature. *International Journal of Higiene and Environmental Health*, 214, 6, **2011**, 442-448.
- DRILLIA, P.; DOKIANAKIS, S. N.; FOUNTOULAKIS, M. S.; KORNAROS, M.; STAMATELATOU, K.; LYBERATOS, G. On the Occasional Biodegradation of Pharmaceuticals in the Activated Sludge Process: The Example of the Antibiotic Sulfamethoxazole. *Journal of Hazardous Materials*, 122, **2005**, 259-265.
- ESMAEILI, A.; ENTEZARI, M. H. Facile and Fast Synthesis of Graphene Oxide Nanosheets via Bath Ultrasonic Irradiation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 432, **2014**, 19–25.
- EPLING, G. A., LIN, C. Photoassisted Bleaching of Dyes Utilizing TiO₂ and Visible Light. *Chemosphere*, 46, **2002**, 561-570.
- ERDEM, B.; HUNSICKER, R. A.; SIMMONS, G. W.; SUDOL, E. D.; DIMONIE, V. L.; EL-AASSER, M. S. XPS and FTIR Surface Characterization of TiO₂ Particles Used in Polymer Encapsulation. *Langmuir*, 17, **2001**, 2664-2669.
- FELTRIN, J.; SARTOR, M. N.; NONI JR, A.; BERNARDIN, A. M.; HOTZA, D.; LABRINCHA, J. A. Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. Parte I: Síntese, estrutura e fotoatividade. *Cerâmica*, 59, **2013**, 620-632.

- FERRARI, A. C.; BASKO, D. M. Raman Spectroscopy as a Versatile tool for Studying the Properties of Graphene. *Nature Nanotechnology*, 8, **2013**, 235-246.
- FREITAS, A. M. Utilização de Processos Oxidativos Avançados para Remediação de Águas Contaminadas por Toxinas Produzidas por Cianobactérias. *Tese (Doutorado em Química Analítica)* – Universidade Federal do Paraná, **2008**.
- GARTISER S., URICH E., ALEXY R., KÜMMERER K. Ultimate Biodegradation and Elimination of Antibiotics in Inherent Tests. *Chemosphere*, 67, **2007**, 604-613.
- GAUTAM, A. K., KUMAR, S., SABUMON, P.C. Preliminary Study of Physico-Chemical Treatment Options for Hospital Wastewater. *Journal of Environmental Management*, 83, **2007**, 298-306.
- GEIM, A. K., NOVOSELOV, K. S. The Rise of Graphene. *Nature Materials*, 6, **2007**, 183-191.
- GÖBEL, A.; THOMSEN, A.; MCARDELL, C. S.; ALDER, A. C.; GIGER, W.; THEIB, N.; LÖFFLER, D.; TERNES, T. A. Extraction and Determination of Sulfonamides, Macrolides, and Trimethoprim in Sewage Sludge. *Journal of Chromatography A*, 1085, 2, **2005**, 179-189.
- GONÇALVES, A. B. Crescimento, Propriedades Estruturais e Eletrônicas de Grafeno Epitaxial. Belo Horizonte, **2012**. 107 f. Tese (Doutorado) – UFMG, 2012.
- GRELA, M. A., LOEB, B., RESTREPO, G. M., LAGORIO M. G., SAN ROMÁN, E. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea, Capítulo 5 Los Mecanismos de Destrucción de Contaminantes Orgánicos, **2001**.
- GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. Revisão: Corantes Têxteis. *Química Nova*, 23, 1, **2000**, 71-78.
- GUPTA, S. M.; TRIPATHI, M. A review of TiO₂ nanoparticles. *Chinese Science Bulletin*, 56, 16, **2011**, 1639-1657.
- HANAOR, D. A. H.; SORRELL, C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials Science*, 46, **2011**, 855-874.

- HAO, C.; ZHAO, X.; YANG, P. GC-MS and HPLC-MS Analysis of Bioactive Pharmaceuticals and Personal-Care Products in Environmental Matrices. *Trends in Analytical Chemistry*, 26, 6, **2007**, 569-580.
- HERNANDO, M.D.; MEZCUA, M.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R.; BARCELÓ, D. Environmental Risk Assessment of Pharmaceutical Residues in Wastewater Effluents, Surface Waters and Sediments. *Talanta*, 69, **2006**, 334-342.
- HOFSTADLER, K.; BAUER, R.; NOVALIC, S.; HEISLER, G. New Reactor Design for Photocatalytic Wastewater Treatment with TiO₂ Immobilized on Fused-Silica Glass Fibers: Photomineralization of 4-Chlorophenol. *Environmental Science & Technology*, 28, **1994**, 670-674.
- HUAI, Y.; HU, X.; LIN, Z.; DENG, Z.; SUO, J. Preparation of Nano-TiO₂/Activated Carbon Composite and its Electrochemical Characteristics in Non-Aqueous Electrolyte. *Materials Chemistry and Physics*, 113, **2009**, 962–966.
- HUMMERS JR, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80, 6, **1958**, 1339-1339.
- IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Pesquisa Nacional de Saneamento Básico, **2008**. Disponível em www.ibge.gov.br. Acessado em Setembro de 2014.
- JAFARI, N.; KASRA-KERMANSHAHI, R.; SOUDI, M. R.; MAHVI, A. H.; GHARAVI, S. Degradation of a Textile Reactive Azo Dye by a Combined Biological-Photocatalytic Process: *Candida Tropicalis* Jks2 -TiO₂/UV. *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 9, 33, **2012**, 1-7.
- JOSS, A.; ZABCZYNSKI, S.; GÖBEL, A.; HOFFMANN, B.; LÖFFLER, D.; MCARDELL, C. S.; TERNES, T. A.; THOMSEN, A.; SIEGRIST, H. Biological Degradation of Pharmaceuticals in Municipal Wastewater Treatment: Proposing a Classification Scheme. *Water Research*, 40, **2006**, 1686-1696.
- KIM, S.H.; NGO, H.H.; SHON, H.K.; VIGNESWARAN, S. Adsorption and Photocatalysis Kinetics of Herbicide onto Titanium Oxide and Powdered Activated Carbon. *Separation and Purification Technology*, 58, 3, **2008**, 335-342.

- KRAUSE, H.; SCHWEIGER, B.; SCHUHMACHER, J.; SCHOLL, S.; STEINFELD, U. Degradation of the Endocrine Disrupting Chemicals (EDCs) Carbamazepine, Clofibric Acid, and Iopromide by Corona Discharge over Water. *Chemosphere*, 75, 2, **2009**, 163-168.
- KÜMMERER, K.; HENNINGER, A. Promoting Resistance by the Emission of Antibiotics from Hospitals and Households into Effluents. *Clinical Microbiology and Infection*, 9, 12, **2003**, 1203-1214.
- KÜMMERER K., STEGER-HARTMANN T., MEYER M. Biodegradability of the Anti-tumour Agent Ifosfamide and its Occurrence in Hospital Effluents and Communal Sewage. *Water Research*, 31, 11, **1997**, 2705-2710.
- KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis. *Química Nova*, 25, 1, **2002**, 78-82.
- LEARY, R.; WESTWOOD, A. Carbonaceous Nanomaterials for the Enhancement of TiO₂ Photocatalysis. *Carbon*, 49, **2011**, 741-772.
- LI, B.; LIU, T.; WANG, Y.; WANG, Z. ZnO/Graphene-Oxide Nanocomposite with Remarkably Enhanced Visible-Light-Driven Photocatalytic Performance. *Journal of Colloid and Interface Science*, 377, **2012**, 114-121.
- LI, G.; CHEN, L.; GRAHAM, M.; GRAY, K. A. A Comparison of Mixed Phase Titania Photocatalysts Prepared by Physical and Chemical Methods: The importance of the Solid-solid Interface. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 275, **2007**, 30-35.
- LI, X. Z.; ZHAO, W.; ZHAO, J. C. Visible Light-Sensitized Semiconductor Photocatalytic Degradation of 2,4-Dichlorophenol. *Science in China Series B: Chemistry*, 45, **2002**, 421-425.
- LI, X.; CAI, W.; AN, J.; KIM, S.; NAH, J.; YANG, D.; PINER, R.; VELAMAKANNI, A.; JUNG, I.; TUTUC, E.; BANERJEE, S.; COLOMBO, L.; RUOFF, R. S. Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils. *Science*, 324, **2009**, 1312-1314.

- LINDQVIST, N.; TUHKANEN, T.; KRONBERG, L. Occurrence of Acidic Pharmaceuticals in Raw and Treated Sewages and in Receiving Waters. *Water Research*, 39, **2005**, 2219-2228.
- LIU, F.; CAO, Y.; YI, M.; XIE, L.; HUANG, W.; TANG, N.; ZHONG, W.; DU, Y. Thermostability, Photoluminescence, and Electrical Properties of Reduced Graphene Oxide–Carbon Nanotube Hybrid Materials. *Crystals*, 3, 1, **2013**, 28-37.
- LONG, M.; QIN, Y.; CHEN, C.; GUO, X.; TAN, B.; CAI, W. Origin of Visible Light Photoactivity of Reduced Graphene Oxide/TiO₂ by in Situ Hydrothermal Growth of Undergrow TiO₂ with Graphene Oxide. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117, **2013**, 16734-16741.
- LUCAS, M. S.; TAVARES, P. B.; PERES, J. A.; FARIA, J. L.; ROCHA, M.; PEREIRA, C.; FREIRE, C. Photocatalytic Degradation of Reactive Black 5 with TiO₂-Coated Magnetic Nanoparticles. *Catalysis Today*, 209, **2013**, 116–121.
- LUCAS, M. S.; PERES, J. A. Decolorization of the Azo Dye Reactive Black 5 by Fenton and Photo-Fenton Oxidation. *Dyes and Pigments*, 71, 3, **2006**, 236-244.
- MACEDO, N. G. Estudo e Desenvolvimento de Grafite como Agente Anti-Chama para PVC. Ribeirão Preto, **2011**. 69 f. Dissertação (Mestrado) – USP, 2011.
- MACWAN, D. P.; DAVE, P. N.; CHATURVEDI, S. A Review on Nano-TiO₂ Sol–Gel Type Syntheses and its Applications. *Journal of Materials Science*, 46, 11, **2011**, 3669–3686.
- MANBRINI, G. P. Síntese de Nanocristais Coloidais de TiO₂ Via Método Solvotermal. São Carlos, **2008**. 94 f. Tese (Doutorado) – UFSCar, 2008.
- MEHL, H.; MATOS, C. F.; NEIVA, E. G. C.; DOMINGUES, S. H.; ZARBIN, A. J. G. Efeito da Variação de Parâmetros Reacionais na Preparação de Grafeno Via Oxidação e Redução do Grafite. *Química Nova*, 37, 10, **2014**, 1639-1645.
- MERMIN, N. D. Crystalline Order in Two Dimensions. *Physical Review*, 176, 1, **1968**, 250-254.

- MICHAEL, I.; HAPESHI, E.; MICHAEL, C.; FATTA-KASSINOS, D. Solar Fenton and Solar TiO₂ Catalytic Treatment of Ofloxacin in Secondary Treated Effluents: Evaluation of Operational and Kinetic Parameters. *Water Research*, 44, 18, **2010**, 5450-5462.
- MURUGANANDHAM, M., SOBANA, N., SWAMINATHAN, M. Solar Assisted Photocatalytic and Photochemical Degradation of Reactive Black 5. *Journal of Hazardous Materials*, 137, 3, **2006**, 1371–1376.
- NANOSCIENCE – Grafeno – Divulgado no site:
<http://www.nanoscience.de/nanojoom/index.php/en/research/current-topics/graphene.html>
Acesso em janeiro de **2015**.
- NASCIMENTO, J. P. Esfoliação Química do Grafite Natural em Misturas de Solventes Orgânicos: a Obtenção de Grafenos de Poucas Camadas. Belo Horizonte, **2013**. 105 f. Dissertação (Mestrado) – CDTN/CNEN, 2013.
- NAKATA, K., FUJISHIMA, A. Invited review - TiO₂ Photocatalysis: Design and Applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 13, **2012** 169–189.
- NAM, S.; RENGANATHAN, V.; TRATNYEK, P. G. Substituent Effects on Azo Dye Oxidation by the Fe^{III}-EDTA-H₂O₂ System. *Chemosphere*, 45, **2001**, 59-65.
- NEMATOLLAHZADEH, A.; SHOJAEI, A.; KARIMI, M. Chemically Modified Organic/Inorganic Nanoporous Composite Particles for the Adsorption of Reactive Black 5 from Aqueous Solution. *Reactive and Functional Polymers*, 86, **2015**, 7-15.
- NEYENS, E.; BAEYENS, J. A Review of Classic Fenton's Peroxidation as a Advanced Oxidation Technique. *Journal of Hazardous Materials*, 98, 1-3, **2003**, 33-50.
- NEZAKATI, T.; COUSINS, B. G.; SEIFALIAN, A. M. Toxicology of Chemically Modified Graphene-Based Materials for Medical Application. *Archives of Toxicology*, 88, **2014**, 1987-2012.
- NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A Fotocatálise Heterogênea e sua Aplicação Ambiental. *Química Nova*, 21, **1998**, 69-72.

- NOKHODCHI, A; SHARABIANI, K; RASHIDI, M. R; GHAFOURIAN, T. The Effect of Terpene Concentrations on the Skin Penetration of Diclofenac Sodium. *International Journal of Pharmaceutics*, 335, **2007**, 97-105.
- NOVARTIS, <http://www.portal.novartis.com.br/upload/imgconteudos/2595.pdf>, Acesso em Setembro de **2014**.
- NOVOSELOV, K. S., GEIM, A. K., MOROZOV, S. V., JIANG, D., ZHANG, Y., DUBONOS, S. V., GRIGORIEVA, I. V., FIRSOV, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, 306, 5696, **2004**, 666-669.
- NOVOSELOV, K. S., JIANG, D., SCHEDIN, F., BOOTH, T. J., KHOTKEVICH, V. V., MOROZOV, S. V., GEIM, A. K. Two-dimensional Atomic Crystal. *Proceedings National Academy Sciences U.S.A.*, 102, 30, **2005**, 10451-10453.
- OBENG, Y.; SRINIVASAN, P. Graphene: Is it the Future for Semiconductors? An Overview of the Material, Devices and Applications. *The Electrochemical Society Interface*, **2011**, 47-52.
- OHNO, T.; SARUKAWA, K.; TOKIEDA, K.; MATSUMURA, M. Morphology of a TiO₂ Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases. *Journal of Catalysis*, 203, 1, **2001**, 82-86.
- OLIVEIRA, M. M., SCHNITZLER, D. C., ZARBIN, A. J. G. (TiSn)O₂ Mixed Oxides Nanoparticles Obtained by the Sol Gel Route. *Chemistry of Materials*, 15, **2003**, 1903-1909.
- OLIVEIRA, M. C.; BINDEWALD, E. H.; MARCOLINO JR, L. H.; BERGAMINI, M. F. Potentiometric Determination of Diclofenac Using An Ion-Selective Electrode Prepared from Polypyrrole Films. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2014**. In press – accept manuscript.
- PACHECO, J. R.; ZAMORA, P. G. P. Integração de Processos Físico-Químicos e Oxidativos Avançados para Remediação de Percolado de Aterro Sanitário (Chorume). *Engenharia Sanitária e Ambiental*, 9, 4, **2004**, 306-311.

- PAN, S.; LIU, X. CdS– Graphene Nanocomposite: Synthesis, Adsorption Kinetics and High Photocatalytic Performance under Visible Light Irradiation. *New Journal of Chemistry*, 36, **2012**, 1781-1787.
- PARUSSULO, A. L. A. Conceitos Supramoleculares e Morfologia Interfacial em Células Solares de TiO₂. São Paulo, **2013**. 166 f. Tese (Doutorado) – USP, 2013.
- PARK, H.; PARK, Y.; KIM, W.; CHOI, W. Surface Modification of TiO₂ Photocatalyst for Environmental Applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 15, **2013**, 1– 20.
- PATEL, A. D.; LUNER, P. E.; KEMPER, M. S. Quantitative Analysis of Polymorphs in Binary and Multi-component Powder Mixtures by Near-infrared Reflectance Spectroscopy. *International Journal of Pharmaceutics*, 206, 1-2, **2000**, 63-74.
- PERA-TITUS, M.; GARCÍA-MOLINA, V.; BAÑOS, M. A.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. Degradation of Chlorophenols by Means of Advanced Oxidation Processes: A General Review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 47, 4, **2004**, 219-256.
- PEREZ-ESTRADA, L. A.; MALATO, S.; GERNJAK, W.; AGUERA, A.; THURMAN, E. M.; FERRER, I. Photo-Fenton Degradation of Diclofenac: Identification of Main Intermediates and Degradation Pathway. *Environmental Science & Technology*, 39, **2005**, 8300-8306.
- PHAM, V. H.; CUONG, T. V.; HUR, S. H.; OH, E.; KIM, E. J.; SHIN, E. W.; CHUNG, J. S. Chemical Functionalization of Graphene Sheets by Solvothermal Reduction of a Graphene Oxide Suspension in n-methyl-2-pyrrolidone. *Journal of Materials Chemistry*, 21, **2011**, 3371-3377.
- PIRKANNIEMI, K.; SILLANPÄÄ, M. Heterogeneous Water Phase Catalysis as an Environmental Application: A Review. *Chemosphere*, 48, **2002**, 1047-1060.
- POUILLEAU J, DEVILLIERS D, GROULT H.; MARCUS, P. Surface Study of a Titanium-based Ceramic Electrode Material by X-ray Photoelectron Spectroscopy. *Journal of Materials Science*, 32, 21, **1997**, 5645–5651.

- RAUF, M. A.; ASHRAF, S. S. Radiation Induced Degradation of Dyes – An Overview. *Journal of Hazardous Materials*, 166, 1, **2009**, 6–16.
- RAUF, M. A.; ASHRAF, S.S. Fundamental Principles and Application of Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Dyes in Solution. *Chemical Engineering Journal*, 151, **2009**, 10-18.
- REINA, A.; JIA, X.; HO, J.; NEZICH, D.; SON, H.; BULOVIC, V.; DRESSLHAUS, M. S.; KONG, J. Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition. *Nano Letters*, 9, 1, **2009**, 30-35.
- RIZZO, L.; MERIC, S.; KASSINOS, D.; GUIDA, M.; RUSSO, F.; BELGIORNO, V. Degradation of Diclofenac by TiO₂ Photocatalysis: UV Absorbance Kinetics and Process Evaluation through a Set of Toxicity Bioassays. *Water Research*, 43, **2009**, 979-988.
- ROCHA, R. S.; BEATI, A. A. G. F.; OLIVEIRA, J. G.; LANZA, M. R. V. Avaliação da Degradação do Diclofenaco Sódico Utilizando H₂O₂/Fenton em Reator Eletroquímico. *Química Nova*, 32, 2, **2009**, 354-358.
- ROSA, S. Adsorção de corantes reativos utilizando sal quaternário de quitosana como adsorvente. Florianópolis, **2009**. 131 f. Tese (Doutorado) – UFSC, 2009.
- SHANG-DI, M.; CHING, W. Y. Electronic and Optical Properties of Three Phases of Titanium Dioxide: Rutile, Anatase, and Brookite. *Physical Review B*, 51, 19, **1995**, 13023-13032.
- SHEN, J.; YAN, B.; SHI, M.; MA, H.; LI, N.; YE, M. One Step Hydrothermal Synthesis of TiO₂-Reduced Graphene Oxide Sheets. *Journal of Materials Chemistry*, 21, **2011**, 3415-3421.
- SHI, M.; SHEN, J.; MA, H.; LI, Z.; LU, X.; LI, N.; YE, M. Preparation of Graphene–TiO₂ Composite by Hydrothermal Method from Peroxotitanium Acid and its Photocatalytic Properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 405, 5, **2012**, 30-37.

- SHRIKS, M.; HERINGA, M. B.; KOOI, M. M. E.; VOOGT, P.; WEZEL, A. P. Toxicological Relevance of Emerging Contaminants for Drinking Water Quality. *Water Research*, 44, **2010**, 461-476.
- SILVA, C.G; FARIA, J.L. Photocatalytic Oxidation of Benzene Derivatives in Aqueous Suspensions: Synergic Effect Induced by the Introduction of Carbon Nanotubes in a TiO₂ Matrix. *Applied Catalysis B: Environmental*, 101, 1-2, **2010**, 81-89.
- SONG, S.; YING, H. P.; HE, Z. Q.; CHEN, J. M. Mechanism of Decolorization and Degradation of CI Direct Red 23 by Ozonation Combined with Sonolysis. *Chemosphere*, 66, **2007**, 1782–1789.
- SOTTORIVA, P. R. S. Degradação de Corantes Reativos Utilizando-se Processos Oxdativos Avançados. Curitiba, **2002**. Dissertação (Mestrado) - UFPR, Brasil, 2002.
- SOUZA, B. M.; DEZOTTI, M. W. C.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Intensification of a Solar Photo-Fenton Reaction at Near Neutral pH with Ferrioxalate Complexes: A Case Study on Diclofenac Removal from Aqueous Solutions. *Chemical Engineering Journal*, 256, **2014**, 448-457.
- SU, C.; LIU, L.; ZHANG, M.; ZHANG, Y.; SHAO, C. Fabrication of Ag/TiO₂ nanoheterostructures with visible light photocatalytic function via a solvothermal approach. *CrystEngComm*, 14, **2012**, 3989–3999.
- SUWANCHAWALIT, C.; WONGNAWA, S. Triblock Copolymer-Templated Synthesis of Porous TiO₂ and its Photocatalytic Activity. *Journal of Nanoparticles Research*, **2010**, 12, 2895–2906.
- TOLEDO, R. A. S. *Visão do mercado têxtil*. Química têxtil, 72, 2003, 8-10.
- TRENHOLM, R. A.; VANDERFORD, B. J.; HOLADY, J. C.; REXING, D. J. AND SNYDER, S. A. Broad Range Analysis of Endocrine Disruptors and Pharmaceuticals Using Gas Chromatography and Liquid Chromatography and Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry. *Chemosphere*, 65, **2006**, 1990-1998.
- VALENTE, J. P. S.; ARAÚJO, A. B.; BOZANO, D. F.; PADILHA, P. M.; FLORENTINO, A. O. Síntese e Caracterização Textural do Catalisador CeO₂/TiO₂ Obtido Via Sol-Gel:

Fotocatálise do Composto Modelo Hidrogenoftalato de Potássio. *Eclética Química*, 30, 4, **2005**, 7-13.

XU, W.; WANG, X.; CAI, Z. Analytical Chemistry of the Persistent Organic Pollutants Identified Inthe Stockholm Convention: A review. *Analytica Chimica Acta*, 790, 6, **2013**, 1-13.

XUE, G.; LIU, H.; CHEN, Q.; HILLS, C.; TYRER, M.; INNOCENT, F. Synergy Between Surface Adsorption and Photocatalysis During Degradation of Humic Acid on TiO₂/Activated Carbon Composites. *Journal of Hazardous Materials*, 186, 1, **2011**, 765-772.

YU J G, ZHAO X J, ZHAO Q N. XPS Study on TiO₂ Photocatalytic Thin Film Prepared by the Sol-gel Method. *Chinese Journal of Materials Research*, 14, **2000**, 203–209.

YU, J. T.; BOUWER, E. J.; COELHAN, M. Occurrence and Biodegradability Studies of Selected Pharmaceuticals and Personal Care Products in Sewage Effluent. *Agricultural Water Management*, 86, **2006**, 72-80.

YU, Y.; YU, J.C.; CHAN, C.Y.; CHE, Y.K.; ZHAO, J.C.; DING, L.; GE, W.K.; WONG, P.K. Enhancement of Adsorption and Photocatalytic Activity of TiO₂ by Using Carbon Nanotubes for the Treatment of Azo Dye. *Applied Catalysis B: Environmental*, 61, 1-2, **2005**, 1-11.

ZAMORA, P. P.; ESPÓSITO, E.; REYES, J.; DURÁN, N. Remediação de Efluentes Derivados da Indústria de Papel e Celulose. Tratamento Biológico e Fotocatalítico, *Química Nova* 20, 2, **1997**, 186-189.

ZANONI, M. V.; CARNEIRO, P. A. O Descarte de Corantes Têxteis. *Ciência hoje*, 29, 174, **2001**, 61-64.

ZHANG, H.; BANFIELD, J. F. Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO₂. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104, **2000**, 3481–3487.

ZHANG, H.; LV, X. J.; LI, Y. M. WANG, Y. and SUN, D. D. P25-Graphene Composite as a High Performance Photocatalyst. *ACS Nano*, 4, 1, **2010**, 380-286.

- ZHANG, Q.; HE, Y.; CHEN, X.; HU, D.; LI, L.; YIN, T.; JI, L. Structure and Photocatalytic Properties of TiO₂-Graphene Oxide Intercalated Composite. *Chinese Science Bulletin*, 56, 3, **2011**, 331–339.
- ZHANG, X.; SHAO, X. π - π Binding Ability of Different Carbon Nano-Materials with Aromatic Phthalocyanine Molecules: Comparison between Graphene, Graphene Oxide and Carbon Nanotubes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 278, **2014**, 69– 74.
- ZHAO, D.; SHENG, G.; CHEN, C.; WANG, X. Enhanced Photocatalytic Degradation of Methylene Blue under Visible Irradiation on Graphene@TiO₂ Dyade Structure. *Applied Catalysis B: Environmental*, 111–112, **2012**, 303-308.
- ZHENG, F.; WANG, Z.; CHEN, J.; LI, S. Synthesis of Carbon Quantum Dot-Surface Modified P25 Nanocomposites for Photocatalytic Degradation of p-nitrophenol and Acid Violet 43. *RSC Advances*, 4, **2014**, 30605–30609.
- ZHU, C.; WANG, L.; KONG, L.; YANG, X.; WANG, L.; ZHENG, S.; CHEN, F.; MAI-ZHI, F.; ZONG, H. Photocatalytic Degradation of Azo Dyes by Supported TiO₂ + UV in Aqueous Solution. *Chemosphere*, 41, **2000**, 303-309.
- ZIOLI, L. R.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. *Química Nova*, 21, **1998**,
- ZORITA, S.; MÅRTENSSON, L.; MATHIASSEN, L. Occurrence and Removal of Pharmaceuticals in a Municipal Sewage Treatment System in the South of Sweden. *Science of The Total Environment*, 407, 8, **2009**, 2760-2770.
- ZUO, P.; FENG, H.; XU, Z.; ZHANG, L.; ZHANG, Y.; XIA, W.; ZHANG, W. Fabrication of Biocompatible and Mechanically Reinforced Graphene Oxide-Chitosan Nanocomposite Films. *Chemistry Central Journal*, 7, 39, **2013**, 1-11.