

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA QUÍMICA

CRISTIANE MARCELINA DE MORAES

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA NA
REGIÃO DE LUZ VISÍVEL DE FOTOCATALISADORES A BASE TITÂNIA
COMERCIAL (P25 EVONIK) E FERRO**

RECIFE

2017

CRISTIANE MARCELINA DE MORAES

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA NA
REGIÃO DE LUZ VISÍVEL DE FOTOCATALISADORES A BASE TITÂNIA
COMERCIAL (P25 EVONIK) E FERRO**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Linha de pesquisa: Reatores Químicos e Catálise.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Sandra Maria Sarmiento.

Coorientador: Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho.

Recife

2017

Catálogo na fonte
Bibliotecária Maria Luiza de Moura Ferreira, CRB-4 / 1469

M827s Moraes, Cristiane Marcelina de.

Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica na região de luz visível de fotocatalisadores a base titânica comercial (P25 Evonik) e ferro/Cristiane Marcelina de Moraes.- 2017.

195folhas, il., tabs., abr., sigl., simb.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Sandra Maria Sarmento.

Coorientador: Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho.

Tese (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Química, 2017.

Inclui Referências.

1. Engenharia Química. 2. Fotocatálise na região de luz visível. 3. P25 Evonik. 4. Dietilftalato. I. Sarmento, Sandra Maria (Orientadora).

II. Título.

UFPE

660.2CDD (22. ed.) BCTG/2018-10

CRISTIANE MARCELINA DE MORAES

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA NA
REGIÃO DE LUZ VISÍVEL DE FOTOCATALISADORES A BASE TITÂNIA
COMERCIAL (P25 EVONIK) E FERRO**

Linha de Pesquisa: Reatores Químicos e Catálise

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 14 de Agosto de 2017 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

Prof^a. Dr^a. Sandra Maria Sarmento/DEQ-UFPE
(Orientadora)

Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho/DEQ-UFPE
(Orientador)

Prof. Dr. César Augusto Moraes de Abreu/DEQ-UFPE
(Examinador Interno)

Prof. Dr. Luciano Costa Almeida/DEQ-UFPE
(Examinador Interno)

Prof. Dr. Mohand Benachour/DEQ-UFPE
(Examinador Interno)

Prof. Dr. Valdemir Alexandre Santos/DEQ-UNICAP
(Examinador Externo)

Prof^a. Dr^a. Yana Batista Brandão/UASG-UFRPE
(Examinadora Externa)

AGRADECIMENTO

Primeiramente agradeço a Deus por iluminar meu caminho e me dar forças para vencer todas as dificuldades e seguir em frente.

Aos meus pais por toda força e companheirismo em todo momento.

As minhas irmãs e irmãos por toda força e apoio.

Em especial a minha orientadora, Prof, Dra. Sandra Maria Sarmiento por sua dedicação paciência, sensibilidade, compromisso e apoio ao longo de toda essa jornada.

Ao Prof. Dr. Nelson Medeiros, por sua orientação e também por disponibilizar as instalações físicas do laboratório de Processos Catalíticos.

Ao professor Dr. Mohand Benachour por disponibilizar Cromatógrafo, no qual me foi uma grande ajuda.

Aos meus amigos da secretaria da Pós de Graduação Priscila e Flávio

À técnica Lilian de Araújo pelas análises realizadas.

Ao LAC pela disponibilização de água de Milli-q.

Ao DQF por todas as análises.

À doutoranda Laís Chantelle do Lacom UFPB pelas análises realizadas.

Aos meus companheiros e amigos de trabalhos que foram de fundamental importância para a realização desses trabalhos aos graduandos Eduardo Camarotti, Luana e a Engenheira Química Natanna.

A todos os amigos que construir em todos esses anos Márcia Fernanda, Aninha, Léa, Rosimary, Monique, Ramon, Albino, Bruno, Tarsila, Chesque, Sibéria, Tiago, Deise e Santula.

Não poderia esquecer duas pessoas importantes Priscila e Flávio.

À banca pelas valiosas sugestões e trabalho dedicado a avaliação do presente estudo.

A todos aqueles que de alguma forma contribuíram para esta tese tornar-se realidade, o meu

MUITO OBRIGADA!!

“A imaginação é mais
importante que a ciência,
porque a ciência é limitada,
ao passo que a imaginação
abrange o mundo inteiro.”

(Albert Einstein)

RESUMO

A fotocatalise heterogênea é um Processo de Oxidação Avançada (POA) que envolve a ativação de um semiconductor pela radiação ultravioleta (UV). Para aumentar a eficiência do processo, impregnado o dióxido de titânio (TiO_2) com metal para assim, estender a banda de absorção para a região do visível ($\lambda = 400 - 700\text{nm}$) levando a otimização do processo. A fonte de energia para a ativação do catalisador, que neste caso, foi utilizado luz (LED) ($\lambda = 495-575\text{ nm}$, FLC 1 W) e uma lâmpada tubular verde (TUV 18 W) como fonte de radiação visível, é uma eficiente luz para fotocatalise. Os principais objetivos deste trabalho foram sintetizar e caracterizar fotocatalisadores à base de TiO_2 dopado com ferro (Fe^{3+}) com banda de absorção estendida para a região do visível e também, avaliar a potencialidade da atividade fotocatalítica do catalisador desenvolvido utilizando como poluente modelo o dietilftalato (DEF). Estudou-se a degradação fotocatalítica do DEF em fase aquosa, sob luz visível usando-se o TiO_2 (P25 Evonik) dopado com Fe^{3+} sabendo-se que o Fe^{3+} é proveniente do Cloreto Férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Foi realizado um planejamento experimental fatorial completo, nível 2 e 3 variáveis, $2^3 + 3$, totalizando 11 ensaios, realizados em triplicata, considerando os efeitos dos seguintes fatores: Temperatura, tempo e percentual molar. Utilizando para o preparo do catalisador o método de Via Úmida, na concentração de partida de (8, 10 e 12 %). Calcinou-se o material utilizando uma rampa $10^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ as temperaturas de calcinação foram (500° , 700° e 900°C), durante (3, 4 e 5 h). Os catalisadores dopados P25 Evonik, foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), área superficial BET, UV-VIS com Refletância Difusa, Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Catalisadores estudados (Fcat-A, Fcat-B, Fcat-C, Fcat-D, Fcat-E, Fcat-F, Fcat-G, Fcat-H, Fcat-I, Fcat-J, Fcat-L, Fcat-M, Fcat-N, Fcat-O e Fcat-P) no qual absorvem fortemente na região do visível, com band gap de (3,10, 3,11, 3,02, 2,98, 3,20 2,98, 3,20, 3,15, 2,00, 2,16, 2,01, 2,07, 2,03, 2,12 2,06, 2,10, 2,05 eV) os tamanhos dos cristalitos (31,00, 29,00, 31,00, 60,00, 61,00 46,00, 32,00, 68,00, 34,00, 68,00, 34,00, 64,00, 33,00, 32,00 nm). O modelo cinético abordado foi o de Langmuir – Hinshelwood (L-H) de primeira ordem geralmente utilizado na degradação de compostos orgânicos. Das concentrações estudadas para a degradação de DEF (0,45, 1,35 e 2,25 mM), a concentração de 0,45 mM apresentou melhor entre as demais, os seguintes catalisadores Fcat-G e Fcat-H com 0,53 e 0,60 % na temperatura de 500°C já para 900°C o Fcat-H e Fcat-I 0,55 %. Para 1,35 mM os mesmos obtiveram 0,61 e 0,80 % enquanto que o Fcat-I e o Fcat-J em torno de 0,77 e 0,70 % isso para valores Normalizados, respectivamente. O processo de degradação fotocatalítica do DEF em presença do TiO_2 - Fe^{3+} /UV usando luz LED de cor verde (1 W, 25°C , pH 8,250 rpm) no visível para os seguintes catalisadores que apresentaram os melhores rendimentos globais entre os catalisadores estudados Fcat-G, Fcat-I e Fcat-J, rendimentos de (49,4 45,0 e 39,0 %).

Palavras-chave: Fotocatalise na região de luz visível. P25 Evonik. Dietilftalato.

ABSTRACT

Heterogeneous photocatalysis is an Advanced Oxidation Process (POA) that involves the activation of a semiconductor by ultraviolet (UV) radiation. To increase process efficiency, impregnate titanium dioxide (TiO₂) with metal to thereby extend the absorption band to the visible region ($\lambda = 400 - 700\text{nm}$) leading to optimization of the process. The energy source for the activation of the catalyst, which in this case was used light (LED) ($\lambda = 495\text{-}575\text{ nm}$, FLC 1W) and a green tubular lamp (TUV 18W) as a visible radiation source, is an efficient light for photocatalysis. The main objectives of this work were to synthesize and characterize photocatalysts based on iron (Fe³⁺) doped with absorption band extended to the visible region and also to evaluate the potential of photocatalytic activity of the catalyst developed using as a pollutant model diethyl phthalate (DEF). The photocatalytic degradation of the DEF in the aqueous phase was studied under visible light using Ti³⁺ (P25 Evonik) doped with Fe³⁺ being derived from Ferric Chloride (FeCl₃.6H₂O). A complete factorial planning, level 2 and 3 variables, 2³+ 3, totaling 11 trials were carried out in triplicate, considering the effects of the following factors: Temperature, time and molar percentage. Using the wet Method, in the starting concentration of (8, 10 and 12 %) for the preparation of the catalyst. The material was calcined using a 10 ° C.min⁻¹ ramp the calcination temperatures were (500, 700 and 900° C) for (3, 4 and 5 h). Evonik P25 doped catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), BET surface area, UV-VIS with diffuse reflectance, infrared with Fourier Transform (FTIR) and Scanning Electron Microscopy (SEM). Fcat-A, Fcat-B, Fcat-C, Fcat-D, Fcat-E, Fcat-F, Fcat-G, Fcat-H, Fcat-I, Fcat-J, Fcat-L, Fcat-M, Fcat-N, Fcat-O and Fcat-P) in which they strongly absorb in the visible region, with band gap of (3,10, 3,11, 3,02, 2,98, 3,20, 3,20, 3,15, 2,00, 2,16, 2,01, 2,07, 2,03, 2,12, 2,06, 2,10, 2,05 eV) the sizes of crystallites (31 , 0.00, 29.00, 31.00, 60.00, 61.00 46.00, 32.00, 68.00, 34.00, 68.00, 34.00, 64.00, 33.00, 32.00 nm). The kinetic model was Langmuir - Hinshelwood (L - H) of the first order generally used in the degradation of organic compounds. From the concentrations studied for the degradation of (0.45, 1.35 and 2.25 mM) DEF, the 0.45 mM concentration showed the best among others, the following Fcat-G and Fcat-H catalysts with 0.53 and 0.60 % at 500° C and at 900° C Fcat-H and 0.55 % Fcat-I. For 1.35 mM they obtained 0.61 and 0.80 % whereas Fcat-I and Fcat-J around 0.77 and 0.70% did so for Normalized values, respectively. The photocatalytic degradation process of the DEF in the presence of TiO₂-Fe³⁺ / UV using green LED light (1 W, 25° C, pH 8, 250 rpm) was not visible for the following catalysts which showed the best overall yields between the catalysts studied Fcat-G, Fcat-I and Fcat-J, yields of (49.4 45.0 and 39.0 %).

Keywords: Photocatalysis in the region of visible light. Photocatalysts Evonik P25. Diethylphthalate.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 –	Representação das três estruturas cristalinas do TiO_2 : (a) anatase, (b) rutilo e (c) Broquita. Fonte: Batista, (2010).	28
Figura 2 –	Mecanismo de fotoativação de um semicondutor. Fonte: MACHADO <i>et al.</i> , (2012).	32
Figura 3 –	Mecanismo simplificado para a fotoativação de um semicondutor. Fonte: Anwar, Mulyadi <i>et al.</i> , (2015).	33
Figura 4 –	Estrutura química geral dos ftalatos. (Fonte: https://pt.wikipedia.org/wiki/Ftalato)	38
Figura 5 –	Estrutura molecular do Dietilftalato. (Fonte: http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich . Acesso: 17/03/2017).	40
Figura 6 –	Isotermas de adsorção. (Fonte: McCABE <i>et al.</i> , 1985).	45
Figura 7 –	Classificação das isotermas. Fonte: IUPAC, 1985.	48
Figura 8 –	Esquema diagramático do sistema experimental. (1. Agitador magnético; 2. Ponto de coleta; 3. Fonte de luz; 4. Fotorreator; 5. Janela ótica do fotorreator) b. Fotografia da fonte de radiação de luz visível.	58
Figura 9 –	Sistema experimental: (a) Esquema diagramático; (b) Fotografia (1. Fotorreator; 2. Lâmpada LED verde; 3. Agitador; 4. Tanque de reciclo; 5. Ponto de amostragem, 6. Dreno; 7. Bomba magnética, 8. Sistema de controle de temperatura).	59
Figura 10 –	Fotografias dos pós dos $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e P25 (Fcat-A). (Fonte Autor).	68
Figura 11 –	Fotografias dos pós do P25 e dos fotocatalisadores sintetizados via tratamento térmico do P25. (Fonte Autor).	68
Figura 12 –	Fotografias de $\text{TiO}_2\text{-A}$ e $\text{TiO}_2\text{-R}$ <i>in natura</i> .	69
Figura 13 –	A Fotografia dos pós dos fotocatalisadores sintetizados pelo método de via úmida: (a) $\text{WP}_{\text{Fe}^{3+}}$: 8 % e 10% (ponto central); (b) $\text{WP}_{\text{Fe}^{3+}}$: 12 % e 10% (ponto central). (Fonte Autor).	69
Figura 14 –	Difratogramas dos fotocatalisadores sintetizados via tratamento térmico do P25.	74
Figura 15 –	Difratogramas dos P25 (sem calcinar) e fotocatalisadores do tipo	79

$\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ sintetizados a diversas condições térmicas ($500^\circ\text{C}/3\text{h}$; $900^\circ\text{C}/5\text{h}$ e $700^\circ\text{C}/4\text{h}$) e teor molar de ferro na solução precursora (8 % e 10 %).

Figura 16 –	Datogramas dos P25 (sem calcinar) e fotocatalisadores do tipo $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ sintetizados a diversas condições térmicas ($500^\circ\text{C}/3\text{h}$; $900^\circ\text{C}/5\text{h}$ e $700^\circ\text{C}/4\text{h}$) e teor molar de ferro na solução precursora (12% e 10%).	80
Figura 17 –	FTIR espectro de P25 TiO_2 puros.	89
Figura 18 –	FTIR espectro dopados com íons de Fe^{3+} .	90
Figura 19A –	Fcat-A micrografias de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do P25.	92
Figura 19B –	Fcat-B micrografias de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do P25- 500°C -3h.	93
Figura 19C –	Fcat-E micrografias de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do P25 a 900°C -5h.	93
Figura 20A –	Fcat-G micrografias de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do P25 a 500°C -3h dopado com inicialmente com 8% de íons de ferro.	94
Figura 20B –	Fcat-H micrografias de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do P25 a 900°C -5h dopado com inicialmente com 8% de íons de ferro.	94
Figura 21A –	Fcat-I micrografias de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do P25 a 500°C -3h dopado com inicialmente com 12% de íons de ferro.	95
Figura 21B –	Fcat-J micrografias de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do P25 a 900°C -5h dopado com inicialmente com 12% de íons de ferro.	95
Figura 22 –	Isotermas de adsorção para o TiO_2 -P25 e TiO_2 tratado termicamente.	101
Figura 23 –	Isotermas de adsorção para o TiO_2 dopados com íons de Fe^{3+} .	102
Figura 24 –	Espectro UV-VIS com refletância difusa para o P25 e os fotocatalisadores sintetizados via tratamento térmico do P25.	104
Figura 25 –	Espectro UV-VIS com refletância difusa para o P25 e os fotocatalisadores do tipo $\text{Fe}^{3+}/\text{P25}$ ($\text{WP}_{\text{Fe}^{3+}} = 8\%$).	104

Figura 26 –	Espectro UV-VIS com refletância difusa para o P25 e os fotocatalisadores do tipo $\text{Fe}^{3+}/\text{P25}$ ($\text{WP}_{\text{Fe}^{3+}} = 12\%$).	105
Figura 27 –	Gráfico de Pareto referente ao Planejamento área superficial S_{BET} .	109
Figura 28 –	(A) Superfície de resposta para área superficial do S_{BET} Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) x Tempo (h), (B) - Superfície de resposta para área superficial do S_{BET} Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) x % Molar e (C)-Superfície de resposta para área superficial do S_{BET} Tempo (h) x Molar.	110
Figura 29 –	Gráfico de Pareto referente ao Planejamento Raio do poro R_p (nm).	112
Figura 30 –	D) Superfície de resposta para área superficial do R_p Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) x Tempo (h), (E) - Superfície de resposta para área superficial do R_p Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) x % Molar e (F) - Superfície de resposta para área superficial do R_p Tempo (h) x % Molar.	113
Figura 31 –	Gráfico de Pareto referente ao Planejamento V_p .	115
Figura 32 –	Superfície de resposta para volume do poro V_p Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) x Tempo (h) e Temperatura x % Molar.	116
Figura 33 –	Gráfico de Pareto referente ao Planejamento D_{DRX} .	118
Figura 34 –	Superfície de resposta para diâmetro da superfície de D_{DRX} Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e Tempo (h).	119
Figura 35 –	Gráfico de Pareto referente Teor mássico da anatase (W_A).	121
Figura 36 –	Superfície de resposta para Teor mássico da anatase (W_A) Temperatura ($^{\circ}\text{C}$), Tempo (h) e % Molar.	122
Figura 37 –	Gráfico de Pareto referente Teor mássico fase rutilo W_R .	124
Figura 38 –	Superfície de resposta para Teor mássico da fase rutilo (W_R) Temperatura ($^{\circ}\text{C}$), Tempo (h) e % Molar.	125
Figura 39 –	Gráfico de Pareto referente à energia de Band E_{BG} (eV).	127
Figura 40 –	(I) (J) (L) - Superfície de resposta para Energia de Band gap E_g (eV) Temperatura ($^{\circ}\text{C}$), Tempo (h) e % Molar.	128
Figura 41 –	Curva de analítica cromatográfica para a solução aquosa de DEF.	129
Figura 42 –	Espectro de absorção UV-Vis do DEF ($C_{\text{DEF}} = 0,45\text{ mM}$).	131
Figura 43 –	Diferença entre os pH final e pH inicial versus pH inicial para amostras de P25 padrão, P25 tratado termicamente e P25 dopados com íon Fe^{3+} ($C_{\text{Cat}}: 0,5\text{ g.cm}^{-3}$; $C_{\text{NaCl}}: 0,1\text{ M}$; 25°C).	133

Figura 44 –	Teor de adsorção (base mássica) versus pH para as amostras de P25 padrão, P25 tratado termicamente e P25 dopados com íon Fe^{3+} (C_{Cat} : $0,5 \text{ g.L}^{-2}$; 2 ; C_{DEF} : $2,25 \text{ mM}$; 25° C).	135
Figura 45 –	Evolução dinâmica da concentração normalizada do DEF durante o processo de fotólise direta a $495\text{-}595 \text{ nm}$ para C_{EDF} na faixa de $0,45\text{-}2,25 \text{ mM}$ ($\text{PN}_{\text{LampLed-Verde}}$: 1 W ; pH inicial: 8 ; 25° C ; 200 rpm).	138
Figura 46 –	Efeito da concentração de DEF sobre o processo para fotocatalisadores oriundos da calcinação a 500° C em ar (tempo de calcinação: 3 e 5 horas; Teor de ferro na solução percussor na concentração de partida de 8 e 12%).	139
Figura 47 –	Efeito da concentração de DEF sobre o processo para fotocatalisadores oriundos da calcinação a 900° C em ar (tempo de calcinação: 3 e 5 horas; Teor de ferro na solução precursora: 8 e 12%).	140
Figura 48 –	Gráfico de Pareto referente ao Planejamento Rendimento no escuro (η_{Es}).	145
Figura 49 –	Apresenta as superfícies de respostas das áreas superficiais Rendimento no escuro (η_{Es}) para a concentração $0,45 \text{ mM}$.	146
Figura 50 –	Gráfico de Pareto referente ao Planejamento Rendimento no escuro (η_{Es}).	149
Figura 51 –	Apresenta as superfícies de respostas das áreas superficiais Rendimento no escuro (η_{Es}) para a concentração $1,35 \text{ mM}$.	150
Figura 52 –	Gráfico de Pareto referente ao Planejamento Rendimento no escuro (η_{Es}) da concentração de $2,25 \text{ mM}$.	152
Figura 53 –	Apresenta as superfícies de respostas das áreas superficiais Rendimento no escuro (η_{Es}) para a concentração $2,25 \text{ mM}$.	153
Figura 54 –	Gráfico de Pareto referente ao Planejamento Rendimento no escuro (η_{Illum}) concentração $0,45 \text{ mM}$.	155
Figura 55 –	Apresenta as superfícies de respostas das áreas superficiais Rendimento Iluminado (η_{Illum}) para a concentração $0,45 \text{ mM}$.	156
Figura 56 –	Gráfico de Pareto referente ao Planejamento Rendimento no Iluminado (η_{Illum}) concentração $1,45 \text{ mM}$.	158
Figura 57 –	Apresenta as superfícies de respostas das áreas superficiais Rendimento Iluminado (η_{Illum}) para a concentração $1,35 \text{ mM}$.	159
Figura 58 –	Gráfico de Pareto referente ao Planejamento Rendimento no Iluminado (η_{Illum}) concentração $2,25 \text{ mM}$.	162

Figura 59 –	Apresenta as superfície de respostas das áreas superficiais Rendimento Iluminado (η_{lum}) para a concentração 2,25 mM.	163
Figura 60 –	Gráfico de Pareto referente ao Planejamento Rendimento no Iluminado (η_{lum}) concentração 0,45 mM.	165
Figura 61 –	Apresenta as superfície de respostas das áreas superficiais Rendimento global (η_G) para a concentração 0,45 mM.	166
Figura 62 –	Gráfico de Pareto referente ao Planejamento Rendimento global (η_G) concentração 1,35 mM.	168
Figura 63 –	Apresenta as superfície de respostas das áreas superficiais Rendimento global (η_G) para a concentração 1,35 mM.	169
Figura 64 –	Gráfico de Pareto referente ao Planejamento Rendimento global (η_G) concentração 2,25 mM.	172
Figura 65 –	Apresenta as superfície de respostas das áreas superficiais Rendimento global (η_G) para a concentração 2,25 mM.	173
Figura 66 –	Macrografia de sementes de alface após serem submetidas aos Ttox: (a) Teste de controle positivo (CP); (b) Teste de controle negativo (CN).	174
Figura 67 –	Macrografia de sementes de repolho após serem submetidas aos Ttox: (a) Teste de controle positivo (CP); (b) Teste de controle negativo (CN).	175
Figura 68 –	(a) e (b) - Efeito da acidez da água destilada e do DEF sobre os parâmetros do metodo de germinação do Alface e Repolho.	178
Figura 69 –	Curva dose-resposta para DEF em meio aquoso (pH 8; Organismo-teste Sementes de Repolho).	179

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Potenciais de oxidação para algumas espécies químicas.	29
Tabela 2 –	Principais técnicas de um planejamento experimental Fonte: BARROS NETO <i>et al.</i> (2010).	37
Tabela 3 –	Reagentes utilizados.	49
Tabela 4 –	Massas de percussor e P25 usados na preparação de 20 g de fotocatalisador.	50
Tabela 5 –	Tipos de catalisadores utilizados.	52
Tabela 6 –	Valores da técnica de Absorção Atômica para $wFe_{Fe^{3+}}$ (% massa)	53
Tabela 7 –	Dados geométricos do equipamento e características da lâmpada.	58
Tabela 8 –	Dados geométricos dos fotorreator, tanque de reciclo e lâmpada.	60
Tabela 9 –	Condições de preparação e respectivas denominações dos fotocatalisadores.	66
Tabela 10 –	Composição em íon Fe^{3+} e rendimento de impregnação.	71
Tabela 11 –	Parâmetros de estrutura dos fotocatalisadores.	82
Tabela 12 –	Propriedades texturais dos fotocatalisadores.	98
Tabela 13 –	Energia de <i>Band-Gap</i> (Eg).	106
Tabela 14 –	Teste da análise de variância do modelo previsto para os valores das propriedades texturais da Área superficial (S_{BET}), ao nível de confiança de 95 % ($p < 0,05$).	107
Tabela 15 –	Efeito do planejamento experimental completo aplicado para Área superficial (S_{BET}).	108
Tabela 16 –	Teste da análise de variância do modelo previsto para os valores das propriedades texturais do Raio da partícula (R_p), ao nível de confiança de 95 % ($p < 0,05$).	111
Tabela 17 –	O efeito do planejamento experimental completo aplicado para o Raio da partícula (R_p).	112
Tabela 18 –	Teste da análise de variância do modelo previsto para os valores das propriedades texturais do Volume do poro (V_p), ao nível de confiança de 95 % ($p < 0,05$).	114
Tabela 19 –	Efeito do planejamento experimental completo aplicado para o V_p .	115

Tabela 20 –	Teste da análise de variância do modelo previsto para os valores das propriedades texturais do D_{DRX} , ao nível de confiança de 95 % ($p < 0,05$).	117
Tabela 21 –	Efeito do planeamento experimental completo aplicado para o D_{DRX} .	117
Tabela 22 –	Teste da análise de variância do modelo previsto aplicado para Teores mássicos da fase anatase (W_A).	120
Tabela 23 –	Efeito do planeamento experimental completo aplicado para o Teor mássico da fase anatase (W_A).	120
Tabela 24 –	Teste da análise de variância do modelo previsto para os valores do Teor mássico da fase rutilo (W_R).	123
Tabela 25 –	Efeito do planeamento experimental completo aplicado para a fase rutilo (W_R).	123
Tabela 26 –	Teste da análise de variância do modelo previsto aplicado para a Energia de Band gap E_g (eV).	126
Tabela 27 –	Efeito do planeamento experimental completo 2^3 aplicado para a Energia de band gap E_g (eV).	126
Tabela 28 –	pH de carga zero para os P25 e fotocatalisadores do tipo Fe^{3+}/TiO_2 ($C_{fotocat}$: $0,5 \text{ g.cm}^{-3}$; C_{NaCl} : $0,1M$; 25° C).	133
Tabela 29 –	Rendimentos global (η_G) e das etapas escura (η_{Es}) e iluminada (η_{Illum}) do processo de degradação fotocatalítica do DEF em presença dos $Fe-TiO_2$ sintetizados ativados por luz LED de cor verde ($1W$, 25° C , pH 8, 250 rpm).	142
Tabela 30 –	Teste da análise de variância do modelo previsto para os valores das propriedades do Rendimento no escuro (η_{Es}), ao nível de confiança de 95 % ($p < 0,05$).	144
Tabela 31 –	Efeito do planeamento experimental completo aplicado para Rendimento no escuro (η_{Es}).	145
Tabela 32 –	Teste da análise de variância do modelo previsto para os valores das propriedades do Rendimento no escuro (η_{Es}) concentração de $1,35 \text{ mM}$, ao nível de confiança de 95 % ($p < 0,05$).	147
Tabela 33 –	Efeito do planeamento experimental completo aplicado para Rendimento no escuro (η_{Es}).	148
Tabela 34 –	Teste da análise de variância do modelo previsto para os valores das propriedades do Rendimento no escuro (η_{Es}) concentração de $2,25 \text{ mM}$, ao nível de confiança de 95 % ($p < 0,05$).	151

Tabela 35 –	Efeito do planejamento experimental completo aplicado para Rendimento no escuro para a concentração de 2,25 mM (η_{Es}).	152
Tabela 36 –	Teste da análise de variância do modelo previsto para os valores das propriedades do Rendimento no Iluminado (η_{Illum}) concentração de 0,45 mM, ao nível de confiança de 95 % ($p < 0,05$).	154
Tabela 37 –	Efeito do planejamento experimental completo aplicado para Rendimento no escuro (η_{Illum}) da concentração de 0,45 mM.	155
Tabela 38 –	Teste da análise de variância do modelo previsto para os valores das propriedades do Rendimento no Iluminado (η_{Illum}) concentração de 1,35 mM, ao nível de confiança de 95 % ($p < 0,05$).	157
Tabela 39 –	Efeito do planejamento experimental completo aplicado para Rendimento no Iluminado (η_{Illum}) concentração.	158
Tabela 40 –	Teste da análise de variância do modelo previsto para os valores das propriedades do Rendimento no Iluminado (η_{Illum}) concentração de 2,25 mM, ao nível de confiança de 95 % ($p < 0,05$).	160
Tabela 41 –	Efeito do planejamento experimental completo aplicado para Rendimento no Iluminado (η_{Illum}) concentração de 2,25 mM.	161
Tabela 42 –	Teste da análise de variância do modelo previsto para os valores das propriedades do Rendimento global (η_G) concentração de 0,45 mM, ao nível de confiança de 95 % ($p < 0,05$).	164
Tabela 43 –	Efeito do planejamento experimental completo aplicado para Rendimento no global (η_G) concentração de 0,45 mM.	165
Tabela 44 –	Teste da análise de variância do modelo previsto para os valores das propriedades do Rendimento global (η_G) concentração de 1,35 mM, ao nível de confiança de 95 % ($p < 0,05$).	167
Tabela 45 –	Efeito do planejamento experimental completo aplicado para Rendimento no global (η_G) concentração de 1,35 mM.	168
Tabela 46 –	Teste da análise de variância do modelo previsto para os valores das propriedades do Rendimento global (η_G) concentração de 2,25 mM, ao nível de confiança de 95 % ($p < 0,05$).	170
Tabela 47 –	Efeito do planejamento experimental completo aplicado para Rendimento no global (η_G) concentração de 2,25 mM.	171
Tabela 48 –	Dados brutos: Efeito da acidez na água destilada sobre os parâmetros de fitotoxicidade.	176
Tabela 49 –	Dados brutos: Efeito da acidez para as águas modelos formulado sobre os parâmetros de fitotoxicidade.	177
Tabela 50 –	Evolução dinâmica do percentual de inibição ao longo do processo de	180

degradação fotocatalítica do DEF em um fotoreator anular (C_{DEF} : 0,45 mM, 25° C, pH: 8, C_{Cat} : 0,5 g.L⁻¹; potência nominal da lâmpada: 18 W; para o P25 e fotocatalisadores do tipo Fe³⁺/TiO₂. Usou semente de repolho.

Tabela 51 – Evolução dinâmica do percentual de germinação ao longo do processo de degradação fotocatalítica do DEF em um fotoreator anular (C_{DEF} : 0,45 mM, 25° C, pH: 8, C_{Cat} : 0,5 g.L⁻¹; potência nominal da lâmpada: 18 W; para o P25 e fotocatalisadores do tipo Fe³⁺/TiO₂. Usou semente de repolho. 181

Tabela 52 – Evolução dinâmica do percentual de crescimento da raiz ao longo do processo de degradação fotocatalítica do DEF em um fotoreator anular (C_{DEF} : 0,45 mM, 25° C, pH: 8, C_{Cat} : 0,5 g.L⁻¹; potência nominal da lâmpada: 18 W; para o P25 e fotocatalisadores do tipo Fe³⁺/TiO₂. Usou semente de repolho. 181

Tabela 53 – Evolução dinâmica do percentual de inibição de germinação ao longo do processo de degradação fotocatalítica do DEF em um fotoreator anular (C_{DEF} : 0,45 mM, 25° C, pH: 8, C_{Cat} : 0,5 g.L⁻¹; potência nominal da lâmpada: 18 W; para o P25 e fotocatalisadores do tipo Fe³⁺/TiO₂. Usou semente de repolho. 182

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Anatase
AA	Absorção atômica
ACGIH	Conferência governamental americana de higienistas industriais
B	Broquita
BV	Banda de valência
CL ₅₀	Concentração letal mediana
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
CONAMA	Conselho nacional do meio ambiente
DEF	Dietilftalato
DRX	Difração de raio-X
E _g	Energia de <i>band-gap</i>
Fcat	Fotocatalisador
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
LED	Diodo emissor de luz
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
P25	Dióxido de titânio Evonik-Degussa
pH _{PCZ}	pH de ponto de carga zero
POA	Processo Oxidativo Avançado
PVC	Policloreto de vinila
R	Rutilo
R _F	Taxa de degradação via fotólise direta
R _G	Taxa global de degradação via fotólise direta
R _p	Tamanho dos poros
R _p	Tamanho dos poros
R _{Rad}	Oxidação via ataque direto de radicais livres
S _{Bet}	Área superficial (m ² /g)
Trat T	Tratamento térmico
USEPA	Agência de proteção ambiental dos EUA e União Europeia
UV-vis	Espectroscopia Ultravioleta
V _p	Volume do poro
VU	Via úmida

P_{Tox}	Parâmetros de toxicidade
%G	Germinação de sementes
%I	Inibição de sementes
%IG	Índice de germinação de sementes
%C	Crescimento de sementes

LISTA DE SÍMBOLOS

C_{eq}	Concentração de equilíbrio do adsorvato (mg.L^{-1})
K_L	Constante de equilíbrio de adsorção (L.mg^{-1})
q_{eq}	Quantidade adsorvida em equilíbrio (mg.g^{-1})
q_m	Quantidade máxima adsorvida por unidade de massa (mg.g^{-1})
∂	Desvio padrão (%)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	23
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	26
2.1	POLUIÇÃO DAS ÁGUAS.....	26
2.2	DIOXIDO DE TITÂNIO.....	27
2.3	FOTOCALISE HETEROGÊNEA.....	29
2.3.1	Fotocatalise na região de luz visível.....	32
2.4	MÉTODO DE PREPARAÇÃO DO CATALISADOR.....	34
2.5	ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO pH.....	34
2.5.1	pH ótimo.....	35
2.6	MÉTODOS ANALÍTICOS.....	35
2.6.1	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).....	35
2.7	ANÁLISES ESTATÍSTICA.....	36
2.7.1	Planejamento Experimental.....	36
2.7.2	Planejamento Fatorial Completo.....	37
2.8	ASPECTOS GERAIS DOS FTALATOS.....	37
2.8.1	Dietilftalato.....	39
2.9	FITOTOXICIDADE.....	41
2.10	CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DO DIETILFTALATO.....	42
2.10.1	Adsorção.....	43
2.10.2	Equilíbrio de Adsorção.....	44
2.10.3	Modelo de Langmuir.....	45
2.10.4	Modelo de Freundlich.....	46
2.11	CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES.....	47
3	METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	49
3.1	MATERIAIS.....	49
3.2	PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES.....	50
3.2.1	Tratamento Térmico do P25.....	50
3.2.2	Projeto dos Fotocatalisadores a base de P25 dopado com íons Fe³⁺.....	50
3.2.3	Método da Impregnação por Via Úmida.....	51
3.3	CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES.....	51
3.3.1	Composição Química.....	52
3.3.2	Difração de Raios X.....	53
3.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	55
3.3.4	Propriedades Texturais.....	55
3.3.5	Espectroscopia UV-VIS com <i>reflectância</i> difusa.....	56
3.4	TESTE DE ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA.....	56
3.4.1	Sistemas Experimentais.....	58
3.4.1.1	Reator batelada.....	58

3.4.1.2	<i>Fotorreator anular</i>	59
3.4.2	Solução aquosa de Dietilftalato (Água-modelo)	60
3.4.3	pH de ponto de carga zero (pH_{ZCP})	61
3.4.4	pH-ótimo	61
3.5	EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO.....	62
3.6	CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS.....	62
3.6.1	Degradação do DEF via Fotocatálise	63
3.6.2	Toxicidade das Águas-modelo	63
3.7	PROCESSO DE DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO DEF.....	65
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES.....	66
4.1.1	Caracterização e Atividade Fotocatalítica dos Fotocatalisadores	67
4.1.2	Aspecto Macroscópico dos Fotocatalisadores	67
4.1.3	Composição Química (em íon Fe³⁺)	71
4.2	DIFRAÇÃO DE RAIO-X.....	72
4.2.1	Fotocatalisadores oriundo do tratamento térmico do P25	72
4.2.2	Fotocatalisadores do Tipo Fe³⁺/TiO₂	76
4.3	PROPRIEDADES DE ESTRUTURA	81
4.4	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURRIER.....	88
4.5	MORFOLOGIA DAS NANOPARTÍCULAS.....	92
4.5.1	Técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	92
4.6	PROPRIEDADES TEXTURAIS.....	96
4.7	ESPECTROSCOPIA UV-VISÍVEL COM REFLECTÂNCIA DIFUSA E AS ENERGIAS DE BAND-GAP (E _g).....	103
4.8	PLANEJAMENTO DE VARIÁVEIS TEXTURAIS.....	107
4.9	DEGRADAÇÃO DO DIETILFTALATO.....	129
4.9.1	Dietilftalato	129
4.9.1.1	<i>Curva analítica</i>	129
4.9.1.2	<i>Caracterização ótica do Dietilftalato</i>	129
4.10	PONTO DE CARGA ZERO (PCZ).....	132
4.11	pH ÓTIMO.....	135
4.12	CINÉTICA DO DIETILFTALATO (DEF).....	138
4.12.1	Estudo da Fotólise	138
4.12.2	Reator Batelada	139
4.13	CÁLCULO DE RENDIMENTO.....	142
4.13.1	Planejamento DEF (TiO₂/Fe³⁺/UV (LED))	143
4.14	TESTES PRELIMINARES.....	174
4.14.1	Sensibilidade das Sementes	174
4.14.1.2	<i>Estudo do efeito do pH sobre a germinação das sementes em água destilada</i>	175

4.14.1.3	<i>Estudo do efeito da Fitotoxicidade da Água destilada contendo DEF em diferentes pH.....</i>	177
4.14.1.4	<i>Estudo do efeito da Concentração do DEF nas Águas Modelos. Cinética do processo do DEF e teste de toxicidade (Reator anular).....</i>	179
4.14.1.5		180
5	CONCLUSÃO.....	183
	REFERÊNCIAS.....	185

1 INTRODUÇÃO

A intensificação do desenvolvimento urbano traz consigo uma enorme preocupação com os recursos hídricos, já que recebem grandes quantidades de poluentes, comprometendo assim a qualidade deste recurso. Alguns compostos orgânicos denominados interferentes endócrinos estão sendo encontrados em águas superficiais e vêm chamando a atenção da comunidade científica. Entre muitos poluentes lançados em rios, lagos, etc, encontram-se alguns compostos conhecidos como plastificantes que são compostos orgânicos adicionados aos materiais poliméricos, com intuito de facilitar a produção e aumentar a flexibilidade e a resistência do produto final. Dentre as famílias dos plastificantes, os ésteres de ácido ftálico, comumente denominados de ftalatos, são os mais utilizados (VIECELLI *et al.*, 2011).

Os plastificantes, ésteres de ácido ftálico, denominados comumente de ftalatos, são os mais utilizados (SOUZA *et al.*, 2012). Os ftalatos não estão quimicamente ligados aos materiais plásticos, e por isso são facilmente lixiviados para o ambiente com o tempo e uso (BAUERN E HERMANN, 1997 *apud* UREN-WEBSTER *et al.*, 2010).

Uma atenção especial vem sendo destinadas a estes compostos, nos últimos anos, devido ao seu potencial de interferir negativamente no sistema hormonal de animais e de seres humanos, pertencentes aos disruptores endócrinos, substâncias exógenas que alteram as funções do sistema endócrino e causam efeitos adversos a saúde, no crescimento e na reprodução do organismo, sendo sua descendência ou de (sub) populações mesmo em concentrações reduzidas estão na ordem de μg e ng por litro (BILA & DEZOTTI, 2007).

Visando à obtenção de métodos alternativos de baixo custo e mais eficientes no tratamento de águas e despejos, tornou-se necessário o estudo de novas alternativas de tratamento para esses tipos de efluentes. Com o grande desenvolvimento de processos limpos, que priorizam o componente ambiental, e resultam numa geração mínima de resíduos. O que, vêm despertando enorme interesse das comunidades científicas em busca de melhores tratamentos para minimizar os impactos causados por esses tipos de poluentes que além de serem perigosos são de difícil degradação.

Para se obter uma degradação eficaz da poluição das águas que é um problema essencial no processo de tratamento da mesma, os mecanismos de remoção de poluição tem-se destacado os Processos Oxidativos Avançados (POAs), os quais apresentam como principal vantagem a capacidade de degradar os compostos orgânicos, levando à redução ou mesmo à

total mineralização da carga orgânica tóxica presentes em efluentes aquosos, diminuindo assim a emissão de poluentes no meio ambiente ou mesmo permitindo a recuperação da água para ser reutilizada (ZAIDAN, 2015).

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) envolvem a geração da radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), tais como: $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, TiO_2/UV , $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ e Fe^{3+}/UV . Alguns autores relatam que a reação do DEF com $\bullet\text{OH}$ é dominante para a remoção do DEP, indicando que os POA são processos eficazes para remover DEP da água (JUNG *et al.*, 2010).

A fotocatalise heterogênea que surgiu pela no início dos anos 70. Seu uso tem aumentado e apresentado excelentes resultados, mostrando ser uma tecnologia promissora para descontaminação de efluentes contaminados com poluentes orgânicos e inorgânicos. A fotocatalise é definida como a aceleração de uma fotorreação pela presença de um catalisador e também foi descrita como sendo uma oxidação da água em suspensão de TiO_2 irradiado em uma célula fotoeletroquímica, gerando assim, hidrogênio e oxigênio. Neste caso a ativação do catalisador é feita por ativação fotônica. Este processo ocorrendo em três etapas, i.e.: a) absorção do fóton para formar os pares elétron-lacuna; b) separação de cargas que migram para os sítios ativos na superfície do fotocatalisador; c) reação com os contaminantes adsorvidos no fotocatalisador (SHIFU *et al.*, 2006).

O dióxido de titânio (TiO_2) destaca-se por ser um dos catalisadores mais utilizados na fotocatalise heterogênea por apresentar as seguintes características: não é tóxico, o custo é reduzido, é insolúvel em água, apresenta foto-estabilidade e estabilidade química numa ampla faixa de pH. Além disso, é possível a sua ativação através da luz solar, o que reduz os custos do processo. Pode ainda ser utilizado no seu estado natural, ou ainda sintetizado com outros óxidos para aumentar a sua atividade catalítica (AVISAR *et al.*, 2013).

Nos últimos anos, vem surgindo um grande interesse em uma alternativa mais eficiente de fonte de luz para a fotocatalise através do processo, com utilização de LED que são: fontes de luzes diretas, em que a potência máxima emitida é perpendicular à superfície de saída (enquanto nas outras fontes existe uma dispersão radial), estas são compactas, confiáveis, dispositivos de baixo custo e de longa duração (com uma expectativa de vida entre 50.000 - 100.000 horas), que pode ser rapidamente ligado e desligado (FREITAS, 2010).

A limitação do emprego da fotocatalise heterogênea está relacionada à reduzida fotoativação do TiO_2 pela radiação ultravioleta, que representa apenas 3 – 5% do espectro

solar. Para melhorar o processo, além do TiO_2 também tem sido usado diferentes óxidos semicondutores, tais como: CdS , ZnO , ZnS e Fe_2O_3 . A dopagem de semicondutores como o TiO_2 favorece a fotoativação dos mesmos pela luz visível. Isto pode ser explicado pelo surgimento de novos níveis de energia produzidos entre o band gap do material. Estes níveis de energia são gerados pela dispersão das partículas do metal na matriz do TiO_2 (ZALESKA, 2008).

Este trabalho tem como objetivo geral sintetizar e caracterizar fotocatalisadores a base de TiO_2 dopado com um metal que apresentem banda de absorção estendida à região de luz visível ($\lambda = 400 - 700 \text{ nm}$), visando a degradação do dietilftalato via fotocatalise heterogênea usando luz verde e a obtenção da eficiência no processo e assim implantar uma nova linha de pesquisa com aplicações ambientais dos processos fotoativados que é área de pesquisa de extrema importância no momento para a sociedade.

Este trabalho teve como objetivo de sintetizar fotocatalisadores a base de TiO_2 partindo do TiO_2 P25 (Evonik); caracterizar o TiO_2 P25 e aqueles sintetizados através das técnicas de IV (Infravermelho com Transformada de Fourier), DRX (Difração de Raios X), MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura), BET (Área Superficial) AA (Absorção Atômica) e espectroscopia UV-VIS/DRA. Obter os coeficientes de extinção do TiO_2 P25 e fotocatalisadores sintetizados. Estudar a cinética de adsorção do dietilftalato na superfície do TiO_2 P25 e daqueles fotocatalizadores sintetizados; medir a intensidade de radiação na entrada ótica do fotorreator para a lâmpada específica para na região de radiação UV-A e luz visível; verificar a atividade fotocatalítica do TiO_2 P25 e daqueles sintetizados através dos estudos da cinética simplificada do processo e obtenção do rendimento quântico da reação; aplicar a cinética da reação segundo uma abordagem simplificada; identificar e quantificar o dietilftalato, através da Cromatografia Líquida de alta Eficiência (CLE) presentes em efluentes aquosos provenientes das indústrias ou áreas afins.

Neste trabalho avaliou-se o potencial fitotóxico antes e após o processo de degradação do DEF utilizando as sementes de repolho e alface, como material estruturante.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEORICA

Neste capítulo será apresentado uma sondagem bibliográfica no qual serão abordados os aspectos relacionados com o desenvolvimento de catalisadores à base de TiO_2 comercial para a síntese de TiO_2 dopados e a sua aplicação direta no Processos Oxidativo Avançado (POA), através da fotocatalise heterogênea. Também serão abordados alguns aspectos gerais sobre o poluente estudado.

2.1 POLUIÇÃO DAS ÁGUAS

A poluição da água vem sendo um dos principais perigos e desafios para a humanidade. A exploração dos recursos naturais se torna ainda mais intensa após a Revolução Industrial em meados de 1800, época essa marcada pelo desenvolvimento humano e a degradação do meio ambiente. Apesar de toda esta tecnologia influenciar tantas vezes positivamente na economia mundial e promover a geração de empregos e renda para a população, também representa uma fonte geradora de poluição, afetando a qualidade de vida das pessoas e a preservação do meio ambiente (AWOMESO *et al.*, 2010).

Segundo a União Européia, a produção de substâncias químicas vem aumentando de 1 milhão de toneladas desde os meados de 1930 para 400 milhões de toneladas no início do século XXI. O REACH (*Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemical substances*) é uma regulamentação da União Européia instituída em 2007, tem como objetivo promover a proteção da saúde humana e do ambiente, e também de incentivar o aumento da inovação e competitividade das indústrias européias. Dentre mais de 100,000 substâncias que são conhecidas na Europa, entre 30 e 70 mil têm utilização diária (REACH, 2017).

Desta maneira, é necessário conhecer os atributos ambientais dos espaços e os danos causados pela ação do homem ao explorar estes locais para a partir disso, estabelecer as estratégias mais eficazes para a proteção ambiental das áreas exploradas.

Essas atividades modernas trazem riscos ambientais para a área como a poluição marinha, que pode ser definida como a introdução direta ou indireta, pelo homem, de substâncias ou energia no ecossistema de modo a resultar em efeito deletério aos recursos vivos, prejuízo à saúde humana e redução em sua qualidade da água e das atividades relacionadas, tais como, pesca, recreação, entre outras (BÍCEGO, 2008).

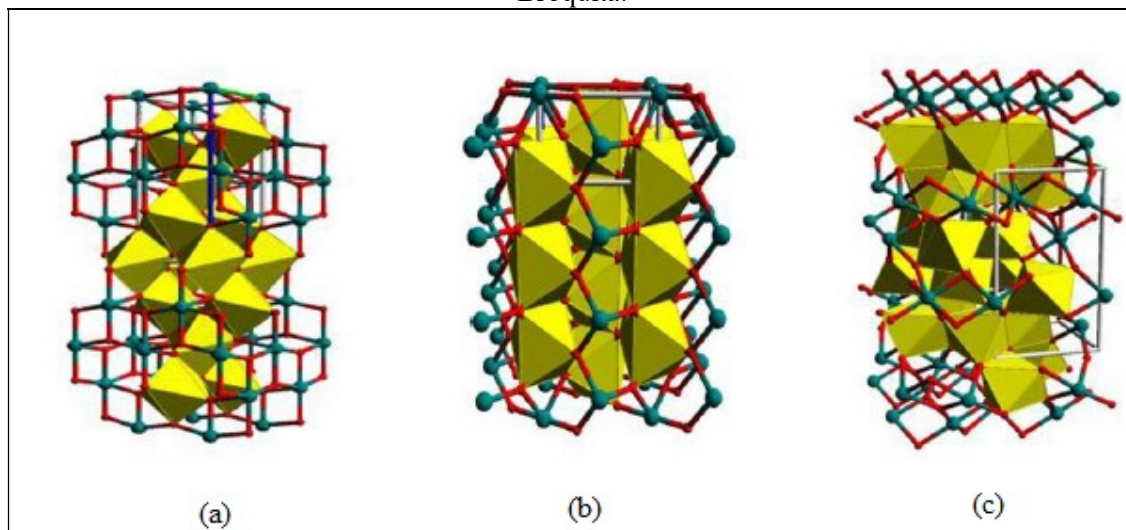
2.2 DIOXIDO DE TITÂNIO

Um fotocatalisador é um semicondutor que necessita de uma alta fotoatividade para que se transfiram rapidamente elétrons na superfície do catalisador para que ocorra a reação de substâncias. O TiO_2 é um composto químico útil para o tratamento de água não potável. Geralmente utilizado como um filtro é um semicondutor mais investigado devido a sua alta eficiência fotocatalítica. As suas finas partículas têm uma vasta aplicação, tais como: fotocatalisadores, células, filtros ópticos, revestimentos anti-reflexo, guias de onda planares e sensores de gás (DANESHVAR *et al.*, 2004; AKYOL *et al.*, 2004).

As fases anatase e rutilo de TiO_2 apresentam alto valores de energia de *band gap* (E_g), 3,21 eV e 3,00 eV, respectivamente. Consequentemente, a fotoatividade do TiO_2 é observada apenas por radiação UV-A (faixa de λ : 320-400 nm) que representa 5% do espectro da luz natural. Além disto, a rápida recombinação do par elétron-lacuna, fotogerados no sistema, diminui a eficiência do TiO_2 quando o processo é desenvolvido sob luz natural. As estratégias utilizadas para aumentar o aproveitamento da luz visível pelo TiO_2 , são: a) Mistura de óxidos semicondutores, como por exemplo, WO_3/TiO_2 , formando compósitos; b) Inserção de dopantes no TiO_2 , como por exemplo: os metais de transição (Fe, Co, Ni, Cr, V) e metais (Pt, Ag, Au) (CHOI, KANG, 2007; KHAIRY, ZAKARIA, 2014).

O dióxido de titânio pode ser encontrado em três formas cristalinas – anatase (tetragonal), rutilo (tetragonal) e broquita (ortorrômbica) – conforme apresentado na Figura 1. O TiO_2 pode ser sintetizado, sendo, no entanto, possível ser produzidas as fases anatase e rutilo. As fases anatase e broquita são metaestáveis, transformam-se exotermicamente e irreversivelmente em rutilo (fase estável). Em particular, a transformação de fase anatase-rutilo não ocorre numa temperatura de transição definida. Isto é decorrente do fato de não existir um equilíbrio de fase envolvido. Dessa forma a transformação de fase anatase-rutilo ocorre sobre uma extensa faixa de temperatura compreendida entre 350 – 1175° C, coloração branca com densidade de 4,23 g/cm³. Em geral a transformação de fase anatase-rutilo é influenciada pelo método de preparação da amostra, presença de impurezas ou aditivos, Ph, temperatura e pela atmosfera presente durante a transformação (LIAO *et al.*, 2012; SALEIRO, 2010).

Figura 1- Representação das três estruturas cristalinas do TiO_2 : (a) anatase, (b) rutilo e (c) Broquita.



Fonte: Batista, (2010).

O TiO_2 (P25), produzido pela Evonik (Alemanha), tornou-se o fotocatalisador padrão nos estudos da fotocatalise heterogênea para aplicação ambiental, devido à sua elevada taxa observada na degradação de vários poluentes orgânicos. Esse P25 possui algumas características relevantes, como: uma composição que varia cerca de 80% anatase e 20% rutilo, 70% anatase e 30% rutilo, possui um tamanho de partícula em torno de 26 nm, área superficial de aproximadamente $56\text{m}^2/\text{g}$ e um volume de poro de $0,25\text{ cm}^3/\text{g}$ (RAJ, VISWANATHAN, 2009; OHTANI *et al.*, 2010).

O TiO_2 é uma nanopartícula relativamente resistente à dissolução que tem potencial para induzir toxicidade sob condições de exposição a UV. A luz UV pode excitar elétrons (e^-) na banda de condução do TiO_2 , deixando um buraco (h^+) na banda de valência. A carga gerada pode, então, interagir com a H_2O ou com O_2 molecular para gerar radicais livres: radical hidroxila ($\text{HO}^\bullet$) e superóxido ($\text{O}_2^\bullet$). A toxicidade intrínseca da alta energia e o comprimento de onda UV necessário para conduzir esta geração de pares e^-/h^+ , constitui um obstáculo ao potencial de estudo de efeitos da fotoativação do TiO_2 .

2.3 FOTOCALISE HETEROGÊNEA

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) são tecnologia química usadas, principalmente, no tratamento de águas. Estes processos baseia-se na oxidação/redução de um composto químico (poluente) via ação de radicais livres gerados em sito via fotólise direta de um agente químico, como o ozônio ou o peróxido de hidrogênio, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e etc, (DANESHVAR *et al.*, 2004), é pela absorção de radiação por um semicondutor, processo de fotocatalise heterogênea (TiO_2 , ZnO , CdS , WO_3 , TiO_2 , etc) (AKYOL *et al.*, 2004; BEHNAJADY *et al.*, 2006) e etc. Nesses são gerados radicais livres, em especial o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), que apresenta potencial oxiredutor (2,8 eV) apenas inferior ao flúor (3,0 eV), como pode ser verificado na Tabela 1.

Tabela 1- Potenciais de oxidação para algumas espécies químicas.

Espécies Oxidativas	Potencial Redox (V)
Flúor (F_2)	3,00
Radical Hidroxila ($\cdot\text{OH}$)	2,80
Ozônio (O_3)	2,07
Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2)	1,78
Permanganato de Potássio (KMnO_4)	1,69
Ácido Hipocloroso (HClO)	1,58
Dióxido de Cloro (ClO_2)	1,56
Cloro (Cl_2)	1,36
Oxigênio (O_2)	1,23

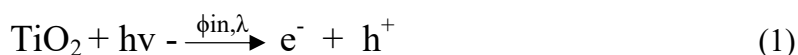
Fonte: Jardim & Nogueira, (1998).

A tecnologia fotocatalítica vem demonstrando cada vez mais proeminente superioridade para a decomposição de compostos e poluentes provenientes de muitas indústrias. Entre os vários fotocatalisadores semicondutores, o TiO_2 foi comprovadamente o mais importante devido a uma série de méritos boa atividade fotocatalítica, boas propriedades químicas e estabilidade a longo prazo, não toxicidade e baixo custo. Assim, tem sido amplamente aplicada em meio ambiente, ótica e eletrônica.

Dentre as aplicações já citadas, a literatura dispõe de vários trabalhos envolvendo o dióxido de titânio como material com propriedades fotocatalítica, como segundo Bahnemann *et al.* (1984) na qual citou dois pesquisadores que utilizaram o TiO_2 como catalisadores, sendo o Frank, em 1977 mostrando que as reações químicas ocorrem devido aos elétrons e lacunas

geradas pela irradiação UV e Carey, 1976, na qual degradou Bifenil policlorado. Além disso, o método de fotodegradação foi introduzido pela primeira vez em 1972, através da decomposição de água em hidrogênio e oxigênio por eletrodos de titânio. O processo fotocatalítico é considerado como um processo eficiente para compostos orgânicos tóxicos de degradação e desinfetantes de bactérias pelo radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) é um forte agente oxidante.

As reações fotocatalíticas ocorrem quando um semicondutor – fotocatalisador - absorve radiação no comprimento de onda apropriado, que no caso particular do TiO_2 puro é de 385 nm. Quando a energia incidente de fótons, G_λ , é igual ou maior do que a energia da band gap do fotocatalisador, os fótons absorvidos induzem à geração de elétrons, e^- , e lacunas, h^+ , de acordo com a seguinte reação apresentada na equação 1.



O termo $\phi_{\text{in},\lambda}$ da Equação é conhecido como rendimento quântico da reação de inicialização (ou rendimento quântico primário) de uma dada reação fotocatalítica. O seu significado físico está intrinsecamente ligado com o rendimento do processo (CASSANO *et al.*, 1995).

O processo fotocatalítico se inicia com a ativação do semicondutor. Os semicondutores são sólidos cristalinos que se caracterizam por possuírem duas regiões energéticas: a região mais baixa (estado ligantes), Banda de Valência (BV) preenchida e a região de energia mais alta (estado ligantes), Banda de Condução (BC) não preenchida e estada desocupados (virtuais) de energia mais elevada, onde elétrons os elétrons promovidos podem gerar campos deslocalizados sobre a estrutura cristalina do material, gerando uma condutividade elétrica similar à dos metais. Entre estas duas regiões existem a zona proibida chamada de *band gap* (E_g) (ATKINS *et al.*, 2002; Oliveira e Silveira, 2011).

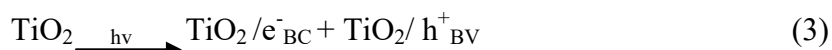
Segundo Nogueira e Jardim (1998), na região entre a banda de valência e a banda de condução, a sobreposição das funções de onda é destrutiva e, no entanto, não apresentar estados eletrônicos. Essa região é conhecida como *band gap* (E_g) do material. Sendo assim a energia de *band gap* (E_g) é a energia mínima para excitar o elétron e passando de um estado

de Banda de Valência (BV) para um estado na banda desocupada, de maior energia, que é a Banda de Condução (BC).

Para Oliveira, 2012, a fotocatalise quando realizada em poluentes orgânicos, pode gerar substâncias termodinamicamente estáveis. Sendo assim, fica possível decompor certos resíduos orgânicos em gás carbônico e água, eliminando os poluentes. O processo global sumarizado está representado na Equação 2.



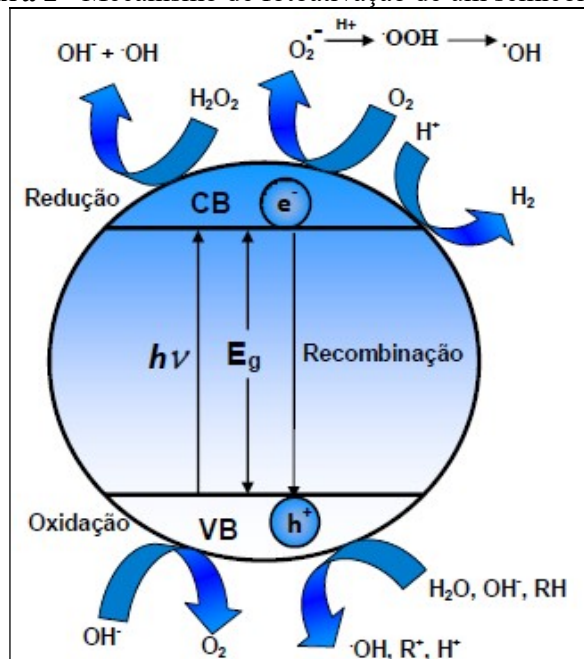
Com a excitação eletrônica do TiO_2 induz a transferência de elétrons de estados da Banda de Valência (BV) para outros estados de Banda de Condução (BC), formando vacâncias na banda de valência (buracos, h^+), já as regiões de alta densidade eletrônica na Banda de Condução (BC), para que essa excitação ocorra com radiação de energia igual ou maior que a energia de *band gap* (E_g) do semicondutor. As vacâncias dos potenciais eletroquímicos fortemente positivos está na faixa entre +2,0 a +3,5V. Os potenciais são suficientemente positivos para gerar radicais ($\cdot\text{OH}$) a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor (Equação 3-5).



Os elétrons da banda de condução são responsáveis por reações de redução, mostrando a formação de hidrogênio gasoso e também a geração de espécies oxidantes importantes, como o ânion-radical superperóxido. Já para o dióxido de titânio (TiO_2), a energia mínima gerada e necessária para a transferência de elétron da banda de valência (BV) para a de condução (BC) é aproximadamente 3,20 eV na fase anatase e broquita, e para o rutilo

aproximadamente 3,00 eV, o que corresponde a radiação na região do UV-A (CAVALHEIRO *et al.*, 2008). A Figura 2 mostra o mecanismo de excitação eletrônica do semicondutor TiO_2 .

Figura 2 - Mecanismo de fotoativação de um semicondutor.

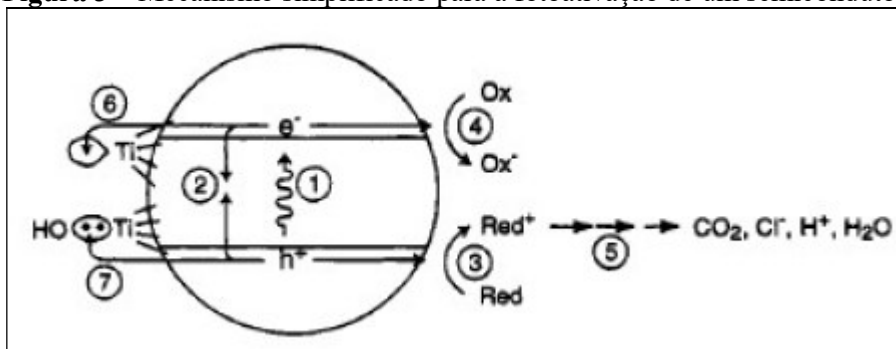


Fonte: MACHADO *et al.*, (2012).

2.3.1 Fotocatálise na região de luz visível

A fotocatalise tem se mostrado como uma tecnologia bastante promissora na degradação de poluentes, e juntamente com outros tipos de processos oxidativos emergentes certamente deverá substituir, em médio prazo, muitas das chamadas tecnologias convencionais (ZIOILLI, 1999). O mecanismo da fotocatalise semicondutora segue conforme a Figura 3.

Figura 3 – Mecanismo simplificado para a fotoativação de um semiconductor.



Fonte: Anwar, Mulyadi *et al.*, (2015).

As etapas primárias do mecanismo de fotoativação são: (1) formação de portadores de carga por um fóton; (2) Recombinação de suporte de carga para libertar calor; (3) Iniciação de uma via oxidativa por um buraco na banda de valência; (4) Iniciação de uma via redutora por um elétron de banda de condução; (5) Térmica (hidrólise ou reação com oxigênio ativo) e reações fotocatalíticas para produzir mineralização; (6) Captura de um elétron da banda de valência em uma ligação pendente superficial para produzir Ti (III); (7) Captura de um buraco na banda de valência em um grupo titânio superficial (ANWAR; MULYADI, 2015).

O uso do TiO_2 dopado com metal aumenta a fotoatividade na região do visível, este fato pode ter ocorrido devido ao surgimento de estados eletrônicos decorrentes da estrutura eletrônica do material dopante, em níveis intermediários na região do *band gap*. A transição de transferências de carga desses estados para BC do TiO_2 , faz com que ocorra a excitação do semiconductor por fótons com uma menor energia que a do *band gap* do TiO_2 puro (ZALESKA, 2008; ZHANG *et al.*, 2006).

Em princípio, o dopante deve ser inserido na rede cristalina do óxido, porém existe um limite na quantidade que pode ser incorporada, e quando esse limite é excedido, pode ocorrer a segregação da outra fase cristalina. No caso do emprego do ferro como dopante, estudos encontraram que a faixa de teor que estende a atividade catalítica do TiO_2 para a região do visível 0,1 a 0,5% (base molar), quando produzido a 500°C (YU, 2012; WANG *et al.*, 1999).

2.4 MÉTODO DE PREPARAÇÃO DO CATALISADOR

Um catalisador deve apresentar as seguintes características: ser ativo, seletivo, estável, possuir vida longa e fácil regeneração. Assim como também podem ser construídas por substâncias puras, misturas ou podem ser depositados sobre outros materiais, os suportes (THEODORO, 2015).

A impregnação por via úmida é um processo que envolve o uso de excesso de solução com respeito ao volume do poro do suporte e utilizando assim, a impregnação por saturação de volume de poros, que leva em consideração a umidade incipiente, ou seja, até a saturação de volume de poros do suporte empregando dissoluções aquosas de sais solúveis. As dissoluções dos precursores metálicos penetram na estrutura porosa do suporte mediante forças capilares. Sendo assim, o volume da dissolução utilizada não supera o volume de saturação dos poros do suporte, minimizando-se a deposição dos precursores metálicos na superfície externa das partículas do catalisador. Assim, realizado um tratamento térmico para que seja feita posteriormente a secagem no qual se retira o dissolvente e deposita os sais precursores metálicos no interior dos poros do suporte. Logo em seguida, observa-se que estes se decompõem em seus correspondentes óxidos, tipicamente mediante um tratamento térmico denominado calcinação (COSTA *et al.*, 2016).

2.5 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO pH

Segundo Abreu (2008), o estudo do pH da solução aquosa é um dos importantes parâmetros na degradação fotocatalítica de compostos orgânicos, consequentemente devido ao pH afetar o TiO_2 , incluindo a carga das partículas, o tamanho dos agregados e as posições das bandas de condução e de valência.

O ponto de carga zero (pcz) das partículas dos semicondutores é conhecido como o pH das concentrações dos grupos protonados e desprotonados, sendo iguais, conforme: $\text{pH}_{\text{pcz}} = \frac{1}{2}(\text{pK}_1 + \text{pK}_2)$. Onde o pH_{pcz} do TiO_2 é 6,25. Significando que valores de pH inferiores ao pH_{pcz} , a superfície do TiO_2 está positivamente carregada (Equação 6) e quando os valores do pH foram superiores ao pH_{pcz} a superfície do TiO_2 estará negativamente carregada (Equação 7).



Sendo assim, o pH apresenta uma influência na eficiência da reação, devido a possíveis interações eletrostáticas entre a superfície do TiO_2 e o poluente orgânico na solução.

2.5.1 pH ótimo

A reação de degradação de um poluente por fotocatalise heterogênea é constituído por várias etapas: a) difusão externa (adsorção do poluente a superfície do catalisador); b) difusão interna (transferência do poluente da superfície do catalisador para dentro dos seus poros); c) adsorção de pelo menos um dos reagentes; d) reação na superfície do catalisador; e) dessorção dos produtos; f) transferência dos produtos para fora dos poros dos catalisadores; g) transferência dos produtos da superfície do catalisador para a fase líquida. Portanto, é de extrema importância considerar o processo de adsorção de um poluente na superfície o fotocatalisador. Um dos parâmetros do processo adsorptivo é o pH quando ocorre adsorção máxima do poluente (pH_{max}) à superfície do adsorvente. O pH_{max} é tido como o pH ótimo ($\text{pH}_{\text{ótimo}}$) para o processo de degradação de um poluente por fotocatalise heterogênea.

2.6 MÉTODOS ANALÍTICOS

2.6.1 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

O CLAE é uma técnica de separação muito utilizada, nos últimos anos. Passou a ser um dos métodos analíticos mais empregados para fins qualitativos e quantitativos. As razões que elevam este método analítico como sendo mais utilizado para fins qualitativos e quantitativos. Isto é devido a sua adaptabilidade para determinações quantitativas, elevada sensibilidade, a possibilidade de separar espécies não voláteis e termicamente instáveis, com destaque para aplicação em determinações ambientais.

As considerações em umas das coisas essenciais para um sistema de cromatografia líquida incluem o solvente da fase móvel, os programas de gradiente de alta e baixa pressão,

bombas de pistão e do diafragma (bombas, seringas e bombas de recarga rápida), válvulas e do forno da coluna. Os detectores utilizados em CLAE incluem: detector Ultravioleta (UV). Cujo comprimento de onda pode ser fixo ou variável; o detector de fluorescência; e detector de índice de refração. A fase estacionária pode ser constituída por partículas esféricas de gel com sílica (ZAIDAN, 2015).

Na análise por CLAE utiliza-se a fase móvel contida num recipiente é bombeada através de uma bomba de alta pressão que debita um determinado fluxo (mililitros por minuto), onde as amostras são introduzidas no sistema através de um injetor automático, ocorrendo posteriormente à separação dos seus componentes ao longo da coluna cromatográfica, que acomoda a fase estacionária, conjuntamente com a fase móvel, responsável pela separação cromatográfica. O detector é acoplado a um sistema de aquisição de dados que poderão ser posteriormente impressos ou disponibilizados na tela do computador sob a forma de um cromatograma, onde cada sinal (pico) é caracterizado pelo tempo de retenção e a sua área depende da concentração de cada um dos constituintes da amostra (WATERS CORPORATION, 2017).

2.7 ANÁLISES ESTATÍSTICA

2.7.1 Planejamento Experimental

Os planejamentos experimentais vêm sendo utilizados como uma atividade estatística mais importante nas análises de dados, no qual coloca o experimento em uma forma de posição de maior confiabilidade nos resultados adquiridos a partir das análises. É importante definir os parâmetros específicos a serem analisados, sendo assim escolher a técnica de um bom planejamento experimental. Conforme descrito abaixo:

- Variáveis de Respostas, causa influência direta no experimento provocando mudanças consideráveis para determinados ensaios;
- Fatores de Controle, que tem por objetivo avaliar os efeitos produzidos nas variáveis de respostas, determinando o fator que contribui ou não para a determinação do experimento;
- Os Níveis de fatores, que são condições operacionais dos fatores de controle e que irão determinar os delineamentos dos experimentos em seus níveis ótimos;
- O principal efeito obtido é a variável de resposta produzida pelo nível do fator de controle.

2.7.2 Planejamento Fatorial Completo

O objetivo de se utilizar um planejamento é avaliar quantitativamente tanto a influência sobre a resposta de interesse, quanto às possíveis interações existentes entre os fatores, pois é de extrema importância na determinação de um planejamento fatorial especificar os níveis estudados, ou seja, o número de ensaios necessários para se fazer um planejamento fatorial 2^k completo, o qual aumenta significativamente com o aumento do número de k . Sendo assim, com a variação dos níveis, tem-se uma investigação de um determinado fator k . O importante de um planejamento fatorial completo é que ele ocorre em todas as combinações possíveis, dos níveis existentes em cada fator (RODRIGUES, IEMMA, 2009; BARROS NETO *et al.*, 2010).

Existem varias técnicas para se elaborar um planejamento fatorial, sendo algumas técnicas mais vantajosas que outras (ALMEIDA, 2010). Na Tabela 2 consta um pequeno resumo de um planejamento experimental.

Tabela 2 – Principais técnicas de um planejamento experimental.

Objetivo	Técnica
Avaliação da influência de variáveis	Planejamentos fatoriais completos
Triagem de variáveis	Planejamentos fracionários
Construção de modelos empíricos	Modelagem por mínimos quadrados
Otimização	Metodologia de Superfície de Resposta (MSR)
Construção de modelos mecânicos	Dedução a partir de princípios gerais

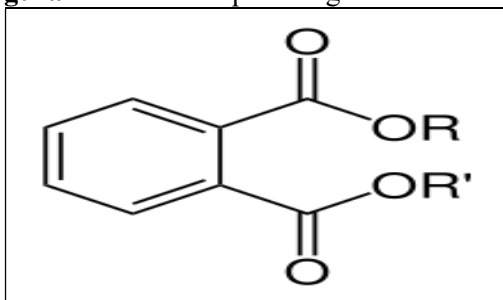
Fonte: BARROS NETO *et al.* (2010).

2.8 ASPECTOS GERAIS DOS FTALATOS

Os ftalatos são substâncias orgânicas derivadas do ácido 1,2-benzeno dicarboxílico. Em relação a sua estrutura, consistem de um anel benzênico ligado a dois grupos éster como observado na Figura 4. As diferentes substituições nas duas cadeias alifáticas geram mais de 60 tipos de ftalatos em uso. A cada substituição há propriedades individuais para cada um e diferentes utilizações. Estes compostos são produtos químicos, líquidos, incolores e inodoros,

mais amplamente empregados nas indústrias desde a década de 40 os polímeros sintéticos, especialmente no policloreto de polivinila (PVC), comumente usando em embalagens, na estocagem e preservação de alimentos e também na produção de borracha, celulose e estireno para melhorar aspectos como suavidade e flexibilidade desses materiais (HARRIS, C. A. SUMPTER, J. P., 2001).

Figura 4 - Estrutura química geral dos ftalatos.



(Fonte: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Ftalato>).

Os ftalatos são um grupo de compostos amplamente utilizados como aditivos e plastificantes em diversos produtos de higiene pessoal. Então, os seres humanos podem ser expostos a ingestão, inalação e absorção térmica (SCHETTLER, 2006; SERRANO *et al.*, 2014). A toxicidade aguda dos ftalatos é baixa, porém existem indícios de toxicidade crônica, especialmente carcinogenicidade e interferente endócrino.

Segundo o Programa Internacional de Segurança Química (International Programme on Chemical Safety- IPCS), um interferente endócrino é classificado como “uma substância ou um composto exógeno que altera uma ou várias funções do sistema endócrino e têm, consequentemente, efeitos adversos sobre a saúde num organismo intacto, sua descendência, ou (sub) populações” (BILA; DEZOTTI, 2007). A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (Environmental Protection Agency- USEPA) propõe uma definição mais detalhada que reflete a diversidade de mecanismos envolvidos na perturbação do sistema endócrino. Segundo a USEPA, “um interferente endócrino é um agente exógeno que interfere na síntese, secreção, transporte, ligação, ação ou eliminação de hormônios naturais que são responsáveis pela manutenção da homeostase reprodução, desenvolvimento e/ou comportamento”. Com isso, estes interferentes endócrinos são substâncias químicas perturbadoras endócrinas onipresentes que podem causar defeitos e disfunção sexual e pode até causar câncer e possivelmente doença cardíaca em espécies vivas (CRINNION, 2010; KANDARAKIS *et al.*, 2009). Portanto, o Conselho da União Européia, a Agência de

Proteção Ambiental dos Estados Unidos e Departamentos governamentais de muitos outros países fazem políticas sobre a regulação dos ftalatos (Wu *et al.*, 2012). Além disso, estudos prévios mostraram que a dieta é uma fonte importante de exposição humana aos ftalatos em nossas vidas e são frequentemente encontrados em níveis detectáveis em alimentos (CAO, 2010). No entanto, há poucos dados sobre os níveis de poluição.

Um dos ftalatos de baixo peso molecular compreende as moléculas que possuem de um a quatro átomos de carbono na cadeia éster, estando incluído neste grupo o dietilftalato (DEP), alvo deste estudo. Os ftalatos que apresentam cinco ou mais átomos de carbono na cadeia são considerados de alto peso molecular (NRC, 2008).

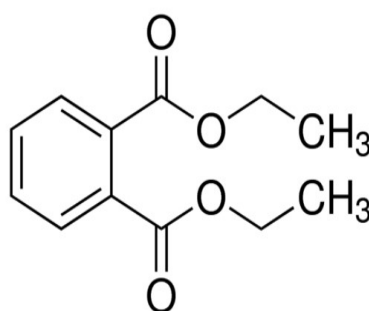
2.8.1 Dietilftalato

O Dietilftalato (DEF), cuja estrutura está apresentada na Figura 5, é um dos ftalatos mais comuns para uso industrial e tem uma ampla difusão no meio ambiente. É usado como plastificante em vários produtos, como em embalagens de plástico e como ingrediente em mais de 60 formulações de cosméticos (esmaltes e perfumes) e produtos de uso pessoal (xampus e loções) (API, 2001). Este produto também está cada vez mais utilizado como plastificante e aditivo alimentar (WANG, SU, YANG, 2013). O DEF ainda pode ser utilizado como álcool em tintas impressoras e adesivos. Contudo, o DEF pode interferir com os sistemas endócrinos dos animais no eixo hipotálamo-hipófise-gônada, causando a sua desordem e levando também à diminuição da função imune. Pode também influenciar negativamente as mamas de meninas e desenvolvimento do esperma nos homens (MARTINO-ANDRADE, CHAHOUD, 2010).

O dietilftalato é um dos ftalatos mais frequentemente identificados em diversos ambientes. Sua estrutura química esta apresentada na Figura 5, assim como também suas propriedades físicoquímicas, que são uma importante ferramenta para se observar o comportamento e destino dos compostos para o meio ambiente. Este composto apresenta coeficiente de partição octanol/água ($\log K_{ow}$) que mostra a afinidade deste composto pela fase orgânica ou aquosa de caráter lipofílico. Quanto maior o valor de K_{ow} mais hidrofóbico é o composto, no caso dos ftalatos o aumento da cadeia alquil confere maior hidrofobicidade à molécula. Com o coeficiente de adsorção (K_{oc}), pode-se determinar a adsorção da substância

ao material em suspensão na água, sendo este valor crescente com o aumento do caráter apolar do composto (SOUZA, 2011).

Figura 5 - Estrutura molecular do Dietilftalato.



Número CAS: 84-66-2
 Peso molecular:
 222,24 g.mol⁻¹
 Solubilidade em água
 (a 25°C): 1100 mg.L⁻¹
 log Kow: 2,38
 Koc: 79,400 L.kg⁻¹
 Pressão de vapor (a
 25°C): 1,33x10⁻⁴ kPa

(Fonte:

<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich>. Acesso:
 17/03/2017).

O dietilftalato é um dos ftalatos mais frequentemente identificados em diversos ambientes, além de apresentar uma alta solubilidade em água (1100 mg.L⁻¹) e toxicidade.

Segundo a Conferência Governamental Americana de Higienistas Industriais (American Conference of Governmental Industrial Hygienists – ACGIH) o limite de exposição ocupacional para dietilftalato é de 5 mg.m⁻³.

Devido a sua alta solubilidade em água e um grande consumo de 7,5 milhões de toneladas por ano de plastificantes, há uma ampla disseminação de DEF em aquíferos (CINELLI *et al.*, 2014). Como consequência essa disseminação vem causando perturbações endócrinas em seres humanos, então, um processo de tratamento eficiente para a remoção de DEF é altamente necessário.

Como observado em vários trabalhos, assim como em Yuan *et al.* (2002), o DEF é difícil de degradar pelos métodos biológicos e fotoquímico. Dessa maneira, há uma necessidade de procurar processos de tratamento eficazes para a remoção de DEF em águas residuais.

Para o tratamento do DEF, têm sido utilizados processos de biodegradação e oxidação (Na *et al.*, 2012; Roslev *et al.*, 2007; Oliveira *et al.*, 2011), ao mesmo tempo é necessário um

maior intervalo de tempo para reduzir o DEF à um nível inofensivo para a biodegradação. Com isso, entre os processos de oxidação, a fotocatalise foi um dos processos eficientes para degradá-lo (XU *et al.*, 2007; NA *et al.*, 2012).

2.9 FITOTOXICIDADE

É um método avaliativo da fitotoxicidade no qual são utilizadas sementes inoculadas diretamente no solo que traz a vantagem de diminuir dúvidas sobre a presença ou não do contaminante na amostra. Quando realizados os bioensaios são avaliados apenas a solução aquosa que se encontra com os contaminantes que estão presentes nesse extrato (SANTOS, *et al.*, 2016).

A toxicidade é uma propriedade refletora do potencial de certa substância causadora de um efeito danoso ao organismo vivo, que depende da concentração e das propriedades química em que o organismo é exposto e do tempo de exposição (ROCHA, 2016).

Os toxicologistas entendem toxicidade como sendo qualquer efeito adverso manifestado por organismos testes, conforme dosagens utilizadas. Em 17 de março de 2005 por meio da Resolução nº. 357 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) foram regulamentados oficialmente, em âmbito federal, o uso de testes ecotoxicológicos na avaliação da qualidade de águas e efluentes. Os testes de toxicidade são realizados através de organismos capazes de fornecer informações sobre os ambientes que ocupam os chamados bioindicadores (SOUZA *et al.*, 2016). Segundo, ESCHER *et al* (2011), o teste de toxicidade é um método capaz de gerar dados sobre os efeitos adversos das substâncias em diferentes organismos fornecendo informações sobre a toxicidade de compostos químicos conhecidos e desconhecidos. Esse teste consiste na exposição de organismos padronizados a substâncias químicas sob diferentes concentrações, compostos químicos, efluentes ou água, por um determinado período de tempo (GHERARDI-GOLDSTEIN, 1990).

Os testes de toxicidade podem ser classificados como agudos e crônicos diferindo, sobretudo, quanto ao tempo de exposição do organismo ao contaminante e com o ciclo de vida do organismo-teste. Na toxicidade aguda a finalidade é avaliar a ocorrência de efeitos severos e rápidos sobre os organismos-teste, como a mortalidade e/ou imobilidade de 50% dos organismos expostos. Este teste apresenta um significado ecológico bastante importante para o ambiente e pode ser avaliado em curto prazo. Na toxicidade crônica, os testes são realizados expondo o organismo-teste a uma longa duração, onde todo o ciclo de vida do

organismo é considerado, avaliando as alterações no seu ciclo reprodutivo, deformidade e crescimentos desses organismos (RAND & PETROCELLI, 1985; NETO, 2009).

O repolho (*Brassica oleracea*) vem sendo considerado como uma das espécies mais importante da família Brassicaceae pela sua ampla distribuição, facilidade de produção e aceitação dos consumidores. É uma hortaliça que possui alta taxa de crescimento e elevados teores de nutrientes de valor alimentar (SILVA JUNIOR, 1989; FILGUEIRA, 2002). Segundo Delmondez de Castro e Hilhorst (2004), as sementes de repolho são formadas de um embrião e de tecidos circunvizinhos, que podem ser representados pelo xenófito ou endosperma, pelo perisperma, testa e tegumento ou mesmo pelo pericarpo, dependendo da espécie.

A semente de alface (*Lactuca sativa*) é uma das espécies de plantas mais recomendada para teste padrão de toxicidade (USEPA, 1996), por ser uma hortaliça facilmente obtida e por oferecer resultados rápidos e fáceis de serem avaliados. Estas sementes também possuem alguns requisitos importantes tais como: fácil disponibilidade, rápido crescimento e germinação, bem como importância econômica (GARCIA, 2006). Os testes de toxicidade usando *Lactuca sativa* são bastante eficazes pelo fato deste organismo ser sensível e possuir alta taxa de germinação (WANG & KETURI, 1990).

2.10 CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DO DIETILFTALATO

Para seguinte trabalho foi utilizado o Modelo Cinético de Langmuir – Hinshelwood (L – H), este modelo geralmente utilizado para caracterizar a degradação fotocatalítica dos compostos orgânicos. O Modelo cinético L – H descrito pela equação 8.

$$r = -\frac{d[\text{DEF}]}{dt} = \frac{kK[\text{DEF}]}{1+k[\text{DEF}]} \quad (8)$$

Desde $K [\text{DEF}] \ll 1$ para a maioria dos estudos de foto-oxidação do DEF em solução, a equação 8 é a redução da equação 9.

$$r = -\frac{d[\text{DEF}]}{dt} = kK[\text{DEF}]$$

$$\frac{d[DEF]}{[DEF]} = -kKdt \quad (9)$$

A integração com relação ao tempo produz um pseudo de primeira ordem conforme observa - se na equação 10, usada para determinação de k' e para comparar as atividades de diferentes fotocatalisadores de TiO_2 para foto-oxidação do DEF.

$$\ln \left(\frac{[DEF]_t}{[DEF]_0} \right) = -kK_t = -K't \quad (10)$$

onde $[DEF]_t$ e $[DEF]_0$ as concentrações em (mM) do dietilftalato no tempo (t) e no tempo (t = 0), assim respectivamente e K_0 é a constante da taxa de pseudo de primeira ordem expressa e, em (s) (CARABIN *et al.*, 2015, CHEN *et al.*, 2015).

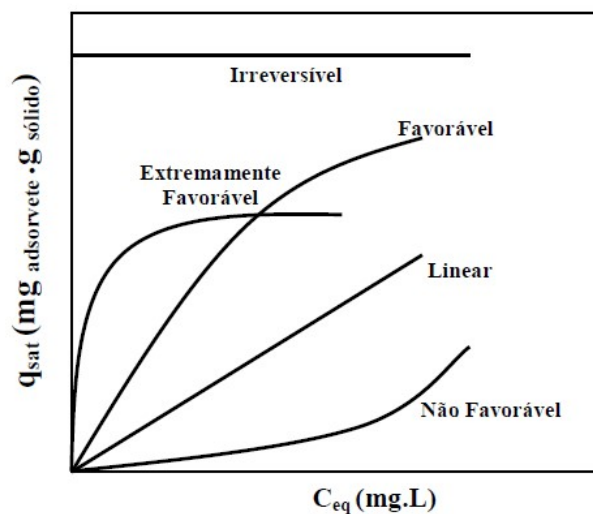
2.10.1 Adsorção

Segundo McCabe *et al.* (1985), adsorção é um processo de separação em que certos componentes da fase fluida são transferidos para superfície de um sólido. Esta é uma propriedade fundamental da matéria, tendo sua origem nas forças atrativas entre as moléculas. O adsorvente é considerado o material cuja superfície se produz o fenômeno da adsorção. É chamado adsorvato, o fluido em contato com o adsorvente e adsorbato as espécies químicas retidas pelo adsorvente (RUTHVEN, 1984), podendo ocorrer por meios de mecanismos: quimissorção e fisissorção, onde a quimissorção, adsorção química ou adsorção ativada é caracterizada pela transferência de elétrons entre a fase sólida e o soluto a ser adsorvido (adsorvato). Isto na interação intensa entre a substância adsorvida e o sólido adsorvente, ocorrendo à formação de uma ligação química (geralmente ligação covalente), que é responsável pela distribuição do adsorvato sobre a superfície do adsorvente. A quimissorção é um processo irreversível, uma vez que altera a natureza do adsorvato e são obviamente limitadas à cobertura da monocamada. Já na adsorção física ou fisissorção, ocorre um fenômeno reversível de deposição de mais de uma camada sobre a superfície do adsorvente, devido a forças intermoleculares entre as espécies, como forças de van der Waals ou forças de valência secundária. Sendo assim, a fisissorção facilita a recuperação de componentes adsorvidos (RUTHVEN, 1984).

2.10.2 Equilíbrio de Adsorção

O estudo da isoterma de adsorção representa a relação de equilíbrio entre a concentração de um componente na fase fluida e a sua concentração nas partículas de adsorvente, em uma determinada temperatura. Este equilíbrio de adsorção é estabelecido quando o adsorvato presente na fase fluida entra em contato com o sólido adsorvente por tempo suficiente, com a concentração de adsorvato na solução em equilíbrio dinâmico com a concentração na interface (FOO & HAMEED, 2010). Na Figura (6) estão representadas as isotermas de adsorção, sendo classificadas em cinco formas típicas, que caracterizam um processo específico de adsorção.

Nascimento 2014a, relata que no ponto de vista termodinâmico, o calor envolvido na adsorção física está situado, geralmente, abaixo de 10 kcal.mol^{-1} , na ordem de uma condensação/vaporização. E que a adsorção química, o calor de adsorção é da ordem do calor de reação, sendo assim, acima de 20 kcal.mol^{-1} . Adsorção física vem a ser outra característica importante ocorrendo em toda a superfície do adsorvente, por isso é considerada como não localizada, ao passo que a adsorção química só pode ocorrer nos sítios ativos, sendo assim, dita como localizada.

Figura 6 - Isotermas de adsorção.

(Fonte: McCABE *et al.*, 1985).

De acordo com McCabe *et al.*, (1985), isoterma é dita como linear quando atravessa a origem e a quantidade adsorvida é proporcional a concentração na fase fluida. As isotermas convexas são chamadas de favoráveis, devido a relativamente altas capacidades de adsorção a baixas concentrações na fase fluida. As isotermas côncavas são chamadas desfavoráveis, por causa da sua baixa capacidade de remoção em baixas concentrações e devido a isso, desenvolvem longas zonas de transferência de massa no leito. Isotermas desfavoráveis são raras, mas muito importantes para entender o processo de regeneração, isto é, transferência de massa do sólido de volta para a fase fluida, quando a isoterma é favorável.

2.10.3 Modelo de Langmuir

Este modelo foi originalmente desenvolvido para representar a adsorção em monocamada sobre uma superfície ideal, onde o calor de adsorção deve ser independente da cobertura da fase sólida. O modelo de Langmuir é representado por uma isoterma com base teórica aplicada em adsorção em superfícies homogêneas com pouca interação entre as moléculas adsorvidas. A equação de Langmuir é baseada em um modelo teórico adotado para adsorção em monocamada, com número fixo de sítios e equivalentes, possuindo capacidade de adsorver uma molécula por sítio sem interação com as moléculas adsorvidas em sítios vizinhos (FOO & HAMEED, 2010). A expressão matemática que representa a isoterma de Langmuir é dada pela Equação 11.

$$Q_e = \frac{Q_m \times K_L \times C_e}{1 + Q_m \times C_e} \quad (11)$$

Sabendo que C_{eq} é a concentração do adsorvato presente na fase líquida em equilíbrio em mg.L^{-1} . q_{eq} está relacionado com a quantidade adsorvida em equilíbrio com C_{eq} em mg.g^{-1} . Q_m é a quantidade máxima adsorvida por unidade de massa em mg.g^{-1} . K_L é a constante de equilíbrio de adsorção em L.mg^{-1} .

2.10.4 Modelo de Freundlich

A isoterma de Freundlich dada pela Equação 12 considera a adsorção em multicamadas e é útil para descrever a adsorção em superfícies altamente heterogêneas (FRITZ *et al.*, 1981).

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (12)$$

Sabendo que K_F e n são os parâmetros empíricos de Freundlich, as quais são indicadores da capacidade e intensidade de adsorção respectivamente. A desvantagem desta isoterma empírica é que esta não se reduz à Lei de Henry a concentrações próximas de zero (FRITZ *et al.*, 1981) e sua aplicação é restrita a um intervalo limitado de concentração. O expoente n dá uma indicação se a isoterma é favorável ou desfavorável. Valores de n no intervalo entre 1 a 10 representam condições de adsorção favorável.

A isoterma de Freundlich é uma relação que descreve a adsorção não ideal e reversível e não se restringe a formação de monocamada. É um modelo empírico que é aplicado a adsorção de multicamadas com distribuição não uniforme de calor e afinidades de adsorção sobre a superfície heterogênea. A isoterma de Freundlich é amplamente aplicada em sistemas heterogêneos especialmente para compostos orgânicos.

2.11 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

Com determinação através de adsorção de gases onde se determina a distribuição de poros, tamanho de poros e a área superficial. Os gases mais utilizados nesta determinação são: nitrogênio, gás, carbônico, hélio, argônio e oxigênio.

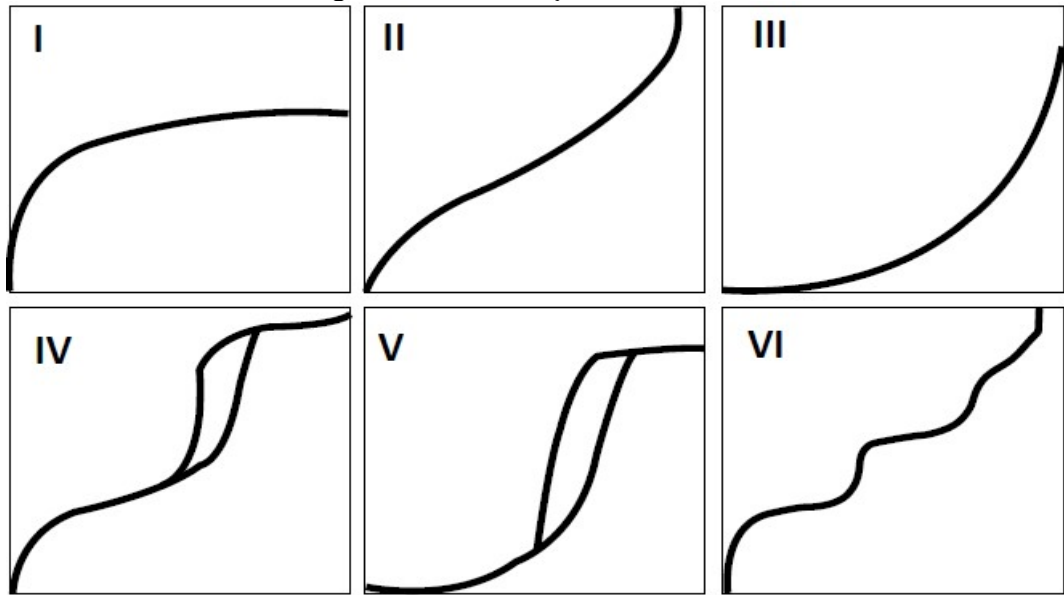
Segundo a teoria de Brunauer, Emmett e Teller (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1993), a teoria de Langmuir permite uma adsorção maior, para formação de duas ou mais camadas na superfície. Esta teoria considera que as forças envolvidas na adsorção física são similares as que envolvem a liquefação. A força de Van der Waals, a adsorção não estar somente limitada à formação da monocamada, podendo formar multicamadas sobre a superfície do adsorvente.

Segundo Dias 2013, o equilíbrio de adsorção utilizado para se caracterizar a estrutura porosa dos materiais empregada à adsorção de gases na sua temperatura de ebulição a pressão atmosférica (nitrogênio a 77 K, argônio a 87 K ou CO₂ a 273 K). Desta forma o grau de condensação do gás na fase adsorvato faz com que seja refletida de uma forma muito direta a estrutura do sólido.

Os tipos de isotermas de adsorção dos gases classificadas pela IUPAC são seis e estão apresentadas na Figura (7). Onde a do tipo I se apresenta como isoterma ideal podendo ser aplicada a materiais microporosos apresentando microporos com estreitos com largura de $< \sim 1$ nm, quanto às isotermas do tipo IV e V para materiais mesoporosos tendo como exemplo alguns óxidos géis, adsorventes industriais e peneiras moleculares mesoporosas. Os adsorventes mesoporosos determinados pelas interações adsorvente-adsorvato e também pelas interações entre as moléculas no estado condensado.

A isoterma do Tipo V atribui-se às interações adsorventes-adsorvato relativamente fracas. A isoterma do Tipo V observa-se que a adsorção de água em microporos hidrofóbicos e adsorventes mesoporosos. Já para as do Tipo VI representa adsorção camada por camada, em uma superfície uniforme altamente não porosa. Um bom exemplo deste tipo de isoterma são as obtidas com argônio ou criptônio à baixa temperatura em carbono de grafite negro (THOMMES *et al.*, 2015).

Figura 7 – Classificação das isotermas.



Fonte: IUPAC, 1985.

3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

A primeira parte deste capítulo relata as preparações e caracterização de fotocatalisadores à base de TiO_2 comercial *in natura* dos tipos: a) TiO_2 comercial tratado termicamente a diversas condições de calcinação; b) P25 *in natura* dopado com íons Fe^{3+} ($\text{Fe}^{3+}/\text{P25}$) sintetizados pelo método de impregnação por via úmida.

Os fotocatalisadores do tipo ($\text{Fe}^{3+}/\text{P25}$) sintetizados pelo método de impregnação de via úmida tiveram condições de síntese baseadas em um planejamento fatorial. No entanto, foram preparados em quatro condições síntese projetados no planejamento fatorial realizado para o método de impregnação. Assim procedeu-se para fim comparativo.

A segunda parte deste capítulo foi direcionada ao estudo da degradação do DEF. Onde se avaliou a atividade fotocatalítica dos catalisadores do tipo ($\text{Fe}^{3+}/\text{P25}$) e do P25 padrão por meio do estudo da degradação fotocatalítica do dietilftalato (DEF) que é um dos compostos orgânicos padrões usados com tal função.

3.1 MATERIAIS

O óxido de titânio utilizado foi o fabricado pela Evonik (P25) com pureza de 99,6 %. O sal precursor de ferro usado foi o $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Dinâmica; Pureza: 97,0 %). Na preparação dos fotocatalisadores e nos processos fotocatalíticos foram usados os reagentes e solventes apresentados na Tabela 3. Todas as soluções foram preparadas com água Ultra-Pura (Sistema Milli-q).

TABELA 3 - Reagentes utilizados.

Reagente	Fabricante	Pureza
P25	EvoniK	99,5 %
Dietilftalato Poluente modelo	Sigma-aldrich	97,0 %
Hidróxido de Sódio	Dinâmica	97,0 %
Metanol grau	J.T. Baker	99,8 %

3.2 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

3.2.1 Tratamento Térmico do P25

O P25 in natura (P25 padrão ou Fcat-A) foi submetido a um tratamento térmico, a fim de verificar a transformação da fase do tipo A→R e ou A→B quando calcinado. As condições de calcinação (Temperatura/tempo) foram: a) 500° C/3h; b) 500° C/5h; c) 900° C/3h; d) 900° C/5h e) 700° C/4h. Os P25 foram calcinados em uma mufla de Marca Linn Elektro Therm com controlador (PID) Controlador Proporcional Integral Derivativo, sendo a rampa de subida e descida de temperatura iguais 10° C.min⁻¹ e 30° C.min⁻¹, respectivamente. Os pós de P25 calcinados (Fcat-B, Fcat-C, Fcat-D, Fcat-E e Fcat-F) foram caracterizados de acordo com as técnicas e também foram utilizados em estudo comparativo com os fotocatalisadores a base de P25 dopado com íons Fe³⁺ sintetizados nesta pesquisa.

3.2.2 Projeto dos Fotocatalisadores a base de P25 dopado com íons Fe³⁺

Além de variáveis de processo (proporção molar do dopante, no caso o íon Fe³⁺, em relação ao Ti, temperatura e tempo de calcinação e outras). O método de preparação do fotocatalisador (Fe³⁺/P25) é um dos fatores que influênciam a sua atividade fotocatalítica (PAZ SALES, 2010). Portanto, prepararam-se os fotocatalisadores do tipo Fe³⁺/TiO₂ por meio do método de impregnação por via úmida. Os pós de Fe³⁺/P25 foram preparados de acordo com as seguintes proporções Fe³⁺ e Ti (base molar): 8 %/92 %, 10 %/90 % (ponto central) e 12%/88%, cujas respectivas massas de Fe³⁺ e Ti para a preparação de 20 g de cada fotocatalisador, estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4- Massas de percussor e P25 usados na preparação de 20 g de fotocatalisador.

Fe ³⁺ /Ti (mol/mol)	Massa do Percussor (g)	Massa do P25 (g)	Massa de Fe ³⁺ (g)
8/92	20	18,3459	5,5383
10/90	20	18,0910	6,9086
12/88	20	17,4789	8,2746

3.2.3 Método da Impregnação por Via Úmida

A metodologia de preparação dos pós de $\text{Fe}^{+3}/\text{P25}$ pela técnica de impregnação por via úmida foi à seguinte: uma determinada quantidade de TiO_2 foi pesado e transferido para um Erlenmeyer (500 cm^3). Em seguida, 150 cm^3 da solução aquosa do sal precursor, com concentração pré-determinada (Tabela 5), foram adicionados lentamente ao Erlenmeyer contendo o P25 sob agitação magnética contínua (200 rpm). A suspensão resultante foi agitada (200rpm) por 12 horas à temperatura ambiente, sendo em seguida levada ao repouso, por 24 horas, para decantar. Levou-se o material ao banho-maria até evaporação total da fase líquida. A fase sólida foi seca em uma estufa a 90° C por 12 horas, sendo posteriormente calcinada. O material seco foi calcinado e cristalizado de acordo com as seguintes condições: a) Temperatura/tempo de calcinação - $500^\circ \text{ C}/3\text{h}$, $500^\circ \text{ C}/5\text{h}$, $700^\circ \text{ C}/4\text{h}$ (ponto central) $900^\circ \text{ C}/3\text{h}$, $900^\circ \text{ C}/5\text{h}$; b) rampa de subida - $10^\circ \text{ C}.\text{min}^{-1}$) rampa de descida - $30^\circ \text{ C}.\text{min}^{-1}$. Os materiais calcinados foram macerados em um almofariz com auxílio de um pistilo, sendo em seguida peneirado (peneira: 150 mm Diâmetro x $212\mu\text{m}$) e acondicionados em frascos de cor âmbar.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES

Os fotocatalisadores obtidos via tratamento térmico (Trat T) do P25 padrão (5) e aqueles dopados com Fe^{3+} via métodos de impregnação por via úmida (9), totalizando 14 fotocatalisadores (Tabela 6), foram caracterizados de acordo com as técnicas de espectrometria de absorção atômica, Difração de Raio-X (DRX) e espectroscopia UV-visível com *reflectância* difusa, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Área Superficial (BET).

Tabela 5 – Tipos de catalisadores utilizados.

Material/ Método	Denominação	WP _{Fe³⁺} (%)	Θ _c /T _c (°C/h)
P25	Fcat-A	0,0	-
P25/T	Fcat-B	0,0	500/3
P25/T	Fcat-C	0,0	500/5
P25/T	Fcat-D	0,0	900/3
P25/T	Fcat-E	0,0	900/5
P25/T	Fcat-F	0,0	700/4
Fe ³⁺ /P25	Fcat-G	8,0	500/3
Fe ³⁺ /P25	Fcat-H	8,0	900/5
Fe ³⁺ /P25	Fcat-I	12,0	500/3
Fe ³⁺ /P25	Fcat-J	12,0	900/5
Fe ³⁺ /P25	Fcat-L	8,0	500/5
Fe ³⁺ /P25	Fcat-M	8,0	900/3
Fe ³⁺ /P25	Fcat-N	12,0	500/5
Fe ³⁺ /P25	Fcat-O	12,0	900/3
Fe ³⁺ /P25	Fcat-P	10,0	700/4

Tratamento térmico (T).

3.3.1 Composição Química

Considerada como uma técnica analítica bem-sucedida, a espectrometria de Absorção Atômica (AA) foi utilizada na determinação da concentração do íon Fe³⁺ nos pós dos fotocatalisadores do tipo Fe³⁺/P25. O espectrofotômetro utilizado foi de Marca *Shimadzu*, modelo AA – 6300, sendo a lâmpada de catodo OCO de Fe.

A massa de íons Fe³⁺ adsorvida pelo P25 em cada condição de métodos foram usados obtidos por referida técnica. Para tanto, pesou-se uma certa quantidade de cada pó dos fotocatalisadores obtidos (Tabela 6). A massa de cada fotocatalisador foi transferida para cadinhos de teflon (100 cm³) sem tampa, sendo umedecida com ácido clorídrico puro. Em seguida, adicionou-se lentamente 15 cm³ de ácido fluorídrico puro. O material resultante foi aquecido a 120° C em uma chapa aquecedora (Marca Biomixer), até evaporação total do líquido. Após esfriamento, adicionou-se ao sólido seco 5 cm³ de ácido clorídrico puro, que foi aquecido a 120° C até secar total. Em seguida, adicionou-se 10 gotas de ácido clorídrico e nítrico concentrado, deixando-se a suspensão alcançar fervura a fim de dissolver os resíduos.

Por fim, quando a suspensão alcançou temperatura ambiente, adicionou-se água destilada ao cadinho (aproximadamente 45 cm³), ferveu-se esta suspensão que ao ser resfriada foi transferida para um balão volumétrico (100 cm³) para realizar leitura na absorção atômica.

Tabela 6 – Valores da técnica de Absorção Atômica para wFe_{Fe3+}(% massa)

Catalisadores	massa (g)/100 cm ³	Dil. Leitura	wFe _{Fe3+} (% massa)
Fcat-A	0	0	0
Fcat-G	0,2032	20	5,2
Fcat-H	0,2028	20	5,2
Fcat-I	0,2013	10	7,8
Fcat-J	0,1684	10	7,5
Fcat-L	0,1072	10	4,2
Fcat-M	0,1140	10	4,9
Fcat-N	0,1059	10	7,4
Fcat-O	0,1136	10	6,8
Fcat-P	0,1054	10	6,5

3.3.2 Difração de Raios X

A técnica difração de raios-X (DRX) é utilizada para caracterizar estruturalmente um dado material. No caso do TiO₂, verificou-se a cristalinidade dos pós, presença do dopante, segregação de fase (presença de hematita e ilmenita), transformação da fase anatase em rutilo (A→R) ou broquita em rutilo (B→R), diâmetro dos cristais primários (cristalitos), assim como os parâmetros de rede e distorção dos cristalitos.

Os difratogramas de raios-X foram obtidos utilizando um Difratorômetro *Shimadzu*, modelo Lab X/XRD-6000. Foi efetuada uma varredura na configuração θ -2 θ , com 2 θ variando entre 10 – 80°, com passo de 0,02°/s, sendo o tempo do passo igual a 5,0 s, utilizando a radiação K α do cobre como fonte de radiação monocromática. Os difratogramas foram analisados de acordo com JCPDS Card N° 00-021-1272 para anatase, JCPDS Card N° 00-021-1276 rutilo, JCPDS 00-006-0696 para Fe°, JCPDS Card N° 00-033-0664 hematita, JCPDS Card N° 01-071-6339 magnetita e JCPDS Card N° 01-070-6267 ilmenite. O diâmetro do cristalito (D_{DRX}) de cada material foi estimado usando-se os picos de difração (101)

($2\theta=25,18^\circ$) e a equação de *Scherrer* (Equação 13), e também foi determinado os parâmetros de rede (LI e HANEDA, 2003; HARIHARAN, 2006; MAENSIRI *et al*, 2006).

$$D_{DRX} = 0,9 \times \frac{\lambda}{\beta} \times \cos\theta \quad (13)$$

Sendo: λ - comprimento de onda da radiação Cu K α ($\lambda=1,5406\text{\AA}$); θ - ângulo de difração e β - largura a meia altura do pico mais intenso, corrigida pela Equação 14:

$$\beta = (B^2 - b^2)^{\frac{1}{2}} \quad (14)$$

Sendo: B - largura a meia altura (FWHM) do pico mais intenso da amostra; b - largura a meia altura do pico 100% do padrão de quartzo (SiO₂).

Os parâmetros de rede ($a=b$, c) foram estimados utilizando programa Rede 93 (PAIVA SANTOS, 1989), que se baseiam no método dos mínimos quadrados, usando os picos os seguintes picos: (101), (103), (110) e (211) da estrutura tetragonal. A indexação dos planos foi realizada de acordo com as fichas cristalográficas JCPDS Card N°. 00-021-1272 (anatase) e JCPDS Card N°. 00-021-1276 (rutilo) referentes ao titânio puro com tratamento térmico e dopado com íons Fe³⁺. Equação 15 formula usada para calcular o volume de célula unitária.

$$V = a^2 \cdot c \quad (15)$$

E o volume de célula ($\text{\AA}^3$) onde “a” é parâmetro de rede calculado em ($\text{\AA}$).

Distorção da rede cristalina ($\epsilon(\text{CDL})$) foi estimada usando-se a Equação 16.

$$\epsilon(\text{CDL}) = \frac{\beta}{4 \tan \theta} \quad (16)$$

Os conteúdos mássicos das fases anatase (W_A) e rutilo (W_R) para os fotocatalisadores em estudo foram estimados de acordo com as Equações 17 e 18 (Criado; Real; SORIA, 1989), respectivamente, usando-se dados da análise de difração de raio-X.

$$W_A = \frac{100}{\{1 + 1,265 [I_R(110)/I_A(101)]\}} \quad (17)$$

$$W_R = \frac{I_R(110)}{[0,886 I_A(101) + I_R(110)]} \quad (18)$$

Onde: $I_A(101)$ e $I_R(110)$ são as intensidades das reflexões para os planos 101 ($2\theta = 25,3^\circ$) e 110 ($2\theta = 27,5^\circ$) para as fases anatase e rutilo, respectivamente.

3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica de caracterização microestrutural capaz de produzir imagens de alta ampliação e resolução de uma amostra.

A morfologia dos pós dos fotocatalisadores preparados nesta pesquisa (Fcat-A a Fcat-P) foi avaliada usando-se um microscópio eletrônico de varredura de Marca Shimadzu, modelo SS-550. As amostras foram colocadas sobre fitas de carbono, metalizadas com ouro por evaporação de alto vácuo, sendo em seguida submetidas à análise. As imagens foram obtidas com magnificação de 6.000 mil vezes.

3.3.4 Propriedades Texturais

Estimou-se as propriedades texturais dos fotocatalisadores (área interfacial - A_{Bet} , o volume do poro (volume de vazios por unidade de massa) - V_p ; tamanho dos poros - R_p) usando-se a técnica de adsorção do nitrogênio na condição térmica de 77 K. O método BET foi utilizado para se estimar a área superficial dos materiais (A_{Bet}), usando-se o ramo da

adsorção da isoterma. Para se estimar o tamanho médio (R_p) aplicou-se o método BJH (Barret, Joyner and Halenda) que considera que os poros tenham a forma cilíndrica e usam a equação de Kelvin Equação 19. O volume do poro (VP) foi estimado pela Equação 20. O equipamento utilizado foi o analisador de adsorção física de Marca Quanta Chrome, modelo NOVA Win2 1994-2006 (incerteza do equipamento: 5 %).

$$r_p = 4V_p \times 10^4 / A_{BET} \quad (19)$$

$$V_p = 1.55 \times 10^3 V \quad (20)$$

3.3.5 Espectroscopia UV-VIS com *reflectância* difusa

Os espectros UV-VIS com refletância difusa dos pós dos fotocatalisadores preparados e P25 foram obtidos utilizando-se espectrofotômetro de Marca Shimadzu (modelo 6300) munido de lâmpada pulsada de xenônio (*Ocean Optics*, modelo PX2), fibras ópticas, um detector de Marca Ocean Optics (modelo USB-4000). Os dados foram tratados de acordo com o programa de dados da *Ocean Optics Spectra Suite*. O sulfato de bário foi utilizado como padrão de reflexão total. O preparo das amostras envolveu a compactação manual dos materiais na porta amostra do espectrofotômetro, sendo as leituras feitas na faixa de comprimento de onda de 200-800 nm.

3.4 TESTE DE ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

Em um processo de fotocatalise heterogênea, dependendo das propriedades físicas e de estrutura química, a degradação do poluente pode ocorrer via ações sinérgicas das seguintes rotas de oxidação: (a) oxidação por fotólise direta; (b) oxidação por radicais livres formados *in situ* devido a irradiação com luz emitidas uma dada faixa de comprimento de onda. Consequentemente, a taxa global de degradação do poluente para esse tipo de POA (R_G) é dada pelo somatório das taxas de degradação via fotólise direta, R_F , e oxidação via ataque direto de radicais livres, R_{Rad} (pela Equação 21) (Cabrera *et al.*, 1997).

$$R_G = R_F + R_{Rad} \quad (21)$$

Para se avaliar a atividade fotocatalítica na região de luz visível (λ : 400-700 nm) apresentada por um dado semicondutor, deve-se usar um composto-modelo que não tenha a capacidade de ser sensibilizado ao absorver luz visível, para que haja a certeza que o composto-modelo foi oxidado (degradado) devido à geração direta de radicais hidroxilas gerados pela fotoabsorção de luz visível pelo semicondutor (Ohtani, 2008), o que leva a taxa de reação global ser dada pela Equação 22.

$$R_G = R_{Rad} \quad (22)$$

Diante do exposto, tomou-se o cuidado em se escolher, entre vários existentes, um composto orgânico (poluente-modelo) que não fosse fotolisado nem sintetizado ao absorver luz visível, sendo esse o dietilftalato. Por tanto, a atividade dos fotocatalisadores do tipo $Fe^{3+}/P25$ sintetizados foi avaliada através da fotodegradação do DEF, em meio aquoso, via presença dos referidos fotocatalisadores e irradiado por luz visível de cor verde (λ : 495-575 nm). Como efeito comparativo, avaliou-se a fotodegradação do DEF em presença do P25 padrão (Fcat-A) quando irradiado com luz visível verde.

Obteve-se o espectro de absorção de radiação UV-Vis (200-800 nm) do DEF e foram realizadas corridas experimentais sobre a degradação do DEF via fotólise direta a 495-575 nm, visando-se confirmação de que o DEF não é fotolisado a 495-575nm, o que leva a confirmação que todo DEF fotodegradado durante o processo de fotocatalise em presença dos fotocatalisadores preparados sob irradiação de luz verde, é proveniente do ataque dos radicais livres produzidos *in situ*.

Salienta-se que a eficiência de um processo fotocatalítico depende das propriedades de superfície do fotocatalisador, as quais dependem do pH do meio. Portanto, avaliou-se neste trabalho o seguinte: a) pH de ponto de carga zero (pH_{PCZ}); b) pH ótimo para a adsorção do DEF que foi utilizado com pH das soluções aquosas de DEF, utilizadas nas corridas experimentais.

3.4.1 Sistemas Experimentais

3.4.1.1 Reator batelada

Os processos de degradação do DEF foram desenvolvidos em um reator de mistura iluminado pelo seu topo (Figura 3.4.1), construído em vidro borosilicato. A fonte de luz visível utilizada foi uma lâmpada LED do tipo par - Marca FLC, modelo E25; potência: 1 W; comprimento de onda: 495-585 nm (luz verde). Detalhes sobre a geometria do reator e as características da lâmpada estão dados na Tabela 7. A agitação do sistema foi realizada utilizando-se um agitador magnético representado na Figura 8.

Figura 8 – Esquema diagramático do sistema experimental. (1. Agitador magnético; 2. Ponto de coleta; 3. Fonte de luz; 4. Fotorreator; 5. Janela ótica do fotorreator) b. Fotografia da fonte de radiação de luz visível.

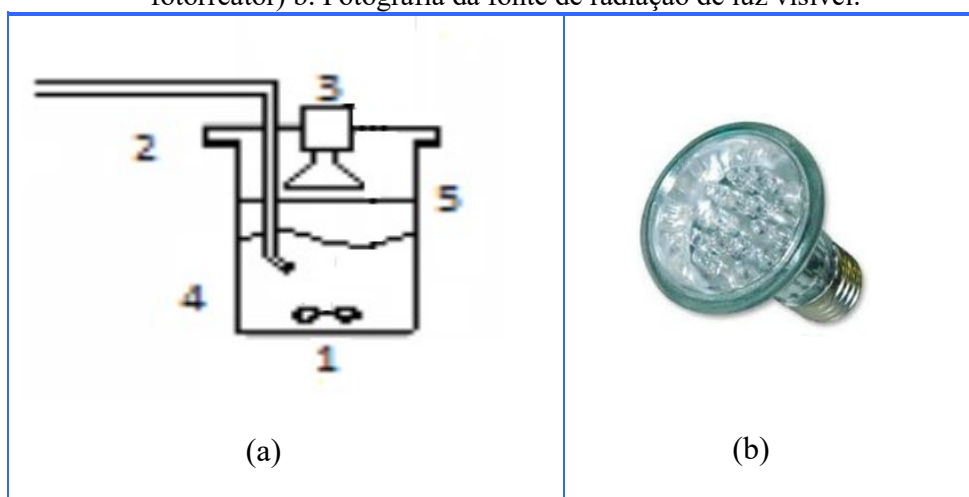


Tabela 7 – Dados geométricos do equipamento e características da lâmpada.

Equipamento	Parâmetro	Valor
Fotorreator	Comprimento irradiado (cm)	10,0
	Diâmetro (cm)	14,0
	Volume irradiado (cm ³)	500,0
Lâmpada LED (FLC 1 W; Luz verde)	Potência Nominal (W)	1,0
	Comprimento de onda (nm)	495-575
	Diâmetro (cm)	5,5

3.4.1.2 Fotorreator anular

O processo de fotólise direta DEF, em meio aquoso a 495-575 nm (luz visível de cor verde), foi desenvolvido em um fotorreator anular. O fotorreator faz parte de um sistema de reciclo (Figura 9). O fotorreator (volume irradiado: 5.000 cm³) opera como um reator diferencial e o tanque de reciclo (volume total: 12.000 cm³) como um tanque de mistura muito próximo ao de mistura-perfeita (Silva *et al.*, 2012), podendo, portanto, a amostragem tomada na saída do tanque de reciclo. A fonte de luz visível de cor verde foi uma lâmpada tubular de Marca Narva (modelo TUV), potência nominal de 18 W. Detalhes sobre o fotorreator, o tanque de reciclo e lâmpada são dados na Tabela 8.

Figura 9 - Sistema experimental: (a) Esquema diagramático; (b) Fotografia (1. Fotorreator; 2. Lâmpada LED verde; 3. Agitador; 4. Tanque de reciclo; 5. Ponto de amostragem, 6. Dreno; 7. Bomba magnética, 8. Sistema de controle de temperatura).

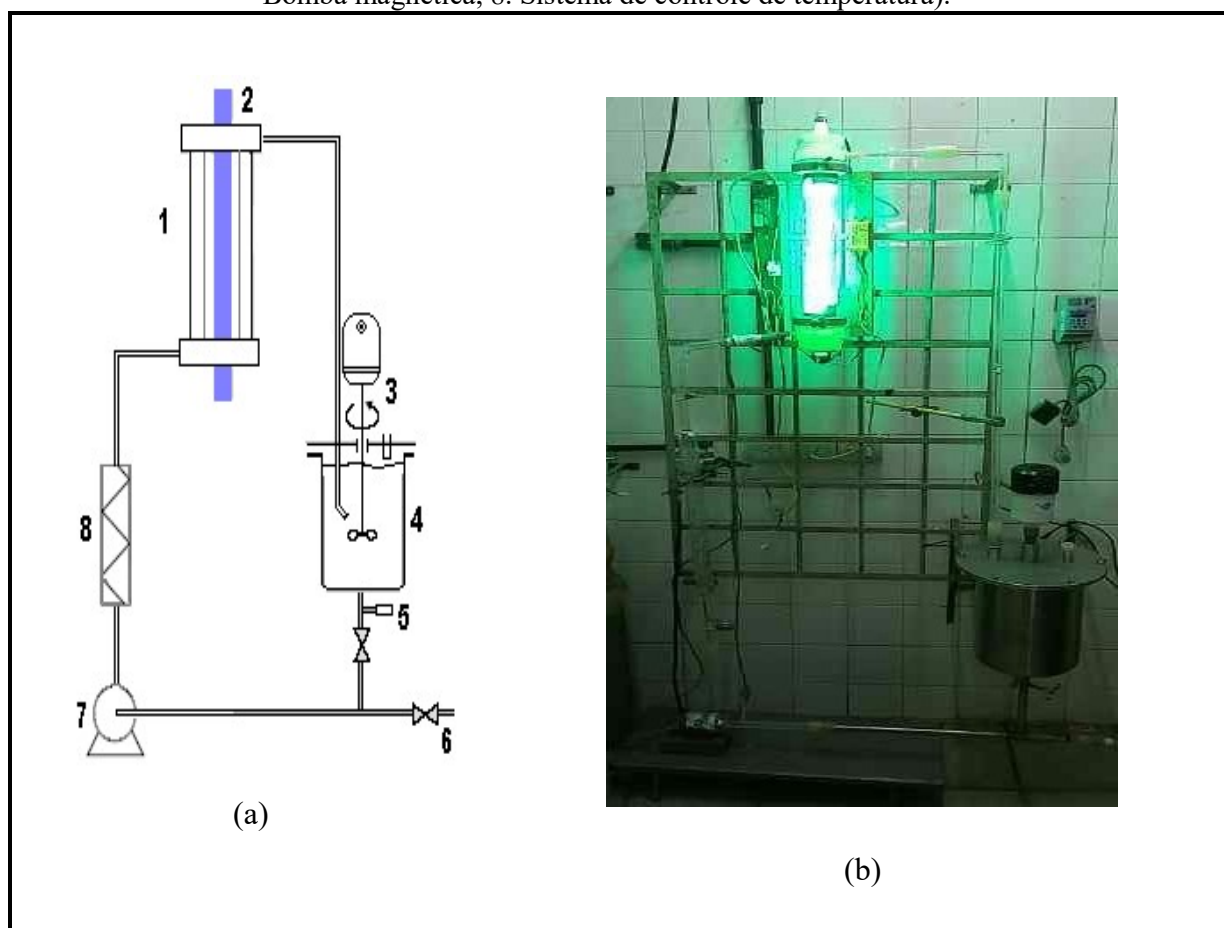


Tabela 8 - Dados geométricos dos fotorreator, tanque de reciclo e lâmpada.

ITEM	PARÂMETRO	Dimensão
Reator	Raio externo do tubo Quartzo	2,2 cm
	Raio interno tubo Pyrex (rp)	3,0 cm
	Corte transversal para fluxo	13,1 cm
	Comprimento (L)	607,27 cm ³
Raio do tanque	Volume	12,000, cm ³
	Volume de trabalho	5,000,00 cm ³
Lâmpada Narva (Modelo Tubular)	Potência	18 W
	Comprimento	30,0 cm
	Diâmetro	2,60 cm

3.4.2 Solução aquosa de Dietilftalato (Água-modelo)

Para se investigar a atividade fotocatalítica dos materiais sintetizados recorreu-se ao estudo da degradação de uma água-modelo (solução aquosa de dietilftalato), cuja concentração inicial variou na faixa de (1,35 - 2,25 mM). Tais soluções de DEF foram preparadas via diluição da solução-estoque (concentração: 3,6 mM).

A concentração inicial de DEF nas águas-modelo foi mensurada por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), sendo usado o cromatógrafo de Marca *Shimadzu* (modelo SS-550), com detector UV de Marca SPD (modelo M20A). A coluna cromatográfica utilizada foi a C-18 (Marca Supelco) com dimensão de 5 µm x 4,6 mm x 250mm. A fase móvel foi constituída pela mistura de metanol/água, na proporção de 60%/40% (v/v), sendo sua vazão volumétrica e temperatura iguais a 1,0 mL.min⁻¹ e 36° C, respectivamente. A curva analítica cromatográfica foi construída a partir de soluções aquosas de DEF (faixa de concentração: 0,18 – 1,8 mM) que foram preparadas por diluição da solução-estoque de DEF.

A caracterização ótica do DEF foi feita obtendo-se o espectro de absorção do DEF (faixa de λ: 200-700 nm) para a solução aquosa de DEF de concentração 0,45 mM usando-se espectrofotômetro UV-VIS de Marca Varian, (modelo CARY 50BIO).

3.4.3 pH de ponto de carga zero (pH_{ZCP})

O pH no ponto de carga zero é definido como o pH em que a superfície do adsorvente possui carga neutra. Como a superfície do TiO₂ pode ser carregada positiva ou negativamente por causa de sua natureza anfótera, o que afeta no mecanismo da reação de oxidação em um processo fotocatalítico, é importante se avaliar o pH_{PCZ} do fotocatalisador. Em cada um dos frascos Erlenmeyers (125 cm³), contendo em cada 30cm³ de água destilada com pH ajustado (faixa: 2-10), adicionou-se 0,015 g de fotocatalisador (pós de Fe³⁺/P25 e P25 padrão). (O pH inicial da água destilada foi ajustado usando-se HCl, 0,1 M, e NaOH, 0,1 M). Os valores do pH foram mensurados usando-se pHmetro digital de Marca Labmeter, modelo PHS-3B. Em seguida, os frascos Erlenmeyers foram revestidos por papel alumínio e acondicionados em um *shaker* de Marca Marconi, modelo MA-420, sendo, então, mantidos sob agitação orbital constante a 200 rpm e temperatura de 25° C por 15 horas. Após este período de tempo, o pH final foi quantificado, sendo, então, construído o gráfico (pH_{final} - pH_{inicial}) versus pH_{inicial} para que o valor do pH_{zpc} pudesse ser estimado. Todo o procedimento foi realizado em duplicata.

3.4.4 pH-ótimo

A eficiência de degradação de um poluente por fotocátalise é maximizada quando o pH da água a tratar é igual ao pH-ótimo para a adsorção do poluente pelo fotocatalisador. Portanto, avaliou-se o pH-ótimo para a adsorção do DEF dos fotocatalisadores do tipo Fe³⁺/P25 (Fcat-G, Fcat-H, Fcat-I e Fcat-J) e P25 padrão (Fcat-A). Seguiu-se o seguinte procedimento:

Em frascos Erlenmeyers (125 cm³), contendo 30 cm³ de solução aquosa de DEF (1,35 mM), adicionou-se 0,015 g do fotocatalisador. O pH das soluções foi ajustado individualmente (faixa de pH: 2-10) usando-se HCl (0,1 M) ou NaOH (0,1M). Os frascos Erlenmeyers, contendo as soluções com pH ajustado, foram tampados, recobertos por papel alumínio para evitar contato direto com luz ambiente. Em seguida, foram acondicionados em uma mesa agitadora de Marca Marconi (modelo MA-420), sendo mantidos sob agitação constante de 200 rpm por 15 horas a temperatura de 25° C. Transcorrido esse tempo, coletou-se amostras (5 cm³) que foram filtradas em filtro Micropore (0,22 µm), sendo analisada por CLAE. Todo procedimento foi realizado em duplicata.

3.5 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

Preparou-se soluções aquosas de DEF com concentração que variou na faixa de 0,45mM a 3,15mM. Transferiu-se 30 cm³ dessas soluções para Erlenmeyers (250 cm³). O pH das soluções foi ajustado no valor do pH-ótimo para processo adsortivo obtido previamente. Foram retiradas amostras (10 cm³) dessas soluções para se quantificar a concentração inicial. Em seguida, adicionou-se 0,015g do fotocatalisador. Os frascos Erlenmeyers foram tampados e recobertos com papel alumínio, sendo em seguida acondicionados em uma mesa agitadora a 200 rpm, a temperatura ambiente (25° C), por 15 horas. As amostras, após esse período, foram filtradas em filtro Micropore (0,22 µm) visando-se quantificar a concentração final do DEF das respectivas soluções.

3.6 CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

A concentração inicial da solução de DEF foi de acordo com a curva dose-resposta oriunda de ensaios de toxicidade (organismo-teste: sementes de repolho), a qual forneceu concentração do DEF que levou 50% das sementes a letalidade, CL₇₀, ou seja, aquela que inibiu a germinação de 50% do número de sementes utilizado no teste. Procedeu-se desta maneira para atender ao critério que classifica um composto como tóxico quando este inibe a germinação das sementes em $\geq 40\%$. Portanto, trabalhou-se com soluções de DEF (3) com concentrações iniciais que conferiam toxicidade as sementes de repolho, ou seja: concentração utilizada 0,45 mM. Para fins comparativos, o pH das soluções de DEF foi igual aquele usado no processo de degradação do DEF via fotocatalise heterogênea.

O processo foi desenvolvido a 25°C por 7 horas. As amostras (20 cm³) foram colhidas na base do tanque de reciclo em tempos pré-estabelecidos (0, 6, 12, 18, 30, 36, 42, 54, 60, 72, 78, 90, 102, 114, 120, 132, 150, 160, 186, 204, 222 e 240 x10² segundos). O volume de cada amostra foi dividido em dois, sendo uma destinada a análise Cromatográfica e o outro para análise de toxicidade.

3.6.1 Degradação do DEF via Fotocatálise

O processo de degradação fotocatalítica do DEF em meio aquoso desenvolvido no sistema experimental utilizado foi o mesmo descrito no Item 3.6 deste capítulo, sendo a fonte de radiação também a mesma. As soluções aquosas de DEF (3) também foram formuladas com concentrações iniciais iguais aquelas utilizadas no processo de fotólise direta do DEF a 495-575 nm, i.e.: colocar aqui, sendo pH 8,0 iguais ao ótimo da adsorção desse poluente nos fotocatalisadores. A temperatura do sistema foi mantida a 25° C. Os fotocatalisadores utilizados neste estudo foram o Fcat-A (P25 padrão) para fins de comparação e os do Tipo $\text{Fe}^{3+}/\text{P25}$ (Fcat-G, Fcat-H, Fcat-I, Fcat-j, Fcat-L, Fcat-M, Fcat-N, Fcat-O, Fcat-P), sendo as cargas destes iguais a 0,5 g.L⁻¹.

O sistema experimental foi operado em forma similar ao processo de fotólise direta a 495-575 nm, com exceção de:

- a) Após o tanque de reciclo ser alimentado com a solução de DEF, tendo as válvulas de reciclo e dreno fechadas, tomou-se a primeira amostra, em seguida, foi adicionada ao tanque a massa de fotocatalisador em questão, sendo o agitador imediatamente ligado (1500 rpm). O meio líquido foi agitado por 1 hora para que o equilíbrio absorptivo fosse atingido (processo escuro). Amostras foram colhidas nos tempos de 600, 1200, 1800, 3000 e 3600 segundos;
- b) O meio líquido iniciou a ser irradiado após uma hora de ter o contato líquido-sólido no tanque de reciclo, sendo irradiado por um período de 3 horas. As amostras foram colhidas nos seguintes tempos de processo: (0, 6, 12, 18, 30, 36, 42, 54, 60, 72, 78, 90, 102, 114, 120, 132, 150, 160, 186, 204, 222 e 240 x10² s).

As amostras coletadas (20 cm³) foram filtradas usando-se um filtro Micropore (0,22µm), divididas em duas porções para que pudessem ter quantificada concentração do DEF e avaliar a toxicidade da mistura reagente às sementes de repolho.

3.6.2 Toxicidade das Águas-modelo

A toxicidade das águas-modelo foi investigada usando o método de germinação de semente, tendo sido tomado como base a metodologia descrita por Tiquia *et al.*, (1996). Investigaram-se dois tipos de sementes (organismos-testes), as de alface e as de repolho.

Ambas responderam bem aos testes, tendo à semente de repolho sido a escolhida devida a sua sensibilidade ao DEF.

As sementes foram adquiridas em um estabelecimento agropecuário da cidade do Recife (PE.). Antes de ser utilizadas como organismo-teste, passou por teste-de-controle-positivo e teste-de-controle-negativo para se verificar as suas integridades e sensibilidades. O teste-de-controle-positivo e o teste-de-controle-negativo foram realizados usando-se solução aquosa de ZnSO_4 à 0,05 M (Cruz *et al.*, 2013; Zagatto, 2006) e água destilada com pH natural, respectivamente. Estes testes oferecem maior precisão e confiabilidade aos resultados.

O procedimento seguido foi o seguinte: dez sementes de repolho foram distribuídas equitativamente em um papel de filtro acondicionado em uma placa de petri de 9,0 cm de diâmetro, sendo umedecidas com a solução do DEF (2 cm^3). As placas fechadas foram embaladas com filme de PVC transparente para evitar que a umidade fosse perdida, sendo acondicionadas em uma estufa durante 5 dias. Após este período de tempo, as placas foram retiradas da estufa para se verificar o processo de germinação das sementes em termos dos parâmetros de toxicidade, P_{Tox} : percentual de germinação (% G); percentual de inibição (% I), percentual de crescimento das raízes (% C) e índice de germinação (IC) (Equações 23 - 25). Os ensaios foram feitos em triplicata.

$$\%G = \frac{N_A}{N_c} \times 100 \quad (23)$$

$$\%C = \frac{C_A}{C_c} \times 100 \quad (24)$$

$$\%I = 100 - \%G \quad (25)$$

O efeito da concentração da solução de DEF foi investigado, como resultado obteve-se a curva-dose-resposta, necessária para se avaliar o quão tóxico é um poluente numa determinada concentração. A concentração das soluções de DEF variou na faixa de (20 - 100).

A evolução dinâmica da toxidade da mistura reagente foi obtida, avaliando-se os parâmetros de toxicidade para as amostras colhidas ao longo dos processos de degradação do DEF.

3.7 PROCESSO DE DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO DEF

Uma vez que os fotocatalisadores do tipo $\text{Fe}^{3+}/\text{P25}$ foram sintetizados, caracterizados e tido a atividade fotocatalítica avaliada através do estudo da degradação fotocatalítica do DEF, pode-se seleccionar os dois melhores fotocatalisadores preparados, um contendo maior conteúdo mássico da fase anatase (Fcat-G) e outro maior conteúdo mássico da fase rutilo (Fcat-I), para se estudar a degradação do DEF em presença de fotocatalisador a base de P25 que absorve radiação na região de luz visível, no caso, luz de cor verde.

Portanto, procedeu-se da seguinte forma:

- 1) Caracterizou-se oticamente o DEF;
- 2) Obteve-se a curva-dose-resposta concernente a toxicidade do DEF a semente de repolho, com base naquela curva, definiu-se a faixa de concentração da solução aquosa desse poluente;
- 3) Avaliou-se o pH-ótimo da solução aquosa de DEF;
- 4) Estudou-se a fotólise direta do DEF a 495-575 nm;
- 5) Avaliou-se a degradação do DEF em meio aquoso via fotocatalise.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES

A primeira parte deste capítulo está destinada à caracterização dos fotocatalisadores obtidos por dois métodos: a) tratamento térmico do TiO_2 comercial (P25); b) impregnação por via úmida seguida de calcinação, sintetizando fotocatalisadores do tipo $(\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2)$, que foram projetados por meio de um planejamento fatorial 2^3+3 , cujas variáveis independentes foram o percentual molar do íon Fe^{3+} contido na solução precursora ($\text{WP}_{\text{Fe}^{3+}}$), a temperatura de calcinação (Θ_C) e o tempo de calcinação (T_C). As condições de calcinação utilizadas na preparação dos fotocatalisadores oriundos do tratamento térmico do P25, foram as mesmas utilizadas na síntese dos fotocatalisadores do tipo $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$. As condições de síntese e denominação dos dois tipos de fotocatalisadores estão apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9- Condições de preparação e respectivas denominações dos fotocatalisadores.

Método de preparação	$\text{WP}_{\text{Fe}^{3+}}$ (%)	Θ_C (°C)	T_C (h)	Denominação do Fotocatalisador
Tratamento térmico do P25	0,0	-	-	Fcat-A
	0,0	500,0	3,0	Fcat-B
	0,0	500,0	5,0	Fcat-C
	0,0	900,0	3,0	Fcat-D
	0,0	900,0	5,0	Fcat-E
	0,0	700,0	4,0	Fcat-F
Impregnação por via úmida seguida de calcinação	8,0	500,0	3,0	Fcat-G
	8,0	900,0	5,0	Fcat-H
	12,0	500,0	3,0	Fcat-I
	12,0	900,0	5,0	Fcat-J
	8,0	500,0	5,0	Fcat-L
	8,0	900,0	3,0	Fcat-M
	12,0	500,0	5,0	Fcat-N
	12,0	900,0	3,0	Fcat-O
	10,0	700,0	4,0	Fcat-P

O fotocatalisador comercial padrão, P25 (Fcat-A), é um material de composição mista fase anatase, $\text{TiO}_2\text{-A}$, e fase rutilo, $\text{TiO}_2\text{-R}$; composição em massa: 70-80% ($\text{TiO}_2\text{-A}$) e 30-20% ($\text{TiO}_2\text{-R}$) - sendo, essas estruturas metaestável e estável, respectivamente. Portanto,

investigou-se a transformação do $\text{TiO}_2\text{-A}$ em $\text{TiO}_2\text{-R}$ ($\text{A} \rightarrow \text{R}$) ao submeter o P25 a um tratamento térmico nas condições de calcinação (Θ_c/T_c) em que foram projetados os fotocatalisadores do tipo $\text{Fe}^{3+}/\text{P25}$. Foram desta forma, produzidos cinco materiais: a) Fcat-B ($500^\circ\text{C}/3\text{h}$); b) Fcat-C ($500^\circ\text{C}/5\text{h}$); c) Fcat-D ($900^\circ\text{C}/3\text{h}$); d) Fcat-E ($900^\circ\text{C}/5\text{h}$) e e) Fcat-F ($700^\circ\text{C}/4\text{h}$).

Os fotocatalisadores produzidos via tratamento térmico do P25 (Fcat-B a Fcat-F) e aqueles produzidos dopando-se o P25 com íons Fe^{3+} (Fcat-G a Fcat-P) foram caracterizados de acordo com as técnicas: a) Espectrofotometria de absorção atômica (composição de íon Fe^{3+}); b) Difração de Raio-X (caracterização estrutural); c) Microscopia eletrônica de varredura, MEV (caracterização morfológica); d) análise BET (caracterização morfológica) e e) Espectroscopia UV-VIS com refletância difusa (caracterização ótica).

A atividade fotocatalítica do P25 (Fcat-A) e daqueles do tipo $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ (Fcat-G a Fcat-P) foi avaliada na região de luz visível, mais precisamente na de luz verde (λ : 495-575 nm). O composto orgânico utilizado neste estudo foi o dietilftalato.

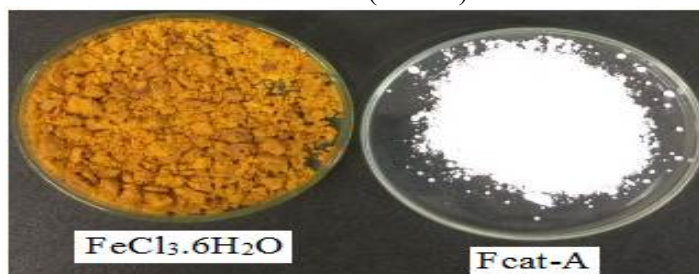
A segunda secção do capítulo Resultado e Discussão (Item 4.1) versa sobre o processo de degradação do DEF em meio aquoso em presença de fotocatalisadores do tipo $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ sintetizados neste trabalho e irradiado com luz de cor verde. A escolha desses fotocatalisadores foi feita com base nos estudos realizados no Item 4.1 deste trabalho, sendo escolhidos dois materiais com os seguintes critérios: por serem os que apresentaram maiores eficiência em degradar o DEF para as configurações que apresentarem maior teor mássico da fase anatase (fotocatalisador 1) e da fase rutilo (fotocatalisador 2).

4.1.1 Caracterização e Atividade Fotocatalítica dos Fotocatalisadores

4.1.2. Aspecto Macroscópico dos Fotocatalisadores

O P25 e o $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram utilizados, nesta pesquisa, como suporte e precursor na síntese dos fotocatalisadores do tipo $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$, respectivamente. Esses compostos químicos apresentam alto grau de cristalinidade, sendo pós de cores branca, P25, e amarela-vermelhada a vermelha-arroxeadas, quando iluminado, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Figura 10).

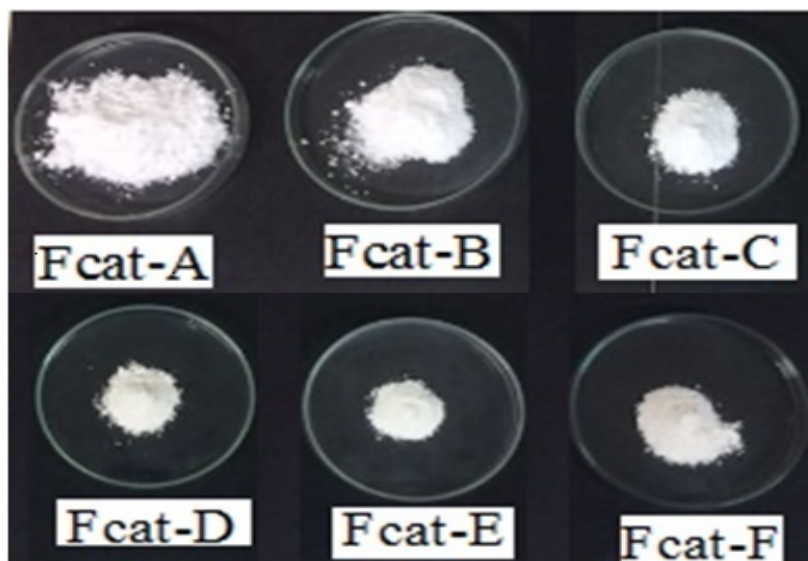
Figura 10– Fotografias dos pós dos $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e P25 (Fcat-A).



(Fonte: Autor).

Ao tratar-se o P25 termicamente nas condições de calcinação deste trabalho ($500^\circ\text{C}/3\text{h}$; $500^\circ\text{C}/5\text{h}$, $900^\circ\text{C}/3\text{h}$; $900^\circ\text{C}/5\text{h}$ e $700^\circ\text{C}/4\text{h}$), foram produzidos os pós dos respectivos fotocatalisadores Fcat-B, Fcat-C, Fcat-D, Fcat-E e Fcat-F. As Fotografias destes pós podem ser vistas na Figura 11.

Figura 11 – Fotografias dos pós do P25 e dos fotocatalisadores sintetizados via tratamento térmico do P25.

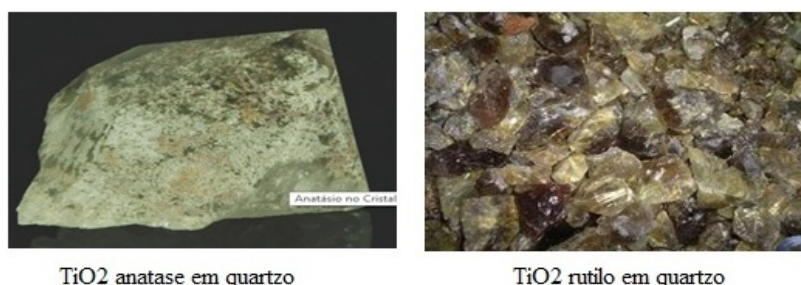


(Fonte: Autor).

Como pode ser observado na Figura 11, os pós dos fotocatalisadores Fcat-B, Fcat-C, Fcat-D, Fcat-E e Fcat-F apresentaram coloração que vai do branco ao branco-acreamento, respectivamente. Esta faixa de coloração dos pós deve estar provavelmente relacionada com o aumento do percentual mássico da fase rutilo nesses materiais, uma vez que o $\text{TiO}_2\text{-A}$ inicia a transformação do tipo $\text{TiO}_2\text{-A} \rightarrow \text{TiO}_2\text{-R}$ a partir de 400°C (Dos Santos, 2002). Esta análise qualitativa, com base em macrografias dos pós de P25, sugere que o tratamento térmico

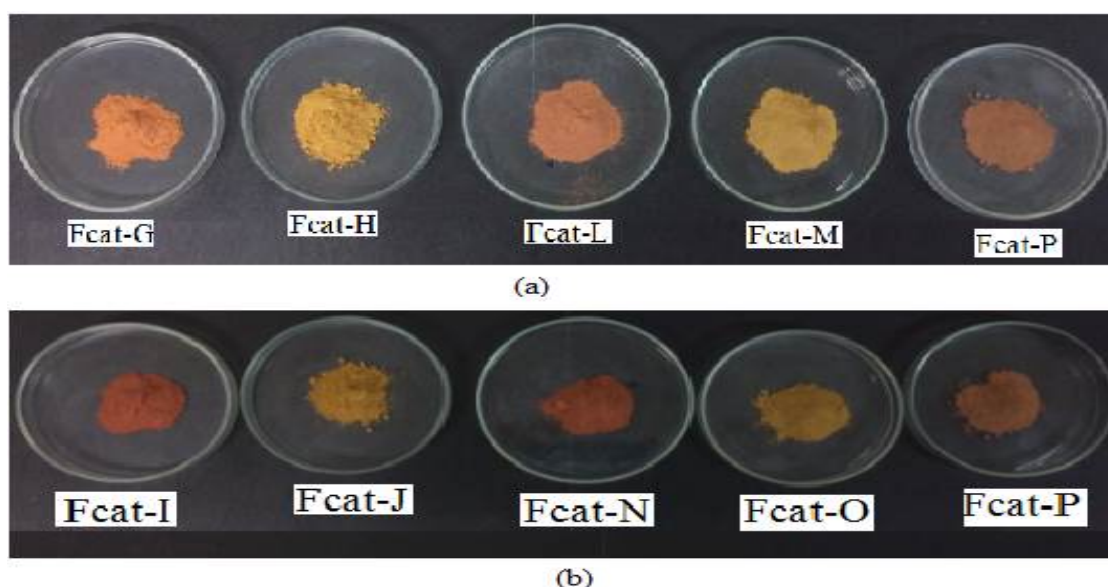
provavelmente alterou a estrutura do P25, principalmente para as condições de calcinação 700° C/4h, 900° C/3h e 900° C/5h nas quais a coloração branco-acreamado é mais intensa, tendo sido possivelmente gerados materiais compostos de TiO₂-A e TiO₂-R com composição distinta da P25. Esta coloração, possivelmente, deve-se estar associada à mistura TiO₂-A (branca) e TiO₂-R (amarelo citrino) (Figura 12), e sua intensidade com o teor de TiO₂-R no material.

Figura 12 – Fotografias de TiO₂-A e TiO₂-R *in natura*.



As fotografias dos pós dos fotocatalisadores do tipo Fe³⁺/TiO₂, sintetizados usando-se o método de impregnação por via úmida seguida de calcinação (Fcat-G, Fcat-H, Fcat-I, Fcat-J, Fcat-L, Fcat-M, Fcat-N, Fcat-O e Fcat-P), nas condições de projeto utilizadas neste trabalho (Tabela 5) estão apresentadas na Figura 13.

Figura 13 – A Fotografia dos pós dos fotocatalisadores sintetizados pelo método de via úmida: (a) WP_{Fe3+}: 8 % e 10 % (ponto central); (b) WP_{Fe3+}: 12 % e 10 % (ponto central).



(Fonte: Autor).

Os pós dos fotocatalisadores do tipo $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ apresentaram colorações típicas de materiais que contêm ferro, ou seja, coloração variando de vermelha-amarelada a ocre-chocolate. Salienta-se que a tonalidade das cores dos pós dos fotocatalisadores depende da temperatura de calcinação, i.e.: os pós de cor vermelha-amarelada resultaram da condição de calcinação em que a temperatura foi 500°C (Fcat-G, Fcat-L, Fcat-I e Fcat-N), enquanto que aqueles de cores ocre (Fcat-H, Fcat-M, Fcat-J e Fcat-O) e chocolate (Fcat-P) resultaram das condições em que as temperaturas de calcinação foram 900°C e 700°C , respectivamente. Tais resultados sugerem que os íons de Fe^{3+} foram incorporados à estrutura do P25. As cores distintas exibidas pelos materiais calcinados a 500°C e a 900°C deve estar associada à transformação de fases do tipo $\text{TiO}_2\text{-A} \rightarrow \text{TiO}_2\text{-R}$ que o TiO_2 deve ter sofrido condições de calcinação, gerando materiais de composição heterogênea constituída por ferro e $\text{TiO}_2\text{-A}/\text{TiO}_2\text{-R}$ com teores mássicos distintos dos P25 que lhes deu origem.

Estes resultados qualitativos estão de acordo com os relatados por Uekawa *et al.* (2000) que doparam o TiO_2 -anatase com ferro. Uekawa *et al.* (2000) relatam que esta cor avermelhada dos pós de TiO_2 -anatase deve-se a dissolução dos íons Fe^{3+} na fase anatase, cor esta relatada neste trabalho para materiais calcinados a 500°C (Fcat-G, Fcat-L, Fcat-I e Fcat-N). Hirano *et al.* (2004) e Okada *et al.* (2004) encontraram que a transformação $\text{TiO}_2\text{-A} \rightarrow \text{TiO}_2\text{-R}$, inicia-se na faixa de temperatura de $300\text{-}800^\circ\text{C}$, sendo completada a na faixa de $800\text{-}950^\circ\text{C}$. Com base nesses resultados, é plausível propor que as cores ocre e chocolate resultam da dissolução dos íons na fase rutilo para os materiais calcinados a 900°C (Fcat-H, Fcat-M, Fcat-J e Fcat-O) e nas fases anatase/rutilo para aquele material calcinado a 700°C (Fcat-P), respectivamente.

Pode-se também observar claramente na Figura 13 que a intensidade da cor dos pós dos fotocatalisadores do tipo $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$, nas condições de calcinação referentes a 500°C e 900°C , dependeu diretamente da concentração de ferro na solução precursora, ou seja, os fotocatalisadores que foram sintetizados a partir de uma solução cujo teor molar de ferro foi 12% apresentaram cor muito mais intensa (escura, mais opaca) que aqueles cuja solução precursora foi formulada com 8% em ferro. Esse fato, provavelmente, deve estar relacionado com concentração de íons Fe^{3+} incorporado à estrutura de TiO_2 , o que sugere que essa propriedade física do material preparado depende diretamente da concentração do metal na solução precursora. Resultados similares foram relatados por Uekawa *et al.* (2000).

Esses primeiros resultados oriundos da observação qualitativa e macroscópica dos pós de materiais sintetizados a base de ferro e TiO_2 comercial, sugerem que é possivelmente o método de impregnação por via seguido por calcinação do material (faixa de temperatura: 500-900° C; faixa de tempo de calcinação: 4-5 horas) foi eficiente em sintetizar-se os fotocatalisadores do tipo $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ tendo o P25 como suporte.

4.1.3 Composição Química (em íon Fe^{3+})

Resultados qualitativos oriundo de ensaios fotográficos realizados com os pós dos fotocatalisadores (Item 4.1.1), indicam que íons Fe^{3+} foram, provavelmente, incorporados à estrutura do TiO_2 . Com o auxílio da técnica espectroscopia de Absorção Atômica (A.A) quantificou-se o teor mássico do Fe^{3+} ($\text{WFe}_{\text{Fe}^{3+}}$) e o correspondente rendimento de impregnação (R_I) para cada fotocatalisador (Tabela 10).

Tabela 10 – Composição em íon Fe^{3+} e rendimento de impregnação.

Fotocatalisador	$\text{WP}_{\text{Fe}^{3+}}$ ¹ (% molar)	Θ_C (°C)	T_C (h)	$\text{WFe}_{\text{Fe}^{3+}}$ (% massa)	$\text{WF}_{\text{Fe}^{3+}}$ (% mol)	R_I ² (%)
Fcat-G	8,0	500,0	3,0	5,2	7,5	93,2
Fcat-H	8,0	900,0	5,0	5,2	7,5	93,7
Fcat-I	12,0	500,0	3,0	7,8	11,4	94,6
Fcat-J	12,0	900,0	5,0	7,5	11,3	94,0
Fcat-L	8,0	500,0	5,0	4,2	6,1	79,3
Fcat-M	8,0	900,0	3,0	4,9	7,0	87,4
Fcat-N	12,0	500,0	5,0	7,4	10,8	90,1
Fcat-O	12,0	900,0	3,0	6,8	9,9	82,4
Fcat-P	10,0	700,0	4,0	6,5	9,4	93,9

¹ Teor molar de ferro na solução precursora do sal de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

² Rendimento do processo de impregnação.

A impregnação do íon Fe^{3+} no TiO_2 , via método de impregnação por via úmida seguida de calcinação, nas condições deste trabalho, foi realizada com alta eficiência, uma vez que o rendimento desse processo variou na faixa de 79,3-94,6 % conforme (Tabela 10). Salienta-se que as condições que apresentaram rendimentos na faixa 79,3-90,1 %, (etapa de ataque ácido) para a análise de (A.A), o que pode justificar valores $\leq 90,1$ % obtidos para o rendimento de impregnação nos fotocatalisadores Fcat-L, Fcat-M, Fcat-N e Fcat-O.

Com relação ao efeito da concentração de ferro na solução precursora, quando comparado com os resultados disponíveis até o momento, sugerem que a concentração da solução precursora em ferro afeta diretamente a composição do fotocatalisador sintetizado em íons de Fe^{3+} , independentemente das condições de calcinação (θ_c/T_c). Para uma dada condição de calcinação, os fotocatalisadores sintetizados a partir da solução precursora contendo 12 % (moles) em ferro apresentaram composições em Fe^{3+} (% molar) superiores (9,4 % a 11,4 %) aqueles sintetizados a partir de solução com 8,0 % molar em ferro (7,0 % a 7,5 %).

Para uma dada concentração de solução precursora em ferro, os efeitos isolados da temperatura e tempo de calcinação poderão ser avaliados quando a análise for refeita para os Fcat-L, Fcat-M, Fcat-N e Fcat-O.

4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Caracterizou-se estruturalmente os pós dos fotocatalisadores via difratometria de Raios-X. Tal caracterização constou das seguintes análises: a) identificação das fases cristalinas; b) estimativa dos teores mássicos das fases anatase - W_A - e rutilo - W_R ; c) estimativa do tamanho médio dos cristalitos - D_{DRX} ; d) estimativa dos parâmetros de rede - a, b, c - assim como da distorção da rede cristalina - $\epsilon(\text{CLD})$.

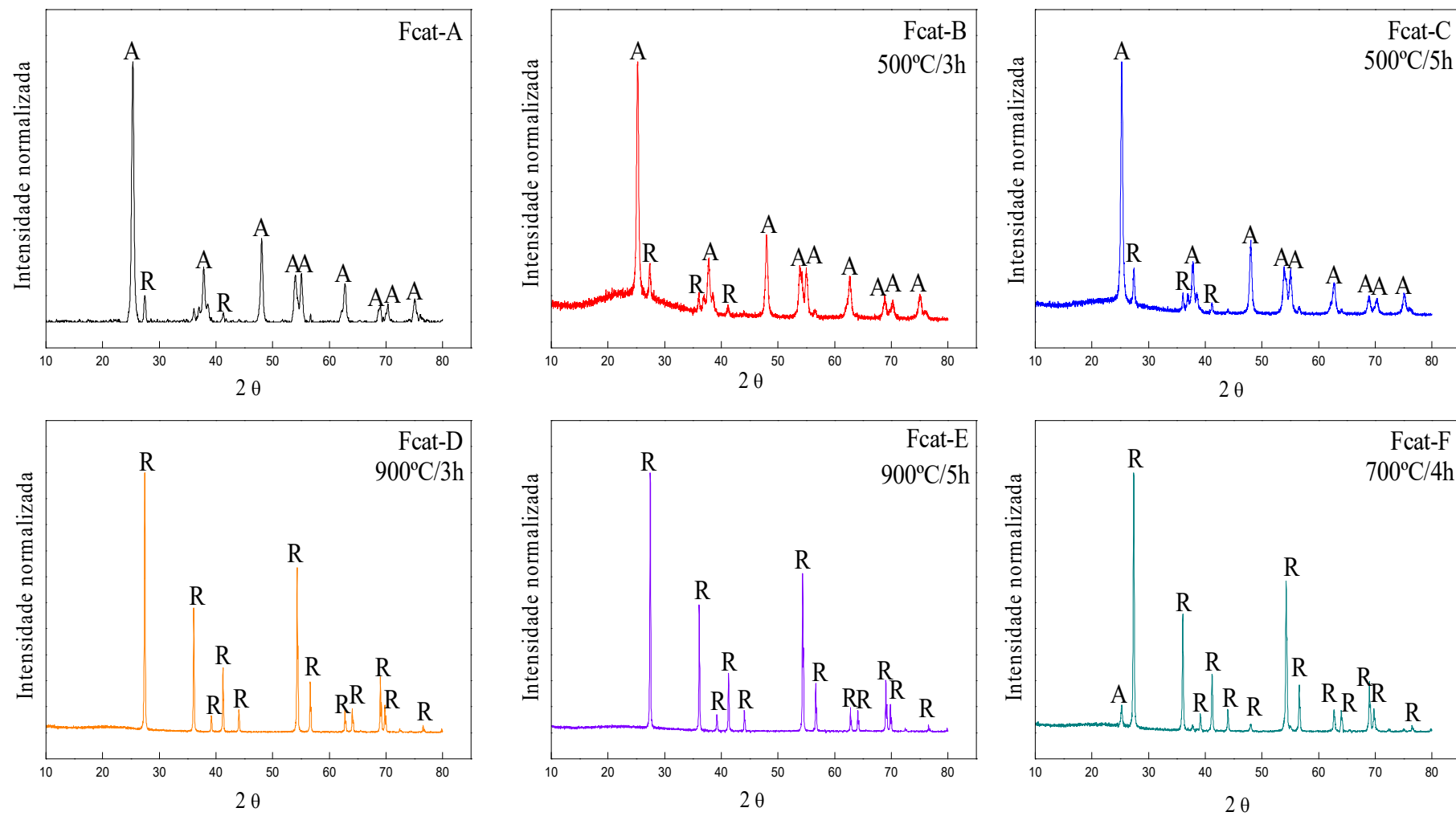
4.2.1 Fotocatalisadores oriundo do tratamento térmico do P25

Os difratogramas obtidos para P25 (Fcat-A) assim como aqueles referentes aos fotocatalisadores obtidos via tratamento térmico daquele (Fcat-B, Fcat-C, Fcat-D, Fcat-E e Fcat-F) nas respectivas condições de calcinação de 500° C/3h, 500° C/5h; 900° C/3h, 900° C/5h e 700° C/4h, estão apresentados na Figura 14.

Como pode ser observado na Figura 14, em todos os difratogramas foram encontrados picos de difração de alta cristalinidade referentes às fases anatase e rutilo, os quais foram identificados usando as Fichas JCPDS CARD N° 00-021-1272 ($\text{TiO}_2\text{-A}$) e JCPDS CARD N° 00-021-1276 ($\text{TiO}_2\text{-R}$), ou seja: a) Fase anatase: ângulos de 25,3; 37,0; 48,0; 53,94; 55,06; 62,6; 68,8; 70,3 e 75,0 correspondentes aos respectivos planos de reflexão (101), (004), (200),

(105), (211), (204), (116), (215); b) Fase rutilo: ângulos de 27,5; 36,08; 39,1; 41,2; 44,0; 54,3; 54,6; 56,6; 62,8; 64,03; 69,0; 69,78 e 76,45 correspondentes aos respectivos planos de reflexão (110), (101), (200), (111), (210), (211), (220), (002), (310), (301), (112) e (202). Estes picos eram esperados uma vez que os referidos fotocatalisadores foram sintetizados a partir do P25 (TiO₂ comercial), que se trata de uma mistura de TiO₂-A e TiO₂-R cujas frações mássicas estão nas faixas 70 – 80 % e 20-30 %, respectivamente.

Figura 14 – Difratogramas dos fotocatalisadores sintetizados via tratamento térmico do P25.



Observando-se a Figura 14 percebe-se que o DRX obtido para o Fcat-A está de acordo com aquele reportado na literatura para o P25 padrão (AMANO *et al.*, 2016). Os DRX obtidos para os pós dos Fcat-B, Fcat-C e Fcat-F, calcinados a 500° C/3h, 500° C/5h e 700° C/4h, respectivamente, indicam que estes materiais apresentam uma estrutura mista de TiO₂-A e TiO₂-R, como o P25 padrão (sem ser submetido a calcinação). Estes resultados estão de acordo com Amano *et al.*, (2016), que obtiveram óxidos de titânio mistos (TiO₂-A e TiO₂-R) a partir da redução do P25 Evonik por hidrogênio a pressão atmosférica nas temperaturas de 300° C, 500° C e 700° C por 2 horas.

Nos DRXs obtidos para os catalisadores Fcat-D e Fcat-E, calcinados a 900°C/3h e 900°C/5h, não foram detectados picos da fase anatase, o que indica que esses materiais podem ser constituídos por TiO₂-R. Tais resultados indicam que, para a faixa de temperatura 500°C a 700° C, o P25 é instável termicamente uma vez que ao se aumentar a temperatura de calcinação, o pico difração 25,3 (101) alargar-se e sua intensidade diminui. Isto ocorre devido a transformação TiO₂-A → TiO₂-R. Por outro lado, para a temperatura de 900° C (tempos de calcinação: 3 e 5 horas) o P25 foi transformado em um material termicamente estável, construído por apenas rutilo (o pico de difração 25,3 (101), TiO₂-A, não foi detectado). Esses resultados eram esperados, pois, as fases anatase e rutilo são termicamente metaestáveis e estáveis, respectivamente. Para titânio puro (TiO₂-A) cujas partículas apresentem diâmetro médio de 22-30 nm, a transformação TiO₂-A → TiO₂-R inicia-se a 600° C sendo totalmente completada a 850° C quando calcinado em ar,. Espera-se, portanto, que os materiais Fcat-D e Fcat-E sejam menos fotoativos que os Fcat-A, Fcat-B e Fact-C, uma vez que, a fase rutilo é menos fotoativa que fase anatase (NASRAELLA *et al.*, 2013; DORIAN *et al.*, 2011).

O efeito do tempo de calcinação, para uma dada temperatura, é evidenciado ao comparar-se as intensidade e largura dos picos de difração da fase anatase ($2\theta = 25,3^\circ$) para Fcat-A (P25 não calcinado), Fcat-B (500° C/3h) e Fcat-C (500° C/5h). De acordo com (NASRAELLA *et al.*, 2013; DORIAN *et al.*, 2011), a intensidade e a largura do pico de difração nos pós de TiO₂ estão relacionadas com o percentual mássico da referida fase anatase nesses materiais, i.e., a intensidade do pico tem relação direta com a concentração da fase anatase no material. A redução no valor da intensidade e o alargamento dos referidos picos de difração com o aumento da temperatura de calcinação dos pós, indicam que tais materiais experimentaram transformação de fase do tipo TiO₂-A → TiO₂-R, o que formará materiais com atividade fotocatalítica reduzida em relação ao TiO₂-A devido ao aumento do conteúdo de rutilo.

Os Fcat-B e Fcat-C foram sintetizados ao se calcinar o P25 à 500° C por 3h e 5h, respectivamente. Os picos das fases anatase (101) e rutilo (110) apresentam uma ligeira modificação em sua intensidade e sua largura, o que indica que houve uma discreta modificação na estrutura do Fcat-C em comparação a do Fcat-B quando se aumentou o tempo de calcinação de 3 para 5h, ao se manter a temperatura em 500° C. Para o caso dos Fcat-D e Fcat-E, sintetizados a partir da calcinação do P25 a 900° C por 3h e 5h, respectivamente, não foram observados redução da intensidade nem alargamento do pico de difração para a fase anatase (101), este pico não foi detectado nos DRX desses materiais. Tais resultados sugerem que, para uma dada temperatura, o tempo de calcinação interfere discretamente na estabilidade térmica do P25.

4.2.2 Fotocatalisadores do Tipo $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$

Os difratogramas dos fotocatalisadores P25 não calcinado, Fcat-A, e daqueles do tipo $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$, Fcat-G (500°C/3h), Fcat-H (900°C/5h), Fcat-L (500°C/5h), Fcat-M (900°C/5h) e Fcat-P (700°C/4h), para a concentração inicial de 8% conforme Figura 15. Na figura 16 estão apresentadas os catalisadores Fcat-I (500° C/3h), Fcat-J (900° C/5h), Fcat-N (500° C/5h), Fcat-O (900° C/3h) e Fcat-P (700° C/4h). Foram encontrados picos de difrações nas fases anatase e rutilo, os quais foram identificados de acordo com Fichas JCPDS CARD N° 00-021-1272 (TiO_2 -A) e JCPDS CARD N° 00-021-1276 (TiO_2 -R). Os ângulos identificados referentes às fases anatase e rutilo e respectivos planos de difração foram os seguintes: a) fase anatase: 25,25 (101), 37,77 (004), 48,04 (200), 55,94 (211), 62,70 (204), 68,78 (116), 70,41 (220) e 75,18 (215); b) fase rutilo: 27,46 (110), 36,10 (101), 39,18 (200), 41,24 (111), 54,34 (211), 56,64 (220), 62,76 (002), 64,06 (310), 69,08 (301), 69,80 (112) e 76,50 (202). Estes picos eram esperados uma vez que os fotocatalisadores do tipo $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ tiveram como suporte o P25.

Os picos de difração das fases anatase e rutilo foram encontrados nos difratogramas obtidos para os fotocatalisadores do tipo $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ em todas as condições de calcinação (Figura 13), pois são fotocatalisadores com íons Fe^{3+} suportados no P25, que como mencionado previamente, trata-se de sólido heterogêneo construído de TiO_2 -A e TiO_2 -R. Notou-se nos difratogramas obtidos para esses materiais que o pico de difração da fase

anatase 25,3 (101) sofreu pequena antecipação para os materiais do tipo $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$. Isto sugere que os íons Fe^{3+} causaram uma pequena distorção na estrutura dos cristais anatase.

Os picos aqui apresentados são os encontrados nas Fichas JCPDS CARD anatase 25,28 (101), 37,80 (004), 48,04 (200), 55,88 (105), 55,06 (211), 62,68 (213), 70,30 (220) e 75,02 (215) i.e.: Rutilo 36,08 (101), 39,18 (200), 41,22 (111), 44,05 (210), 56,64 (220), 64,03 (310), 69,78 (112) e 76,50 (202), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ JCPDS Card 01-070 6268, valores para a magnetita Fe_2O_3 18,32 (111) e 34,68 (311), ilmenita 35,25 (104), 48,71 (024), 52,69 (205), 61,54 (124) e 66,49 (0,33). No qual quando comparamos com os resultados encontrados neste trabalho observamos que uns antecipam e outros atrasam os mesmos estão conforme estão apresentados abaixo.

Os fotocatalisadores do tipo $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ são sólidos cristalinos heterogêneos compostos de $\text{TiO}_2\text{-A}/\text{TiO}_2\text{-R}$ com íons Fe^{3+} incorporados a estrutura. Além dos $\text{TiO}_2\text{-A}$ e $\text{TiO}_2\text{-R}$ foram identificados compostos a base de ferro - ferro metálico (Fe^0), óxidos de ferro - hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e magnetita, Fe_3O_4 - e a ilmenita (Fe-TiO_3) - cujos picos de difração e respectivos planos de difração foram identificados nos picos encontrados neste trabalho e comparado com o auxílio das respectivas JCPDS: 00-006-0696, Fichas JCPDS CARD N° 00-039-1346, JCPDS CARD 01-071-6339-4, JCPDS Card 01-070 6268, i.e.: a) Fe^0 : 44,7 (110), b) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$: 33,24 (104), 35,52 (110), 49,48 (024), JCPDS Card 00-033-0664-1; JCPDS Card 00-039-1346-2c) Fe_3O_4 : 18,16 (111) e 35,64 (311), JCPDS Card 01-071-6337-2; JCPDS Card 01-071-6338-4 e d) Fe-TiO_3 : 32,47 (104), 48,78 (024), 52,57 (205), 61,36 (124) e 66,40 (033), JCPDS Card 01-070 6267, JCPDS Card 01-070-6267 e JCPDS Card 01-070 cujo os picos 33,15 (104), 35,61 (110) e 49,47 (024).

A presença dos compostos a base de ferros nos fotocatalisadores do tipo $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ sugere que houve segregação significativa de ferro (Litter e Navio, 1994) nesses materiais, conseqüentemente, o ferro não estava completamente disperso sobre a superfície do TiO_2 (GANESH *et al.*, 2012). Esses fatos estão relacionados com conteúdo de ferro e condição de calcinação, ou seja: a) $500^\circ\text{C}/3\text{h}$ (Fcat-G e Fcat-I) e $500^\circ\text{C}/5\text{h}$ (Fcat-L e Fcat-N): $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e Fe_3O_4 ; b) $900^\circ\text{C}/5\text{h}$ (Fcat-H e Fcat-J) e $900^\circ\text{C}/3\text{h}$ (Fcat-M e Fcat-O): Fe^0 e Fe_3O_4 e c) $700^\circ\text{C}/4\text{h}$ (Fcat-P): Fe^0 e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, sendo a composição dos materiais (em base molar) em ferro 7,5 %, 11,4 %, 6,4 %, 10,8 %, 7,5 %, 11,3 %, 7,0 %, 9,9 % e 9,4 % e em base mássica 5,2 %, 7,9 %, 4,2 %, 7,5 %, 5,2 %, 7,7 %, 7,5 %, 4,9 %, 6,8 % e 6,2 %, respectivamente. A presença da alfa-hematita nos difratograma dos Fcat-G, Fcat-I e Fcat-P, a $500^\circ\text{C}/3$ horas, está de acordo com a literatura (Litter e Navio, 1994; Wang *et al.* 1999; Hirano *et al.*, 2004; Yang *et al.*,

2013), fato do teor mássico de Fe^{3+} ser superior a solubilidade desses íons nas arestas dos cristais da fase anatase (1% em massa a 800° C), resultando em sólidos cristalinos heterogêneos.

Para o caso dos Fcat-H e Fcat-J, materiais oriundos de calcinação a 900° C/5h e Fcat-M e Fcat-O cujos conteúdos molares (7,5 % e 11,3 %) e (7,0 % e 9,9 %) de ferro são iguais a (5,2 % e 7,5 %), (4,9 % e 6,8 %) em valores mássicos, respectivamente, não foram encontrados picos de difração referentes à hematita. Porém, foram encontrados picos referentes à magnetita, a ilmenita e ao ferro metálico.

Em condições de calcinação similares a dos Fcat-G e Fcat-H, porém apresentando conteúdo molar de ferro (7,5 %). Postula-se que, para o caso dos materiais calcinados a 900° C, o ferro foi segregado sob forma de hematita que em seguida transformou-se em magnetita, e a magnetita em ferro metálico ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}^0$) e ilmenita. Essa proposição tem apoio na literatura, uma vez que o Fe^{3+} se reduz a Fe^0 em processo de dois estágios, os quais dependem da temperatura: a) Estágio 1 (450-480° C): $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$; b) Estágio 2 (700-800° C): $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}^0$. A ilmenita é formada a temperaturas superiores a 600° C, conforme figuras 15 e 16 (YANG *et al.*, 2013).

Figura 15 – Difratogramas dos P25 (sem calcinar) e fotocatalisadores do tipo $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ sintetizados a diversas condições térmicas (500°C/3h; 900°C/5h e 700°C/4h) e teor molar de ferro na solução precursora (8 % e 10 %).

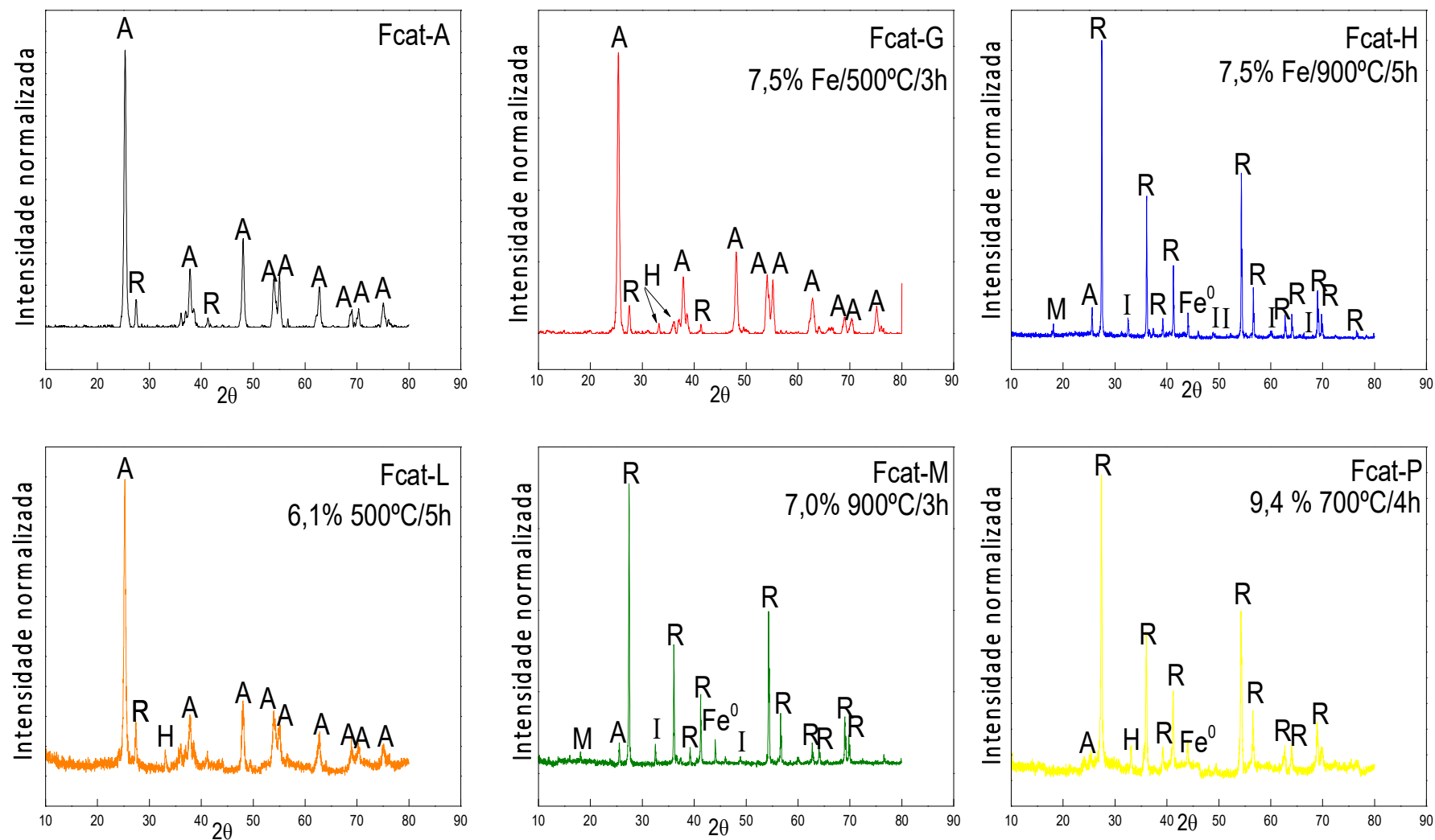
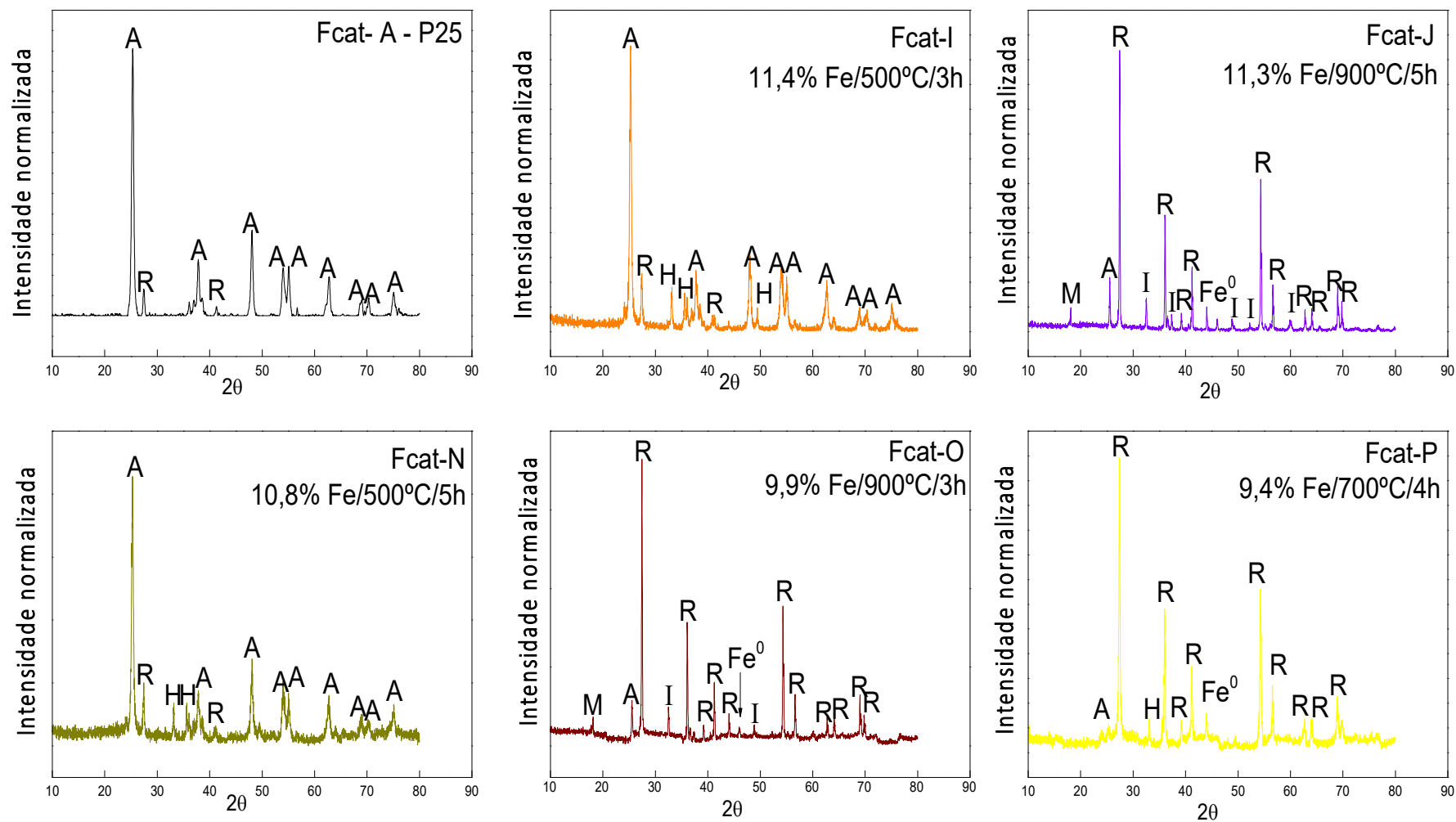


Figura 16 – Difratomogramas dos P25 (sem calcinar) e fotocatalisadores do tipo $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ sintetizados a diversas condições térmicas ($500^\circ\text{C}/3\text{h}$; $900^\circ\text{C}/5\text{h}$ e $700^\circ\text{C}/4\text{h}$) e teor molar de ferro na solução precursora (12 % e 10 %).



4.3 PROPRIEDADES DE ESTRUTURA

Os parâmetros de estrutura do P25 (Fcat-A), dos fotocatalisadores sintetizados por meio de tratamento térmico do P25 (Fcat-B, Fcat-C, Fcat-D, Fcat-E e Fcat-F) e os do tipo $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ (Fcat-G, Fcat-H, Fcat-I, Fcat-J, Fcat-L, Fcat-M, Fcat-N, Fcat-O e Fcat-P) - teores mássicos das fases $\text{TiO}_2\text{-A}$ (W_A) e $\text{TiO}_2\text{-R}$ (W_R), tamanho médios dos cristalitos anatase ($D_{\text{DRX-A}}$) e rutilo ($D_{\text{DRX-R}}$), parâmetros de rede (a, b, c) e distorção da estrutura cristalina ($\epsilon(\text{CLD})$) - estão apresentados na Tabela 12.

Os teores mássicos das fases $\text{TiO}_2\text{-A}$ e $\text{TiO}_2\text{-R}$ foram estimados com o auxílio dos valores das intensidades de seus respectivos picos de difração dos planos (101) e (110), usando as Equações (26) e (27) (CRIADO; REAL; SORIA *et al.*, 1989).

$$W_A = \frac{100}{\left\{100 + 1,265 \left[\frac{I_R(110)}{I_A(101)} \right] \right\}} \quad (26)$$

$$W_R = \frac{100 I_R(110)}{[0,886 I_A(101) + I_R(110)]} \quad (27)$$

Concernente ao P25 padrão (Fcat-A), a relação entre os teores mássicos das fases anatase e rutilo, $W_A:W_R$, observada foi igual a 88,7 %:10,2 % (Tabela 11), que está acima a faixa relatada pelo fabricante, ou seja: (70-80 %):(30-20 %). Esse resultado está de acordo com a literatura, uma vez que, Chen *et al.* (2015), Amano *et al.*, (2016) relataram para o P25, $W_A:W_R$ iguais a 84 %:16 %, 85,6 %:14,4 % e 87 %:13 %, respectivamente. A atividade fotocatalítica dos diversos pós de óxido de titânio existentes, por exemplo, anatase, rutilo, brooquita e P25, seguem a seguinte ordem: P25>anatase>brooquita> rutilo isso para os Óxidos mistos de $\text{TiO}_2\text{-A}/\text{TiO}_2\text{-R}$ (CHEN *et al.*, 2015).

Tabela 11 - Parâmetros de estrutura dos fotocatalisadores.

Material	Θ_c/T_c (°C/h)	WP _{Fe3+} (%)	WF _{Fe3+} (%)	W _A (%)	W _R (%)	D _{DRX} (nm)	Parâmetros de rede		V _{Cunit} * (Å ³)	ε(CLD)x10 ³ (cm ² .g ⁻¹)
							a=b (Å)	c (Å)		
Fcat-A	-	0,0	0,0	88,7	10,2	31,0	3,7828	9,4904	135,8	8,96
Fcat-B	500/3	0,0	0,0	79,2	19,0	29,0	3,7810	9,4861	135,6	8,82
Fcat-C	500/5	0,0	0,0	77,8	20,3	31,0	3,7800	9,4835	135,5	8,93
Fcat-D	900/3	0,0	0,0	1,5	98,3	60,0	4,5906	2,9571	62,3	3,50
Fcat-E	900/5	0,0	0,0	1,8	98,0	61,0	4,5906	2,9571	62,3	2,17
Fcat-F	700/4	0,0	0,0	7,7	91,4	46,0	4,5930	2,9590	62,4	3,40
Fcat-G	500/3	8,0	5,2	88,8	10,2	32,0	3,7837	9,4837	133,8	8,75
Fcat-H	900/5	8,0	5,2	1,9	97,8	68,0	4,5913	2,9579	62,5	2,30
Fcat-I	500/3	12,0	7,9	79,5	18,7	34,0	3,7807	9,4854	135,6	8,30
Fcat-J	900/5	12,0	7,7	2,9	96,8	68,0	4,5904	2,9577	62,3	2,54
Fcat-L	500/5	8,0	4,2	81,3	17,0	33,0	3,7974	9,4754	136,6	8,30
Fcat-M	900/3	8,0	4,9	7,73	91,4	64,0	4,6034	2,9572	62,6	2,40
Fcat-N	500/5	12,0	7,5	77,19	20,9	33,0	3,7830	9,4879	135,7	8,62
Fcat-O	900/3	12,0	6,8	11,12	87,71	61,0	4,5850	2,9624	62,2	2,52
Fcat-P	700/4	10,0	6,2	7,30	91,8	34,0	3,7850	9,5140	136,3	2,91

*Volume das células unitárias

como o P25, apresenta maior atividade que o $\text{TiO}_2\text{-A}$, sendo necessário para tal que W_R seja $\geq 5\%$ $\text{TiO}_2\text{-R}$. Portanto, o P25 usado neste trabalho possivelmente apresenta atividade fotocatalítica inferior à que apresentaria se tivesse sua composição dentro da faixa atribuída ao P25. Os demais parâmetros de estrutura do P25, diâmetro médio do cristalito, parâmetros de rede, volume das células unitárias e distorção da rede (Tabela 11) estão de acordo com a literatura (FELTRIN *et al.*, 2013)

A transformação de fases do TiO_2 depende significativamente dos parâmetros de sínteses, que por sua vez, afetam o produto. A cinética do processo de transformação de fases do tipo $\text{TiO}_2\text{-A} \rightarrow \text{TiO}_2\text{-R}$ é, tipicamente, considerada em termos da temperatura e do tempo de calcinação (DORIAN; HANAOR; SORRELL, 2011). A estabilidade térmica do P25 padrão (Fcat-A) foi avaliada submetendo-se esse material a um tratamento térmico em diversas condições calcinação ($500^\circ\text{C}/3\text{h}$; $500^\circ\text{C}/5\text{h}$; $900^\circ\text{C}/3\text{h}$, $900^\circ\text{C}/5\text{h}$ e $700^\circ\text{C}/4\text{h}$). Produziu-se, desta forma, os seguintes nanomateriais Fcat-B, Fcat-C, Fcat-D, Fcat-E e Fcat-F.

Os Fcat-A, Fcat-B, Fcat-C, Fcat-D, Fcat-E e Fcat-F apresentaram composição ($W_A:W_R$), diâmetro médio dos cristalitos (fase anatase), parâmetros de rede ($a=b$ e c), volume da célula unitária (V_{cunit}) e parâmetro de distorção de rede que variaram nas respectivas faixas ($88,7\% - 1,5\%$):($10,2\% - 98,3\%$), $31\text{-}61\text{ nm}$, $3,7828\text{-}4,5930\text{ \AA}$ ($a=b$), $9,4904 - 2,9590\text{ \AA}$ (c), $135,8\text{-}62,42\text{ \AA}^3$ e $8,96 \times 10^{-3} - 2,17 \times 10^{-3}\text{ cm}^{-1}.\text{g}^{-1}$ (Tabela 13).

As variações observadas nos valores dos parâmetros de estrutura (Tabela 11), confirmam que a estrutura do P25, nas condições de calcinação aplicadas, sofreu rearranjos, que foram de discretos a substanciais, indicando que houve transformação do tipo $\text{TiO}_2\text{-A} \rightarrow \text{TiO}_2\text{-R}$. A intensidade dos rearranjos na estrutura do P25 provavelmente dependeu da temperatura e do tempo de calcinação, de forma isolada.

Para um dado tempo de calcinação, o aumento da temperatura de 500°C para 900°C levou a rearranjos estruturais substanciais, uma vez que valores dos parâmetros de estrutura, do volume das células unitárias e tamanho médio do cristalito para Fcat-D ($900^\circ\text{C}/3\text{h}$) apresentaram os seguintes comportamentos em relação aos obtidos para Fcat-B ($500^\circ\text{C}/3\text{h}$): a) os parâmetros de estruturas a e c aumentaram e decresceram em $121,45\%$ e $30,2\%$, respectivamente; b) volumes das células unitárias decresceram em $44,40\%$; c) diâmetro do cristalito aumentou em $206,9\%$. Ao se comparar os referidos parâmetros para os Fcat-C e Fcat-E, calcinados a $500^\circ\text{C}/5\text{h}$ e $900^\circ\text{C}/5\text{h}$, obteve-se mesma tendência comportamental. Tais

resultados indicam a temperatura, a um dado tempo de calcinação, afeta fortemente a transformação de fase anatase a rutilo no P25. O que está de acordo com a literatura que relata que, sendo a fase anatase uma das formas metaestável TiO_2 , sua transformação em rutilo dar-se na faixa de temperatura 300°C a 700°C , sendo completada na faixa entre 800°C a 950°C (HIRANO *et al.*, 2004; OKADA *et al.*, 2004). A temperatura de início da transformação de fase não é definida, pois, depende de vários fatores como tamanho médio das partículas primárias, presença impurezas e outros. Comparando-se os valores relatados na literatura para os parâmetros de estrutura e volume das células unitárias para o Fcat-P ($a=b=3,785\text{\AA}$; $c=9,514\text{\AA}$; $V_{\text{cunit}}=136,3\text{\AA}$) e Fcat-F ($a=b=4,594\text{\AA}$; $c=2,959\text{\AA}$; $V_{\text{cunit}}=62,4\text{\AA}$), pode-se afirmar que os materiais calcinados a 500°C e à 900°C , independentemente do tempo de calcinação, apresentam estruturas anatase e rutilo com discretos rearranjos na estrutura primária dessas fases do TiO_2 , respectivamente.

Por outro lado, materiais sintetizados a uma dada temperatura e calcinados em tempo distintos, no caso, Fcat-B ($500^\circ\text{C}/3\text{h}$)/Fcat-C ($500^\circ\text{C}/5\text{h}$) e Fcat-D ($900^\circ\text{C}/3\text{h}$)/Fcat-F ($900^\circ\text{C}/5\text{h}$), apresentaram rearranjos estruturais discretos (Tabela 11), o que indica que, nas condições de calcinação deste trabalho, o efeito do tempo de calcinação sobre a transformação de fase $\text{TiO}_2\text{-A} \rightarrow \text{TiO}_2\text{-R}$, pode ser considerável como desprezível.

De forma geral, os resultados obtidos estão de acordo com os relatados por Gorska *et al.* (2008) para o $\text{TiO}_2\text{-A}$, que investigaram o efeito da temperatura (condição de calcinação: $350\text{--}750^\circ\text{C}$ por 2 horas) sobre o diâmetro do cristalito ($\text{TiO}_2\text{-A}$). Também foram encontrados comportamentos distintos para temperaturas de calcinação baixas ($< 350^\circ\text{C}$) e altas ($> 550^\circ\text{C}$), a) Temperaturas $< 350^\circ\text{C}$: o tamanho dos cristais do $\text{TiO}_2\text{-A}$ apresentaram crescimento desprezível, tendo o valor do parâmetro de distorção da rede cristalina decrescido; b) Temperatura $> 550^\circ\text{C}$: o tamanho dos cristais do $\text{TiO}_2\text{-A}$ apresentaram crescimento acelerado, com decrescimento rápido e intenso do parâmetro de distorção da estrutura cristalina. Os resultados obtidos endossam os obtidos por Gorska *et al.* (2008) e os desta pesquisa, ou seja, a) o tempo de calcinação não afeta grandemente a estrutura e o tamanho dos cristalitos do $\text{TiO}_2\text{-A}$; b) o tamanho dos cristais de ambos $\text{TiO}_2\text{-A}$ e $\text{TiO}_2\text{-R}$ crescem com o aumento da temperatura de calcinação, indicando agregação pós calcinação; c) a temperatura acelera a transferência de fase metaestável ($\text{TiO}_2\text{-A}$) a fase estável ($\text{TiO}_2\text{-R}$).

Com relação aos fotocatalisadores do tipo $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$, os resultados apresentados na Tabela 11 indicam que, nas condições de temperatura, tempo de calcinação e teor mássico de

ferro na solução precursora, foram sintetizados materiais classificados como soluções sólidas de TiO_2 e ferro, uma vez que se observou variações nos parâmetros da estrutura cristalina, volume das células unitária e distorção (Lokesh *et al.*, 2014), ou seja, houve rearranjos estruturais na estrutura anatase que foram de discretos a drásticos, levando estruturas TiO_2 -A e TiO_2 -R levemente distorcidas, respectivamente. Ao dopar-se o P25 com Fe^{3+} nas condições de calcinação de $500^\circ \text{C}/3\text{h}$ (Fcat-G e Fcat-I) e $900^\circ \text{C}/5\text{h}$ (Fcat-H e Fcat-J), obteve-se o efeito da condição de calcinação sobre as propriedades de estrutura dos materiais distintos.

Para a condição de calcinação $500^\circ \text{C}/3\text{h}$, os conteúdos mássicos em Fe^{3+} , W_A e W_R encontrados para os materiais Fcat-G e Fcat-I foram (5,2 %, 88,8 % e 10,2 %) e (7,9 %, 79,5 % e 18,7 %), respectivamente. A comparação entre os valores obtidos para a proporção $W_A:W_R$ para os Fcat-A com Fcat-G (Tabela 12), indica que o Fe^{3+} não inibiu a transformação $\text{TiO}_2\text{-A} \rightarrow \text{TiO}_2\text{-R}$ para a configuração em que o conteúdo do dopante foi igual a 5,2% e, uma vez que, a razão $W_A:W_R$ para os Fcat-A e Fcat-G, nessa condição de calcinação, foi a mesma, i.e.: 88,8 %:10,2 %. Observou-se, também que, para o Fcat-G houve, em relação ao Fcat-A, aumentos discretos no tamanho do cristalito (2 %) e parâmetros de estrutura “a”/“b” (0,024 %) assim como, discreta redução nos valores do parâmetro de estrutura “c” (0,067 %) e no volume das células unitárias (2 %). Tais resultados confirmam que o Fe^{3+} inibiu a transformação $\text{TiO}_2\text{-A} \rightarrow \text{TiO}_2\text{-R}$ quando o material foi calcinado a $500^\circ \text{C}/3\text{h}$ tendo como solução precursora do ferro contendo 8 % (em moles) desse dopante, correspondendo a concentração efetiva, pós calcinação de 5,2 % mássico.

No entanto, para a condição de calcinação $500^\circ \text{C}/3\text{h}$ e teor de mássico de Fe^{3+} igual a 7,9 %, a proporção $W_A:W_R$ encontrada para os Fcat-I e Fcat-A foram 79,2 %:18,7 % e 88,7 %:10,2 %, respectivamente. Os parâmetros de estruturas variaram discretamente: parâmetros de estrutura a=b, aumentaram em 0,056 % com relação a Fcat-A; parâmetro de estrutura c, o volume das células unitárias e a distorção cristalina decresceram em 0,053 %, 0,15 % e 7,37 %, respectivamente. Houve aumento do tamanho do cristalito em 9,68 %. Diante destes resultados, conclui-se que 10,7 % do $\text{TiO}_2\text{-A}$ transformou-se em $\text{TiO}_2\text{-R}$. No entanto, o Fe^{3+} não pode ser considerado como o responsável por tal transformação. Esse fato fica elucidado ao compararem-se os parâmetros de estrutura obtidos para o Fcat-I com o do Fcat-B (oriundo da calcinação do P25 a $500^\circ \text{C}/3\text{h}$). Como resultado tem-se que, sendo a proporção $W_A:W_R$ para o Fcat-B igual a 79,2 %:19,0 %, tem-se que Fcat-I apresentou composição em $\text{TiO}_2\text{-A}$

reduzida em 2,98 % quando comparado com aquela observada para o Fcat-B. O que confirma que a variável de processo que promoveu a transformação de fases foi a temperatura.

O aparecimento da α -hematita nesses materiais (Fcat-G, Fcat-I), deve estar relacionado com fato do conteúdo de Fe^{3+} inserido na fase anatase ter sido superior a concentração de saturação (1 % em massa, a 800° C e 3 % a 1350° C, (Hirano *et al.*, 2004) daquele dopante nesta fase do óxido de titânio. Para temperatura igual ou superior que 500° C, o excesso de Fe^{3+} pode formar a hematita através da Equação 28 (YANG *et al.*, 2013).



Para a condição de calcinação 900° C/5h, ambos os fotocatalisadores Fcat-H ($w_{\text{Fe}^{3+}} = 5,2 \%$) e Fcat-J ($w_{\text{Fe}^{3+}} = 7,7 \%$) apresentaram proporções $W_A:W_R$ e valores para os parâmetros de estrutura muitos discrepantes daqueles obtidos para o Fcat-A (P25 padrão). A transformação da fase anatase para a fase rutilo ocorreu intensamente, uma vez que os conteúdos de $\text{TiO}_2\text{-A}$ nos Fcat-H e Fcat-J foram estimados em 97,86 % e 96,73 % menores que aquele estimado para o Fcat-A (Tabela 12). Praticamente todo $\text{TiO}_2\text{-A}$ foi convertido em $\text{TiO}_2\text{-R}$ nos Fcat-H e Fcat-J. Os parâmetros de estrutura apresentam valores praticamente similares aos observados para o $\text{TiO}_2\text{-R}$ ($a=b$: 4,5941 Å; c : 2,9593 Å e $V_{\text{cunit}}=62,46$ Å³), confirmando que suas estruturas dos Fcat-H e Fcat-J são rearranjos muito próximos daquela referente ao $\text{TiO}_2\text{-R}$. Os resultados obtidos sugerem que conteúdo de Fe^{3+} pouco afetou as transformações estruturais e de fase experimentadas pelos Fcat-H e Fcat-J. No entanto, houve uma transformação drástica de fase durante a calcinação do material precursor desse fotocatalisadores. Como no caso dos Fcat-I, pode-se dizer que esse processo foi causado por terem sido calcinados à alta temperatura (900° C). Para se confirmar esta proposição, comparou-se as proporções $W_A:W_R$ estimadas para Fcat-H com as do Fcat-E, sendo estas 1,9 %:97,8 % e 1,8%:98,0 %, respectivamente.

Foram encontrados nos DRX obtidos para os Fcat-H e Fcat-J (calcinação a 900° C/5h) picos de difração referentes à magnetita e ao ferro metálico, nenhum pico referente à hematita. Sabe-se que a hematita, mais estável dos óxidos de ferro, pode ser reduzida a ferro

metálico quando submetida a temperaturas superiores a 570° C (Equação 29) (JOZWIAK *et al.*, 2007). Portanto, a hematita provavelmente deve ter sido formada quando a temperatura de calcinação foi de 500° C. A hematita foi totalmente transformada em magnetita a 570° C, sendo uma parte desse óxido transformada em ferro metálico.



É bem conhecido na literatura que o modo como o dopante insere-se em uma estrutura cristalina depende, primariamente, de dois fatores, da eletronegatividade e do raio iônico do suporte e dopante (WANG, 2011). No caso do TiO₂ dopado com ferro, tem-se que valores do raio iônico e a eletronegatividade do Fe³⁺ (0,064 nm; 1,83 eV) são muito próximos aqueles observados para Ti⁴⁺ (0,068 nm; 1,54 eV), é possível que os íons Fe³⁺ entrem célula cristalina do TiO₂ substituindo o Ti⁴⁺ (dopagem substitucional). Como o raio iônico do Fe³⁺ é menor que o do Ti⁴⁺, a dopagem ocorre levando a uma contração da estrutura cristalina, ou seja, parâmetro de estrutura “c” e o volume das células unitárias decrescem, levando a um decrescimento do cristalito (WANG, 2011). Tais características relatadas na literatura para o sistema Fe³⁺/TiO₂, dão suporte para se levantar a hipótese de que, no caso deste trabalho, a dopagem de Fe³⁺ no TiO₂ ocorreu de modo substitucional. Parte do ferro incorporado ao TiO₂ substituiu o Ti⁴⁺ na estrutura cristalina, e parte se apresentou com outras fases, ou seja, hematita, magnetita, ilmenita e ferro metálico. O fato do tamanho do cristalito ter aumentado, em vez de diminuir como esperado deve estar relacionado com os seguintes fatos: a) Temperatura 500° C, nucleação do rutilo na fase anatase e formação de hematita nos interstícios da estrutura; b) temperatura 900° C, cristais de anatase foram quase que totalmente transformados em rutilo, cujo diâmetro médio varia na faixa de 55-60.

4.4 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURRIER

As figuras 17 e 18 mostram a análise de infravermelho com transformada de Fourier para os seguintes catalisadores: Na qual a Figura 17 apresenta Fcat-A P25-TiO₂ puro e calcinado nas seguintes temperaturas Fcat-B (500°C/3h), Fcat-C (500°C/5h), Fcat-D (900°C/3h), Fcat-E (900°C/5h) e Fcat-F (700° C/4h) e a Figura 18 os seguintes catalisadores Fcat-G (500° C/3h), Fcat-H (900° C/5h), Fcat-I (500° C/3h), Fcat-J (900° C/5h), Fcat-L (500° C-500° C-5h), Fcat-M (900° C/3h), Fcat-N (500° C/5h), Fcat-O (900° C/3h) e Fcat-P (700° C/4h).

Figura 17 - FTIR espectro de P25 TiO₂ puros.

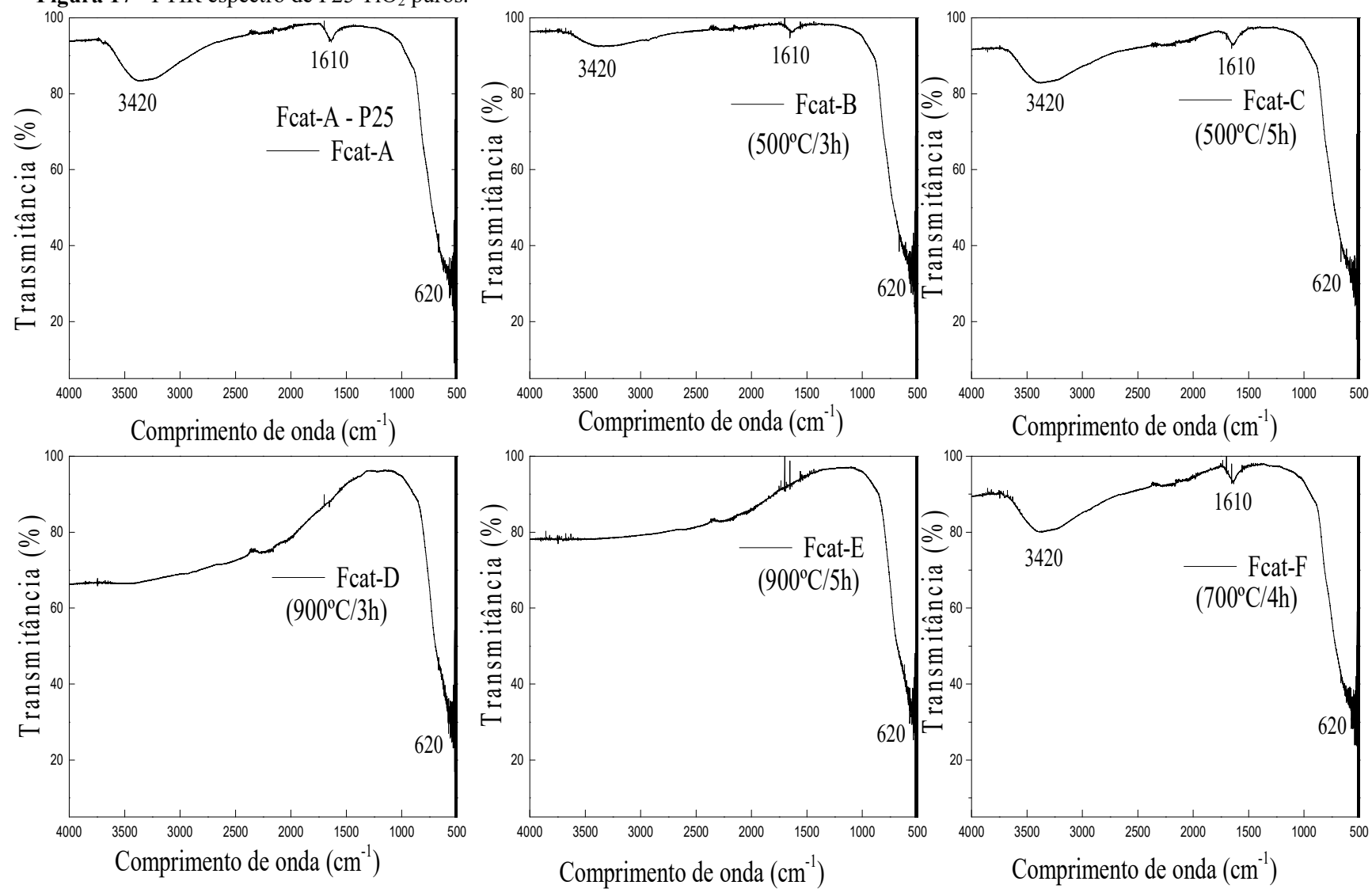
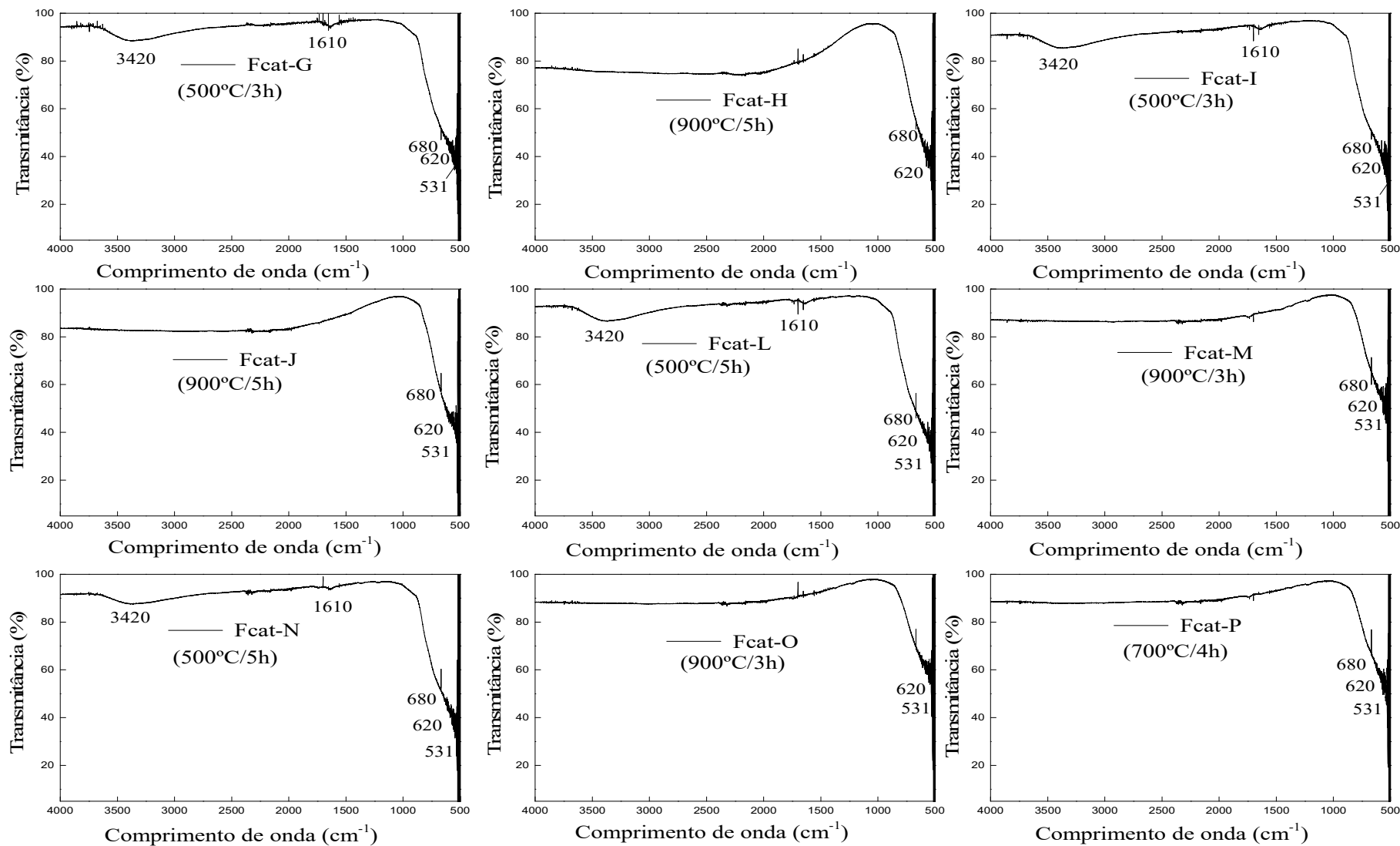


Figura 18 - FTIR espectro dopados com íons de Fe^{3+} .



O espectro infravermelho das partículas do TiO_2 é representado na Figura 17 Fcat-A, Fcat-B, Fcat-C e Fcat-F. As bandas em torno de 3420 e 1610 cm^{-1} são atribuídas ao alongamento das vibrações $\nu(\text{O-H})$ e $\delta(\text{H-O-H})$ respectivamente, devido a água adsorvida sobre a superfície do TiO_2 .

São observados nas duas Figuras 17 e 18 picos característicos em torno de 600 cm^{-1} associado à vibração do alongamento da ligação Ti-O o que está de acordo com os resultados obtidos pelos autores PERUMAL *et al.*, (2014) e He *et al.* (2013) que apresentaram resultados relativos à caracterização das partículas de TiO_2 .

Este trabalho estar de acordo com ABBAS *et al.*, 2016 apresentam bandas atribuídas ao campo vibracional do espectro do Fe-O varia na faixa de $472 - 542$. Essa também é a banda de ferro puro. Observa nós seguintes catalisadores (Figura 18) Fcat-G, Fcat-I, Fcat-L e Fcat-N para os catalisadores dopados com íons de Fe^{3+} e comparados com TiO_2 puro com a amostra dopada.

4.5 MORFOLOGIA DAS NANOPARTÍCULAS

4.5.1 Técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As Figuras 19, 20 e 21 são apresentadas as micrografias de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), dos fotocatalisadores preparados via tratamento térmico estão representadas nas Figuras A, B e C com aumento de 6000 vezes, para que seja avaliadas as suas morfologias e microestruturas dos pós dos catalisadores estudados.

FIGURA 19A – Fcat-A micrografias de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do P25.

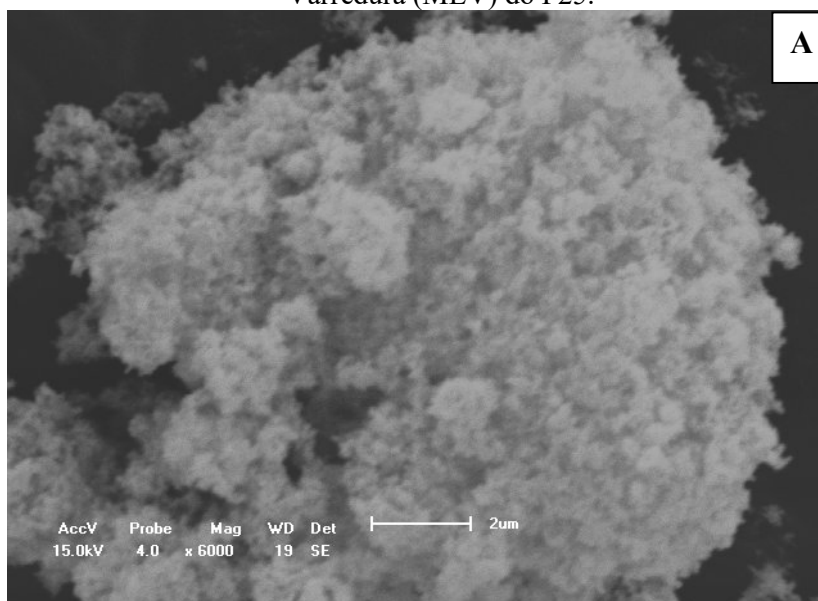


FIGURA 19B– Fcat-Bmicrografias de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do P25-500° C-3h.

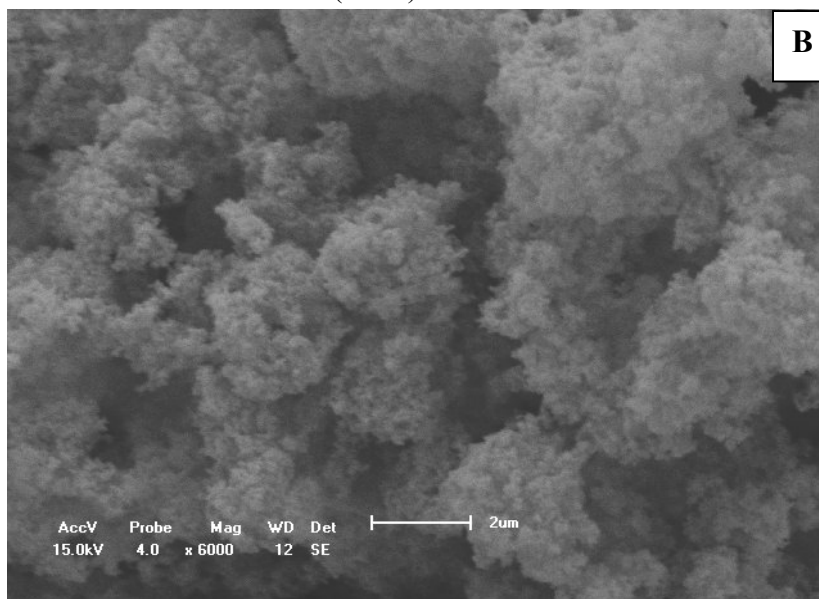


FIGURA 19C – Fcat-Emicrografias de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do P25 a 900° C-5h.

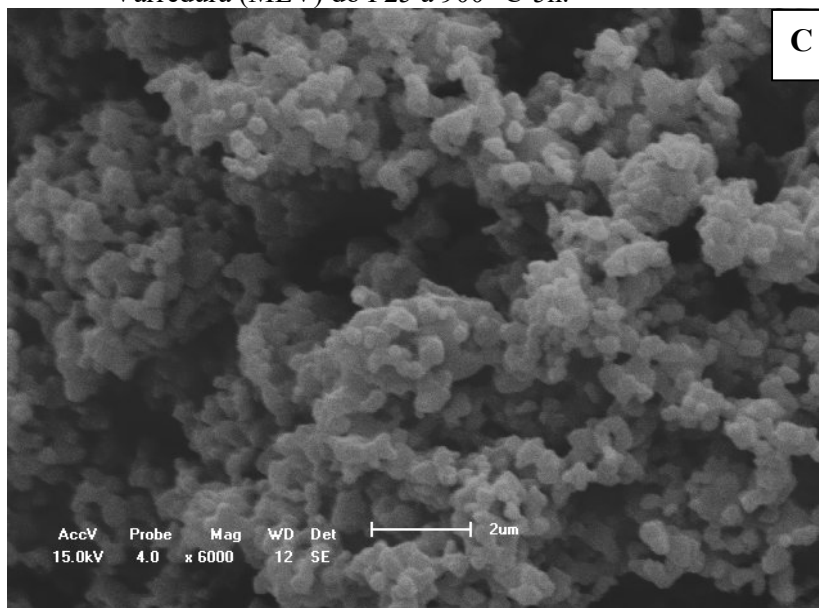


FIGURA 20A – Fcat-G micrografias de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do P25 a 500° C-3h dopado com inicialmente com 8 % de íons de ferro.

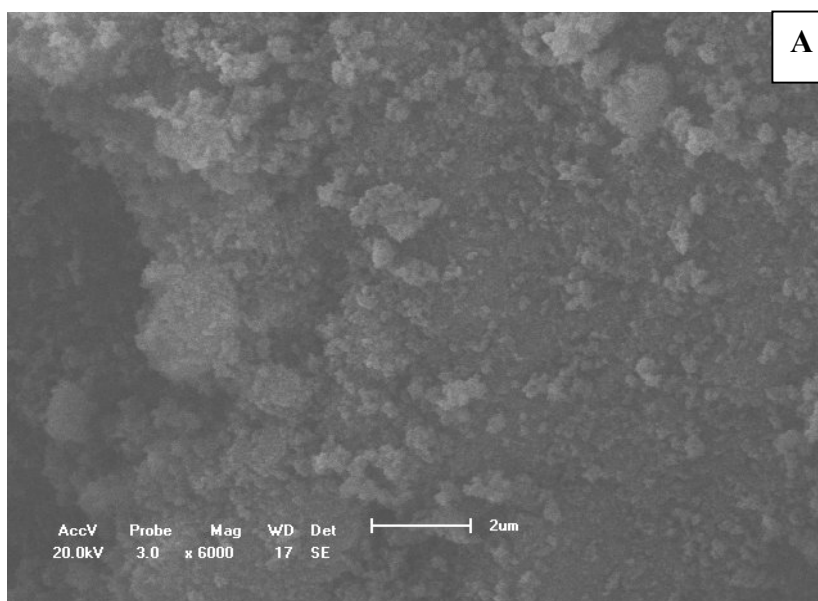


FIGURA 20B – Fcat-Hmicrografias de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do P25 a 900°C-5h dopado com inicialmente com 8 % de íons de ferro.

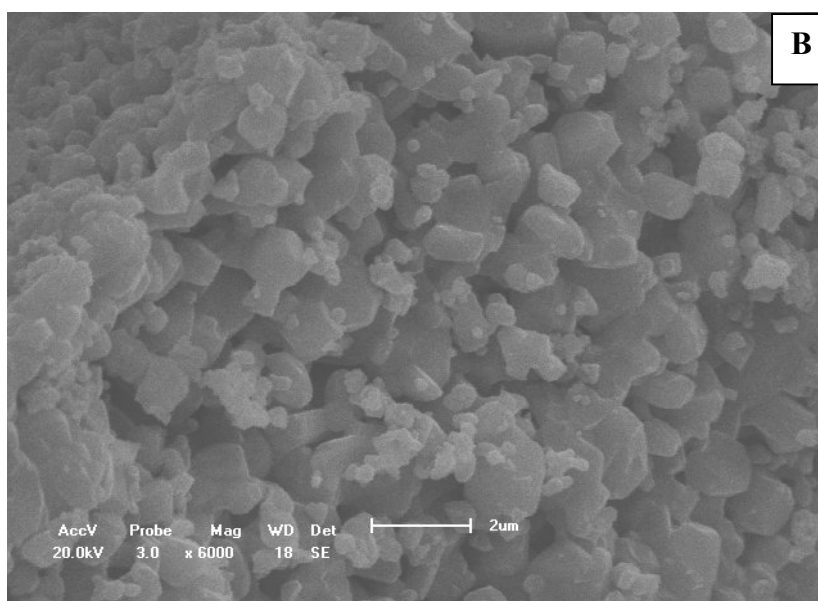


FIGURA 21A – Fcat-I micrografias de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do P25 a 500°C-3h dopado com inicialmente com 12 % de íons de ferro.

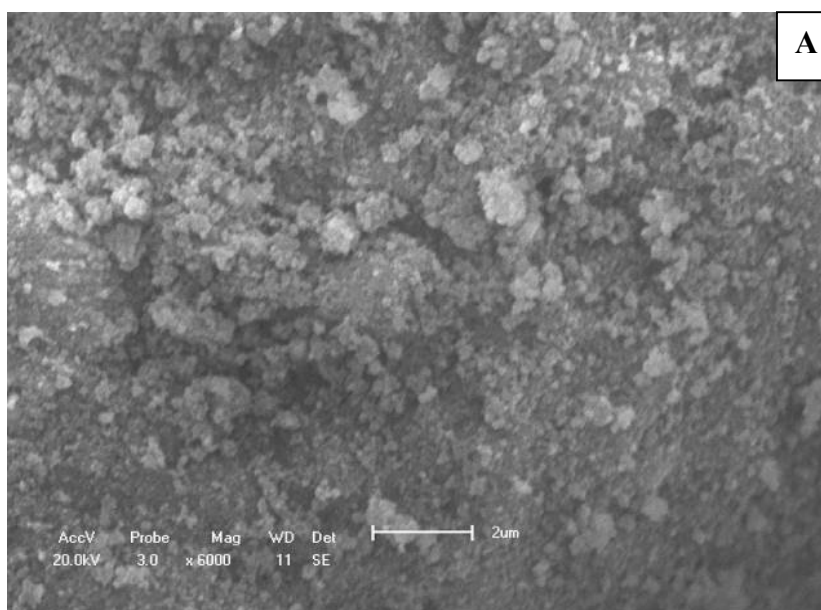
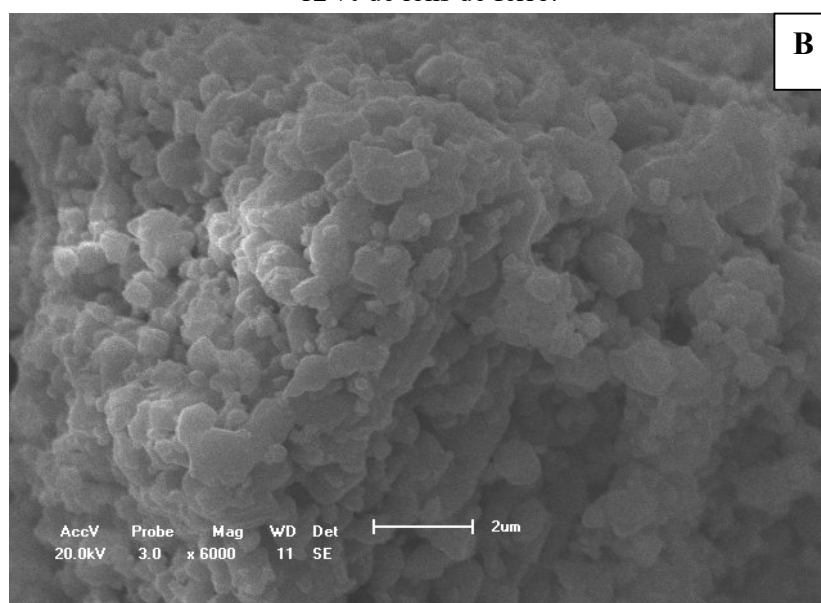


FIGURA 21B – Fcat-Jmicrografias de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do P25 a 900°C-5h dopado com inicialmente com 12 % de íons de ferro.



É possível observar que nas figuras 20A e 21A, são formadas por partículas de TiO_2 que possuem formas irregulares, não sendo possível estimar o tamanho das partículas e também a impregnação do Fe^{3+} pode-se dizer que por esta técnica. O mesmo fato foi observado por Queiroz (2016). Rodrigues (2014) que relatou em seu trabalho que as micrografias do TiO_2 puro e TiO_2 impregnado com prata não houve alteração na estrutura morfológica do seu catalisador. Já para as formas apresentadas na figura 19C, 20B e 21B observa-se na morfologia a formação de partículas esféricas. Este fato pode estar ligado à influência da temperatura de calcinação e a formação da fase Rutilo.

4.6 PROPRIEDADES TEXTURAIS

Os valores obtidos para as propriedades texturais - área interfacial específica (S_{Bet}), volume médios dos poros (V_p), tamanho médio dos poros (T_p) e diâmetro das partículas (D_{Bet}) – dos fotocatalisadores obtidos via tratamento térmico do P25 (Fcat-A, Fcat-B, Fcat-C, Fcat-D, Fcat-E e Fcat-F) e dopagem pelo método de impregnação úmida (Fcat-G, Fcat-H, Fcat-I, Fcat-J, Fcat-L, Fcat-M, Fcat-N, Fcat-O e Fcat-P), estão apresentados na Tabela 12. Os valores obtidos para S_{Bet} , V_p , T_p e D_{Bet} para o P25 padrão (Fcat-A), estão de acordo com aqueles relatados na literatura (AMANO *et al.*, 2016; KEULEMANS *et al.*, 2016; CHEN *et al.*, 2015).

De forma geral, o tratamento térmico a que se submeteu o P25 levou a materiais com área interfaciais especificamente menores que a do P25 padrão, que podem ser classificados como mesoporosos (isotermas de adsorção do tipo IV; tamanho do poro compreendido na faixa de 2-50 nm). Para as condições de calcinação em que a temperatura foi 500° C, a redução do valor de S_{Bet} foi discreto, i.e.: o Fcat-B (500° C/3h) e o Fcat-C (500° C/5h) apresentaram área interfacial específica 6,07 % e 4,05 % menores que o Fcat-A (P25). Considerando-se os erros experimentais envolvidos na análise, pode-se dizer que o tratamento térmico do P25 a 500° C não afetou a área interfacial específica do P25. No entanto, os valores dos volumes e tamanho dos poros foram afetados pelo tratamento térmico do P25, aumentaram em até 1,53 vezes em relação aos valores observados para estas propriedades texturais do P25.

Esse tipo de comportamento apresentado para S_{Bet} , no entanto, não foi observado para as temperaturas de calcinação de 700° C e 900° C. Para as condições de calcinação 700° C/4h e 900° C/5h, os respectivos materiais produzidos, Fcat-F e Fcat-E, apresentaram área

interfacial específica cujos valores foram 85,35 % e 88,39 % menores que aquele obtido para o P25 respectivamente. Tais resultados indicam que ao se calcinar o P25 a temperaturas maiores que 500°C, levará a materiais com área interfacial específica e volume de poros muito menores que a do P25. No entanto, o valor do tamanho dos poros para o Fcat-F, que foi calcinado a 900° C, é 3,64 % maior que o P25. Esse resultado é atribuído ao fato que durante a calcinação desenvolveu-se fase de alta cristalinidade (rutilo), resultando em partículas empacotadas densamente.

Tabela 12- Propriedades texturais dos fotocatalisadores.

Fotocatalisadores	Θ_c/T_c (°C/h)	wF _{Fe3+} (%)	WF _{Fe3+} (%)	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	V _P (cm ³ .g ⁻¹)	R _P (nm)	D _{BET} (nm)	D _{DRX} (nm)	D _{BET} / D _{DRX} (nm/nm)
Fcat-A	-	0,0	0,0	56,00	0,10	3,57	27,50	31,00	0,89
Fcat-B	500/3	0,0	0,0	52,60	0,11	4,44	29,30	29,00	1,01
Fcat-C	500/5	0,0	0,0	53,73	0,15	5,49	28,70	31,00	0,93
Fcat-D	900/3	0,0	0,0	4,45	0,01	4,66	346,35	46,00	7,53
Fcat-E	900/5	0,0	0,0	6,50	0,01	3,70	237,10	61,00	3,89
Fcat-F	700/4	0,0	0,0	8,20	0,03	7,78	236,30	46,00	5,14
Fcat-G	500/3	5,2	7,5	47,0	0,25	10,71	32,80	32,00	1,03
Fcat-H	900/5	5,2	7,5	3,60	0,06	3,76	423,40	68,00	6,23
Fcat-I	500/3	7,9	11,4	43,60	0,26	11,95	35,30	34,00	1,04
Fcat-J	900/5	7,7	11,3	3,10	0,07	4,72	494,00	68,00	7,26
Fcat-L	500/5	4,2	6,4	46,79	0,22	9,79	32,93	34,00	0,97
Fcat-M	900/3	4,9	7,0	1,96	0,005	5,60	786,34	64,00	12,29
Fcat-N	500/5	7,5	10,8	43,54	0,21	9,75	35,40	33,00	1,07
Fcat-O	900/3	6,8	9,9	2,56	0,005	4,45	602,04	61,00	9,87
Fcat-P	700/4	6,2	9,4	11,40	0,07	12,6	135,00	32,00	4,22

A redução da área interfacial observada para tais materiais foi devido ao processo de sinterização das partículas (Tayade *et al.*, 2007), o que pode ser confirmado pelo fato do valor da razão $D_{\text{BET}}/D_{\text{DRX}}$ ser maior que a unidade (LIQIANG *et al.*, 2004).

Os distintos comportamentos observados para a S_{BET} para os materiais oriundos do tratamento térmico a que foi submetido o P25, nas condições de calcinação deste trabalho, provavelmente devem estar relacionados com a composição em $\text{TiO}_2\text{-A}$ e $\text{TiO}_2\text{-R}$ devido a transformação da fase anatase na fase rutilo. Os cristalitos do $\text{TiO}_2\text{-R}$ são bem maiores que os do $\text{TiO}_2\text{-A}$ (Referencia). Os valores obtidos os valores obtidos para relação $W_{\text{A}}:W_{\text{R}}$ e para o D_{DRX} da fase anatase materiais calcinados a 500° C, 700° C e 900° C são: a) Fcat-A, Fcat-B e Fcat-C (500° C): (88,70 %:10,20 %; 31,00 nm); (79,20 %:19,80 %; 29,00 nm) e (77,80 %:20,30 %; 31,00 nm), b) Fcat-F (700° C); (7,70 %:91,40 %; 46,00 nm); c) Fcat-E (900° C): 1,80 %:98,00 %; 61,00 nm. Estes resultados reforçam a proposição de que motivo para o decrescimento da área interfacial discreta para os fotocatalisados calcinados a 500° C e aqueles calcinados a 700° C e 900° C está relacionado com a aumento do percentual do $\text{TiO}_2\text{-R}$ devido a transformação da $\text{TiO}_2\text{-A} \rightarrow \text{TiO}_2\text{-R}$ e crescimento do cristalito (Ohno *et al.*, 2003; Chen *et al.*, 2015; Amano *et al.*, 2016), essa transformação é processo de nucleação e crescimento de cristal (PENN & BANFIELD, 1999).

Com relação ao tempo de calcinação pode-se dizer que este parâmetro de processo afeta a porosidade do material, ou seja: ao se calcinar o P25 a 500° C por 3 e 5 horas, observou-se que a porosidade dos materiais formados (Fcat-B e Fcat-C) aumentou em 24,37% e 55,78%, respectivamente. Esses materiais, possivelmente, não sofreram sinterização (suas partículas são formadas por um único cristalito) uma vez que o valor estimado para a razão $D_{\text{BET}}/D_{\text{DRX}}$ foi menor que 1,0 (LIQIANG *et al.*, 2004). Esses resultados estão de acordo com a literatura (OHNO *et al.*, 2003; AMANO *et al.*, 2016; CHEN *et al.*, 2015). O efeito do tempo de calcinação sobre as propriedades texturais dos materiais calcinados a 900° C 3 e 5 horas (Fcat-D e Fcat-E) observa-se uma diminuição na porosidade dos materiais e a transformação da fase rutilo este fato esta relacionado a temperatura de calcinação conforme relatado por (Ohno *et al.*, 2003; Chen *et al.*, 2015; Amano *et al.*, 2016).

As mudanças micro estruturais causadas ao TiO_2 com a incorporação de íons Fe^{3+} a sua estrutura foram avaliadas através da estimativa das propriedades texturais dos fotocatalisados Fcat-G, Fcat-H, Fcat-I, Fcat-J e Fcat-P, cujas condições de calcinação/

concentração mássica de Fe^{3+} são respectivamente as seguintes (Tabela 12): 500° C/3h/5,20 %, 900° C/5h/5,20 %, 500°C/3h/7,90 %, 900° C/5h/7,70 % e 700° C/4h/6,2 %.

Os valores obtidos para a área interfacial específica dos fotocatalisadores do tipo $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ (Tabela 14) indicam que a incorporação do íon Fe^{3+} na estrutura do TiO_2 independentemente da composição em íons Fe^{3+} , levou a materiais com área interfacial menores que a do P25, i.e.: esses materiais apresentaram S_{Bet} variando na faixa de 47,00% a 3,10 %. Os fotocatalisadores (Fcat-G e Fcat-I) e (Fcat-L e Fcat-N), calcinados a 500° C/3/5h, respectivamente, apresentaram valores para S_{Bet} (9,61 % e 16,15 %) (9,40 % e 16,4 %) menores em relação aquele obtido para o P25. Enquanto que os fotocatalisadores (Fcat-H, Fcat-J) e (Fcat-M e Fcat-O) Fcat-P, calcinados, respectivamente, a 900° C/5h, 900° C/3h e 700° C/4h, apresentaram uma queda drástica no valor obtido para a S_{Bet} em comparação com aquele obtido para o P25, i.e.: 93,57 %, 94,46 %, 95,30 %, 96,8 % e 79,6 %.

Estes resultados indicam que, em todas as condições de calcinação dos materiais, houve um rearranjo estrutural mais denso cuja intensidade mostrou-se ser é diretamente proporcional as temperaturas de calcinação e composição em íons Fe^{3+} . As configurações do fotocatalisador calcinados a 900° C 3 e 5 horas e com $w\text{F}_{\text{Fe}^{3+}}$ de 4,9 % e 6,8 % Fcat-M e Fcat-O, e 5,20 % e 7,70 %, Fcat-H e Fcat-J, respectivamente, são aquelas que, possivelmente, apresentem arranjo estrutura mais denso, um arranjo destoando muito pouco daquele apresentado para o $\text{TiO}_2\text{-R}$, uma vez que suas composições em rutilo são respectivamente iguais a (91,4 % e 87,7 %) e (97,80 % e 96,80 %) (Tabela 14).

A influência da temperatura no decréscimo do valor no da S_{Bet} desses fotocatalisadores, está relacionada com transformação da $\text{TiO}_2\text{-A} \rightarrow \text{TiO}_2\text{-R}$ que também foi promovida pela incorporação de íons Fe^{3+} na estrutura do P25, o que levou a cristallitos maiores, o que justifica a variação pequena nos valores daquele parâmetro para os Fcat-G e Fcat-I, calcinados a 500° C/3h, cujos D_{DRX} são, respectivamente iguais a 32,80nm e 34,00 nm, em relação aquele observado para o P25 (31,00 nm), assim como, a brusca queda nos valores da S_{Bet} para os Fcat-H, Fcat-J e Fcat-P cujas condição de calcinação/ D_{DRX} são respectivamente iguais a 900° C/5h/68nm, 900° C/5h/68nm e 700° C/4h/46nm. Resultados similares foram relatados por AMANO *et al.* (2016).

Os fotocatalisadores que apresentaram maior área interfacial e menor tamanho da partícula (D_{BET}), possivelmente, serão os mais eficientes fotocataliticamente, devido ao fato, que os mesmos apresentaram maiores superfícies de sítios ativos, consequentemente, uma maior taxa de transferência de carga (MEDINA-RAMIREZ *et al.*, 2014).

Veremos abaixo as Figuras 22 e 23 que apresentam as isotermas de adsorção catalisadores TiO_2 puros, tratados termicamente e dopados com íons de Fe^{3+} .

Figura 22 - Isotermas de adsorção para o TiO_2 -P25 e TiO_2 tratado termicamente.

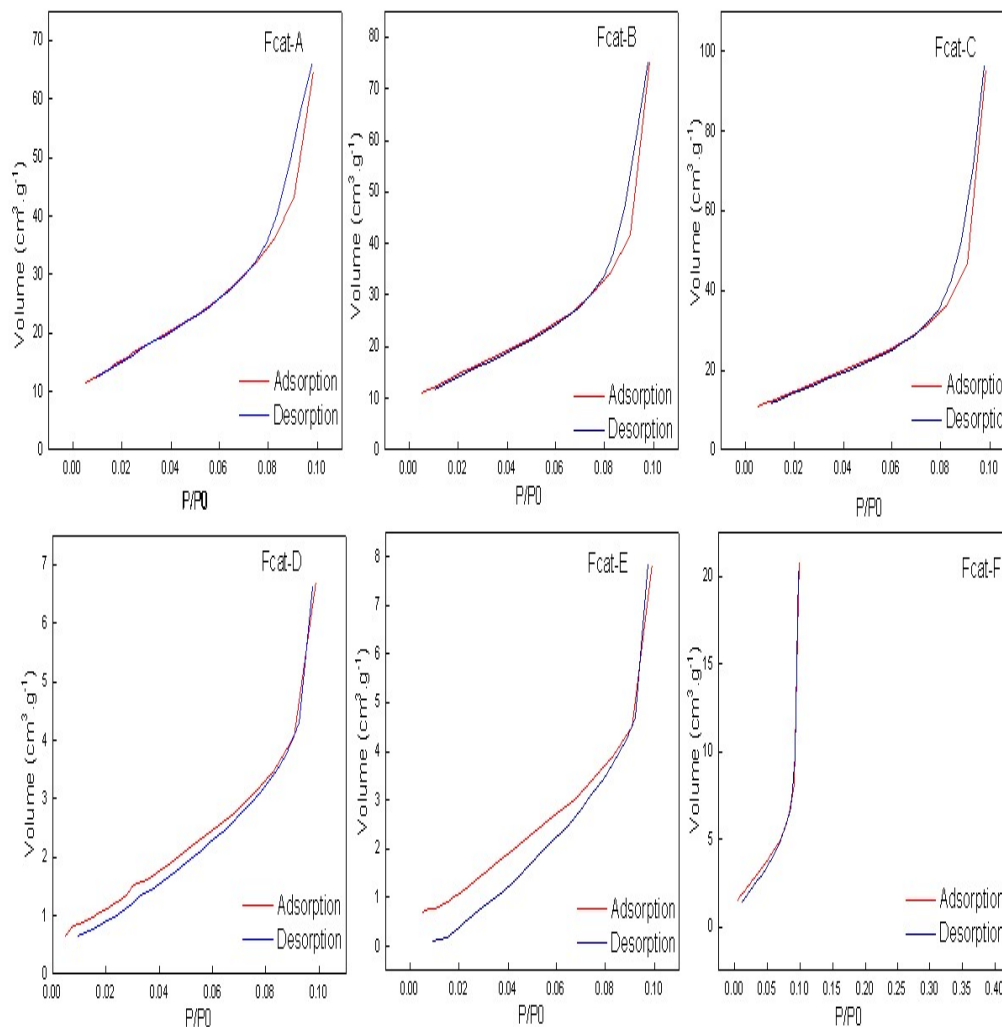
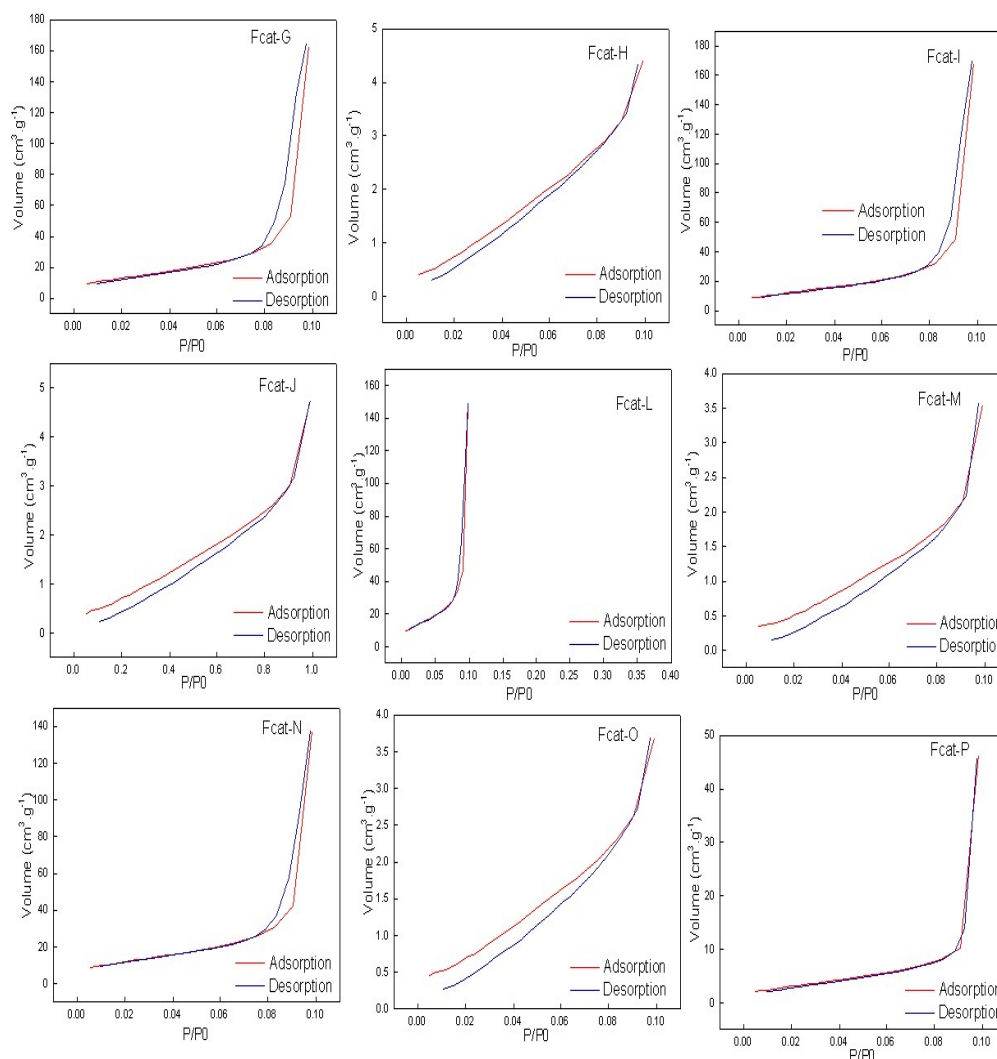


Figura 23 - Isotermas de adsorção para o TiO_2 dopados com íons de Fe^{3+} .



As isotermas de adsorção mostradas neste texto, para o TiO_2 não dopado (Fcat-A ou P25), com tratamento térmico (Fcat-B, Fcat-C, Fcat-D, Fcat-E e Fcat-F) e aqueles dopados com os íons Fe^{3+} (Fcat-G, Fcat-H, Fcat-I, Fcat-J, Fcat-L, Fcat-M, Fcat-N, Fcat-O e Fcat-P), foram classificadas como do Tipo 4 com discreto ciclo de histerese, resultado clássico para materiais mesoporosos com tamanhos de partículas 2 ~ 50 nm apresentados nas Figuras (Conforme podemos observa as Figuras Fcat-A, Fcat-B, Fcat-C, Fcat-G, Fcat-I, Fcat-N, Fcat-P) (ROUQUEROL; ROUQUEROL; SING, 1999). E os catalisadores apresentados nas Figuras 22 e 23 (Fcat-E, Fcat-D, Fcat-F, cat-H, Fcat-J), esses catalisadores as histereses apresentam um limite do potencial de adsorção devido ao fato relacionado com as condições de pressão de saturação e de enchimento dos poros, esses materiais não apresentam características de serem microporosos, contudo, possuem energia de adsorção.

4.7 ESPECTROSCOPIA UV-VISÍVEL COM REFLECTÂNCIA DIFUSA E AS ENERGIAS DE BAND-GAP (E_g).

As propriedades ópticas dos fotocatalisadores preparados foram estudadas por espectroscopia de reflectância difusa UV-vis (DRS). Os espectros de reflectância difusa UV-VIS (ERD-UV-VIS) obtidos para as amostras de dióxido de titânio não dopado (Fcat-A, Fcat-B, Fcat-C, Fcat-D, Fcat-E e Fcat-F) e dopado com íon Fe^{3+} (Fcat-G, Fcat-H, Fcat-I, Fcat-J, Fcat-K, Fcat-L, Fcat-M, Fcat-N, Fcat-O, e Fcat-P) estão apresentados nas Figuras 20, 21 e 22. Investigou-se o efeito da condição de calcinação (temperatura/tempo de calcinação) das amostras de P25 não dopado sobre a característica ótica deste semiconductor assim como para aquelas amostras de P25 dopado com íon Fe^{3+} partindo de uma solução estoque com concentração nominal de 8 % e 12 % em massa, usando-se como método de dopagem o método de impregnação via úmida na tabela 14 os valores da E_g .

Os espectros de reflectância difusa apresentados nas figuras 24 a 26, mostram que para todos os catalisadores na região abaixo de 400 nm ocorre absorção da radiação incidente. Acima de 400nm, os catalisadores deixam de absorver e a reflexão dos mesmos foram absorvidas. Para o catalisador TiO_2 puro mostrou uma reflexão ampla absorção na faixa de comprimento de onda de 300-350 nm.

Figura 24 - Espectro UV-VIS com refletância difusa para o P25 e os fotocatalisadores sintetizados via tratamento térmico do P25.

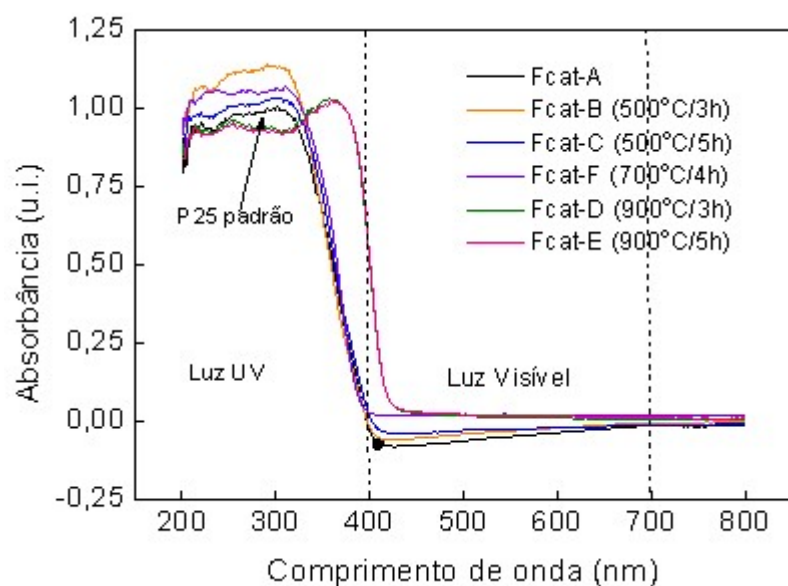


Figura 25- Espectro UV-VIS com refletância difusa para o P25 e os fotocatalisadores do tipo $\text{Fe}^{3+}/\text{P25}$ ($\text{WP}_{\text{Fe}^{3+}} = 8\%$).

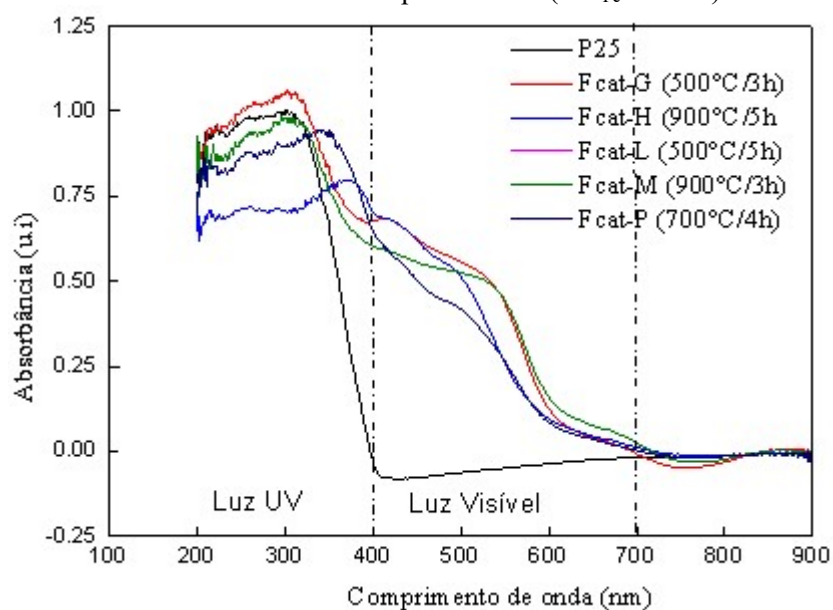
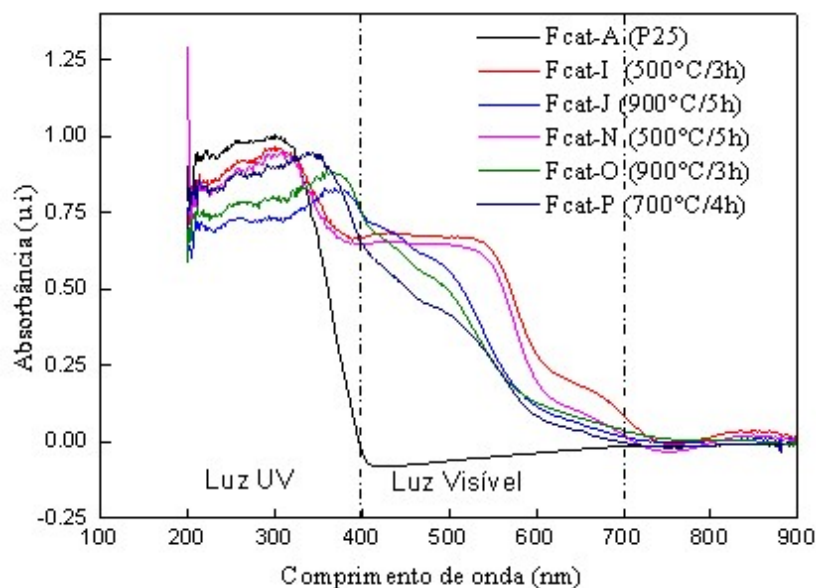


Figura 26- Espectro UV-VIS com refletância difusa para o P25 e os fotocatalisadores do tipo $\text{Fe}^{3+}/\text{P25}$ ($\text{WP}_{\text{Fe}^{3+}} = 12\%$).



Um olhar íntimo sobre os gráficos revela que todos esses pós possuem transição de faixas de banda direta. Os valores calculados de E_g destes pós são apresentados na tabela 13, com o aumento de Fe concentrado em TiO_2 , a E_g diminui gradualmente, o que é consistente com a mudança para vermelho o limite de absorção observado em drs spectra (Bak *et al* 2002). Esse deslocamento vermelho pode ser atribuído à transição de transferência de carga entre o íons metálicos e a banda de condução ou valência de TiO_2 . Com base em E_g e os valores da borda de absorção observados, espera-se que o TiO_2 puro seja ativo sob irradiação UV, enquanto que o Fe-dopado das componetes contribuíram para melhora da absorção na região de luz visível Figuras 25 e 26. Observa-se também intensidade da absorvência visível do TiO_2 aumentou com o aumento do conteúdo de Fe. No entanto, as bordas de absorção das amostras de óxidos mistos estavam além 400 nm dependendo do conteúdo do Fe_2O_3 no composto. A absorção nos 400 nm a 700 nm aumenta gradualmente com aumento do conteúdo de Fe_2O_3 .

Tabela 13 - Energia de *Band-Gap* (E_g).

Fotocatalisador				E_{BG} (eV)
Fotocatalisador/ Método	WP _{Fe3+} (%)	Θ_c/T_c (°C/h)	D _{DRX} (nm)	
Fcat-A/T	0,00	-	31,00	3,10
Fcat-B/T	0,00	500/3	29,00	3,11
Fcat-C/T	0,00	500/5	31,00	3,02
Fcat-D/T	0,00	900/3	60,00	2,98
Fcat-E/T	0,00	900/5	61,00	3,20
Fcat-F/T	0,00	700/4	46,00	3,15
Fcat-G	8,00	500/3	32,00	2,00
Fcat-H	8,00	900/5	68,00	2,16
Fcat-I	12,00	500/3	34,00	2,01
Fcat-J	12,00	900/5	68,00	2,07
Fcat-L	8,00	500/5	34,00	2,03
Fcat-M	8,00	900/3	64,00	2,12
Fcat-N	12,00	500/5	33,00	2,06
Fcat-O	12,00	900/3	61,00	2,10
FCat-P	10,00	700/4	32,00	2,05

Conforme observa-se na tabela 13 os valores de *band-gap* calculados para todos os catalisadores tratados termicamente estão em torno de mais ou menos 3,1 eV, estando de acordo com literatura que é de 3,2 eV, e em concordância com a composição de 80% na fase anatase e 20 % rutilo. E os dopados com íons de Fe³⁺ apresentaram valores na faixa de 2,00 – 2,16. Observando que o TiO₂ dopado com íon de Fe³⁺ reduziu o *band gap* de energia e deslocou a absorção da radiação para dentro do espectro visível, aumentando sua aplicabilidade. O ferro ocupa o sítio dos íons. Ti (IV), aumentando a concentração de buracos devido à criação de um semicondutor do tipo P, o que favorece a oxidação de íons hidroxilas

a radical hidroxila. LOPES, 2013, observou em seu trabalho que os valores do *band gap* tiveram uma contínua queda nas amostras com Fe^{3+} e com o aumento da temperatura isso as diferentes das amostras puras.

4.8 PLANEJAMENTO DE VARIÁVEIS TEXTURAIS

Na produção de catalisadores a base de TiO_2 tratados termicamente e dopados com íons ferro, analisou-se os efeitos das variáveis texturais destes catalisadores, foi realizado um planejamento experimental ²³.

Os catalisadores TiO_2/Fe foram utilizados nas seguintes condições: concentrações de 8, 12 e 10 %, calcinados nas temperaturas de 500, 700 e 900° C e tempos de 3, 4 e 5 h.

Os resultados obtidos foram analisados estatisticamente mediante o planejamento experimental, por meio de um software Statistic 8. Foi adotado um nível de significância de 95%, ou seja, foram considerados significativos os parâmetros com de $p < 0,05$. Conforme apresentado na Tabela 14.

Tabela 14 - Teste da análise de variância do modelo previsto para os valores das propriedades texturais da Área superficial (S_{BET}), ao nível de confiança de 95 % ($p < 0,05$).

Fonte de Variação	Soma quadrática	G.L	Média quadrática	F_{calc}	P
Regressão	3612,75	7	516,10	4,44	0,05
Resíduos	349,262	3	116,42		
Total	3962,020	10	-		
% Variação explicada – 91,18 %					
Máxima % Variação Explicada – 100 %					

Nº g.l.: número de grau de liberdade.

Esses valores foram obtidos através da soma quadrática residual (SQr) calculada do modelo, com os dados apresentados na Tabela 14, foi obtida somando 0,00 (erro puro), cujo valor corresponde 349,26. Com soma quadrática da regressão (SQR) pode ser obtida através da diferença entre soma quadrática total (SQT) e a soma quadrática residual (SQr). Assim, $\text{SQR} = 3962,020 - 349,26 = 3612,75$. Já a média quadrática é a soma quadrática dividida por seu respectivo grau de liberdade.

Segundo Saramago e Silva (2005), o F calculado é a razão entre a média quadrática da regressão (MQR) e a média quadrática residual (MQR).

O percentual de variação explicada pela regressão foi de 91,18 % obtido pela razão entre a soma quadrática devido à regressão e a soma quadrática total. O valor deve ser comparado com o valor máximo explicável, pois nenhum modelo pode reproduzir a soma quadrática do erro puro (DIAS, 2013). O valor máximo explicável é dado pela diferença entre a soma quadrática total e a soma quadrática do erro puro dividido pela soma quadrática total, sendo igual a 100 %. Comparando a variável explicada do modelo (91,18 %) com valor máximo explicável (100 %) verifica-se que os resultados são muito próximos entre si o que indicando um bom ajuste no modelo para esta variável.

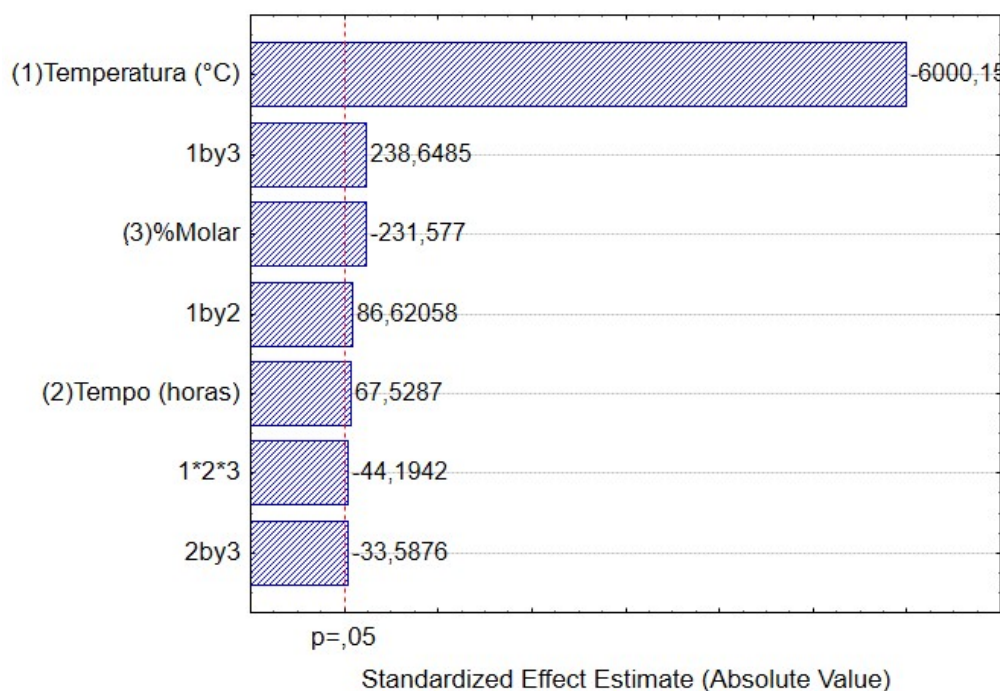
Conforme pode-se observar no gráfico de Pareto que apresenta a significância dos efeitos, com 95% de confiança, tracejado por uma linha vermelha, correspondente ao valor de $p=0,05$, confirmando os resultados obtidos na Tabela 15. No qual as alturas das barras apresentam os resultados dos efeitos das variáveis e estão dispostas de modo decrescente conforme a Figura 27.

Tabela 15 - Efeito do planejamento experimental completo aplicado para Área superficial (S_{BET}).

Elementos	Amostra S_{BET}
Média	20,5500 ± 0,0301
Efeitos Principais	
1- Temperatura (°C)	-42,3375±0,0707
2- Tempo (h)	-0,4775±0,0707
3 %Molar	-1,6875±0,0707
Interação de fatores	
1 e 2	0,6125
1 e 3	1,6875
2 e 3	-0,2375
1*2*3	-0,3125±0,707

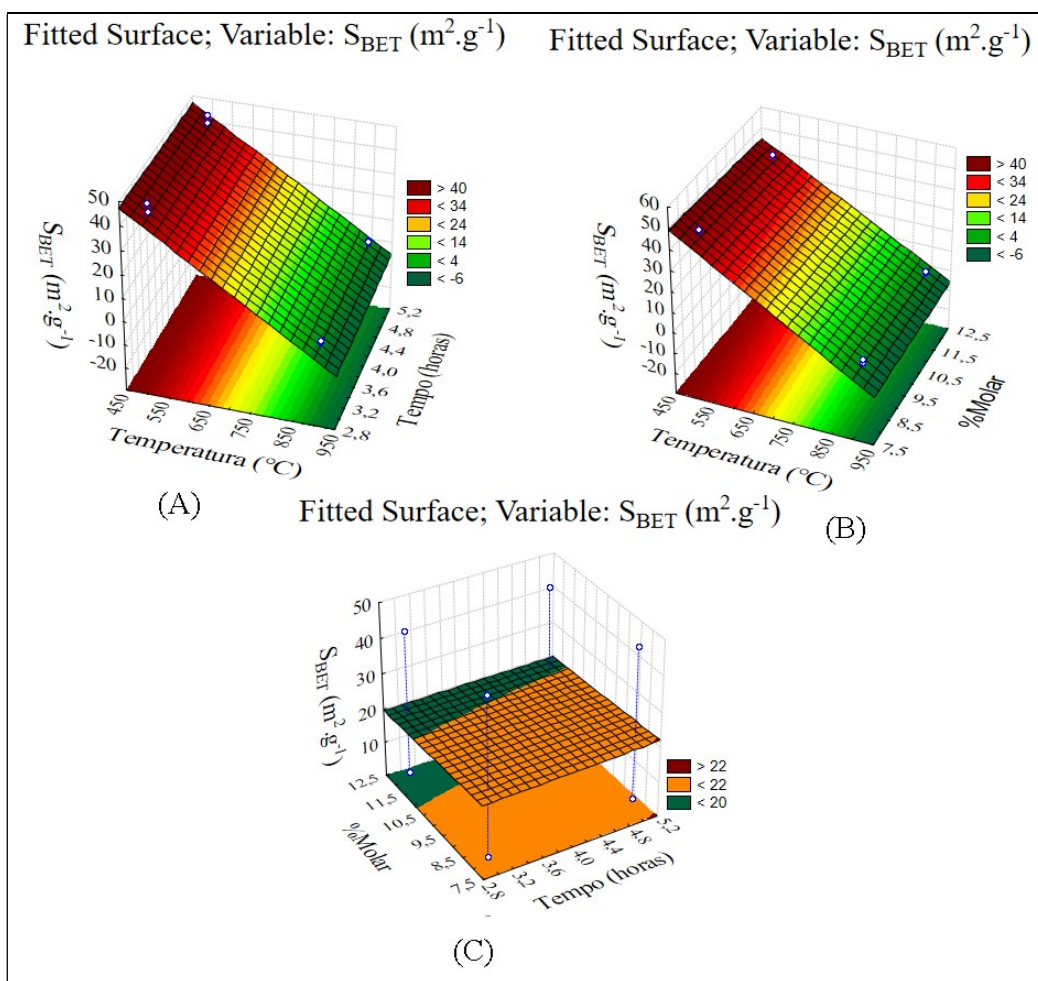
A significância do efeito e a da contribuição de cada uma das variáveis operacionais para obtenção da Área superficial S_{BET} pode ser analisada através do Diagrama de Pareto (Figura 27).

Figura-27- Gráfico de Pareto referente ao Planejamento área superficial S_{BET} .
Pareto Chart of Standardized Effects; Variable: S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)



De acordo com análise estatística dos dados obtida no diagrama de Pareto, verifica-se que as variáveis obtiveram efeitos significativos com maior efeito para a temperatura, conforme apresenta a (Figura 27) com um maior efeito estatisticamente significativo ao nível de confiança de 95 % e também justificando os valores encontrados na Tabela de efeito (16). A Figura 28 apresenta as superfícies de respostas das áreas superficiais do (S_{BET}).

Figura 28 – (A) Superfície de resposta para área superficial do S_{BET} Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) x Tempo (h), (B) - Superfície de resposta para área superficial do S_{BET} Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) x % Molar e (C)-Superfície de resposta para área superficial do S_{BET} Tempo (h) x Molar.



A Figura 28 das superfícies de respostas relatadas acima no qual a região de máxima, representada pela cor vermelha mais intensa. Figura (A) Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) x Tempo (h) apresenta ($< 500^{\circ}\text{C}$), temperatura e com menor tempo ($< 2,8$), pode-se obter uma maior área superficial (> 40 %). Já na Figura (B) observa-se que a área da superfície de resposta para Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) x % molar, mostra que quanto menor a temperatura de calcinação ($< 500^{\circ}\text{C}$) e menor o ($< 7,5$) % molar de íons de ferro maior a área da superficial de S_{BET} (< 40 %). A Figura (C) ($< 7,5$) % Molar x Tempo (h) observa-se que nesta relação com menor % molar de íons de ferro e menor tempo (h) obteve uma maior área superficial (> 18 %).

A Tabela 16 apresenta a análise de variância do modelo previsto das propriedades texturais do Raio da partícula R_p .

Tabela 16 - Teste da análise de variância do modelo previsto para os valores das propriedades texturais do Raio da partícula (R_p), ao nível de confiança de 95 % ($p < 0,05$).

Fonte de Variação	Soma quadrática	G.L	Média quadrática	F_{calc}	P
Regressão	74,9751	7	10,7107	7,17	0,05
Resíduos	54,0171	3	18,0057		
Total	128,9922	10	-		
% Variação explicada – 58,13 %					
Máxima % Variação Explicada – 99,99 %					
Nº g.l.: número de grau de liberdade.					

A Tabela 16 mostra os valores da soma quadrática residual (SQR) calculada do modelo, que foi obtida através da soma do 0,0067 (erro puro), cujo valor corresponde 54,0171. E a soma quadrática da regressão (SQR) pode ser obtida pela diferença entre soma quadrática total (SQT) e a soma quadrática residual (SQR). Assim, $SQR = 128,9922 - 54,0171 = 74,9751$. O grau de liberdade é medido pela média quadrática é a soma quadrática dividida por seu respectivo grau de liberdade.

Para esta análise o percentual de variação explicada pela regressão foi de 58,13 % obtido pela razão entre a soma quadrática devido à regressão e a soma quadrática total. E conforme relatado acima sobre o valor máximo explicável, pois nenhum modelo pode reproduzir a soma quadrática do erro puro (DIAS, 2013). O valor máximo explicável é dado pela diferença entre a soma quadrática total e a soma quadrática do erro puro dividido pela soma quadrática total, sendo igual a 99,99 %. Comparando a variável explicada do modelo (58,13%) com valor máximo explicável (99,99 %) verifica-se que os resultados ficaram distantes entre indicando falta de ajuste no modelo.

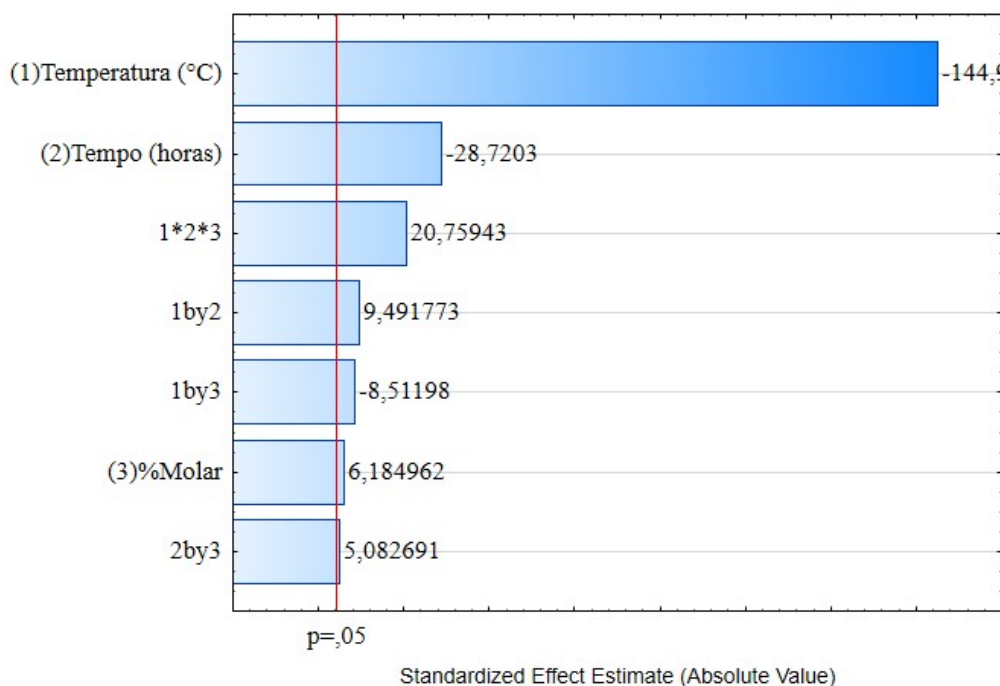
Na Tabela (17) observa-se os resultados dos dados do efeito obtidos da análise do Raio da partícula R_p , que será apresentador no Diagrama de Pareto (Figura 29).

Tabela 17 - O efeito do planejamento experimental completo aplicado para o Raio da partícula (Rp).

Elementos	Amostra Rp
Média	8,9572 ± 0,0301
Efeitos Principais	
1- Temperatura (°C)	-5,9175±0,0707
2- Tempo (h)	-1,1725±0,0707
3 %Molar	-0,2525±0,0707
Interação de fatores	
1 e 2	0,3875±0,0707
1 e 3	-0,3475±0,0707
2 e 3	0,2075±0,0707
1 e 2 e 3	0,8475±0,707

Figura - 29 Gráfico de Pareto referente ao Planejamento Raio do poro Rp (nm).

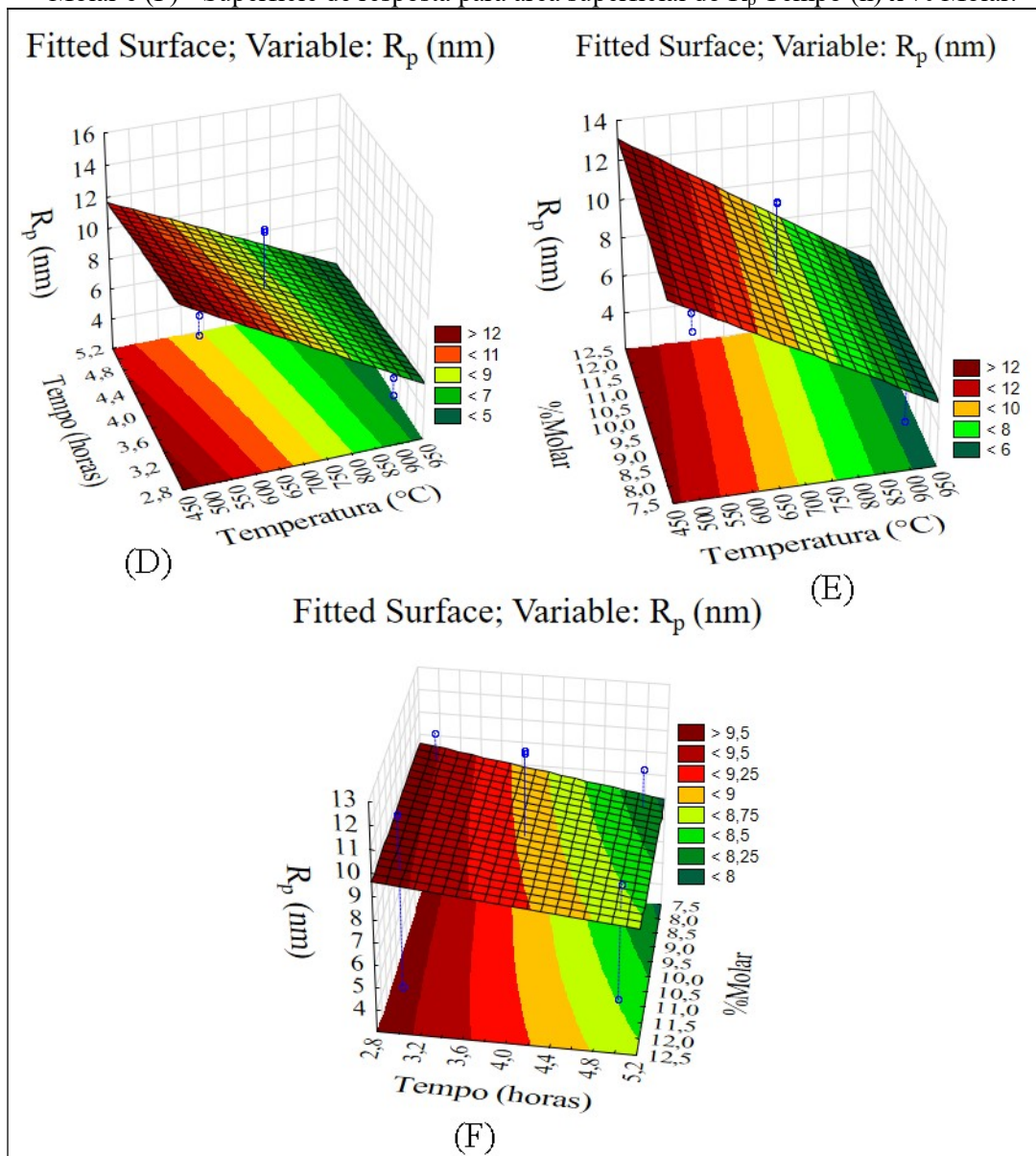
Pareto Chart of Standardized Effects; Variable: R_p (nm)



Observa-se no Diagrama de Pareto para o Raio da partícula Rp da Figura (28) que as variáveis temperaturas e o tempo (1x2) apresentaram maior efeito significativo com um nível de confiança de 95 % e o percentual % molar apresentou um menor efeito significativo para raio do poro. Na Tabela de efeito observa-se esta confirmação.

As Figura (30) (D), (E) e (F) apresenta a superfície de resposta do Raio da partícula (Rp) obtido através do uso de dados experimentais pós-otimização do planejamento fatorial 2³.

Figura 30 – (D) Superfície de resposta para área superficial do R_p Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) x Tempo (h), (E) - Superfície de resposta para área superficial do R_p Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) x % Molar e (F) - Superfície de resposta para área superficial do R_p Tempo (h) x % Molar.



Na Figura 30 que apresenta a superfície de Resposta das Figuras (D), (E) e (F). Onde a Figura (D) Tempo (h) x Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) com menor ($< 500^{\circ}\text{C}$) Temperatura e menor Tempo ($< 2,8$ h), obtendo um menor (< 12 %) Raio da partícula. Quando observa-se a Figura (E) %Molar x Temperatura (h) com menor ($< 8,0$ %) e menor ($< 500^{\circ}\text{C}$) Temperatura obtendo maior (> 12 %) aumento no tamanho do Raio da partícula. A Figura (F) também na mesma ordem com menor Tempo ($< 2,8$ h) e maior %Molar (> 12 %) encontrando um aumento no Raio da partícula na ordem de ($> 9,5$ %).

A Tabela 18 apresenta a análise de variância do modelo previsto das propriedades texturais do Volume do poro V_p .

Tabela 18 - Teste da análise de variância do modelo previsto para os valores das propriedades texturais do Volume do poro (V_p), ao nível de confiança de 95 % ($p < 0,05$).

Fonte de Variação	Soma quadrática	G.L	Média quadrática	F_{calc}	P
Regressão	0,0854	7	0,0122	3,59	0,05
Resíduos	0,0102	3	0,0034		
Total	0,0956	10	-		

% Variação explicada – 89,34 %

Máxima % Variação Explicada – 99,93 %

Nº g.l.: número de grau de liberdade.

Para análise da soma quadrática residual (SQr) calculada no modelo, apresentada na Tabela 25. Com 0,00006 (erro puro) e com valor 0,0102 da (falta de ajuste). A soma quadrática obtida de 0,0854 e a média quadrática de (0,0122) e (0,0034) valores esses calculados da divisão dos seus respectivos graus de liberdade.

O percentual de variação explicada pela regressão para Área superficial (V_p) foi de 89,34 % obtido pela razão entre a soma quadrática devido à regressão e a soma quadrática total e o valor máximo explicável é dado pela diferença entre a soma quadrática total e a soma quadrática do erro puro dividido pela soma quadrática total, sendo igual a 99,93 %. Comparando a variável explicada do modelo (89,34 %) com valor máximo explicável (99,93 %) verifica-se que os resultados ficaram próximos entre indicando ajuste no modelo.

Na Tabela 19 observa-se os resultados dos dados do efeito obtidos para a análise do Volume do poro V_p , no qual será melhor apresentado e observado no Diagrama de Pareto.

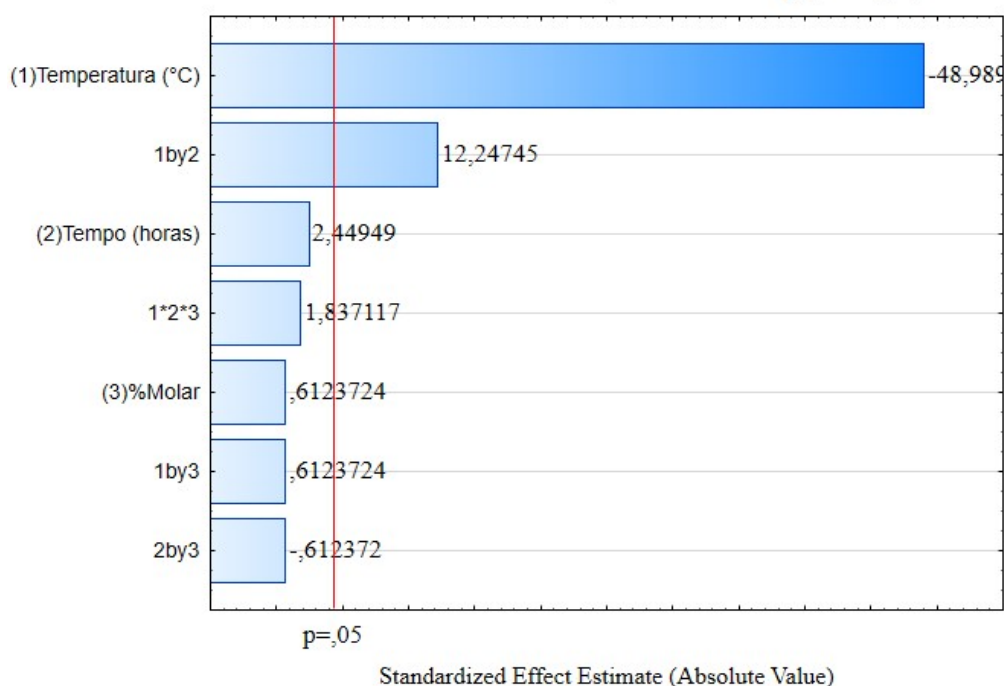
Tabela 19 - Efeito do planejamento experimental completo aplicado para o Vp.

Elementos	Amostra Vp
Média	0,1172 ± 0,0030
Efeitos Principais	
1- Temperatura (°C)	-0,2000±0,0070
2- Tempo (h)	-0,0100±0,0070
3 %Molar	-0,0025±0,0070
Interação de fatores	
1 e 2	0,0500±0,0070
1 e 3	0,0025±0,0070
2 e 3	-0,0025±0,0070
1 e 2 e 3	0,0075±0,0070

A Figura 31 abaixo apresenta o Diagrama de Pareto relacionado ao volume do poro para catalisadores dopados com íons de Fe^{3+} . Novamente mostrando a influência da temperatura.

Figura 31 - Gráfico de Pareto referente ao Planejamento Vp.

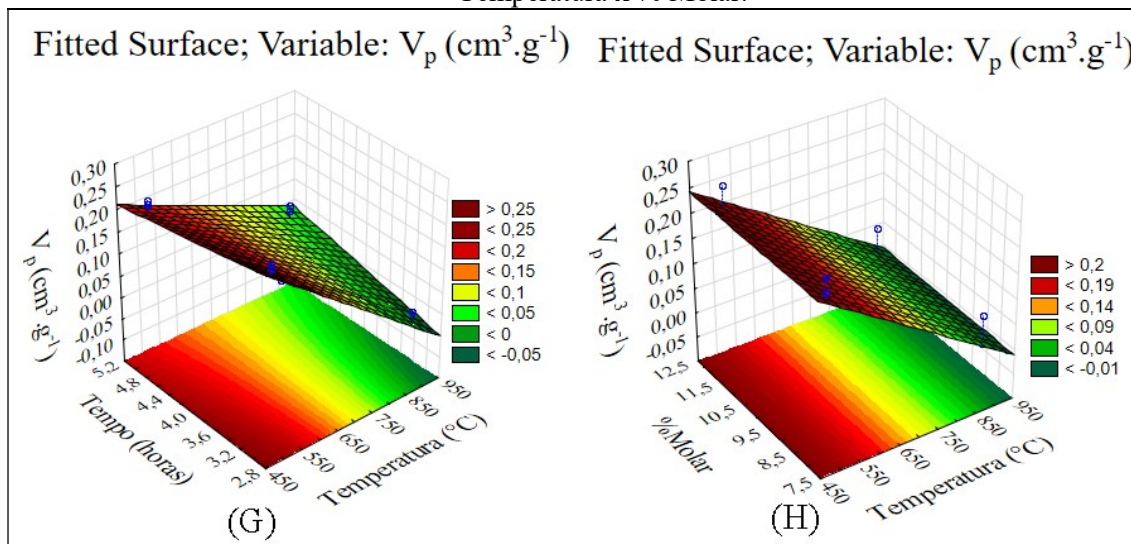
Pareto Chart of Standardized Effects; Variable: V_p ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)



Conforme observado no Diagrama de Pareto Figura 31, observa que a Temperatura (°C) foi a variável, com efeito, estatisticamente significativo com um nível de confiança de 95% as variáveis Tempo (h) e % Molar não apresentaram um efeito significativo para esse tipo de análise estudada. O resultado obtido no diagrama de pareto está de acordo com o

apresentado na Tabela 19 de efeito. Na Figura 32 (G) e (H) mostra as superfícies de respostas para o Volume do poro (V_p).

Figura 32 - Superfície de resposta para volume do poro V_p Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) x Tempo (h) e Temperatura x % Molar.



Pode-se observar que a Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) apresentou uma maior influência para as duas superfícies de respostas. Na Figura (G) com uma temperatura de menor ($< 500^{\circ}\text{C}$) e com um de Tempo (h) menor ($< 2,8\%$) obteve-se um aumento de ($> 0,25\%$) no Volume do poro. O mesmo fato pode ser observado na Figura (H) onde com uma menor Temperatura ($< 500^{\circ}\text{C}$) e menor % Molar ($< 7,5\%$) conseguindo um aumento de ($> 0,2\%$) no Volume do poro.

A Tabela 20 apresenta a análise de variância do modelo previsto das propriedades texturais do diâmetro do poro D_{DRX} .

Tabela 20- Teste da análise de variância do modelo previsto para os valores das propriedades texturais do D_{DRX} , ao nível de confiança de 95 % ($p < 0,05$).

Fonte de Variação	Soma quadrática	G.L	Média quadrática	F_{calc}	P
Regressão	2085,5	7	297,93	1,33	0,05
Resíduos	675,227	3	225,07		
Total	2760,727	10	-		
% Variação explicada – 75,55 %					
Máxima % Variação Explicada – 100 %					
Nº g.l.: número de grau de liberdade.					

A Tabela 20 mostra os valores da soma quadrática residual (SQr) calculada do modelo, que foi obtida através da soma do 0,007 (erro puro), com valor corresponde 675,227. E a soma quadrática da regressão (SQR) pode ser obtida através da diferença entre soma quadrática total (SQT) e a soma quadrática residual (SQr). Assim, $SQR = 3962,020 - 349,26 = 3612,75$. Já a média quadrática é a soma quadrática dividida por seu respectivo grau de liberdade.

Com percentual de variação explicada pela regressão para Área superficial (D_{DRX}) foi de 75,55 % obtido pela razão entre a soma quadrática devido à regressão e a soma quadrática total e o valor máximo explicável é dado pela diferença entre a soma quadrática total e a soma quadrática do erro puro dividido pela soma quadrática total, sendo igual a 100 %. Comparando a variável explicada do modelo (75,55 %) com valor máximo explicável (100 %) apesar se apresentarem altos valores de percentuais da variável explicada e valor máximo explicável, verifica-se que os valores das variáveis ficaram distantes entre se indicando falta de ajuste no modelo.

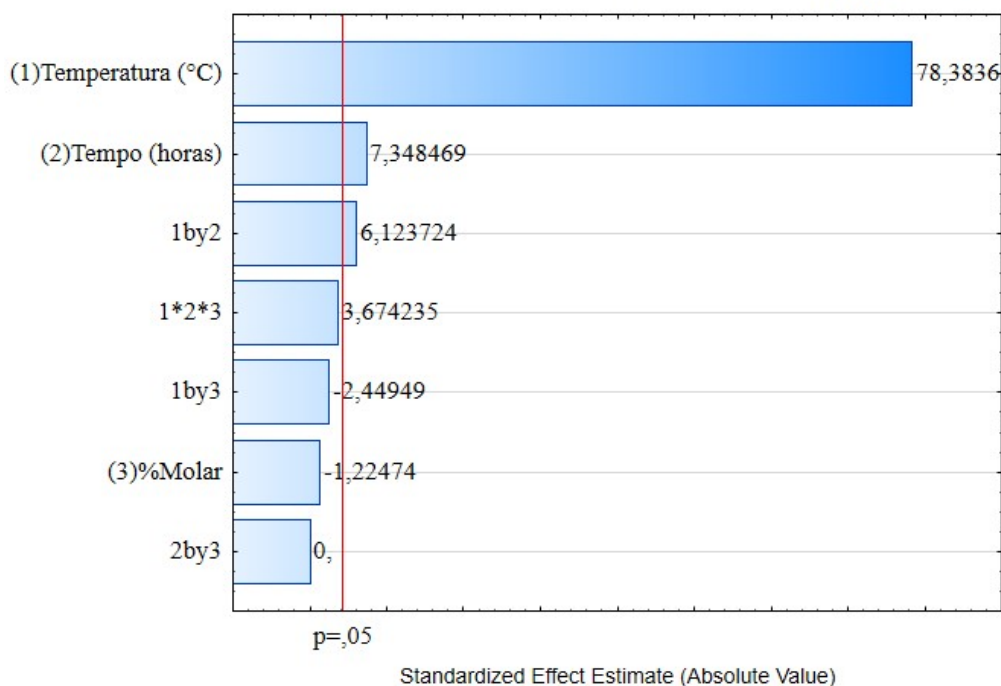
Na Tabela 21 - observa-se os resultados dos dados do efeito obtidos para análise do diâmetro de D_{DRX} , que será melhor apresentado no Diagrama de Pareto.

Tabela 21 - Efeito do planeamento experimental completo aplicado para o D_{DRX} .

Elementos	Amostra D_{DRX}
Média	44,6363 ± 0,174
Efeitos Principais	
1- Temperatura (°C)	32,000±0,408
2- Tempo (h)	3,000±0,408
3 % Molar	-0,5000±0,408
Interação de fatores	
1 e 2	2,5000±0,4082
1 e 3	-1,0000±0,4082
2 e 3	0,0000±0,4082
1*2*3	1,500±0,4082

Na Tabela (21) observa-se os resultados dos dados do efeito obtidos para esta análise D_{DRX} , no qual também será apresentada na tabela de efeito no Diagrama de Pareto (Figura 33).

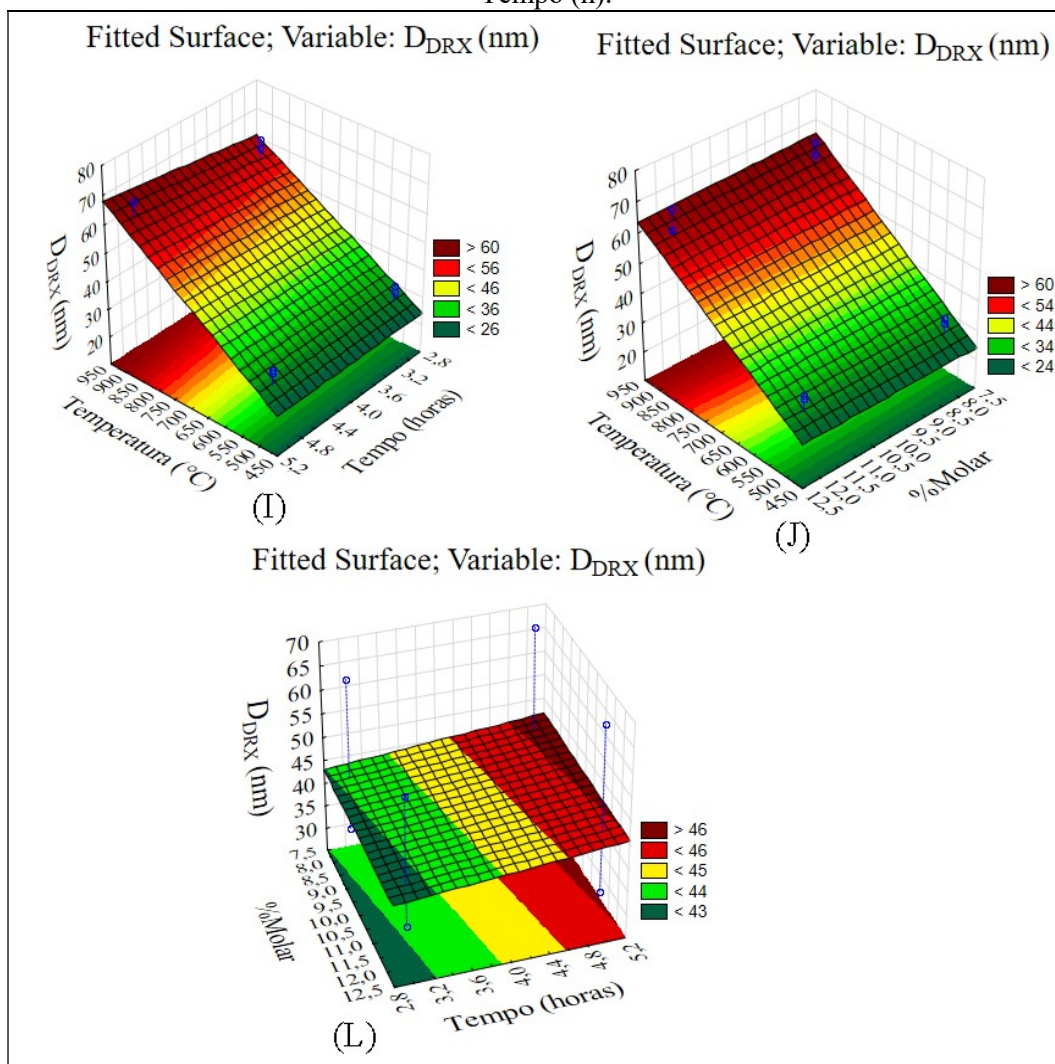
Figura 33 - Gráfico de Pareto referente ao Planejamento D_{DRX} .
Pareto Chart of Standardized Effects; Variable: D_{DRX} (nm)



A Figura 33 do Diagrama de Pareto observa-se que a Temperatura (° C) e o Tempo (h) foram as duas variáveis, que apresentaram efeito, estatisticamente significativo com um nível de confiança de 95 % a variável % Molar não apresentou um efeito. O resultado obtido no diagrama de pareto está de acordo com o apresentado na Tabela 21 de efeito.

Na Figura 34 (I), (J) e (L) mostra as superfícies de respostas para o Diâmetro partícula (D_{DRX}).

Figura 34 - Superfície de resposta para diâmetro da superfície de D_{DRX} Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e Tempo (h).



Na Figura 34 observar-se que as variáveis da Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e Tempo apresentaram uma maior influência para as superfícies de respostas. Na Figura (I) observa-se que com uma Temperatura de menor ($< 500^{\circ}\text{C}$) e com um de Tempo (h) maior ($> 5,2$ %) obteve-se um aumento de (> 60 %) no diâmetro da superfície do D_{DRX} . Quando se verifica a Figura (J) observa-se que com uma menor Temperatura ($< 500^{\circ}\text{C}$) e maior % Molar ($< 12,5$ %) conseguindo um aumento de (> 60 %) no diâmetro da superfície do D_{DRX} . A Figura (L) com maior Tempo (h) ($> 5,2$ %) maior % Molar ($> 12,5$ %) apresentando um aumento (> 46 %) no diâmetro da superfície do D_{DRX} .

Tabela 22 - Teste da análise de variância do modelo previsto aplicado para Teores mássicos da fase anatase (W_A).

Fonte de Variação	Soma quadrática	G.L	Média quadrática	F_{calc}	P
Regressão	11628,08	7	1659,73	1,71	0,05
Resíduos	2912,84	3	970,95		
Total	14530,92	10	-		
% Variação explicada – 80,03%					
Máxima % Variação Explicada –99,99%					

Nº g.l.: número de grau de liberdade.

A Tabela 22 mostra valores da soma quadrática (SQR), com erro puro (0,01), valor corresponde 2912,84. Com soma quadrática da regressão (SQR) igual 11628,08. A média quadrática apresentada nesta tabela entre os outros cálculos apresentados foram calculados pela divisão do grau de liberdade de cada valor.

O calculo realizado para se obter o percentual de variação explicada pela regressão foi de 80,03 % calculo esse determinado através da razão entre a soma quadrática dividido pelo valor Máximo explicável (99,99 %). Quando comprar as variáveis do modelo (80,03 %) com o valor Máximo explicável (99,99 %) verifica-se que os resultados são próximos entre si, assim indicando um ajuste no modelo.

Na Tabela 23 observa-se os resultados dos dados do efeito obtidos para análise do diâmetro do Teor mássico da fase anatase (W_A), percentual da fase anatase qual será melhor discutido no Diagrama de Pareto Figura (35).

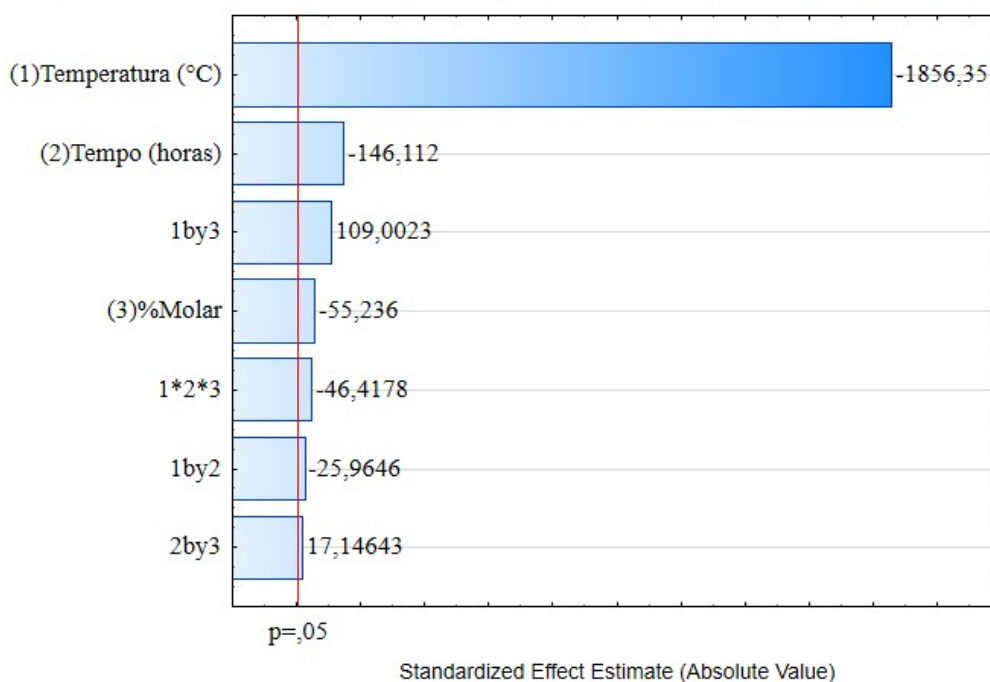
Tabela 23 - Efeito do planejamento experimental completo aplicado para o Teor mássico da fase anatase (W_A).

Elementos	Amostra W_A
Média	33,8400 ± 0,174
Efeitos Principais	
1- Temperatura (°C)	-75,785±0,0408
2- Tempo (h)	-5,965±0,408
3 % Molar	-2,255±0,408
Interação de fatores	
1 e 2	-1,060±0,0408
1 e 3	4,4500±0,0408
2 e 3	0,7000±0,0408
1*2*3	-1,8950±0,0408

Na Figura (35) Diagrama de Pareto apresenta o efeito ocorrido entre Temperatura ($^{\circ}\text{C}$), Tempo (h) e % Molar para percentual de anatase W_A . Observa-se que ocorreu interação entre os três efeitos Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e Tempo (h) e % Molar.

Figura 35 - Gráfico de Pareto referente Teor mássico da anatase (W_A).

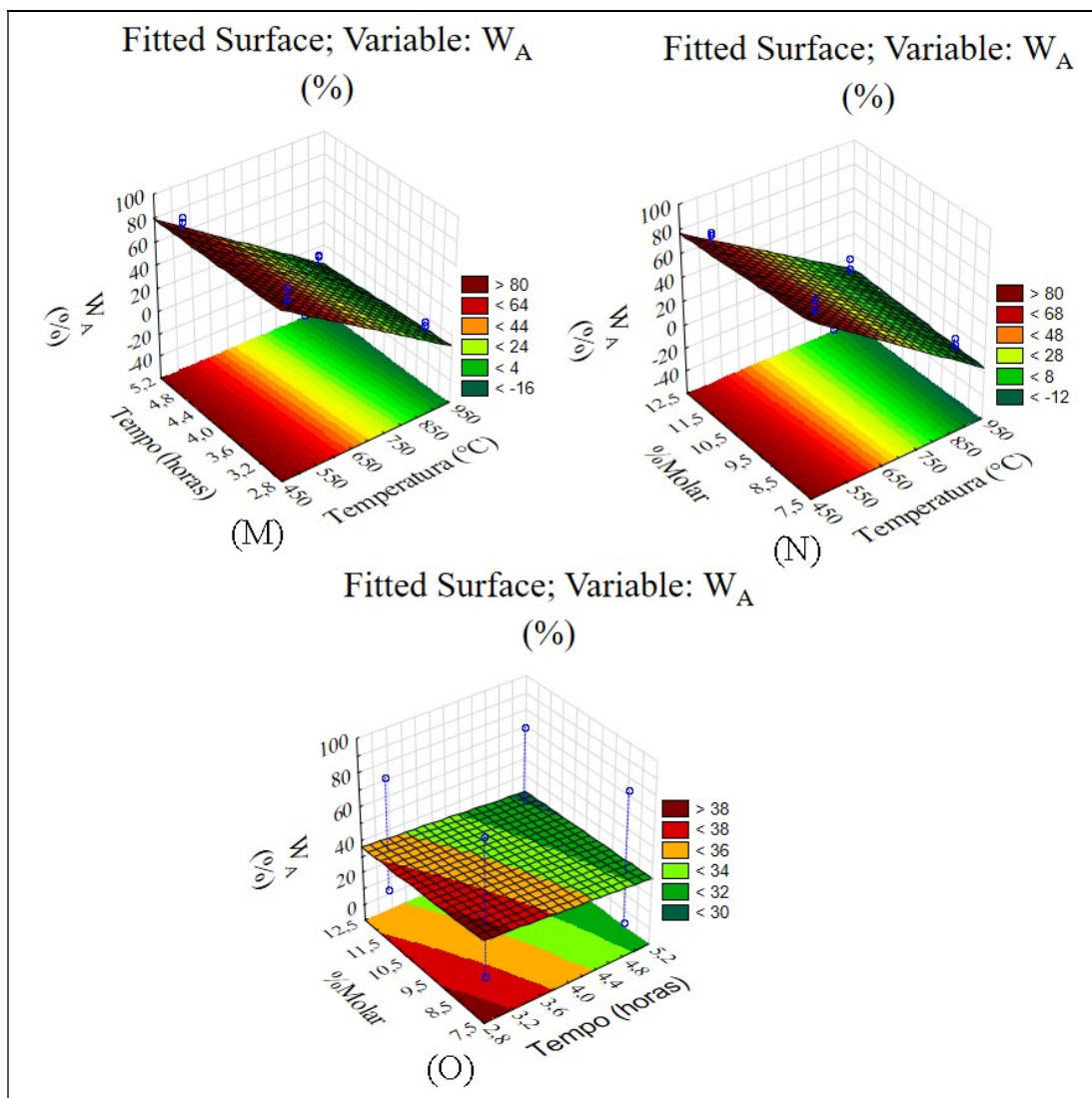
Pareto Chart of Standardized Effects; Variable: W_A



No seguinte Diagrama de Pareto (Figura 35) fica exposto que o efeito ocorrido entre Temperatura ($^{\circ}\text{C}$), Tempo (h) para o percentual de anatase W_A no catalisador. Observa-se que ocorreu interação entre os efeitos temperatura, tempo e % Molar apresentaram efeito, sendo o % molar apresentou menor efeito entre as variáveis o demonstrado no diagrama de Pareto estar relacionado com o observado na Tabela (23) de efeito.

A Figura 36 (M), (N) e (O) abaixo mostra as superfícies de respostas para o percentual de anatase (W_A).

Figura 36 - Superfície de resposta para Teor mássico da anatase (W_A) Temperatura ($^{\circ}\text{C}$), Tempo (h) e % Molar.



A Superfície de Resposta apresentado nesta Figura 36 (M), (N) e (O) onde os valores discutidos as variáveis Temperatura ($^{\circ}\text{C}$), Tempo (h) e %Molar. Pode – se observar na Figura (M) que quanto menor a Temperatura ($< 500^{\circ}\text{C}$) e menor Tempo (h) ($< 2,8$ h) apresentando um aumento no Teor mássico (W_A) ($> 80\%$). Figura (N) que apresenta a relação entre a Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e o % Molar, pode – se afirmar que com maior Temperatura (900°C) e maior percentual mássico (W_A) de ($> 80\%$). já para Figura (O) com menor Tempo ($< 2,8$ h) e um menor %Molar ($< 7,8\%$) obtendo um aumento de Teor mássico ($> 38\%$).

A Tabela 24 apresenta o resultado obtido pelo Teor mássico da fase rutilo (W_R).

Tabela 24- Teste da análise de variância do modelo previsto para os valores do Teor mássico da fase rutilo (W_R).

Fonte de Variação	Soma quadrática	G.L	Média quadrática	F_{calc}	P
Regressão	10627,68	7	1518,24	2,55	0,05
Resíduos	1788,83	3	596,28		
Total	12416,51	10	-		
% Variação explicada – 85,60 %					
Máxima % Variação Explicada –99,99%					

Nº g.l.: número de grau de liberdade.

A Tabela 24 mostra valores da soma quadrática (SQR), com erro puro (0,03), cujo valor corresponde 1788,83. Com soma quadrática da regressão (SQR) igual 10627,68. A média quadrática apresentada nesta tabela entre os outros cálculos apresentados foram calculados conforme relatado no item da Tabela 22.

O calculo realizado para se obter o percentual de variação explicada pela regressão foi de 85,60 % calculo esse determinado através da razão entre a soma quadrática dividido pelo valor Máximo explicável (99,99 %). Quando comprar as variáveis do modelo (80,03 %) com o valor Máximo explicável (99,99 %) verifica-se que os resultados são próximos entre si, assim indicando um bom ajuste no modelo.

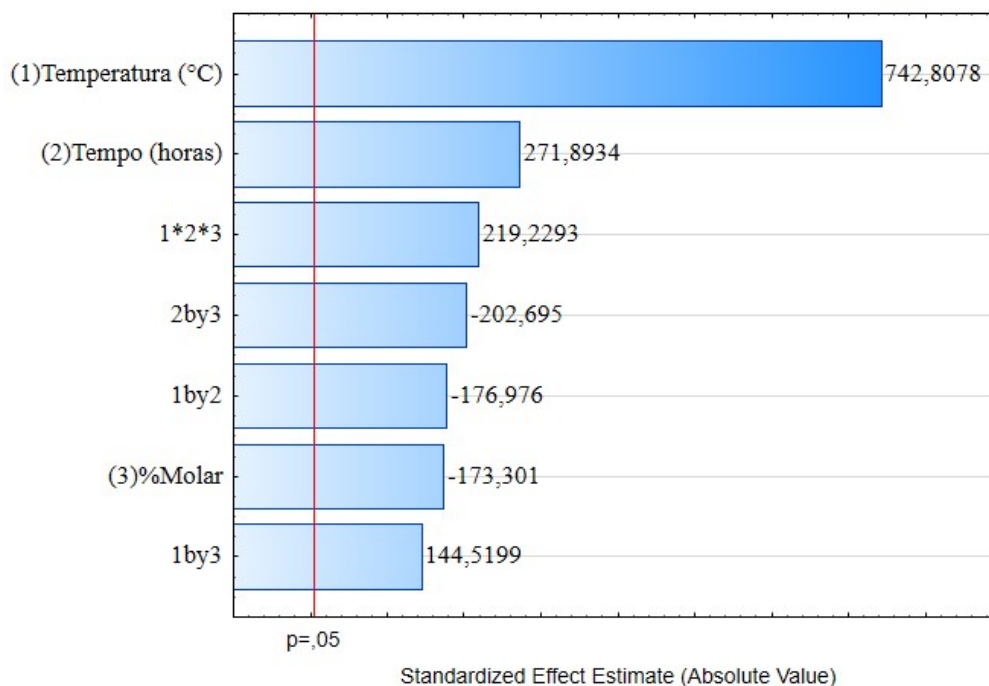
Na Tabela 25 observa-se os resultados dos dados do efeito obtidos para análise do diâmetro do Teor mássico da fase rutilo (W_R), percentual da fase rutilo qual será melhor discutido no Diagrama de Pareto Figura (37).

Tabela 25 - Efeito do planejamento experimental completo aplicado para fase rutilo (W_R).

Elementos	Amostra W_R
Média	70,909 ± 0,174
Efeitos Principais	
1- Temperatura (°C)	-60,650±0,081
2- Tempo (h)	22,200±0,081
3 % Molar	-14,150±0,081
Interação de fatores	
1 e 2	-14,450±0,081
1 e 3	11,800±0,081
2 e 3	-16,550±0,081
1*2*3	-17,900±0,081

Na Figura (37) Diagrama de Pareto apresenta o efeito ocorrido entre Temperatura ($^{\circ}\text{C}$), Tempo (h) e % Molar para percentual da fase rutilo W_R . Observa-se que ocorreu interação entre os três efeitos Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e Tempo (h) e % Molar.

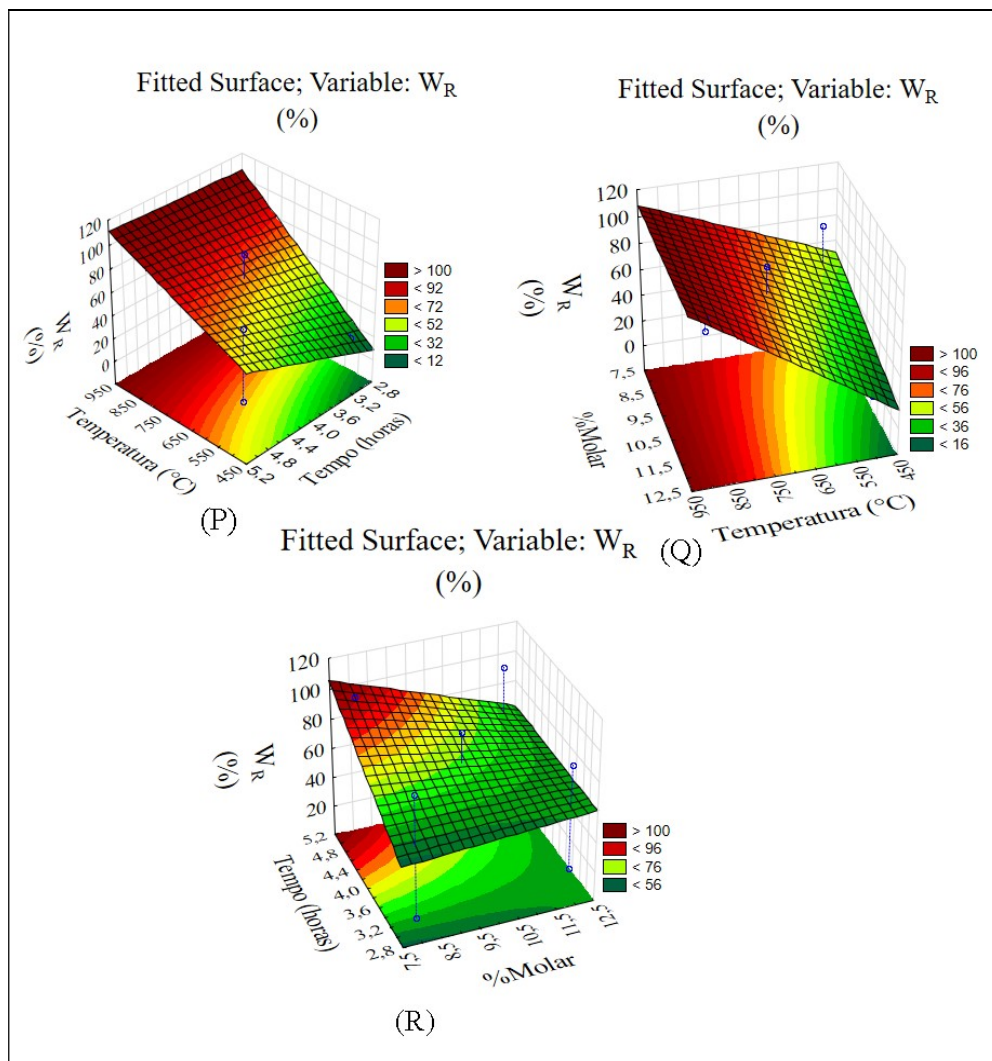
Figura 37- Gráfico de Pareto referente Teor mássico fase rutilo W_R .
Pareto Chart of Standardized Effects; Variable: W_R



No seguinte Diagrama de Pareto (Figura 37) fica exposto que o efeito ocorrido entre Temperatura ($^{\circ}\text{C}$), Tempo (h) para o percentual de rutilo W_R no catalisador. Observa-se que ocorreu interação entre os efeitos temperatura, tempo e % Molar apresentaram efeito, sendo o % molar apresentou menor efeito entre as variáveis o demonstrado no diagrama de Pareto estar relacionado com o observado na Tabela (25) de efeito.

A Figura 38 (P), (Q) e (R) abaixo mostra as superfícies de respostas para o percentual do teor mássico da fase rutilo (W_R).

Figura 38 - Superfície de resposta para Teor mássico da fase rutilo (W_R) Temperatura ($^{\circ}\text{C}$), Tempo (h) e % Molar.



A Superfície de Resposta apresentado nesta Figura 38 (P), (Q) e (R) onde os valores discutidos as variáveis Temperatura ($^{\circ}\text{C}$), Tempo (h) e %Molar. Pode – se observar na Figura (P) que com uma menor Temperatura ($< 500^{\circ}\text{C}$) e maior Tempo (h) ($> 5,2$ h) apresentando um aumento no Teor mássico (W_R) ($> 100\%$). Figura (Q) que apresenta uma relação entre a Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e o % Molar, pode – se afirmar que com maior Temperatura ($> 900^{\circ}\text{C}$) e maior percentual mássico (W_R) de ($> 100\%$). Com a Figura (R) com menor Tempo ($< 2,8$ h) e maior %Molar ($> 7,8\%$) obtendo um aumento de Teor mássico da fase rutilo de ($> 100\%$).

Apresentação da Tabela 26 da ANOVA para o efeito da Energia de Band gap E_g (eV).

Tabela 26- Teste da análise de variância do modelo previsto aplicado para o Energia de Band gap E_g (eV).

Fonte de Variação	Soma quadrática	G.L	Média quadrática	F_{calc}	P
Regressão	0,0217	7	0,0031	8,61	0,05
Resíduos	0,0011	3	$3,6 \times 10^{-4}$		
Total	0,0228	10	-		
% Variação explicada - 95,18 %					
Máxima % Variação Explicada -99,63 %					

Nº g.l.: número de grau de liberdade.

Na Tabela 26 na qual relata os valores da soma quadrática (SQR), com erro puro (0,000067), apresentado valor corresponde de 0,0011. Com soma quadrática da regressão (SQR) igual 0,0217. A média quadrática apresentada nesta tabela entre os outros cálculos apresentados foram calculados conforme Tabela 22.

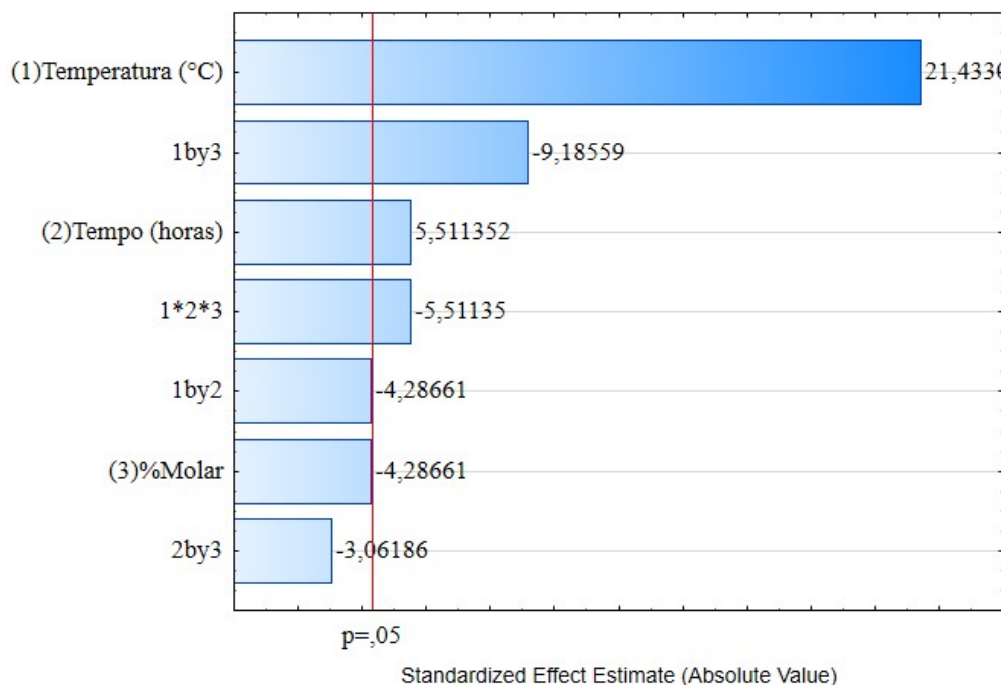
O calculo realizado para se obter o percentual de variação explicada pela regressão foi de 80,03 % calculo esse determinado através da razão entre a soma quadrática dividido pelo valor Máximo explicável (95,18 %). Quando comprar as variáveis do modelo (95,18 %) com o valor Máximo explicável (99,63 %) verifica-se que os resultados são próximos entre si, assim indicando um ajuste no modelo.

Na Tabela 27 observa-se os resultados dos dados do efeito obtidos para análise da energia de Band gap E_g (eV), no qual será melhor discutido no Diagrama de Pareto Figura (39).

Tabela 27 - Efeito do planejamento experimental completo²³ aplicado para a Energia de band gap E_g (eV).

Elementos	Amostra E_g (eV)
Média	2,0627 ± 0,001
Efeitos Principais	
1- Temperatura (°C)	0,087±0,040
2- Tempo (h)	0,022±0,004
3 % Molar	-0,017±0,004
Interação de fatores	
1 e 2	-0,0175±0,004
1 e 3	-0,0375±0,004
2 e 3	-0,0175±0,004
1*2*3	-0,017±0,004

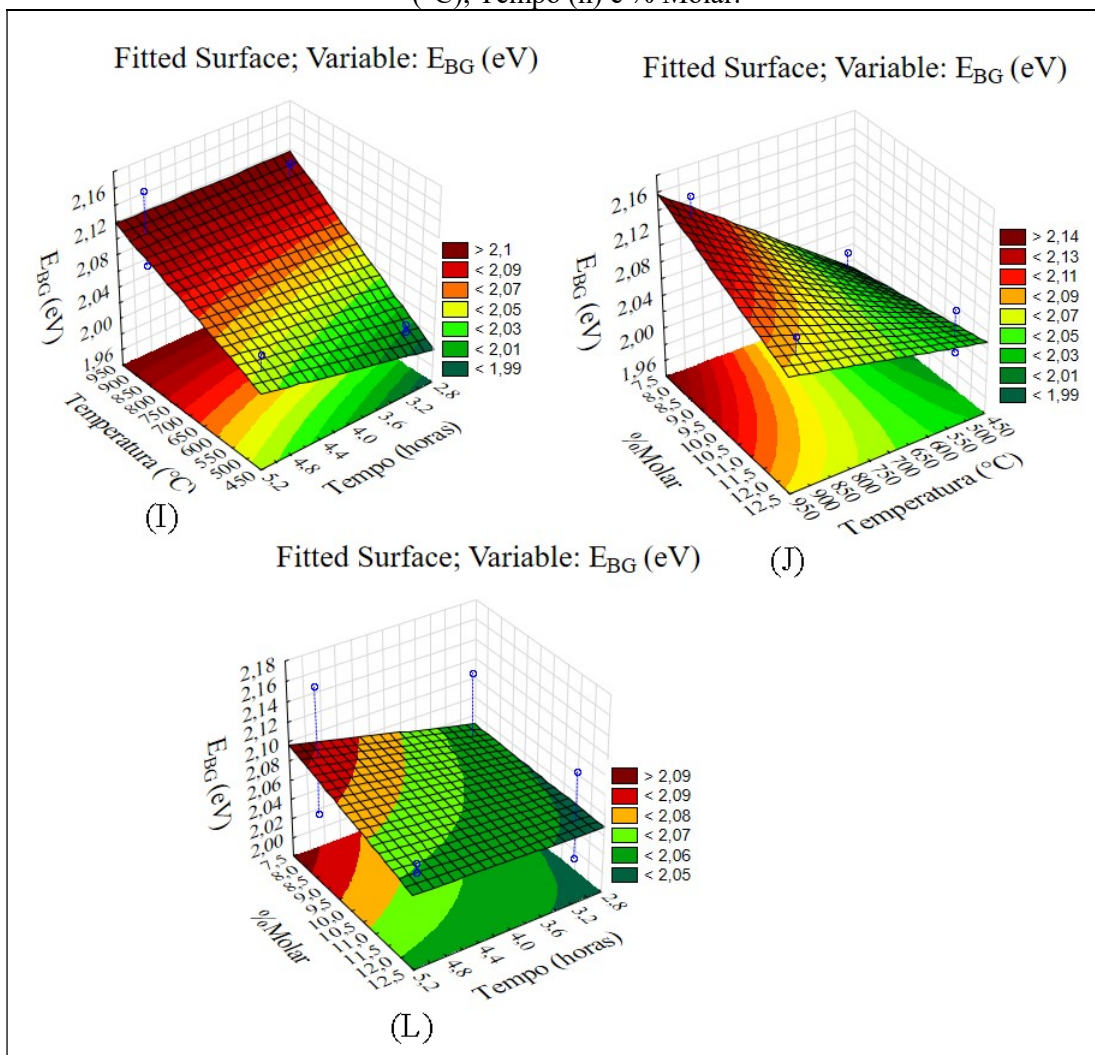
Figura 39– Gráfico de Pareto referente à energia de Band E_{BG} (eV).
Pareto Chart of Standardized Effects; Variable: E_{BG} (eV)



O Diagrama de Pareto (Figura 39) apresenta o efeito ocorrido entre Temperatura (°C), Tempo (h) e %Molar para o diâmetro da partícula da Energia de band gap E_{BG} (eV). Observa-se que ocorreu interação entre os efeitos temperatura, tempo e % Molar apresentaram efeito, sendo assim, o % molar apresentou um menor efeito entre as variáveis, demonstradas no Diagrama de pareto no qual estar relacionada com o observado na Tabela (27) de efeito.

Na Figura 40 (I), (J) e (L) apresenta os efeitos obtidos pela superfície de resposta o da energia de gap (E_{BG}) para temperatura, tempo e %molar, onde Temperatura.

Figura 40 - (I) (J) (L) - Superfície de resposta para Energia de Band gap E_g (eV) Temperatura ($^{\circ}\text{C}$), Tempo (h) e % Molar.



A Superfície de Resposta apresentado nesta Figura 40 (I) (J) e (L) para os valores discutidos das variáveis Temperatura ($^{\circ}\text{C}$), Tempo (h) e %Molar. Pode – se observar na Figura (I) que com uma menor Temperatura ($< 500^{\circ}\text{C}$) e maior Tempo (h) ($> 5,2$ h) apresentando um aumento na energia de Band gap (eg) ($> 2,1$ %). Figura (J) que apresenta uma relação entre a Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e o % Molar, onde com uma maior Temperatura ($> 900^{\circ}\text{C}$) e maior na energia de Band gap (eg) ($> 2,14$ %). Na Figura (L) com menor Tempo ($< 5,4$ h) e maior %Molar ($> 12,5$ %) obtendo um aumento de energia de Band gap (eg) de ($> 2,09$ %).

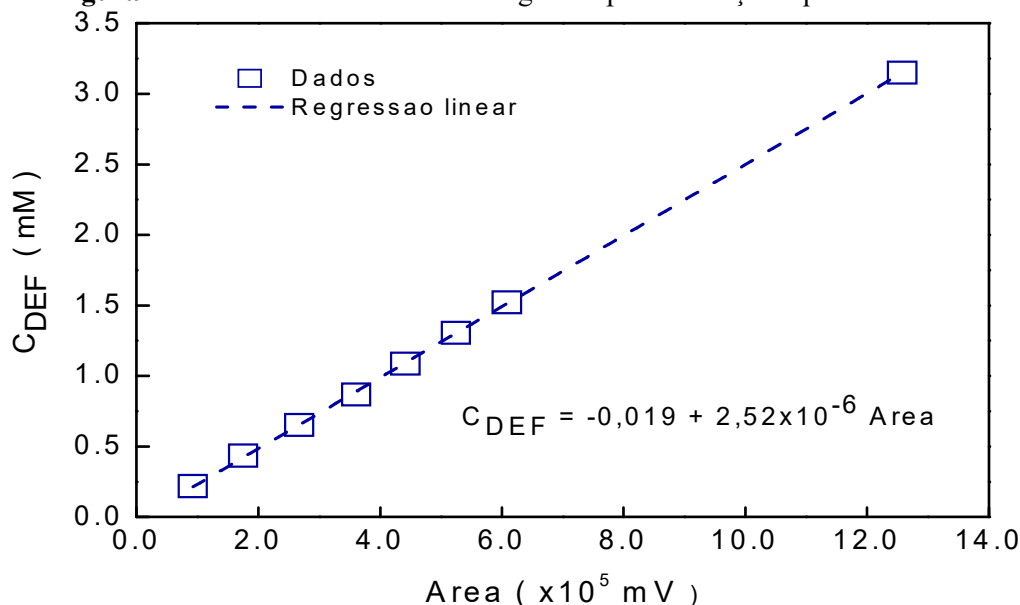
4.9 DEGRADAÇÃO DO DIETILFTALATO

4.9.1 DIETILFTALATO

4.9.1.1 Curva analítica

Sendo a solubilidade do DEF em água, a 25° C, igual a 4,86mM (Castillo *et al.*, 2013) preparou-se uma solução estoque de DEF com concentração de 3,60 mM para que fosse possível se preparar, via diluição, as águas-modelos. A concentração das águas-modelos de DEF foi quantificada via cromatografia líquida. Para tal foram preparadas soluções aquosas de DEF com concentração na faixa de 0,45 mM a 2,25mM visando se construir uma curva analítica cromatográfica (Figura 41). O erro associado aos valores da concentração das soluções é de 10^3 mM.

Figura 41 - Curva de analítica cromatográfica para a solução aquosa de DEF.



4.9.1.2 Caracterização ótica do Dietilftalato

Nos Processos Oxidativos Avançados (POA) a absorção de radiação por meio de oxidantes ou por um semicondutor é a etapa inicial do processo, onde serão gerados radicais livres, sendo a principal radical hidroxila, que oxidará o poluente e, muito provavelmente, os seus subprodutos. Esta etapa do processo, portanto, é de extrema importância, e sua eficiência depende do rendimento do processo degradativo do poluente.

No entanto, o poluente (P) e/ou seus subprodutos (SP) também podem absorver radiação no mesmo comprimento de onda da radiação incidente no campo reacional do reator,

sofrer fotólise direta, logo competindo com aqueles compostos pela quantidade de radiação disponível no espaço reacional, sendo a taxa de reação (R) global do processo de degradação do poluente e taxa volumétrica local de absorção de fótons global (LVRPA_G) no processo, serão dadas por (poluente dissolvido em água pura) (SARMENTO *et al.*, 2013; ZALAZAR *et al.*):

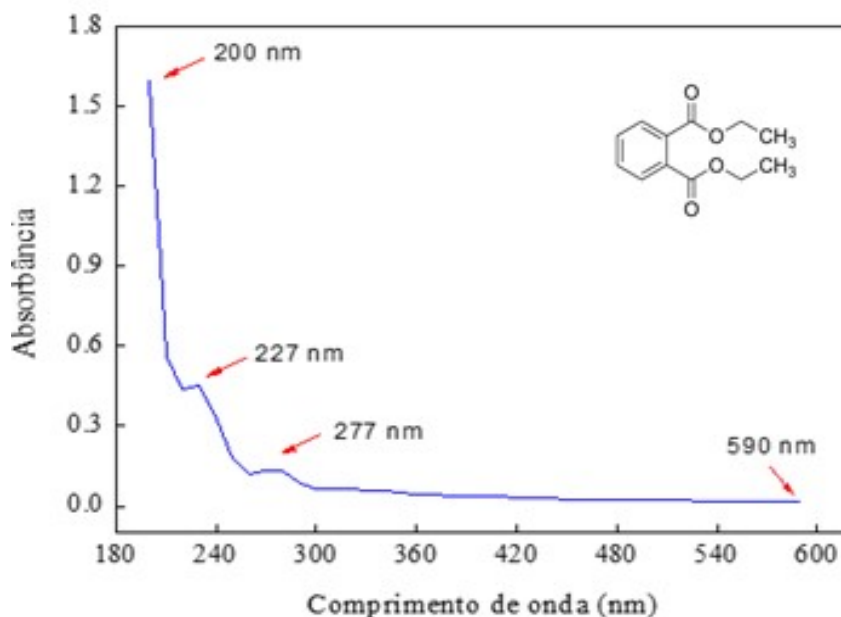
$$\langle R_G \rangle = \langle R_{Foto-P} \rangle + \langle R_{Rad-P} \rangle$$

$$LVRPA_G = LVRPA_F + LVRPA_{Rad}$$

Sendo: R_{Foto} e R_{Rad} as taxas de reações fotólise direta a λ nm e ataque direto dos radicais ao poluente, respectivamente; LVRPA_F e LVRPA_{Rad} as taxas volumétricas local de absorção de fótons nos processos de fotólise do poluente/subprodutos e degradação do poluente/subprodutos via ataque direto dos radicais livres, respectivamente.

Portanto, faz-se necessário obter o espectro de absorção de radiação do poluente, assim como dos subprodutos da reação de degradação. Nesta pesquisa obteve-se apenas o espectro de absorção do DEF (λ : 200-590 nm) para uma solução aquosa do DEF com concentração de 0,45 mM (Figura 42).

Figura 42 - Espectro de absorção UV-Vis do DEF ($C_{DEF} = 0,45 \text{ mM}$).



Conforme pode ser observado na Figura 42, o DEF absorve fortemente radiação UV em comprimento de onda 200 nm (radiação ultravioleta de vácuo), moderadamente na região UVC apresentando picos em 227 nm (pico máximo) e 277 nm, decaindo a uma absorção mínima (400 nm a 480nm), finalizando não absorvendo na região do visível emitida em comprimento de onda maior que 480 nm.

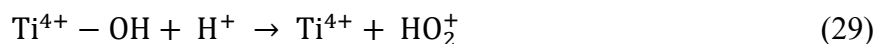
Esse resultado indica que neste trabalho, o DEF não sofrerá fotólise direta durante o processo de degradação por via fotocatalise heterogênea, uma vez que se utilizou como fonte de radiação, lâmpadas LED e fluorescente que emitem luz visível de cor verde (λ : 495-570 nm) conforme (Figura 8 e 9). Portanto, sendo as expressões para taxa de reação global e $LVRPA_G$ iguais as Equações 27 e 28:

$$\langle R_G \rangle = \langle R_{Rad-DEF} \rangle \quad (27)$$

$$LVRPA_G = LVRPA_{Rad} \quad (28)$$

4.10 PONTO DE CARGA ZERO (PCZ)

A análise do ponto carga zero foi realizada para os catalisadores P25 puro e dopados com íons de Fe^{3+} com a finalidade de estudar o comportamento desses materiais. A superfície das nanopartículas de TiO_2 em uma dispersão aquosa sua superfície é ionizada é recoberta por um grupo hidroxila que juntamente com os cátions ou ânions determina a carga e o potencial elétricos entre a superfície e o seio daquela dispersão. A carga da superfície das nanopartículas de TiO_2 é uma função do pH da fase aquosa, o qual é afetado pela reação que ocorre na superfície das nanopartículas de acordo com as seguintes reação químicas R1 e R2, as quais determinam tipo de mecanismo do processo (SUTTIPONPARIT *et al.*, 2011). (As Reações R1 e R2 geram superfícies de cargas positiva e negativa, respectivamente). Conforme Equações 29 e 30.



O ponto de carga zero (pH_{PZC}) é um parâmetro que indica o valor de pH no qual um determinado sólido apresenta carga igual a zero em sua superfície. A avaliação deste parâmetro de processo é importante em fotocatalise heterogênea porque permite prever a carga da superfície do adsorvente em função do pH. O P25 é um material de caráter anfótero, o pH do meio líquido define o mecanismo da fotocatalise. Portanto, investigou-se o pH_{PZC} para os fotocatalisadores em questão quando para solução aquosa de NaCl (0,1 M; carga de catalisador: $0,5 \text{ g.cm}^{-3}$; 25°C) (Figura 43 e Tabela 28).

Figura 43 - Diferença entre os pH final e pH inicial versus pH inicial para amostras de P25 padrão, P25 tratado termicamente e P25 dopados com íon Fe^{3+} (C_{Cat} : $0,5 \text{ g.cm}^{-3}$; C_{NaCl} : $0,1 \text{ M}$; 25° C).

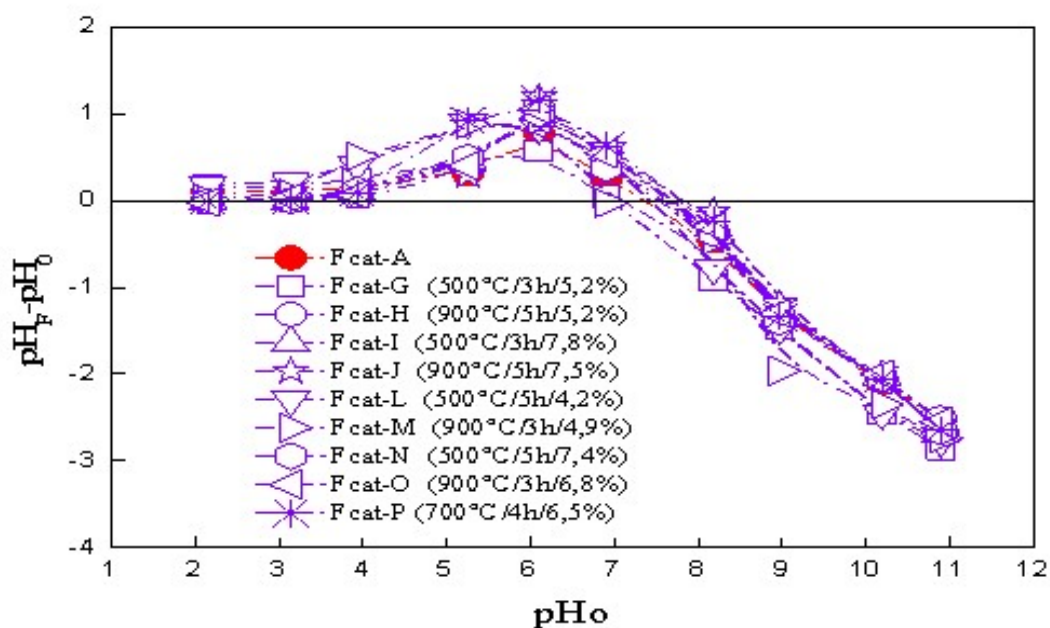


Tabela 28 – pH de carga zero para os P25 e fotocatalisadores do tipo $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ (C_{fotocat} : $0,5 \text{ g.cm}^{-3}$; C_{NaCl} : $0,1\text{M}$; 25° C).

Material	$\theta/\text{T/wF}_{\text{Fe}^{3+}}$ ($^\circ\text{C}/\text{h}/\%$)	pH_{PCZ}
Fcat-A	-	7,32
Fcat-G	$500^\circ\text{C}/3\text{h}/5,2\%$	7,10
Fcat-H	$900^\circ\text{C}/5\text{h}/5,2\%$	7,62
Fcat-I	$500^\circ\text{C}/3\text{h}/7,8\%$	7,61
Fcat-J	$900^\circ\text{C}/5\text{h}/7,5\%$	7,84
Fcat-L	$500^\circ\text{C}/5\text{h}/4,2\%$	7,42
Fcat-M	$900^\circ\text{C}/3\text{h}/4,9\%$	6,80
Fcat-N	$500^\circ\text{C}/5\text{h}/7,4\%$	7,50
Fcat-O	$900^\circ\text{C}/3\text{h}/6,8\%$	7,72
Fcat-P	$700^\circ\text{C}/4\text{h}/6,5\%$	7,70

Como pode ser verificado na Figura 43 e Tabela 28, o P25 padrão assim como sua dopagem com íon Fe^{3+} em condições de calcinação distintas não modificou o valor do pH_{PZC} daquele catalisador, que ficou em torno de 7,32. A literatura mostra um valor para o pH_{PZC} do P25 padrão em torno de neutralidade, pH 6-7, o que caracteriza este semiconductor como um material anfótero, i.e.: sua carga de superfície pode ser negativa ou positiva, dependendo do tipo de poluente adsorvido. Estes resultados indicam que os demais fotocatalisadores usados nesta pesquisa também são óxidos com caráter anfótero.

Obteve-se então, como pH_{pcz} para o P25 um valor de aproximadamente 7,32 e para o Fcat-G 7,10. Observa-se então, que os valores tanto para o P25 quanto para o Fcat-G foram próximos. Pode-se analisar, também, que o pH trabalhado foi de 8, observando-se que a superfície dos catalisadores é carregada negativamente e adsorve preferencialmente, cátions. Os pH_{pcz} dos catalisadores calcinados a 900°C apresentaram pH bem parecidos entre si, já o Fcat-J apresentou maior valor para o pH_{pcz} bem maior que os demais catalisadores dopados com 7,84.

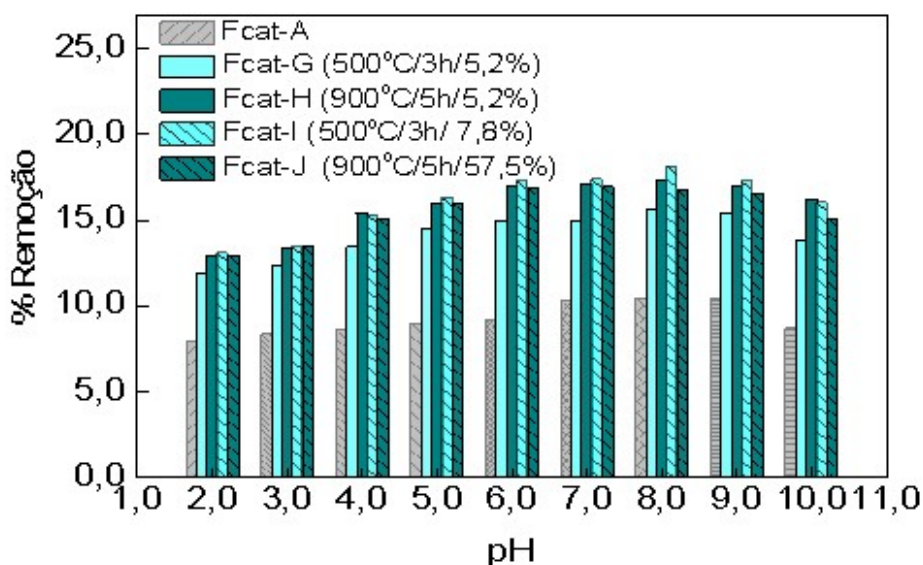
Na literatura o comportamento do DEF para solução alcalina ($\text{pH} > 8$), é carregado positivamente sendo assim, é adsorvido na superfície da partícula de TiO_2 , quando carregado negativamente em soluções ácidas ($\text{pH} < 6$), o DEF provavelmente adsorvido na partícula do TiO_2 carregada positivamente. Como o DEF é um aceptor *de elétrons*, recebe elétrons em uma reação química, no qual funciona como agente oxidante. Em condições alcalinas, o excesso de ânions de hidroxila facilita as fotogerações de radicais $\bullet\text{OH}$ que são aceitas espécies de oxidação primárias responsáveis para a integração fotocatalítica. Isso aumenta a eficiência de remoção de DEF, em condições ácidas, a formação de íons de prótons (H^+) aumentou e depois reagiu com o elétron para os radicais livres. O radical livre é a principal espécie oxidante na fotocálise; além disso, a eficiência da degradação pode ser acelerada em condições de pH mais alto ao mais baixo.

4.11 pH ÓTIMO

Como é conhecida, a reação de degradação de um poluente por fotocatalise heterogênea é constituído de várias etapas: a) difusão externa (adsorção do poluente á superfície do catalisador), b) difusão interna (transferência do poluente da superfície do catalisador para dentro dos seus poros), c) adsorção de pelo menos um dos reagentes; d) reação na superfície do catalisador; e) dessorção dos produtos; f) transferência dos produtos para fora dos poros dos catalisadores; g) transferência dos produtos da superfície do catalisador para a fase líquida.

Portanto, é de extrema importância considerar-se o processo de adsorção de um poluente na superfície de fotocatalisador. Um dos parâmetros do processo adsorptivo é o pH que ocorre adsorção máxima do poluente (pH_{max}), à superfície do adsorvente. O pH_{max} é tido como o pH ótimo ($\text{pH}_{\text{ótimo}}$) para o processo de degradação de um poluente por fotocatalise heterogênea. Portanto, investigou-se, na faixa de pH de 2 a 10, aquele que seria o ótimo para adsorver o DEF a partir de uma solução aquosa de DEF (2,25mM; 25° C) para os P25 padrão, Fcat-G, Fcat-H, Fcat-I e Fcat-J, tendo a carga de fotocatalisador: 0,5g.L⁻¹, sendo os resultados mostrados na Figura 44.

Figura 44 – Teor de adsorção (base mássica) versus pH para as amostras de P25 padrão, P25 tratado termicamente e P25 dopados com íon Fe³⁺ (C_{Cat} : 0,5 g.L⁻²; 2; C_{DEF} : 2,25mM; 25° C).



Salienta-se que nesta pesquisa o pH das águas modelos foi escolhido como o pH_{max} para processo de adsorção do DEF, ou seja, 8, valor este maior que aquele obtido para o pH_{PZC} dos fotocatalisadores em estudo. De acordo com Deolin *et al.* (2013), quando pH da água modelo é maior pH_{PZC} do fotocatalisador a carga da superfície desse material é carregada negativamente, adsorvendo preferencialmente grupos catiônicos contidos na água modelo, sendo, portanto, o mecanismo do processo ditado pela Equação R2.

No estudo do pH ótimo foi observado que o Fcat-A no pH 2-6 absorveram uma mesma quantidade de DEF, já para os pHs na faixa de 6 a 8 houve um aumento na adsorção de DEF os valores encontrados foram bem próximos ao 9 e 10, no 10 observa-se uma pequena redução. Quando foi analisar os Fcat-H e Fcat-J: estes catalisadores eles apresentaram comportamentos similares dentro do limite de erros, até pH 6, $\text{pH} > 6$ fcat-H apresentou maior capacidade de adsorção de DEF. Nos pHs 2 e 3 obtiveram praticamente a mesma adsorção. O Fcat-H e Fcat-J: estes catalisadores comportam similarmente, dentro do limite de erros, até pH 6, $\text{pH} > 6$ fcat-H apresentou maior capacidade de adsorção de DEF. Os pHs 2 e 3 obtiveram praticamente a mesma adsorção.

Salienta-se que nesta pesquisa o pH das águas modelos foi escolhido como o pH_{max} para processo de adsorção do DEF, ou seja, 8, valor este maior que aquele obtido para o pH_{PZC} dos fotocatalisadores em estudo. De acordo com Deolin *et al.* (2013), quando o pH da água modelo é maior pH_{PZC} do fotocatalisador a carga da superfície desse material é carregada negativamente, adsorvendo preferencialmente grupos catiônicos contidos na água modelo, sendo, portanto, o mecanismo do processo ditado pela Equação 29.

No estudo do pH ótimo foi observado que o Fcat-A no pH 2-6 absorveram uma mesma quantidade de DEF, já para os pHs na faixa de 6 a 8 houve um aumento na adsorção de DEF os valores encontrados foram bem próximos a 9 e 10, no 10 observa-se uma pequena redução. Quando foi analisar os Fcat-H e Fcat-J: estes catalisadores apresentaram comportamentos similares dentro do limite de erros, até pH 6, $\text{pH} > 6$ fcat-H apresentou maior capacidade de adsorção de DEF. Nos pHs 2 e 3 obtiveram praticamente a mesma adsorção. O Fcat-H e Fcat-J: estes catalisadores comportam similarmente, dentro do limite de erros, até pH 6, $\text{pH} > 6$ Fcat-H apresentou maior capacidade de adsorção de DEF. Os pHs 2 e 3 obtiveram praticamente a mesma adsorção.

O Fcat-I: Fat-G apresentou menor capacidade de adsorver o DEF do que o Fcat-I, isto tem a haver com o teor de ferro que deve ter interferido nas propriedades texturais do Fcat-G, pois entre os dopados foi que apresentou menor capacidade de adsorção do DEF e o Fcat-I que apresentou a maior adsorção mostrando que a quantidade de íons de Fe^{3+} contribui positivamente.

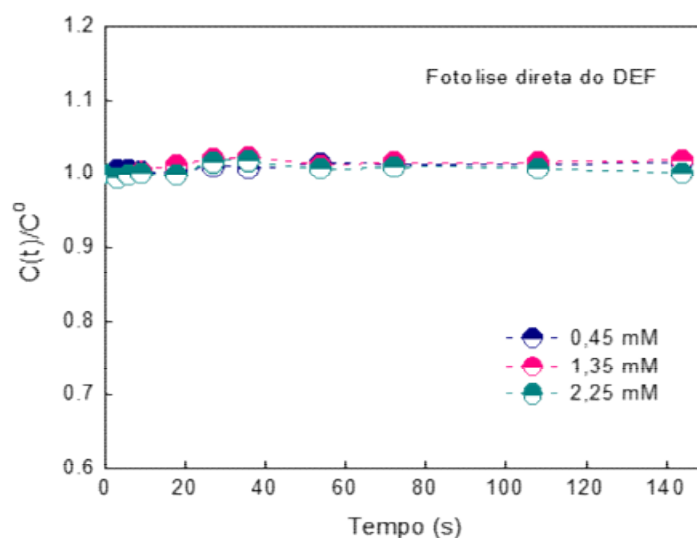
O P25 sempre apresentou menor capacidade de adsorção do DEF que todos os demais catalisadores, isto pode estar relacionado com a introdução do íon de Fe^{3+} aos demais catalisadores. Este resultado pode estar relacionado ao efeito sinérgico da combinação de fotocatalise com o ferro. No Fcat-G observa-se uma menor capacidade de adsorção do DEF que os demais fotocatalisadores dopados com Fe^{3+} , apesar de apresentar tamanho de poro 107,10 Å. Para os catalisadores Fcat-H, Fcat-I e Fcat-J, na faixa de pH até 6 apresentaram capacidade de adsorção do DEF similares, e foram os catalisadores que apresentaram maior capacidade de adsorção do DEF no pH=8, sendo este o pH em que todos estes três catalisadores apresentam capacidade máxima de adsorção do DEF. Este acontecimento está relacionado com o tamanho do poro nos quais apresentaram para o Fcat-H (37,63 Å), Fcat-I (119,5 Å) e Fcat-J (47,22 Å). Onde pode se observar que o Fcat-I entre os três apresentou maior adsorção com percentual de remoção de DEF de ($\approx$ 17%) e também maior número de tamanho de poro. Estes acontecimentos estão de acordo com a literatura Okoli *et al.*, 2014, que também relata sobre a significativa contribuição do tamanho do poro para a adsorção de catalisadores dopados com Fe^{3+} .

4.12 CINÉTICA DO DIETILFTALATO (DEF)

4.12.1 Estudo da Fotólise

Foi realizado o estudo do processo das evoluções dinâmicas da concentração normalizada de DEF ao longo do processo de fotólise direta a 495-595 nm (lâmpada de luz Led vermelha; $PN_{\text{LampLed-Verde}}$), nas condições operacionais, são apresentadas na Figura 45.

Figura 45– Evolução dinâmica da concentração normalizada do DEF durante o processo de fotólise direta a 495-595 nm para C_{EDF} na faixa de 0,45-2,25 mM ($PN_{\text{LampLed-Verde}}$: 1W; pH inicial: 8; 25° C; 200 rpm).



Observa-se o comportamento da concentração normalizada de DEF frente ao tempo de processo, reta com inclinação igual a zero (Figura 28), indica o DEF não sofre fotólise quando sob irradiação de luz de cor verde (faixa de λ : 495-595 nm; $PN_{\text{LampLed-Verde}}$: 1W). Este resultado já era esperado, uma vez que, foi realizado um estudo preliminar em espectro de absorção do DEF UV-VIS, obteve-se a informação que o DEF não absorve radiação na faixa de comprimento de 495-595 nm. Com isso, pode-se afirmar que a degradação do DEF em meio aquoso via fotocatalise heterogênea, em presença de luz visível verde, acontece através da ação dos radicais hidroxilas gerada durante o processo.

4.12.2 Reator Batelada

Foi realizado o estudo do processo das evoluções dinâmicas da concentração normalizada de DEF ao longo do processo de fotólise direta na faixa de 495-595 nm (lâmpada de luz Led vermelha; $P_{N_{LampLed-Verde}}$ de 1 W), n_{massa} do catalisador $0,5 \text{ g.cm}^{-3}$ para cada litro de solução, $\text{pH}=8$; temperatura de 25°C ; 200 rpm. O processo ocorreu em um tempo total 15,000 s sendo dividido em duas etapas: a) no escuro referente ao processo de adsorção do DEF no intervalo de tempo de 3,500 s e b) etapa iluminada ocorreu em um intervalo de tempo maior que $> 3,500 \text{ s}$. nas condições operacionais, são apresentadas na Figura 46 e 47.

Figura 46 - Efeito da concentração de DEF sobre o processo para fotocatalisadores oriundos da calcinação a 500°C em ar (tempo de calcinação: 3 e 5 horas; Teor de ferro na solução precursora na concentração de partida de 8 e 12 %).

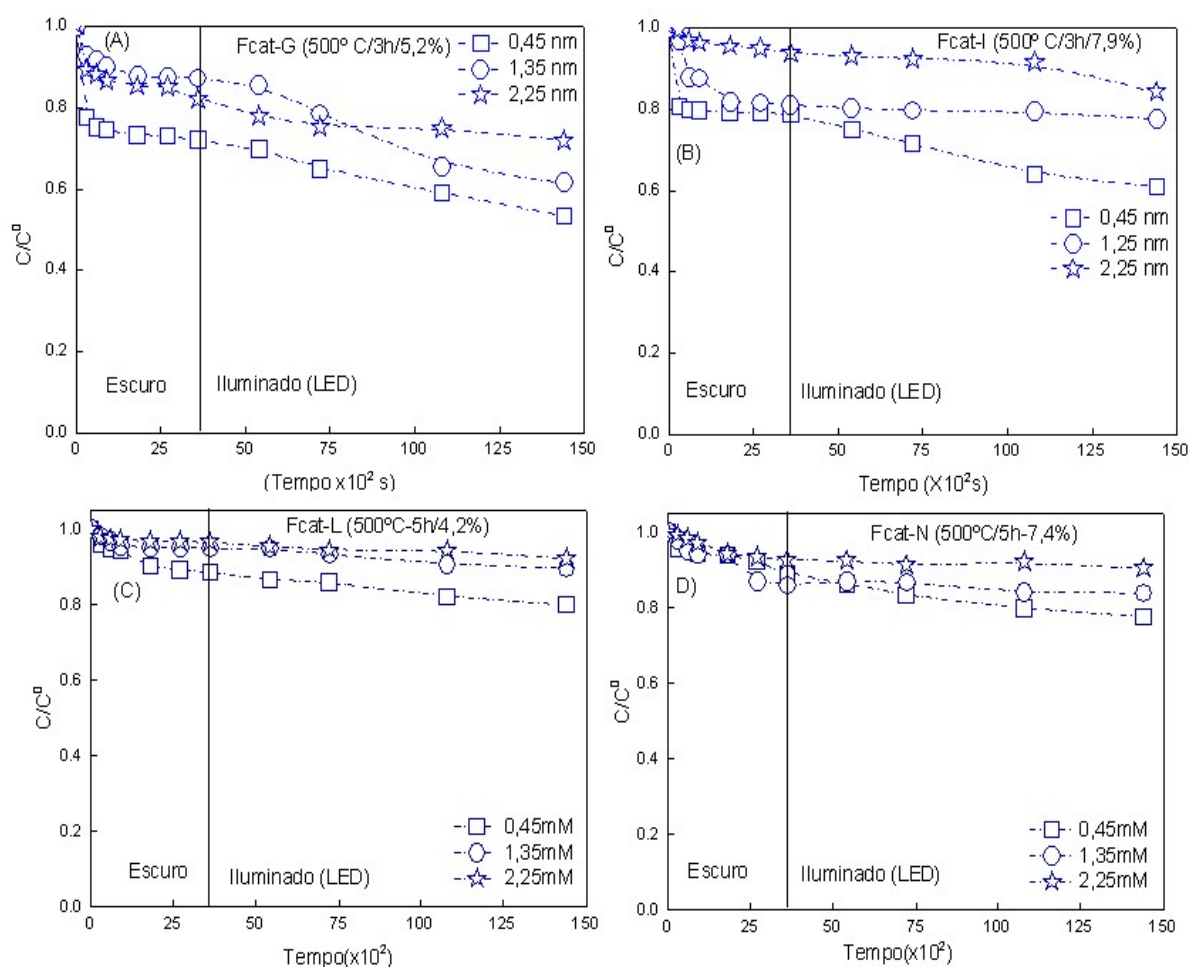
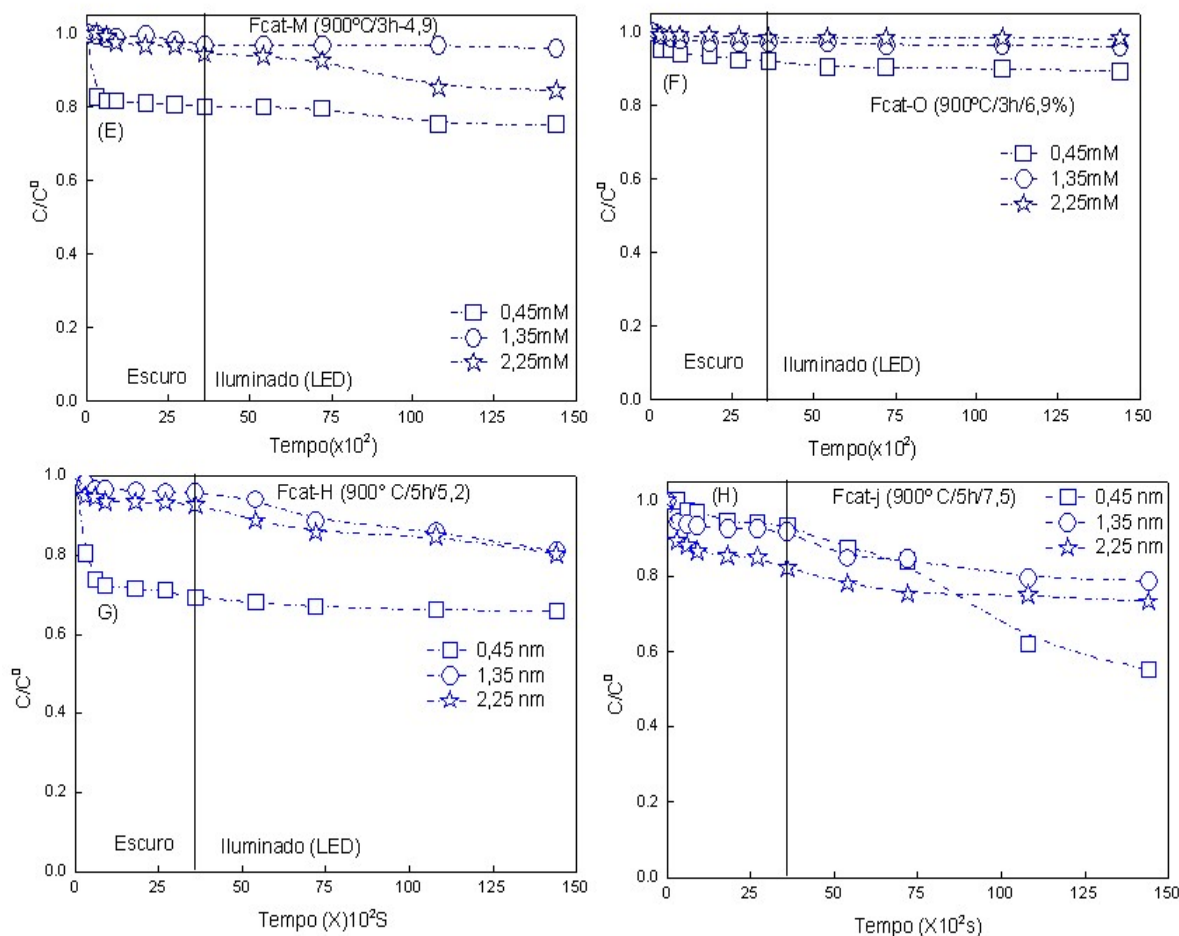


Figura 47 - Efeito da concentração de DEF sobre o processo para fotocatalisadores oriundos da calcinação a 900° C em ar (tempo de calcinação: 3 e 5 horas; Teor de ferro na solução precursora: 8 e 12 %).



Conforme observa-se nas Figuras 45 e 46 dos catalisadores calcinados nas temperaturas de 500° C e 900° C que na temperatura de 500° C apresentou um melhor efeito em sua atividade fotocatalítica. No entanto os catalisadores Fcat-G e Fcat-I apresentaram maior taxa de degradação com aproximadamente 0,53 % e 0,60 % isso para a concentração de 0,45 mM, resultados esses pra etapa fóton ativada. O Fcat-H e o Fcat-j observa-se que também obterão percentuais bem próximos quando comparados entre si na faixa de 0,55 e 0,66 %. Para a concentração de 1,35 mM os mesmos catalisadores já citados também apresentaram evolução no processo para o Fcat-G e Fcat-H de 0,61 % e 0,80 % enquanto que o Fcat-I e o Fcat-J em torno de 0,77 % e 0,79 %. Enquanto que a concentração de 2,25 mM apresentou maior dificuldades na evolução isso pode estar relacionada a agregação entre as moléculas dificultando sua dissociação. O Fcat-G e Fcat-H, com percentual de remoção de 0,72 % e 0,80 % para o Fcat-I e Fcat-J um percentual

de 0,84 % e 0,73 %. Confirmando que entre as concentrações estudadas a 0,45 mM foi a mais eficiente e que a Fcat-G foi o catalisador que apresentou melhor eficiência de remoção.

Este fato pode estar relacionado com suas propriedades morfológicas deste material que possui um diâmetro de partícula de 32 nm o que lhe proporcionou uma melhor adsorção a Tabela 12 apresenta outras propriedades que também pode estar relacionada com essa melhoria.

Com relação à concentração de 0,45 mM também apresentou maior percentual de remoção quando comparadas as demais concentrações.

4.13 CÁLCULO DE RENDIMENTO

Através da cinética do DEF foi calculado o Rendimento global (η_G) e das etapas escura (η_{Es}) e iluminada (η_{Illum}) do processo de degradação fotocatalítica do DEF em presença dos Fe-TiO₂ sintetizados ativados por luz LED de cor verde apresentado na Tabela 29.

Tabela 29 – Rendimentos global (η_G) e das etapas escura (η_{Es}) e iluminada (η_{Illum}) do processo de degradação fotocatalítica do DEF em presença dos Fe-TiO₂ sintetizados ativados por luz LED de cor verde (1W, 25° C, pH 8, 250 rpm).

Fotocatalisador	C _{DEF,O} ¹ (mM)	C _{DEF,O-Illum} ² (mM)	η_{Es} (%)	η_{Illum} (%)	η_G (%)
Fcat-G	0,45	0,31	30,87	26,86	49,44
	1,35	1,18	12,69	29,37	38,33
	2,25	1,85	17,85	14,74	29,97
Fcat-H	0,45	0,31	30,79	4,64	34,00
	1,35	1,26	7,00	36,28	40,74
	2,25	2,16	4,00	14,58	18,00
Fcat-I	0,45	0,35	21,33	30,09	45,00
	1,35	1,11	17,85	11,13	27,00
	2,25	1,82	19,02	4,91	23,00
Fcat-J	0,45	0,42	6,56	34,72	39,00
	1,35	1,24	8,30	12,76	20,00
	2,25	2,12	6,00	10,64	16,00
Fcat-L	0,45	0,40	12,00	9,09	20,00
	1,35	1,28	5,00	5,26	10,00
	2,25	2,16	4,00	5,21	9,00
Fcat-M	0,45	0,36	20,00	6,25	25,00
	1,35	1,27	6,00	17,02	22,00
	2,25	2,18	3,00	8,25	11,00
Fcat-N	0,45	0,40	11,00	12,36	22,00
	1,35	1,16	14,00	2,33	16,00
	2,25	2,09	7,00	3,23	10,00
Fcat-O	0,45	0,41	8,00	3,26	11,00
	1,35	1,31	3,00	1,03	4,00
	2,25	2,21	2,00	0,00	2,00
Fcat-P	0,45	0,42	5,94	5,38	11,00
	1,35	1,27	5,66	3,97	9,41
	2,25	2,14	4,67	3,41	7,93

¹Concentração de DEF inicial do processo global.

²Concentração do DEF inicial da etapa iluminada.

A Tabela 29 mostra os cálculos do Rendimento global (η_G) e das etapas escura (η_{Es}) e iluminada (η_{Illum}) do processo de degradação fotocatalítica do DEF em presença dos Fe-TiO₂ sintetizados ativados por luz LED de cor verde. Conforme observa-se o Fcat-G no qual os resultados foram: a) etapas o escura (η_{Es}) 30,8 % e para o iluminado (η_{Illum}) 26,86 % e um rendimento global (η_G) de 49,44 % confirmando mais uma vez sua eficiência entre os demais catalisadores. O Fcat-O foi o que apresentou menor eficiência entre os demais catalisadores na concentração de 2,25 mM já os seus Rendimentos foram os seguintes: a) Rendimento no escuro (η_{Es}) 2,00 %, para o iluminado (η_{Illum}) 0,00 % e o seu Rendimento global (η_G) 2,00 % mostrando que praticamente não houve evolução para este catalisador. Este fato pode estar relacionado à influência com a temperatura e suas atividades morfológicas com diâmetro de partícula de 61 nm uma área superficial de 2,56 m².g⁻¹ o que elevou essa dificuldade.

4.13.1 Planejamento DEF (TiO₂/Fe³⁺/UV (LED))

Na análise dos efeitos das concentrações dos catalisadores dopados com Fe³⁺, luz LED e dietilftalato foi realizado um planejamento experimental 2³. Este estudo foi aplicado ao estudo do Rendimento global (η_G) e das etapas escura (η_{Es}) e iluminada (η_{Illum}) do processo de degradação fotocatalítica do DEF em presença dos Fe-TiO₂ sintetizados ativados por luz LED de cor verde (1W, 25° C, pH 8, 250 rpm), conforme Tabela 30 e Figuras.

Para realização deste trabalho optou-se por três concentrações 0,45, 1,35 e 2,25 mM de DEF. Segundo Souza *et al.* (2012) apesar dos ftalatos esta contido na lista de substâncias prioritárias de agências reguladoras da União Européia e dos Estados Unidos, ainda não se estabeleceram valores regulamentados nas legislações nacionais ou internacionais, para este composto, em águas de abastecimento público ou minerais.

Estudo dos Rendimentos global (η_G) e das etapas escura (η_{Es}) e iluminada (η_{Illum}) do processo de degradação fotocatalítica do DEF em presença dos Fe-TiO₂ sintetizados ativados por luz LED de cor verde, foi realizado um planejamento experimental 2³.

Os seguintes catalisadores TiO₂/Fe Fcat-G, Fcat-H, Fcat-I, Fcat-J, Fcat-L, Fcat-M, Fcat-N, Fcat-O e Fcat-P.

Os resultados obtidos foram analisados estatisticamente mediante o planejamento experimental, por meio de um software Statistic 8. Para esta análise foi adotado um nível de

significância de 95%, ou seja, foram considerados significativos os parâmetros com de $p < 0,05$. Conforme apresenta Tabela 30 o Teste de variância para os valores das degradações do DEF na concentração de 0,45 mM.

Tabela 30 - Teste da análise de variância do modelo previsto para os valores das propriedades do Rendimento no escuro (η_{Es}), ao nível de confiança de 95% ($p < 0,05$).

Fonte de Variação	Soma quadrática	G.L	Média quadrática	F _{calc}	P
Regressão	604,77	6	100,79	1,15	0,05
Resíduos	349,81	4	87,34		
Total	954,58	10	-		
% Variação explicada – 63,36 %					
Máxima % Variação Explicada – 99,99 %					

Nº g.l.: número de grau de liberdade.

Os valores foram obtidos através da soma quadrática residual (SQr) calculada do modelo, com os dados apresentados na Tabela 16, foi obtida somando 0,009 (erro puro), cujo valor corresponde 349,81. Com soma quadrática da regressão (SQR) pode ser obtida através da diferença entre soma quadrática total (SQT) e a soma quadrática residual (SQr). Assim, $SQR = 954,58 - 349,81 = 604,77$. Já a média quadrática é a soma quadrática dividida por seu respectivo grau de liberdade.

Segundo Saramago e Silva (2005), o F calculado é a razão entre a média quadrática da regressão (MQR) e a média quadrática residual (MQr).

O percentual de variação explicada pela regressão foi de 63,36 % obtido pela razão entre a soma quadrática devido à regressão e a soma quadrática total. O valor deve ser comparado com o valor máximo explicável, pois nenhum modelo pode reproduzir a soma quadrática do erro puro (DIAS, 2013). O valor máximo explicável é dado pela diferença entre a soma quadrática total e a soma quadrática do erro puro dividido pela soma quadrática total, sendo igual a 99,99 %. Comparando a variável explicada do modelo (63,36 %) com valor máximo explicável (99,99 %) verifica-se que os resultados são equidistantes entre si o que indicando falta de ajuste no modelo para esta variável.

A Tabela 31 mostra o planejamento fatorial 2^3 para a concentração de 1,35 mM no qual foi adotado um nível de significância de 95%, ou seja, foram considerados significativos os

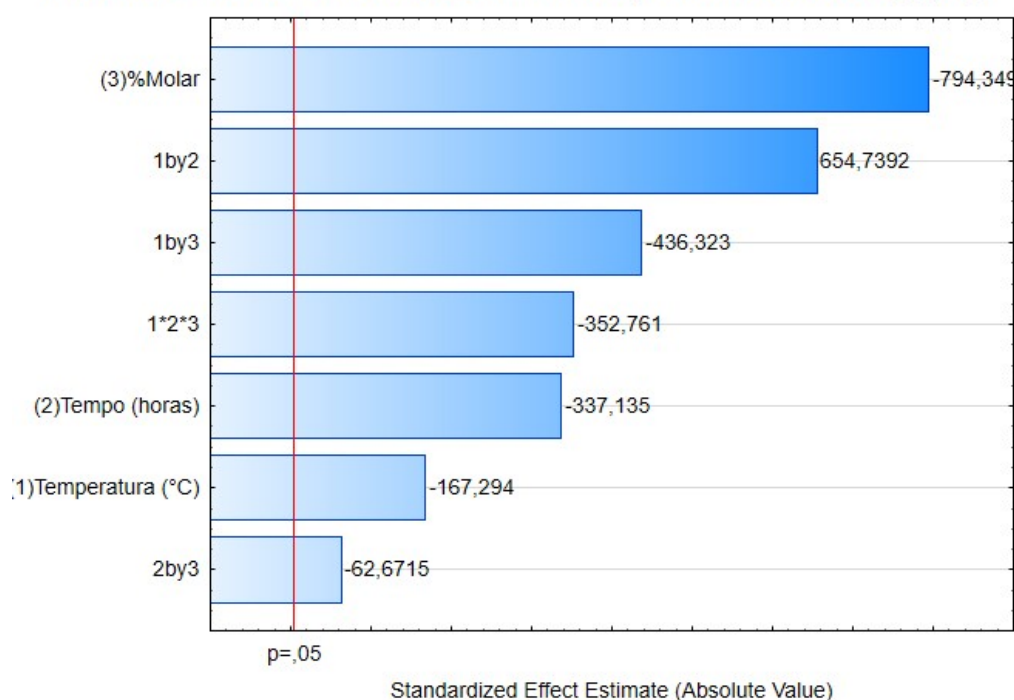
parâmetros com de $p < 0,05$. Figura 48 mostra o Gráfico de Pareto referente ao Planejamento Rendimento no escuro (η_{Es}).

Tabela 31 - Efeito do planejamento experimental completo aplicado para Rendimento no escuro (η_{Es}).

Elementos	Amostra η_{Es}
Média	14,3927 $\pm$ 0,0062
Efeitos Principais	
3- Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	-42,3375 $\pm$ 0,0707
4- Tempo (h)	-0,4775 $\pm$ 0,0707
3 %Molar	-1,6875 $\pm$ 0,0707
Interação de fatores	
1 e 2	9,6375
1 e 3	-6,4637
2 e 3	-0,9225
1*2*3	-5,1925 $\pm$ 0,014

Figura 48 - Gráfico de Pareto referente ao Planejamento Rendimento no escuro (η_{Es}).

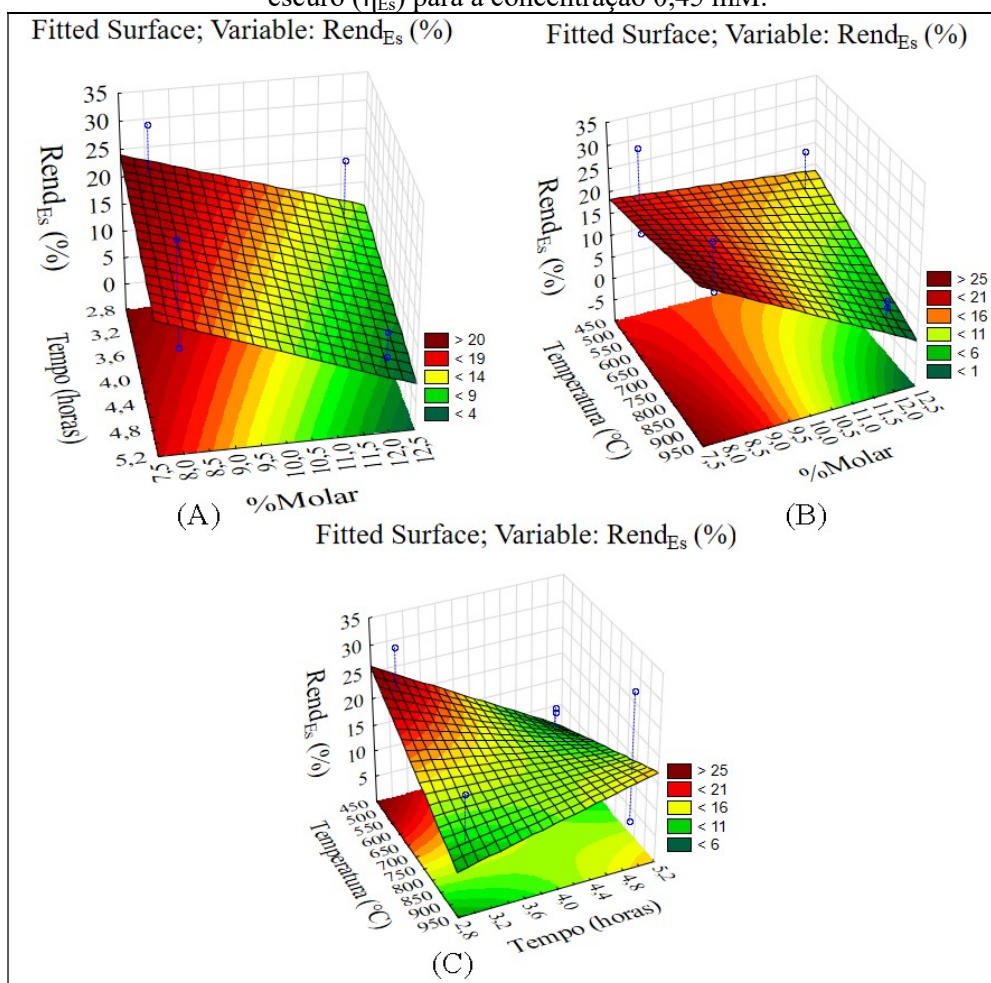
Pareto Chart of Standardized Effects; Variable: Rend_{Es} (%)



De acordo com análise estatística dos dados obtida no diagrama de Pareto, verifica-se que as três variáveis obtiveram efeitos significativos com maior efeito significativo para o percentual molar, conforme apresenta a (Figura 48) com um maior efeito estatisticamente

significativo ao nível de confiança de 95% e também justificando os valores e também e alturas das barras apresentam os resultados dos efeitos das variáveis e estão dispostas de modo decrescente conforme encontrados na Tabela de efeito (31). A Figura 49 apresenta as superfície de respostas das áreas superficiais Rendimento no escuro (η_{Es}) da concentração de 0,45 mM.

Figura 49 - apresenta as superfícies de respostas das áreas superficiais Rendimento no escuro (η_{Es}) para a concentração 0,45 mM.



A Figura 49 das superfícies de respostas acima no qual a região de máxima, representada pela cor vermelha mais intensa. Figura (A) % Molar (° C) x Tempo (h) apresenta (>8,0 %), % Molar e com maior tempo (> 5,0 h), pode-se obter uma maior área superficial (>20 %). Já na Figura (B) observa-se que a área da superfície de resposta para % Molar x Temperatura (° C), mostra que quanto menor o % Molar (< 8,0 %) e maior Temperatura (> 900° C) maior é o percentual % molar de íons de ferro maior a área da superficial de Rendimento no escuro (η_{Es}) (> 25 %). A Figura (C) maior Temperatura (> 900° C) x Tempo

(h) observa-se que nesta relação com maior Temperatura ($> 900^{\circ}\text{C}$) com relação ao Tempo ($< 3\text{ h}$) um maior Rendimento no escuro (η_{Es}) ($>25\%$).

A Tabela 32 mostra o planejamento fatorial 2^3 para a concentração de $1,35\text{ mM}$ no qual foi adotado um nível de significância de 95% , ou seja, foram considerados significativos os parâmetros com $p < 0,05$.

Tabela 32 - Teste da análise de variância do modelo previsto para os valores das propriedades do Rendimento no escuro (η_{Es}) concentração de $1,35\text{ mM}$, ao nível de confiança de 95% ($p < 0,05$).

Fonte de Variação	Soma quadrática	G.L	Média quadrática	F_{calc}	P
Regressão	182,00	7	26,00	2,82	0,05
Resíduos	27,70	3	9,23		
Total	209,70	10	-		
% Variação explicada – $86,80\%$					
Máxima % Variação Explicada – $99,99\%$					
Nº g.l.: número de grau de liberdade.					

A soma quadrática residual (SQR) calculada do modelo, com os dados apresentados nesta Tabela 19, foi obtida somando $0,0003$ (erro puro), cujo valor corresponde $209,70$. Com soma quadrática da regressão (SQR) pode ser obtida através da diferença entre soma quadrática total (SQT) e a soma quadrática residual (SQR). Assim, $\text{SQR} = 209,70 - 27,70 = 182,00$. Já a média quadrática é a soma quadrática dividida por seu respectivo grau de liberdade.

Segundo Saramago e Silva (2005), o F calculado é a razão entre a média quadrática da regressão (MQR) e a média quadrática residual (MQR).

O percentual de variação explicada pela regressão foi de $86,80\%$ obtido pela razão entre a soma quadrática devido à regressão e a soma quadrática total. O valor deve ser comparado com o valor máximo explicável, pois nenhum modelo pode reproduzir a soma quadrática do erro puro (DIAS, 2013). O valor máximo explicável é dado pela diferença entre a soma quadrática total e a soma quadrática do erro puro dividido pela soma quadrática total, sendo igual a $99,99\%$. Comparando a variável explicada do modelo ($86,80\%$) com valor máximo explicável ($99,99\%$) verifica-se que os resultados são próximo entre si o que indicando ajuste no modelo para esta variável.

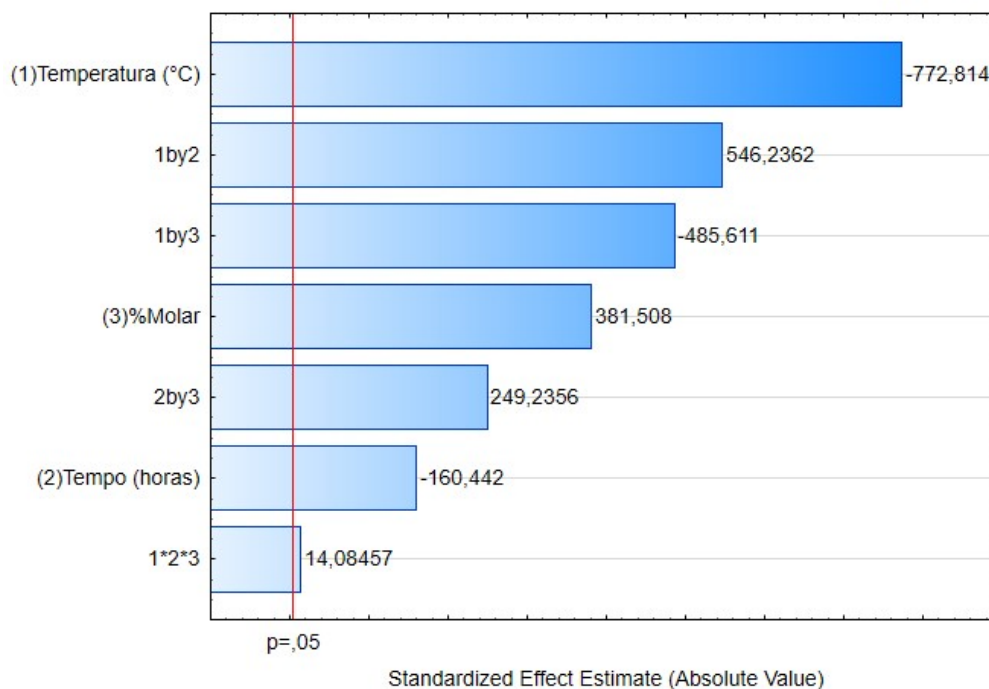
A Tabela 33 abaixo mostra o efeito do planejamento experimental completo para o Rendimento cinético (η_{Es}) no escuro para a concentração de 1,35 mM.

Tabela 33 - Efeito do planejamento experimental completo aplicado para Rendimento no escuro (η_{Es}) .

Elementos	Amostra η_{Es}
Média	6,9890 $\pm$ 0,0030
Efeitos Principais	
1- Temperatura (°C)	-8,2175 $\pm$ 0,0070
2- Tempo (h)	-5,2175 $\pm$ 0,0070
3 %Molar	-1,2925 $\pm$ 0,0070
Interação de fatores	
1 e 2	7,7175
1 e 3	-0,7925
2 e 3	-0,9225
1*2*3	-0,2925 $\pm$ 0,0070

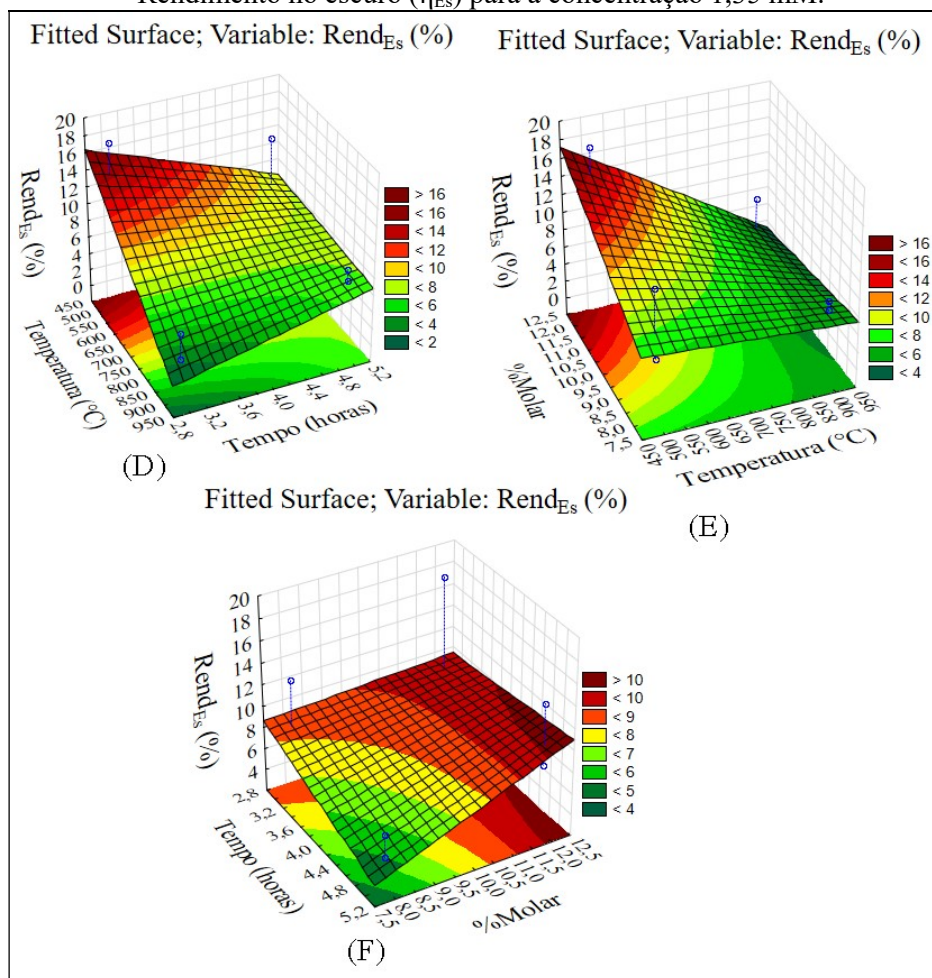
O gráfico de Pareto apresentando a significância dos efeitos, com 95% de confiança, correspondente ao valor de $p=0,05$, confirmando os resultados obtidos na Tabela 20. No qual as alturas das barras apresentam os resultados dos efeitos das variáveis e estão dispostas de modo decrescente conforme a Figura 50 para concentração de 1,35 mM.

Figura 50 - Gráfico de Pareto referente ao Planejamento Rendimento no escuro (η_{Es}).
Pareto Chart of Standardized Effects; Variable: Rend_{Es} (%)



De acordo com análise estatística dos dados obtida no diagrama de Pareto, verifica-se que as três variáveis obtiveram efeitos significativos com maior efeito significativo para a Temperatura (° C), conforme apresenta a (Figura 33) com um maior efeito estatisticamente significativo ao nível de confiança de 95% e também justificando os valores encontrados na Tabela de efeito (33). A Figura 50 apresenta as superfícies de respostas das áreas superficiais Rendimento no escuro (η_{Es}) para a concentração de 1,35 mM.

Figura 51 - apresenta as superfícies de respostas das áreas superficiais Rendimento no escuro (η_{Es}) para a concentração 1,35 mM.



A Figura 51 das superfícies de respostas acima no qual a região de máxima, representada pela cor vermelha mais intensa. Figura (D) % Molar (° C) x Tempo (h) apresenta (> 8,0 %), % Molar e com maior tempo (> 5,0 h), pode-se obter uma maior área superficial (>20 %). Já na Figura (E) observa-se que a área da superfície de resposta para % Molar x Temperatura (° C), mostra que quanto menor o % Molar (< 8,0 %) e maior Temperatura (> 900° C) maior é o percentual % molar de íons de ferro maior a área da superficial de Rendimento no escuro (η_{Es}) (> 25 %). A Figura (F) maior Temperatura (> 900° C) x Tempo (h) observa-se que nesta relação com maior Temperatura (> 900° C) com relação ao Tempo (< 3 h) um maior Rendimento no escuro (η_{Es}) (>25 %).

Conforme Tabela 34 mostra o planejamento fatorial 2^3 para a concentração de 2,25 mM no qual foi adotado um nível de significância de 95%, ou seja, foram considerados significativos os parâmetros com de $p < 0,05$.

Tabela 34 - Teste da análise de variância do modelo previsto para os valores das propriedades do Rendimento no escuro (η_{Es}) concentração de 2,25 mM, ao nível de confiança de 95 % ($p < 0,05$).

Fonte de Variação	Soma quadrática	G.L	Média quadrática	F _{calc}	P
Regressão	316,13	6	52,68	9,45	0,05
Resíduos	22,35	4	5,58		
Total	338,48	10	-		
% Variação explicada – 93,40 %					
Máxima % Variação Explicada – 99,99 %					

Nº g.l.: número de grau de liberdade.

A soma quadrática residual (SQR) calculada do modelo, com os dados apresentados nesta Tabela 20, foi obtida somando 0,0002 (erro puro), cujo valor corresponde 338,48. Com soma quadrática da regressão (SQR) pode ser obtida através da diferença entre soma quadrática total (SQT) e a soma quadrática residual (SQR). Assim, $SQR = 338,48 - 22,35 = 316,13$. Já a média quadrática é a soma quadrática dividida por seu respectivo grau de liberdade.

Segundo Saramago e Silva (2005), o F calculado é a razão entre a média quadrática da regressão (MQR) e a média quadrática residual (MQr).

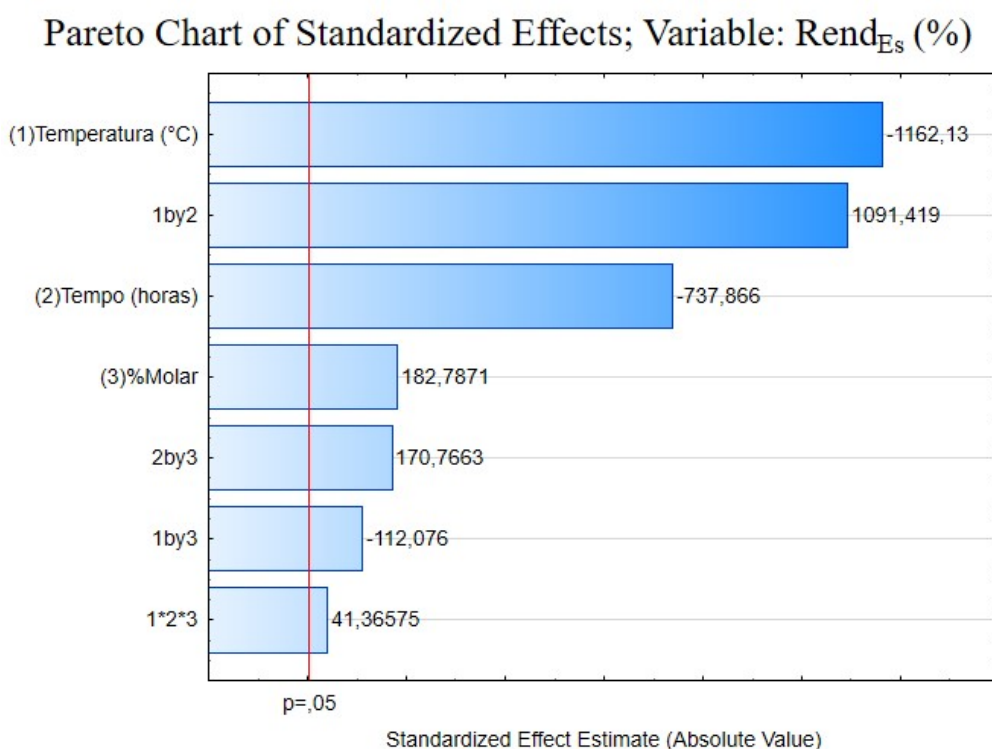
O percentual de variação explicada pela regressão foi de 93,40 % obtido no qual foi obtido pela razão entre a soma quadrática devido à regressão e a soma quadrática total. O valor deve ser comparado com o valor máximo explicável, pois nenhum modelo pode reproduzir a soma quadrática do erro puro (DIAS, 2013). O valor máximo explicável é dado pela diferença entre a soma quadrática total e a soma quadrática do erro puro dividido pela soma quadrática total, sendo igual a 99,99 %. Comparando a variável explicada do modelo (93,40 %) com valor máximo explicável (99,99 %) devido a proximidade nos resultados indicando ajuste no modelo para esta variável Rendimento no escuro (η_{Es}) concentração de 2,25 mM.

Na Tabela 35 abaixo observa-se o efeito do planejamento experimental completo para o Rendimento cinético (η_{Es}) concentração de 2,25 mM no escuro. A Figura 52 mostra gráfico de Pareto referente ao Planejamento Rendimento no escuro (η_{Es}) da concentração de 2,25 mM.

Tabela 35 - Efeito do planejamento experimental completo aplicado para Rendimento no escuro com concentração de 2,25 mM (η_{Es}).

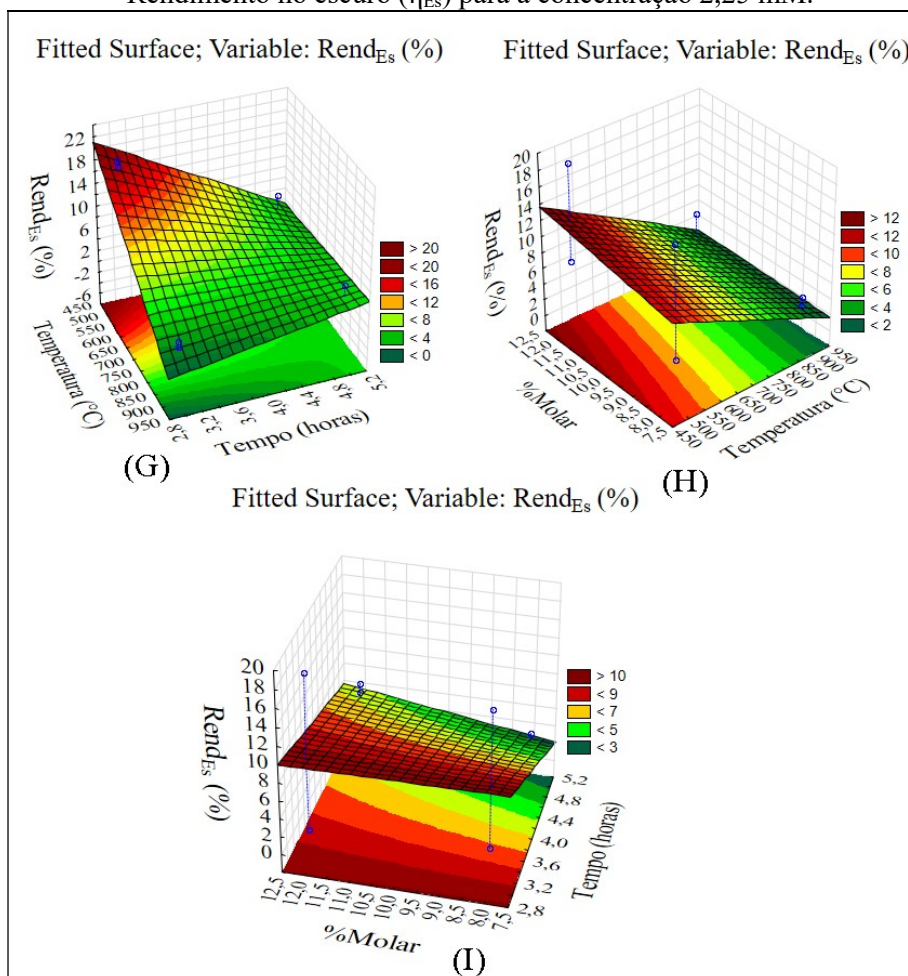
Elementos	Amostra η_{Es}
Média	6,9890 $\pm$ 0,0030
Efeitos Principais	
1- Temperatura (°C)	-8,2175 $\pm$ 0,0070
2- Tempo (h)	-5,2175 $\pm$ 0,0070
3 %Molar	-1,2925 $\pm$ 0,0070
Interação de fatores	
1 e 2	7,7175
1 e 3	-0,7925
2 e 3	1,2075
1*2*3	-0,2925 $\pm$ 0,0070

Figura 52- Gráfico de Pareto referente ao Planejamento Rendimento no escuro (η_{Es}) da concentração de 2,25 mM.



Observa-se nesta análise estatística que os dados obtidos neste diagrama de Pareto, para as três variáveis obtiveram efeitos significativos com maior efeito significativo para a Temperatura (° C), conforme apresenta a (Figura 51) com um maior efeito estatisticamente significativo ao nível de confiança de 95% e também justificando os valores encontrados na Tabela de efeito (35). A Figura 53 apresenta as superfícies de respostas das áreas superficiais Rendimento no escuro (η_{Es}) para a concentração de 2,25 mM.

Figura 53 apresenta as superfícies de respostas das áreas superficiais Rendimento no escuro (η_{Es}) para a concentração 2,25 mM.



A Figura 53 das superfícies de respostas acima no qual a região de máxima, representada pela cor vermelha mais intensa. Figura (G) Temperatura (° C) x Tempo (h) onde com maior Temperatura ($> 900^{\circ}$ C) e menor tempo ($> 3,0$ h), pode-se obter uma maior Rendimento no escuro (η_{Es}) (> 20 %). Já na Figura (H) observa-se que a área da superfície de resposta para % Molar x Temperatura (° C), mostra que quanto menor o % Molar ($< 8,0$ %) e menor Temperatura ($> 900^{\circ}$ C) maior Rendimento no escuro (η_{Es}) (> 12 %). Já a Figura (I) menor Tempo ($> 3,0$ h) e menor % Molar ($< 8,0$ %) observa-se que nesta relação com maior um maior Rendimento no escuro (η_{Es}) (> 10 %).

Os valores da Tabela 36 mostram o planejamento fatorial 2^3 para a concentração de 0,45 mM para o Rendimento iluminado (η_{lum}) no qual foi adotado um nível de significância de 95%, ou seja, foram considerados significativos os parâmetros com de $p < 0,05$.

Tabela 36 - Teste da análise de variância do modelo previsto para os valores das propriedades do Rendimento no Iluminado (η_{lum}) concentração de 0,45 mM, ao nível de confiança de 95% ($p < 0,05$).

Fonte de Variação	Soma quadrática	G.L	Média quadrática	F _{calc}	P
Regressão	748,9	7	106,9	2,99	0,05
Resíduos	107,4	3	35,8		
Total	856,3	10	-		

% Variação explicada – 87,46 %

Máxima % Variação Explicada – 99,99 %

Nº g.l.: número de grau de liberdade.

A soma quadrática residual (SQR) calculada do modelo, com os dados apresentados nesta Tabela 20, foi obtida somando 0,0003 (erro puro), cujo valor corresponde 338,48. Com soma quadrática da regressão (SQR) pode ser obtida através da diferença entre soma quadrática total (SQT) e a soma quadrática residual (SQR). Assim, $SQR = 856,3 - 107,4 = 748,9$. Já a média quadrática é a soma quadrática dividida por seu respectivo grau de liberdade.

Segundo Saramago e Silva (2005), o F calculado é a razão entre a média quadrática da regressão (MQR) e a média quadrática residual (MQr).

O percentual de variação explicada pela regressão foi de 87,46 % obtido no qual foi obtido pela razão entre a soma quadrática devido à regressão e a soma quadrática total. O valor deve ser comparado com o valor máximo explicável, pois nenhum modelo pode reproduzir a soma quadrática do erro puro (DIAS, 2013). O valor máximo explicável é dado pela diferença entre a soma quadrática total e a soma quadrática do erro puro dividido pela soma quadrática total, sendo igual a 99,99 %. Comparando a variável explicada do modelo (87,46 %) com valor máximo explicável (99,99 %) devido à proximidade nos resultados indicando ajuste no modelo para este variável de Rendimento no Iluminado (η_{lum}) concentração de 0,45 mM.

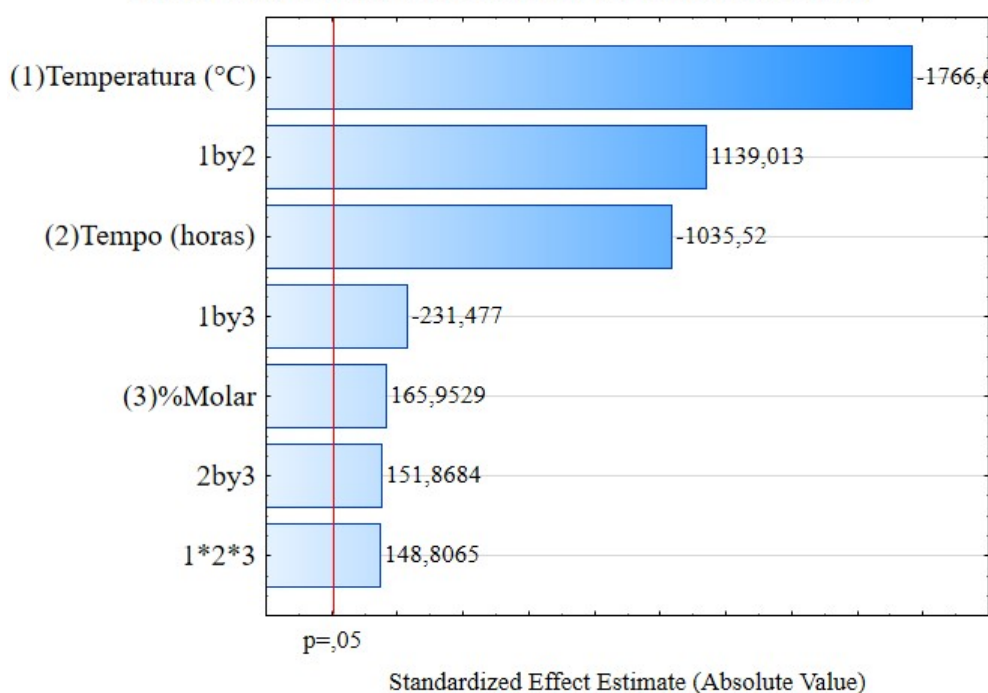
Os valores da Tabela 37 mostram o planejamento fatorial 2^3 para a concentração de 0,45 mM para o Rendimento iluminado (η_{lum}) no qual foi adotado um nível de significância de 95 %, ou seja, foram considerados significativos os parâmetros com de $p < 0,05$. Figura 54 Gráfico de Pareto referente ao Planejamento Rendimento no escuro (η_{lum}) concentração 0,45 mM.

Tabela 37 - Efeito do planejamento experimental completo aplicado para Rendimento no escuro (η_{lum}) da concentração de 0,45 mM.

Elementos	Amostra η_{Es}
Média	10,4764 $\pm$ 1,8041
Efeitos Principais	
1- Temperatura (°C)	-144250 $\pm$ 4,2312
2- Tempo (h)	-8,4550 $\pm$ 4,2312
3 %Molar	1,3550 $\pm$ 42312
Interação de fatores	
1 e 2	9,3375
1 e 3	-1,8900
2 e 3	1,2400
1*2*3	1,2150 $\pm$ 4,2312

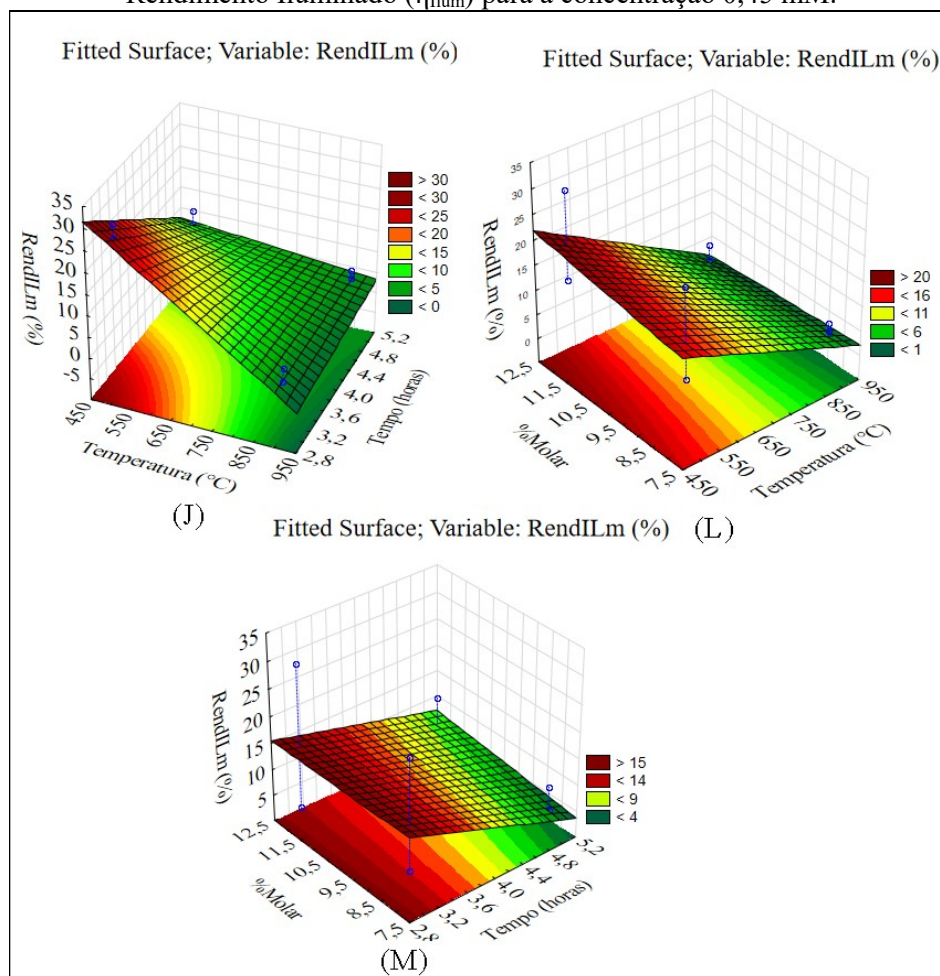
Figura 54- Gráfico de Pareto referente ao Planejamento Rendimento no escuro (η_{lum}) concentração 0,45 mM.

Pareto Chart of Standardized Effects; Variable: RendILm (%)



Na análise estatística que os dados obtidos neste diagrama de Pareto, para as três variáveis obtiveram efeitos significativos com maior efeito significativo para a Temperatura (° C), conforme apresenta a (Figura 54) com um maior efeito estatisticamente significativo ao nível de confiança de 95 % e também justificando os valores encontrados na Tabela de efeito (37). A Figura 55 apresenta as superfícies de respostas das áreas superficiais Rendimento no iluminado (η_{lum}) para a concentração de 0,45 mM.

Figura 55 - Apresenta as superfícies de respostas das áreas superficiais Rendimento Iluminado (η_{Illum}) para a concentração 0,45 mM.



A Figura 55 mostra as superfícies de respostas acima no qual a região de máxima, representada pela cor vermelha mais intensa. Figura (J) Temperatura (° C) x Tempo (h) onde com maior Temperatura ($> 900^{\circ}\text{C}$) e menor tempo ($> 3,0\text{ h}$), pode-se obter um maior Rendimento no iluminado (η_{Illum}) ($> 30\%$). Na Figura (L) observa-se que a área da superfície de resposta % Molar x Temperatura (° C), mostra que quanto menor o % Molar ($< 8,0\%$) e menor Temperatura ($> 900^{\circ}\text{C}$) maior Rendimento no iluminado (η_{Illum}) ($> 12\%$). Já a Figura (M) menor Tempo ($> 3,0\text{ h}$) e menor % Molar ($< 8,0\%$) observa-se que nesta relação um maior Rendimento no iluminado (η_{Illum}) cerca de ($> 15\%$).

A Tabela 38 mostra o planejamento fatorial 2^3 para a concentração de 1,35 mM para o Rendimento iluminado (η_{Illum}) no qual foi adotado um nível de significância de 95%, ou seja, foram considerados significativos os parâmetros com de $p < 0,05$.

Tabela 38 - Teste da análise de variância do modelo previsto para os valores das propriedades do Rendimento no Iluminado (η_{lum}) concentração de 1,35 mM, ao nível de confiança de 95% ($p < 0,05$).

Fonte de Variação	Soma quadrática	G.L	Média quadrática	F _{calc}	P
Regressão	1131,07	7	161,58	0,49	0,05
Resíduos	237,38	3	79,12		
Total	1368,45	10	-		
% Variação explicada – 82,65 %					
Máxima % Variação Explicada – 100 %					

Nº g.l.: número de grau de liberdade.

Conforme apresentado na Tabela 38 a soma quadrática residual (SQr) calculada do modelo, foi obtida somando 0,000 (erro puro), cujo valor corresponde 237,38. Com soma quadrática da regressão (SQr) pode ser obtida através da diferença entre soma quadrática total (SQT) e a soma quadrática residual (SQr). Assim, $SQR = 1368,45 - 237,38 = 1131,07$. A média quadrática é a soma quadrática dividida por seu respectivo grau de liberdade.

Com F calculado é a razão entre a média quadrática da regressão (MQR) e a média quadrática residual (MQr) SARAMAGO e SILVA (2005).

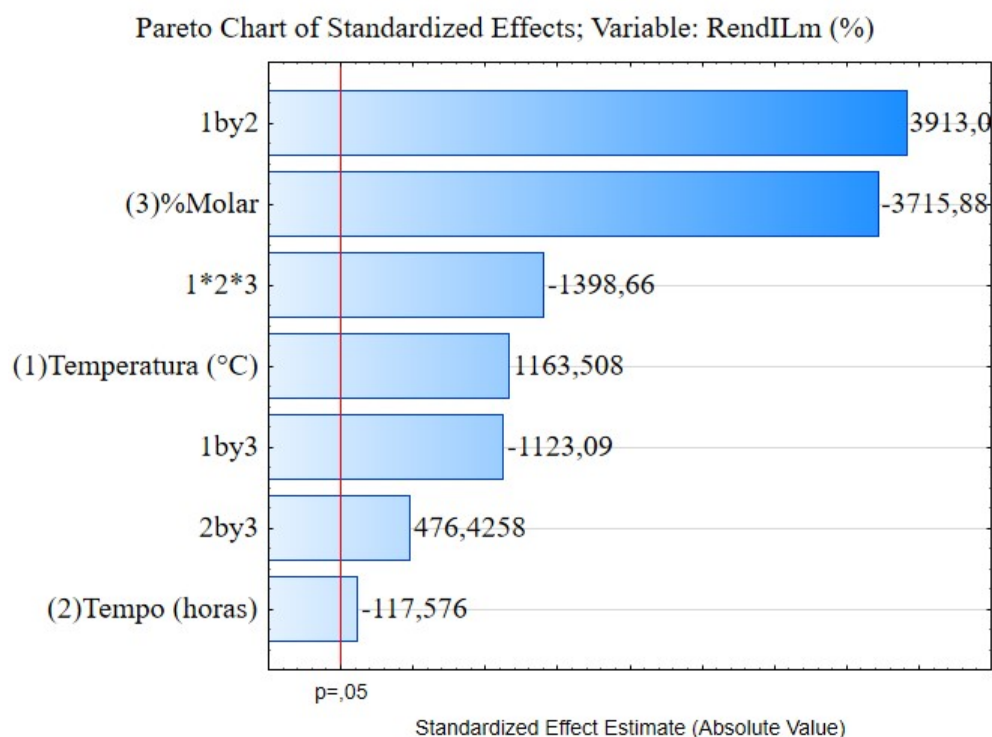
Com um percentual de variação explicada de regressão foi de 82,65 % obtido no qual foi obtido pela razão entre a soma quadrática devido à regressão e a soma quadrática total. O valor deve ser comparado com o valor máximo explicável, pois nenhum modelo pode reproduzir a soma quadrática do erro puro (DIAS, 2013). O valor máximo explicável é dado pela diferença entre a soma quadrática total e a soma quadrática do erro puro dividido pela soma quadrática total, sendo igual a 100 %. Comparando a variável explicada do modelo (82,65 %) com valor máximo explicável (100 %) devido à proximidade nos resultados indicando ajuste no modelo para esta variável Rendimento no Iluminado (η_{lum}) concentração de 1,35 mM.

Através da Tabela 39 verifica-se o Rendimento Iluminado (η_{lum}) para a concentração 1,35 mM. Já na Figura 56 observa-se o Gráfico de Pareto referente ao Planejamento Rendimento no Iluminado (η_{lum}) concentração 1,45 mM.

Tabela 39 - Efeito do planejamento experimental completo aplicado para Rendimento no Iluminado (η_{Ilum}) concentração.

Elementos	Amostra η_{Ilum}
Média	14,3975 $\pm$ 0,0030
Efeitos Principais	
1- Temperatura (°C)	4,7500 $\pm$ 0,0070
2- Tempo (h)	-0,4800 $\pm$ 0,0070
3 %Molar	-15,9750 $\pm$ 0,0070
Interação de fatores	
1 e 2	-15,9750
1 e 3	-4,5850
2 e 3	1,9450

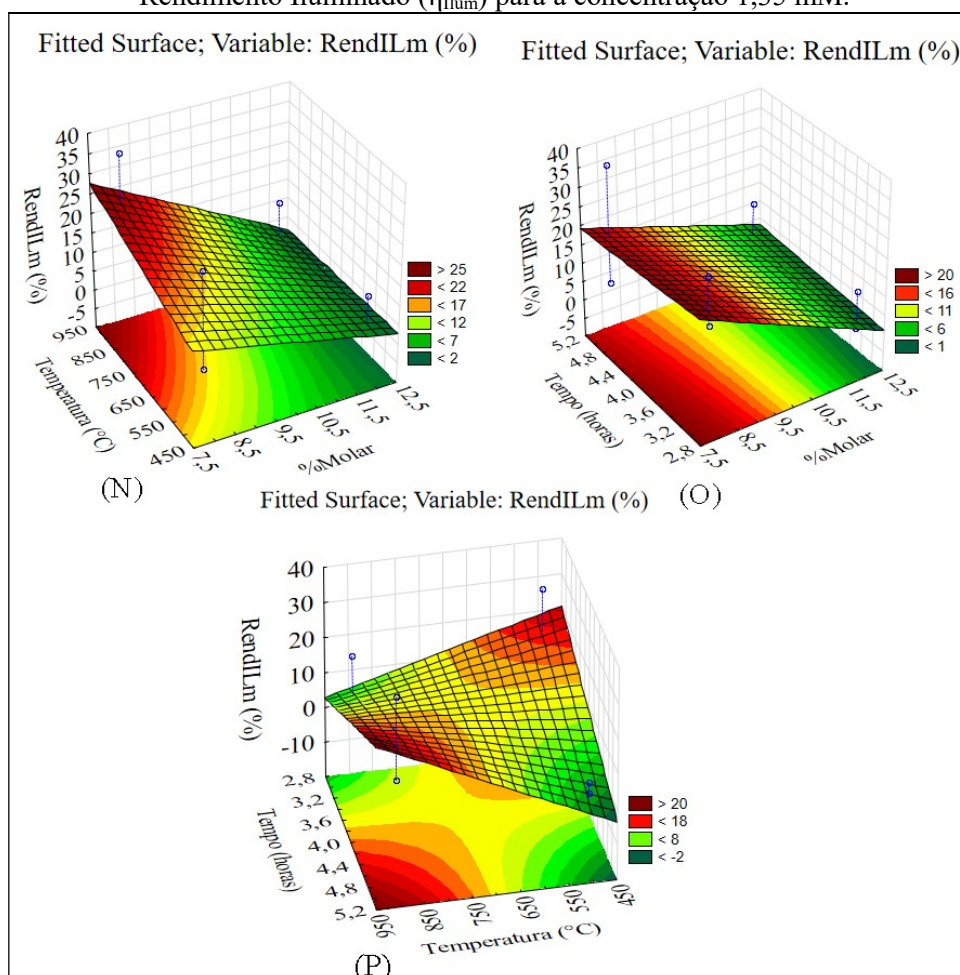
Figura 56- Gráfico de Pareto referente ao Planejamento Rendimento no Iluminado (η_{Ilum}) concentração 1,45 mM.



Nesta análise estatística os dados obtidos no diagrama de Pareto, para as três variáveis obtiveram efeitos significativos com maior efeito significativo para o percentual molar % Molar, conforme apresenta a (Figura 56) mostrando que o efeito estatisticamente significativo ao nível de confiança de 95 % correspondente ao valor de $p=0,05$ e também justificando os valores encontrados na Tabela de efeito (39). A Figura 57 apresentará as

superfícies de respostas das áreas superficiais Rendimento Iluminado (η_{Illum}) para a concentração 1,35 mM.No qual as alturas das barras apresentam os resultados dos efeitos das variáveis e estão dispostas de modo decrescente da mesma.

Figura 57 - Apresenta as superfícies de respostas das áreas superficiais Rendimento Iluminado (η_{Illum}) para a concentração 1,35 mM.



A Figura 57 mostra as superfícies de respostas acima citada da região de máxima, representada pela cor vermelha mais intensa. Figura (N) Temperatura (° C) x % Molar (%) onde com menor Temperatura (< 500° C) e menor % Molar (> 8,0 %), observar se um maior Rendimento no iluminado (η_{Illum}) (>25 %). Na Figura (O) observa-se que a área da superfície de resposta % Molar x Tempo (h), mostra que quanto menor o % Molar (< 8,0 %) e menor Tempo (> 3,0 h) um maior Rendimento no iluminado (η_{Illum}) (> 20 %). A Figura (P) maior Tempo (> 3,0 h) e maior Temperatura (< 900° C) observaservando um maior Rendimento no iluminado (η_{Illum}) cerca de (> 20 %).

A Tabela 40 mostra o planejamento fatorial 2^3 para a concentração de 2,25 mM para o Rendimento iluminado (η_{Illum}) no qual foi adotado um nível de significância de 95 %, ou seja, foram considerados significativos os parâmetros com de $p < 0,05$.

Tabela 40 - Teste da análise de variância do modelo previsto para os valores das propriedades do Rendimento no Iluminado (η_{Illum}) concentração de 2,25 mM, ao nível de confiança de 95% ($p < 0,05$).

Fonte de Variação	Soma quadrática	G.L	Média quadrática	F _{calc}	P
Regressão	199,09	7	28,44	2,14	0,05
Resíduos	40,06	3	13,35		
Total	239,15	10	-		
% Variação explicada – 83,25 %					
Máxima % Variação Explicada – 99,99 %					

Nº g.l.: número de grau de liberdade.

Conforme citado nos itens anteriores e como mostra a Tabela 38 onde contém F calculado, média quadrática da regressão (MQR), média quadrática da residual (MQR). Na Tabela 40 a soma quadrática residual (SQR) calculada do modelo, foi obtida somando 0,0002 (erro puro), cujo valor corresponde 237,38. Com soma quadrática da regressão (SQR) pode ser obtida através da diferença entre soma quadrática total (SQT) e a soma quadrática residual (SQR). Assim, $SQR = 239,15 - 40,06 = 199,09$. A média quadrática é a soma quadrática dividida por seu respectivo grau de liberdade.

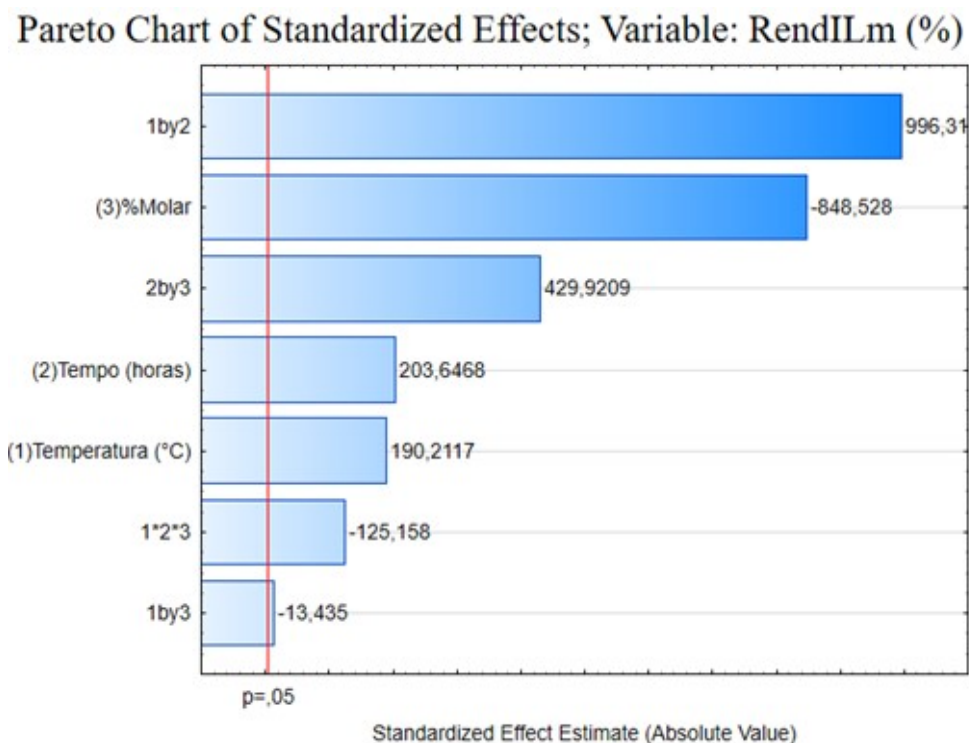
Com percentual de variação explicada pela regressão foi de 83,25 % obtido no qual foi obtido pela razão entre a soma quadrática devido à regressão e a soma quadrática total. O valor deve ser comparado com o valor máximo explicável, pois nenhum modelo pode reproduzir a soma quadrática do erro puro (DIAS, 2013). O valor máximo explicável é dado pela diferença entre a soma quadrática total e a soma quadrática do erro puro dividido pela soma quadrática total, sendo igual a 99,99 %. Comparando a variável explicada do modelo (83,25 %) com valor máximo explicável (99,99 %) devido a proximidade nos resultados indicando ajuste no modelo para esta variável Rendimento no Iluminado (η_{Illum}) concentração de 2,25 mM.

Na Tabela 41 de efeito observa-se o planejamento fatorial 2^3 para a concentração de 2,25 mM para o Rendimento iluminado (η_{Ilum}) no qual foi adotado um nível de significância de 95 %, ou seja, foram considerados significativos os parâmetros com de $p < 0,05$ valores esses que serão melhores representados na Figura 58 de Pareto.

Tabela 41 - Efeito do planejamento experimental completo aplicado para Rendimento no Iluminado (η_{Ilum}) concentração de 2,25 mM.

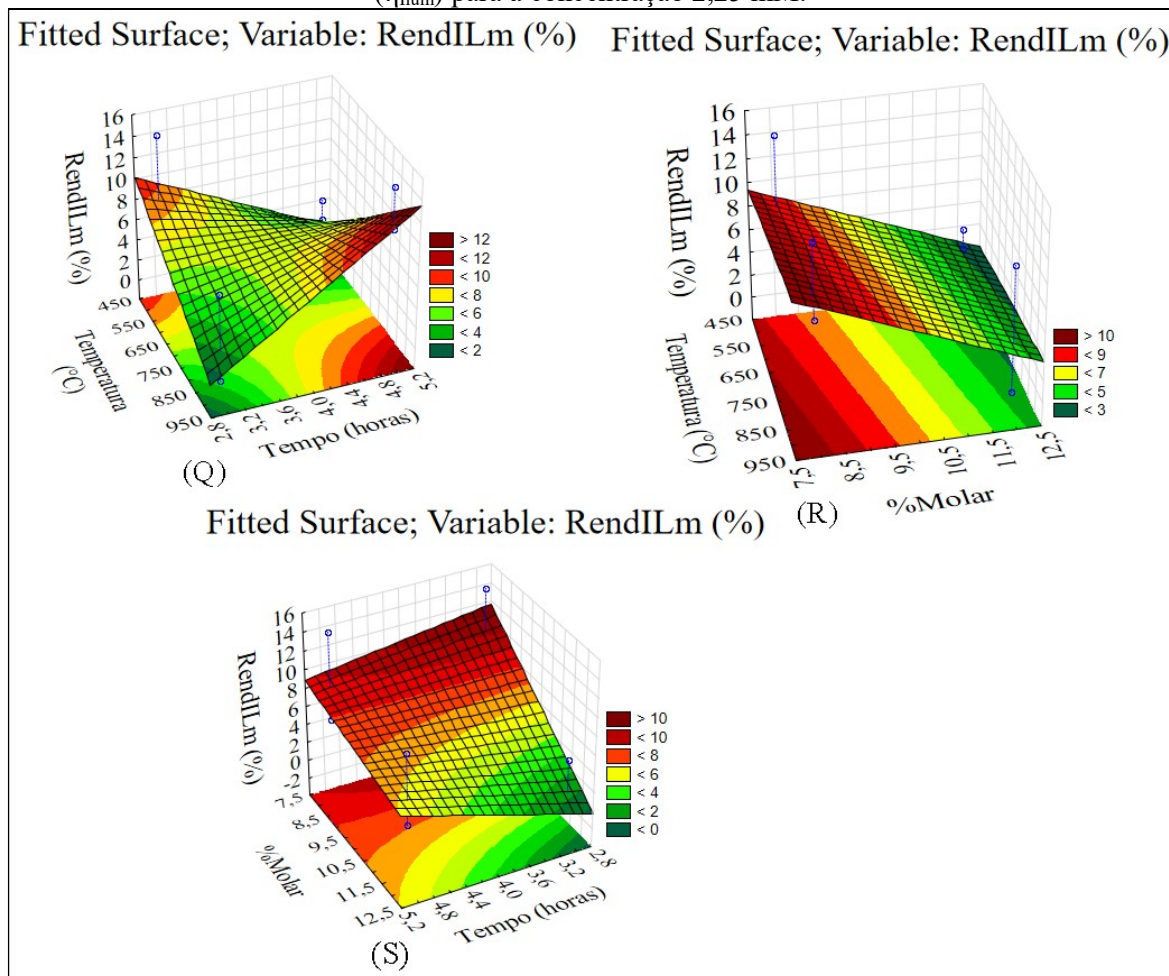
Elementos	Amostra η_{Ilum}
Média	6,5236 ± 0,030
Efeitos Principais	
1- Temperatura (°C)	1,3450±0,0070
2- Tempo (h)	1,4400±0,0070
3 %Molar	-6,0000±0,0070
Interação de fatores	
1 e 2	7,0450
1 e 3	-0,0950
2 e 3	3,0400
1*2*3	0,8850±0,0070

Figura 58- Gráfico de Pareto referente ao Planejamento Rendimento no Iluminado (η_{Illum}) concentração 2,25 mM.



Nesta análise estatística os dados obtidos no diagrama de Pareto, para as três variáveis obtiveram efeitos significativos com maior efeito significativo para o percentual molar % Molar, conforme apresenta a (Figura 58) mostrando que o efeito estatisticamente significativo ao nível de confiança de 95 % e também justificando os valores encontrados na Tabela de efeito (41). A Figura 59 apresentará as superfícies de respostas das áreas superficiais Rendimento Iluminado (η_{Illum}) para a concentração 2,25 mM.

Figura 59 - apresenta as superfícies de respostas das áreas superficiais Rendimento Iluminado (η_{lum}) para a concentração 2,25 mM.



A Figura 58 mostra as superfícies de respostas acima citada da região de máxima, representada pela cor vermelha mais intensa. Figura (Q) Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) x Tempo (h) onde com maior Temperatura ($> 900^{\circ}\text{C}$) e um menor Tempo ($< 3,0\text{ h}$), observar se um maior Rendimento no iluminado (η_{lum}) ($> 10\%$). Na Figura (R) observa-se que para esta superfície de resposta % Molar x Tempo (h), mostra que quanto maior o % Molar ($> 8,0\%$) e maior Tempo ($> 5,0\text{ h}$) apresenta um maior Rendimento no iluminado (η_{lum}) ($> 10\%$). A Figura (S) maior Tempo ($> 3,0\text{ h}$) e maior Temperatura ($< 900^{\circ}\text{C}$) observa-se um maior Rendimento no iluminado (η_{lum}) cerca de ($> 10\%$).

A Tabela 42 mostra o planejamento fatorial 2^3 para a concentração de 0,45 mM para o Rendimento global (η_G) no qual foi adotado um nível de significância de 95%, ou seja, foram considerados significativos os parâmetros com de $p < 0,05$.

Tabela 42 - Teste da análise de variância do modelo previsto para os valores das propriedades do Rendimento global (η_G) concentração de 0,45 mM, ao nível de confiança de 95% ($p < 0,05$).

Fonte de Variação	Soma quadrática	G.L	Média quadrática	F _{calc}	P
Regressão	1284,43	7	183,49	0,65	0,05
Resíduos	852,86	3	284,28		
Total	2137,29	10	-		

% Variação explicada – 60,10 %

Máxima % Variação Explicada – 99,97 %

Nº g.l.: número de grau de liberdade.

A Tabela 42 onde contém F calculado, média quadrática da regressão (MQR), média quadrática da residual (MQR). Na Tabela 40 a soma quadrática residual (SQr) calculada do modelo, foi obtida somando 0,667 (erro puro), cujo valor corresponde 852,86. Com soma quadrática da regressão (SQR) pode ser obtida através da diferença entre soma quadrática total (SQT) e a soma quadrática residual (SQr). Assim, $SQR = 2137,29 - 852,86 = 1284,43$. A média quadrática é a soma quadrática dividida por seu respectivo grau de liberdade.

Com percentual de variação explicada pela regressão foi de 60,10 % obtido no qual foi obtido pela razão entre a soma quadrática devido à regressão e a soma quadrática total. O valor deve ser comparado com o valor máximo explicável, pois nenhum modelo pode reproduzir a soma quadrática do erro puro (DIAS, 2013). O valor máximo explicável é dado pela diferença entre a soma quadrática total e a soma quadrática do erro puro dividido pela soma quadrática total, sendo iguais a 99,97 %. Comparando a variável explicada do modelo (60,10 %) com valor máximo explicável (99,97 %) mostrando um distanciamento nos resultados indicando falta de ajuste no modelo para o Rendimento global (η_G) na concentração de 0,45 mM.

Com os seguintes efeitos conforme apresentado na Tabela 42 que mostra o planejamento fatorial 2^3 para a concentração de 0,45 mM para o Rendimento global (η_G) no

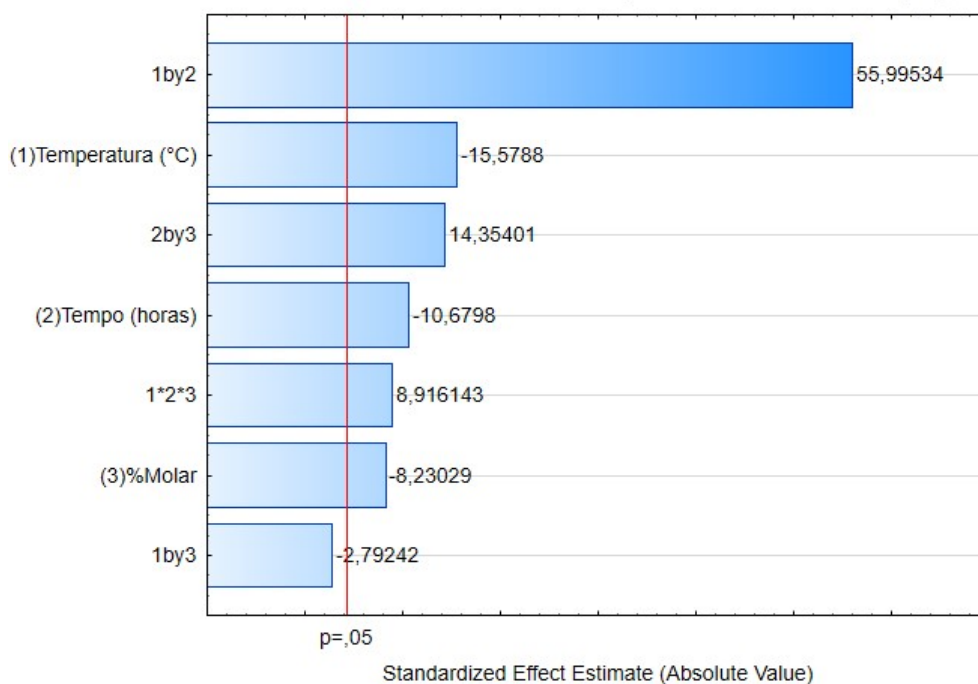
qual foi adotado um nível de significância de 95 %, ou seja, foram considerados significativos os parâmetros com de $p < 0,05$. Conforme apresenta a Figura 60 o Gráfico de Pareto referente ao Planejamento Rendimento no Iluminado (η_{lum}) concentração 0,45 mM.

Tabela 43 - Efeito do planejamento experimental completo aplicado para Rendimento no global (η_G) concentração de 0,45 mM.

Elementos	Amostra η_G
Média	25,0400 $\pm$ 0,1740
Efeitos Principais	
1- Temperatura (°C)	-6,3600 $\pm$ 0,4082
2- Tempo (h)	-4,3600 $\pm$ 0,4082
3 %Molar	-3,3600 $\pm$ 0,4082
Interação de fatores	
1 e 2	22,8600
1 e 3	-1,1400
2 e 3	5,8600
1*2*3	3,6400 $\pm$ 0,4082

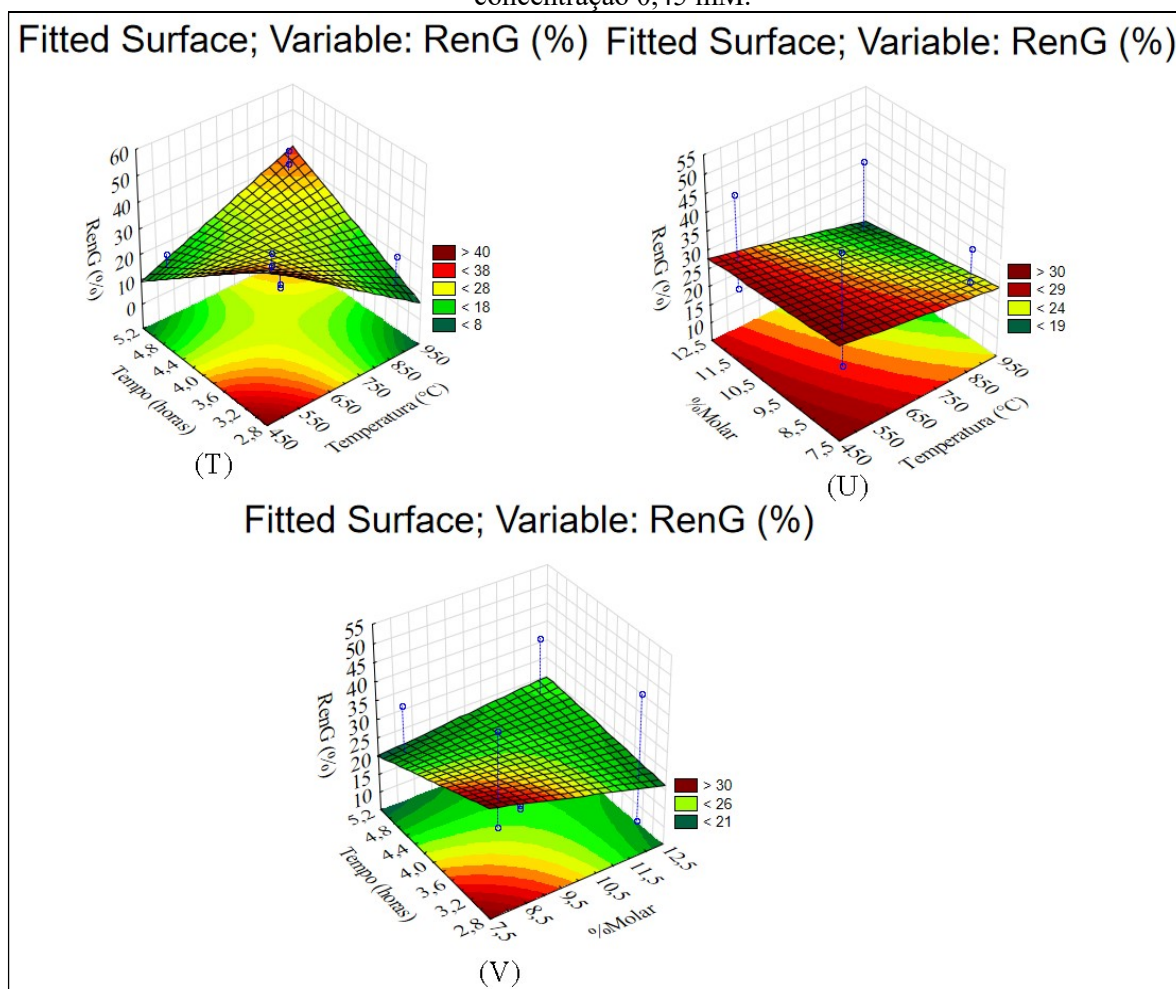
Figura 60- Gráfico de Pareto referente ao Planejamento Rendimento no Iluminado (η_{lum}) concentração 0,45 mM.

Pareto Chart of Standardized Effects; Variable: RenG (%)



No diagrama de Pareto, para as três variáveis obtiveram efeitos significativos com maior efeito significativo para o percentual de Temperatura ($^{\circ}\text{C}$), conforme apresenta a (Figura 59) mostrando que o efeito estatisticamente significativo ao nível de confiança de 95 % e também justificando os valores encontrados na Tabela de efeito (43). A Figura 61 apresentará as superfícies de respostas das áreas superficiais Rendimento global (η_G) para a concentração 0,45 mM.

Figura 61 - Apresenta as superfícies de respostas das áreas superficiais Rendimento global (η_G) para a concentração 0,45 mM.



A Figura 61 mostra as superfícies de respostas acima citada da região de máxima, representada pela cor vermelha mais intensa. Figura (T) Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) x Tempo (h) onde com menor Temperatura ($> 500^{\circ}\text{C}$) e um menor Tempo ($< 3,0\text{ h}$), observar se um maior Rendimento global (η_G) em cerca de ($> 40\%$). Na Figura (U) observa-se que para esta superfície de resposta % Molar x Temperatura (h), mostra que com quanto menor o % Molar

(< 8,0 %) e menor Temperatura (< 500° C) obtendo um maior Rendimento no Rendimento global (η_G) de (> 30 %). A Figura (V) menor Tempo (> 3,0 h) e menor % Molar (< 8,0 %) observa-se um maior Rendimento global (η_G) por volta de (> 30 %).

A Tabela 44 mostra o planejamento fatorial 2^3 para a concentração de 1,35 mM para o Rendimento global (η_G) no qual foi adotado um nível de significância de 95%, ou seja, foram considerados significativos os parâmetros com de $p < 0,05$.

Tabela 44 - Teste da análise de variância do modelo previsto para os valores das propriedades do Rendimento global (η_G) concentração de 1,35 mM, ao nível de confiança de 95% ($p < 0,05$).

Fonte de Variação	Soma quadrática	G.L	Média quadrática	F _{calc}	P
Regressão	1126,82	7	160,97	1,55	0,05
Resíduos	312,63	3	104,21		
Total	1439,45	10	-		
% Variação explicada – 78,29 %					
Máxima % Variação Explicada – 100 %					

Nº g.l.: número de grau de liberdade.

A Tabela 44 mostra F calculado, média quadrática da regressão (MQR), média quadrática da residual (MQR). A soma quadrática residual (SQR) calculada do modelo, foi obtida somando 0,000 (erro puro), cujo valor corresponde 312,63. Com soma quadrática da regressão (SQR) pode ser obtida através da diferença entre soma quadrática total (SQT) e a soma quadrática residual (SQR). Assim, $SQR = 1439,45 - 312,63 = 1126,82$. A média quadrática é a soma quadrática dividida por seu respectivo grau de liberdade.

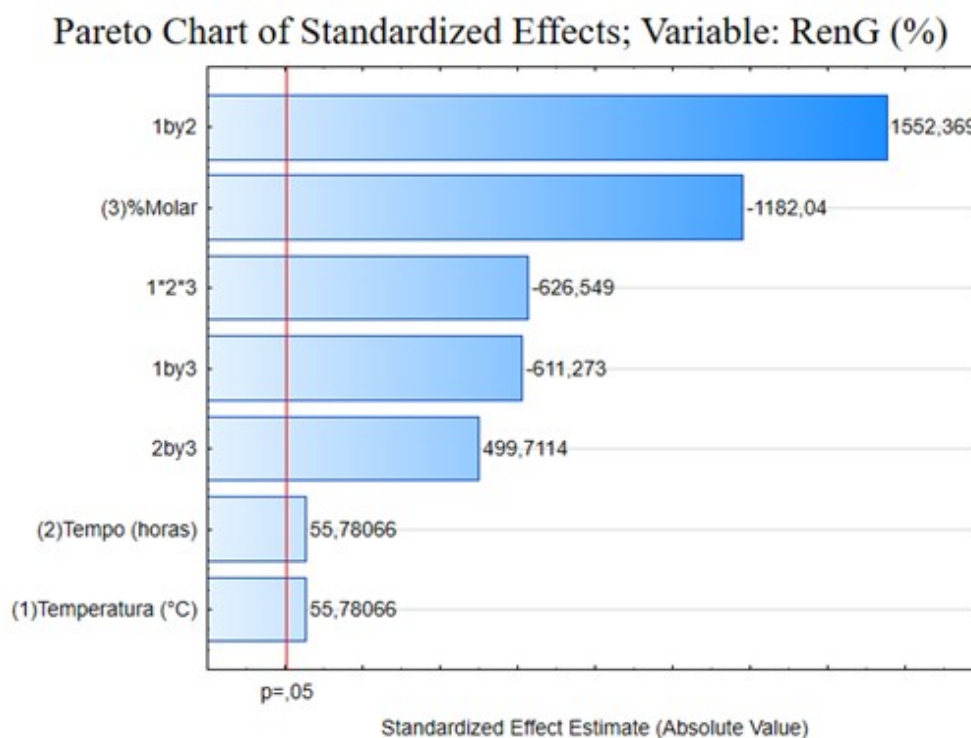
Com percentual de variação explicada pela regressão foi de 78,29 % obtido no qual foi obtido pela razão entre a soma quadrática devido à regressão e a soma quadrática total. O valor deve ser comparado com o valor máximo explicável, pois nenhum modelo pode reproduzir a soma quadrática do erro puro (DIAS, 2013). O valor máximo explicável é dado pela diferença entre a soma quadrática total e a soma quadrática do erro puro dividido pela soma quadrática total, sendo iguais 100%. Comparando a variável explicada do modelo (78,29 %) com valor máximo explicável (100%) mostrando certa aproximação entre os resultados indicando ajuste no modelo para o Rendimento global (η_G) na concentração de 1,35 mM.

A Tabela 45 mostra os efeitos do planejamento fatorial 2^3 para a concentração de 1,35 mM para o Rendimento global (η_G) no qual foi adotado um nível de significância de 95 %, ou seja, foram considerados significativos os parâmetros com de $p < 0,05$. Na Figura 62 o Gráfico de Pareto referente ao Planejamento Rendimento global (η_G) concentração 1,35 mM.

Tabela 45 - Efeito do planejamento experimental completo aplicado para Rendimento no global (η_G) concentração de 1,35 mM.

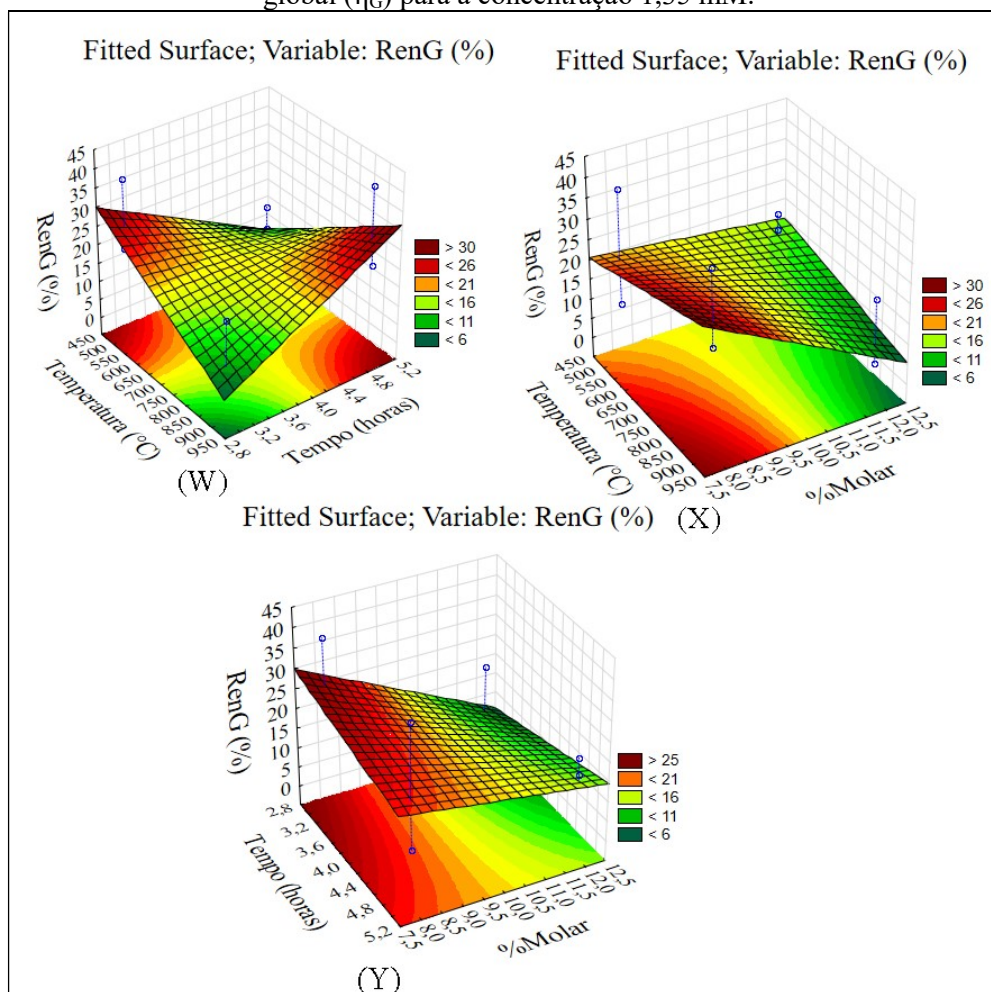
Elementos	Amostra η_G
Média	18,1191 $\pm$ 0,0046
Efeitos Principais	
1- Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	0,6025 $\pm$ 0,0108
2- Tempo (h)	-0,6025 $\pm$ 0,0108
3 %Molar	-12,7675 $\pm$ 0,0108
Interação de fatores	
1 e 2	16,7675
1 e 3	-6,6025
2 e 3	5,3975
1*2*3	-6,7675 $\pm$ 0,0180

Figura 62- Gráfico de Pareto referente ao Planejamento Rendimento global (η_G) concentração 1,35 mM.



O diagrama de Pareto, para as três variáveis obtiveram efeitos significativos com maior efeito significativo para o %Molar (%), conforme apresenta a (Figura 45) mostrando que o efeito estatisticamente significativo ao nível de confiança de 95 % e também justificando os valores encontrados na Tabela de efeito (30). A Figura 63 apresentará as superfícies de respostas das áreas superficiais Rendimento global (η_G) para a concentração 1,35 mM.

Figura 63 - apresenta as superfícies de respostas das áreas superficiais Rendimento global (η_G) para a concentração 1,35 mM.



A Figura 63 mostra as superfícies de respostas acima citada da região de máxima, representada pela cor vermelha mais intensa. Figura (W) Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) x Tempo (h) onde com maior Temperatura ($> 900^{\circ}\text{C}$) em um menor Tempo ($< 3,0\text{ h}$), obtendo um Rendimento global (η_G) em cerca de ($> 30\%$). Na Figura (X) observa-se que para esta superfície de resposta % Molar x Temperatura (h), mostra que com menor % Molar ($< 8,0\%$) e com maior

Temperatura ($< 900^{\circ}\text{C}$) obtendo um maior Rendimento no Rendimento global (η_G) de ($> 30\%$). A Figura (Y) com maior Tempo ($>5,0\text{ h}$) e menor % Molar ($< 8,0\%$) observa-se um maior Rendimento global (η_G) por volta de ($>25\%$).

A Tabela 46 mostra o planejamento fatorial 2^3 para a concentração de $2,25\text{ mM}$ para o Rendimento global (η_G) no qual foi adotado um nível de significância de 95% , ou seja, foram considerados significativos os parâmetros com $p < 0,05$.

Tabela 46 - Teste da análise de variância do modelo previsto para os valores das propriedades do Rendimento global (η_G) concentração de $2,25\text{ mM}$, ao nível de confiança de 95% ($p < 0,05$).

Fonte de Variação	Soma quadrática	G.L	Média quadrática	F_{calc}	P
Regressão	543,97	7	77,71	2,22	0,05
Resíduos	105,42	3	35,14		
Total	649,39	10	-		
% Variação explicada – $83,77\%$					
Máxima % Variação Explicada – $99,99\%$					

Nº g.l.: número de grau de liberdade.

A seguinte Tabela 46 contém o F calculado, média quadrática da regressão (MQR), média quadrática da residual (MQR). A soma quadrática residual (SQr) calculada do modelo, foi obtida somando $0,0006$ (erro puro), cujo valor corresponde $105,42$. Com soma quadrática da regressão (SQR) pode ser obtida através da diferença entre soma quadrática total (SQT) e a soma quadrática residual (SQr). Assim, $SQR = 649,39 - 105,42 = 543,97$. A média quadrática é a soma quadrática dividida por seu respectivo grau de liberdade.

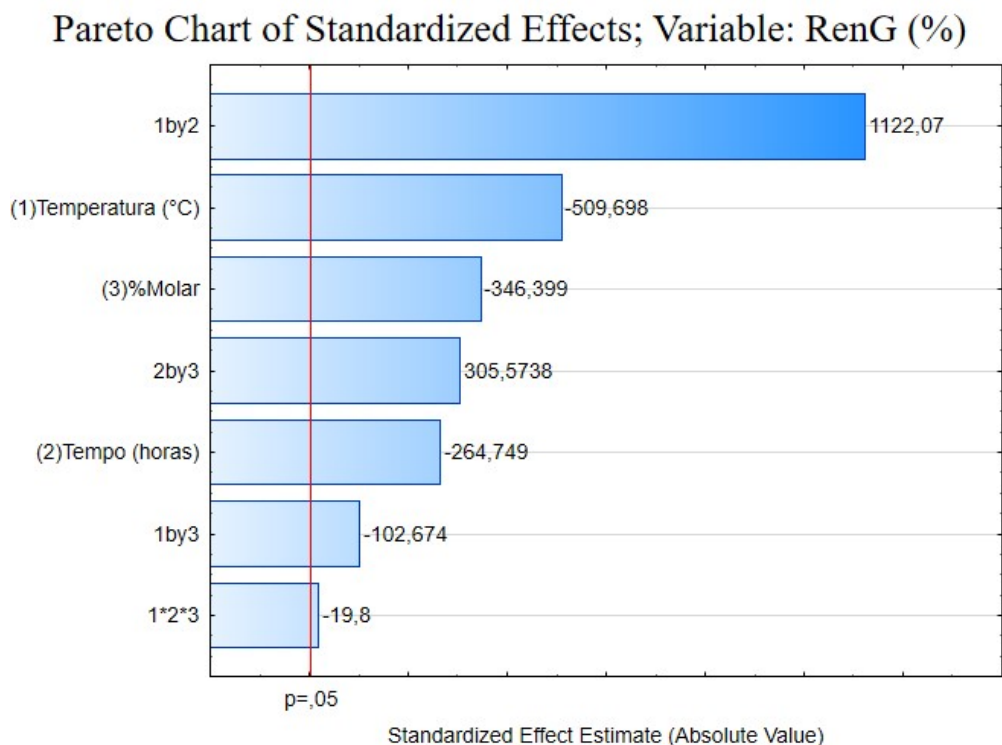
O percentual de variação explicada pela regressão foi de $83,77\%$ obtido no qual foi obtido pela razão entre a soma quadrática devido à regressão e a soma quadrática total. O valor deve ser comparado com o valor máximo explicável, pois nenhum modelo pode reproduzir a soma quadrática do erro puro (DIAS, 2013). O valor máximo explicável é dado pela diferença entre a soma quadrática total e a soma quadrática do erro puro dividido pela soma quadrática total, sendo iguais $99,99\%$. Comparando a variável explicada do modelo ($83,77\%$) com valor máximo explicável ($99,99\%$) mostrando certa aproximação entre os resultados indicando ajuste no modelo para o Rendimento global (η_G) na concentração de $2,25\text{ mM}$.

Com os seguintes efeitos conforme apresentado na Tabela 47 mostra o planejamento fatorial 2^3 para a concentração de 2,25 mM para o Rendimento global (η_G) no qual foi adotado um nível de significância de 95 %, ou seja, foram considerados significativos os parâmetros com de $p < 0,05$ que sera melhor representada na Figura 64.

Tabela 47 - Efeito do planejamento experimental completo aplicado para Rendimento no global (η_G) concentração de 2,25 mM.

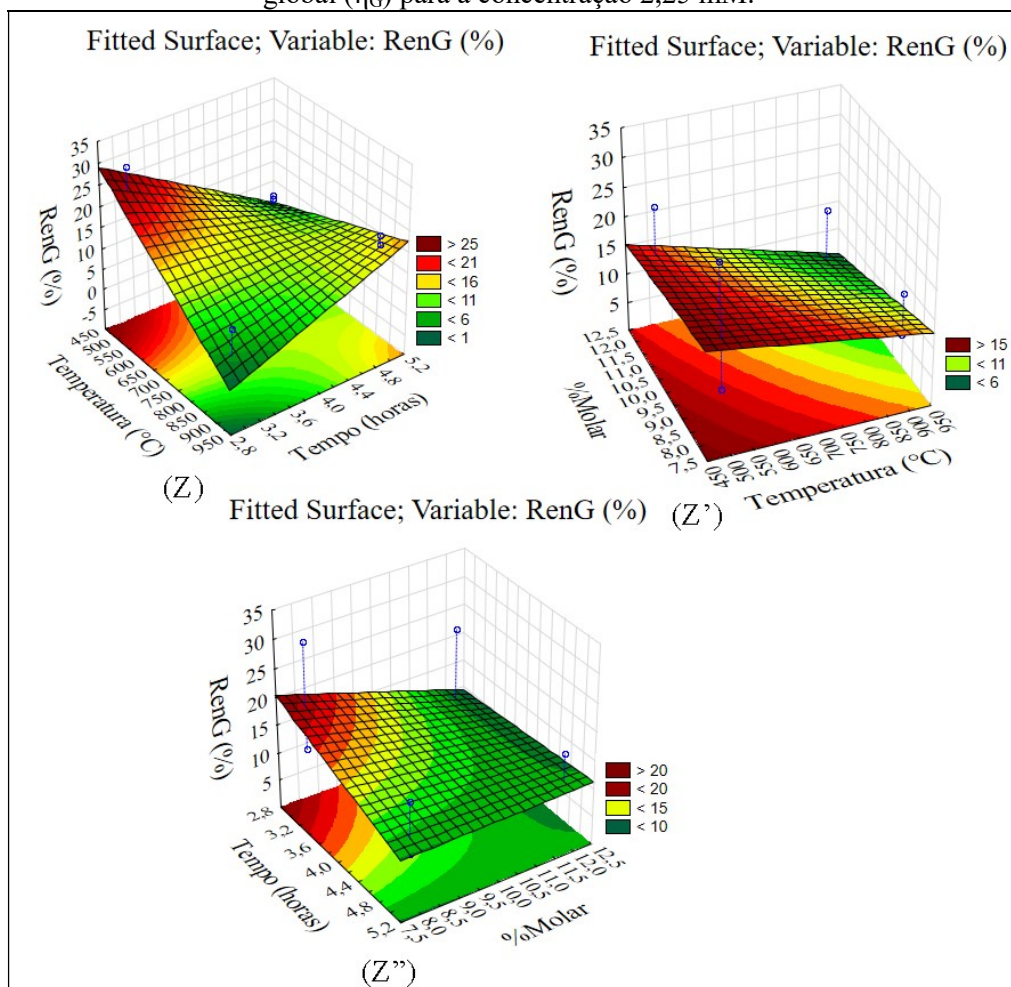
Elementos	Amostra η_G
Média	12,9754 $\pm$ 1,7873
Efeitos Principais	
1- Temperatura (°C)	-6,2425 $\pm$ 4,1917
2- Tempo (h)	-3,2425 $\pm$ 4,1917
3 %Molar	-4,2425 $\pm$ 4,1917
Interação de fatores	
1 e 2	13,7425
1 e 3	-1,2575
2 e 3	3,7475
1*2*3	-0,2425 $\pm$ 4,1917

Figura 64- Gráfico de Pareto referente ao Planejamento Rendimento global (η_G) concentração 2,25 mM.



O diagrama de Pareto, para as três variáveis obtiveram efeitos significativos com maior efeito significativo para o Temperatuta (° C), conforme apresenta a (Figura 63) mostrando que o efeito estatisticamente significativo ao nível de confiança de 95 % e também justificando os valores encontrados na Tabela de efeito (47). A Figura 65 apresentará as superfícies de respostas das áreas superficiais Rendimento global (η_G) para a concentração 2,25 mM.

Figura 65 - apresenta as superfícies de respostas das áreas superficiais Rendimento global (η_G) para a concentração 2,25 mM.



Observa-se na Figura 48 que as superfícies de respostas acima citada da região de máxima, representada pela cor vermelha mais intensa. Figura (Z) Temperatura (° C) x Tempo (h) onde com maior Temperatura (> 900° C) e um menor Tempo (< 3,0 h), observar se um maior Rendimento global (η_G) em cerca de (> 25 %). Na Figura (Z') observa-se que para esta superfície de resposta % Molar x Temperatura (h), mostra que com menor o % Molar (< 8,0 %) e menor Temperatura (< 500° C) obtendo um maior Rendimento no Rendimento global (η_G) de (> 15 %). A Figura (Z'') maior Tempo (5,0 h) e menor % Molar (< 8,0 %) observa-se um maior Rendimento global (η_G) por volta de (> 20 %).

4.14 TESTES PRELIMINARES

4.14.1 Sensibilidade das Sementes

As sementes de alface (*L. sativa*) e repolho *Brassica oleracea*[L](#) apresentaram alta sensibilidade durante os testes de toxicidade (Ttox), portanto, seguem algumas observações pertinentes: (a) durante o teste de controle positivo (solução aquosa de ZnSO_4 a 0,05M) não se observou germinação das sementes de alface (Figura 66 a) e (Figura 67 a) do repolho; (b) durante o teste de controle negativo (água destilada em seu pH natural), observou-se que 100% destas sementes germinaram (Figura 66 b) e (Figura 67 b). Tais resultados confirmam a viabilidade de uso das sementes nos testes de fitotoxicidade assim como a autenticidade do método, uma vez que, um percentual de germinação das sementes mínimo de 65% é esperado para o teste de controle negativo (CRUZ *et al.*, 2013).

Figura 66- Macrografia de sementes de alface após serem submetidas aos Ttox: (a) Teste de controle positivo (CP); (b) Teste de controle negativo (CN).

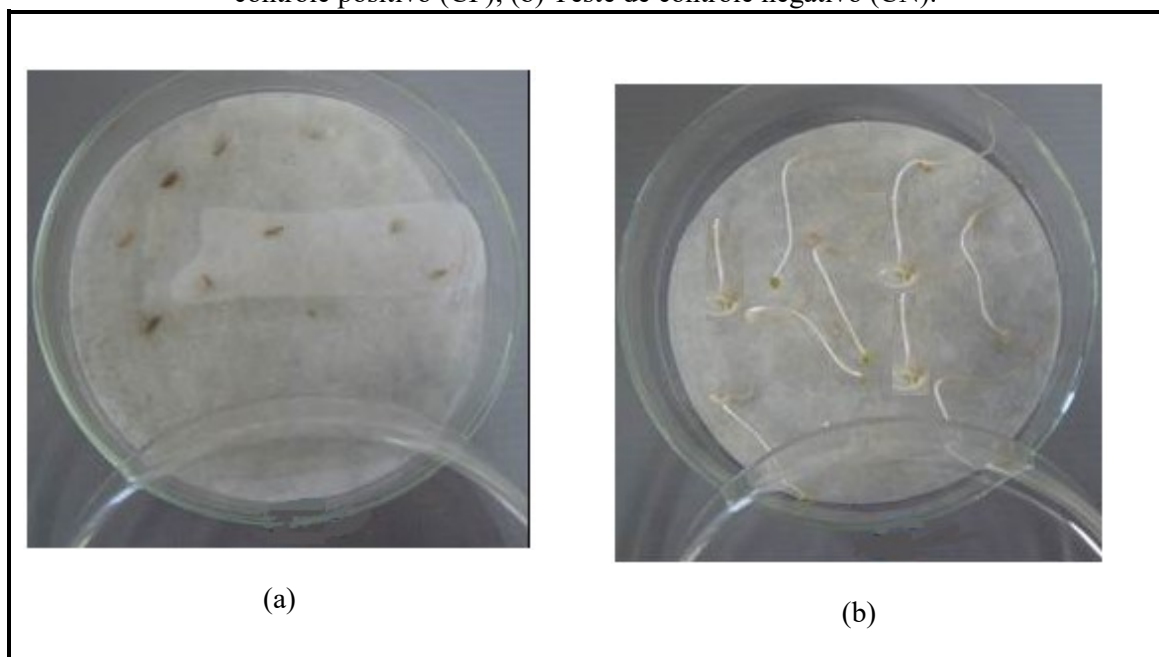
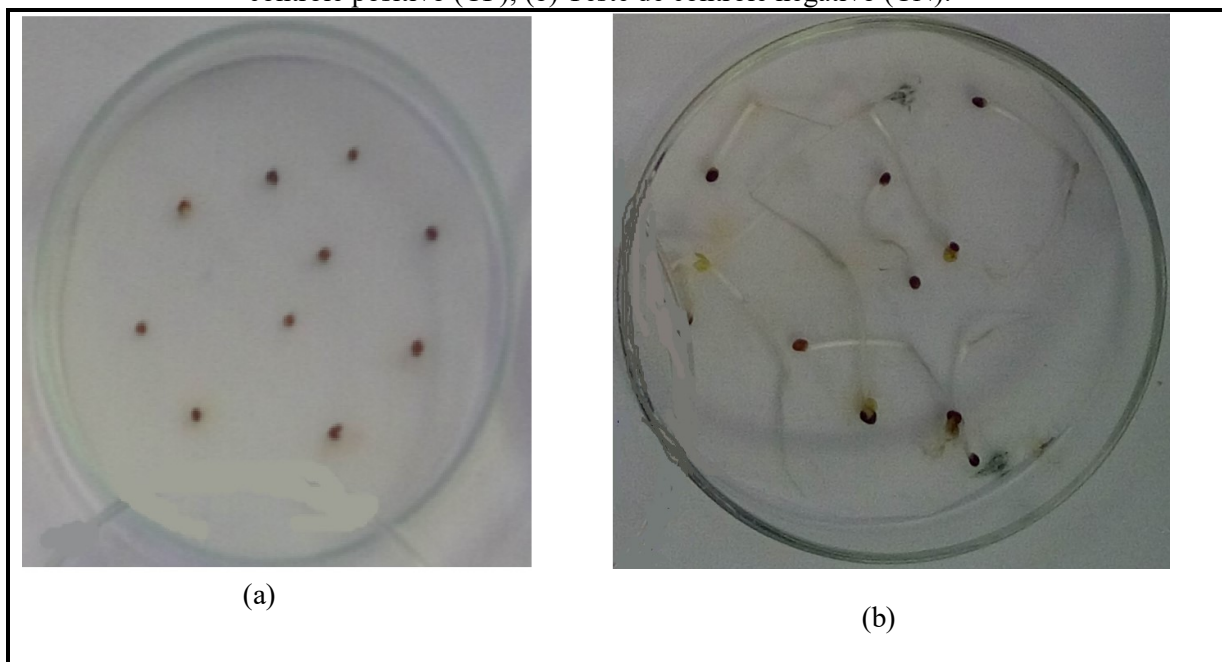


Figura 67- Macrografia de sementes de repolho após serem submetidas aos Ttox: (a) Teste de controle positivo (CP); (b) Teste de controle negativo (CN).



Romero e Cantú (2008) ressaltam que ao se realizar um estudo de Ttox com a utilização de sementes elas precisam apresentar uma taxa de germinação acima de 90% e também sincronização na germinação, já o controle negativo deve apresentar uma taxa de germinação de 100% para que assim seja confirmada a sincronização

4.14.1.2 Estudo do efeito do pH sobre a germinação das sementes em água destilada

O estudo do efeito da variação do pH da água destilada (faixa de pH: 2 a 12) sobre a germinação das sementes de alface e do repolho no qual foram investigados os seguintes termos: Os valores médios associados ao desvio padrão (σ) obtidos para os parâmetros do método de fitotoxicidade, Ptox [Percentual de germinação (% G)], percentual de crescimento da raiz (% C), percentual inibição (% I) e índice de germinação (IG), estão apresentados na Tabela 48 para ambas sementes.

Tabela 48 - Dados brutos: Efeito da acidez na água destilada sobre os parâmetros de fitotoxicidade.

pH	ALFACE				REPOLHO			
	G $\pm$ σ (%)	C $\pm$ σ (%)	IG $\pm$ σ	I $\pm$ σ (%)	G $\pm$ σ (%)	C $\pm$ σ (%)	IG $\pm$ σ	I $\pm$ σ (%)
2	20,0 $\pm$ 0,0	11,0 $\pm$ 0,0	2,0 $\pm$ 0,0	80,0 $\pm$ 0,1	20,0 $\pm$ 0,2	19,6 $\pm$ 0,7	3,9 $\pm$ 0,1	80,0 $\pm$ 0,0
4	40,0 $\pm$ 0,2	21,5 $\pm$ 0,0	8,6 $\pm$ 0,4	60,0 $\pm$ 0,2	45,0 $\pm$ 0,2	21,5 $\pm$ 0,0	9,7 $\pm$ 0,0	55,0 $\pm$ 0,0
6	90,0 $\pm$ 0,1	25,2 $\pm$ 0,0	22,7 $\pm$ 0,0	10,0 $\pm$ 0,0	100,0 $\pm$ 0,0	28,2 $\pm$ 0,0	28,2 $\pm$ 0,1	0,0 $\pm$ 0,0
8	100,0 $\pm$ 0,0	26,0 $\pm$ 0,6	26,0 $\pm$ 0,5	0,0 $\pm$ 0,0	100,0 $\pm$ 0,0	28,9 $\pm$ 0,0	28,9 $\pm$ 0,2	0,0 $\pm$ 0,0
10	60,0 $\pm$ 0,0	22,0 $\pm$ 0,0	13,2 $\pm$ 0,0	40,0 $\pm$ 0,9	70,0 $\pm$ 0,0	25,0 $\pm$ 0,0	17,5 $\pm$ 0,0	30,0 $\pm$ 0,0
12	35,0 $\pm$ 0,7	20,0 $\pm$ 0,0	7,1 $\pm$ 0,0	65,0 $\pm$ 0,2	40,0 $\pm$ 0,6	23,8 $\pm$ 0,0	9,5 $\pm$ 0,0	60,0 $\pm$ 0,2

Os resultados apresentados na Tabela 48 demonstram que a variação da acidez da água destilada afeta o processo de germinação de ambas as sementes, portanto os valores obtidos para o percentual de inibição (%I) para a semente de alface e o repolho crescem à medida que a acidez do meio aumenta, os valores de pH 6,0; 4,0 e 2,0 para os seguintes valores obtidos %I (10,0 $\pm$ 0,0%), (60,0 $\pm$ 0,2%) e (80,0 $\pm$ 0,0%), respectivamente. As sementes de repolho apresentaram um percentual de inibição à medida que a acidez do meio aumenta cujos valores de pH 6, 4 e 2 correspondem a (0,0 $\pm$ 0,2%), (55,0 $\pm$ 0,0%) e (80,0 $\pm$ 0,0%), respectivamente.

Observa-se também que a mudança nos valores do percentual de inibição aumenta à medida que aumenta a alcalinidade do meio. Os valores de pH 8 e 12 relacionados ao teste com a semente da alface obtiveram valores de %I (0,0 $\pm$ 0,0%) e (65,0 $\pm$ 0,2%), respectivamente. Para o repolho, o fato se repete com relação a variação, ou seja, ocorre um crescimento do percentual de inibição (%I) à medida que a acidez do meio aumenta, sendo assim, os valores para os pH 8 e 12 que correspondem a (0,0 $\pm$ 0,0%) e (60,0 $\pm$ 0,1%), respectivamente.

Ressaltando Werker e Hall (1999) o estudo do controle do pH merece um grande destaque pela importância apresentada para o desenvolvimento de ensaios toxicológicos e também relatando que uma grande quantidade de organismos não prolifera em pH abaixo de 4,0 ou acima de 9,5 sendo que geralmente, o desenvolvimento do pH ótimo para organismo se desenvolve entre 6,5 e 7,5, sendo assim os resultados encontrados neste trabalho estão de acordo com a literatura.

Fica salientado que os valores dos pH estudados apresentam uma extensa faixa que favorecem o a germinação das sementes de alface e repolho na água destilada. Dentre as

duas sementes alface e de repolho em água destilada, o repolho apresentou maior resistência em relação à alface, diante da variação de pH.

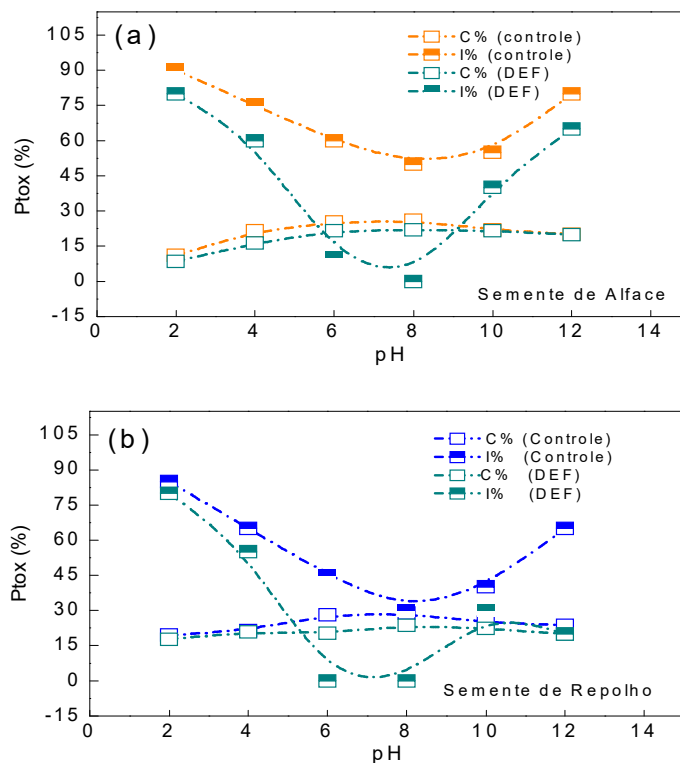
4.14.1.3 Estudo do efeito da Fitotoxicidade da Água destilada contendo DEF em diferentes pH.

Para a determinação do estudo da fitotoxicidade para o DEF em diferentes valores de pH na faixa de 2 a 12 sobre o percentual de germinação das sementes de alface e repolho. Os valores médios obtidos para o desvio padrão (σ) e obtidos para os parâmetros do método de fitotoxicidade, Percentual de germinação (% G), percentual de crescimento da raiz (% C), percentual inibição (% I) e índice de germinação (IG), estão apresentados na Tabela 49 para alface e repolho, respectivamente. O efeito da variação do pH do DEF sobre as sementes de alface e repolho podem ser evidenciados na Figura 68.

Tabela 49 - Dados brutos: Efeito da acidez para as águas modelos formulado sobre os parâmetros de fitotoxicidade.

pH	ALFACE				REPOLHO			
	G $\pm \sigma$ (%)	C $\pm \sigma$ (%)	IG $\pm \sigma$	I $\pm \sigma$ (%)	G $\pm \sigma$ (%)	C $\pm \sigma$ (%)	IG $\pm \sigma$	I $\pm \sigma$ (%)
2	10,0 $\pm$ 0,1	8,5 $\pm$ 0,6	0,9 $\pm$ 0,2	90,0 $\pm$ 0,0	15,0 $\pm$ 0,0	17,8 $\pm$ 0,3	2,7 $\pm$ 0,0	85,0 $\pm$ 0,0
4	25,0 $\pm$ 0,2	16,2 $\pm$ 0,0	4,1 $\pm$ 0,0	75,0 $\pm$ 0,1	35,0 $\pm$ 0,0	20,9 $\pm$ 0,3	7,3 $\pm$ 0,0	65,0 $\pm$ 0,0
6	40,0 $\pm$ 0,0	21,7 $\pm$ 0,8	8,7 $\pm$ 0,1	60,0 $\pm$ 0,0	55,0 $\pm$ 0,4	20,3 $\pm$ 0,5	11,2 $\pm$ 0,1	45,0 $\pm$ 0,0
8	50,0 $\pm$ 0,0	21,9 $\pm$ 0,9	11 $\pm$ 0,0	50,0 $\pm$ 0,1	70,0 $\pm$ 0,4	23,8 $\pm$ 0,0	16,6 $\pm$ 0,1	30,0 $\pm$ 0,0
10	45,0 $\pm$ 0,5	21,7 $\pm$ 0,3	9,8 $\pm$ 0,9	55,0 $\pm$ 0,5	60,0 $\pm$ 0,0	22,4 $\pm$ 0,0	13,4 $\pm$ 0,0	40,0 $\pm$ 0,0
12	20,0 $\pm$ 0,3	19,9 $\pm$ 0,2	4,0 $\pm$ 0,7	80,0 $\pm$ 0,6	35,0 $\pm$ 0,0	20,0 $\pm$ 0,0	7,0 $\pm$ 0,0	65,0 $\pm$ 0,1

Figura 68- (a) e (b) - Efeito da acidez da água destilada e do DEF sobre os parâmetros do método de germinação do Alface e Repolho.



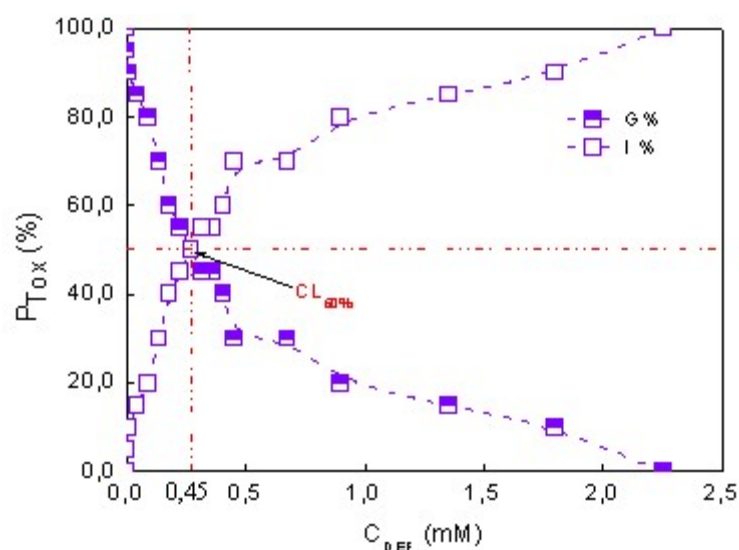
Observando os resultados da Tabela 49, no qual verifica-se a variação da germinação para a semente de alface e repolho. O percentual de (%I) para a alface cresce à medida que a acidez do sistema aumenta, para os seguintes pH 6 e 2 com os seguintes valores obtidos para %I foi de $(60,0 \pm 0,0\%)$ e $(90,0 \pm 0,0\%)$, respectivamente. Já para o repolho o percentual de germinação aumentou à medida que a acidez do sistema aumenta, os seus respectivos valores de pH 6 e 2 são os seguintes $(45,0 \pm 0,2\%)$ e $(85,0 \pm 0,0\%)$, respectivamente.

Podendo observar que as mudanças dos valores do percentual de inibição à medida que aumenta a alcalinidade do sistema. O alface apresenta nos pH 8 e 12 para o percentual de inibição $(50,0 \pm 1,0) \%$ e $(80,0 \pm 0,3) \%$, respectivamente. Já para o repolho, um percentual de inibição de que aumenta à medida que a acidez do meio aumenta, sendo os seus valores para os pH's 8 e 12 no qual correspondem a $(30,0 \pm 0,0) \%$ e $(65,0 \pm 0,1) \%$, respectivamente. Como pode ser observado, o repolho possui uma resistência um pouco maior em relação a semente de alface, conforme pode ser observado na Figura 67 (a) e (b) com a variação de pH's em água destilada e DEF apresenta uma maior resistência.

4.14.1.4 Estudo do efeito da Concentração do DEF nas Águas Modelos.

A Figura 69 apresenta a curva da dose resposta do DEF em meio aquoso em diversas concentrações de DEF variando em torno de 0,009 mM a 2,25 mM fixando o em pH 8,0 ótimo.

Figura 69 - Curva dose-resposta para DEF em meio aquoso (pH 8; Organismo-teste: Sementes Repolho).



Na resolução do CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011, em seu art. 4º, inciso IV: Concentração Letal Mediana-CL₅₀ é a concentração do efluente que causa efeito agudo (letalidade ou imobilidade) a 50% dos organismos, em determinado período de exposição, nas condições de ensaio. Ou seja, a partir do gráfico, pode-se encontrar o CL₅₀ (onde houve 50% de inibição) para a semente de repolho estudada. O valor de CL₅₀ encontrado para esta semente foi de 0,45mM de DEF, respectivamente.

Observa-se que a baixa toxicidade não inibiu a germinação da semente, este fato pode afetar o prolongamento da raiz ou do hipocótilo (SOBRERO e RONCO, 2004). Sendo assim, vemos a importância nos estudos de toxicidade analisando o comportamento do poluente, em termo de toxicidade aguda ou crônica, no organismo teste em função da concentração, ou seja, faixa de concentração que pode leva a letalidade provocando (efeito agudo) e também em concentrações que permitam a sobrevivência do organismo teste (efeito sub-letal) promovendo fitotoxicidade ao organismo teste. Sendo assim pode-se observar a importância desse estudo

para se analisar qual a concentração que leva a 50 % do organismo-teste a letalidade (CL_{50}) para se estimar o alto grau de confiabilidade das faixas de concentração do poluente que é utilizada para tal avaliação.

4.14.1.5 Cinética do processo do DEF e teste de toxicidade (Reator anular)

A avaliação da toxicidade da mistura reacional gerada durante o processo de degradação fotocatalítica do DEF em meio aquoso ao organismo-teste (sementes de repolho) (Reator anular). As Tabelas (50), (51), (52) e (53) abaixo apresentam a evolução dinâmica do percentual de inibição (% I), percentual de germinação (% G) e percentual de crescimento da raiz ao longo do processo de degradação fotocatalítica nas seguintes condições: (C_{DEF} : 0,45mM, 25° C, pH: 8, C_{Cat} : 0,5 g.L⁻¹; potência da lâmpada de 18W. Este estudo foi realizado para o Fcat-A – P25, Fcat-G (500° C-3h-8 %), Fcat-H (900° C-5h-8 %), Fcat-I (500° C-12 %) e Fcat-J (900° C-5h-12 %). Tempos de análise 0, 600, 3600, 10200, 15000, 20400 e 24000s com adição da luz LED (verde) no tempo de 3600s.

Tabela 50 - Evolução dinâmica do percentual de inibição ao longo do processo de degradação fotocatalítica do DEF em um fotoreator anular (C_{DEF} : 0,45 mM, 25° C, pH: 8, C_{Cat} : 0,5 g.L⁻¹; potência nominal da lâmpada: 18 W; para o P25 e fotocatalisadores do tipo Fe^{3+/}TiO₂. Usou semente de repolho.

Tempo (s)	Percentual de inibição (%) ± σ				
	Fcat-A	Fcat-G	Fcat-H	Fcat-I	Fcat-J
0	80,0±0,0	80,0±0,2	80,0±0,8	80,0±0,1	80,0±0,2
600	80,0±0,0	40,0±0,6	60,0±0,5	40,0±0,0	70,0±0,0
3600	70,0±0,3	40,0±0,0	50,0±0,8	40,0±0,3	50,0±0,2
10200	70,0±0,7	40,0±0,0	50,0±0,0	40,0±0,0	50,0±0,0
15000	50,0±0,8	40,0±0,9	50,0±0,1	30,0±0,4	50,0±0,9
20400	40,0±0,0	30,0±0,6	40,0±0,0	30,0±0,0	40,0±0,1
24000	40,0±0,2	20,0±0,2	30,0±0,9	20,0±0,0	30,0±0,2

Tabela 51- Evolução dinâmica do percentual de germinação ao longo do processo de degradação fotocatalítica do DEF em um fotoreator anular (C_{DEF} : 0,45 mM, 25° C, pH: 8, C_{Cat} : 0,5 g.L⁻¹; potência nominal da lâmpada: 18 W; para o P25 e fotocatalisadores do tipo Fe³⁺/TiO₂. Usou semente de repolho.

Tempo (s)	Percentual de germinação (%) ± σ				
	Fcat-A	Fcat-G	Fcat-H	Fcat-I	Fcat-J
0	20,0±0,1	20,0±0,0	20,0±0,2	20,0±0,3	20,0±0,1
600	20,0±0,2	60,0±0,0	40,0±0,9	60,0±0,1	30,0±0,0
3600	30,0±0,3	60,0±0,2	50,0±0,5	60,0±0,0	50,0±0,0
10200	30,0±0,9	60,0±0,4	50,0±0,0	60,0±0,5	50,0±0,2
15000	50,0±0,6	60,0±0,9	50,0±0,0	70,0±0,7	50,0±0,9
20400	60,0±0,0	70,0±0,2	60,0±0,1	70,0±0,0	60,0±0,5
24000	60,0±0,4	80,0±0,1	70,0±0,1	80,0±0,0	70,0±0,0

Tabela 52- Evolução dinâmica do percentual de crescimento da raiz ao longo do processo de degradação fotocatalítica do DEF em um fotoreator anular (C_{DEF} : 0,45 mM, 25° C, pH: 8, C_{Cat} : 0,5 g.L⁻¹; potência nominal da lâmpada: 18 W; para o P25 e fotocatalisadores do tipo Fe³⁺/TiO₂. Usou semente de repolho.

Tempo (s)	Percentual de crescimento da raiz (%) ± σ				
	Fcat-A	Fcat-G	Fcat-H	Fcat-I	Fcat-J
0	30,0±0,0	20,0±0,0	22,5±0,1	18,0±0,1	15,0±0,3
600	20,0±0,0	22,5±0,1	20,0±0,5	21,0±0,2	17,0±0,0
3600	30,0±0,1	25,0±0,0	20,0±0,9	25,0±0,3	20,0±0,2
10200	20,8±0,0	25,0±0,0	25,0±0,0	25,0±0,0	25,0±0,0
15000	22,5±0,3	27,5±0,3	25,0±0,2	27,5±0,4	25,0±0,0
20400	25,0±0,0	27,5±0,1	25,0±0,3	27,5±0,0	25,0±0,1
24000	34,2±0,6	26,7±0,0	25,0±0,4	26,7±0,1	25,0±0,1

Tabela 53 - Evolução dinâmica do percentual de inibição de germinação ao longo do processo de degradação fotocatalítica do DEF em um fotoreator anular (C_{DEF} : 0,45 mM, 25°C, pH: 8, C_{Cat} : 0,5 g.L⁻¹; potência nominal da lâmpada: 18 W; para o P25 e fotocatalisadores do tipo Fe³⁺/TiO₂. Usou semente de repolho.

Tempo (s)	Percentual de índice de inibição de germinação (%) $\pm$ σ				
	Fcat-A	Fcat-G	Fcat-H	Fcat-I	Fcat-J
0	6,0 $\pm$ 0,0	4,0 $\pm$ 0,2	4,5 $\pm$ 0,1	3,6 $\pm$ 0,0	3,0 $\pm$ 0,2
600	4,0 $\pm$ 0,2	13,5 $\pm$ 0,1	8,0 $\pm$ 0,5	12,6 $\pm$ 0,0	5,1 $\pm$ 0,0
3600	9,0 $\pm$ 0,3	15,0 $\pm$ 0,2	10,0 $\pm$ 0,4	15,0 $\pm$ 0,3	10,0 $\pm$ 0,4
10200	6,2 $\pm$ 0,8	15,0 $\pm$ 0,0	12,5 $\pm$ 0,0	15,0 $\pm$ 0,0	12,5 $\pm$ 0,0
15000	11,2 $\pm$ 0,8	16,5 $\pm$ 0,2	12,5 $\pm$ 0,1	19,2 $\pm$ 0,5	12,5 $\pm$ 0,3
20400	15,0 $\pm$ 0,1	19,2 $\pm$ 0,5	15,0 $\pm$ 0,0	19,2 $\pm$ 0,0	15,0 $\pm$ 0,2
24000	20,5 $\pm$ 0,0	21,3 $\pm$ 0,2	17,5 $\pm$ 0,9	21,3 $\pm$ 0,1	17,5 $\pm$ 0,2

Diante de todos os resultados apresentados nas tabelas acima os catalisadores Fcat-G e Fcat-I, apresentaram melhores resultados. Este fato pode estar relacionado as propriedades texturais de cada catalisador apresentando maior área superficial, volume de poro e raio do poro e também pode estar relacionada em apresentar maior predominância da fase anatase que boa para fotocatalise. Luttrell *et al.*, 2013, relatam que o transporte de cargas excitadas (mais profundamente no sólido anatase do no rutilo) contribui para esta reação. Onde o Percentual de inibição (%I) para o Fcat-G (20,0 $\pm$ 0,2), Fcat-I (20,0 $\pm$ 0,0) valores esses bem próximos e menores entre os outros, Percentual de germinação (%G) do Fcat-G (80,0 $\pm$ 0,1) e (80,0 $\pm$ 0,1), apesar de concentração de ferro ser bem maior, para o Fcat-I, apresentaram uma concentração bem próxima, para o crescimento da raiz o catalisador o Fcat-A (34,2 $\pm$ 0,6) e o Fcat-G (26,7 $\pm$ 0,0) e o Fcat-I (20,7 $\pm$ 0,1) e Percentual de índice de inibição (%) de germinação do Fcat-A (20,5 $\pm$ 0,0), Fcat-G (21,3 $\pm$ 0,2), Fcat-I (21,3 $\pm$ 0,1) se apresentaram bem próximos para esses três catalisadores.

5 CONCLUSÃO

- Foram preparados fotocatalisadores para aplicação em processos oxidativos avançados. Os catalisadores foram analisados e caracterizados (MEV, DRX, IR UVvis, MEV e BET). Indicaram um efeito de sinergia e interação entre as formações das fases observadas.
- Observou-se a quantificação de Fe^{3+} impregnada no catalisador pela técnica de Absorção Atômica e confirmando assim a eficiência do método de impregnação Via Úmida. Os catalisadores Fcat-G, Fcat-H, Fcat-L e Fcat-M com concentração de partida de 8% obtiveram rendimentos de 93,2 %, 93,7 %, 79,3% 87,4 enquanto que o Fcat-I, Fcat-J, Fcat-N e Fcat-O com concentração de partida de 12% obtendo os seguintes rendimentos 94,6 %, 94,0 %, 90,1 % e 82,4 % e o ponto central Fcat-P com 10 % obtendo um rendimento de 93,9 %.
- As variações de temperatura e concentração de Fe^{3+} impregnado foram importantes fatores para a alteração na matrix do catalisador, influenciando na fotocatalise.
- Os fotocatalisadores Fcat-G, Fcat-I e Fcat-J a base de TiO_2 dopados com Fe^{3+} impregnados via úmida apresentaram maior atividade global entre os demais catalisadores estudados e apresentados na Tabela 29. Com rendimentos globais de (49,44 %, 45,00 % e 39,00 %). Nas análises de raios-X observa-se que a temperatura influenciou no tamanho do cristalito e também que o Fe^{3+} não modificou a fase anatásio do TiO_2 .
- Os fotocatalisadores Fcat-G, Fcat-I e Fcat-J (8,75, 8,30 e 2,54 $\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$) quando comparados com TiO_2 puro apresentaram coeficiente de extinção um pouco mais baixo (8,96 $\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$).
- A adição do Fe^{3+} ao TiO_2 puro pode se dizer que na faixa de calcinação de 500° C o Fcat-G (47,0 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) obtendo um aumento na sua área superficial quando comparado aos demais catalisadores Fcat-I, Fcat-L e Fcat-N (43,60, 46,79 e 43,50 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$), já para os catalisadores calcinados a 900° C Fcat-H, Fcat-J, Fcat-M e Fcat-O (3,60, 3,10, 1,96 e 2,56 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) quando comparados podemos observar a influência da temperatura na transformação de fases de anatase para rutilo.

- Entre as concentrações estudadas a 0,45 mM foi a mais eficiente e que a Fcat-G foi o catalisador que apresentou melhor eficiência de remoção.
- A concentração de 2,25 mM apresentou maior dificuldade na evolução isso pode estar relacionada à agregação entre as moléculas dificultando sua dissociação entre as moléculas.
- Os testes de toxicidade com as sementes propuseram a avaliação de compostos tóxicos nas amostras constituindo um recurso prático, a baixo custo, com uma rápida execução e de alta sensibilidade na indicação da presença de substâncias tóxicas;

REFERÊNCIAS

ABBAS, N.; SHAO, G. N.; HAIDER, M. H.; IMRAN, S. M.; PARK, S. S.; KIM, H. T. Sol gel synthesis of $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ systems: Effects of Fe_2O_3 content and their photocatalytic properties. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 39, 112–120, 2016.

ABREU, F. R, C. **ESTUDO DAS POSSIBILIDADES DA APLICAÇÃO DE FOTOCATÁLISE EM PROCESSOS DE PRODUÇÃO TÊXTIL APLICAÇÃO DE TiO_2 NANOESTRUTURADOS DOPADO COM METAIS DE TRANSIÇÃO.** Dissertação em Química Industrial. Universidade da Beira Interior. Covilhã, Portugal, 2008.

AKYOL, A.; YATMAZ, H. C.; BAYRAMOGLU, M. Photocatalytic decolorization of Remazol Red RR in aqueous ZnO suspensions. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 54, n. 1, p. 12-24, 2004.

AMANO, F.; NAKATA, M.; YAMAMOTO, A.; and TANAKA, T. Rutile titanium prepared by hydrogen reduction of Degussa P25 for highly efficient photocatalytic hydrogen evolution. **Catalysis & Technology. Journal**, 2016.

ANWAR, D. I.; MULYADI, D. Synthesis of Fe- TiO_2 Composite as a Photocatalyst for Degradation of Methylene Blue. **Procedia Chemistry**. v.17, p 49-54, 2015.

API, A. M. Toxicological profile of diethyl phthalate: a vehicle for fragrance and cosmetic ingredients. **Food and Chemical Toxicology**. v. 39, n. 2, p. 97–108, 2001.

ATKINS, PETER. **Princípios de Química. Bookman. Porto Alegre, 2002.**

AVISAR, D.; HOROVITZ, INNA.; LOZZI, LUCCA.; RUGGIERI, FABRIZIO.; BAKER, MARKER.; ABEL, M.; MAMANE, H. Impact of water quality on removal of carbamazepine in natural waters by N-doped TiO_2 photo-catalytic thin film surfaces. **Journal of Hazardous Materials** 244 – 245, 463 – 471, 2013.

AWOMESO, J. A.; TAIWO, A. M., GBADEBO, J. A. ADENOWO. Studies on the Pollution of Water body by Textile Industry Effluents in Lagos, Nigeria. **Journal of Applied Sciences in Environmental Sanitation**, v.5, p.353-359, 2010.

BAHNEMANN, D.; HENGLEIN, A.; LILIE, J.; SPANHEL, L. Flash Photolysis Observation of the absorption spectra of trapped positive holes and electrons in colloidal TiO_2 . **The Journal of Physical Chemistry**, v. 88, n. 4, p. 709-711, 1984.

BARROS NETO, B., SCARMINIO, I. S., BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos**. 4 ed. Porto Alegre: Bookman, 2010.

BATISTA, P. S. **Síntese e caracterização de novos fotocatalisadores de dióxido de titânio. Tese de Doutorado.** Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia,

Uberlândia, p. 115, 2010.

BAUER, M. J.; HERRMANN, R. Estimation of the environmental contamination by phthalic acid esters leaching from household wastes. **Science of the Total Environment**. v. 208, n. 1, p. 49-57, 1997.

BEHNAJADY, M.A.; MODIRSHAHLA, N.; FATHI, H. **Kinetics of decolorization of an azo dye in UV alone and UV/H₂O₂ processes**. Journal of Hazardous Materials, v. 136, p. 816 – 821, 2006.

BÍCEGO, M. C. *et. al.* **Poluição por Petróleo**. In: BATISTA NETO, José Antônio; WALLNER-KERSANACH, Mônica; PATCHINEELAM, Soraya Maia. Poluição Marinha. Rio de Janeiro. Interciência, 2008.

BILA, D.M. & DEZZOTTI, M. **Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências**. Química Nova, v. 30, p. 651-666 (2007).

Brunauer, S.; Emmet, T.H.; Teller, F. **Adsorption of gases in multimolecular layers**. In: G. Am. Chem. Soc., [s.n.], v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.

CABRERA, M. I., NEGRO, A. C., ALFANO, O. M., CASSANO, A. E. P-hotocatalytic reactions involving hydroxyl radical attack II: Kinetics of the decomposition of trichloroethylene using titanium dioxide. **Journal of Catalysis**, **172**(2), p380-390 1997.

CAO, X.L. Phthalate esters in foods: sources, occurrence, and analytical methods, **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**. v. 9, n. 1, p. 21–43, 2010.

CARABIN, A.; DROGUI, P.; ROBERT, DIDIER. Photo-degradation of carbamazepine using TiO₂ suspended photocatalysts. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers** 54, 109–117, 2015.

CASSANO, A. E.; MARTÍN, C. A.; BRANDI, R. J.; ALFANO, O. Photoreactor analysis and design: Fundamentals and applications. **Industrial & Engineering Chemistry Research**.v. 34, n. 7, p. 2155-2201, 1995.

CAVALHEIRO, A. A.; BRUNO, J. C.; SAEKI, M. J.; VALENTE, J. P. S.; FLORENTINO, A. O. Effect of scandium on the structural and photocatalytic properties of titanium dioxide thin films. **Journal of Materials Science**, v. 43, pp. 602 – 608, 2008.

CINELLI, G.; AVINO, P.; NOTARDONATO, I.; CENTOLA, A.; RUSSO, M. V. **Study of XAD-2 adsorbent for the enrichment of trace levels of phthalate esters in hydroalcoholic food beverages and analysis by gas chromatography coupled with flame ionization and ion-trap mass spectrometry detectors** Food Chemistry. n. 146, p. 181–187, 2014.

CHEN, W.; CHAN, A.; JOVIC, V.; SUN-WATERHOUSE, D.; MURAI, K.; IDRIS, H.; WATERHOUSE, G. I. N. **Effect of the TiO₂ Crystallite Size, TiO₂ Polymorph and Test Conditions on the Photo-Oxidation Rate of Aqueous Methylene Blue**. Top Catal.

58:85 – 102, 2015.

CHEN, Y. **Ab initio study of structure and dynamics of bulk, surface and the mineral aqueous fluid interface regions**. University of California, San Diego, CA, 2015.

CHOI, H. J.; KANG, M. Hydrogen productions from methanol/water decomposition in a Liquid photosystem using the anatase structure of Cu loaded $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 32 n. 16, p. 3841-3848, 2007.

COSTA, F. O., ALBUQUERQUE, J. S., SOUSA, B. V. **COMPARAÇÃO DE DIFERENTES TÉCNICAS DE INCORPORAÇÃO DO ÓXIDO DE COBALTO NA PENEIRA MOLECULAR SBA-15**. 22º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Natal, RN. Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Química, novembro, 2016.

CRIADO, M. J.; REAL, C.; SORIA, J. **Study of mechanochemical phase transformation of TiO_2 by EPR. Effect of phosphate**. *Solid State Ionics*. v. 32 – 33, p. 461 – 465, 1989.

CRINNION, W. J. Toxic effects of the easily avoidable phythalates and parabéns, **Alternative Medicine Review**. v. 15, n. 3, p. 190-196, 2010.

CRUZ, J. M.; LOPES, P. R. M.; MONTAGNOLLI, R. N.; TAMADA, I. S.; SILVA, N. M. M. G.; BIDOIA, E. D.; Toxicity assessment of contaminated soil using seeds as bioindicators. **Journal of Applied Biotechnology**, v. 1, p.1-10, 2013.

CRUZ, J.M.; MONTAGNOLLI, R.N.; TAMADA, I.S.; SILVA, N. M. M. G.; BIDOIA, E.D. Phytotoxicity of soil contaminated with petroleum derivatives and biodiesel. **Ecotoxicology and Environmental Contamination**. v. 8, n. 1, p.49-54, 2013.

DANESHVAR, N.; SALARI, D.; KHATAEE, A. R. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO_2 . **Journal de photochemistry and phoyobiology A: Chemistry**. v. 162, n. 2, p. 317-322, 2004.

DIAMANTI-KANDARAKIS, E.; BOURGUIGNON, J. P.; GIUDICE, L. C.; HAUSER, R.; PRINS, G. S.; SOTO, A. M.; ZOELLER, R. T.; GORE, A. C.; Endocrine-disrupting chemicals: an Endocrine Society scientific statement. **Endocrine Reviews**. v. 30, n. 4, p. 293–342, 2009.

DÍAS, J. M. R. **Caracterização e Avaliação das Cinzas do Bagaço de Cana-de-Açúcar como Adsorvente na Remoção dos Íons Cd(II) , Ni(II) e Zn(II) de Soluções Aquosas**. Tese de Doutorado, UFPE, Brasil, 2013.

DORIAN, A. H.; HANAOR, C.; SORRELL, C. **Review of the anatase to rutile phase transformation**. *J. Mater Sci*. 2011. Congresso Brasileiro de Engenharia e ciência dos Materiais (CBECIMAT), Natal, 2002.

DOS SANTOS, J. G.; MELO, O. E.; CUNHA, D. W. J.; e OGASAWARA, T. **ASPECTOS E CARACTERÍSTICAS DA TRANSIÇÃO ANATÁSIO-RUTILO.**

ESCHER, B.; BAUMGARTNER, R.; KOLLER, M.; TREYER, K.; LIENERT, J.; McARDELL, C. S. Environmental toxicology and risk assessment of pharmaceuticals from hospital wastewater. **Water Resources.** v. 45, n. 1, p. 75-92, 2011.

FRANK, S. N.; BARD, A. J. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at titanium dioxide poder. **Journal of the American Chemical Society.** v. 99, n. 1, p. 303-304, 1977.

FELTRIN, J. SARTOR, M. N.; DE NONI JR, A.; BERNARDI, H. D.; LANBRINCHA, A. J. **Photocatalytic surfaces of titania on ceramic substrates. Part I: Synthesis, structure and photoactivity.** Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, Universidade e Aveiro, 3810 – 193 Aveio, Portugal, 2013.

FILGUEIRA, F.A.R. **Novo manual de olericultura: agrotecnologia moderna na produção e comercialização de hortaliças.** Viçosa: UFV. p. 402. 2002.

FOO, K.Y., HAMEED, B. H., Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal.** v. 156, p. 2-10, 2010.

FRITZ, W.; SCHLÜNDER, E.U. **Competitive adsorption of two dissolved organics onto activated carbon-I: Adsorption equilibria.** Chemical engineering science 36, p. 731-741, 1981.

FREITAS, L. A era dos leds. **Revista Lumière Electric- instalações e materiais elétricos.** v 143, p. 72-79, 2010.

GANESH, I; KUMAR, POLKAMPALLY P.; GUPTA, ABHISHEK K. SEKHAR, PANAKATI. C.; RADHA, KALATHUR.; PADMANABHAM, GADHE.; SUNDARARAJAN., GOVINDAN. **Preparation and characterization of Fe-doped TiO₂ powders for solar light response and photocatalytic applications.** Processing and Application of Ceramics 6 [1], 21–36, (2012).

GARCIA, J. C. **Degradação fotocatalítica artificial e solar de efluentes têxteis por processos oxidativos avançados utilizando TiO₂.** 2006. Tese (Doutorado em Química) Universidade Estadual de Maringá. Paraná. 2006.

GHERARDI-GOLDSTEIN, E.; BERTOLETTI, E.; ZAGATTO, P. A.; ARAÚJO, P. R. A.; RAMOS, M. L. L. C., 1990, **Procedimentos para a utilização de testes de toxicidade no controle de efluentes líquidos.** São Paulo: CETESB, 17p.

GÓRSKA, P.; ZALESKA, A.; KLIMCZUK, T.; SOBCZAK, J.W.; SKWAREK, E.; HUPKA, J. **The influence of calcinations temperature on TiO₂ structure, surface properties and photoactivity under UV and visible light.** Applied Catalysis B Environmental v. 84, p. 400-470, 2008.

HARIHARAN, C. "Photocatalytic degradation of organic contaminants in water by ZnO nanoparticles: Revisted". *Applied Catalysis A: General* 304 (2006) 55-61.

HE, Z.; QUE, W.; CHEN, J.; HE, Y.; WANG, G. Surface chemical analysis on the carbon-doped mesoporous TiO₂ photocatalysts after post-thermal treatment: XPS and FTIR characterization. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v.74, p. 924–928, 2013.

HIRANO, M.; JOJI, T., INAGAKI, M., IWATA, H. Direct Formation of Iron (III)-Doped Titanium Oxide (anatase) by Thermal Hydrolysis and its Structural property. *Journal of the American Ceramic Society*. v. 87, n. 1, p. 35-41, 2004.

JARDIM, W. F. A., NOGUEIRA, R. F. P., Fotocatálise heterogênea e sua aplicação ambiental, *Química Nova*, n. 21, v. 1, p.69-72, 1998.

JÓZWIAK, W. K.; MITROS, M.; KALUZNA-CZAPLINSKA, J.; TOSIK, R. **Oxidative decomposition of Acid Brown 159 dye in aqueous solution by H₂O₂/Fe²⁺ and ozone with GC/MS analysis.** *Dyes and Pigments*, v.74, p.9-16, 2007.

JUNG, J. Y; SOO OH, B; KIM, K. S; KOGA, M; SHINOHARA, R; KANG, J. W. **The Degradation of Diethyl Phthalate (DEP) during Ozonation: Oxidation by-products study.** *Journal of Water and Health*, 2010.

KANDARAKIS, E.; BOURGUIGNON, J. P.; GIUDICE, C. L.; HAUSER, R.; PRINS, G. S.; SOTO, A. M.; ZOELLER, R. T.; GORE, A. C. Endocrine Disrupting Chemicals: An Endocrine Society Scientific Statement. *Endocrine Review*, v. 30(4), p. 293- 342, 2009.

KEULEMANS, M.; VERBRUGGEN, S. W.; HAUCHECORNE, B.; MARTENS, J. A. Activity *versus* selectivity in photocatalysis: Morphological or electronic properties tipping the scale. *Journal of Catalysis*. v. 344, p. 221-228, 2016.

KOROSI, L.; DEKÁNY I. Preparation and investigation of structural and photocatalytic. LOPES, S. A., CRUZ, N. A., HERRERO, A S., STROPA, JUSINEI M., MANFROI, D. C., CAVALHEIRO, A, A. OLIVEIRA, L. C. S. **Efeito da adição de ferro nas propriedades fotônicas de pós de TiO₂ preparado pelo método Sol-Gel.** 36º Sociedade Brasileira de Química (SBQ), São Paulo, 2014.

LI, D.; HANEDA, H. Morphologies of zinc oxide particles and their effects on photocatalysis. *Chemosphere*. v. 51, n. 2, p. 129-137, 2003.

LIAO, Y.; QUE, W.; JIA, Q.; HE, Y.; ZHANG, J.; ZHONG, P. Controllable synthesis of brookite/anatase/rutile TiO₂ nanocomposites and single-crystalline rutile nanorods array. *Royal Society of Chemistry*. v. 22, n. 16, p. 7937-7944, 2012.

LIQIANG, J.; XIAOJUN, S.; BAIFU, X.; BAIQI W.; WEIMIN, C.; HONGGANG, F., **The preparation and characterization of La doped TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic activity,** *Journal of Solid State Chemistry*, 177, p3375–3382, 2004.

LITTER M. L. and NAVIO J. A. **Un Usual Photo Reactivity of Zinc Oxide Irradiated**

by **Concentrated Sunlight**. J. Photo chem. Photobiol. A: Chemistry. 79, 131, 1994.

LOKESH, B. S. K and R, M. N. **Thin Films Laboratory, Materials Physics Division, School of Advanced Sciences, VIT. University, Vellore – 632 014. Tamil Nadu, India, 2014.**

MAENSIRI, S.; SREESONGMUANG, J.; THOMAS, C.; KLINKEAENARONG, J. “Magnetic behavior of nanocrystalline powders of Co-doped ZnO diltuted magnetic semiconductors sythesized by polymerizable precursor method.” **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** 301 (2006) 422-432.

MACHADO, A.E.H., SANTOS, L.M., BORGES, K.A., BATISTA, P.S., PAIVA, V.A.B., MÜLLER JR., P.S., OLIVEIRA, D.F.M., FRANÇA, M.D., Potential applications for solar photocatalysis: environmental remediation to energy conversion. **Solar Radiation**, Ed. In Tech. Rijeka, Croatia, 2012.

MARTINO-ANDRADE, A. J.; CHAHOUD, I. Reproductive toxicity of phthalate esters. **Molecular Nutrition & Food Research**. v. 54, n. 1, p. 148–157, 2010.

MATHEWS, N. R.; MORALES, E. R.; CORTE'S-JACOME, M.A.; TOLEDO ANTONIO, J. A. **TiO₂ thin films – Influence of annealing temperature on structural, optical and photocatalytic properties**. Solar Energy 83, 1499–1508, 2009.

MCCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOT, P. **Unit operations of chemical engineering**. 5. ed. New York: McGraw-Hill Book Company. p. 1154, 1985.

MEDELLIN-CASTILLO, N. A; OCAMPO-PÉREZ, R; LEYVA-RAMOS, R, SANCHEZ-POLO, M; RIVERA-UTRILLA, J; MÉNDEZ-DÍAZ, J; D. **Removal of diethyl phthalate from water solution by adsorption, photo-oxidation, ozonation and advanced oxidation process (UV/H₂O₂, O₃/H₂O₂ and O₃/activated carbon)**. Science of the Environment 442 (2013).

NA, S.; AHN, Y.G.; CUI, M.; KHIM, J. Significant diethyl phthalate (DEP) degradation by combined advanced oxidation process in aqueous solution. **Journal of Environmental Management**. v. 101, p. 104–110, 2012.

NASRALLA, N.; YEGANEH, M.; ASTUTI, Y.; PITICHAROENPHUN, S.; SHAHTAHMASEBI, N.; KOMPANY, A.; KARIMIPOUR, M.; MENDIS, B. G.; POOLTON, N. R. J.; SILLER, L. **Structural and spectroscopic study of Fe-doped TiO₂ nanoparticles prepared by sol-gel method**. Scientia Iranica F. 20(3), 1018-1022, 2013.

NETO, A. C. N. **Avaliação da toxicidade aguda e crônica em águas do rio Jundiá e em afluentes e efluentes da ETE Novo horizonte**. 2009. p. 75. Dissertação – (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares, Universidade do Estado de São Paulo, USP, São Paulo, 2009.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. **Heterogeneous photocatalysis and its**

environmental. Química Nova, v.21, n.1, p.69 - 72, 1998.

NRC. National Research Council, Committee on the health risks of phthalates. **Phthalates and cumulative risk assessment the task ahead.** Washington: National Academies Press, 2008.

OHTANI, B.; PRIETO-MAHANEY, O.; LI, D.; ABE, R. What is degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test. **Journal of photochemistry and Photobiology A: Chemistry.** v. 216, n. 2-3, p. 179-182, 2010.

OHTANI, B. Preparing Articles on Photocatalysis – Beyond The illusions, Misconceptions and Speculation, Chem. Lett., 37 (3), 217 – 229, 2008. **J Mater Sci** (2014) 49:5309–5323.

OKADA, M.; JIN, P.; YAMADA, Y.; TAZAWA, M.; YOSHIMURA, K. Low-energy electron energy loss spectroscopy of rutile and anatase TiO₂ films in the core electron excitation regions. **Surface Science.** v. 566-568, n. 2, p. 1030-1034, 2004.

OKOLIA, P. C; ADEWUYIB, O. G; ZHANGA, Q; DIAGBOYA, P. N; QINGJUN, G. **MECHANISM OF DIALKYL PHTHALATES REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTION USING Y-CYCLODEXTRIN AND STARCH BASED POLYURETHANE POLYMER ADSORBENTS.** Carbohydrate Polymers 114 (2014) 440–449, China.

OLIVEIRA, J.S.S., SILVEIRA, L. G. Utilização de dióxido de titânio em processos fotocatalíticos para degradação de halofenóis. **Vivência: Revista Eletrônica de Extensão da URL**, Vol. 7(12), p. 91-104, 2011.

PAIVA-SANTOS, C. O.; MASCARENHAS, Y. P. E EIRAS, J. A. “Influência da adição de La e Sr nos parâmetros estruturais do PbTiO₃” **Cerâmica** 35 (1989) p. 153.

PAZ SALES, P, B. Desenvolvimento de fotocatalisadores à base de TiO₂ e microfotorreator tubular irradiado através de uma face. Universidade Federal de Pernambuco, Recife – 2010. **Dissertação Mestrado.**

PERUMAL, S.; MONIKANDAPRABU, K.; GNANA SAMBANDAM, C.; PEER MOHAMED, A. **Synthesis and Characterization Studies of Solvothermally Synthesized Undoped and Ag-Doped TiO₂ Nanoparticles Using Toluene as a Solvent.** K. Monikanda Prabu *et al* Int. Journal of Engineering Research and Applications, pp.184-187, July 2014.

QUEIROZ, J. F. Síntese e Caracterização do Catalisador ZnO/TiO₂ Suportado em Borracha Natural (Hevea brasiliensis). Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande. **Dissertação Mestrado**, 2016

RAJ, K. J. A.; VISWANATHAN, B. Effect of surface area, pore, volume and particle size of P25 titania on the phase transformation of anatase to rutile. **Indian Journal of Chemistry**. v. 48, n. 10, p. 1378-1382, 2009.

RAND, G.M. & PETROCELLI, S.R. **Fundamentals of aquatic toxicology**. Bristol, Taylor & Francis, 1985.

REACH - Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemical substances. European Commission Environment. Disponível em: http://ec.europa.eu/environment/chemicals/reach/reach_intro.htm. Acesso em: 20 julho, 2017.

RESÍDUOS PETROQUÍMICOS APÓS PROCESSO DE BIORREMEDIAÇÃO. 10º **Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental**. Porto Alegre, 2016.

ROCHA, M. F, A. Toxicidade e Degradação do Biodiesel de Algodão e sua Mistura Biodiesel/Diesel 20% v/v (B20). **Tese de Doutorado em Engenharia Química. Universidade Federal de Pernambuco**. Recife, 2016.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos & otimização de processos**. 2 ed. Campinas: Casa o Espírito Amigo Fraternidade Fé e Amor, 2009.

RODRIGUES, C. D.; F. Obtenção e caracterização de nanoestruturas puras e dopadas a base de TiO₂ para a aplicação em fotocatalise. Universidade Estadual Paulista. **Tese**. Araraquara, 2014.

ROMERO, P.R; CANTÚ, A.M. Ensayos toxicológicos para la evaluación de sustancias químicas em agua y suelo. La experiencia en Mexico. In: **Ensayos toxicológicos para la evaluación de sustancias químicas em água y solo**. 1ed, México: Secretaria de Meio Ambiente e Recursos Naturais, 2008, p. 428.

ROSLEV, P.; VORKAMP, K.; AARUP, J.; FREDERIKSEN, K.; NIELSEN, P. H. Degradation of phthalate esters in an activated sludge wastewater treatment plant. **Water Research**. v. 41, n. 5, p. 969–976, 2007.

ROUQUEROL, J. LLEWELLYN, PHILIP. MAURIN, GUILLAUME, GUILHERME.; SING, K. **Synthesis**, Characterization, Photocatalytic Evaluation, and Toxicity Studies of TiO₂-Fe³⁺ nanocatalyst. 2 ed. Book & Journal, 2013.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. New York: John Wiley & Sons. p. 464, 1984.

SALEIRO, G. T.; CARDOSO, S. L.; TOLEDO, R.; HOLANDA, J.N.F. Avaliação das fases cristalinas de dióxido de titânio suportado em cerâmica vermelha. **Cerâmica**. v. 56, n. 338, p. 162-167, 2010.

SANTOS, B. L.; FLEMMING, L.; CERQUEIRA, S. L.; DUVAL, H. E.; BENTO, M. F. **AVALIAÇÃO DA FITOTOXIDADE DE SOLOS CONTAMINADOS COM RESÍDUOS PETROQUÍMICOS APÓS PROCESSO DE BIORREMEDIAÇÃO**. 10º Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental. Porto Alegre, 2016.

SILVA, A. B.; LIMA FILHO, N. M.; PALHA, M. A.P.F.; SARMENTO, M. S. **Kinetics of water disinfection using UV-C radiation**. Fuel 110, 114–123, 2013.

SOBRERO, M. C.; RONCO, A. Ensayo de toxicidad aguda con semillas de lechuga (*Lactuca sativa* L). In: In: MORALES, G.C. Ensayos Toxicológicos y Métodos de Evaluación de Calidad de Agua: estandarización, intercalibración, resultados y aplicaciones. IMTA: México. 2004, 142p.

SARAMAGO, S. F. P.; SILVA, N. P. Uma introdução ao estudo de superfícies de reposta. Revista Horizonte Científico. Ed nº 4. Universidade Federal de Uberlândia, 2005.

SCHETTLER, T. Human exposure to phthalates via consumer products. **International Journal Andrology**. v. 29, n. 1, p. 134–139, 2006.

SHIFU, C.; XUQIANG, L.; YUNZHANG, L.; GENG YU, C. “The preparation of nitrogen-doped $\text{TiO}_2\text{-xN}_x$ photocatalyst coated on hollow glass microbeads. **Applied Surface Science**”. In press, 2006.

SILVA JÚNIOR, A. A. Repolho: **fitologia, fitotecnia, tecnologia alimentar e mercadologia**. Florianópolis: EMPASC, p. 295. 1989.

SOUZA, R. R. **Desenvolvimento e validação de metodologia analítica para determinação de disruptores endócrinos resultantes de atividades antrópicas nas águas da região do Rio Paraíba do Sul**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear - Materiais) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011. 112 p, 2011.

SOUZA, R. R.; ELÂINE, A. J.; OTOMO, J. I.; FURUSAWA, H. AKIRA; PIRES, M. A. F. **Determinação de Plastificantes em Água Potável utilizando Cromatografia Gasosa e Espectrometria de Massas**. Centro de Química e Meio Ambiente, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo – SP, Brasil, 2012.

SOUZA, K. C. O.; LIMA, A. S.; SANTOS, A. C. C.; VALENTIM, A. C. S. **Avaliação de possíveis impactos no ambiente devido à introdução da manipueira utilizando a semente de alface (*lactuca sativa*) como bioindicador**. In: CONGRESSO BAIANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL COBESSA, 4. 2016, Cruz das Almas. *Anais*. Cruz das Almas: COBESSA, 2016.

TAYADE, R. J.; SUROLIA, P. K.; KULKARNI, R. G.; JASRA, R. V. **Photocatalytic degradation of dyes and organic contaminants in water using nanocrystalline anatase and rutile TiO_2** . Science and Technology of Advanced Materials 8, 455 – 462, 2007.

THEODORO, P. S.; ARROYO, P. A.; E. A.; SILVA., MUNARO, M. T. **AVALIAÇÃO DO EFEITO DO MÉTODO DE PREPARO DO CATALISADOR $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$ SOBRE A SUA ESTRUTURA CRISTALINA**. XI Congresso Brasileiro de Engenharia

Química em Iniciação Científica. Unicamp- São Paulo, 2015.

TIQUIA, S. M.; N. F. & HODGKISS, I. J. Effects of composting on phytotoxicity of spent pig-manure sawdust litter. **EnvirononmentalPolluition**. v. 93, n, 3, p. 249-256, 1996.

UEKAWA, N.; ENDO, M.; KAKEGAWA, K.; and SASAKI, Y. **Homogeneous precipitation of Cr^{3+} - M^{2+} ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Cu}$) oxalate by oxidation of the polythilene glycol-cation complex**, **Phys, Chem. Chem. Phys.**, 2, 5485 – 5490, 2000.

U.S. Environmental Protection Agency- USEPA. Ecological Effects Test Guidelines: Seed Germination/Root Enongation Toxicity Test.1996.

WANG, W.; KETURI, P. H. Comparative Seed Germination Tests Using Ten Plant Species for Toxicity Assessment of a Metal Engraving Effluent Sample. **Water Air Soil Pollutant**. v. 52, p. 369.

WANG, Y.; HAO, Y.; CHENG, H.; MA, J.; XU, B.; LI, W.; CAI, S. The photoelectrochemistry of transition metal-ion-doped TiO_2 nanocrystalline electrodes and higher solar cell conversion efficiency based on Zn^{2+} -doped TiO_2 electrode. **ACS Applied Materials & Interfaces**. v. 34, v. 12, p. 2773-2779, 1999.

WANG, RIJING.; WANG, XIAOHONG.; XI, XIAOGUANG HU, RUANBING AND GUOHUA JIANG. **Preparation and Photocatalytic Activity of Magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ Composites**. Advances in Materials Science and Engineering Volume 2012, Article ID 409379, 8 pages, 2011.

WANG, R.; SU, P.; YANG, Y. Optimization of ionic liquid-based microwave-assisted dispersive liquid–liquid microextraction for the determination of plasticizers in water by response surface methodology. **analytical methods**. n. 5, n. 4, p. 1033– 1039, 2013.

WATERS CORPORATION. Disponível em: <<http://www.waters.com/waters/nav>. Acesso em: 05 abril de 2017.

WERKER, A.G. & HALL, E.R. Limitations for biological removal of resin acids from pulp mill effluent. **Water Science and Technology**. v. 40, n. 11-12, p. 281-288, 1999.

WU, M. T.; WU, C. F.; WU, J. R.; CHEN, B. H.; CHEN, E. K.; CHAO, M. C.; LIU, C. K.; HO, C.K. The public health threat of phthalate-tainted foodstuffs in Taiwan: The policies the government implemented and the lessons we learned. **Environmental International**. v. 44, n. 1, p. 75-79, 2012.

VIECELLI, N. C.; LOVATEL, E. R.; CARDOSO, E. M.; FILHO, I. N. Quantitative analysis of plasticizers in a wastewater treatment plant: influence of the suspended solids parameter.**Journal of the Brazilian Chemical Society**. v. 22, n. 6, p. 1150-1150, 2011.

XU, B; GAO, N. Y; SUN, X. F; XIA, S. J; RUI, M; SIMONNOT, M. O; CAUSSERAND, C; ZHAO, J. F. Photochemical degradation of diethyl phthalate with UV/ H_2O_2 . **Journal of Hazar dous Materials B** v139, 132–139, 2007.

YANG, M. Q.; ZHANG, N.; XU, Y. J. Synthesis of Fullerene-, Carbon nanotube-, and Graphene-TiO₂ nanocomposite photocatalysts for selective oxidation: A comparative study. **ACS Applied Materials & Interfaces**. v. 5, n. 3, p. 1156-1164, 2013.

YU, S.; YUN, H. J.; LEE, D. M.; YI, J. Preparation and characterization of Fe-doped TiO₂ nanoparticles as a support for a high performance CO oxidation catalyst. **Journal of Materials Chemistry**. v. 22, n. 25, p. 12629-12635, 2012.

YUAN, S. Y.; LIU, C.; LIAO, C. S.; CHANG, B. V. Occurrence and microbial degradation of phthalate esters in Taiwan river sediments. **Chemosphere**, n. 49, v. 10, p. 1295–1299, 2002.

ZAGGATO, 2006. **Ecotoxicologia. Ecotoxicologia Aquática, Princípios e Aplicações**. São Carlos: RiMa, p. 1-13, 2006.

ZAIDAN, C, M, E, L. ANÁLISE DE FENOL E SEUS DERIVADOS VIA CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA E TRATAMENTO DO POLUENTE ORGÂNICO EMPREGANDO PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS. **Tese de Doutorado em Engenharia Química**. Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2015.

ZALAZAR, C. S., ROMERO, R. L., MARTIN, C. A., CASSANO, A. E., **Photocatalytic intrinsic reaction kinetics i: Mineralization of dichloroacetic acid**, *Chem. Eng. Sci.*, **60**, p5240 – 5254, 2005.

ZALESKA, A. **CHARACTERISTICS OF DOPED-TIO₂ PHOTOCATALYSTS**. *Fizyko chemiczne Problemy Mineralurgii*, 42, 211-222 (2008).

ZHANG, W. F., TANG, J., YE, J. Photoluminescence and photocatalytic properties of SrSnO₃ perovskite. **Chemical Physics Letters**, v. 418, p. 174-178, 2006.

ZIOLLI, R.L. Fotodegradação da Fração de Petróleo Solúvel em Águas de Mar Sob Ação da Luz Solar. **Tese de Doutorado**. Instituto de Química, UNICAMP, 1999.