

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS**  
**Departamento de Engenharia Química**

G

Q

I



**Trabalho de Conclusão de  
Curso**

Fotocatalisadores de nanopartículas de prata/TiO<sub>2</sub>  
ativados pela luz solar para degradação de compostos  
tóxicos petroquímicos

***Vithor Gabriel Ramos Marques de  
Oliveira***

***Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dra. Celmy Maria Bezerra de  
Menezes Barbosa***

**Recife/PE**

**Maior/2022**

**VITHOR GABRIEL RAMOS MARQUES DE OLIVEIRA**

**Fotocatalisadores de nanopartículas de prata/TiO<sub>2</sub> ativados  
pela luz solar para degradação de compostos tóxicos petroquímicos**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado a  
Coordenação do Curso de Graduação em  
Química Industrial da Universidade Federal de  
Pernambuco, como requisito parcial à obtenção  
do grau de Bacharel em Química Industrial.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Celmy Maria Bezerra de  
Menezes Barbosa.

Recife

2022

Aos amigos e colegas, pelo incentivo e pelo apoio. Sem isso, não teria chegado tão longe.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a minha mãe, Vitoria Regia, por todo o cuidado, apoio, investimento e todas outras coisas que fez por mim até hoje.

À meus familiares próximos e amigos que me ajudaram de alguma forma. Em especial meus queridos amigos Patricia Lazier, Rodrigo Lazier, Davi Bione e Silvio Rodrigo por todo o apoio e carinho dado nestes dois últimos anos.

Aos amigos da graduação e do Laboratório de Refino e Tecnologias Limpas (LabRefino-LATECLIM), por todo conhecimento e ajuda dados. Em especial a Alan Gomes, Érica Dantas, Denisson Libório, Juan Felipe e Santiago Arias e Ana Paula.

À todos os membros do Programa de Recursos Humanos PRH-30.1. Principalmente a Jean Heliton Lopes dos Santos e Vilckma Oliveira de Santana.

À todos os professores que me passaram seus conhecimentos, contribuindo com minha formação. Em especial Dr<sup>a</sup>. Daniella Carla Napoleão, Dr<sup>a</sup>. Elisa Soares Leite, Dr. Jorge Vinícius Fernandes Lima Cavalcanti e Dr. José Geraldo de Andrade Pacheco.

À minha orientadora, professora e coordenadora do Programa de Recursos Humanos PRH-30.1, Dr<sup>a</sup>. Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa, por todo conhecimento, apoio, carinho e paciência compartilhado durante os trabalhos que realizamos durante minha graduação.

Aos laboratórios que possibilitaram a caracterização dos materiais da pesquisa, sendo eles o Laboratório de Combustíveis (LAC), a Central Multiusuário de Espectroscopia do Nordeste (CEMENE) e o Laboratório de Petroquímica (LPQ).

**À Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP e à Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP, por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás – PRH-ANP/FINEP, em particular ao PRH 30.1, do Departamento de Engenharia Química do Centro de Tecnologia e Geociências da UFPE, pelo apoio financeiro.**

À Universidade Federal de Pernambuco, em especial ao Departamento de Engenharia Química.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	- Representação da sequência de reações de oxidação do para-xileno (PX) em ácido tereftálico (PTA), com o ácido p-toluico (p-TA) como um dos produtos intermediários.....	15
Figura 2	- Representação da estrutura química do ácido p-toluico.....	15
Figura 3	- Mecanismo da degradação fotocatalítica.....	18
Figura 4	- Redução do cátion prata em nanopartículas de prata pelo ácido tânico, e estabilização das nanopartículas de prata pelas quinonas formadas.....	20
Figura 5	- Composição química dos extratos de plantas.....	21
Figura 6	- Árvore de moringa ( <i>Moringa oleífera</i> Lam.) encontrada no Departamento de Engenharia Química da UFPE.....	26
Figura 7	- Folhas de <i>Moringa oleífera</i> Lam.....	27
Figura 8	- Folhas de <i>Moringa oleífera</i> Lam. trituradas com o micro moinho.....	27
Figura 9	- Esquema da reação de dopagem do TiO <sub>2</sub> P25 com nanopartículas de prata.....	29
Figura 10	- Fotocatalisador Ag/TiO <sub>2</sub> C1.....	29
Figura 11	- Caixa fotocatalítica utilizada na fotocatalise do ácido p-toluico.....	34
Figura 12	- Gráficos das análises termogravimétricas dos catalisadores Ag/TiO <sub>2</sub> C1, Ag/TiO <sub>2</sub> C2 e Ag/TiO <sub>2</sub> C3, em presença de ar sintético.....	35
Figura 13	- Espectros FTIR dos fotocatalisadores Ag/TiO <sub>2</sub> sintetizados e TiO <sub>2</sub> P25.....	36
Figura 14	- Difractogramas dos fotocatalisadores Ag/TiO <sub>2</sub> C1, Ag/TiO <sub>2</sub> C2, Ag/TiO <sub>2</sub> C3 e TiO <sub>2</sub> P25.....	38
Figura 15	- Gráficos das variações do pH em relação ao pH inicial para determinação do pH <sub>PCZ</sub> .....	39
Figura 16	- Micrografias de MEV dos fotocatalisadores Ag/TiO <sub>2</sub> C1 (A), Ag/TiO <sub>2</sub> C2 (B), Ag/TiO <sub>2</sub> C3 (C) e TiO <sub>2</sub> P25 (D).....	41
Figura 17	- Degradação do ácido p-toluico na concentração inicial de 20 mg.L <sup>-1</sup> , e nas concentrações de fotocatalisador de 0,5 g.L <sup>-1</sup> (A) e 0,1 g.L <sup>-1</sup> (B).....	42
Figura 18	- Curva analítica do ácido p-toluico.....	53

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	-	Análise química dos fotocatalisadores por EDX (%massa).....	37
----------	---	---	----

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AgNPs	Nanopartículas de prata
CEMENE	Central Multiusuário de Espectroscopia do Nordeste
DEQ	Departamento de Engenharia Química
DQO	Demanda química de oxigênio
DRX	Difração de raios-X
EDX	Espectroscopia de raios X por energia dispersiva
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
IPA	Instituto Agrônômico de Pernambuco
LabRefino-	
LATECLIM	Laboratório de Refino e de Tecnologias Limpas
LAC	Laboratório de Combustíveis
LITPEG	Instituto de Pesquisa em Petróleo e Energia
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
PCZ	Potencial de carga zero
PET	Politereftalato de etileno
POA	Processos de oxidação avançada
PTA	Ácido tereftálico
p-TA	Ácido p-toluico
PVC	Policloreto de vinila
PX	Para-xileno
TGA	Análise termogravimétrica
UFPE	Universidade Federal de Pernambuco
UV	Ultravioleta
UV-A	Ultravioleta A
UV-B	Ultravioleta B
UV-C	Ultravioleta C

## LISTA DE SÍMBOLOS

$n$	Ordem de reflexão do pico
$\lambda$	Comprimento de onda dos raios-X (nm)
$d$	Espaçamento basal
$\theta$	Ângulo de difração

## RESUMO

A indústria petroquímica produz uma vasta gama de produtos úteis à sociedade, entretanto produz efluentes que possuem compostos orgânicos tóxicos, o que prejudica a fauna, flora e população humana da região. Um desses compostos é ácido p-toluico (p-TA) é um dos produtos intermediários na produção do ácido tereftálico, que é uma matéria prima do politereftalato de etileno (PET). A Petroquímica Suape, localizada em Pernambuco, produz o ácido tereftálico. Durante a produção desta matéria prima, o p-TA se torna presente no efluente. Os tratamentos físico-químicos e biológicos tradicionais tem dificuldade em retirar todos os compostos tóxicos presentes nestes efluentes, desta forma o estudo de métodos alternativos para degradação dos mesmos se torna importante. Deste modo, os Processos Oxidativos Avançados (POA) têm sido estudados nas últimas décadas com o objetivo de serem utilizados para a degradação de diversas substâncias orgânicas. E a fotocatalise heterogênea é um dos métodos de POA que se utiliza de semicondutores como o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), e luz, para gerar radicais altamente oxidantes, que possuem a capacidade de oxidar moléculas orgânicas, podendo as converter em gás carbônico, água e sais inorgânicos. O  $\text{TiO}_2$  é um material pouco tóxico, quimicamente estável e barato, mas só consegue gerar radicais quando irradiado com radiação ultravioleta, o que dificulta seu uso com luz solar. A dopagem com metais nobres, e em especial as nanopartículas de prata (AgNPs), podem alterar a estrutura do semicondutor, desta forma tornando possível a geração de radicais com luz visível. Os métodos convencionais de síntese de AgNPs produzem compostos tóxicos. A síntese verde com extratos de plantas tem sido uma área estudada para evitar esse problema, e produzir nanopartículas com propriedades específicas. A *Moringa oleífera* é uma espécie de árvore aclimatada a regiões semiáridas como o Nordeste brasileiro. Ela é utilizada para fins alimentícios e medicinais, devido a vasta gama de compostos presentes. O objetivo deste trabalho é a dopagem do  $\text{TiO}_2$  com AgNPs produzidos pela síntese verde utilizando o extrato de folhas de *Moringa oleífera* para a degradação do ácido p-toluico com o fotocatalisador sintetizado. O  $\text{TiO}_2$  foi dopado com diferentes quantidades de prata pela redução do nitrato de prata utilizando o extrato de folhas de moringa. O fotocatalisador Ag/ $\text{TiO}_2$  C1 na concentração de  $0,5 \text{ g.L}^{-1}$  apresentou uma degradação de 96% de p-TA após 120 minutos de irradiação, enquanto o  $\text{TiO}_2$  na concentração de  $0,5 \text{ g.L}^{-1}$  apresentou uma degradação de 100% de p-TA em 60 minutos. O fotocatalisador dopado apresentou menor degradação do efluente modelo, o que pode ser devido à aglomeração do material dopado durante a fotodegradação ou ao excesso de compostos orgânicos na superfície do fotocatalisador, ou ainda ao excesso de radiação ultravioleta da fonte luminosa utilizada no experimento que facilitou a degradação pelo uso do  $\text{TiO}_2$  P25. Análise físico-química do extrato de Moringa, dopagem do  $\text{TiO}_2$  P25 com Ag por métodos convencionais, e dopagem com outros materiais são recomendados.

Palavras-chave: Ácido p-toluico; Dopagem; Fotocatálise heterogênea; Nanopartículas de prata; Processos Oxidativos Avançados; Síntese verde.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	12
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	14
2.1	INDÚSTRIA PETROQUÍMICA.....	14
<b>2.1.1</b>	<b>Produção do ácido p-toluico</b> .....	14
2.2	PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA.....	16
2.3	FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.....	18
2.4	SÍNTESE VERDE DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA (AgNPs).....	20
2.5	MORINGA OLEIFERA.....	23
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	26
3.1	SÍNTESE DOS FOTOCATALISADORES.....	26
3.2	CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES.....	30
<b>3.2.1</b>	<b>Análise termogravimétrica (TGA)</b> .....	30
<b>3.2.2</b>	<b>Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</b> .....	30
<b>3.2.3</b>	<b>Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX)</b> .....	31
<b>3.2.4</b>	<b>Difração de raios X (DRX)</b> .....	31
<b>3.2.5</b>	<b>Determinação do potencial de carga zero (PCZ)</b> .....	32
<b>3.2.6</b>	<b>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</b> .....	32
3.3	TESTES DE FOTODEGRADAÇÃO DO ÁCIDO P-TOLUICO.....	33
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	35
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	35
<b>4.1.1</b>	<b>Análise termogravimétrica (TGA)</b> .....	35
<b>4.1.2</b>	<b>Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</b> .....	36
<b>4.1.3</b>	<b>Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX)</b> .....	37
<b>4.1.4</b>	<b>Difração de raios X (DRX)</b> .....	37
<b>4.1.5</b>	<b>Determinação do potencial de carga zero (PCZ)</b> .....	38
<b>4.1.6</b>	<b>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</b> .....	40
4.2	TESTES DE FOTODEGRADAÇÃO DO ÁCIDO P-TOLUICO.....	41
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES E SUGESTÕES</b> .....	44
5.1	CONCLUSÕES.....	44
5.2	SUGESTÕES.....	44

<b>REFERÊNCIAS</b> .....	45
<b>APÊNDICES</b> .....	49
<b>ANEXOS</b> .....	55

## 1 INTRODUÇÃO

Dentre as substâncias que são encontradas nos rejeitos produzidos durante o refino do petróleo e na produção de petroquímicos, destaca-se a presença dos compostos orgânicos aromáticos que são tóxicos para a peixes e outros organismos marinhos, a fauna e flora terrestre, e também para seres humanos. Estes rejeitos possuem uma alta carga orgânica, e seu tratamento por processos físico-químicos convencionais e por processos biológicos é dificultado devido à presença de compostos persistentes, como compostos orgânicos aromáticos, dentre eles benzeno e derivados (DA SILVA, 2017). Alguns destes compostos são mutagênicos, imunotóxicos, carcinógenos e genotóxicos para seres humanos e outros seres vivos, mesmo em baixíssimas concentrações. Devido a isso, o descarte impróprio de poluentes petroquímicos em meios terrestres e hídricos é uma questão de saúde pública (SINGH, BORTHAKUR, 2018).

A Companhia Petroquímica de Pernambuco (PETROQUÍMICA SUAPE), localizada no complexo industrial portuário de Suape – Pernambuco produz, desde 2013, ácido tereftálico purificado, conhecido como PTA, uma das matérias-primas necessárias para a produção do politereftalato de etileno (PET). Por conta da demanda crescente de PET para o abastecimento de outros setores, grandes quantidades de PTA precisam ser sintetizadas, gerando de 3 a 4 m<sup>3</sup> de efluente por tonelada de ácido tereftálico produzido (LIRA, 2013). Neste rejeito, o PTA, em conjunto com o ácido ftálico, o benzóico e o p-toluico, são as principais substâncias presentes (SILVA, 2017; MANDAVGANE, 2020).

Devido à toxicidade do ácido p-toluico e de outros compostos presentes no efluente petroquímico, o tratamento biológico aeróbio não possui boa efetividade na redução da DQO. Outras formas de lidar com estes resíduos têm sido investigadas, entre elas métodos físicos, como ultra-filtração, micro-filtração, nano-filtração, membranas de separação por adsorção e separação por gravidade e métodos químicos, eletroquímicos e precipitação. Esses métodos são efetivos, mas com alto custo de manutenção e operação, além de necessitar de mão de obra especializada, e no caso dos processos físicos, ainda é formado um grande volume de rejeito sólido. Os processos de oxidação avançada (POAs) são um conjunto de técnicas que utilizam algum método para a produção de radicais hidroxila, altamente reativos, e que atacam compostos orgânicos presentes em solução, degradando vários tipos de compostos que são menos biodegradáveis, convertendo-os em H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> e sais inorgânicos (MANDAVGANE, 2020; SINGH *et al.*, 2016).

Dentre esses métodos, um dos mais estudados é a fotocatalise heterogênea com TiO<sub>2</sub>. Uma desvantagem deste processo é o requerimento de luz ultravioleta para a formação de

radicais, o que diminui sua eficiência quando se utiliza luz solar. Para que o material seja capaz de absorver fótons da região da luz visível, uma das opções é a dopagem do mesmo com outros elementos, como a prata (HARIHARAN et al., 2020).

Nanopartículas de prata (AgNPs) são um tipo de material que possui propriedades ópticas, magnéticas e químicas diferenciadas devido a suas dimensões nanométricas, morfologia e ambiente químico específicos e têm sido aplicadas para diversos fins, como medicina, ciência forense, agricultura, tratamento de rejeitos, entre outros.

A síntese das nanopartículas pelos métodos convencionais utiliza bastante energia, como radiação ultravioleta ou aquecimento, compostos tóxicos para a redução do nitrato de prata, como o borohidreto de sódio e dimetilformamida, e pode formar rejeitos perigosos. Isso cria o incentivo para a pesquisa de métodos verdes de produção deste material, como o uso de extratos de plantas para a redução da prata. Isso é possível devido a vasta gama de compostos biológicos que possuem capacidade redutora e de capeamento do material formado, como compostos fenólicos, alcaloides, álcoois, carboidratos, entre outros. A síntese de nanopartículas de prata por redução com extratos de plantas forma materiais com morfologias e tamanhos distintos (ANANDAN et al., 2019; IRAVANI et al., 2014). A *Moringa oleífera* tem sido uma planta estudada para esse fim, com os trabalhos de Bindhu et al. (2020) e Balamurugan, Muruganandam e Natarajan (2022) produzindo nanopartículas de prata utilizando o extrato de *Moringa* e utilizando-as para testes anti-microbiológicos e de Fotocatálise, respectivamente.

Desta forma, o objetivo deste trabalho foi estudar a dopagem de TiO<sub>2</sub> P25 com AgNPs, sintetizada por meio da síntese verde utilizando extratos de plantas regionais, para a degradação do ácido p-toluico em solução aquosa, com o fotocatalisador sintetizado. Os objetivos específicos foram:

- Extrair compostos fenólicos, alcaloides, carboidratos e outras biomoléculas das folhas de *Moringa oleífera* pelo método de extração por decocção;
- Sintetizar fotocatalisadores de TiO<sub>2</sub> dopado com nanopartículas de prata utilizando concentrações 100, 50 e 25 mmol.L<sup>-1</sup> de nitrato de prata durante a síntese;
- Caracterizar os fotocatalisadores sintetizados pelas técnicas de análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia na região do infravermelho médio (FTIR), espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX), difração de raios-X (DRX), potencial de carga zero (PCZ) e microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Estudar a degradação fotocatalítica do ácido p-toluico;
- Selecionar o melhor fotocatalisador;

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 INDÚSTRIA PETROQUÍMICA

O petróleo é formado por uma mistura de diversos hidrocarbonetos saturados e aromáticos, e pode possuir em sua composição compostos de nitrogênio, oxigênio, enxofre e íons metálicos. Durante o processo de refino pode-se obter vários compostos como querosene, diesel, óleo lubrificante, asfalto, e principalmente, nafta. A nafta petroquímica geralmente é originada da destilação direta do petróleo e utilizada para a produção de olefinas leves e aromáticos. Além disso através de processos de refino do petróleo é obtida a fração da nafta petroquímica, dentre outras, e que é utilizada como matéria prima para diversos produtos. (SILVA, 2017).

A nafta é a matéria prima principal para a cadeia de indústrias petroquímicas, sendo utilizada para produção de compostos petroquímicos básicos, como o eteno, propeno, benzeno, butadieno, para-xileno, etil-benzeno e isopropeno, e intermediários, como o ácido tereftálico, monocloreto de vinila, estireno, diisocianato de tolueno, acetato de vinila, caprolactama, acetronitrila, ácido acrílico, óxido de eteno, e outros compostos (LIRA, 2013).

Os compostos petroquímicos intermediários obtidos do petróleo podem ser polimerizados, gerando resinas termoplásticas, dentre elas o policloreto de vinila (PVC), o polipropileno, fibras de poliéster, e o politereftalato de etileno (PET), que podem ser transformados em tubos, embalagens, fibras sintéticas, garrafas e diversos tipos de produtos (VIANA, 2016).

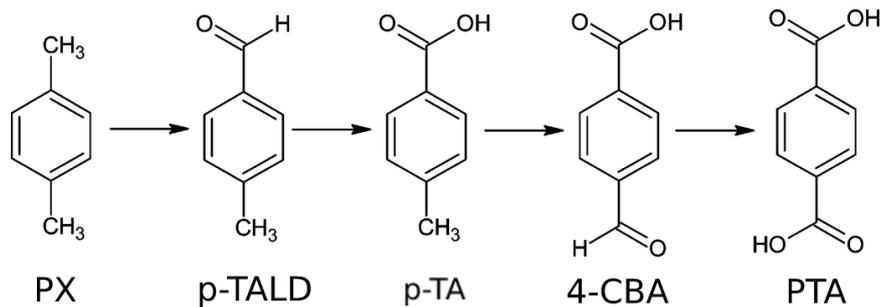
#### 2.1.1 Produção do ácido p-toluico

O PET é um polímero termoplástico produzido mundialmente devido às suas propriedades úteis, como a sua grande resistência química e física, plasticidade e transparência. Ele é utilizado para a fabricação de frascos para os mais diversos tipos de produtos, como cosméticos, produtos de higiene e limpeza, óleos comestíveis, refrigerantes, entre outros. Em sua produção são utilizados como reagentes o monoetilenoglicol e o ácido tereftálico (PTA) (COSTA *et al.* 2020).

A produção do PTA é realizada pela oxidação do p-xileno em ar com o uso de cobalto como catalisador. As substâncias formadas nesta reação são mostradas na Figura 1. Um dos

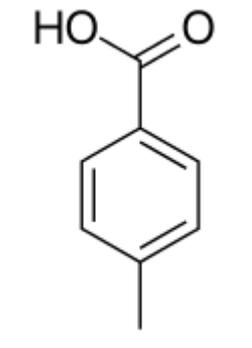
produtos intermediários desta oxidação é o ácido p-toluico, cuja estrutura química é mostrada na Figura 2.

Figura 1 – Representação da sequência de reações de oxidação do para-xileno (PX) em ácido tereftálico (PTA), com o ácido p-toluico (p-TA) como um dos produtos intermediários.



Fonte: Adaptado de Tomás, Bordado e Gomes (2013)

Figura 2 – Representação da estrutura química do ácido p-toluico.



Fonte: Pophali *et al.*(2007)

Após o término da reação, são acrescentados água e gás hidrogênio ao meio reacional para converter os outros produtos intermediários em p-TA, assim purificando o ácido tereftálico. A maior parte do ácido p-toluico é reciclada desta forma, porém uma parcela é perdida na água utilizada neste procedimento, tornando-se contaminante (POPHALI *et al.*, 2007; TOMÁS, BORDADO, GOMES, 2013).

O p-TA, assim como os outros compostos presentes no resíduo da produção do ácido tereftálico, é tóxico e se degrada lentamente quando tratado por métodos convencionais (WU,

2007). Devido a isso, estudam-se tratamentos alternativos, como a fotocatalise heterogênea, para a sua remoção e de outros rejeitos mencionados anteriormente.

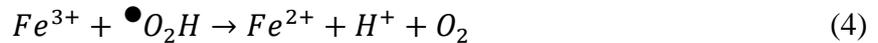
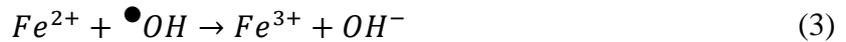
## 2.2 PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA

Os processos de oxidação avançada (POAs) são processos químicos nos quais alguns rejeitos orgânicos passam por uma oxidação que é realizada por radicais altamente oxidativos, possuem baixa seletividade e alta capacidade de degradação, podendo-se obter completa mineralização dos rejeitos tratados, levando à completa oxidação do composto orgânico em  $H_2O$ ,  $CO_2$  e sais inorgânicos (SINGH *et al.*, 2016). Dentre os processos de oxidação avançada existem os processos de fotólise, fotoperoxidação, Fenton, foto-Fenton, a fotocatalise heterogênea, entre outros processos.

A fotólise é um processo onde a luz ultravioleta é utilizada para gerar quebras nas moléculas do composto a ser degradado. Porém esse método possui diversas limitações, sendo as três principais: a dependência de que o composto que se deseja degradar absorva radiação UV com alta eficiência, auxiliando em sua própria quebra. Isso termina dificultando o tratamento onde o efluente a ser tratado possui diversas moléculas complexas e/ou em alta concentração; a capacidade deste método de degradação de formar moléculas mais complexas por reações fotoquímicas; e a dependência de que a molécula irradiada não saia do estado excitado por outro meio que não a reação de quebra da molécula (CAREY, 1992).

A foto-peroxidação é um método de degradação que ocorre com a irradiação de soluções contendo poluentes e peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) com radiação ultravioleta com comprimentos menores que 280 nm. Quando ocorre a interação da radiação com o peróxido, o mesmo passa por uma quebra, formando dois radicais hidroxila ( $\bullet OH$ ), que é altamente oxidante. Os principais problemas deste método são: a capacidade dos radicais hidroxila de reagirem com outras moléculas de peróxido, formando água, e assim diminuindo a capacidade de degradação dos compostos no sistema; o pequeno coeficiente de extinção molar, o que limita o número de moléculas de peróxido que se quebram; e a dependência do pH do sistema, com esta reação em específico ocorrendo de forma mais eficiente em pHs mais altos (ANDREOZZI *et al.* 1999).

O método Fenton se utiliza de uma combinação do cátion  $Fe^{2+}$  com peróxido de hidrogênio, assim utilizando-se da capacidade catalítica do íon para a decomposição do  $H_2O_2$ . Algumas das reações principais são mostradas nas Equações 1-5:



As reações mostram que para produção do radical hidroxila ocorre o consumo de um íon  $Fe^{2+}$ , desta forma tornando necessária a adição contínua deste cátion, caso o composto a ser degradado não possa causar a redução do mesmo. Outro problema é que, como a reação lida com íons e radicais em solução, a possibilidade de recuperar o ferro utilizado na reação não é viável, desta forma sendo necessário um controle para a adição do mesmo nas reações de degradação, já que vai permanecer em solução após o fim da reação. Além disso, esse tipo de reação só ocorre entre os pHs 3-5, pois esta é a faixa em que os íons de ferro conseguem se manter solubilizados. Devido a isso, este tipo de POA não é visto como um tipo viável de tratamento de águas residuais (CAREY, 1992).

O processo foto-Fenton possui todas as mesmas reações do processo Fenton para produção de radicais, mas com a adição de radiação, é possível realizar a fotólise do peróxido de hidrogênio para produzir mais radicais, e também se torna possível a fotólise do  $Fe^{3+}$ , desta forma regenerando o  $Fe^{2+}$ . Esta reação é mostrada na Fórmula 6:



Com a regeneração do cátion, deixa de ser necessária a adição contínua do mesmo para manutenção da reação de degradação. Apesar disso, este tipo de reação ainda sofre com os problemas de necessidade de controle de pH da reação e necessidade de lidar com o descarte do ferro após a finalização da degradação (ANDREOZZI *et al.* 1999; CAREY, 1992).

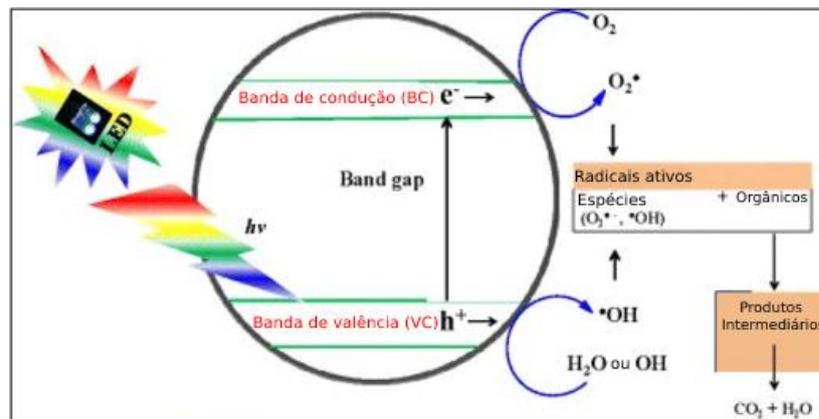
Um exemplo onde estes tipos de POAs são utilizados é apresentado no trabalho de Mandavgane (2020), no qual são estudados os processos de fotólise, peroxidação, foto-peroxidação e foto-Fenton na degradação de ácido p-toluico. Neste trabalho as reações foram realizadas em batelada, e as que utilizaram radiação usaram uma lâmpada de baixa pressão de mercúrio, cuja emissão principal é na faixa do UV-C. Dentre os métodos estudados, o foto-Fenton apresentou o melhor resultado, sendo obtida uma degradação de 96,61% após 90 min

de reação, com uma concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  de  $9,3 \mu\text{mol.L}^{-1}$ ,  $1,7 \text{mmol.L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{pH } 3,0 \pm 0,2$ .

## 2.4 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

A fotocatalise é um método que se utiliza de semicondutores sólidos ativados por luz para gerar radicais oxidantes e realizar a degradação de compostos orgânicos. O processo de geração de radicais se inicia quando um fóton com energia superior a energia de *bandgap*, excita um elétron da banda de valência para a banda de condução, criando uma vacância no lugar. O par elétron-vacância ( $e^-h^+$ ) é o que propicia a geração dos radicais, dando início a degradação dos compostos orgânicos. Isto pode ocorrer por meio de radicais hidroxila formados pelo ataque de moléculas de água à vacância, ou por meio de oxigênio radical formado pela reação do elétron foto-excitado com o oxigênio dissolvido, ou pela oxidação direta do composto orgânico pela vacância, entre outras possíveis reações (LIRA, 2013; SINGH, BORTHAKUR, 2018). O processo de geração de radicais é mostrado na Figura 3. Diversos tipos de semicondutores podem ser empregados como fotocatalisadores, dentre eles o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ), sulfeto de zinco ( $\text{ZnS}$ ), sulfeto de cádmio ( $\text{CdS}$ ), óxido de ferro (III) ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), e outros. O  $\text{TiO}_2$ , devido a sua alta capacidade de reação, toxicidade reduzida, estabilidade química e baixo custo é amplamente empregado em estudos de fotocatalise para degradação de compostos orgânicos persistentes (SINGH *et al.*, 2016).

Figura 3 – Mecanismo da degradação fotocatalítica.



Fonte: Adaptado de Singh *et al.*, 2016.

Lira (2013) estudou o uso de  $\text{TiO}_2$  puro para degradar PTA. Foi utilizado um efluente modelo com concentração de  $20 \text{mg.L}^{-1}$  de PTA e um reator do tipo batelada equipado com uma lâmpada OSRAM, que simula a luz solar. O ponto ótimo da reação neste sistema possui

os seguintes parâmetros: pH 5,5 e 1,0 g.L<sup>-1</sup> de catalisador. Neste ponto, após 90 min de reação, a conversão de TOC obtida foi igual a 93%, e a degradação de PTA igual a 98,8%. Os cálculos do modelo cinético mostraram que a degradação ocorre com cinética de pseudo-primeira ordem. Foi observado que o efluente tratado tem uma baixa capacidade de inibição do crescimento das raízes na germinação de sementes de alface (*Lactuca Sativa*) quando comparado com o controle de ácido bórico, sendo considerado um efluente pouco tóxico pela classificação do IBAMA.

Wu (2007) realizou o estudo da fotodegradação dos diferentes isômeros do ácido toluico utilizando TiO<sub>2</sub> P25 e radiação UVA (365 nm) por meio de uma lâmpada UV. A reação foi realizada num reator tipo batelada, e os testes de degradação foram realizados em soluções de pH entre 3 e 11. A degradação mais alta foi obtida com o ácido p-toluico, utilizando o TiO<sub>2</sub> P25 na concentração de 5 g.L<sup>-1</sup> e pH 3, obtendo uma degradação de 100% após 80 minutos.

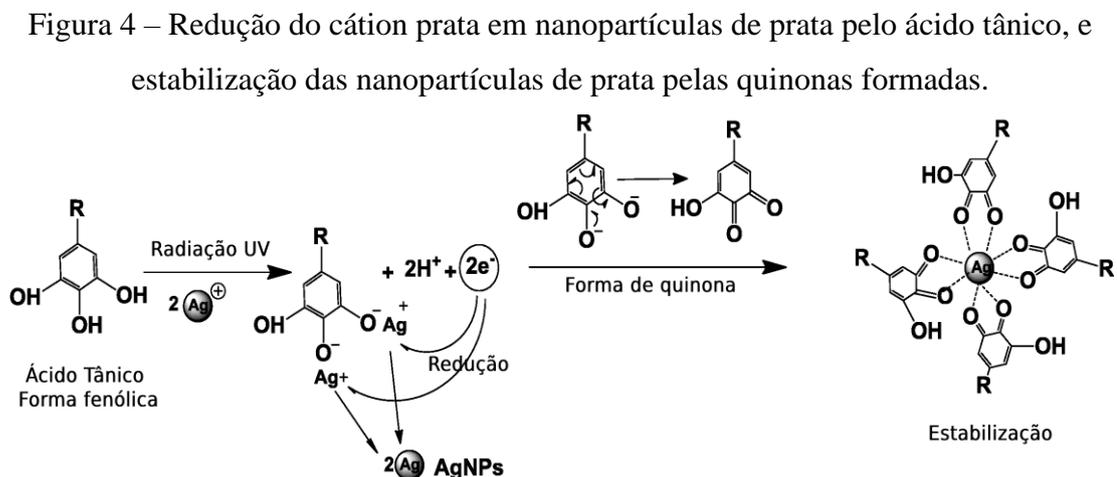
A geração de radicais hidroxila via fotocatalise com TiO<sub>2</sub> pode ser realizada via irradiação com luz solar, visto que a energia dos fótons da radiação UVA presente no espectro solar é suficientemente superior à energia de *bandgap*. Porém, apenas 7% da radiação solar possui energia o suficiente para promover a capacidade fotocatalítica deste material (SANZONE *et al.*, 2018). Assim, diversos estudos buscam aprimorar a absorção de radiação pelo TiO<sub>2</sub>. Diversas técnicas têm sido aplicadas com esta finalidade, dentre elas destaca-se a dopagem, que pode ser realizada com ametais, outros semimetais, ou metais (HE *et al.*, 2021). A dopagem com metais nobres, que tem sido bastante estudada nos últimos anos, promove a formação de pares elétron-vacância (e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>) por meio da ressonância plasmônica localizada em superfície, tendendo a reduzir a energia de *bandgap* do catalisador, viabilizando sua ativação com fótons de menor energia (KOMARIAH *et al.*, 2020). Além disso, podem ser gerados elétrons via irradiação das nanopartículas de metal. Por fim, a presença das nanopartículas pode diminuir a taxa de recombinação dos pares e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> por meio de captura eletrônica (YOSHIDA *et al.*, 2020).

Yoshida *et al.* (2020) prepararam um fotocatalisador com base em TiO<sub>2</sub> dopado com Au pelo método de fotodeposição de colóide. Os testes de degradação foram realizados num reator do tipo batelada utilizando uma lâmpada de xenônio de 300 W. O efluente modelo foi o ácido fórmico. A degradação foi medida pelo uso de um cromatógrafo a gás acoplado ao reator, que estava analisando a quantidade de CO<sub>2</sub> produzido. Foi possível observar que a produção de gás carbônico foi maior com o TiO<sub>2</sub> dopado com pequenas quantidades de Au, pois ele melhora a sua capacidade de absorver fótons do espectro visível, mas em excesso ele aumenta a quantidade de recombinações e diminui a quantidade de sítios ativos do TiO<sub>2</sub>.

A dopagem com estes materiais pode ser realizada utilizando diversos métodos, como o sol-gel, dissociação térmica, deposição química em fase de vapor, dissociação eletroquímica e síntese verde. Destes métodos, apenas o último não se utiliza de compostos tóxicos e altos gastos energéticos para a redução do metal. E a síntese verde consegue prevenir a aglomeração irreversível das nanopartículas (BHARDWAJ, SINGH, 2021).

#### 2.4 SÍNTESE VERDE DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA (AgNPs)

Nanopartículas de prata são materiais com uma vasta gama de usos na sociedade atual, podendo ser utilizadas na agronomia, medicina, tratamento de resíduos, placas solares, entre outros. Suas propriedades dependem de sua escala, formato e ambiente químico. Os métodos convencionais de síntese de AgNPs utilizam produtos químicos e podem produzir rejeitos que podem causar danos ao ambiente. Devido a isso, foi estudado o uso de extratos de plantas para a redução da prata, por meio de compostos biológicos como alcaloides, carboidratos, compostos fenólicos e terpenos. Esses compostos também podem capear as nanopartículas, assim alterando suas propriedades (ANANDAN *et al.*, 2019). A Figura 4 apresenta a formação das nanopartículas de prata utilizando compostos fenólicos.



Fonte: Adaptado de Ritthichai e Pimpan (2019)

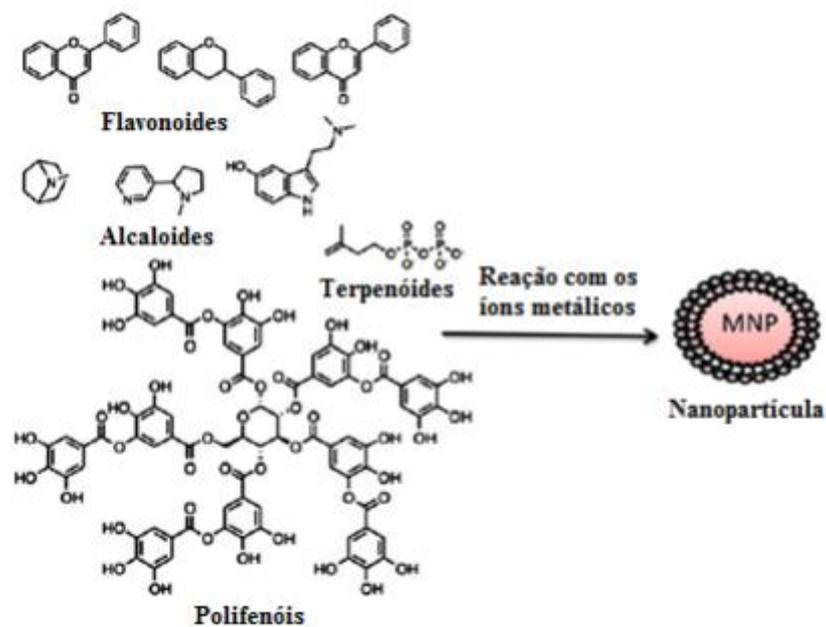
A impregnação de nanopartículas metálicas pelo método de síntese “verde” baseia-se na síntese por redução química ou decomposição hidrotérmica de sais do metal juntamente com extrato de diferentes plantas, polissacarídeos e microrganismos.

De acordo com Kharissova *et al.* (2013) a Moringa oleífera também é utilizada como um agente redutor de eficiência significativa neste tipo de processo.

Segundo Holade *et al.* (2015) no método de impregnação-redução, o suporte é imerso na solução aquosa contendo os precursores metálicos desejados, onde, em seguida, os íons de metal são reduzidos ao estado metálico pela adição de uma solução aquosa de agente redutor.

Kuppusamy *et al.* (2014) realizaram um estudo sobre os grupos metabólicos como ácidos fenólicos, flavonoides, alcaloides e terpenóides que compõem os extratos de plantas e que são os principais responsáveis pela síntese das nanopartículas metálicas. A Figura 5 mostra a composição química de plantas utilizados como agentes de estabilização.

Figura 5 - Composição química dos extratos de plantas.



Fonte: Adaptado de MITTAL *et al.*, (2013)

Anandan *et al.* (2019) prepararam nanopartículas de prata utilizando o extrato de folhas de *Dodonaea viscosa*, utilizando diversos tipos de solventes para a extração, dentre eles água, acetona, metanol, acetonitrila e éter de petróleo. As nanopartículas sintetizadas com o extrato feito com metanol possuíram a maior capacidade bactericida, gerando uma zona de inibição de 20 mm, enquanto as preparadas com extrato com acetona obtiveram a maior mortalidade de células cancerígenas, sendo de 52,30%.

Kumar *et al.* (2019) prepararam AgNPs utilizando um extrato de folhas de *Holoptelea integrigolia*. Foram realizados os estudos dos efeitos antioxidantes, antiinflamatórios, antidiabéticos e antibacterianos do nanomaterial sintetizado. Foi possível concluir que os

efeitos anti-inflamatórios e antibacterianos são baixos, a sua capacidade anti-diabética mostrou resultados muito bons. As nanopartículas possuem uma boa capacidade antioxidante.

Soto *et al.* (2019) realizaram a síntese de nanopartículas de prata com extratos de rejeitos de laranja e uva, e foram realizados testes de atividade antimicrobianas. Os extratos reduzem o  $\text{Ag}^+$ , formando as nanopartículas de prata. As AgNPs sintetizadas com o extrato de uva apresentaram o maior efeito microbicida dentre todos os AgNPs estudados contra a *E. coli* e *L. Monocytogenes*.

Rao *et al.* (2019) sintetizaram um catalisador de  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  por uso do extrato das folhas de *Acacia nilotica* como agente redutor. O extrato da folha foi preparado pelas seguintes etapas: As folhas foram lavadas, secas por 7 dias e trituradas em um pó. Pesou-se 10 g do mesmo, e a massa foi adicionada a 50 mL de água bidestilada. A mistura foi fervida por 1 h, e em seguida filtrada. Iniciou-se a síntese do fotocatalisador com a adição de  $20 \text{ mmol.L}^{-1}$  de butóxido de titânio (IV) em 50 mL de etanol absoluto, e após 20 min de agitação vigorosa, foram acrescentadas algumas gotas de  $\text{HNO}_3$  65%. Adicionou-se a solução o extrato e a solução de  $1 \text{ mmol.L}^{-1}$  de  $\text{AgNO}_3$ , sendo mantida em agitação por 1 h. Acrescentou-se água deionizada, e a solução foi agitada até a formação do gel. O gel foi mantido por 1 dia em temperatura ambiente, 1 dia a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  e foi calcinado em  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  por 3 h. As nanopartículas foram utilizadas em testes bactericidas em bactérias Gram-positivas e Gram-negativas e anticâncer, com ambos os estudos demonstrando a capacidade bactericida e citotóxica superior do material, quando comparado com o  $\text{TiO}_2$ .

Saeed *et al.* (2019) prepararam um fotocatalisador de  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  com o uso do extrato de folhas de *Azadirachta indica*. O fotocatalisador preparado foi utilizado na degradação de azul de metileno e Rodamina B num sistema de batelada sob luz UV. O extrato foi preparado por meio da fervura de 20 g de folhas em água destilada por 2 h. Para a produção do catalisador, foram adicionadas quantidades conhecidas de  $\text{AgNO}_3$  e  $\text{TiO}_2$  para formar catalisadores de 2, 4, 6 e 8% de carga de prata no  $\text{TiO}_2$  e foram gotejados 50 mL de solução de extrato, e o sistema foi mantido sob mistura contínua. O catalisador foi seco por 12 h em  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ . Com o catalisador de 6%  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$ , cerca de 97% de azul de metileno foi degradado em 120 min de iluminação na condição ótima, enquanto 90% de rodamina B foi degradada nas mesmas circunstâncias.

Ghasemi, Abdi e Sourinejad (2020) prepararam um fotocatalisador composto de  $\text{TiO}_2$  dopado com Ag e  $\text{AgCl}$  e o utilizaram na degradação de Eosina Y. Este catalisador foi preparado com o acréscimo de uma solução extraída de folhas de *Avicennia marina*. A reação de degradação foi realizada em batelada e com a irradiação de luz solar. Foi atingida uma

degradação de 99,74% do corante com uma concentração de catalisador de 0,05 g.100 mL<sup>-1</sup>, pH 4, 50 mg.L<sup>-1</sup> de corante e 60 minutos de irradiação.

Bhardwaj e Singh (2021) sintetizaram um nanocompósito de Ag/TiO<sub>2</sub> por meio do uso do extrato da folha de *Origanum majorana* sob sonicação. As nanopartículas sintetizadas foram utilizadas no estudo de redução de atividade bacteriana e de ação antioxidante. O extrato da folha foi preparado com a lavagem da folha para remoção de poeira, seguida da secagem da mesma. Foi feita a adição de 20 g de folhas secas em 100 mL de água deionizada, e o sistema foi mantido na temperatura de 80 °C por 10 min. A solução foi resfriada naturalmente a temperatura ambiente e filtrada. Para a síntese do material, adicionou-se 15 mL de uma solução de 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de isopropóxido de titânio em um béquer de vidro sob irradiação e sonicação por 10 min. Em seguida, adicionou-se por gotejamento 1 mmol.L<sup>-1</sup> de AgNO<sub>3</sub> com 25 mL de extrato, mantendo-se a sonicação por mais 10 minutos. A solução foi centrifugada e o precipitado foi lavado 3 vezes, seco na estufa a 80 °C por uma noite, e calcinado a 400 °C por 2 h. Os testes antimicrobiológicos pelo método de disco-difusão em ágar, e a análise da capacidade antioxidante do material com estudos de sequestro de radicais com DPPH, ATBS e peróxido de hidrogênio mostram que o efeito do mesmo depende da concentração, e tem uma atividade próxima a do padrão utilizado, e melhor que o TiO<sub>2</sub> puro.

Como citado, muitas plantas são utilizadas como agentes redutores no processo de síntese “verde” de nanopartículas metálicas.

## 2.5 MORINGA OLEIFERA

A moringa (*Moringa oleifera* Lam.) é uma planta nativa do norte da Índia, aclimatada a ambientes tropicais de baixa altitude, mas possui adaptações para se desenvolver em zonas semiáridas e áridas, como tolerância a estresses hídricos e alta resistência a sais. Devido a isso, a mesma se disseminou por todo o nordeste brasileiro a partir de sua introdução no país (KIILL, MARTINS e LIMA, 2012).

Essa planta pode ser utilizada na alimentação humana e animal, para a produção de óleo e como planta medicinal, o que se deve a vasta gama de compostos com efeitos antipiréticos, antiepilépticos, anti-inflamatórios, antitumorais, antibacterianos, antifúngicos, antioxidantes, entre outros (BINDHU *et al.*, 2020). As sementes podem ser utilizadas como biofloculante no tratamento de água em regiões com população de baixa renda, e tem sido estudado para a biofloculação de biomassa de microalgas (MARINHO *et al.*, 2022).

A *Moringa oleifera* é uma árvore de pequeno porte originária da Índia e amplamente cultivada nos trópicos de todo o mundo. Planta arbórea com longas vagens verdes, sementes

aladas, folhas grandes e flores brancas perfumadas, apresenta crescimento rápido e é capaz de sobreviver em solos pobres e em longos períodos de seca (KARADI et al., 2006).

Conhecida mundialmente por suas propriedades medicinais, as várias partes da *Moringa oleifera* contém vários fitoquímicos, carotenoides, vitaminas, minerais, aminoácidos, esteróis, glicosídeos, alcalóides, flavonóides e fenólicos (ANAND et al., 2015), onde, são estes constituintes, distribuídos em suas folhas, sementes, flores, frutos, cascas e raízes, os responsáveis pelas grandes potencialidades na área da medicina.

No entanto, os extratos aquosos desta planta também podem ser utilizados como agentes redutores naturais de nanopartículas metálicas.

Uma grande parte dos compostos presentes nas folhas desta planta são bioativos. Dentre eles temos vitaminas, como  $\beta$ -carotenos e ácido ascórbico, alcaloides, ácidos fenólicos, taninos, flavonoides, glicosinolatos, entre outros. Alguns dos polifenóis presentes na mesma são o ácido gálico, a rutina, a luteolina, a vanilina, a apigenina e o ácido clorogênico (PRABAKARAN et al., 2018).

Nilajana, Samurat e Piyali (2014) realizaram a redução da prata com uso de um extrato de folhas de moringa para a formação de nanopartículas de prata, e em seguida realizou-se o teste da capacidade antibacteriana do material formado. O extrato de folhas de *Moringa oleifera* foi preparado pela fervura de 5 g de folhas em 100 mL de água destilada por 5 minutos, seguida de filtração simples. As nanopartículas foram preparadas por gotejamento de 190 mL de uma solução de nitrato de prata  $1 \text{ mmol.L}^{-1}$  em 10 mL de extrato, seguido de agitação por 4 horas. O teste de capacidade antibacteriana foi realizado com o método de disco-difusão em ágar com as bactérias *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus*, *Klebsiella pneumoniae* e *Escherichia coli*, onde as nanopartículas obtiveram um resultado próximo ao antibiótico padrão.

Bindhu et al. (2020) sintetizaram e caracterizaram nanopartículas de prata produzidas com o uso de um extrato da flor de moringa, e as propriedades antibacterianas e sensoriais das nanopartículas formadas foram analisadas. O extrato foi preparado pela fervura de 20 g de flores em água destilada. As nanopartículas foram preparadas pela adição de volumes entre 2 e 8 mL de extrato em uma solução de  $1 \text{ mmol.L}^{-1}$  de nitrato de prata. Os testes das AgNPs como bactericida foram realizados pelo método de disco-difusão em ágar com as bactérias *Klebsiella pneumoniae* e *Staphylococcus aureus*, e as nanopartículas preparadas com 8 mL de extrato atingiram uma atividade antibacteriana equivalentes ao antibiótico padrão. Também foi estudada a capacidade de detecção de cobre em solução com as nanopartículas obtidas. As nanopartículas de prata preparadas com a solução de 8 mL foram mais sensíveis a presença de cobre.

Balamurugan, Muruganandam e Natarajan (2022) realizaram a síntese de nanopartículas de prata utilizando um extrato de *Cadiospermum halicacabum* e *Moringa oleífera*, e estudaram a capacidade fotocatalítica do mesmo na degradação do azul de metileno. O extrato foi preparado pelo aquecimento de 5 g de cada uma das folhas trituradas em 100 mL de água deionizada a 60 °C por 30 min. As nanopartículas foram preparadas com a adição do extrato numa solução de nitrato de prata. Com as nanopartículas sintetizadas, foi possível degradar 92,7% do azul de metileno após 48 horas de irradiação com luz solar.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais e métodos descritos neste capítulo foram utilizados na síntese dos catalisadores compostos de nanopartículas de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) dopado com diferentes massas de nanopartículas de prata, e na caracterização dos mesmos. As etapas principais realizadas durante o desenvolvimento do trabalho foram: a síntese e caracterização dos fotocatalisadores e o estudo da degradação do ácido p-toluico.

#### 3.1 SÍNTESE DOS FOTOCATALISADORES

A primeira etapa do procedimento é a preparação do extrato de folhas de moringa, que segue um procedimento adaptado de Nilanjana, Samrat e Piyali (2014). Folhas frescas de uma árvore da espécie *Moringa oleifera* Lam. foram obtidas no Departamento de Engenharia Química (DEQ) da UFPE em dezembro de 2021. A árvore da qual as folhas foram coletadas e essas folhas são mostradas nas Figuras 6 e 7.

Figura 6 – Árvore de moringa (*Moringa oleifera* Lam.) encontrada no Departamento de Engenharia Química da UFPE.



Fonte: O autor, 2022

Figura 7 – Folhas de *Moringa oleifera* Lam,

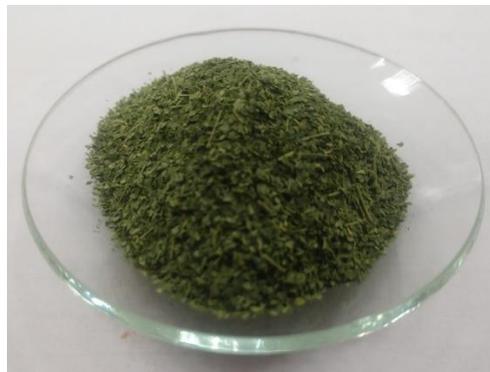


Fonte: O autor, 2022.

Foi realizada a identificação botânica da planta para confirmar sua espécie no Instituto Agrônomo de Pernambuco (IPA). O documento se encontra no Anexo A

As folhas foram lavadas com água deionizada para retirar poeira e outras impurezas presentes na superfície das mesmas e deixadas para secar em temperatura ambiente. Em seguida as folhas secas foram trituradas com o auxílio de um micro moinho tipo Willye, disponível no Laboratório de Refino e Tecnologias Limpas (LATECLIM). O material triturado está apresentado na Figura 8.

Figura 8 – Folhas de *Moringa oleifera* Lam. trituradas com o micro moinho.



Fonte: O Autor, 2022.

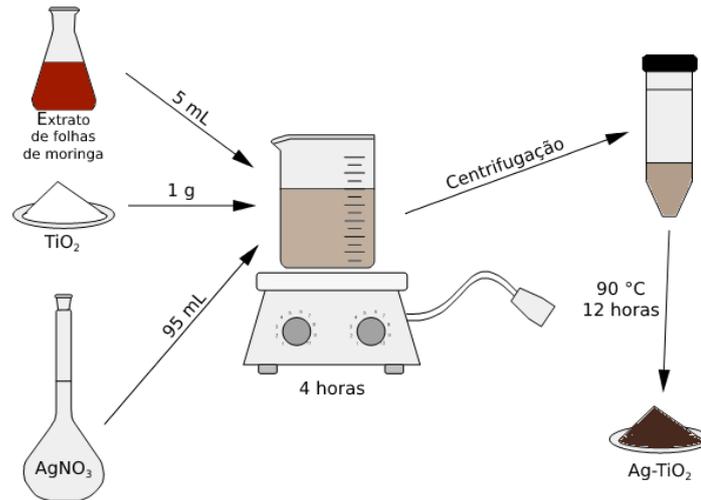
Posteriormente em uma balança analítica Shimadzu modelo ATX foram pesadas 5g do material triturado, sendo transferidas para um béquer de 250 mL de capacidade, com adição

de 100 mL de água deionizada e uma barra magnética. O béquer foi colocado em uma placa aquecedora, tendo a solução sido mantida sob agitação constante e aquecimento até a fervura, permanecendo assim por 5 minutos. O extrato obtido foi então filtrado a vácuo para retirar os sólidos insolúveis, obtendo-se assim uma solução marrom-avermelhada. Esta solução foi armazenada sob refrigeração para diminuir a degradação dos compostos biológicos por microrganismos.

A dopagem de Ag no suporte TiO<sub>2</sub> P25 (86% anatase, 14% rutilo) foi realizada pelo procedimento descrito por Ghasemi, Abdi e Sourinejad (2020), com adaptação, por impregnação úmida por meio da redução verde do AgNO<sub>3</sub>. Inicialmente 4,2896 g de AgNO<sub>3</sub> da marca Cennabrás com 99% de pureza, foram pesados em balança analítica Shimadzu modelo ATX, e, em seguida a massa foi dissolvida em água deionizada tendo a mistura sido transferida para um balão volumétrico de 250 mL de capacidade, que foi aferido com água deionizada e agitado em seguida, para a obtenção da solução de AgNO<sub>3</sub>. Em seguida foram feitas duas diluições, com 50 mL e 25 mL desta solução em balões volumétricos de 100 mL, que foram aferidos com água deionizada e agitados para obter as soluções de 50 e 25 mmol. L<sup>-1</sup>. Todas as soluções preparadas foram colocadas em recipientes cobertos com papel alumínio e guardadas em ausência de luz para evitar a degradação de AgNO<sub>3</sub> por fotólise. Os cálculos da massa de AgNO<sub>3</sub> e dos volumes de solução diluídos se encontram no Apêndice A.

Para a realização da dopagem, 1,0 g de TiO<sub>2</sub> P25 foi pesado e disperso em 95 mL da solução de 100 mmol.L<sup>-1</sup> de AgNO<sub>3</sub>, e a suspensão formada foi mantida sob agitação. Fez-se a adição de 5 mL da solução de extrato de moringa, preparada anteriormente, na suspensão por gotejamento, e manteve-se a agitação da mesma por 4 h após a adição do extrato, observando mudança de cor na mesma, durante esse tempo. A Figura 9 mostra a dopagem do fotocatalisador.

Figura 9 – Esquema da reação de dopagem do TiO<sub>2</sub> P25 com nanopartículas de prata.



Fonte: O Autor, 2022.

A suspensão obtida foi centrifugada por 30 min a 6000 rpm, e após a retirada do sobrenadante. Fez-se a secagem do fotocatalisador numa estufa a 90 °C por 12 h, com a obtenção do fotocatalisador identificado como Ag/TiO<sub>2</sub> C1, conforme apresentado na Figura 10. O mesmo procedimento foi realizado mais duas vezes, utilizando as soluções de AgNO<sub>3</sub> nas concentrações de 50 e 25 mmol.L<sup>-1</sup>, separadamente, sintetizando assim os fotocatalisadores designados como Ag/TiO<sub>2</sub> C2 e Ag/TiO<sub>2</sub> C3, respectivamente.

Figura 10 – Fotocatalisador Ag/TiO<sub>2</sub> C1.



Fonte: O Autor, 2022.

### 3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Os catalisadores preparados foram caracterizados por análise termogravimétrica (TGA) para análise do comportamento térmico após secagem na estufa, espectroscopia na

região do infravermelho médio (FTIR) para identificação de bandas de grupos orgânicos na superfície, espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX) para análise da proporção de TiO<sub>2</sub> e Ag presente em cada um dos catalisadores, difração de raios-X (DRX) para determinação das fases cristalinas dos materiais, potencial de carga zero (PCZ), para obtenção dos dados sobre a carga na superfície do material de acordo com o pH da solução, e microscopia eletrônica de varredura (MEV) para determinação de morfologia dos fotocatalisadores sintetizados.

### **3.2.1 Análise termogravimétrica (TGA)**

A estabilidade térmica, a composição dos catalisadores e a formação de outros compostos durante o aquecimento podem ser identificadas na curva termogravimétrica TGA, e sua derivada, DTG, com informações sobre faixas de perda de massa dos materiais em função da temperatura, permitindo identificar as etapas de decomposição térmica de materiais como nanopartículas, entre outros (SAADATKHAH *et al.*, 2019).

As análises foram realizadas no Laboratório de Refino e de Tecnologias Limpas (LabRefino-LATECLIM), localizado no Instituto de Pesquisa em Petróleo e Energia (LITPEG) da UFPE, utilizando um analisador termogravimétrico da marca NETZCH modelo Jupiter STA 449 F3, com aquecimento de 25 a 900 °C a uma taxa de 10 °C.min<sup>-1</sup> e vazão de ar sintético de 50 mL.min<sup>-1</sup>.

### **3.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)**

O método de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é muito utilizado na química orgânica, no estudo de compostos e minerais por fornecer informações estruturais dos materiais analisados. O mesmo no uso de radiação na região do infravermelho para gerar vibrações de grupos funcionais específicos que estejam presentes na amostra, o que é visualizado no espectro como bandas características. O equipamento pode ser utilizado em amostras no estado sólido, podendo ser cristalina ou amorfa, líquido ou gasoso (BERTHOMIEU, HIENERWADEL, 2009).

As análises por FTIR dos catalisadores sintetizados foram realizadas no Laboratório de Combustíveis (LAC/LITPEG/UFPE), no equipamento da marca Perkin Elmer, modelo Spectrum 400, e com espectros de absorção na região entre 4000 e 500 cm<sup>-1</sup>.

### 3.2.3 Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX)

O método de espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX) permite a determinação de elementos químicos e óxidos presentes na amostra de forma qualitativa e semiquantitativa, com o propósito de analisar o percentual de metais presentes nas amostras de catalisadores. O equipamento detecta raios X emitidos pelo material com um detector, e em seguida gera um espectro de intensidade em razão da energia dos fótons recebidos. A partir da intensidade de energia registrada no espectro, é possível determinar os elementos presentes na substância estudada de forma qualitativa e semiquantitativa (SHINDO, OIKAWA, 2002).

O equipamento utilizado, para as análises se encontra no LabRefino – LATECLIM, marca Rigaku, modelo NEX DE VS 60 kV, tendo as análises sido realizadas com corrente de 300 mA, tempo de medição de 100 s e sob atmosfera de hélio.

### 3.2.4 Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X é um método que permite a identificação das fases cristalinas e outras propriedades estruturais de amostras.

A análise funciona com base na relação entre o ângulo de difração e o comprimento de onda dos raios x e a distância entre as lamelas na amostra. O feixe atinge o detector dependendo do ângulo do feixe emitido, do comprimento de onda do mesmo, e do espaço interatômico dos planos da amostra. A estrutura lamelar das amostras é identificada a partir dos picos basais nos difratogramas, e os espaçamentos basais são determinados com o uso da Lei de Bragg, mostrada na Fórmula 7 (KHAN *et al.*, 2020).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (7)$$

em que:

n corresponde a ordem de reflexão do pico,

$\lambda$  ao comprimento de onda dos raios-X (Cu- $k\alpha$ ) que irradiaram a amostra,

d ao espaçamento basal para o pico hkl

$\theta$  ao ângulo de difração.

Os catalisadores foram analisados no difratômetro de raios X Rigaku modelo Smartlab SE, do LabRefino – LATECLIM, operando a 40 KV, 30m. faixa  $2\theta$  de 3 a 80 °, velocidade de varredura de  $1^\circ \text{ min}^{-1}$  e passo de  $0,02^\circ$ .

### 3.2.5 Determinação do potencial de carga zero (PCZ)

Uma propriedade muito importante para catalisadores que se utilizam de adsorção de compostos para a degradação é o potencial de carga zero (PCZ). Ela corresponde ao pH em que os sítios aniônicos e catiônicos do catalisador se encontram na mesma proporção. Quando o catalisador se encontra numa solução com pH menor que seu  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ , a sua superfície se torna carregada positivamente, e se torna carregada negativamente quando em um pH maior que seu  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ . Dependendo da carga do composto a ser degradado na solução no determinado pH, sua adsorção pode ser favorecida ou inibida dependendo da carga na superfície do fotocatalisador.

O ensaio foi realizado com a dispersão de 20 mg de material em 20 mL de uma solução aquosa de NaCl  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Assim, foram preparadas 11 soluções com pHs variando entre 1 a 11. Os ajustes dos pHs das soluções foram realizados utilizando soluções de HCl nas concentrações de  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  e  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , e de NaOH nas mesmas concentrações. Os cálculos das massas de NaCl e NaOH, e o volume de HCl são mostrados no Apêndice C. Foi feita a adição dessas soluções de ácido e base em soluções de 20 mL de NaCl por gotejamento, até que o pH desejado fosse atingido, e em seguida as massas de fotocatalisador foram adicionados. As soluções foram agitadas por 24 h, e então a medição do pH final das soluções foi registrada. Calculou-se a diferença entre os pHs iniciais e finais ( $\Delta\text{pH}$ ) de cada solução, e foi criado um gráfico relacionando os pHs iniciais com a diferença calculada. O pH do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) da amostra corresponde a intersecção da curva onde  $\Delta\text{pH} = 0$  (KIWAAN *et al.*, 2020; MASCARENHAS, 2017).

### 3.2.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é um método de produção de imagens de amostras microscópicas por meio de um feixe de elétrons com baixa energia cinética. Este tipo de análise é utilizado quando a microscopia com luz visível não é suficiente, já que microscópios eletrônicos possuem um comprimento de onda menor, permitindo a captura de imagens em menor escala e com maior resolução, atingindo uma ampliação de 300000x.

Este procedimento é baseado na recepção de sinais de interações entre os elétrons emitidos no feixe do equipamento e os elétrons dos átomos na superfície da amostra (MOHAMMED, ABDULLAH, 2018).

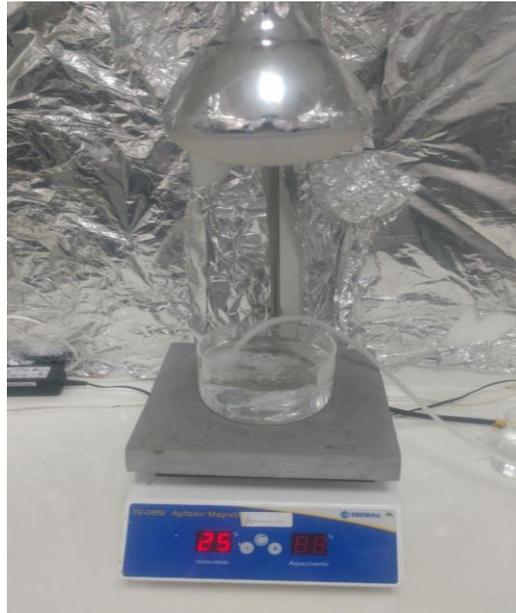
A análise foi realizada no laboratório da Central Multiusuário de Espectroscopia do Nordeste (CEMENE) que se encontra no Departamento de Química Fundamental (DQF-UFPE). O microscópio utilizado é da marca TESCAN, modelo MIRA3, tensão de 10 keV, 10 mm de distância de trabalho e detector SE.

### 3.3 TESTES DE FOTODEGRADAÇÃO DO ÁCIDO P-TOLUICO

A primeira etapa do experimento foi a preparação da solução de poluente modelo, baseado no trabalho de Wu (2007), com adaptação, tendo sido preparada uma solução de 20 mg. L<sup>-1</sup> de ácido p-toluico. A massa de 0,0400 g de ácido foi pesada em um béquer de 100 mL de capacidade e dissolvida com água deionizada, e a solução foi aquecida e agitada até a completa dissolução do ácido p-toluico. A solução foi transferida para um balão volumétrico de 2000 mL, que foi agitado, completado o volume com água deionizada e feita a aferição. A solução preparada foi armazenada sob refrigeração em uma geladeira.

As reações de fotocatalise foram realizadas com base no trabalho de Lira (2013). Os testes de degradação foram realizados em um reator batelada com um volume de 200 mL com um agitador magnético. Para manter constante a concentração de oxigênio no reator, foi realizado borbulhamento de ar com um borbulhador. A fonte luminosa utilizada foi uma lâmpada OSRAM E27 300W, que emite radiação similar à solar. Para evitar a interferência de outras fontes luminosas no experimento, a reação foi realizada em uma caixa fotocatalítica mostrada na Figura 11.

Figura 11 – Caixa fotocatalítica utilizada na fotocatalise do ácido p-toluico.



Fonte: O Autor, 2022.

Os experimentos ocorreram em 2 etapas: o teste de adsorção no escuro e o de fotodegradação ou fotocatalise. Na primeira etapa, massas de 0,100 e 0,020 g de um dos catalisadores Ag/TiO<sub>2</sub> preparados foram adicionadas à 200 mL de solução de ácido p-toluico para formar suspensões com concentrações de 0,5 g.L<sup>-1</sup> e 0,1 g.L<sup>-1</sup> de fotocatalisador, respectivamente. Os cálculos das massas de catalisador são mostrados no Apêndice C. O borbulhador e o agitador magnético foram acionados, e a velocidade de agitação mantida em 200 rpm. Após 30 min foi retirada uma alíquota de 5 mL da solução, e a mesma foi filtrada em um filtro de membrana de mistura de ésteres de 0,45 µm com o uso de um sistema de filtração a vácuo.

Em seguida, a lâmpada foi ligada, iniciando-se a etapa de Fotocatalise. A lâmpada utilizada no trabalho foi da marca OSRAM, modelo Sunlight. A altura da lâmpada sobre o reator foi de 10 cm. Alíquotas foram recolhidas nos intervalos de 30 min, 60 min, 90 min e 120 min. O volume total retirado para as análises respeitou o limite de 10%, para evitar erros significativos relativos à cinética das reações. Todas as alíquotas foram filtradas a vácuo e analisadas no espectrofotômetro UV, na região de comprimentos de onda entre 290 nm e 190 nm. A concentração de ácido p-toluico foi avaliada no comprimento de onda de 235 nm.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os tópicos a seguir apresentam os resultados das análises dos fotocatalisadores dopados, da utilização dos mesmos nos experimentos de fotodegradação do ácido p-toluico e as discussões sobre os resultados obtidos.

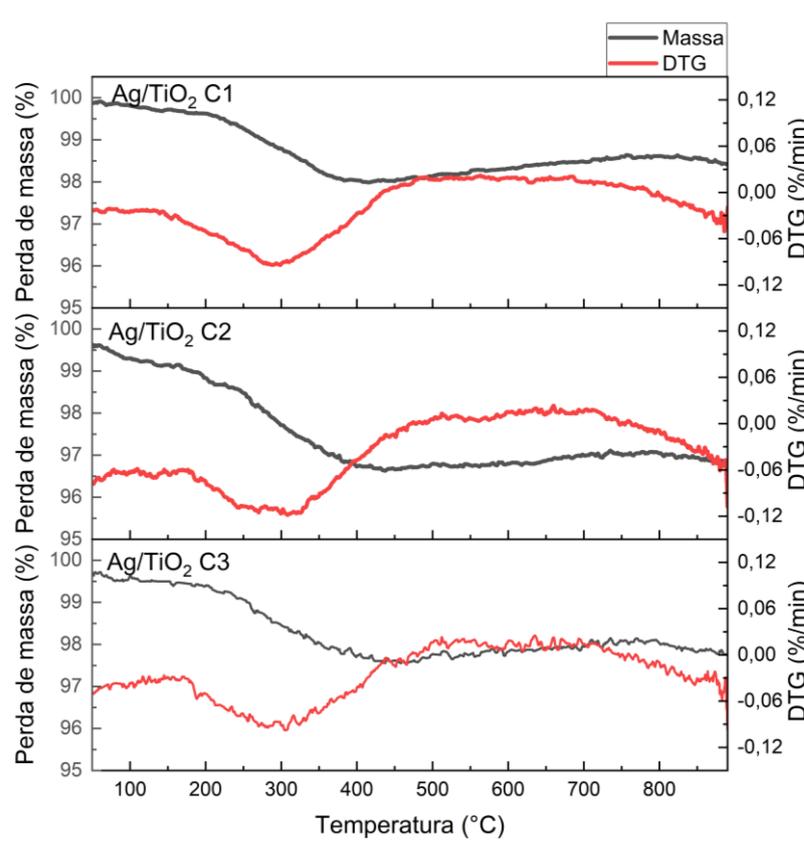
### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Realizou-se a caracterização dos catalisadores pelas técnicas de TGA, FTIR, EDX, DRX, PCZ e MEV, como descrito no item 3.2.

#### 4.1.1 Análise termogravimétrica (TGA)

Na Figura 12 são apresentadas as curvas de análise termogravimétrica e análise térmica diferencial dos catalisadores sintetizados.

Figura 12 – Gráficos das análises termogravimétricas dos catalisadores Ag/TiO<sub>2</sub> C1, Ag/TiO<sub>2</sub> C2 e Ag/TiO<sub>2</sub> C3, em presença de ar sintético.



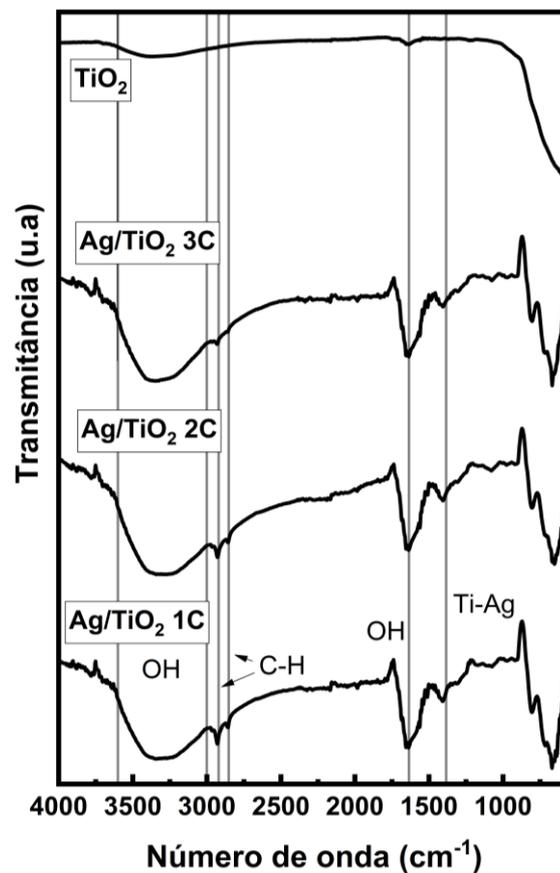
Fonte: O Autor, 2022.

Para todos os fotocatalisadores, as curvas termogravimétricas apresentam apenas um estágio principal de perda de massa. Ele corresponde a perda contínua de massa por remoção de água adsorvida e uma pequena decomposição dos compostos orgânicos presentes na superfície dos fotocatalisadores, como observado por Liu *et al.* (2016) verificando assim a estabilidade térmica desses fotocatalisadores.

#### 4.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros das amostras dos fotocatalisadores Ag/TiO<sub>2</sub> C1, Ag/TiO<sub>2</sub> C2, Ag/TiO<sub>2</sub> C3 e TiO<sub>2</sub> P25 no FTIR estão apresentados na Figura 13.

Figura 13 – Espectros FTIR dos fotocatalisadores Ag/TiO<sub>2</sub> sintetizados e TiO<sub>2</sub> P25.



Fonte: O Autor, 2022.

Observa-se a partir da Figura 11, a presença da banda na região de 3500-3300 cm<sup>-1</sup> em todos os fotocatalisadores e que corresponde as agitações de estiramento do grupo OH, o que indica a presença de água e compostos orgânicos nas amostras preparadas, como descrito por

Atarod, Nasrollahzadeh e Sajadi (2016) e Rao *et al.* (2019). Outra banda que confirma esta informação está presente em  $1635\text{ cm}^{-1}$ , correspondente a torção do grupo OH no  $\text{TiO}_2$ .

Os picos em  $2920$  e  $2852\text{ cm}^{-1}$  presentes nos fotocatalisadores dopados correspondem à vibração C-H dos grupos  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  e CH de alcanos e aldeídos, o que se deve a presença de moléculas orgânicas advindas do extrato das folhas de moringa que fazem o capeamento das nanopartículas de prata, como observado por Rao *et al.* (2019). O pico em  $1384\text{ cm}^{-1}$  corresponde a vibração da ligação Ti-ligante, que corresponde a prata. Não houve grandes diferenças entre os espectros dos fotocatalisadores dopados.

#### 4.1.3 Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX)

Os dados obtidos pelo método de espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDX) para titânio e prata nos catalisadores estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Análise química dos fotocatalisadores por EDX (% massa).

<b>Fotocatalisador</b>	<b>Ti %</b>	<b>Ag %</b>	<b>Cl %</b>	<b>Al %</b>	<b>Ca %</b>	<b>Si %</b>	<b>Ni %</b>
Ag/TiO <sub>2</sub> C1	94,80	4,74	0,23	0,18	0,03	0,03	0,01
Ag/TiO <sub>2</sub> C2	95,20	4,30	0,22	0,16	0,03	0,03	0,01
Ag/TiO <sub>2</sub> C3	95,70	3,83	0,22	0,17	0,03	0,02	0,01

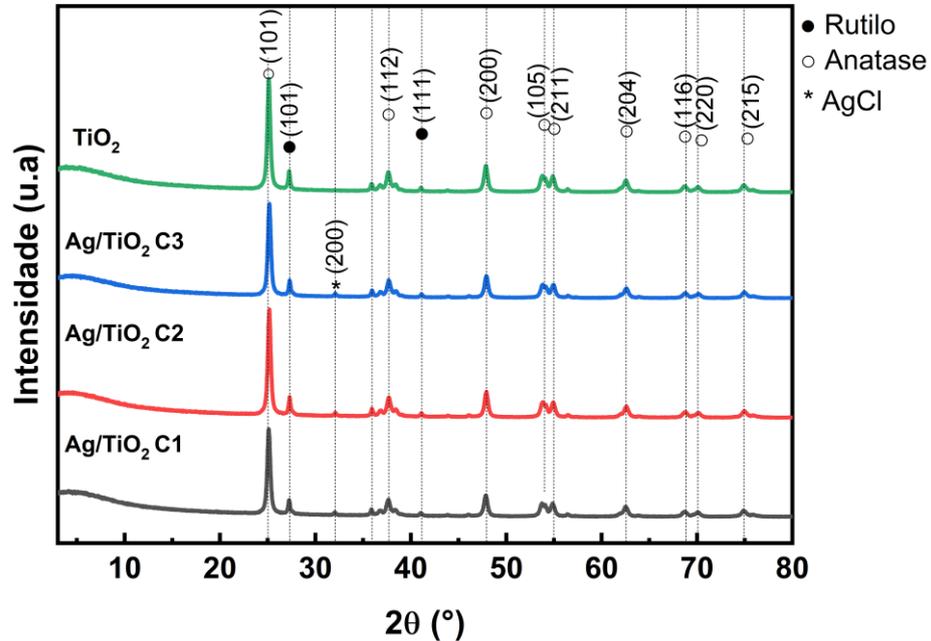
Fonte: O Autor, 2022.

É possível observar, com os resultados mostrados na Tabela 1, a presença de prata no material. A quantidade de prata precipitada das soluções de nitrato de prata com o método utilizado neste trabalho é baixa, o que pode ser devido ao consumo total dos compostos orgânicos, já que a massa de prata precipitada em cada catalisador foi bem próxima. As impurezas principais são cloro e alumínio, com pequenas frações de cálcio e sílica.

#### 4.1.4 Difração de raios X (DRX)

A Figura 14 corresponde aos difratogramas de raios-X dos fotocatalisadores referidos como Ag/TiO<sub>2</sub> C1, Ag/TiO<sub>2</sub> C2, Ag/TiO<sub>2</sub> C3 e TiO<sub>2</sub> P25.

Figura 14 – Difratomogramas dos fotocatalisadores Ag/TiO<sub>2</sub> C1, Ag/TiO<sub>2</sub> C2, Ag/TiO<sub>2</sub> C3 e TiO<sub>2</sub> P25.



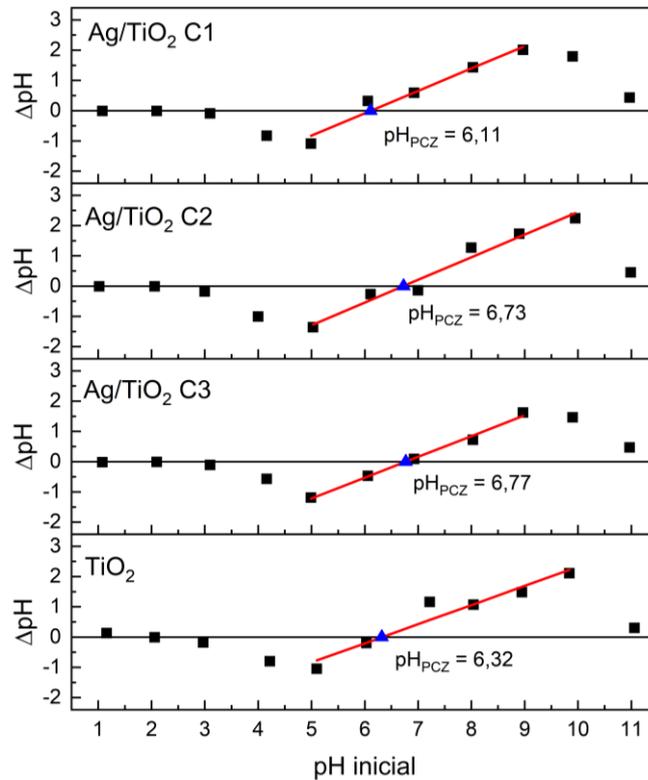
Fonte: O Autor, 2022.

Todas as amostras apresentam os picos característicos do dióxido de titânio P25, com os ângulos de 25,35°, 38,08°, 48,08°, 54,19°, 54,95°, 62,63°, 68,21°, 70,39° e 74,94° correspondem aos planos cristalinos (1 0 1), (0 0 4), (2 0 0), (1 0 5), (2 1 1), (2 0 4), (1 1 6), (2 2 0), (2 1 5), respectivamente, o que foi descrito anteriormente por Rao *et al.* (2019). Não foi observado nenhum pico característico das nanopartículas de prata, o que provavelmente se deve ao teor baixo das mesmas no material, ou as nanopartículas são muito pequenas e não são difratadas nos raios-X. Porém, de acordo com Ghasemi, Abdi e Sourinejad (2020), o pequeno pico em 32,26° corresponde ao plano cristalino (2 0 0) do AgCl, que pode ter sido formado, pois a presença de cloro no material foi confirmada pelo EDX.

#### 4.1.5 Determinação do potencial de carga zero (PCZ)

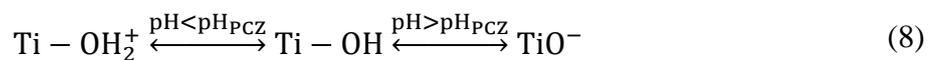
Os gráficos do pH inicial versus o pH final obtidos a partir dos experimentos para determinação do ponto de carga zero do TiO<sub>2</sub> P25 e das amostras dos fotocatalisadores impregnados com nanopartículas de Ag estão apresentados, respectivamente, na Figuras 15.

Figura 15 – Gráficos das variações do pH em relação ao pH inicial para determinação do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ .



Fonte: O Autor, 2022.

Os pHs dos pontos de carga zero dos fotocatalisadores preparados tem uma variação máxima de 7,1% em relação ao TiO<sub>2</sub> P25 sendo esta referente ao fotocatalisador Ag/TiO<sub>2</sub> C3. A variação do pH de ponto de carga zero de óxidos metálicos ocorre devido as mudanças físicas, como no tamanho e na fase cristalina das partículas, e químicas que ocorrem na superfície, como a presença de moléculas com função de capeamento das nanopartículas, como observado por Saqib, Adnan e Shah (2021). De acordo com Baran, Adamek e Makowski (2008), o  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  do fotocatalisador não dopado é igual a  $6,26 \pm 0,05$ , e a principal forma que o dióxido de titânio se polariza de acordo com as variações de pH são apresentadas nas Fórmula 8.



Como é possível observar, mesmo em concentrações de prata entre 3-5%, a variação do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  foi razoavelmente pequena, assim como verificado também no trabalho de Di (2016), no qual o maior valor obtido foi igual a 7,05 com um fotocatalisador de TiO<sub>2</sub> dopado com 2%

em massa de prata. Isso pode ser justificado pela pequena massa de prata nos fotocatalisadores preparados, o que causa uma mudança pequena na superfície do material.

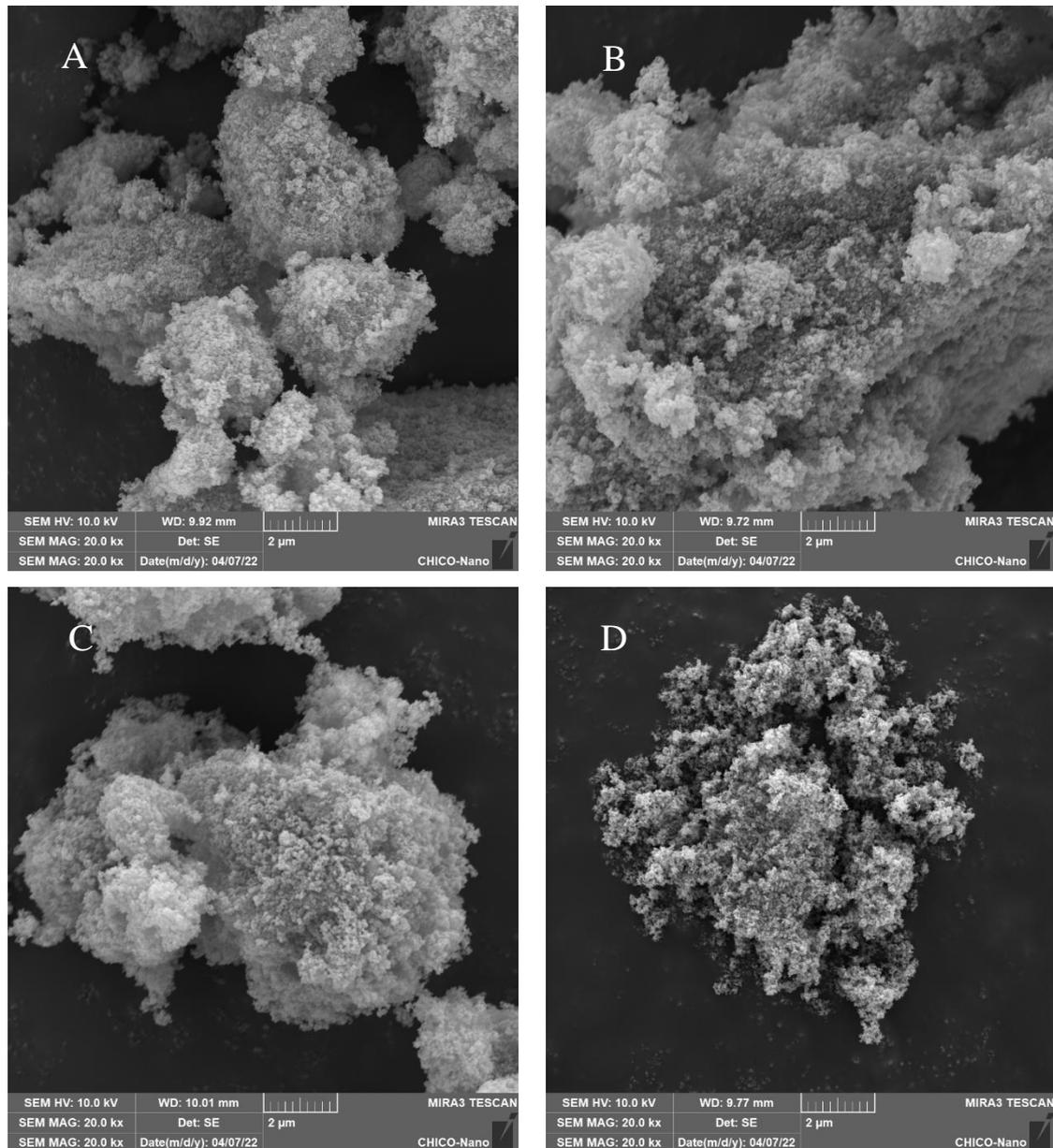
Como o pH natural da solução de ácido p-toluico a ser degradada é igual a 4,36, e o pKa é igual a 4,37 (OTSUKA *et al.*, 2022), os fotocatalisadores sintetizados se encontram polarizados positivamente, enquanto as moléculas desprotonadas do ácido se encontram polarizadas negativamente. Desta forma, os fotocatalisadores se encontram na situação ótima para realizar a adsorção do ácido, assim facilitando a sua degradação.

#### **4.1.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

A Figura 16 apresenta as micrografias dos fotocatalisadores Ag/TiO<sub>2</sub> C1, Ag/TiO<sub>2</sub> C2, Ag/TiO<sub>2</sub> C3 e do TiO<sub>2</sub> P25, obtidas com o microscópio eletrônico de varredura.

É possível observar que os fotocatalisadores com nanopartículas de prata formaram aglomerados maiores, o que pode ser justificado pela presença de umidade nos mesmos. Apesar disso, a morfologia dos materiais preparados não aparenta ser diferente que a do TiO<sub>2</sub> P25. Não é possível identificar se as nanopartículas de prata se formaram em tamanhos muito pequenos e em uma baixa quantidade para que sua observação na resolução utilizada na análise. No trabalho de Ghasemi, Abdi e Sourinejad (2020), o qual foi um dos utilizados na criação do método de dopagem utilizado neste trabalho, as nanopartículas formadas recobriram o TiO<sub>2</sub> uniformemente, mas manteve a morfologia do mesmo intacta.

Figura 16 – Micrografias de MEV dos fotocatalisadores Ag/TiO<sub>2</sub> C1 (A), Ag/TiO<sub>2</sub> C2 (B), Ag/TiO<sub>2</sub> C3 (C) e TiO<sub>2</sub> P25 (D).



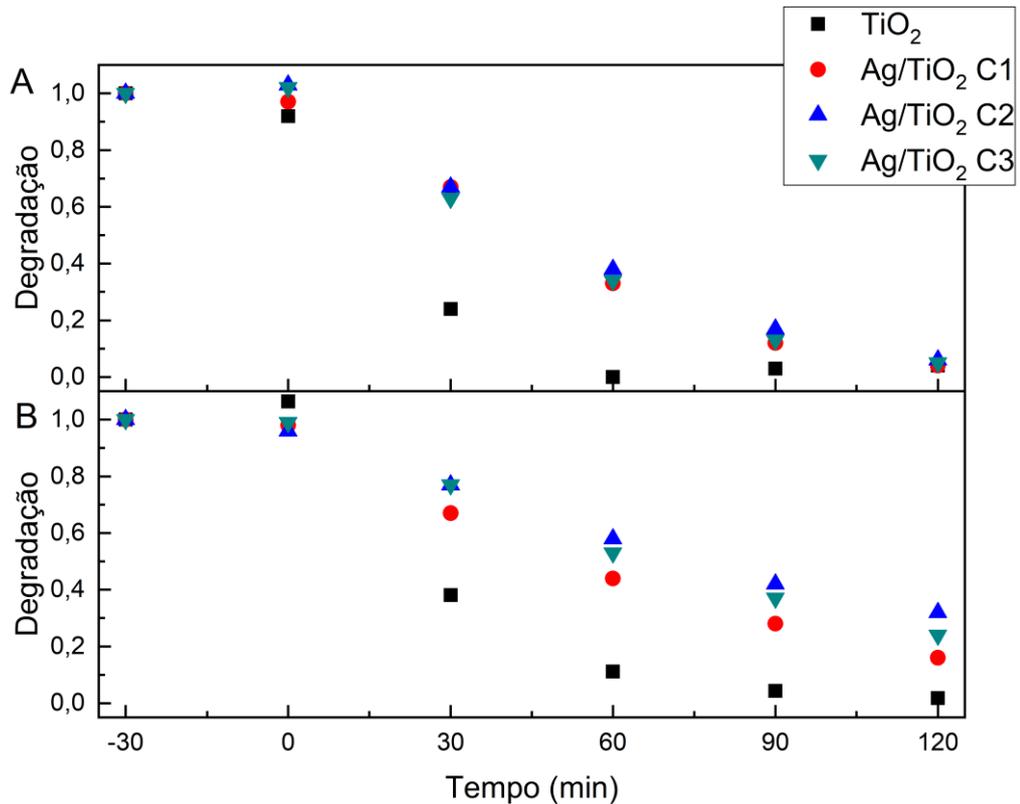
Fonte: O Autor, 2022.

#### 4.2 TESTES DE FOTODEGRADAÇÃO DO ÁCIDO P-TOLUICO

Os gráficos das reações de fotodegradação do ácido p-toluico na concentração de 20 mg.L<sup>-1</sup>, por fotocatalise heterogênea com os fotocatalisadores Ag/TiO<sub>2</sub> C1, Ag/TiO<sub>2</sub> C2, Ag/TiO<sub>2</sub> C3 e TiO<sub>2</sub> P25 nas concentrações de 0,5 e 0,1 g.L<sup>-1</sup> são mostrados na Figura 17. A

curva analítica e a fórmula utilizada para calcular as concentrações normalizadas se encontram no Apêndice D.

Figura 17 – Degradação do ácido p-toluico na concentração inicial de  $20 \text{ mg.L}^{-1}$ , e nas concentrações de fotocatalisador de  $0,5 \text{ g.L}^{-1}$  (A) e  $0,1 \text{ g.L}^{-1}$  (B).



Fonte: O Autor, 2022.

Utilizando a concentração mais alta de fotocatalisador foram obtidas, após 120 minutos de irradiação, degradações de 96,1%, 93,6%, 95,5% e 96,0%, para os respectivos materiais. Porém o TiO<sub>2</sub> P25 atingiu uma degradação de 99,8% após 60 minutos. Assim, é possível observar que o fotocatalisador não dopado consegue atingir uma maior degradação que os fotocatalisadores dopados com prata. Na concentração de fotocatalisador de  $0,1 \text{ g.L}^{-1}$ , é possível observar um comportamento parecido. Os materiais dopados possuem uma degradação após 120 minutos menor do que com concentração de catalisador mais alta (83,5%, 67,5% e 75,8% para os fotocatalisadores Ag/TiO<sub>2</sub> C1, Ag/TiO<sub>2</sub> C2 e Ag/TiO<sub>2</sub> C3, respectivamente). Contudo, o TiO<sub>2</sub> P25 possui uma degradação muito maior (98,25%).

Os resultados observados provavelmente se devem a dois fatores principais: a lâmpada utilizada nas reações emite mais radiação na faixa UV-A e UV-B do que a radiação solar, assim

favorecendo a produção de pares  $e^-/h^+$  no fotocatalisador sem recobrimento, e a aglomeração das nanopartículas dopadas, o que dificultava a formação da suspensão, assim diminuindo a área superficial disponível para adsorção de moléculas de ácido e para o recebimento de radiação diminuindo então o rendimento dos fotocatalisadores dopados. O trabalho de Wu (2007) demonstra que o fotocatalisador  $TiO_2$  P25 possui uma boa capacidade para degradar o ácido p-toluico, atingindo uma degradação de 100% em 80 minutos de exposição à radiação UV, com uma concentração inicial de  $13,615 \text{ mg.L}^{-1}$  de ácido p-toluico, uma concentração de  $TiO_2$  P25 de  $5 \text{ g.L}^{-1}$  e pH 3. Outra explicação é a presença de compostos orgânicos derivados do extrato da moringa que não foram removidos durante a lavagem na síntese das nanopartículas de prata. Neste caso, os radicais oxidantes competem com para degradar os compostos orgânicos da moringa, diminuindo a degradação do ácido p-toluico.

## 5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

### 5.1 CONCLUSÕES

Devido à Pandemia, fiquei dois anos afastado do laboratório, o que comprometeu em demasia o desenvolvimento da minha pesquisa. Frente a isto, não foi possível realizar a pesquisa visando a atender todos os objetivos específicos traçados no projeto. No entanto considero muito rico o aprendizado adquirido no laboratório, principalmente em realizar os experimentos no período de 5 meses, quando do meu retorno às atividades laboratoriais.

O desenvolvimento deste trabalho permitiu chegar às seguintes conclusões:

O método de preparação dos fotocatalisadores não teve boa eficiência, uma vez que a incorporação de Ag teve níveis abaixo do esperado, o que pode ser devido à presença de compostos orgânicos presentes, bem como as condições de impregnação;

A caracterização dos materiais preparados não foi muito satisfatória, uma vez que não foram realizadas análise de determinação de área superficial desses materiais para comparar os dados obtidos em outras análises, como por exemplo MEV;

O tipo de lâmpada empregada, apresentando radiação UV-vis também não favoreceu a uma melhor degradação do ácido p-toluico frente ao  $\text{TiO}_2$  P25, que é muito eficiente frente a radiação UV.

Mesmo que os fotocatalisadores dopados tenham possuam uma menor eficiência de degradação quando comparado com o  $\text{TiO}_2$  P25, experimentos de otimização com o melhor fotocatalisador dopado poderiam ser realizados.

### 5.2 SUGESTÕES

Realizar estudo de composição físico-química da *Moringa Oleolífera* Lam;

Estudar o melhor método para realizar a extração de compostos da *Moringa Oleolífera* Lam;

Preparar novos fotocatalisadores através desse e de outros métodos, para comparação;

Estudar a viabilidade de uso de outros metais como cobre e zinco, na preparação dos fotocatalisadores;

Realizar caracterização mais completa dos materiais preparados, incluindo adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$ ;

Realizar os testes de degradação do ácido p-toluico utilizando luz solar;

## REFERÊNCIAS

- ANAND, K., GENGAN, R. M., PHULUKDAREE, A., CHUTURGOON, A. Agroforestry waste *Moringa oleifera* petals mediated green synthesis of gold nanoparticles and their anticancer and catalytic activity. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21 (2015) 1105–1111.
- ANANDAN, M.; POORANI, G.; BOOMI, P.; VARUNKUMAR, K.; ANAND, K.; CHUTURGOON, A.A.; SARAVANAN, M.; PRABU, H.G. Green synthesis of anisotropic silver nanoparticles from the aqueous leaf extract of *Dodonaea viscosa* with their antibacterial and anticancer activities. **Process Biochemistry**. v. 80, p. 80-88, 2019.
- ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis today**. v. 53 (1), p. 51-59, 1999.
- BALAMURUGAN, V.; MURUGANANDAM, L.; NATARAJAN, R. Photocatalytic activity of silver nanoparticles synthesized using *Cadiospermum halicacabum* and moringa oleifera leaf extract. **Materials Today: Proceedings**. 2022.
- BARAN, W.; ADAMEK, E.; MAKOWSKI, A. The influence of selected parameters on the photocatalytic degradation of azo-dyes in the presence of TiO<sub>2</sub> aqueous suspension. **Chemical Engineering Journal**. v. 145 (2), p. 242-248, 2008.
- BERTHOMIEU, C.; HIENERWADEL, R. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. **Photosynthesis Research**. v. 101, p. 157-170, 2009.
- BHARDWAJ, D.; SINGH, R. Green biomimetic synthesis of Ag–TiO<sub>2</sub> nanocomposite using *Origanum majorana* leaf extract under sonication and their biological activities. **Bioresources and Bioprocessing**. v. 8 (1), p. 1-12, 2021.
- BINDHU, M.R.; UMADEVI, M.; ESMAIL, G.A.; AL-DHABI, N.A.; ARASU, M.A. Green synthesis and characterization of silver nanoparticles from *Moringa oleifera* flower and assessment of antimicrobial and sensing properties. **Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology**. v. 205, p. 111836, 2020.
- CAREY, J. H. An introduction to advanced oxidation processes (AOP) for destruction of organics in wastewater. **Water Quality Research Journal**, v. 27 (1), p. 1-22, 1992.
- COSTA, A.M.; LOPES, V.R.O.; VIDAL, L.; NICAUD, J.M.; DE CASTRO, A.M.; COELHO, M.A.Z. Poly(ethylene terephthalate) (PET) degradation by *Yarrowialia polytica*: Investigations on cell growth, enzyme production and monomers consumption. **Process Biochemistry**. v. 95, p. 81-90, 2020.
- GHASEMI, Z.; ABDI, V.; SOURINEJAD, I. Green fabrication of Ag/AgCl@TiO<sub>2</sub> superior plasmonic nanocomposite: Biosynthesis, characterization and photocatalytic activity under sunlight. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 841, p. 155593, 2020.
- HARIHARAN, D.; THANGAMUNIYANDI, P.; CHRISTY, A.J.; VASANTHARAJA, R.; SELVAKUMAR, P.; SAGADEVAN, S.; PUGAZHENDHI, A.; NEHRU, L.C. Enhanced photocatalysis and anticancer activity of green hydrothermal synthesized Ag@TiO<sub>2</sub>

nanoparticles. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**. v. 202, p. 111636, 2020.

HE, J.; KUMAR, A.; KHAN, M.; LO, I. M. C. Critical review of photocatalytic disinfection of bacteria: from noble metals-and carbon nanomaterials-TiO<sub>2</sub> composites to challenges of water characteristics and strategic solutions. **Science of The Total Environment**. v. 758, p. 143953, 2021.

HOLADE, Y., SAHIN, N.E., SERVAT, K., NAPPORN, T.W., KOKOH, K. B. Recent Advances in Carbon Supported Metal Nanoparticles Preparation for Oxygen Reduction Reaction in Low Temperature Fuel Cells. **Catalysts**, 5 (2015) 310-348.

IRAVANI, S.; KORBEBANDI, H.; MIRMOHAMMADI, S. V.; ZOLFAGHARI, B. Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods. **Research in Pharmaceutical Sciences**. v. 9 (6), p. 385-406, 2014.

KARADI, R.V., GADGE, N. B., ALAGAWADI, K. R., SAVADI, R. V. Effect of Moringa oleifera Lam root-wood on ethylene glycol induced urolithiasis in rats. **Journal of Ethnopharmacology**, 105 (2006) 306-311

KHAN, H.; YERRAMILI, A. S.; D'OLIVEIRA, A.; ALFORD, T. L.; BOFFITO, D. C.; PATIENCE, G. S. Experimental methods in chemical engineering: X-ray diffraction spectroscopy—XRD. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**. v. 98 (6), p. 1255-1266, 2020.

KHARISSOVA, O. V.; DIAS, H. V.; KHARISOV, B.; PEREZ, B. O.; JIMENEZ, V. P. The greener synthesis of nanoparticles. **Trends in Biotechnology**. v. 31, p. 240-248, 2013.

KIILL, L. H. P.; MARTINS, C. D. V.; LIMA, P. C. F. Moringa oleifera: registro dos visitantes florais e potencial apícola para a região de Petrolina, PE. **Embrapa Semiárido-Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento (INFOTECA-E)**, 2012.

KIWAAN, H. A.; ATWEE, T. M.; AZAB, E. A.; EL-BINDARY, A. A. Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide. **Journal of Molecular Structure**. v. 1200, p. 127115, 2020.

KOMARAIHAH, D.; RADHA, E.; SIVAKUMAR, J.; RAMANA REDDY, M.V.; SAYANNA, R. Photoluminescence and photocatalytic activity of spin coated Ag<sup>+</sup> doped anatase TiO<sub>2</sub> thin films. **Optical Materials**. v. 108, p. 110401, 2020.

KUMAR, V.; SINGH, S.; SRIVASTAVA, B.; BHADOURIA, R.; SINGH, R. Green synthesis of silver nanoparticles using leaf extract of *Holoptelea integrifolia* and preliminary investigation of its antioxidant, anti-inflammatory, antidiabetic and antibacterial activities. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 7, p. 103094, 2019.

KUPPUSAMY, P.; YUSOFF, M.M.; GOVINDAN, N. Biosynthesis of metallic nanoparticles using plant derivatives and their new avenues in pharmacological applications—An updated report. **Saudi Pharmaceutical Journal**. v. 24 (4), p. 473-484, 2016.

LIRA, Erick da Silva. **Tratamento de efluente modelo contendo ácido tereftálico com processo fotocatalítico com TiO<sub>2</sub>**. Dissertação de Mestrado. Recife, PE: UFPE, 2013. 61p.

MANDAVGANE, S. A. Study of degradation of p-toluic acid by photo-oxidation, peroxidation, photo-peroxidation and photo-fenton processes. **Materials Today: Proceedings**. v. 29, p. 1213-1216, 2020.

MARINHO, Y. F.; OLIVEIRA, A. P. S.; OLIVEIRA, C. Y. B.; NAPOLEÃO, T. H.; PAIVA, P. M. G.; SANT'ANA, M. C. S.; MALAFAIA, C. B.; GÁLVEZ, A. O. Usage of Moringa oleifera residual seeds promotes efficient flocculation of Tetrademus dimorphus biomass. **Biomass Conversion and Biorefinery**. p. 1-9, 2022.

MASCARENHAS, Bruno Cano. Obtenção e funcionalização da superfície da zeólita FAU particulada e imobilizada em fibras de PLA para a adsorção de corantes. Dissertação de Mestrado. São Carlos, SP: UFSCar, 2017. 82 p.

MITTAL, A. K.; CHISTI, Y.; BANERJEE, U. C. Synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts. **Biotechnology advances**. v. 31 (2), p. 346-356, 2013.

MOHAMMED, A.; ABDULLAH, A. Scanning electron microscopy (SEM): A review. In: Proceedings of the 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics—HERVEX, 24, 2018, Băile Govora, Romania. **Anais**. Bucharest, Romania: Hydraulics and Pneumatics Research Institute, 2018. p. 7-9.

NILANJANA, G.; SAMRAT, P.; PIYALI, B. SILVER NANOPARTICLES OF *MORINGA OLEIFERA*—GREEN SYNTHESIS, CHARACTERISATION AND ITS ANTIMICROBIAL EFFICACY. **Journal of Drug Delivery and Therapeutics**. v. 4, p. 42-46, 2014.

OTSUKA, T.; MUROYA, Y.; IKEDA, T.; KOMURO, Y.; KAWANA, D.; KOZAWA, T. Decarboxylation efficiency of carboxylic acids as ligands of metal oxide nanocluster resists upon  $\gamma$ -ray irradiation. **Japanese Journal of Applied Physics**. v. 61 (3), p. 036503, 2022.

POPHALI, G.R.; KHAN, R.; DHODAPKAR, R.S.; NANDY, T.; DEVOTTA, S. Anaerobic–aerobic treatment of purified terephthalic acid (PTA) effluent; a techno-economic alternative to two-stage aerobic process. **Journal of Environmental Management**. v. 85, p. 1024-1033, 2007.

PRABAKARAN, M.; KIM, S. H.; SASIREKA, A.; CHANDRASEKARAN, M.; CHUNG, I. M. Polyphenol composition and antimicrobial activity of various solvent extracts from different plant parts of Moringa oleifera. **Food Bioscience**. v. 26, p. 23-29, 2018.

RAO, T. N.; BABJI, R. P.; AHMAD, N.; KHAN, R. A.; HASSAN, I.; SHAHZAD, S. A.; HUSAIN, F. M. Green synthesis and structural classification of Acacia nilotica mediated-silver doped titanium oxide (Ag/TiO<sub>2</sub>) spherical nanoparticles: Assessment of its antimicrobial and anticancer activity. **Saudi Journal of Biological Sciences**. v. 26 (7), p. 1385-1391, 2019.

RITTHICHAJ, T.; PIMPAN, V. Ammonia sensing of silver nanoparticles synthesized using tannic acid combined with UV radiation: Effect of UV exposure time. **Journal of King Saud University - Science**. v. 31 (2), p. 277-284, 2019.

SAADATKHAH, N.; GARCIA, A. C.; ACKERMANN, S.; LECLERC, P.; LATIFI, M.; SAMIH, S.; PATIENCE, G. S.; CHAOUKI, J. Experimental methods in chemical engineering:

Thermogravimetric analysis—TGA. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**. v. 98 (1), p. 24-43, 2020.

SANZONE, G.; ZIMBONE, M.; CACCIATO, G.; RUFFINO, F.; CARLES, R.; PRIVITERA, V.; GRIMALDI, M. G. Ag/TiO<sub>2</sub> nanocomposite for visible light-driven photocatalysis. **Superlattices and Microstructures**. v. 123, p. 394-402, 2018.

SAQIB, N. U.; ADNAN, R.; SHAH, I. Impact of silver ions doping and calcination on the physicochemical characteristics of TiO<sub>2</sub> nanoparticles with photocatalytic and regeneration potential. **Iran. J. Chem. Chem. Eng.** v. 40 (4), p. 1012-1022, 2021.

SHINDO, Daisuke; OIKAWA, Tetsuo. **Analytical Electron Microscopy for Materials Science**. Tokyo: Springer, 2002. 162 p.

SILVA, Isaque Alves Freitas da. **Degradação do ácido tereftálico via processos fotoquímicos**. Dissertação de Mestrado. Recife, PE: UFPE, 2017. 73p.

SINGH, P.; BORTHAKUR, A. A review on biodegradation and photocatalytic degradation of organic pollutants: A bibliometric and comparative analysis. **Journal of Cleaner Production**. v. 196, p. 1669-1680, 2018.

SINGH, P.; OJHA, A.; BORTHAKUR, A.; SINGH, R.; LAHIRY, D.; TIWARY, D.; MISHRA, P.K. Emerging trends in photodegradation of petrochemical wastes: a review. **Environmental Science and Pollution Research**. v. 23, p. 22340–22364, 2016.

SOTO, K.M.; QUEZADA-CERVANTES, C.T.; HERNÁNDEZ-ITURRIAGAM M.; LUNA-BÁRCENAS, G.; VAZQUEZ-DUHALT, E.; MENDOZA, S. Fruit peels waste for green synthesis of silver nanoparticles with antimicrobial activity against foodborne pathogens. **LWT – Food Science and Technology**. v. 103, p. 293-300, 2019.

TOMÁS, R. A. F.; BORDADO, J. C. C.; GOMES, J. F. P. p-Xylene Oxidation to Terephthalic Acid: A Literature Review Oriented toward Process Optimization and Development. **Chemical Reviews**. v. 113 (10), p. 7421–7469, 2013.

VIANA, F.L.E. Indústria petroquímica. Caderno Setorial ETENE, ano 1, n. 2, outubro, 2016.

WU, C.H. PHOTODEGRADATION OF TOLUIC ACID ISOMERS BY UV/TiO<sub>2</sub>. **React.Kinet.Catal.Lett.** v. 90 (2), p. 301-308, 2007.

YOSHIDA, T.; MISU, Y.; YAMAMOTO, M.; TANABE, T.; KUMAGAI, J.; OGAWA, S.; YAGI, S. Effects of the amount of Au nanoparticles on the visible light response of TiO<sub>2</sub> photocatalysts. **Catalysis Today**. v. 352, p. 34-38, 2020.

## **APÊNDICES**

## APÊNDICE A – CÁLCULOS PARA A PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE NITRATO DE PRATA

Para a preparação das soluções de nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ) nas concentrações de  $100 \text{ mmol.L}^{-1}$ ,  $50 \text{ mmol.L}^{-1}$  e  $25 \text{ mmol.L}^{-1}$ , a primeira etapa foi a preparação de  $250 \text{ mL}$  de uma solução mãe de  $\text{AgNO}_3$  na concentração de  $100 \text{ mmol.L}^{-1}$ . Para calcular a massa de  $\text{AgNO}_3$  na pureza de 99% a ser utilizada, foram utilizadas as Fórmulas 9 e 10.

$$m = C \cdot MM_{\text{AgNO}_3} \cdot V \quad (9)$$

$$m_{\text{Cor}} = \frac{m}{P\%} \quad (10)$$

$m$  corresponde a massa de  $\text{AgNO}_3$  puro em gramas,  $C$  a concentração da solução em  $\text{mol.L}^{-1}$ ,  $MM_{\text{AgNO}_3}$  corresponde a massa molar do nitrato de prata, que é igual a  $169,87 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $V$  ao volume da solução a ser preparada em litros,  $m_{\text{Cor}}$  a massa corrigida de nitrato de prata devido a pureza em gramas, e  $P\%$  a pureza do  $\text{AgNO}_3$  utilizado.

Com os dados disponibilizados e as Fórmulas 9 e 10, a massa de  $\text{AgNO}_3$  na pureza dada anteriormente a ser dissolvida é igual a  $4,28965 \text{ g}$ .

Em seguida, utilizou-se a Fórmula 11 para calcular os volumes da solução mãe a serem utilizados na diluição da solução de  $100 \text{ mL}$  de  $\text{AgNO}_3$  para obtenção das concentrações de  $50 \text{ mmol.L}^{-1}$  e  $25 \text{ mmol.L}^{-1}$ :

$$V_2 = \frac{C_X}{C} V_1 \quad (11)$$

$V_2$  corresponde ao volume (L) da solução de  $\text{AgNO}_3$  na concentração de  $100 \text{ mmol.L}^{-1}$  a ser diluída para a preparação das soluções em menor concentração,  $V_1$  ao volume total desejado (L) para as soluções com concentração mais baixa, e  $C_X$  a concentração da solução a ser preparada em  $\text{mol.L}^{-1}$ .

Para a solução de  $50 \text{ mmol.L}^{-1}$  de nitrato de prata, o volume da solução de  $100 \text{ mmol.L}^{-1}$  que foi separado é igual a  $0,050 \text{ L}$  ( $50 \text{ mL}$ ). Para a solução na concentração de  $25 \text{ mmol.L}^{-1}$ , o volume da solução mãe que foi separado foi igual a  $0,025 \text{ L}$  ( $25 \text{ mL}$ ).

## APÊNDICE B – PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE CLORETO DE SÓDIO, ÁCIDO CLORÍDRICO E HIDRÓXIDO DE SÓDIO

Para a realização dos testes de ponto de carga zero foram preparadas soluções de cloreto de sódio (NaCl) na concentração de 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, ácido clorídrico (HCl) nas concentrações de 1 mol.L<sup>-1</sup> e 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, e hidróxido de sódio nas mesmas concentrações. Como a solução de NaCl foi a que teve o pH ajustado, um volume de 3 L da mesma foi preparado, enquanto se preparou 50 mL das soluções de HCl e NaOH. Para calcular a massa de NaCl e NaOH, e o volume de HCl a serem utilizados para preparar as soluções, foram utilizadas as Fórmulas 12, 13 e 14, respectivamente.

$$m_{NaCl} = C \cdot MM_{NaCl} \cdot V \quad (12)$$

$$m_{NaOH} = C \cdot MM_{NaOH} \cdot V \quad (13)$$

$$V_{HCl} = C \cdot MM_{HCl} \cdot V / d_{HCl} \quad (14)$$

$m_{NaCl}$  e  $m_{NaOH}$  correspondem as massas (g) de cloreto de sódio e hidróxido de sódio a serem dissolvidas, respectivamente;  $V_{HCl}$  ao volume (mL) de ácido clorídrico necessário;  $C$  as concentrações das soluções a serem preparadas,  $MM_{NaCl}$ ,  $MM_{NaOH}$  e  $MM_{HCl}$  as massas molares de NaCl, NaOH e HCl, que são iguais a 58,44 g.mol<sup>-1</sup>, 39,997 g.mol<sup>-1</sup> e 36,458 g.mol<sup>-1</sup>, respectivamente;  $V$  aos volumes das soluções que serão preparadas; e  $d_{HCl}$  a densidade do ácido clorídrico a 25 °C, que é igual a 1,2 g.mL<sup>-1</sup>.

Com os dados e as fórmulas disponibilizadas, é possível calcular que a massa de NaCl utilizada é igual a 17,53200 g. As massas de NaOH para as soluções de 1 mol.L<sup>-1</sup> e 0,1 mol.L<sup>-1</sup> são iguais a 1,99985 g e 0,19999 g, respectivamente. Os volumes de HCl a serem utilizados no preparo das soluções de 1 mol.L<sup>-1</sup> e 0,1 mol.L<sup>-1</sup> são iguais a 1,519 mL e 0,152 mL, respectivamente.

## APÊNDICE C – CÁLCULO DA MASSA DE FOTOCATALISADOR UTILIZADA NAS REAÇÕES DE FOTODEGRADAÇÃO

Nos testes de fotodegradação do ácido p-toluico foram utilizadas 2 concentrações de fotocatalisador:  $0,5 \text{ g.L}^{-1}$  e  $0,1 \text{ g.L}^{-1}$ . Para calcular a massa utilizada em cada um dos experimentos, foi utilizada a Fórmula 15.

$$m_{Cat} = C_{Cat} \cdot V_R \quad (15)$$

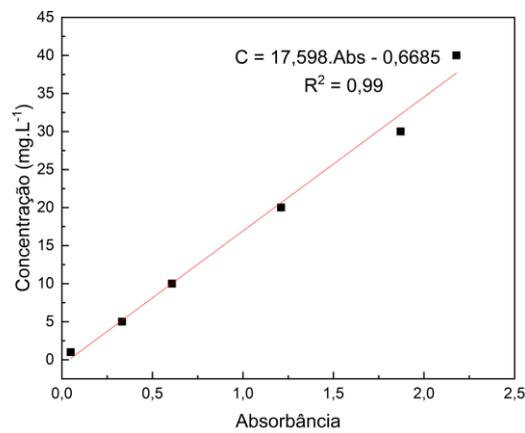
$m_{Cat}$  corresponde a massa de fotocatalisador a ser adicionada a solução em gramas,  $C_{Cat}$  a concentração de fotocatalisador na solução de ácido p-toluico em  $\text{g.L}^{-1}$ , e  $V_R$  ao volume reacional, que é igual a 0,2 L.

Desta forma, temos que para as reações com  $0,5 \text{ g.L}^{-1}$  de fotocatalisador, cerca de 0,10 g de fotocatalisador foram utilizados. Para as reações com  $0,1 \text{ g.L}^{-1}$  de fotocatalisador, a massa utilizada é igual a 0,02 g.

## APÊNDICE D – CURVA ANALÍTICA DO ÁCIDO P-TOLUICO E CÁLCULO DAS DEGRADAÇÕES NORMALIZADAS

A curva analítica do ácido p-toluico foi obtida com a medição em duplicata das absorvâncias de soluções de 1, 5, 10, 20, 30, 40 e 50 mg.L<sup>-1</sup> no comprimento de onda de 235 nm, que é o pico de absorvância do composto. Os dados obtidos foram colocados no gráfico mostrado na Figura 18, e calculou-se a curva analítica com a regressão linear dos dados.

Figura 18 – Curva analítica do ácido p-toluico.



Fonte: O Autor, 2022.

Para calcular a concentração das soluções de ácido p-toluico, a curva analítica na Fórmula 20 foi utilizada.

$$C = 17,598. Abs - 0,6685 \quad (20)$$

C corresponde a concentração da solução em mg.L<sup>-1</sup>, e Abs a absorvância da mesma no comprimento de onda de 235 nm.

Para calcular as curvas normalizadas de degradação, a Fórmula 21 foi utilizada.

$$C_N = \frac{C_X}{C_{mi}} \quad (21)$$

$C_N$  corresponde a concentração normalizada do ácido p-toluico,  $C_X$  a concentração de ácido p-toluico em cada coleta de amostra, e  $C_{Ini}$  a concentração de ácido p-toluico na solução no início do experimento.

**ANEXOS**

## ANEXO A – Ficha de identificação botânica


 HERBÁRIO IPA – DÁRDANO DE ANDRADE LIMA  
 FICHA DE IDENTIFICAÇÃO BOTÂNICA

FIB Nº 32/2021

	Nº de Tombo	Nome popular	Família	Nome Científico	Identificada por
1	94.071	-	Moringaceae	<i>Moringa oleifera</i> Lam.	R. Pereira

**Dr<sup>a</sup>. Rita de Cássia Pereira**  
 Curadora do Herbário IPA

**Consulta:** Vithor Gabriel Ramos Marques de Oliveira tel.: (81) 986913695

**Procedência:** PE – Recife – Cidade Universitária – UFPE, no Depto. de Engenharia Química.

**Data da Coleta:** 09.03.2022.

**Coletor:** o mesmo

**Determinada em:** 09/03/2022

**Dados da coleta:** Árvore, aproximadamente 4 m de altura; flores brancas; fruto tipo vagem, com cerca de 30 cm de comprimento, maduros de cor marrom.

**Obs.:** Material botânico em estudo na UFPE, Deptº de Engenharia Química, para fim de TCC do aluno Vithor Gabriel R. M. de Oliveira, sob a orientação da Profª Drª Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa.

Resultado encaminhado por e mail: vithor.rmoliveira@ufpe.br

**Instituto Agrônomo de Pernambuco - IPA**  
 Vinculado à Secretaria de Agricultura e Reforma Agrária  
 Av. Gal. San Martin, 1371 – Bongi – 50761-000 – Recife – PE – C.P. 1022  
 CNPJ 10.912.293/0001-37 – PABX: (81) 3184-7200 – Fax: (81) 3184-7211  
 Home Page: [www.ipa.br](http://www.ipa.br) / E-mail: [ipa@ipa.br](mailto:ipa@ipa.br)

**IPA – 77 anos semeando conhecimento**