UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

HELAN THAIRE DE ALBUQUERQUE ALVES

DEGRADAÇÃO DE CONTAMINANTES PETROQUÍMICOS VIA CATALISADORES ATIVADOS POR LUZ VISÍVEL

Recife
2023

HELAN THAIRE DE ALBUQUERQUE ALVES

DEGRADAÇÃO DE CONTAMINANTES PETROQUÍMICOS VIA CATALISADORES ATIVADOS POR LUZ VISÍVEL

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de bacharel em engenharia química.

Orientador (a): José Geraldo de Andrade Pacheco Filho

Recife

2023

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do programa de geração automática do SIB/UFPE

Alves, Helan Thaire de Albuquerque.
Degradação de contaminantes petroquímicos via catalisadores ativados por luz visível / Helan Thaire de Albuquerque Alves. - Recife, 2023.
76 p. : il., tab.

Orientador(a): José Geraldo de Andrade Pacheco Filho
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Engenharia Química - Bacharelado, 2023.
Inclui referências, apêndices.

1. Degradação. 2. Acido p-toluico. 3. Efluentes petroquímicos. 4. Fotocatálise heterogênea. 5. Absorção de luz no visível. I. Pacheco Filho, José Geraldo de Andrade. (Orientação). II. Título.

660 CDD (22.ed.)

HELAN THAIRE DE ALBUQUERQUE ALVES

DEGRADAÇÃO DE CONTAMINANTES PETROQUÍMICOS VIA CATALISADORES ATIVADOS POR LUZ VISÍVEL

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de bacharel em Engenharia Química.

Aprovado em: 16/05/2023

BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente
gov.br
JOSE GERALDO DE ANDRADE PACHECO FI
Data: 28/06/2023 08:39:27-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

_____

Prof. Dr. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Documento assinado digitalmente
gov.br
OTIDENE ROSSITER SA DA ROCHA
Data: 23/07/2023 10:44:02-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

_____

Profa. Dr. Otidene Rossiter Sá da Rocha (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Documento assinado digitalmente
gov.br
ALAN GOMES DA CAMARA
Data: 28/06/2023 09:29:38-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

_____

Alan Gomes Câmara (Examinador Externo)
Doutorando em Engenharia Química – PRH 30.1
Universidade Federal de Pernambuco

Dedico esse trabalho aos que não estão mais aqui ao meu lado e aos que estão ao meu lado, a todos que sempre confiaram em mim.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos que não estão mais ao meu lado: ao meu pai Berivaldo, à minha melhor amiga Alice e à minha amada avó Irene, pessoas que partiram do meu convívio no decorrer desse trabalho, mas que sei que estão felizes e muito orgulhosos da finalização deste ciclo;

Agradeço aos meus familiares próximos, minha mãe Sandra e minha irmã Débora, em especial minha mãe por ter se mantido tão forte e resiliente em meio a tantas coisas, sempre me apoiando, confiando no meu potencial desde a infância e perpetuando o amor de mãe sempre na minha vida;

Aos meus amigos de graduação, por permitirem que a passagem por todos esses anos fosse um pouco mais descontraída;

Aos amigos do Laboratório de Refino e Tecnologias Limpas (LabRefino-LATECLIM), pelo conhecimento trocado e ajuda na conclusão deste trabalho, em especial a Alan Gomes, Érica Dantas, Juan Felipe e Santiago Arias;

Ao Programa de Recursos Humanos PRH-30.1, com salvas à Vilckma Santana e Jean Heliton e principalmente à coordenadora profa. Drª Celmy Barbosa;

Aos professores que também ajudaram neste trabalho compartilhando conhecimento para conseguir realizar a sua conclusão;

Ao meu orientador, o professor Dr. Jose Geraldo Pacheco, pela confiança e apoio no trabalho por mim desenvolvido;

Ao apoio técnico recebido nos laboratórios da Universidade Federal de Pernambuco na caracterização dos materiais;

À Universidade Federal de Pernambuco, em especial ao Departamento de Engenharia Química por ser um espaço de fomentação do conhecimento necessário para a construção de uma carreira no futuro;

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 Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH-ANP, suportado com recursos provenientes do investimento de empresas petrolíferas qualificadas na Cláusula de P, D&I da Resolução ANP nº 50/2015. Em particular ao PRH 30.1, do Departamento de Engenharia Química do Centro de Tecnologia e Geociências da UFPE, pelo apoio financeiro.

…E se aí também não possa
por tanta coisa que leve
já viva em seu pensamento,
menina branca de neve,
me leve no esquecimento.
(Ferreira Gullar)

RESUMO

O processo de produção de ácido tereftálico leva à formação de compostos tóxicos indesejados, como o ácido p-toluico que apresenta dificuldade em sua degradação nos atuais processos biológicos industriais. Uma alternativa ao tratamento de compostos recalcitrantes está na utilização dos processos oxidativos avançados (POAs), como a fotocatálise heterogênea que é uma classe dentro dos POAs que se baseia na geração de radicais hidroxila para a oxidação do contaminante através da fotoativação de semicondutores. O dióxido de titânio (TiO_2) é um semicondutor muito utilizado e estudado, como a sua ativação só ocorre no espectro ultravioleta, estudos estão sendo realizados para que outros materiais, como a prata (Ag) possam ser utilizados em conjunto ao TiO_2 para maximizar o seu comportamento fotocatalítico através da absorção de luz visível. O objetivo deste trabalho foi realizar o estudo e otimização da degradação do ácido p-toluico via fotocatálise heterogênea com uso de fotocatalisadores TiO_2 preparados em diferentes temperaturas e dopado com prata, sintetizados através do método sol-gel. Foi realizada a otimização da etapa térmica do método de síntese do TiO_2, variando-se a temperatura de calcinação de 300 a 900ºC. Após a otimização, o processo foi repetido para a dopagem com prata. O temperatura de calcinação que apresentou maior atividade fotocatalítica foi 300ºC com 85% de degradação do ácido p-toluico, em 90 min. O fotocatalisador TiO_2-Ag(0,5%) degradou 100% do ácido p-toluico no mesmo tempo. A dopagem com 0,5% de prata promoveu melhora na eficiência de degradação. Foi estudada a influência do pH e da concentração inicial de poluente na reação, tendo sido comprovado que o pH ácido e a concentração inicial de 20 $mg.L^{-1}$ são as melhores condições para a reação. O estudo da estabilidade fotocatalítica foi realizado com manutenção da atividade do TiO_2-Ag(0,5%) após 5 ciclos de reuso. Foi realizado um ajuste cinético ao modelo de pseudo primeira ordem obtendo-se a constante de velocidade de reação (k) de 0,03862 min^{-1}, a qual ajuda a predizer a velocidade de decaimento da concentração de contaminante, e ao modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H) obtendo-se a constante de adsorção aparente de Langmuir (k_{ad}) de 0,142 $L.mg^{-1}$ e a constante da taxa de degradação aparente (k_{LH}) de 0,09 $mg.L^{-1}.min^{-1}$.

Palavras-chave: Degradação; Acido p-toluico; Efluentes petroquímicos; Fotocatálise heterogênea; Absorção de luz no visível.

ABSTRACT

The terephthalic acid production process leads to the formation of unwanted toxic compounds, such as p-toluic acid, which is difficult to degrade in current industrial biological processes. An alternative to the treatment of recalcitrant compounds is the use of advanced oxidative processes (AOPs), such as heterogeneous photocatalysis, which is a class within AOPs that is based on the generation of hydroxyl radicals for the oxidation of the contaminant through the photoactivation of semiconductors. Titanium dioxide (TiO_2) is a widely used and studied semiconductor, as its activation only occurs in the ultraviolet spectrum, studies are being carried out so that other materials, such as silver (Ag) can be used together with TiO_2 to maximize its photocatalytic behavior through the absorption of visible light. The objective of this work was to study and optimize the degradation of p-toluic acid via heterogeneous photocatalysis using TiO_2 photocatalysts prepared at different temperatures and doped with silver, synthesized through the sol-gel method. The optimization of the thermal step of the TiO_2 synthesis method was carried out, varying the calcination temperature from 300 to 900ºC. After optimization, the process was repeated for silver doping. The calcination temperature that showed the highest photocatalytic activity was 300ºC with 85% degradation of p-toluic acid in 90 min. The photocatalyst TiO_2-Ag(0.5%) degraded 100% of the p-toluic acid at the same time. Doping with 0.5% silver improved the degradation efficiency. The influence of pH and initial pollutant concentration on the reaction was studied, and it was proven that acidic pH and initial concentration of 20 mg.L-1 are the best conditions for the reaction. The photocatalytic stability study was carried out with maintenance of TiO_2-Ag(0.5%) activity after 5 cycles of reuse. A kinetic adjustment was performed to the pseudo first order model, obtaining a reaction rate constant (k) of 0.03862 min-1, which helps to predict the rate of decay of the contaminant concentration, and to the Langmuir model -Hinshelwood (L-H) obtaining an apparent Langmuir adsorption constant (k_{ad}) of 0.142 $L.mg^{-1}$ and an apparent degradation rate constant (k_{LH}) of 0.09 $mg.L^{-1}.min^{-1}$.

Keywords: Degradation; p-toluic acid; Petrochemical effluents; Heterogeneous photocatalysis; Absorption of visible light.

LISTA DE FIGURAS

página

Figura 1 – Rota da síntese do PET via reação de esterificação 18

Figura 2 – Rota simplificada da conversão do p-xileno em ácido tereftálico 19

Figura 3 – Estrutura do ácido p-toluico 20

Figura 4 – Representação da ativação de um semicondutor com a absorção de luz 24

Figura 5 – Termograma do precursor de TiO_2 38

Figura 6 – Termograma do precursor de TiO_2-Ag(0,5%) 38

Figura 7 – Difratograma dos fotocatalisadores de TiO_2 sintetizados em diferentes temperaturas 39

Figura 8 – Difratograma dos fotocatalisadores de TiO_2 e TiO_2-Ag(0,5%) calcinados em 300ºC 40

Figura 9 – Isotermas de adsorção/dessorção do TiO_2 (300ºC) e TiO_2 (450ºC) 42

Figura 10 – Distribuição do tamanho de poros do TiO_2 (300ºC) e TiO_2 (450ºC) 43

Figura 11 – Espectro FTIR dos fotocatalisadores de TiO_2 em diferentes temperaturas 44

Figura 12 – Espectro de fotoluminescência dos fotocatalisadores de TiO_2 em diferentes temperaturas 46

Figura 13 – Degradação do ácido p-toluico com os catalisadores de TiO_2 calcinados à 300ºC, 450ºC, 600ºC e 750ºC. 48

Figura 14 – Degradação do ácido p-toluico com os fotocatalisadores:TiO_2 (300ºC) e TiO_2-Ag(0,5%) 49

Figura 15 – Mineralização com o TiO_2-Ag(0,5%) 50

Figura 16 – Estudo a influência do pH na degradação do ácido p-toluico com os fotocatalisadores: TiO_2 (300ºC) e TiO_2-Ag(0,5%) 51

Figura 17 – Estudo da influência da concentração inicial de ácido p-toluico 52

Figura 18 – Ciclos de reuso do TiO_2 e TiO_2-Ag(0,5%) em análise UV-Vis (a) e análise de TOC (b) 54

Figura 19 –	Ajuste cinético dos dados da degradação do ácido p-toluico ao modelo de pseudo primeira ordem	55
Figura 20 –	Ajuste cinético dos dados de degradação do ácido p-toluico ao modelo de Langmuir-Hinshelwood	56
Figura 21 –	Curva analítica do ácido p-toluico para determinação da concentração de ácido p-toluico	72
Figura 22 –	Curva analítica do ácido p-toluico para determinação da concentração de ácido p-toluico no pH 7	73

LISTA DE TABELAS

página

Tabela 1 – Tipos de POA 22

Tabela 2 – Energias de ativação de semicondutores comumente utilizados na fotocatálise 23

Tabela 3 – Tamanho do cristalito dos materiais sintetizados 41

Tabela 4 – Dados de Absorbância para a construção da curva analítica de ácido p-toluico de 0,5 a 25 $mg.L^{-1}$ no pH 4 e de 0,5 a 20 $mg.L^{-1}$ no pH 7 18

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DRX	Difração de raios X
DQO	Demanda química de oxigênio
EDX	Espectroscopia de raios X por energia dispersiva
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier
GEE	Gases do efeito estufa
L-H	Langmuir-Hinshelwood
PET	Politereftalato de etileno
PL	Fotoluminescência
POAs	Processos oxidativos avançados
PTA	Ácido tereftálico purificado
TG	Análise termogravimétrica
TOC	*Total organic carbon* (Carbono orgânico total)
UV-Vis	Espectroscopia de luz ultravioleta e visível

SUMÁRIO

1	**INTRODUÇÃO**	**14**
2	**FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**	**15**
2.1	A INDÚSTRIA PETROQUÍMICA	17
2.2	O PROCESSO DE PRODUÇÃO DO PET, O PTA E O MEIO AMBIENTE	17
2.3	O ÁCIDO P-TOLUICO	19
2.4	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs)	21
2.5	FOTOCATALISE HETEROGÊNEA	22
2.6	DIOXIDO DE TITANIO	24
2.7	DOPAGEM DE FOTOCATALISADORES	26
2.8	CINÉTICA REACIONAL	26
3	**MATERIAIS E MÉTODOS**	**29**
3.1	MATERIAIS	29
3.1.1	**Síntese do TiO_2 em diferentes temperaturas**	**29**
3.1.2	**Síntese do TiO_2-Ag(0,5%)**	**29**
3.1.3	**Soluções de ácido p-toluico**	**30**
3.2	CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES	30
3.2.1	**Análise termogravimétrica (TG)**	**31**
3.2.2	**Difração de raios X (DRX)**	**31**
3.2.3	**Análise textural**	**32**
3.2.4	**Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)**	**32**
3.2.5	**Análise de fotoluminescência (PL)**	**33**
3.2.6	**Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX)**	**34**
3.3	AVALIAÇÃO FOTOCATALÍTICA	34
3.3.1	**Ensaios de fotodegradação**	**34**
3.3.2	**Estudo da influência do pH**	**35**
3.3.3	**Estudo da influência da concentração inicial**	**35**
3.3.4	**Análise da estabilidade fotocatalítica através de ciclos de reuso**	**35**
3.3.5	**Ajuste cinético**	**35**

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 37
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES 37
4.1.1 Análise termogravimétrica (TG) 37
4.1.2 Difração de raios X (DRX) 39
4.1.3 Análise textural 42
4.1.4 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) 44
4.1.5 Análise de fotoluminescência (PL) 45
4.1.6 Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX) 46
4.2 AVALIAÇÃO FOTOCATALÍTICA 46
4.2.1 Ensaios de fotodegradação 47
4.2.2 Estudo da influência do pH 51
4.2.3 Estudo da influência da concentração inicial 52
4.2.4 Análise da estabilidade fotocatalítica através de ciclos de reuso 53
4.2.5 Ajuste cinético 54
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES 57
5.1 CONCLUSÕES 57
5.2 SUGESTÕES 58
REFERÊNCIAS 59
APÊNDICE A – DADOS DA CURVA ANALITICA DO ÁCIDO P-TOLUICO NO PH 4 E PH 7 70
APÊNDICE B – CURVA ANALÍTICA DO ÁCIDO P-TOLUICO NO PH 4 72
APÊNDICE C – CURVA ANALÍTICA DO ÁCIDO P-TOLUICO NO PH 7 73
APÊNDICE C – CÁLCULOS PARA DETERMINAÇÃO DO TEOR DE PRATA A SER UTILIZADO NA SÍNTESE DO FOTOCATALISADOR TiO_2-Ag(0,5%) 74

1 INTRODUÇÃO

Junto ao crescimento populacional que vem acontecendo nas últimas décadas, a produção de bens de consumo e consequentemente com o seu descarte tem aumentado significativamente (GREGORY; DALMORO, 2022). Com o avanço tecnológico, novos produtos são lançados no mercado, destacando-se os plásticos, cujo consumo cresce a cada ano (FLORES, 2020). Segundo Trevisanuto (2019), o politereftalato de etileno, também conhecido como PET, é o segundo material plástico mais encontrado no lixo brasileiro, representando mais de 20% de sua composição.

Proveniente da indústria petroquímica, o PET é produzido por duas rotas sendo elas a esterificação e a transesterificação. O processo mais utilizado na indústria é o método de esterificação, nesse método o ácido tereftálico purificado (PTA) reage com etilenoglicol, passa por uma etapa de polimerização para ter como produto o PET (ROMÃO; SPINACÉ; PAOLI, 2009). O PTA, por sua vez, é produzido pela oxidação catalítica do p-xileno, utilizando o ácido acético como solvente (MANO; MENDES, 2001). Os coprodutos principais gerados na síntese do PTA são o ácido benzóico e o ácido p-toluico (EZHUMALAI et al., 2022).

Devido à grande utilização de água para o processo de produção do ácido tereftálico (VAFAJOO; MOHAMMADPOUR; KHORASHEH, 2014), é importante que o efluente gerado seja tratado para que possa ser reutilizado, visando assim a adequação as legislações ambientais e a diminuição da demanda global de água. Segundo Ma *et al.* (2020), durante o processo de produção do PTA, são produzidos de 3 a 10 m^3 de efluentes por cada tonelada de PTA produzida. Esse efluente é rico em compostos orgânicos como ácido ftálico, ácido iso-ftálico, ácido acético, ácido benzóico e ácido p-toluico, sendo esse último um dos mais produzidos.

Visto que os coprodutos do processo apresentam estruturas aromáticas que dificultam a sua completa degradação pelo tratamento convencional biológico aeróbio, surge a necessidade de um pós-tratamento para a completa degradação dos compostos tóxicos ou sua completa mineralização, possibilitando assim, o reuso de água no processo ou seu descarte no ambiente (JUNG *et al.*, 2010).

Os processos oxidativos avançados (POAs) têm sido amplamente utilizados na degradação de compostos refratários, devido à sua versatilidade e eficiência. Nesses processos são gerados radicais hidroxila (·OH), que são altamente reativos e, portanto, têm a capacidade de promover a oxidação de compostos tóxicos até sua

mineralização, resultando em CO_2, H_2O e íons inorgânicos como produtos (KIFFER, 2019). Dentre os POAs, a fotocatálise heterogênea se destaca pela possibilidade de reuso do fotocatalisador, a aplicação em faixas de pH mais amplas e a grande variedade de semicondutores que podem ser utilizados.

Para que um fotocatalisador seja ativado e promova uma reação fotocatalítica, é necessário receber a energia mínima de ativação que é chamada de energia de *bandgap*, isso promove a excitação dos elétrons da banda de valência para a banda de condução, formando pares elétron-vacância que são responsáveis pela geração de espécies radicais, capazes de promover a degradação dos contaminantes (NOGUEIRA; JARDIM, 1998). Quanto maior for o *bandgap*, maior será a demanda energética para que o semicondutor seja ativado (FONSECA-CERVANTES *et al.*, 2020).

O dióxido de titânio (TiO_2) é um semicondutor clássico muito utilizado na fotocatálise heterogênea, entretanto sua ativação se dá apenas pela irradiação de luz com comprimento de onda inferior a 400 nm (UVA e UVB). O TiO_2 apresenta três fases polimorfas, anatase, rutilo e brookita, fases que apresentam diferentes características físicas, químicas e fotocatalíticas. As duas primeiras são as mais facilmente encontradas e/ou sintetizadas. A proporção de anatase e rutilo modifica a fotoreatividade do fotocatalisador. Pesquisas recentes têm sido desenvolvidas para se estudar qual a proporção ideal para que o fotocatalisador seja o mais eficiente possível (PEDRINI, 2022).

Um dos fatores que podem influenciar na composição das fases do TiO_2 é a temperatura de calcinação, pois maiores temperaturas tendem apresentar um aumento do tamanho do cristalito, por conseguinte um aumento da densidade, um aumento da cristalinidade e um aumento na proporção de rutilo (SILVA; ALVES, 2021).

Ainda visando a diminuição do *bandgap* e consequentemente menor energia para a sua ativação, o processo de dopagem é bastante estudado. Algumas técnicas podem ser aplicadas como a dopagem com compostos como Ag e g-C3N4 (ARAÚJO, 2021). A junção de semicondutores com outros materiais é estudada visando uma reação rápida, com baixo custo de energia e alta eficiência (SANTOS et al, 2020)

O presente trabalho teve por objetivo a avaliação do efeito da temperatura de calcinação na fotocatálise heterogênea com uso de fotocatalisadores TiO_2

sintetizados em diferentes temperaturas e dopado com prata, através do método sol-gel. Os objetivos específicos foram:

- Sintetizar o TiO_2 através do método sol-gel e avaliar o seu comportamento fotoativo frente a diferentes temperaturas de calcinação;
- Encontrar a melhor temperatura de calcinação e preparar um fotocatalisador dopado com prata;
- Caracterizar os fotocatalisadores sintetizados pelas técnicas de análise termogravimétrica (TG), difração de raios X (DRX), espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise textural e análise de fotoluminescência (PL) e espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX);
- Avaliar o uso dos fotocatalisadores através da reação de degradação do ácido p-toluico via fotocatálise heterogênea;
- Avaliar o uso do melhor fotocatalisador na mineralização do ácido p-toluico através da degradação do TOC;
- Ajustar o modelo cinético da degradação do ácido p-toluico via fotocatálise heterogênea utilizando o TiO_2-Ag(0,5%).

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Através desta revisão serão apresentados pontos importantes acerca do entendimento necessário para o desenvolvimento deste trabalho.

2.1 A INDÚSTRIA PETROQUÍMICA

A indústria petroquímica utiliza majoritariamente matérias-primas provenientes do petróleo e/ou do gás natural. A partir dessas matérias-primas uma ampla gama de produtos pode ser confeccionada, como produtos petroquímicos básicos, intermediários para plastificantes, resinas e fibras, produtos químicos orgânicos, resinas termoplásticas, resinas termofixas, elastômeros entre outros (VIANA, 2019).

O setor industrial é muito importante para a economia global e é responsável por uma parcela significativa do comércio mundial de produtos. Grandes empresas globais baseiam quase que exclusivamente seus produtos a partir do setor petroquímico, como é o caso da BASF, ExxonMobil Chemical, Shell Chemicals, Dow Chemical entre outros (BONDARENKO *et al.*, 2020).

Nos últimos anos, os impactos ambientais provenientes dos processos produtivos têm sido muito criticados (SHARMA *et al.*, 2017). Entretanto muito vem sendo estudado para que tais impactos sejam mitigados, como a inovação em tecnologias com menor impacto ambiental, controle rigoroso de emissões de gases do efeito estufa (GEE), compra e venda de créditos de carbono e principalmente na confecção de produtos que podem ser reutilizados sem a necessidade de um novo processo de produção (ADEOLA *et al.*, 2022).

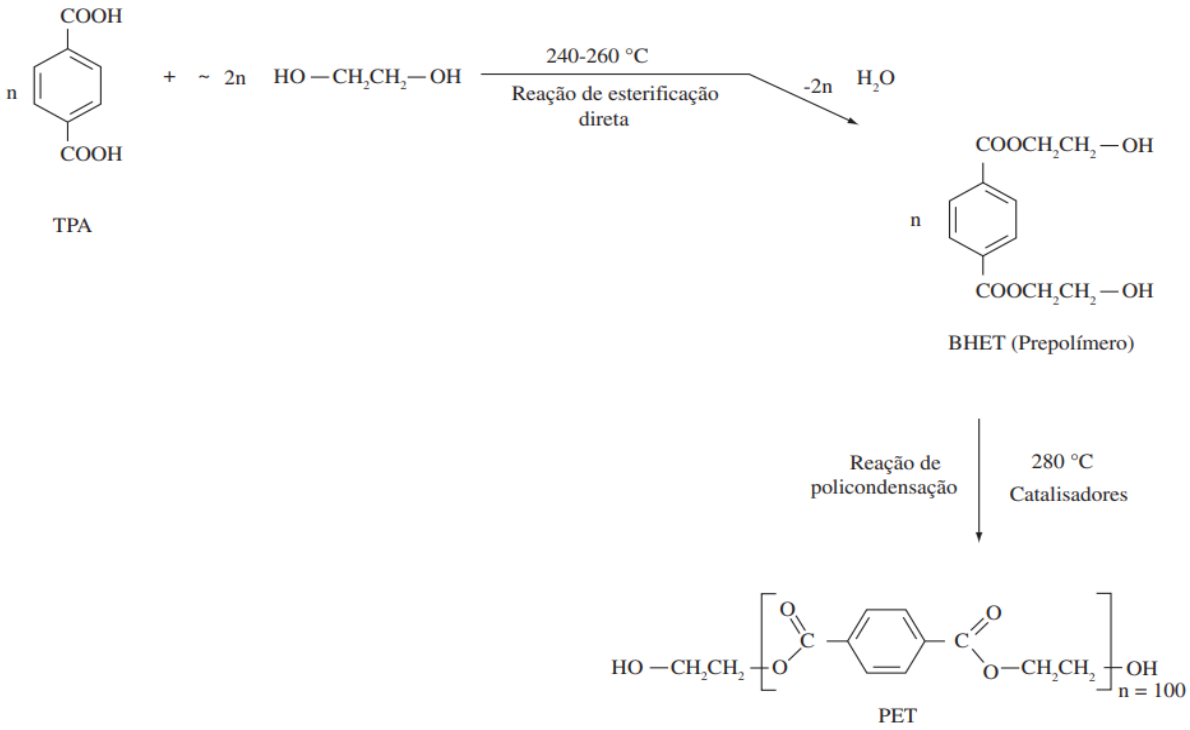
Os produtos recicláveis vêm sendo bastante explorados nos últimos anos visando reduzir o desperdício de material e aumentar a eficiência do uso de recursos naturais, diminuindo a dependência de fontes não renováveis como é o caso do petróleo e gás natural (MOLLE; SANTANA, 2020).

2.2 O PROCESSO DE PRODUÇÃO DO PET, O PTA E O MEIO AMBIENTE

O PET é um tipo de polímero termoplástico muito utilizado na fabricação de garrafas, embalagens e fibras têxteis (SILVA, 2010). O processo de produção do PET tem o etilenoglicol e do PTA como reagentes e principais matérias primas. Esses dois

componentes são combinados em um reator sob alta temperatura e pressão, onde ocorre uma reação de esterificação (ROMÃO; SPINACÉ; PAOLI, 2009). Na Figura 1, é possível observar o processo de produção do PET através do processo de esterificação.

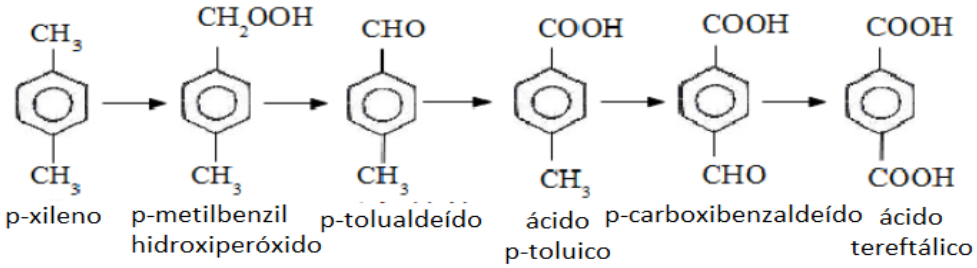
Figura 1 – Rota da síntese do PET via reação de esterificação



Fonte: adaptado de ROMÃO; SPINACÉ; PAOLI (2009, p.124).

O etilenoglicol é obtido a partir da oxidação do etileno (MARTINS; CARDOSO, 2005), enquanto o PTA é produzido por meio de uma reação de oxidação do p-xileno. O processo de produção do PTA é uma parte importante da cadeia produtiva do PET e do poliéster, permitindo a produção de materiais que são amplamente utilizados em diversos setores da indústria. O PTA é produzido através de uma sequência de reações químicas a partir do p-xileno, um composto orgânico derivado do petróleo (OLIVEIRA, 2022), como apresentado na Figura 2, a seguir.

Figura 2 – Rota simplificada da conversão do p-xileno em PTA



Fonte: SILVA (2010, p. 13).

Este processo de produção envolve as etapas descritas por Tomás; Bordado; Gomes (2013):

1 - Oxidação do para-xileno: o para-xileno é submetido a uma reação de oxidação utilizando oxigênio e fotocatalisadores, produzindo ácido tereftálico carboxílico;

2 - Esterificação: o ácido tereftálico carboxílico é então esterificado com metanol ou etanol para produzir o éster metílico ou etílico do ácido tereftálico;

3 - Hidrólise: o éster do ácido tereftálico é hidrolisado para formar ácido tereftálico puro;

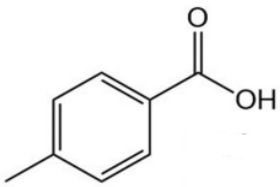
4 - Purificação: o ácido tereftálico é purificado por meio de processos de cristalização e filtração para remover impurezas e obter um produto de alta qualidade.

A etapa de purificação é necessária para evitar a presença dos compostos intermediários no produto final. Os principais coprodutos e produtos intermediários do processo são o ácido p-toluico, composto recalcitrante (LAPA; MARTINS, 2023).

2.3 O ÁCIDO P-TOLUICO

O ácido p-toluico é um composto químico orgânico que apresenta em sua estrutura um anel aromático contendo um grupo ácido carboxílico e um grupo metil ligado ao anel aromático, como representado na Figura 3. Ele é conhecido também como ácido 4-metilbenzoico e sua fórmula química é $C_8H_8O_2$. Fisicamente apresentado na forma de um sólido branco que é pouco solúvel em água, e, mas solúvel em solventes orgânicos como o álcool e o éter. Ele é um intermediário importante na produção de outros compostos químicos, como corantes, produtos farmacêuticos, pesticidas, plastificantes e resinas (PFENNING; JOHNSON; SHANKS, 2017).

Figura 3 – Estrutura do ácido p-toluico



Fonte: MIURA *et al.* (2021, p. 637).

Uma das principais formas de produzir ácido p-toluico é a partir da oxidação do p-xileno, um composto orgânico derivado do petróleo. A oxidação é realizada utilizando-se um agente oxidante em uma solução aquosa contendo p-xileno. O ácido p-toluico é então isolado do produto da reação por meio de processos de cristalização e filtração (KONG *et al.*, 2013).

O ácido p-toluico é considerado um composto recalcitrante, isto é, um composto químico que é resistente à decomposição ou biodegradação. Compostos como esse são geralmente orgânicos e apresentam uma estrutura molecular complexa e estável, o que torna difícil a sua quebra por processos biológicos (BARROS JÚNIOR, 2013).

A ocorrência e identificação de compostos recalcitrantes no meio ambiente pode representar um desafio para questões de tratamento, tanto de solo como de cursos d'água, como também para a gestão de resíduos (SANTOS, 2012). Tudo isso devido a ineficiência dos tratamentos convencionais que são utilizados para tratamento desses resíduos. Os compostos recalcitrantes, por muitas vezes solubilizados em solução aquosa, passam através de processos como decantação, floculação, filtração e até por processos biológicos, tanto aeróbios como anaeróbios (CARTAXO *et al.*, 2020).

Esse é um tema recorrente em pesquisas desenvolvidas nos últimos anos, principalmente devido a rápida necessidade de adaptação para que haja uma mitigação dos efeitos climáticos que já existem no mundo devido a poluição. Vários tratamentos alternativos vêm sendo estudados para o tratamento de compostos recalcitrantes (SILVA; EGERT; WILLERMANN, 2021). Entre eles pode-se ser citados: 1 - Os processos oxidativos avançados (POAs), que são processos que envolvem a utilização de agentes oxidantes para que os compostos em contato sejam degradados (ARAÚJO *et al.*, 2016); 2 - Biorremediação, processos que utilizam microrganismos para degradação de compostos, podendo ser realizado *in situ* ou *ex situ*, a depender

da situação (DIAS *et al.*, 2019); 3 - Tratamento térmico, processos que utilizam temperaturas elevadas para degradar tais compostos, entres eles a incineração, pirólise ou gaseificação (SOUZA FILHO, 2022).

Cada um dos processos alternativos para a degradação de compostos recalcitrantes apresenta vantagens e desvantagens, e a depender do tipo de composto, condições de disposição e operação, alguns processos podem se sobressair como mais favoráveis em relação a outros (GOMIDES, 2020). Neste trabalho serão abordados os processos oxidativos avançados (POAs).

2.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs)

Quando se trata de compostos recalcitrantes dispostos em solução, como é o caso do ácido p-toluico, proveniente da reação incompleta de produção do PTA, os processos oxidativos avançados se configuram alguns dos melhores métodos para que o efluente gerado seja tratado (CHAGAS, 2022).

Os POAs são processos utilizados para o tratamento de compostos de difícil degradação, tais como os compostos recalcitrantes. Esses processos se baseiam em reações químicas de oxidação, onde são gerados radicais livres altamente reativos que reagem e degradam os compostos presentes no meio reacional. Pode-se utilizar diferentes agentes oxidantes, como o oxigênio, o peróxido de hidrogênio, ozônio, dióxido de cloro, permanganato de potássio, entre outros, para gerar radicais livres (KIFFER, 2019).

Os POAs são considerados tecnologias avançadas porque podem ser aplicados em baixas concentrações e são capazes de degradar compostos orgânicos recalcitrantes em um curto período. Além disso, esses processos apresentam uma alta eficiência na remoção de contaminantes, podendo ser utilizados tanto em ambientes aquáticos quanto em solos (OLIVEIRA et al., 2019).

É sempre necessário avaliar qual o método é mais indicado para ser utilizado em um processo de tratamento utilizando POAs, isso pode variar de acordo com o tipo de efluente a ser tratado, a disposição do contaminante, o meio reacional entre outros. Existem processos que utilizam fotocatalisadores sólidos e, portanto, duas fases distintas (processos heterogêneos), processos que não utilizam fotocatalisadores sólidos e, portanto, somente ocorrem em uma fase (processos homogêneos), processo que necessitam da presença de luz (processos irradiados) e

processos que ocorrem sem a presença de luz (processos não irradiados). Na Tabela 1 estão apresentados os tipos de POAs e suas classificações operacionais (FERREIRA DE JESUS, 2021).

Tabela 1: Tipos de POA

Processos Não Irradiados		**Processos Irradiados**	
Homogêneos	**Heterogêneos**	**Homogêneos**	**Heterogêneos**
H_2O_2/UV		H_2O_2	
Feixe de Elétrons	TiO_2/H_2O_2/UV	O_3	Oxidação Anódica
Ultrassom		O_3/H_2O_2	
Foto-Fenton			
O_3/UV	TiO_2/O_3/UV	Fenton	Eletro-Fenton

Fonte: adaptado de FERREIRA DE JESUS, 2021.

2.5 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

Visando o tratamento de compostos orgânicos que apresentam uma dificuldade de serem tratados através de tratamentos convencionais, a fotocatálise vem sendo amplamente estudada, pois se mostra uma forma eficiente no tratamento de efluentes. O processo acontece por meio do uso de um fotocatalisador, que comumente é um material semicondutor, que absorve energia proveniente da luz e converte essa energia luminosa em energia química para produzir reações químicas (MOURÃO *et al.*, 2009).

Vários semicondutores podem ser utilizados no processo de fotocatálise, entre eles podem-se citar: o dióxido de titânio (TiO_2), óxido de zinco (ZnO), o óxido de grafeno (GO), o nitreto de tungstênio (Wn), o dióxido de cério (CeO_2), o sulfeto de cádmio (CdS), o sulfeto de zinco (ZnS) entre outros. Esses materiais apresentam propriedades físicas e químicas que favorecem a sua utilização na fotocatálise heterogênea, como a estrutura cristalina, a energia de ativação, o tamanho da partícula, porosidade e outras (KIILLER; KOJICOVSKI; FELICE, 2016).

Todos os semicondutores possuem uma diferença de energia entre a banda de valência, que é preenchida por elétrons, e a banda de condução, banda livre e desocupada de elétrons, essa diferença é chamada de *bandgap*. Os elétrons podem sair da banda de valência e seguirem para a banda de condução somente se receberem uma energia mínima para que isso aconteça, essa energia é chamada de energia de *bandgap*. Quanto maior esse *bandgap*, mais energia os elétrons necessitam receber para que possa ser movido (HUERTA-AGUILAR *et al*., 2019).

Na fotocatálise heterogênea, quando um fotocatalisador semicondutor é irradiado por luz, ela é absorvida pelos elétrons do material, que por sua vez são excitados e saltam para a banda de condução, quando essa energia excede a energia de bandgap. Com isso, são criados buracos na banda de valência que são preenchidos por elétrons do ambiente, gerando espécies reativas de oxigênio, como é o caso do radical hidroxila (OH•), que podem oxidar compostos na superfície do fotocatalisador (PATHAK *et al., 2016)*.

Cada material apresenta uma *bandgap* característica como pode ser visto na Tabela 2 , abaixo:

Tabela 2: Energias de ativação de semicondutores comumente utilizados na fotocatálise.

Semicondutor	**Energia de ativação (eV)**	**Semicondutor**	**Energia de ativação (eV)**
$BaTiO_3$	3,3	SnO_2	3,9
CdO	2,1	$SrTiO_3$	3,4
CdS	2,5	TiO_2	3,2
CdSe	1,7	WO_3	2,8
Fe_2O_3	2,2	ZnO	3,2
GaAs	1,4	ZnS	3,7
GaP	2,3		

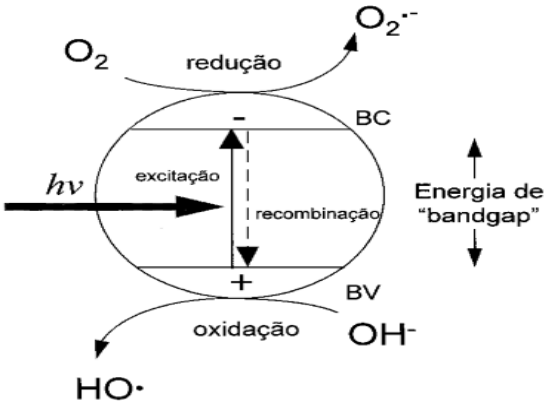
Fonte: VÁQUEZ; RODRÍGUEZ; ALBA, 2003.

Um dos semicondutores mais clássicos usados na fotocatálise heterogênea é o dióxido de titânio (TiO_2), devido a sua alta reatividade e baixa seletividade, podendo degradar compostos diversos em pouco tempo de uso. A energia de *bandgap* requerida pelo TiO_2 para sua ativação é por volta de 3,2 eV, que é relacionada a comprimentos de onda menores do que 387 nm, ou seja, somente raios ultravioletas podem ser utilizados para ativação desse fotocatalisador (SILVA WOLFF *et al.,* 2022).

2.6 DIÓXIDO DE TITANIO

Entre os semicondutores já estudados e utilizados comercialmente para o uso da fotocatálise heterogênea, o TiO_2 é o mais utilizado porque apresenta uma alta estabilidade fotoquímica, o que faz com que o seu reuso seja facilitado, apresenta um custo não elevado, o que não encarece o processo em que será utilizado. Como o TiO_2 apresenta uma energia de *bandgap* de cerca de 3,2 eV, a sua ativação é primordialmente feita pela incidência de luz ultravioleta, o que permite a utilização de luz solar para sua ativação, visto que a luz ultravioleta representa um percentual da radiação que chega à terra proveniente do sol (OLIVEIRA; SILVEIRA, 2011). A Figura 4 mostra a representação esquemática da ativação semicondutor com a absorção de luz.

Figura 4 – Representação da ativação de um semicondutor com a absorção de luz



Fonte: NOGUEIRA; JARDIM (1998, p. 70).

Quando a radiação incide no TiO_2, faz com que elétrons na banda de valência sejam levados a banda de condução, formando um par de elétron-vacância na banda

de condução e na banca de valência, respectivamente. Em solução, a água age como doador de elétrons para a formação de radicais hidroxila.

$$TiO_2 \xrightarrow{hv} TiO_2\,(e_{bc}^- + h_{bv}^+) \quad (1)$$

$$h^+ + H_2O_{ads} \rightarrow HO\cdot + H^+ \quad (2)$$

$$h^+ + OH_{ads}^- \rightarrow OH^- \quad (3)$$

O oxigênio dissolvido no meio reacional age como aceptor de elétrons e serve para produzir o íon superóxido que também pode ser utilizado em reações para a formação dos radicais hidroxila.

$$e^- + O_2 \rightarrow O_2^{\cdot -} \quad (4)$$

$$O_2^{\cdot -} + H^+ \rightarrow HO_2^{\cdot} \quad (5)$$

O TiO_2 apresenta 3 fases cristalinas distintas, sendo eles a anatase, a rutilo e a brookita. A diferença entre esses 3 materiais é a sua estrutura cristalina, o que porventura modifica outras propriedades como principalmente sua foto reatividade e estabilidade fotocatalítica. As fases anatase e rutilo são facilmente encontradas e sintetizadas, já a fase brookita é relativamente difícil de ser sintetizada (SALEIRO *et al.,* 2010).

Enquanto a fase anatase apresenta uma excelente reatividade e uma boa estabilidade, a fase rutilo apresenta uma excelente estabilidade e uma baixa reatividade. Devido a isso é muito comum comercialmente a utilização do TiO_2 p25, que é uma mistura de 80% de anatase e 20% de rutilo, sendo considerada uma boa proporção das fases (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

Entretanto, a proporção de fases pode ser variada de acordo com métodos e condições de síntese diferentes.

2.7 DOPAGEM DE FOTOCATALISADORES

A dopagem de fotocatalisadores é um processo em que materiais, normalmente metais de transição, são adicionados a outros materiais visando uma melhora na sua atividade fotocatalítica. A dopagem pode alterar as propriedades eletrônicas e estruturais do material, melhorar a eficiência da geração dos pares elétron-vacância, diminuir a sua energia de *bandgap*, favorecendo o aumento da atividade fotocatalítica em processos de formação de radicais oxidantes para a fotocatálise (MEDEIROS, 2022).

Várias técnicas podem ser utilizadas para dopagem, a mais comum é a heterojunção simples, onde o material dopante é inserido na estrutura cristalina do material dopado favorecendo assim o processo de fotocatalítico (SILVA; LANSARIN; MORO, 2013).

Como o TiO_2 apresenta uma energia de *bandgap* que o faz somente ser ativado através de luz de comprimentos pequenos, na área do ultravioleta, muitos estudos têm sido desenvolvidos para que o TiO_2 seja dopado com outro material e possa ter um aumento na faixa espectral de sua ativação, permitindo que ele possa ser ativado através de luz visível também (CUNHA, 2022). Pilonetto (2016) estudou a utilização de fotocatalisadores dopados com prata para a degradação de fenol, o fotocatalisador foi capaz de degradar 90% de fenol em 2h de reação utilizando luz visível. Lopes (2021) utilizou Ag/TiO_2 na degradação de um corante, tendo obtido 100% de degradação da cor em 60 min de reação.

Em resumo, a dopagem de fotocatalisadores é uma estratégia promissora para melhorar a eficiência da conversão fotocatalítica de energia. Pesquisas continuam sendo conduzidas para explorar novos materiais e dopantes, a fim de maximizar o desempenho dos fotocatalisadores dopados (SIPPEL, 2022).

2.8 CINÉTICA REACIONAL

Quando se trata de processos fotocatalíticos em meio homogêneos, a concentração de contaminante e a concentração de agente oxidante (oxigênio, na maioria dos casos) interferem na velocidade da reação, fazendo com que a reação seja considerada de segunda ordem. Fazendo uma simplificação de que o agente oxidante está em excesso, a velocidade da reação pode passar a depender apenas

da concentração do contaminante (SHAFAEI; NIKAZAR; ARAMI, 2010). Nesse caso, essa cinética é chamada de pseudo primeira ordem e é expressa através da Equação 6:

$$-r = -\frac{dC}{dt} = kC \quad (6)$$

sendo: r, a taxa de degradação do contaminante ($mg.L^{-1}.min^{-1}$); C, a concentração do contaminante ($mg.L^{-1}$); t = tempo de reação (min); e k = constante de velocidade da reação (min^{-1}).

A Equação 6 pode ser linearizada, assumindo a forma mostrada na Equação 7, mostrada abaixo.

$$ln\,(\frac{C}{C0}) = -kt \quad (7)$$

O princípio cinético mais comumente utilizado para descrever processos de fotocatalíticos heterogêneos é o de Langmuir Hinshelwood (L-H), considerando que a reação esteja ocorrendo na superfície do fotocatalisador e há um equilíbrio de adsorção e dessorção (KUMAR; PORKODI; ROCHA, 2008). Para se utilizar o modelo de L-H entende-se a reação apenas ocorra na superfície do fotocatalisador e assume-se duas hipóteses: 1- que de que o substrato e água competem unicamente pelos sítios ativos do fotocatalisador; e 2 - que o substrato e água são adsorvidos na superfície do fotocatalisador sem competirem pelo mesmo sítio ativo (LIRA, 2013). A cinética pode ser representada pela Equação 8:

$$-r = \frac{k.K.C}{1 + K.C} \quad (8)$$

em que: r é a taxa da reação fotocatalítica ($mg.L^{-1}.min^{-1}$); k é a constante da velocidade da reação ($mg.L^{-1}.min^{-1}$); K é a constante de adsorção ($L.mg^{-1}$); C é a concentração do contaminante ($mg.L^{-1}$).

Pode-se estimar os valores de k utilizando o modelo de pseudo primeira ordem na Equação 6. Os dados de k em função de C_0 podem ser utilizados na expressão modificada da cinética de L-H, que pode ser obtida através da Equação 9.

$$-r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_{ad}.k_{LH}.C_0}{1 + k_{ad}.C_0} \quad (9)$$

em que: k_{ad} é a constante de adsorção aparente de Langmuir ($L.mg^{-1}$); e k_{LH} é a constante da taxa de degradação aparente ($mg.L^{-1}.min^{-1}$).

A Equação 9 pode ser linearizada na forma da Equação 10, visando estimar os valores cinéticos de forma mais simples:

$$-\frac{1}{r_0} = \frac{1}{k_{ad}.k_{LH}.C_0} + \frac{1}{k_{LH}} \quad (10)$$

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nessa sessão serão apresentados os materiais e o métodos utilizados para as sínteses, caracterizações e avaliações realizadas nesta pesquisa.

3.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados no desenvolvimento deste trabalho foram isopropóxido de titânio IV (TTIP, 97%) da Sigma Aldrich, Ácido nítrico (HNO_3, 65%), da Synth, hidróxido de sódio (NaOH, 99%) da Neon, nitrato de prata ($AgNO_3$, 99%) da Cennabras, membrana de celulose tubular de diálise com 76mm de largura plana da Sigma Aldrich, ácido p-toluico (98%) da Sigma Aldrich.

3.1.1 Síntese do TiO_2 em diferentes temperaturas

O TiO_2 foi sintetizado através de um procedimento adaptado do trabalho de Araújo Gusmão *et al*., (2022). Em um becker de 600 mL foi preparada uma solução, adicionando 30 mL de uma solução de HNO_3 1M e, em seguida, sob agitação vigorosa, foram adicionados, gota a gota, 8,4 mL de isopropóxido de titânio IV (TTIP, 97%) seguido de 60 min de agitação vigorosa até que a solução se tornasse límpida, sem a presença de aglomerados brancos. Em seguida foram acrescentados 60 mL de água deionizada à solução e o pH aumentado para 2,5 com a adição de uma solução de NaOH 1M, até a formação de um gel. Após 60 min de agitação do gel, o material foi transferido para uma membrana de diálise previamente hidratada por 2 min e colocada em um balde com cerca de 10L de água deionizada para ocorrer a remoção de íons livres que possam contaminar o fotocatalisador que será formado. A água foi trocada de 12 em 12 horas até que o sobrenadante dentro da membrana atingisse pH 6. O conteúdo da membrana foi então transferido para um becker e seco em estufa por 12h, a 100ºC. Em seguida o material foi calcinado em uma mufla sob taxa de aquecimento de 5ºC/min até atingir as temperaturas de 300ºC, 450ºC, 600ºC, 750ºC e 900ºC, respectivamente, permanecendo nesta condição 4 por horas.

3.1.2 Síntese do TiO_2-Ag(0,5%)

O fotocatalisador TiO_2-Ag(0,5%) foi sintetizado através do mesmo procedimento adaptado da síntese do TiO_2 utilizado no tópico anterior. O precursor do TiO_2 foi preparado através de uma adição lenta de 8,4 mL de isopropóxido de titânio IV (TTIP, 97%) em 30 mL de solução de HNO_3 1M e após 60 min de agitação, o pH da solução foi ajustado para 1,5 através da adição de uma solução de NaOH 1M e em seguida foi adicionada uma solução de $AgNO_3$ (proporção de 0,5% de Ag) (Ver Apêndice C) e 60 mL de água. Após 60 min de agitação o pH da solução aumentou para 2,5 e foi submetida a uma luz de radiação UVC, por uma hora, para que houvesse redução dos íons prata na superfície do fotocatalisador. Posteriormente a solução foi adicionada a uma membrana de diálise previamente hidratada por 2 min e colocada em um balde com cerca de 10L de água deionizada para a remoção de íons livres. A água foi trocada de 12 em 12h até a solução no interior da membrana atingir pH 6. Em seguida, a solução foi é retirada da membrana, colocada para secar em estufa por 12h a 100ºC e posteriormente calcinada por 4h em uma mufla, na temperatura de 300ºC com taxa de aquecimento de $5ºC.min^{-1}$.

Através do estudo da influência da temperatura de calcinação do TiO_2 puro, a temperatura utilizada que apresentou o TiO_2 com maior atividade catalítica foi utilizada para a calcinação do TiO_2-Ag(0,5%).

3.1.3 Soluções de ácido p-toluico

As soluções de ácido p-toluico utilizadas neste estudo foram preparadas utilizando o ácido p-toluico fornecido pela Sigma Aldrich com 98% de pureza. De acordo com a concentração desejada, uma massa de ácido p-toluico foi pesada e colocada em becker com água deionizada previamente aquecida por uma chapa de aquecimento, isso devido à baixa solubilidade do ácido p-toluico em água. A solução permaneceu em agitação e aquecimento por algumas horas até a total solubilização do ácido p-toluico (OLIVEIRA, 2022)

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES

Os fotocatalisadores foram caracterizados através de análise termogravimétrica (TG), difração de raios X (DRX), análise textural, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise de fotoluminescência (PL) e espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX).

3.2.1 Análise termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica fornece informações sobre a estabilidade térmica e a composição do material. A partir da curva de perda de massa, pode-se determinar a temperatura de decomposição e a quantidade de cada componente presente no material. Além disso, a análise também pode ser usada para avaliar a cinética da reação de decomposição, o grau de pureza do material e a eficácia de tratamentos térmicos para a degradação de contaminantes (HUANG *et al.*, 1999).

A análise termogravimétrica foi realizada no equipamento STA 449 F3 Júpiter NETZSCH do Laboratório de Refino e Tecnologias Limpas do Instituto LITPEG (LABREFINO- LATECLIM/LITPEG/UFPE). Para a análise, 5 mg dos materiais foram adicionados a um cadinho de alumina o qual foi posicionado na termobalança. Foi programada uma rampa de aquecimento de 10°C.min^{-1} desde 30°C até 900°C, em atmosfera de ar sintético com vazão de 50 mL.min^{-1}. A utilização de atmosfera oxidante teve como objetivo simular o comportamento da estabilidade térmica em condições próximas ao sistema utilizado na síntese.

3.2.2 Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X é um método que possibilita 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 os planos de difração presentes na amostra. O feixe atinge o detector dependendo do ângulo do feixe emitido, do comprimento de onda dele, e do espaço entre os planos da amostra. A estrutura cristalina das amostras é identificada a partir dos picos basais nos difratogramas (NOBRE *et al*., 2017).

A estrutura cristalina dos fotocatalisadores foi avaliada via técnica de DRX. Foi utilizado um difratômetro Rigaku Smartlab SE, com radiação CuKα com comprimento de onda 1,5406 nm. A tensão e a corrente aplicadas foram, respectivamente, de 40 kV e 30 mA. Os difratogramas foram obtidos na faixa angular de 2θ entre 5 e 80°, incremento de 0,02° e velocidade de 2°. min^{-1}. A análise foi realizada no Laboratório de Refino e Tecnologias Limpas do Instituto LITPEG (LABREFINO-LATECLIM/LITPEG/UFPE).

3.2.3 Análise textural

A análise de porosidade e área superficial específica via isotermas de adsorção de N_2 é uma técnica utilizada para caracterizar a estrutura de materiais porosos, como sólidos porosos como fotocatalisadores. A técnica se baseia na adsorção de nitrogênio em uma superfície sólida, onde a quantidade de nitrogênio adsorvida é diretamente proporcional à área superficial do material. À medida que o nitrogênio é adsorvido, a quantidade de moléculas de nitrogênio no gás diminui e a pressão de equilíbrio é alcançada, permitindo a determinação da quantidade de nitrogênio adsorvida em diferentes pressões (SOUZA, 2011).

A análise das isotermas de adsorção de nitrogênio permite determinar a porosidade do material, incluindo a distribuição de tamanho dos poros e o volume total de poros. A área superficial específica do material também pode ser calculada a partir da isotermas de adsorção, utilizando a equação de BET (Brunauer-Emmett-Teller) (BARDESTANI; PATIENCE; KALIAGUINE, 2019).

Foi utilizado um equipamento Quanta Chrome Autosorb-iQ Instruments para a obtenção das isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio à temperatura de -196ºC. Para a análise, os fotocatalisadores foram submetidos a um pré-tratamento *in situ* sob vácuo a 200°C por 3 horas. A análise foi realizada no Laboratório de Microrreatores Aplicados à Indústria Química (μ-RAIQ/DEQ/UFPE). As propriedades texturais como o volume/distribuição de tamanho de poros foram obtidas através do método BJH (Barret-Joyner-Halenda), e a área superficial específica através do método BET (Brunauer-Emmett-Teller).

3.2.4 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica analítica utilizada para identificar e caracterizar materiais orgânicos e inorgânicos com base na absorção de radiação infravermelha (BERTHOMIEU; HIENERWADEL, 2009).

A espectroscopia FTIR pode fornecer informações importantes sobre a estrutura química, composição, pureza e concentração de um material. Essas informações são obtidas a partir do espectro de absorção de radiação infravermelha

da amostra, que é produzido quando a amostra é exposta à radiação infravermelha. Os espectros FTIR podem ser usados para identificar e quantificar a presença de grupos funcionais específicos na amostra, como ligações C-H, N-H, O-H, C=O, C=C, entre outros. Essas informações são úteis para identificar compostos desconhecidos (LOPEZ *et al.*, 1992)

A análise foi realizada em espectrômetro da marca Perkin Elmer, modelo Spectrum400 com módulo ATR (Refletância Total Atenuada), do Laboratório de combustíveis do Instituto LITPEG (LAC/LITPEG/UFPE). Foram realizadas, por análise, 20 varreduras, na faixa entre 4000 – 600 cm^{-1} e a obtenção dos espectros foi feita no modo transmitância.

Para a realização da análise, foi posicionada uma pequena quantidade dos fotocatalisadores sobre a janela de diamante do módulo ATR, a qual permite que a radiação eletromagnética de comprimento de onda na faixa do infravermelho incida na amostra. O sinal resultante desta interação é processado através na implementação da transformada de Fourier gerando espectros com as bandas características.

3.2.5 Análise de fotoluminescência (PL)

A análise de fotoluminescência é baseada no fenômeno da luminescência, que ocorre quando os elétrons em um material absorvem energia e saltam para um estado energético mais elevado. Quando esses elétrons retornam ao estado de menor energia, eles liberam a energia na forma de luz. Na análise de fotoluminescência, o material é excitado por uma fonte de luz, como um laser, e a luz emitida pelo material é detectada e analisada. A intensidade, o comprimento de onda e a forma do espectro de emissão de luz fornecem informações sobre as propriedades do material, como a estrutura eletrônica, a composição, a pureza, a eficiência quântica e a taxa de recombinação de elétrons com suas vacâncias, uma propriedade importante estudada no quesito de semicondutores utilizados para a fotocatálise (EMPEDOCLES *et al.*, 1999).

Foram obtidos os espectros de fotoluminescência dos fotocatalisadores em equipamento Espectrofluorímetro Horiba Jobin Ivon FL3. As aberturas das fendas da fonte e do detector foram de 3 nm. A faixa de varredura avaliada foi de 400 a 750 nm com incremento de 1 nm, correspondendo ao espectro visível. Para a realização da

análise, a amostra em pó foi imobilizada no porta amostra e posicionada a 45° em relação ao feixe incidente, formando um ângulo de 90° com o detector. Por fim, os espectros foram obtidos.

3.2.6 Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX)

A espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX) auxilia na determinação de elementos químicos presentes na amostra, com o propósito de analisar o percentual de metais presentes nas amostras de fotocatalisadores. 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 (VIEIRA *et al.,* 2021).

O equipamento utilizado para as análises se encontra no 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.

3.3 AVALIAÇÃO FOTOCATALÍTICA

A avaliação fotocatalítica se deu através de alguns testes onde foram estudados a influência de algumas variáveis.

3.3.1 Ensaios de fotodegradação

Os ensaios de degradação foram realizados em um reator batelada de 400 mL contendo 100 mL de solução de ácido p-toluico, previamente preparada, na concentração de 20 $mg.L^{-1}$. A avaliação dos fotocatalisadores foi realizada através da comparação entre os resultados obtidos usando 0,5 g.L-1 de fotocatalisador. A fonte luminosa utilizada foi uma lâmpada OSRAM E27 300W capaz de emitir radiação UVA-UVB-visível.

Foram retiradas alíquotas da solução estoque de ácido p-toluico nos tempos de 5, 15, 30, 45, 60 e 90 min com a presença de luz. Todas as alíquotas foram diluídas em uma proporção de 1:1 para que pudessem ser filtradas através de um *holder* de filtração de policarbonato com uma membrana de mistura filtrante estéril em nitrato de

celulose quadriculada da marca Unifil com tamanho de poro de 0,47 µm. Após filtrada, cada alíquota foi condicionada em um vidro âmbar para ser quantificado o decaimento da concentração, que foi realizado utilizando a técnica de espectrofotometria no comprimento de onda de 236 nm, característico do ácido p-toluico. A análise foi realizada em espectrofotômetro Uv-vis da marca EDULAB.

3.3.2 Estudo da influência do pH

Seguindo o mesmo padrão para a realização dos testes de degradação, foi avaliada a influência do pH nas reações. Para tal foram feitos testes no pH do ácido p-toluico (pH 4) e testes em pH neutro (pH 7).

3.3.3 Estudo da influência da concentração inicial

Utilizando soluções de ácido p-toluico com concentrações de 10, 15 e 20 $mg.L^{-1}$ como soluções iniciais, foi estudada a influência da concentração inicial na degradação do contaminante.

3.3.4 Análise da estabilidade fotocatalítica através de ciclos de reuso

Serão realizados ensaios em sequência para avaliar o reuso dos fotocatalisadores frente a múltiplos ciclos. Serão realizados 5 ciclos de 90 min de luz. Após o final de cada ciclo, duas alíquotas serão retiradas, para ser analisada por espectroscopia UV-Vis e análise de TOC. Posteriormente a solução será centrifugada para que o fotocatalisador seja recuperado e utilizado novamente em mais um ciclo.

3.3.5 Ajuste Cinético

Através das avaliações anteriores foi possível determinar o fotocatalisador com a melhor eficiência de degradação. Um ajuste cinético de pseudo primeira ordem e um seguindo o modelo de Langmuir-Hinshelwood foi realizado.

Para o ajuste cinético de pseudo primeira ordem foi realizado um ensaio em duplicata com uma solução de ácido p-toluico de 20 $mg.L^{-1}$, com concentração de fotocatalisador de 0,5 $g.L^{-1}$ e volume reacionário de 100 mL. Foram retiradas as

alíquotas nos tempos de 5, 15, 30, 45 minutos. A constante de reação foi obtida através da Equação 7.

Para o ajuste cinético de Langmuir-Hinshelwood foram preparadas soluções de 20, 15 e 10 $mg.L^{-1}$ de ácido p-toluico, com 0,5 $g.L^{-1}$ de fotocatalisador e volume reacionário de 100 mL. Como o ajuste leva em consideração a taxa de reação inicial em cada uma das concentrações, somente a alíquota de 5 min foi retirada. As constantes para o modelo cinético de L-H foram obtidas através da Equação 10.

Para os dois modelos cinéticos foram utilizados uma lâmpada OSRAM E27 300W capaz de emitir radiação UVA-UVB-visível posicionada a 15 cm da superfície da solução.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos durante esse estudo. Serão apresentados os resultados das caracterizações do material que possibilitaram uma análise e entendimento maior acerca das características físico-químicas e morfológicas dos materiais preparados além de sua atividade fotorreativa frente ao contaminante previamente selecionado, o ácido p-toluico.

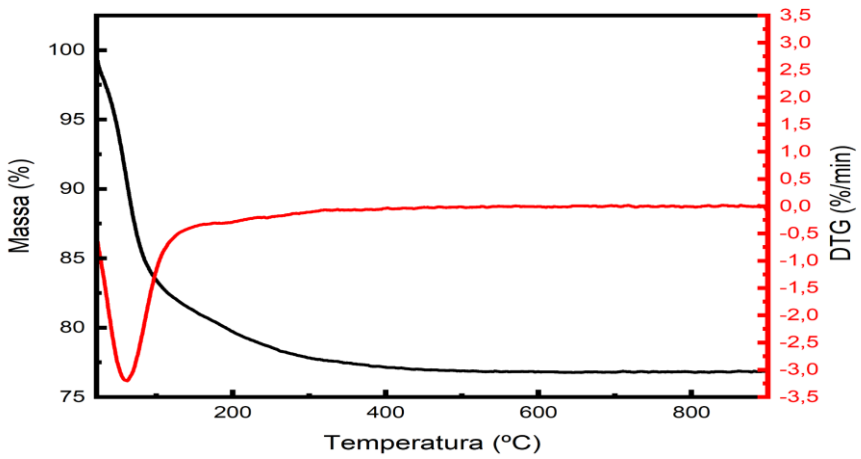
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES

Os fotocatalisadores foram caracterizados através de análise termogravimétrica (TG), difração de raios X (DRX), análise textural, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise de fotoluminescência (PL) e espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX).

4.1.1 Análise termogravimétrica (TG)

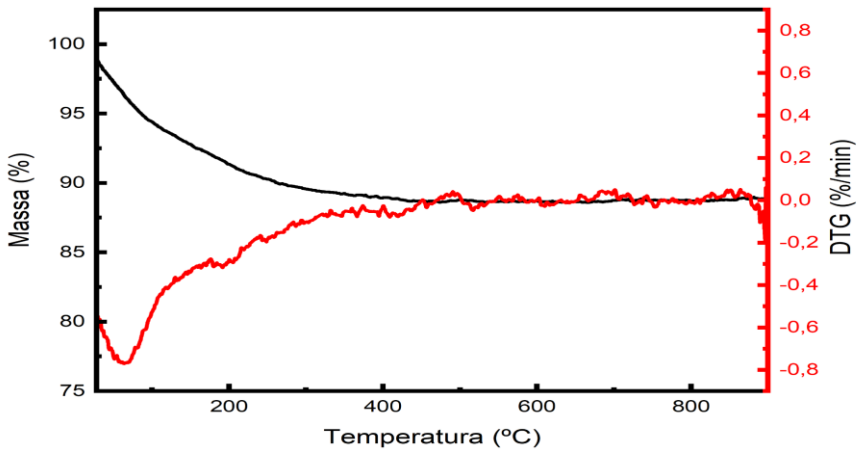
Após a etapa de secagem em estufa, dos materiais, são formados materiais precursores que devem ser levados para calcinação para que qualquer contaminante utilizado na síntese possa ser eliminado e para que haja a formação das estruturas cristalinas de cada um dos materiais. Nas Figuras 5 e 6, é possível observar as curvas de análise termogravimétrica e análise térmica diferencial dos precursores dos materiais de TiO_2 e de TiO_2-Ag(0,5%).

Figura 5 – Termograma do precursor de TiO_2



Fonte: Autor (2023).

Figura 6 – Termograma do precursor de TiO_2-Ag(0,5%)



Fonte: Autor (2023).

Pelas Figuras 5 e 6 é possível observar que nos dois materiais sintetizados existe uma leve perda de massa até a temperatura de 300ºC, seguida por uma estabilidade até a temperatura de 900ºC. Segundo Maichin (2020) perdas de massas ocorrendo por volta de 150ºC ocorrem devido a perda de água presente no material e entre 175ºC até por volta dos 300ºC, ocorre a perda de material orgânico resultante principalmente ao método de síntese utilizado.

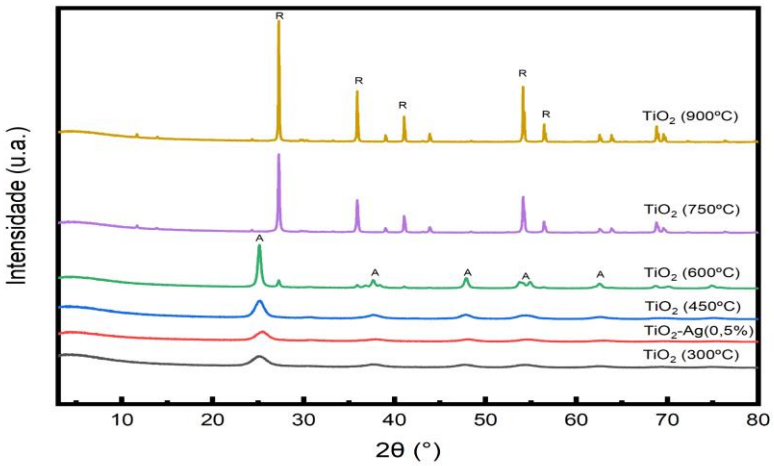
Observando as respectivas Figuras, é possível ver que o precursor TiO_2 apresentou uma maior perda de massa do que o precursor TiO_2-Ag(0,5%) em valores

de temperatura até 300ºC, o que indica que o TiO_2-Ag(0,5%) apresenta menos umidade e menos presença de compostos orgânicos. Com o aumento de temperatura de 300ºC até 900ºC é possível observar que os dois materiais não apresentam perdas de massa significativas, mostrando que ambos são termicamente estáveis a partir de 300ºC.

4.1.2 Difração de raios X (DRX)

Os aspectos estruturais de cada um dos materiais sintetizados foram analisados através da técnica de difração de raios X (DRX). Os difratogramas correspondentes à análise de cada um dos materiais estão ilustrados na Figura 7.

Figura 7 – Difratograma dos fotocatalisadores de TiO_2 sintetizados em diferentes temperaturas



Fonte: Autor (2023).

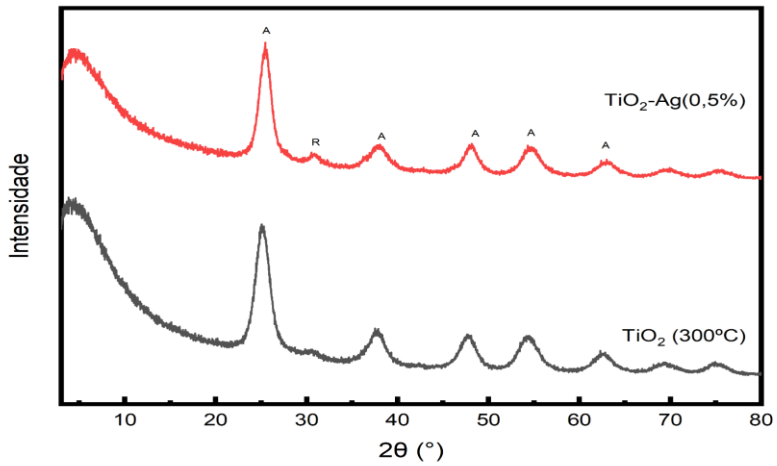
Picos correspondentes à fase anatase (JCPDS Card nº 21-1272) podem ser observados em valores de 2Θ iguais a 24,8º, 37,3º, 47,6º, 53,1º e 62,2º, esses picos correspondem aos planos cristalinos (101), (004), (200), (105) e (204), respectivamente. Os picos referentes a fase rutilo (JCPDS Card nº 21-1276) podem ser observados em valores de 2Θ iguais a 27,0º, 35,6º, 40,8º, 54,0º e 56,1º, que correspondem aos planos cristalinos (110), (101), (200), (111), (211), (220) e (002), respectivamente, o que está de acordo com o trabalho realizado por Li *et al.*, (2014).

Com o aumento da temperatura de calcinação, é possível observar um aumento da presença da fase rutilo do TiO_2 em comparação com a fase anatase. Tal

fenômeno é esperado, como foi discutido por Santos e Ogasawara (2014), que desenvolveram um método de síntese da fase rutilo do TiO_2 utilizando baixas temperaturas, visto que com altas temperaturas, acima dos 650ºC, a síntese da fase rutilo é favorecida ao invés da fase anatase.

Os difratogramas correspondentes à análise do TiO_2 e TiO_2-Ag(0,5%) estão ilustrados na Figura 8.

Figura 8 – Difratograma dos fotocatalisadores de TiO_2 e TiO_2-Ag(0,5%) calcinados em 300ºC



Fonte: Autor (2023).

Não é possível observar picos referentes à prata no difratograma apresentado nessa Figura. Kočí *et al.* (2010) também observaram a ausência de picos característicos de prata em seu trabalho com o mesmo material e interpretaram como uma possível influência no tamanho das incrustações de prata serem menores do que 0,3 nm. Por outro lado Chang *et al.* (2006) alegaram haver uma sobreposição de picos em 2Ɵ igual a 38,0º enquanto Aini *et al.* (2019) justificaram que pela proporção muito pequena de prata no material (0,5%), não seria possível observar picos referentes a presença de prata. Todas as observações sugeridas podem ser adequadas para justificar a ausência de picos referentes à presença de íons prata, no fotocatalisador TiO_2-Ag(0,5%) sintetizado neste trabalho.

A Equação de Debye-Scherrer (Equação 11) pode ser utilizada para se determinar o tamanho do cristalito dos materiais que foram analisados por difração de raios X, visto que os parâmetros necessários são obtidos na análise.

$$D = \frac{k.\lambda}{\beta.cos\Theta} \quad (11)$$

sendo: D, o tamanho do cristalito (nm); *k,* o fator de forma (= 0,9); ƛ, o comprimento de onda do raio X (= 0,15406 nm); β, o alargamento da linha na metade da intensidade máxima do difratograma; e Θ, o ângulo de difração.

A Tabela 3 relaciona os parâmetros de cada um dos materiais e apresenta o tamanho de cada cristalito.

Tabela 3: Tamanho do cristalito dos materiais sintetizados

Material	**β (rad)**	**Θ (rad)**	**D (nm)**
TiO_2 (300ºC)	0,032	0,219	4,39
TiO_2 (450ºC)	0,020	0,219	6,92
TiO_2 (600ºC)	0,007	0,219	20,09
TiO_2 (750ºC)	0,002	0,238	59,48
TiO_2 (900ºC)	0,001	0,238	109,41
TiO2-Ag(0,5%)	0,027	0,222	5,26

Fonte: O autor, 2023.

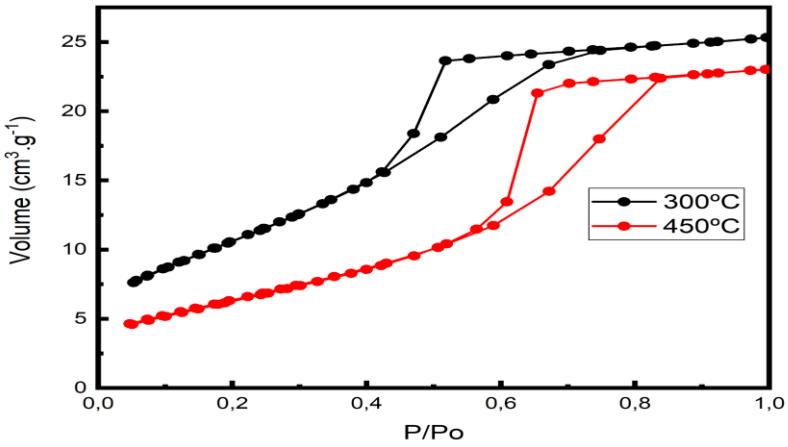
Analisando os dados da Tabela 3 é possível perceber que com o aumento da temperatura de calcinação, há um aumento no tamanho do cristalito. Yener e Helvacı (2015) constataram que quanto maior a temperatura, maior o tamanho do cristalito e maior o aglomerado de partículas, através de uma compilação de dados obtidos através de uma análise conjunta de materiais mistos de TiO_2 e SiO_2 por DRX e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os autores constataram ainda que o aumento da temperatura também ocasionava um aumento da densidade das partículas dos materiais analisados. Com esse estudo, é possível inferir que os materiais de TiO_2 calcinados em diferentes temperaturas, também apresentam essa tendência de aumento de densidade devido ao aumento da temperatura de

calcinação, sendo necessário uma análise posterior através de MEV para se constatar tal condição.

4.1.3 Análise textural

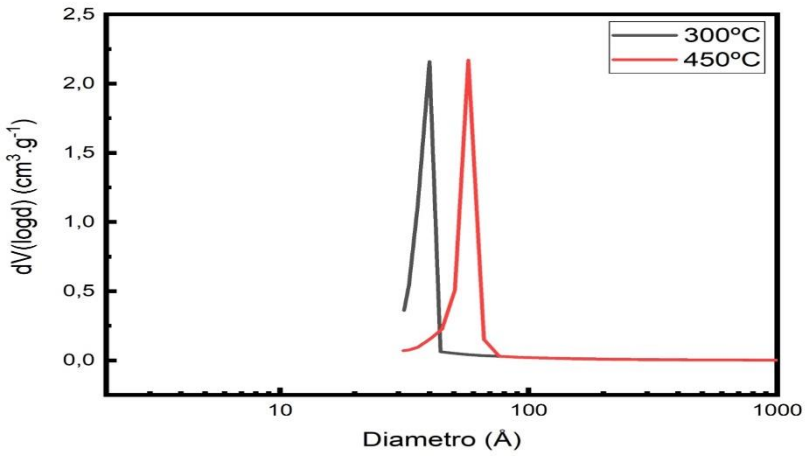
A análise textural dos materiais foi realizada através da técnica de adsorção/dessorção de nitrogênio. Aplicando o método BET, foi possível obter a área superficial específica e pelo método BJH, foi obtida a distribuição de tamanhos de poros. As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e a curva de distribuição de tamanho de poros estão apresentadas nas Figuras 9 e 10, respectivamente.

Figura 9 – Isotermas de adsorção/dessorção do TiO_2 (300ºC) e TiO_2 (450ºC)



Fonte: Autor (2023).

Figura 10 – Distribuição do tamanho de poros do TiO_2 (300ºC) e TiO_2 (450ºC)



Fonte: Autor (2023).

Como é possível observar na Figura 9, os dois fotocatalisadores analisados apresentam isotermas do tipo V, típicas de materiais mesoporosos e com diâmetro médio de poros entre 20 - 500 Å, de acordo com a classificação expressa por Aranovih e Donohue (1998), e tipo H2 de acordo com a classificação IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). Assim como no trabalho desenvolvido por Costa et al. (2006), em sua análise acerca das características morfológicas do TiO_2, esse tipo de configuração indica uma composição de poros cilíndricos abertos e fechados com algumas estrangulações, uma morfologia também conhecida como do tipo “garrafa”.

Corroborando com o comentado acerca dos materiais no parágrafo anterior, a Figura 10 indica a distribuição do tamanho de poros dos materiais, que como era esperado se encontra majoritariamente entre 30 - 80 Å, evidenciando tratar-se de um material mesoporoso.

Através do método BET, foi possível calcular as áreas superficiais dos fotocatalisadores calcinados à 300ºC, 450ºC e 600ºC, que são 246,7 m²/g, 130,9 m²/g e 33,7 m²/g, respectivamente.

É possível constatar que o aumento da temperatura de calcinação provoca uma diminuição da área superficial do material. Segundo Dutra e Almeida (2006), o aumento da temperatura provoca uma maior sobreposição de partículas, o que por sua vez provoca estrangulamento de poros, diminuindo assim a área superficial do material.

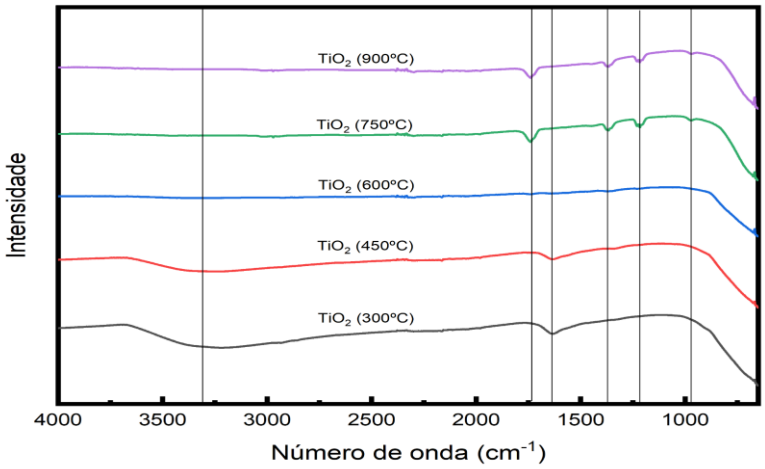
Juntamente com os dados obtidos da área superficial, da distribuição do tamanho de poros e das isotermas de adsorção/dessorção, é possível observar que o TiO_2 calcinado em 300ºC apresenta melhores características texturais do que os outros materiais.

Como discutido no trabalho de Silva, Lansarin e Moro (2013), não é esperado que haja uma modificação significativa nas características morfológicas do TiO_2 (300ºC) e do TiO_2-Ag(0,5%), isso acontece devido a pequena proporção de prata presente no material.

4.1.4 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 11 apresenta os espectros FTIR dos fotocatalisadores de TiO_2 calcinados em diferentes temperaturas.

Figura 11 – Espectro FTIR dos fotocatalisadores de TiO_2 em diferentes temperaturas



Fonte: Autor (2023).

Nos fotocatalisadores preparados a 300ºC e 450ºC é possível observar uma banda em torno de 3300 cm^{-1}, segundo Massaroli (2019) indica a presença de água e grupos hidroxil. Percebe-se que a mesma banda não é perceptível nos materiais calcinados a temperaturas mais elevadas devido a eliminação desses componentes, como comentado durante a análise termogravimétrica dos materiais. Ainda é possível observar uma banda em torno de 1650 cm^{-1} devido às vibrações de estiramento de ligações –CH, $–CH_2$, como comentado também observado por Zhang *et al.* (2020) em

seu trabalho, onde devido a não eliminação de solventes orgânicos utilizados durante a síntese, tais bandas foram observadas.

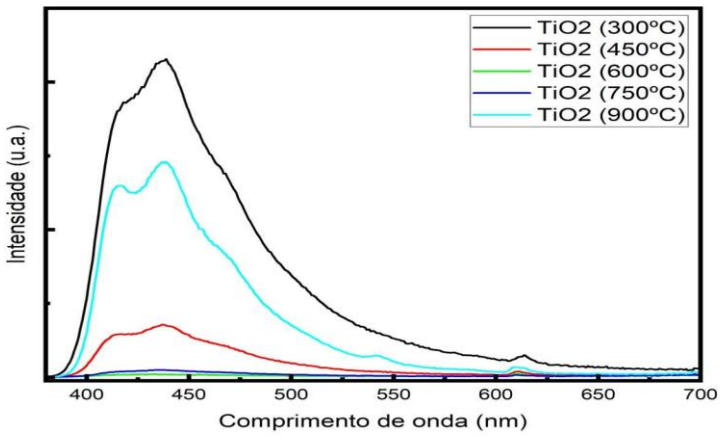
Segundo estudo feito por Premazu (2012), a fase rutilo do TiO_2 apresenta bandas características observáveis entre 950 cm^{-1} e 1450 cm^{-1}. Como observado na análise de difração de raios X, uma maior formação da fase rutilo está relacionada a uma maior temperatura de calcinação. Como foi possível observar na análise de DRX, apresentada na Figura 7 o TiO_2 calcinado a 750ºC e 900ºC apresenta uma maior proporção da fase rutilo, e por isso, é esperado que possam aparecer bandas referentes aos desdobramentos estruturais dessa fase. Ainda se observa que os demais materiais calcinados em temperaturas mais baixas, não apresentam tais picos devido à baixa proporção de fase rutilo.

4.1.5 Fotoluminescência (PL)

Com a análise de fotoluminescência é possível observar a taxa de recombinação entre os pares elétron-vacância que são formados para que haja a fotodegradação. Como visto na Figura 4, é necessário que um elétron seja excitado da banda de valência para a banda de condução para que o processo de oxidação possa ocorrer. Tal processo depende diretamente da estabilidade do par elétron excitado na banda de condução e vacância que foi deixada na banda de valência (ARAÚJO *et al.,* 2017).

É possível analisar o espectro de fotoluminescência dos fotocatalisadores sintetizados na Figura 12:

Figura 12 – Espectro de fotoluminescência dos fotocatalisadores de TiO_2 em diferentes temperaturas



Fonte: Autor (2023).

É possível observar que o pico de maior intensidade é referente ao TiO_2 calcinado a 300ºC e enquanto os de menores intensidades são referentes às temperaturas de 600ºC e 750ºC. Isso pode estar relacionado a uma proporção ideal entre as fases do TiO_2, anatase e rutilo, como descrito no trabalho de Montanhera *et al*. (2016).

4.1.6 Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX)

Através da análise EDX, foi possível determinar que o fotocatalisador misto de TiO_2-Ag(0,5%), apresenta uma proporção de 0,4% de Ag, o que está dentro do esperado devido à falta de controle na deposição de Ag no TiO_2. Essa pequena diferença da proporção esperada e real de Ag do material pode ser devido a utilização dos solventes na síntese como observado por Araújo (2006) enquanto sintetizava materiais de prata com 0,15%, 0,5%, 2% e 5%.

4.2 AVALIAÇÃO FOTOCATALÍTICA

A seguir serão apresentados e discutidos dados referentes aos ensaios de fotodegradação para avaliação da atividade fotocatalítica dos materiais sintetizados.

4.2.1 Ensaios de fotodegradação

Uma curva analítica foi preparada para que se pudesse quantificar as concentrações das soluções analisadas no espectrofotômetro UV-Vis (APÊNDICE A), a equação que relaciona a concentração com a absorbância é dada pela Equação 12, mostrada abaixo.

$$C = \frac{(A - 0{,}000257)}{0{,}08175} \quad (12)$$

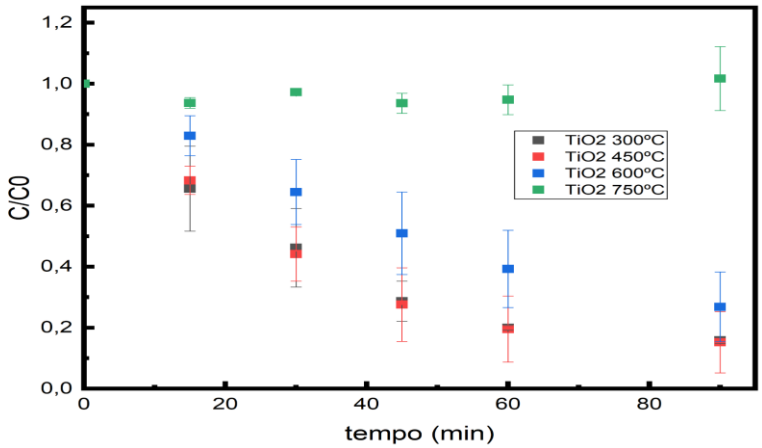
em que: C é a concentração do ácido p-toluico ($mg.L^{-1}$); e A é a absorbância obtida no espectrofotômetro UV-Vis.

A curva analítica foi preparada em triplicata e com abrangência de 0,5 a 25 $mg.L^{-1}$.

Para os ensaios de fotodegradação, foram realizados ensaios em duplicata com os materiais sintetizados para que se pudesse avaliar a sua atividade fotocatalítica frente ao ácido p-toluico.

Os ensaios ocorreram com uma concentração de ácido p-toluico de 20 $mg.L^{-1}$, o pH do próprio ácido p-toluico (pH 4) e uma concentração de fotocatalisador de 0,5 $g.L^{-1}$. Parâmetros operacionais já estudados por Oliveira (2022) e que se mostraram favoráveis para a degradação do ácido p-toluico. Não foi realizado tempo de adsorção devido ao fato de os fotocatalisadores não apresentarem adsorções quantitativas. Os tempos de coleta para os fotocatalisadores de TiO_2 calcinados em diferentes temperaturas foram de 15min, 30min, 45min, 60min e 90 min de exposição à luz, como no trabalho desenvolvido por Araújo Gusmão *et al.* (2022). As alíquotas retiradas eram diluídas na proporção de 1:1 e analisadas através de um espectrofotômetro UV-Vis. O comprimento de onda de absorbância referente ao ácido p-toluico é o de 236 nm, todas as leituras foram realizadas no mesmo comprimento de onda. Os dados obtidos estão apresentados na Figura 13.

Figura 13 – Degradação do ácido p-toluico com os catalisadores de TiO_2 calcinados à 300ºC, 450ºC, 600ºC e 750ºC.



Fonte: Autor (2023).

Primeiramente é possível observar que com o TiO_2 (750ºC) não foi possível realizar a degradação do ácido p-toluico. Através das caracterizações que foram desenvolvidas para este fotocatalisador, é possível entender a inatividade do TiO_2 (750ºC), com o mesmo entendimento mantido para o fotocatalisador TiO_2 (900ºC). Como visto através dos DRX, os dois fotocatalisadores apresentam os maiores tamanhos de cristalito, que por sua vez dificultam a sua suspensão em solução, assim dificultando a absorção de luz para a sua ativação. Além disso, os dois materiais apresentam a maior proporção da fase rutilo do que os demais fotocatalisadores, exprimindo a eles uma menor atividade fotocatalítica.

Não foi realizado tempo de adsorção devido a nenhum dos fotocatalisadores apresentarem percentuais significativos de adsorção.

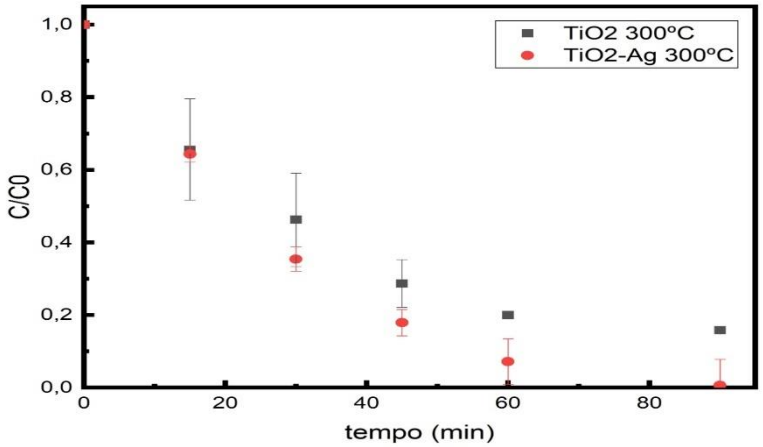
Os fotocatalisadores TiO_2 (300ºC), TiO_2 (450ºC), TiO_2 (600ºC), após 90 min de reação, apresentaram degradação na proporção de 84,1%, 84,8% e 73,2%, respectivamente. Os fotocatalisadores sintetizados a 300ºC e 450ºC apresentaram os maiores percentuais de degradação e foram muito parecidos entre si. Esses dados estão de acordo com a análises apresentadas do material, quanto menor a temperatura que foram calcinados, maior a área superficial dos materiais, o que faz com que exista uma área de contato maior entre o fotocatalisador e as moléculas do poluente, aumentando a sua eficiência de degradação.

Como a etapa de calcinação exige uma demanda energética para o aquecimento, o TiO_2 (300ºC) foi avaliado como o que apresenta uma melhor eficiência de degradação visto que necessita de menos energia para sua síntese do que o TiO_2 (450ºC).

Após a definição da melhor temperatura de calcinação ser 300ºC devido a eficiência de degradação do TiO_2 (300ºC), TiO_2-Ag(0,5%) foi preparado e calcinado na mesma temperatura.

O TiO_2-Ag(0,5%) e o TiO_2 (300ºC) foram submetidos a uma avaliação fotocatalítica. O ensaio ocorreu com uma concentração de ácido p-toluico de 20 $mg.L^{-1}$, o pH do próprio ácido p-toluico (pH 4) e uma concentração de fotocatalisador de 0,5 $g.L^{-1}$. Mais uma vez não foi realizado tempo de adsorção devido ao fato de os fotocatalisadores não apresentarem adsorções significativas quantitativas. Os tempos de coleta foram de 15min, 30min, 45min, 60min e 90 min para o TiO_2 (300ºC). As alíquotas retiradas foram diluídas na proporção de 1:1 e analisadas através de um espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda de absorção do ácido p-toluico. Os resultados experimentais obtidos estão apresentados na Figura 14:

Figura 14 – Degradação do ácido p-toluico com os fotocatalisadores:TiO_2 (300ºC) e TiO_2-Ag(0,5%)



Fonte: Autor (2023).

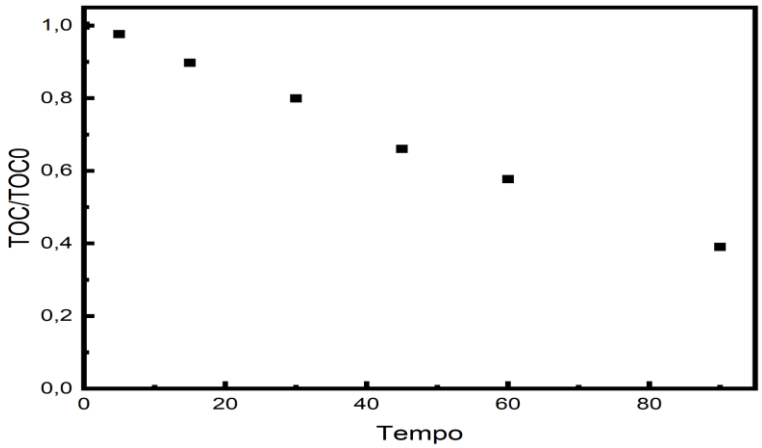
O TiO_2-Ag(0,5%) apresentou 100% de degradação em 90 minutos enquanto o TiO_2 (300ºC) apresentou 85%. Essa melhora se deve provavelmente ao efeito do aumento da faixa de absorção de radiação devido a presença da Ag em sua estrutura. Araújo Gusmão *et al.* (2022) também constataram um aumento da eficiência de

degradação do paracetamol com o uso do TiO_2 dopado com Ag, utilizando luz visível. A heterojunção do Ag/TiO_2 apresentou uma menor energia de *bandgap* e, portanto, uma maior faixa de atuação no visível.

A análise das alíquotas no espectrofotômetro UV-Vis apresenta um resultado quantitativo da quebra das ligações de grupos funcionais da molécula de contaminante. O processo de tratamento via POA é estudado para que se torne uma forma de mineralização de contaminantes, isto é, que após o tratamento por POA os únicos produtos serão H_2O e CO_2 (KIFFER, 2019).

Para se avaliar a eficiência real de mineralização dos TiO_2-Ag(0,5%), foi realizado um ensaio com a análise feita em um equipamento para a análise de Carbono Orgânico Total (em inglês, *Total Organic Carbon* - TOC), para que a concentração de carbono de uma determinada amostra seja quantificado. A Figura 15, apresenta os resultados da análise do TOC do ensaio de TiO_2-Ag(0,5%) com uma concentração de 0,5 $g.L^{-1}$, com um volume reacional de 100 mL e uma concentração de poluente de 20 $mg.L^{-1}$, mesmos parâmetros operacionais dos ensaios anteriores.

Figura 15 – Mineralização com o TiO_2-Ag(0,5%)



Fonte: Autor (2023).

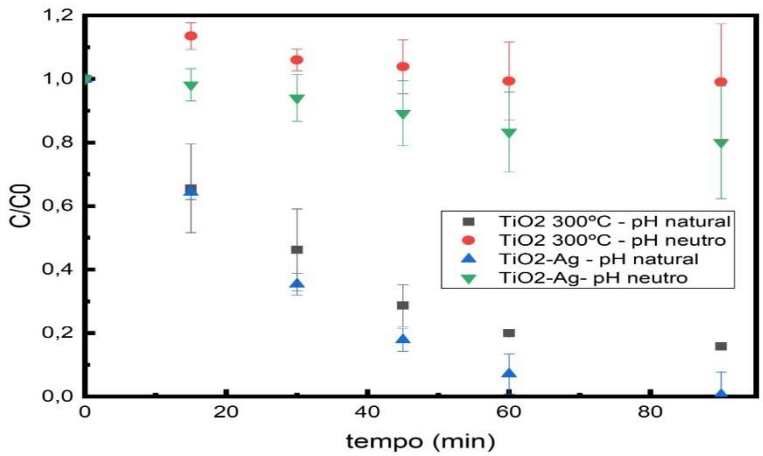
É possível constatar que não há a completa mineralização do ácido p-toluico. Após 90 min de reação houve uma degradação do TOC de 61%. Jiang *et al.* (2012) atribuíram a diferença entre análises de alíquotas no UV-Vis e no TOC, devido a transformação de grupos orgânicos em compostos orgânicos de menores cadeias.

Segundo os autores, a fotocatálise heterogênea pode ter de necessitar de maior tempo para que os compostos intermediários produzidos sejam degradados e o contaminante seja totalmente mineralizado.

4.2.2 Estudo da influência do pH

A atividade fotocatalítica do TiO_2 (300ºC) e do TiO_2-Ag(0,5%) foram analisadas comparando as eficiências de degradação do ácido p-toluico em pH (pH 4) e em pH neutro (pH 7). Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 16.

Figura 16 – Estudo a influência do pH na degradação do ácido p-toluico com os fotocatalisadores: TiO_2 (300ºC) e TiO_2-Ag(0,5%)



Fonte: Autor (2023).

Uma curva analítica foi preparada para se calcular os valores das concentrações de acido p-toluico no pH neutro devido a possível interferência dos íons OH^- na absorção de luz através do espectrômetro de luz UV-Vis.

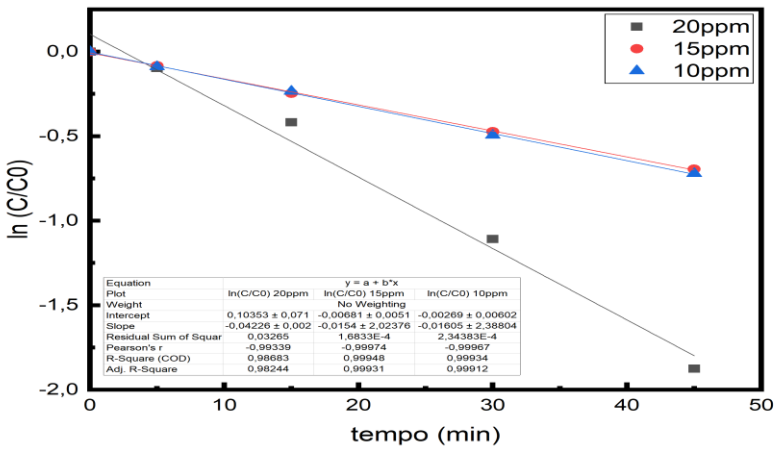
Quando não se ajusta o pH e mantém-se a solução com um pH ácido (pH 4), normal para o ácido p-toluico, percebe-se que o processo de degradação ocorre normalmente, com o TiO_2 (300ºC) e o TiO_2-Ag(0,5%), apresentando 85% e 99,6% de degradação, respectivamente. Entretanto, quando o pH é ajustado para o valor neutro (pH 7), é possível observar que não há atividade fotocatalítica, pois, nenhum fotocatalisador apresenta tendência de degradação do contaminante.

O efeito de diminuição na eficiência de degradação com o aumento de pH está em conformidade com o que foi apresentado por Dallago *et al.* (2009), em seu estudo do TiO_2 e do TiO_2 dopado com outros materiais. Em sua discussão, o ponto central é o Ponto de Carga Zero (PCZ) do fotocatalisador, esse ponto é o pH que faz com que a densidade de cargas na superfície de um fotocatalisador mude de sinal, sendo uma característica intrínseca de cada material. O PCZ do TiO_2 é em torno de 6, fazendo com o pH neutro (pH 7) esteja acima desse ponto. Quanto mais baixo o PCZ, mais cargas positivas estão dispostas na superfície do material, quanto mais acima, mais cargas negativas. As cargas positivas na superfície do material, é um fator que favorece a adsorção de partículas nos sítios ativos, onde ocorrem as reações de fotocatálise, de acordo com Moreira *et al.*, 2005.

4.2.3 Estudo da influência da concentração inicial de ácido p-toluico

O TiO_2-Ag(0,5%) foi submetido a um teste para a avaliação da influência da concentração inicial de ácido p-toluico no processo de degradação. As concentrações iniciais das soluções de ácido p-toluico foram de 10, 15 e 20 $mg.L^{-1}$, a concentração de fotocatalisador e o volume reacional foram mantidos constantes, 0,5 $g.L^{-1}$ e 100 mL, respectivamente. Os resultados experimentais estão apresentados na Figura 17.

Figura 17 – Estudo da influência da concentração inicial de ácido p-toluico



Fonte: Autor (2023).

É possível perceber que as concentrações de 15 e 10 $mg.L^{-1}$ apresentaram taxas de degradação próximas e menores do que a taxa de degradação da solução de ácido p-toluico com concentração inicial de 20 $mg.L^{-1}$.

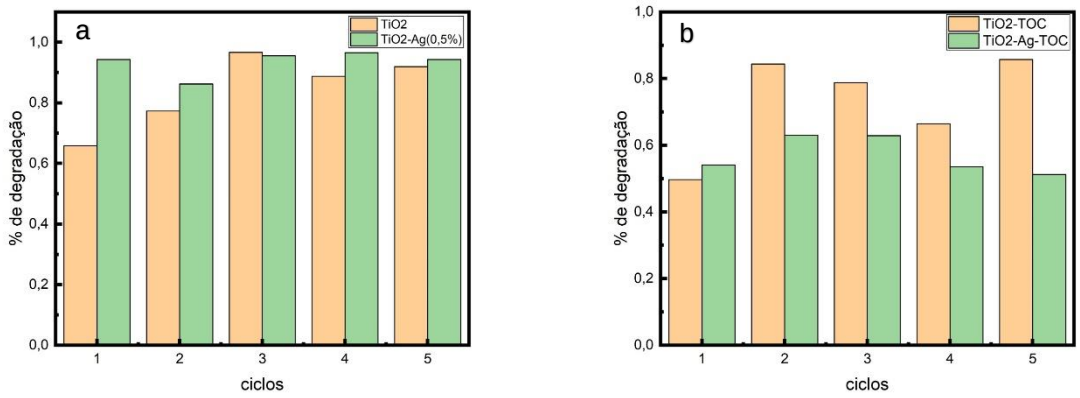
Tal comportamento pode ser analisado sob dois aspectos: a disponibilidade de moléculas de poluente e a área superficial do material como desenvolvido no estudo de Hewer (2006), quando avaliou e propôs otimizar a degradação de tetraciclinas utilizando fotocatalisadores modificados de TiO_2. O autor percebeu que a diminuição da concentração diminui a disponibilidade de moléculas do contaminante fazendo com que menos moléculas possam ser adsorvidas nos sítios ativos, onde ocorrem as reações de fotocatálise. Entretanto tal afirmação é dependente da área superficial do material, quanto maior a área superficial, maior é quantidade de sítios ativos e mais moléculas podem ser absorvidas em sua superfície.

Como a área superficial do TiO_2-Ag(0,5%) é alta, é possível inferir que a quantidade de moléculas adsorvidas devido à alta concentração é muito maior, favorecendo assim a velocidade da reação. Entretanto é importante ressaltar que mesmo com uma área superficial grande, existirá uma concentração máxima onde a velocidade de reação será máxima e a partir desse ponto, quaisquer aumentos de concentração ajudarão a inibir o processo de adsorção fazendo com a velocidade de reação comece a diminuir.

4.2.4 Análise da estabilidade fotocatalítica através de ciclos de reuso

Uma reação de fotodegradação foi iniciada com uma concentração inicial de ácido p-toluico de 20mg.L^{-1}, concentração de fotocatalisador de 0,5 g.L^{-1} e volume reacional de 100 mL. Após o tempo de reação (90 min), uma alíquota foi retirada e analisada em um espectrofotômetro UV-Vis e foi realizada uma análise de TOC, a solução de reação foi levada a uma centrífuga para que o fotocatalisador fosse recuperado para ser utilizado em outro ciclo com as mesmas condições operacionais. O processo foi repetido em 5 ciclos para que se pudesse avaliar a estabilidade fotocatalítica do TiO_2 (300ºC) e do TiO_2-Ag(0,5%). Os resultados obtidos estão dispostos na Figura 18.

Figura 18 – Ciclos de reuso do TiO_2 e TiO_2-Ag(0,5%) em análise UV-Vis (a) e análise de TOC (b)



Fonte: Autor (2023).

Em relação a análise por espectrofotometria por UV-vis (Figura a), o TiO_2-Ag(0,5%) apresentou as maiores taxas de degradação e manteve os seus valores acima dos 95% em 4 dos 5 ciclos. Em relação à análise de TOC (Figura b), o TiO_2 (300ºC) apresentou uma maior degradação quando comparado com o TiO_2-Ag(0,5%), em 4 dos 5 ciclos.

Entretanto o fotocatalisador TiO_2-Ag(0,5%) apresenta uma boa eficiência para a quebra de ligações presentes no ácido p-toluico, mas não é igualmente eficiente para a total mineralização das moléculas. Enquanto isso, o TiO_2 (300ºC) consegue mineralizar o ácido p-toluico mais efetivamente, porém sendo necessário mais do que 90 min para que o processo ocorra, o que também é esperado para o TiO_2-Ag(0,5%), pois com mais tempo de reação, é possível que consiga também degradar os produtos intermediários produzidos durante a sua reação fotocatalítica.

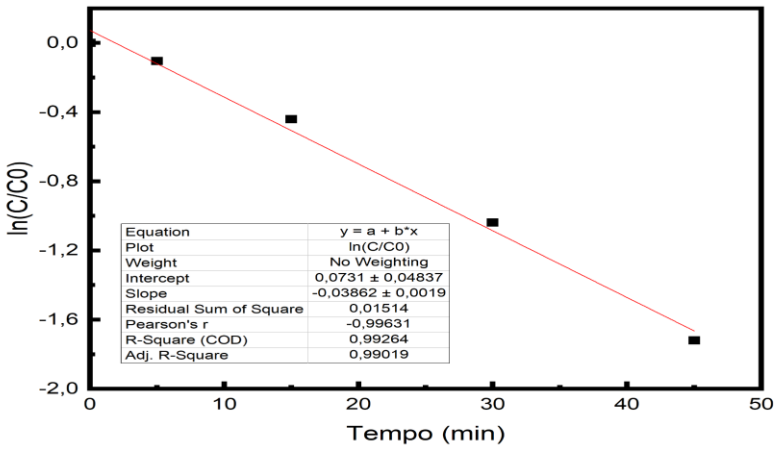
Sendo assim, os dois fotocatalisadores apresentam características parecidas quando se trata de um maior tempo de reação, entretanto quando se trata dos 90 min de reação, o TiO_2-Ag(0,5%) é melhor do que o TiO_2 (300ºC).

4.2.5 Ajuste cinético

O ajuste cinético se deu pelo modelo de pseudo primeira ordem e posteriormente para o modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H) utilizando o fotocatalisador que apresenta uma maior taxa de degradação, nesse caso, o TiO_2-Ag(0,5%).

O ajuste cinético ao modelo de pseudo primeira ordem se deu através do uso da Equação 7. Com os dados experimentais foi possível apresentar um gráfico de $\ln(C/C_0)$ versus o tempo. O gráfico pode ser observado na Figura 19.

Figura 19 – Ajuste cinético dos dados da degradação do ácido p-toluico ao modelo de pseudo primeira ordem



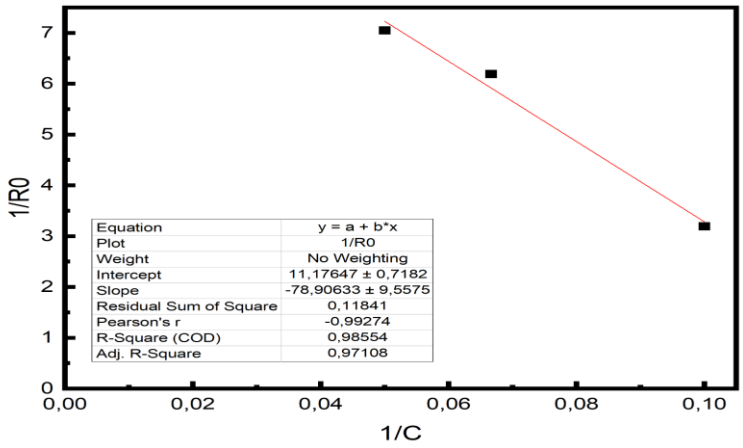
Fonte: Autor (2023).

Com o ajuste a curva de cinética de pseudo primeira ordem é possível obter o valor da constante de velocidade da reação (k) que é dada através da inclinação da reta. Nesse caso, o valor de k = 0,03862 min^{-1}.

O ajuste para o modelo de L-H se deu através da Equação 10 que já se encontra na sua forma linearizada. Primeiramente, são necessárias ao menos 3 soluções com concentrações iniciais diferentes para que se possa determinar a constante de reação de cada um dos ensaios em diferentes concentrações.

Foram preparadas 3 soluções de ácido p-toluico com concentrações de 10, 15 e 20 $mg.L^{-1}$ e foram retiradas a amostra inicial e a de 5 min de exposição à luz para que se pudesse determinar os valores das constantes de velocidade das diferentes concentrações. Após a determinação das constantes cinéticas, plotou-se um gráfico de $1/r_0$ versus $1/C_0$ obtendo-se assim os valores dos parâmetros k_{ad} e k_{LH}. Através da Figura 20 é possível analisar os dados experimentais referente a $1/r_0$ e $1/C_0$.

Figura 20 – Ajuste cinético dos dados de degradação do ácido p-toluico ao modelo de Langmuir-Hinshelwood



Fonte: Autor (2023).

Com os dados de interseção e inclinação da reta de ajuste dos pontos, foi possível calcular os valores de k_{ad} e k_{LH}, 0,142 $L.mg^{-1}$ e 0,09 $mg.L^{-1}.min^{-1}$, respectivamente.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Nessa sessão serão apresentadas as conclusões acerca do trabalho como também sugestões para realizações futuras que visam aprofundar mais o objeto de estudo desse trabalho.

5.1 CONCLUSÕES

O estudo da influência da temperatura de calcinação do TiO_2 mostrou que o TiO_2 (300ºC) apresentou uma maior eficiência de degradação quando comparado aos outros fotocatalisadores calcinados em temperaturas mais altas. As análises de caracterização mostraram que com o aumento da temperatura, há um aumento do tamanho do cristalito, um aumento da fase rutilo em comparação com a fase anatase, uma diminuição da área superficial do material e uma maior taxa de recombinação dos pares elétron-vacância.

A temperatura ótima, definida como 300ºC, serviu para a calcinação de um material misto de TiO_2 com Ag, com uma proporção de prata de 0,5%. Quando comparados o TiO_2 (300ºC) e TiO_2-Ag(0,5%), foi possível observar que o TiO_2-Ag(0,5%) apresentou as propriedades estruturais, morfológicas do TiO_2 (300ºC), porém com um aumento da atividade fotocatalítica.

O TiO_2 (300ºC) apresentou uma taxa de degradação de 85% em 90 min, enquanto o TiO_2-Ag(0,5%) apresentou 100% de degradação no mesmo período.

A análise TOC das amostras, evidenciaram que o TiO_2 (300ºC) apresentou leve aumento de eficiência quando comparado ao TiO_2-Ag(0,5%).

Testes para avaliar a influência do pH da degradação do ácido p-toluico e da concentração de ácido p-toluico, evidenciaram que as condições ótimas para a reação de degradação são em pH natural (pH 4) e com concentração inicial de contaminante de 20 $mg.L^{-1}$.

A análise da estabilidade fotocatalítica através do uso de ciclos de reação mostrou que o TiO_2-Ag(0,5%) apresentou maior taxa de degradação em diferentes ciclos de reuso, indicando sua capacidade de ser utilizado múltiplas vezes sem perder eficiência.

Então pode-se concluir que o TiO_2-Ag(0,5%) é o fotocatalisador que apresenta os melhores resultados frente aos outros fotocatalisadores estudados.

5.2 SUGESTÕES

Com a impossibilidade devido ao tempo de se fazer mais análises de caracterização e estudos complementares, é importante sugerir que o TiO_2-Ag(0,5%) seja analisado através de técnicas de caracterização como: FTIR, para se avaliar a presença de grupos funcionais em sua estrutura e provavelmente ver bandas características de ligações com Ag; Fotoluminescência, para observar a intensidade da taxa de recombinação dos pares elétron-vacância; Análise textural, para se avaliar a área superficial e a distribuição do tamanho dos poros.

Uma análise de espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS) de todos os materiais, seria interessante para avaliar as alterações da energia de *bandgap* dos fotocatalisadores.

Estudos adicionais podem ser realizados, como a imobilização do fotocatalisador em um suporte e o uso do fotocatalisador em um reator contínuo.

REFERÊNCIAS

ADEOLA, A. O.; AKINGBOYE, A. S.; ORE, O. T.; OLUWAJANA, O. A.; ADEWOLE, A. H.; OLAWADE, D. B.; OGUNYELE, A. C.. Crude oil exploration in Africa: socio-economic implications, environmental impacts, and mitigation strategies. **Environment Systems and Decisions**, 42(1), 26-50. 2022.

AINI, N. RACHMAN, S.; MAUNATIN, A.; SYARIFAH, A. Synthesis, characterization and antibacterial activity of silver doped TiO2 photocatalyst. In AIP Conference Proceedings (Vol. 2120, No. 1, p. 050017). **AIP Publishing LLC**. 2019.

ARANOVICH, G.; DONOHUE, M.. Analysis of adsorption isotherms: Lattice theory predictions, classification of isotherms for gas–solid equilibria, and similarities in gas and liquid adsorption behavior. **Journal of colloid and interface science**, v. 200, n. 2, p. 273-290, 1998.

ARAÚJO, K. S. D.; ANTONELLI, R.; GAYDECKZA, B.; GRANATO, A. C.; MALPASS, G. R. P. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Revista Ambiente & Água**, 11, 387-401. 2016.

ARAUJO, Athos Fernandes. **Caracterização estrutural e eletroquímica de recobrimentos a base de óxido de grafeno aplicados sobre liga de NiTi super elástica**. Dissertação de Mestrado. Curso de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas. Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG. 2021. 61 páginas.

ARAÚJO, Adriana Barbosa. **Degradação de poluentes orgânicos utilizando filmes de TiO2 modificados com íons prata.** Tese de Doutorado. Curso de Pós-graduação em Química. Universidade Estadual Paulista - UNESP. 2006. 94 páginas.

ARAÚJO, D. S.; DINIZ, V. C. S.; DANTAS, J.; ARAÚJO, P. M. A. G.; VIANA, R. S.JÚNIOR, S. A.; COSTA, A. C. F. M. Avaliação da fotoluminescência do TiO2 sintetizado pelo método Pechini. **Cerâmica**, 63, 350-360. 2017.

ARAÚJO GUSMÃO, C.; DINIZ, L. A.; RAMOS, B.; C MARA, A. G.; PACHECO, J. G. A.; TEIXEIRA, A. C. S. C. Optimization of TiO2/SiO2 photocatalysts in a LED-irradiated

gas-solid photoreactor for air treatment. **Chemical Engineering Research and Design**, 185, 223-238. 2022.

ARAÚJO GUSMÃO, C.; PALHARIM, P. H.; RAMOS, B.; TEIXEIRA, A. C. S. C. Enhancing the visible-light photoactivity of silica-supported TiO 2 for the photocatalytic treatment of pharmaceuticals in water**. Environmental Science and Pollution Research**, 1-16. 2022.

BARROS JÚNIOR, Laerte de Medeiros. **Estudo da influência de compostos recalcitrantes na remoção de matéria orgânica biodegradável no tratamento de efluente de refinarias de petróleo**. Tese de Doutorado. Curso de Pós-graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN. 2008. 225 páginas.

BARDESTANI, R.; PATIENCE, G. S.; KALIAGUINE, S.. Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements—BET, BJH, and DFT. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 97, n. 11, p. 2781-2791, 2019.

BERTHOMIEU, C.; HIENERWADEL, R.. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy**. Photosynthesis research**, v. 101, p. 157-170, 2009.

BONDARENKO, T.; BORODIN, A.; ZHOLAMANOVA, M.; PANAEDOVA, G.; BELYANCHIKOVA, T.; GURIEVA, L**.. Investmens to the petrochemical sektor: the value of the competitiveness of petrochemical companies**. Entrepreneurship and Sustainability Issues. Volume 7 Number 3. 2020.

CARTAXO, A. D. S. B.; da CONCEIÇÃO ALBUQUERQUE, M. V.; de PAULA, M. C. C.; RODRIGUES, R. M. M.; de OLIVEIRA RAMOS, R.; SÁTIRO, J. R.; LEITE, V. D.. Contaminantes emergentes presentes em águas destinadas ao consumo humano: ocorrência, implicações e tecnologias de tratamento. **Brazilian Journal of development**, 6(8), 61814-61827. 2020.

CHAGAS, Crystofelly Câmara Das. **Processos oxidativos avançado: revisão dos POAs aplicados ao tratamento de efluentes.** Trabalho de Conclusão de Curso. Curso de Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN. 2022. 87 páginas

CHANG, C. C.; LIN, C. K.; CHAN, C. C.; HSU, C. S.;CHEN, C. Y. **Photocatalytic properties of nanocrystalline TiO2 thin film with Ag additions. Thin Solid Films**, 494(1-2), 274-278. 2006.

COSTA, A. C. F. M.; VILAR, M. A.; LIRA, H. L.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L. Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO2. **Cerâmica,** 52, 255-259. 2006.

CUNHA, Gustavo da Rosa. **Síntese e caracterização microestrutural de nanoestruturas híbridas de nanotubos de carbono e nanotubos de Ni-TiO2.** Dissertação de Mestrado. Curso de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS. 2022. 83 páginas.

DALLAGO, R. M.; DOMENECH, F.; REOLON, J.; DI LUCCIO, M.; EGUES, S. M. D. S. Estudo da degradação fotocatalítica de dimetil dissulfeto: avaliação estatística do efeito do pH da temperatura e concentração do contaminante orgânico. **Química Nova**, 32, 343-347. 2009.

DIAS, G.; HIPÓLITO, M.; SANTOS, F.; LOUREGA, R.; MATTIA, J. D.; EICHLER, P.; ALVES, J.. Biorremediação de efluentes por meio da aplicação de microalgas-uma revisão. **Química Nova**, 42, 891-899. 2019.

DUTRA, A. J. B.; ALMEIDA, I. C. F. Efeito da densidade de corrente e temperatura na área superficial do dióxido de manganês eletrolítico. **Matéria (Rio de Janeiro),** 11, 60-69. 2006.

EMPEDOCLES, S. A.; NEUHAUSER, R.; SHIMIZU, K.; BAWENDI, M. G. Photoluminescence from single semiconductor nanostructures. **Advanced Materials**, 11(15), 1243-1256. 1999.

EZHUMALAI, Y.; KUMARESAN, P.; MATTHIAS, Z.; KARNAM JAYARAMPILLAI, R. P. Efficient synthesis of benzo [h] carbazol [3, 2-b][1, 6] naphthyridines. **Journal of Heterocyclic Chemistry**, 59(7), 1191-1197. 2022.

FERREIRA DE JESUS, Maria Fernanda. **Processos oxidativos avançados: uma breve revisão.** Trabalho de Conclusão de Curso. Curso de Graduação em Química. Universidade Federal de São Carlos - UFSCAR. 2021. 56 páginas.

FONSECA-CERVANTES, O. R.; PÉREZ-LARIOS, A.; ROMERO ARELLANO, V. H.; SULBARAN-RANGEL, B.; GUZMÁN GONZÁLEZ, C. A.. Effects in band gap for photocatalysis in TiO2 support by adding gold and ruthenium. **Processes,** 8(9), 1032. 2020.

FLORES, P. La problemática del consumo de plásticos durante la pandemia de la COVID-19. **South Sustainability**, 1(2), e016-e016. 2020.

GOMIDES, Arthur Vieira. **Processos de tratamentos de efluentes**. Trabalho de Conclusão de Curso. Curso de Graduação em Engenharia Civil. Centro Universitário de Goiás – Uni Anhanguera. 2020. 19 páginas

GREGORY, I. G.; DALMORO, M. Agência dos Objetos no Abandono de Consumo de Alimentos. **Revista de Administração Contemporânea**, 27. 2022.

HEWER, Thiago Lewis Reis. **Síntese e modificação superficial do TiO2 visando aumentar a eficiência do processo de fotocatálise heterogênea no tratamento de compostos fenólicos.** Tese de Doutorado. Curso de Pós-graduação em Química. Universidade de São Paulo -USP. 2006. 124 páginas.

HUANG, P. J.; CHANG, H.; YEH, C. T.; TSAI, C. W. Phase transformation of TiO2 monitored by Thermo-Raman spectroscopy with TGA/DTA. **Thermochimica Acta**, 297(1-2), 85-92. 1997.

HUERTA-AGUILAR, C. A.; RAMÍREZ-ALEJANDRE, A. A.; THANGARASU, P.; ARENAS-ALATORRE, J. A.; REYES-DOMINGUEZ, I. A.; de la LUZ COREA, M.. Crystal phase induced band gap energy enhancing the photo-catalytic properties of Zn–Fe 2 O 4/Au NPs: experimental and theoretical studies. **Catalysis Science & Technology**, 9(12), 3066-3080. 2019.

JIANG, L.; ZHOU, G.; MI, J.; WU, Z. Fabrication of visible-light-driven one-dimensional anatase TiO2/Ag heterojunction plasmonic photocatalyst. **Catalysis Communications**, 24, 48-51. 2012.

JUNG, S. H.; CHO, M. H.; KANG, B. S.; KIM, J. S. Pyrolysis of a fraction of waste polypropylene and polyethylene for the recovery of BTX aromatics using a fluidized bed reactor. **Fuel processing technology**, v. 91, n. 3, p. 277-284. 2010.

KIFFER, Klaus Piaia. **Processos Oxidativos Avançados (POAs)**. Tese de Doutorado. Curso de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro - PUC Rio. 2019. 99 páginas

KIILLER, W.; KOJICOVSKI, S.; FELICE, F.. Semicondutores: teoria e aplicações. **Anais do EVINCI-UniBrasil**, v. 2, n. 1, p. 245-245. 2016.

KOČÍ, K.; MATĚJŮ, K.; OBALOVÁ, L.; KREJČÍKOVÁ, S.; LACNÝ, Z.; PLACHÁ, D.; ŠOLCOVÁ, O.. Effect of silver doping on the TiO2 for photocatalytic reduction of CO2. **Applied Catalysis B: Environmental**, 96(3-4), 239-244. 2010.

KONG, Q.; CHENG, Y.; BAO, X.; WANG, L.; LI, X.. **Solubility and partition coefficient of p-toluic acid in p-xylene and water.** Fluid Phase Equilibria, 340, 46-51. 2013.

KUMAR, K. V.; PORKODI, K.; ROCHA, A. F. Langmuir–Hinshelwood kinetics–a theoretical study. **Catalysis Communications**, 9(1), 82-84. 2008.

LAPA, H. M.; MARTINS, L. M.. p-Xylene Oxidation to Terephthalic Acid: New Trends. **Molecules,** 28(4), 1922. 2023.

LI, W.; LIANG, R.; HU, A.; HUANG, Z.; ZHOU, Y. N.. Generation of oxygen vacancies in visible light activated one-dimensional iodine TiO2 photocatalysts. **RSC advances**, 4(70), 36959-36966. 2014.

LIRA, Erick da Silva**. Tratamento de efluente modelo contendo ácido tereftálico sintético com processo fotocatalítico com TiO2.** Dissertação de Mestrado. Curso de Pós-graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Pernambuco - UFPE. 2013. 61 páginas.

LOPES, Ludmilla Sousa. **Remoção de cor e matéria orgânica de efluente secundário de uma fábrica têxtil utilizando o compósito magnético óxido de ferro/TiO2-Ag e luz visível.** Dissertação de Mestrado. Curso de Pós-graduação em Agroquímica. Universidade Federal de Viçosa - UFV. 2021. 62 páginas.

LOPEZ, T.; SANCHEZ, E.; BOSCH, P.; MEAS, Y.; GOMEZ, R. FTIR and UV-Vis (diffuse reflectance) spectroscopic characterization of TiO2 sol-gel. **Materials chemistry and physics**, 32(2), 141-152. 1992.

MA, K.; LI, X.; BAO, L.; LI, X.; CUI, Y.. The performance and bacterial community shifts in an anaerobic-aerobic process treating purified terephthalic acid wastewater under influent composition variations and ambient temperatures**. Journal of Cleaner Production**, 276, 124190. 2020.

MAICHIN, Fernanda. **Utilização de TiO2 microestruturado em processos de fotodecomposição solar de enrofloxacina e oxitetraciclina de águas contaminadas**. Tese de Doutorado. Curso de Pós-graduação em Ciencias na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais. Universidade de São Paulo - USP. 2020. 89 páginas.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**, 2º ed., Ed Edgard Blucher Ltda, pp18. 2001.

MARTINS, L.; CARDOSO, D.. Produção de etilenoglicóis e derivados por reações catalíticas do óxido de eteno**. Química Nova**, 28, 264-273. 2005.

MASSAROLI, Cristielen Rizzon. **Síntese e caracterização de TiO2 e aplicação na degradação fotocatalítica do corante amarelo reativo BF-4G**. Trabalho de Conclusão de Curso. Curso de Graduação em Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR. 2019. 72 páginas.

MEDEIROS, Luís Felipe Brito de. **Influência de catalisadores suportados a base de níquel dopado com paládio para oxidação seletiva do glicerol para produção do ácido glicérico.** Trabalho de Conclusão de Curso. Curso de Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Pernambuco - UFPE. 2022. 60 páginas.

MIURA, T.; KAMIYA, Y.; UEHARA, S.; MURAYAMA, N.; SHIMIZU, M.; SUEMIZU, H.; YAMAZAKI, H.. Hepatotoxicological potential of P-toluic acid in humanised-liver mice investigated using simplified physiologically based pharmacokinetic models. **Xenobiotica,** 51(6), 636-642. 2021.

MOLLE, N.; & SANTANA, R. M. C.. ESTUDO COMPARATIVO DO IMPACTO AMBIENTAL DOS PRODUTOS ÍNTIMOS FEMININOS REUTILIZÁVEIS E DESCARTÁVEIS, EXTERNOS E INTERNOS. In **Forum Internacional de Resíduos Sólidos-Anais** (Vol. 11, No. 11). 2020.

MONTANHERA, M. A., PEREIRA, É. A., SPADA, E. R., & PAULA, F. R. Influência do percentual de fase anatase/rutilo na eficiência fotocatalítica do tio2 sintetizado quimicamente. **Anais 22º CBECiMat**. 2016.

MOREIRA, R. D. F. P. M.; SAUER, T. P.; CASARIL, L.; HUMERES, E.. Mass transfer and photocatalytic degradation of leather dye using TiO2/UV. **Journal of applied electrochemistry,** 35, 821-829. 2005.

MOURÃO, H. A.; MENDONÇA, V. R. D.; MALAGUTTI, A. R.; RIBEIRO, C.. Nanoestruturas em fotocatálise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Química Nova**, 32, 2181-2190. 2009.

NOBRE, T. R. S.; SANTOS, T. A.; ALVES, J.; RIBEIRO, D. V. Efeito da adição do resíduo proveniente do beneficiamento de TiO2 em pastas cimentícias: análise pela técnica de DRX. **Anais do VIII Encontro Científico de Física Aplicada**, Vitória, Brazil. 2017.

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

OLIVEIRA, Marina De Sousa. **Reciclagem química: obtenção do ácido tereftálico a partir do PET**. Trabalho de Conclusão de Curso. Curso de Graduação em Química. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí - IFPI. 2022. 36 páginas.

OLIVEIRA, L. G.; FERNANDES, F. H.; MESQUITA, W. D.; JUNIOR, M. G.; SANTOS, M. R. D. C.; GURGEL, M. F. D. C.. Uma revisão do uso de processos oxidativos avançados para descoloração de águas residuais de efluentes. **Revista Processos Químicos**, 13(26), 105-112. 2019.

OLIVEIRA, J.; SILVEIRA, L.. Utilização de dióxido de titânio em processos fotocatalíticos para degradação de halofenóis. Vivencias: **Revista Eletrônica de Extensão** Da URI, 7, 91-104. 2011.

OLIVEIRA, Vithor Gabriel Ramos Marques de. **Fotocatalisadores de nanopartículas de prata/TiO2 ativados pela luz solar para degradação de compostos tóxicos petroquímicos**. 2022. Trabalho de Conclusão de Curso. Curso de Graduação em Química Industrial. Universidade Federal de Pernambuco – UFPE. 56 páginas.

PATHAK, N.; GHOSH, P. S.; GUPTA, S. K.; KADAM, R. M.; ARYA, A. Defects induced changes in the electronic structures of MgO and their correlation with the optical properties: a special case of electron–hole recombination from the conduction band. **RSC advances**, 6(98), 96398-96415. 2016.

PEDRINI, Luiz Felipe Kaezmarek. **Deposição de filmes de TiO2 via sol-gel-dip-coating por um método que envolve duas fases, e a montagem de heteroestrutura com SnO2**. Dissertação de Mestrado. Curso de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais - POSMAT Universidade Estadual de São Paulo - UNESP. 2022. 122 páginas.

PFENNING, T.; JOHNSON, R. L.; SHANKS, B. H.. The formation of p-toluic acid from coumalic acid: a reaction network analysis. **Green Chemistry**, 19(14), 3263-3271. 2017.

PILONETTO, Andressa. **Preparação e caracterização de fotocatalisadores baseados na modificação de TiO2 e em compostos de Ag para aplicação na degradação do fenol.** Tese de Doutorado. Curso de Pós-graduação em Química. Universidade de São Paulo - USP. 2016. 140 páginas.

PREMAZU, P. T. Stabilization of rutile TiO2 nanoparticles with glymo in polyacrylic clear coating. **Materiali in tehnologije**, 46(1), 19-24. 2012.

ROMÃO, W.; SPINACÉ, M. A. S.; PAOLI, M. A. Poli (tereftalato de etileno), PET: uma revisão sobre os processos de síntese, mecanismos de degradação e sua reciclagem. **Polímeros**, v. 19, p. 121-132. 2009.

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

SANTOS, G. B. Gerenciamento de resíduos na indústria de exploração e produção de petróleo: atendimento ao requisito de licenciamento ambiental no Brasil. **Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental**, 1(2), 23-35. 2012.

SANTOS, S. B. F.; FAUSTINO, J. G. A. A.; HOLLANDA, L. R.; FOLETTO, E. L.; CHIAVONE-FILHO, O. Tratamento de águas produzidas em campos de petróleo via fotocatálise heterogênea por nanopartículas. In: XXIV Workshop do PRH44 em

Petróleo, Gás e Biocombustíveis 13 e 14 de agosto de 2020 Universidade Federal do Rio Grande Do Norte - UFRN. p. 19. 2020.

SANTOS, J. G.; OGASAWARA, T. Síntese do TiO2 na fase rutilo em baixas temperaturas. In: **Anais do 51º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, Salvador. 2007.

SHAFAEI, A.; NIKAZAR, M.; ARAMI, M. (2010). Photocatalytic degradation of terephthalic acid using titania and zinc oxide photocatalysts: Comparative study. **Desalination**, 252(1-3), 8-16.

SHARMA, A.; SHARMA, P.; SHARMA, A.; TYAGI, R.; DIXIT, A.. Hazardous Effects of Petrochemical Industries: A Review. **petrochemical technology**, 13(3), 1-7. 2017.

SILVA, G. A.. A descoberta do plástico e uma imersão no PET (Politereftalato de Etileno). **Jornal Eletrônico Faculdades Integradas Vianna Júnior**, 2(2), 18-18. 2010.

SILVA, L. G. S. D.; ALVES, A. K. **Influência da temperatura de tratamento térmico no desempenho fotocatalítico de fibras de TiO2.** Dallamuta, João; Holzmann, Henrique Ajuz; Kanashiro, Rennan Otavio [Org.]. Engenharias: metodologias e práticas de caráter multidisciplinar. Ponta Grossa: Atena, 2021. Cap. 15, p. 179-188. 2021.

SILVA WOLFF, G., BERGER, C., ELIAS, M. A., KUREK, A. P., & SUAVE, J. Fotocatálise heterogênea: Uma revisão sobre os métodos promissores de imobilização de dióxido de titânio. **Revista Técnico-Científica do IFSC**, 1(12), 1-19. 2022.

SILVA, H. R. T.; EGERT, P.; WILLERMANN, M. I.. Avaliação de um Sistema alternativo para tratamento de efluente doméstico e planejamento para uma conscientização da comunidade. **MIX Sustentável**, 7(2), 67-78. 2021.

SILVA, W. L. D.; LANSARIN, M. A.; MORO, C. C. Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica de catalisadores nanoestruturados de TiO2 dopados com metais. **Química nova**, 36, 382-386. 2013.

SIPPEL, Carol. **Nanotubos de TiO2 dopados com zinco: síntese, caracterização microestrutural e de propriedades fotoeletroquímicas para aplicação na produção de H2 por water splitting**. Dissertação de Mestrado. Curso de Pós-

graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais (PPGE3M). Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS. 2022. 80 páginas.

SOUZA, Felipe Thiago Caldeira de. **Síntese de catalisadores a base de TiO2 e SnO2 utilizando biopolímero orgânico como template e aplicação na reação de esterificação**. Dissertação de Mestrado. Curso de Pós-graduação em Química e Biotecnologia. Universidade Federal de Alagoas - UFAL. 2011. 116 páginas.

SOUZA FILHO, Danilo Camargo de. **Comparação entre dois tratamentos térmicos envolvendo a pirólise de resíduos sólidos urbanos.** Trabalho de Conclusão de Curso. Curso de Graduação em Engenharia Mecânica. Universidade Federal de Ouro Preto - UFOP. 2022. 65 páginas.

TOMÁS, R. A.; BORDADO, J. C.; GOMES, J. F.. p-Xylene oxidation to terephthalic acid: a literature review oriented toward process optimization and development. **Chemical Reviews**, 113(10), 7421-7469. 2013.

TREVISANUTO, T. M. C. Logística Reversa de embalagens Pet no Brasil. **Revista FIBiNOVA**, v. 1, n. 1, 2019.

VAFAJOO, L.; MOHAMMADPOUR, A.; KHORASHEH, F.. A theoretical and experimental investigation of wastewater treatment for a polyethylene terephthalate production unit. **Chemical Engineering**, v. 39. 2014.

VÁQUEZ, J. C.; RODRÍGUEZ, S. M.; ALBA, A. R. F.. Evaluación analítica y optimización de procesos de oxidación avanzada en planta piloto solar. **CIEMAT.** 2003.

VIANA, F. L. E.. **Indústria: Indústria Petroquímica**. Caderno Setorial ETENE, Ano 4, nº 98, out. 2019. 2019.

VIEIRA, M. E. M.; SILVA, M. L. S.; OLIVEIRA, L. F. C.; PERRONE, Í. T.; STEPHANI, R. Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) acoplada ao microscópio eletrônico de varredura (MEV): fundamentos e aplicações em produtos lácteos. **Research, Society and Development**, 10(10), e262101018622-e262101018622. 2021.

YENER, H. B., & HELVACI, Ş. Ş. Effect of synthesis temperature on the structural properties and photocatalytic activity of TiO2/SiO2 composites synthesized using rice

husk ash as a SiO2 source. **Separation and Purification Technology**, 140, 84-93. 2015.

ZHANG, J. Y.; BOYD, I. W.; O'SULLIVAN, B. J.; HURLEY, P. K.; KELLY, P. V.; SENATEUR, J. P. Nanocrystalline TiO2 films studied by optical, XRD and FTIR spectroscopy. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 303(1), 134-138. 2020.

APÊNDICE A – DADOS DA CURVA ANALITICA DO ÁCIDO P-TOLUICO NO PH 4 E PH 7

A quantificação da concentração de ácido p-toluico através de análise no espectrofotômetro UV-Vis se deu através da preparação de soluções contendo 0,5, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20 e 25 $mg.L^{-1}$. As soluções foram preparadas em triplicata para a validação da curva.

Os dados obtidos através da análise das soluções preparadas estão dispostos na Tabela 4, apresentada abaixo.

Tabela 4: Dados de Absorbância para a construção da curva analítica de ácido p-toluico de 0,5 a 25 $mg.L^{-1}$.

Replicata	Concentração	Absorbância (pH 4)	Absorbância Média (pH 4)	Desvio Padrão (pH 4)	Absorbância (pH 7)
1	0,5	0,042	0,043	0,001	0,044
2		0,043			
3		0,044			
1	1	0,092	0,089	0,0023	0,062
2		0,088			
3		0,088			
1	2	0,168	0,169	0,003	0,121
2		0,166			
3		0,192			
1	3	0,243	0,241	0,0035	0,184
2		0,237			
3		0,243			

Fonte: Autor (2023).

Tabela 4 (continuação): Dados de Absorbância para a construção da curva analítica de ácido p-toluico de 0,5 a 25 mg.L^{-1}.

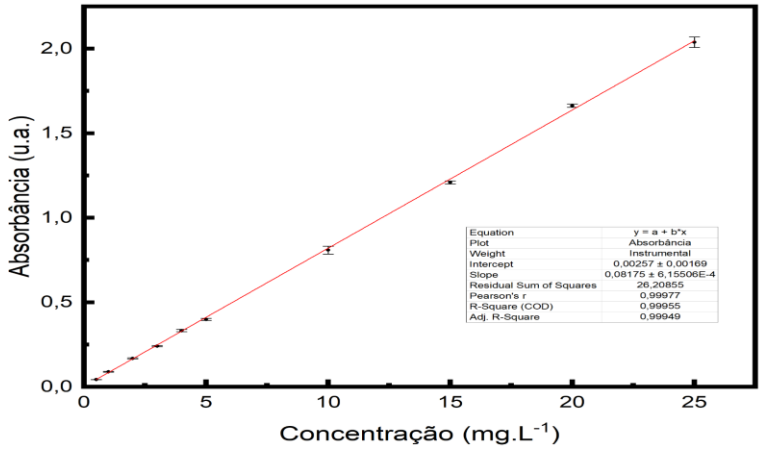
Replicata	Concentração	Absorbância (pH 4)	Absorbância Média (pH 4)	Desvio Padrão (pH 4)	Absorbância (pH 7)
1	4	0,328	0,333	0,007	0,253
2		0,33			
3		0,341			
1	5	0,393	0,399	0,0066	0,293
2		0,398			
3		0,406			
1	10	0,783	0,809	0,024	0,599
2		0,829			
3		0,815			
1	15	1,207	1,209	0,0087	0,906
2		1,202			
3		1,219			
1	20	1,655	1,663	0,0093	1,207
2		1,673			
3		1,660			
1	2	2,029	2,038	0,031	
2		2,012			
3		2,072			

Fonte: Autor (2023).

APÊNDICE B – CURVA ANALÍTICA DO ÁCIDO P-TOLUICO NO PH 4

Com os dados da Tabela 4, no Apêndice A, foi possível a construção de um gráfico da absorbância versus a concentração de ácido p-toluico no pH 4. A Figura 21 apresenta esse gráfico.

Figura 21 – Curva analítica do ácido p-toluico para determinação da concentração de ácido p-toluico no pH 4



Fonte: Autor (2023).

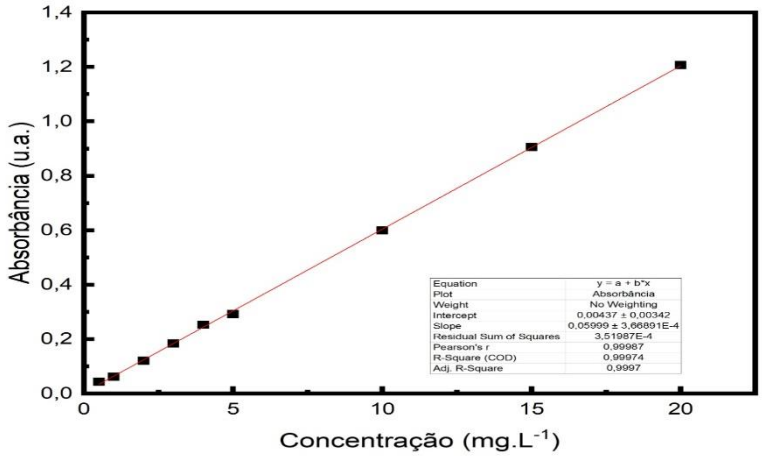
Através do ajuste de pontos do gráfico, é possível obter uma equação para o cálculo quantitativo da concentração de ácido p-toluico no pH 4 através dos dados de absorbância. A Equação 13, é mostrada abaixo:

$$C = \frac{(A - 0{,}000257)}{0{,}08175} \quad (13)$$

APÊNDICE C – CURVA ANALÍTICA DO ÁCIDO P-TOLUICO NO PH 7

Ainda com os dados da tabela 4, presentes no Apêndice A, foi possível construir um gráfico da absorbância versus a concentração do acido p-toluico no pH 7. A Figura 22, mostrada abaixo, apresenta o gráfico.

Figura 22 – Curva analítica do ácido p-toluico para determinação da concentração de ácido p-toluico no pH 7



Fonte: Autor (2023).

Através do ajuste de pontos do gráfico, é possível obter uma equação para o cálculo quantitativo da concentração do ácido p-toluico no pH 7 através dos dados de absorbância. A Equação 14, é mostrada abaixo:

$$C = \frac{(A - 0{,}00437)}{0{,}06} \quad (14)$$

APÊNDICE D – CÁLCULOS PARA DETERMINAÇÃO DO TEOR DE PRATA A SER UTILIZADO NA SÍNTESE DO FOTOCATALISADOR TiO_2-Ag(0,5%)

O $AgNO_3$ foi utilizado como fonte de prata para a síntese do TiO_2-Ag(0,5%). O cálculo para a determinação da massa de $AgNO_3$ que deveria ser adicionado à síntese levou em consideração o rendimento teórico de TiO_2 que seria advindo da síntese. A síntese do TiO_2 tem um rendimento de 2,7g de TiO_2.

A massa molar do $AgNO_3$ é 169,8731 $g.mol^{-1}$, enquanto a massa molar da prata é 107,8682 $g.mol^{-1}$, fazendo com que o teor de prata no $AgNO_3$ seja de 63,499%.

Como o rendimento teórico de TiO_2 é 2,7g, é necessário que 0,5% dessa massa seja de prata, ou seja, 0,0153g. Através do teor de prata no $AgNO_3$, é possível obter quanto de $AgNO_3$ será necessário para se obter uma massa de 0,0153g de prata.

Dividindo 0,0153g de Ag por 63,499%, encontra-se que é necessário 0,02126g de prata para que o fotocatalisador apresente 0,5% de prata em sua composição.