



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL

DESENVOLVIMENTO DE NANOMATERIAIS FOTOATIVOS À BASE DE TITÂNIO PARA FOTOGERAÇÃO DE H2 E FOTODEGRADAÇÃO DO IBUPROFENO

EMERSON FAUSTINO

Campo Grande 2025





EMERSON FAUSTINO

DESENVOLVIMENTO DE NANOMATERIAIS FOTOATIVOS À BASE DE TITÂNIO PARA FOTOGERAÇÃO DE H2 E FOTODEGRADAÇÃO DO IBUPROFENO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul como requisito para obtenção do Título de Doutor em Química

Orientador: Prof. Dr. Amilcar Machulek Junior Coorientador: Prof. Dr. Rodrigo Pereira Cavalcante

Campo Grande 2025



Serviço Público Federal Ministério da Educação Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul



ATA DE DEFESA DE TESE PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA DOUTORADO

Aos oito dias do mês de abril do ano de dois mil e vinte e cinco, às treze horas, na reunião Google Meet, da Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos membros: Amilcar Machulek Junior (UFMS), Fabio Gozzi (UFAC), Gleison Antonio Casagrande (UFMS), Lincoln Carlos Silva de Oliveira (UFMS) e Priscila Sabioni Cavalheri (UCDB), sob a presidência do primeiro, para julgar o trabalho do aluno: EMERSON FAUSTINO, CPF ***.014.432-**, do Programa de Pós-Graduação em Química, Curso de Doutorado, da Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, apresentado sob o título "DESENVOLVIMENTO DE NANOMATERIAIS FOTOATIVOS À BASE DE TITÂNIO PARA FOTOGERAÇÃO DE H2 E FOTODEGRADAÇÃO DO IBUPROFENO" e orientação de Amilcar Machulek Junior. O presidente da Banca Examinadora declarou abertos os trabalhos e agradeceu a presença de todos os Membros. A seguir, concedeu a palavra ao aluno que expôs sua Tese. Terminada a exposição, os senhores membros da Banca Examinadora iniciaram as arguições. Terminadas as arguições, o presidente da Banca Examinadora fez suas considerações. A seguir, a Banca Examinadora reuniu-se para avaliação, e após, emitiu parecer expresso conforme segue:

EXAMINADORES	AVALIAÇÃO	
Dr. Amilcar Machulek Junior (Interno)	APROVADO	
Dr. Fabio Gozzi (Externo)	APROVADO	
Dr. Gleison Antonio Casagrande (Interno)	APROVADO	
Dr. Lincoln Carlos Silva de Oliveira (Interno)	APROVADO	
Dr. Osvaldo Chiavone Filho (Interno) (Suplente)		
Dra. Priscila Sabioni Cavalheri (Externo)	APROVADO	
Dr. Silvio Cesar de Oliveira (Interno) (Suplente)		

RESULTADO FINAL:

Aprovação	
Aprovação com revisão	Х
Reprovação	

OBSERVAÇÕES:

O aluno deverá fazer as correções, conforme observações da banca, no documento final a ser entregue dentro do prazo estipulado pelo curso. Nada mais havendo a ser tratado, o

Presidente declarou a sessão encerrada e agradeceu a todos pela presença.

Assinaturas: Presidente da banca examinadora, membros da banca e aluno(a).



Documento assinado eletronicamente por **Amilcar Machulek Junior**, **Professor do Magisterio Superior**, em 08/04/2025, às 16:56, conforme horário oficial de Mato Grosso do Sul, com fundamento no § 3º do art. 4º do <u>Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020</u>.



Documento assinado eletronicamente por **Gleison Antonio Casagrande**, **Professor do Magisterio Superior**, em 09/04/2025, às 08:17, conforme horário oficial de Mato Grosso do Sul, com fundamento no § 3º do art. 4º do <u>Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020</u>.



Documento assinado eletronicamente por **Lincoln Carlos Silva de Oliveira**, **Professor do Magisterio Superior**, em 09/04/2025, às 09:06, conforme horário oficial de Mato Grosso do Sul, com fundamento no § 3º do art. 4º do <u>Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020</u>.



Documento assinado eletronicamente por **Fábio Gozzi**, **Usuário Externo**, em 09/04/2025, às 09:38, conforme horário oficial de Mato Grosso do Sul, com fundamento no § 3º do art. 4º do <u>Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de</u> 2020.



Documento assinado eletronicamente por **Emerson Faustino**, **Usuário Externo**, em 09/04/2025, às 10:20, conforme horário oficial de Mato Grosso do Sul, com fundamento no § 3º do art. 4º do <u>Decreto nº 10.543, de 13</u> <u>de novembro de 2020</u>.



Documento assinado eletronicamente por **PRISCILA SABIONI CAVALHERI**, **Usuário Externo**, em 09/04/2025, às 15:42, conforme horário oficial de Mato Grosso do Sul, com fundamento no § 3º do art. 4º do <u>Decreto nº 10.543, de 13</u> <u>de novembro de 2020</u>.



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <u>https://sei.ufms.br/sei/controlador_externo.php?</u> <u>acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0</u>, informando o código verificador **5502162** e o código CRC **FEBFE90F**.

COLEGIADO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Av Costa e Silva, s/nº - Cidade Universitária

Fone:

CEP 79070-900 - Campo Grande - MS

Referência: Processo nº 23104.006883/2020-51

SEI nº 5502162





AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar minha profunda gratidão ao Prof. Dr. Amilcar Machulek Junior pela orientação, dedicação, ensinamentos e confiança, bem como pela oportunidade de realizar esta pesquisa. Agradeço também ao Dr. Rodrigo Pereira Cavalcante pela orientação, paciência e assistência durante os experimentos.

Meus sinceros agradecimentos à minha família, à minha esposa, aos amigos Thalita, Priscila, Murilo, Isabel, Antonio Kaique e Diego, aos professores e funcionários do Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (UFMS). Sou grato ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Rondônia (IFRO) pelo afastamento concedido, à Universidade de Barcelona (UB) pelo Estágio de Doutorado Sanduíche com a Dra. Carmen Sans Mazon e a Dra. Maria Pilar Marco Buj, e à UFMS.





RESUMO

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) geram radicais oxidantes, como o radical hidroxila (HO[•]), fundamentais na degradação de contaminantes emergentes não removidos por métodos convencionais. Dentre os POAs, a fotocatálise heterogênea com TiO2 destaca-se pela elevada atividade fotocatalítica, estabilidade e baixo custo. Neste contexto, a presente pesquisa desenvolveu, caracterizou e aplicou dois tipos de nanomateriais à base de titânio: (1) TiO_2 derivado da calcinação das MOFs (MOF = metal-organic frameworks) MIL-125(Ti) (MIL = Materials Institute Lavoisier) e 2,5-PDC-MIL-125(Ti); e (2) TiO₂ suportado em biocarvão (BC), obtido a partir da casca de laranja (*Citrus sinensis*) e do sarmiento de uva (*Vitis vinifera*). Esses materiais foram projetados para atender a duas aplicações principais: (i) a fotogeração de hidrogênio (H₂), um combustível limpo e renovável, a partir da oxidação do glicerol, e (ii) a fotodegradação de contaminantes emergentes, utilizando como contaminante modelo o fármaco ibuprofeno. Para a preparação das estruturas metal-orgânicas, utilizou-se reator solvotermal, a estrutura formada foi calcinada a 450 °C, convertendo as MOFs em compostos de TiO₂. O biocarvão foi obtido com e sem atmosfera de nitrogênio. O TiO2 foi suportado em BCs e também calcinado a 450 °C. Os materiais à base de titânio apresentaram propriedades favoráveis à sua aplicação, incluindo alta estabilidade térmica e uma estrutura porosa eficiente na fotogeração de H₂, reação para a qual se utilizou glicerol como doador de elétrons. A máxima eficiência foi observada em pH 6, gerando 0,31 µmol de H₂ em 240 min para o material MOF/TiO₂, enquanto o 2,5-PDC- MOF/TiO₂ gerou 0,25 µmol de H₂, além da formação de subprodutos como gliceraldeído e dihidroxiacetona. Nos experimentos de fotodegradação do ibuprofeno, em diferentes proporções de TiO2/BC, os melhores resultados foram obtidos com a proporção 1:0,1 com BC de sarmiento, removendo 87% do ibuprofeno. Isso demonstra que a substituição de parte do TiO₂ por BC não ocasiona perda de eficiência, reduzindo custos operacionais, revelando-se uma alternativa viável para tratamentos ambientais e com excelente potencial para aplicações em larga escala. Durante os experimentos de fotogeração, no pH mais alto (básico) favoreceu a seletividade para dihidroxiacetona. Ambos os materiais foram caracterizados por técnicas avançadas, como DRS UV-VIS (Espectroscopia de Reflectância Difusa em UV-Vis), FTIR-ATR (Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier com Refletância Total Atenuada), SEM (Microscopia Eletrônica de Varredura), TEM (Microscopia Eletrônica de Transmissão), TG (Análise Termogravimétrica), XPS (Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X), DRX (Difração de Raios X) e BET (Brunauer, Emmett e Teller), que confirmaram suas propriedades estruturais, térmicas e fotocatalíticas. As análises demonstraram que a MOF foi modificada, resultando em TiO2. O estiramento de carboxilatos (COO⁻) indicou que os ligantes foram destruídos em ambas as MOFs, permitindo a formação de TiO₂. A área superficial do fotocatalisador MOF/TiO₂ é 376 m^2g^{-1} e, após a calcinação, resultou em 59 m^2g^{-1} . O DRX apresentou picos característicos de TiO₂ nas fases anatase e rutilo. Já para os materiais suportados em biocarvões, a área superficial do TiO₂/BC (90,31 m²g⁻¹, para o 1:0,5 LN) foi maior do que a do TiO₂ puro (18,94 m²g⁻¹). A energia de band gap (E_{bg}) dos materiais TiO₂/BC foi entre 3,11 e 3,15 eV. Os resultados obtidos confirmam que os materiais à base de titânio são soluções promissoras para a geração de energia limpa e a remediação ambiental.

Palavras-chave: TiO₂; glicerol; gás hidrogênio (H₂); biocarvão; ibuprofeno.





ABSTRACT

Advanced Oxidation Processes (AOPs) generate oxidative radicals, such as the hydroxyl radical (HO'), which are fundamental in the degradation of emerging contaminants not removed by conventional methods. Among AOPs, heterogeneous photocatalysis with TiO₂ stands out due to its high photocatalytic activity, stability, and low cost. In this context, this research developed, characterized, and applied two types of titanium-based nanomaterials: (1) TiO₂ derived from the calcination of the MOFs (*MOF* = *metal-organic frameworks*) MIL-125(Ti) (*MIL* = *Materials Institute Lavoisier*) and 2,5-PDC-MIL-125(Ti); and (2) TiO₂ supported on biochar (BC), obtained from orange peel (Citrus sinensis) and grapevine branches (Vitis *vinifera*). These materials were designed to meet two main applications: (i) hydrogen (H₂) photogeneration, a clean and renewable fuel, through glycerol oxidation, and (ii) photodegradation of emerging contaminants, using the pharmaceutical ibuprofen as a model contaminant. For the preparation of the metal-organic structures, a solvothermal reactor was used, and the formed structure was calcined at 450 °C, converting the MOFs into TiO₂ compounds. Biochar was obtained with and without a nitrogen atmosphere. The TiO₂ was supported on BCs and also calcined at 450 °C. The titanium-based materials exhibited properties favorable for their application, including high thermal stability and a porous structure efficient for H₂ photogeneration, a reaction in which glycerol was used as an electron donor. The highest efficiency was observed at pH 6, generating 0.31 µmol of H₂ in 240 minutes for the MOF/TiO₂ material, while the 2,5-PDC-MOF/TiO₂ generated 0.25 µmol of H₂, along with the formation of by-products such as glyceraldehyde and dihydroxyacetone. In ibuprofen photodegradation experiments, at different TiO₂/BC ratios, the best results were obtained with the 1:0.1 ratio using grapevine branch BC, removing 87% of the ibuprofen. This demonstrates that replacing part of the TiO₂ with BC does not cause a loss of efficiency, reducing operational costs and proving to be a viable alternative for environmental treatments with excellent potential for large-scale applications. During photogeneration experiments, a higher (basic) pH favored the selectivity for dihydroxyacetone, due to the greater stability of the oxidative intermediates. Both materials were characterized by advanced techniques, such as UV-VIS DRS (Diffuse Reflectance Spectroscopy in UV-Vis), FTIR-ATR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy with Attenuated Total Reflectance), SEM (Scanning Electron Microscopy), TEM (Transmission Electron Microscopy), TG (Thermogravimetric Analysis), XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), XRD (X-ray Diffraction), and BET (Brunauer, Emmett, and Teller), which confirmed their structural, thermal, and photocatalytic properties. The analyses showed that the MOF was modified, resulting in TiO₂. The carboxylate stretching (COO-) indicated that the ligands were destroyed in both MOFs, allowing the formation of TiO₂. The surface area of the MOF/TiO₂ photocatalyst is 376 m²g⁻¹ and, after calcination, it resulted in 59 m²g⁻¹. XRD showed characteristic peaks of TiO₂ in the anatase and rutile phases. For the materials supported on biochars, the surface area of TiO₂/BC (90.31 m²g⁻¹ for the 1:0.5 LN ratio) was higher than that of pure TiO₂ (18.94 m^2g^{-1}). The band gap energy (*Ebg*) of the TiO₂/BC materials ranged from 3.11 to 3.15 eV. The results obtained confirm that titaniumbased materials are promising solutions for clean energy generation and environmental remediation.

Keywords: TiO₂; glycerol; hydrogen gas (H₂); biochar; ibuprofen.





LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Equação geral para uma reação de transesterificação (A). Equação geral da
transesterificação de um triacilglicerídeo (B)19
Figura 2 – Diferentes reações de valorização do glicerol20
Figura 3 – Células unitárias de TiO ₂ nas fases anatase (A), rutilo (B) e bruquita (C)21
Figura 4 – Células unitárias de algumas estruturas MOF23
Figura 5 – Esquema estrutural do nanomaterial MOF MIL-125(Ti)24
Figura 6 – Aplicações das MOFs25
Figura 7 – Mecanismo fotocatalítico do MIL-125(Ti)26
Figura 8 – Estrutura do MIL-125(Ti) (A) e representação de uma nova estrutura com o ligante
ácido 2,5-piridinodicarboxílico para formar a MOF 2,5-PDC-MIL-125(Ti) (B)28
Figura 9 – Fluxograma de síntese do fotocatalisador MOF/TiO234
Figura 10 – Fluxograma de síntese do fotocatalisador 2,5-PDC-MOF/TiO ₂ 36
$Figura \ 11-Reator \ fotocatal{} {\it (tico \ para \ fotogera \ cata \ de \ H_2.} \ 37$
Figura 12 - Cromatógrafo Gasoso (CG) da marca SRI modelo 310C (A) e microseringa de
Hamilton (B)
Figura 13 – Curva TG do fotocatalisador MOF/TiO ₂ e do 2,5-PDC-MOF/TiO ₂ 40
Figura 14 – Morfologia dos materiais à base de titânio após o processo de calcinação. Imagem
SEM dos fotocatalisadores: (A) MOF/TiO2 e (B) 2,5-PDC-MOF/TiO2. Imagem
TEM: (C) MOF/TiO ₂ e (D) 2,5-PDC-MOF/TiO ₂ . Histograma do número de
partículas calculadas com as micrografias TEM: (E) MOF/TiO2 e (F) 2,5-PDC-
MOF/TiO ₂
$Figura \ 15-Isotermas \ de \ adsorção \ e \ dessorção \ de \ nitrogênio \ do \ (A) \ MOF/TiO_2-sem \ calcinar;$
(B) MOF/TiO ₂ – calcinado; (C) 2,5-PDC-MOF/TiO ₂ – sem calcinar e 2,5-PDC-
$MOF/TiO_2 - calcinado.$
Figura 16 – Comparação da área superficial e do diâmetro do poro entre os
fotocatalisadores44
Figura 17 – (A) Absorção em UV-Vis e (B) Gráfico Tauc e valores das energias de band gap
dos materiais45
Figura 18 – Espectro FTIR-ATR do (A) MOF/TiO ₂ e (B) 2,5-PDC-MOF/TiO ₂ 46





Figura 19 – Espectro de XPS: (A) Survey do MOF/TiO ₂ e do 2,5-PDC-MOF/TiO ₂ ; (B) N 1s do
2,5-PDC-MOF/TiO ₂ ; (C) O 1s do MOF/TiO ₂ ; (D) O 1s do 2,5-PDC-MOF/TiO ₂ ;
(E) Ti 2p do MOF/TiO ₂ ; (F) Ti 2p do 2,5-PDC-MOF/TiO ₂ 47
Figura 20 – DRX dos materiais à base de titânio
Figura 21 – Fotogeração de H ₂ : (A) MOF/TiO ₂ em pH 3;6 e 9. (B) MOF/TiO ₂ e 2,5-PDC-
MOF/TiO ₂ em pH 6. (C) 3 ciclos de reutilização usando MOF/TiO ₂ . (D) 3 ciclos
de reutilização usando 2,5-PDC-MOF/TiO250
Figura 22 – Analise de COT: (A) MOF/TiO2 em pH 3;6 e 9. (B) MOF/TiO2 e 2,5-PDC-
MOF/TiO ₂ em pH 6. (C) 3 ciclos de reutilização usando MOF/TiO ₂ . (D) 3 ciclos
de reutilização usando 2,5-PDC-MOF/TiO251
Figura 23 – Formação dos subprodutos provenientes da oxidação do glicerol52
Figura 24 – Conversão do glicerol (%): (A) MOF/TiO ₂ em pH 3, pH 6 e pH 9; (B) Comparação
com MOF/TiO ₂ e 2,5-PDC-MOF/TiO ₂ em pH 6; (C) 3 ciclos de reutilização com o
fotocatalisador MOF/TiO2 em pH 6; (D) 3 ciclos de reutilização com o
fotocatalisador 2,5-PDC-MOF/TiO ₂ em pH 653
Figura 25 – Seletividade dos subprodutos provenientes da oxidação do glicerol em fotocatálise
heterogênea: Dihidroxiacetona e Gliceraldeído55
Figura 26 – Esquema da formação de subprodutos56
Figura 27 – Distribuição da água no planeta Terra
Figura 28 – Rotas de contaminação e exposição humana aos fármacos
Figura 29 – Estrutura do (S)-ibuprofeno e do (R)-ibuprofeno
Figura 30 – Sistemas típicos de POAs
Figura 31 – Mecanismo de fotocatálise heterogênea
Figura 32 – Amostras da casca de laranja (A) e do sarmiento (B). Figura informativa sobre o
sarmiento (C)76
Figura 33 - Fluxograma de preparação do TiO2 suportado em biocarvão na proporção de
1:1
Figura 34 – Experimento fotocatalítico usando o simulador solar da Universidade de Barcelona.
Figura 35 – Imagem SEM dos materiais: (A) TiO ₂ Puro e (B) 1:1,5 SN





Figura 36 – Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio do (A) TiO ₂ Puro; (B) 1:1,5 SN;
(C) 1:1,5 LN; (D) 1:0,5 SN e (E) 1:0,5 LN
Figura 37 – Comparação da área superficial e do diâmetro do poro entre os BCs
Figura 38 – (A) Absorção em UV-Vis dos BCs. (B) Gráfico Tauc e valores das energias de
band gap dos BCs
Figura 39 – Espectro FTIR-ATR dos BCs
Figura 40 – XPS dos BCs em alta resolução. (A) Ti 2p - TiO ₂ Puro; (B) O 1s - TiO ₂ Puro; (C)
Ti 2p - 1:0,5 SN; (D) O 1s - 1:0,5 SN; (E) Ti 2p - 1:0,5 LN; (F) O 1s - 1:0,5
LN
Figura 41 – DRX dos BCs
Figura 42 – Adsorção do ibuprofeno (5 mg L ⁻¹) usando apenas o biocarvão (0,5 g L ⁻¹) da casca
de laranja; casca de laranja em atmosfera de nitrogênio e sarmiento em atmosfera
de nitrogênio87
Figura 43 – Degradação do ibuprofeno (5 mg L^{-1}) usando 0,05 g (0,5 g L^{-1}) de fotocatalisador:
TiO2 puro e suportado em biocarvão da casca de laranja (A); casca de laranja em
atmosfera de nitrogênio (B); sarmiento em atmosfera de nitrogênio (C) e a
comparação com 1:0,5 de cada material produzido (D)
Figura 44 – Degradação do ibuprofeno com ciclos de reutilização do TiO2 puro e suportado em
biocarvão da casca de laranja (A); casca de laranja em atmosfera de nitrogênio (B);
sarmiento em atmosfera de nitrogênio (C) e a comparação do ciclo 3 de cada
material produzido (D)90
Figura 45 – Classificação das isotermas de adsorção97
Figura 46 – Representação de um sistema de Reflexão Total Atenuada (ATR)101





LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades do TiO ₂ de acordo com sua estrutura2	2
Tabela 2 – Processos para obter o gás hidrogênio2	29
Tabela 3 – Estudos sobre geração de H ₂ 3	\$1
Tabela 4 – Área superficial por BET (S _{BET}), volume do poro (V _p) e diâmetro do poro (D _p) do)S
fotocatalisadores4	5
Tabela 5 – Comparação da seletividade da Dihidroxiacetona e do Gliceraldeído5	6
Tabela 6 – Potencial de redução de radicais oxidantes7	'3
Tabela 7 – Diferentes tipos de biomassa usadas para a produção de biocarvões7	'4
Tabela 8 – Materiais sintetizados: Nome, proporção, tipo de biomassa e se foi preparado con	m
atmosfera de nitrogênio7	'9
Tabela 9 – Área superficial por BET (S _{BET}) e diâmetro do poro (D _p) dos BCs8	33





LISTA DE ABREVIAÇÕES, SIGLAS E SÍMBOLOS

- POAs: Processos de Oxidação Avançados
- TiO2: Dióxido de titânio
- PSG: Processo Sol-Gel
- N: Nitrogênio
- H₂: gás hidrogênio
- TG: Análise Termogravimétrica
- BET: Brunauer, Emmett e Teller
- DRX: Difração de Raios X
- XPS: Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X
- DRS UV Vis: Espectroscopia de Reflectância Difusa em UV-Vis
- FTIR-ATR: Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier com
- Refletância Total Atenuada
- MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura
- MET: Microscopia Eletrônica de Transmissão
- COT: Carbono Orgânico Total
- pH: potencial Hidrogeniônico
- UV: Radiação Ultravioleta
- *e*⁻: Elétron
- h^+ : Lacuna
- hv: Fóton
- O2 •-: Radical Superóxido
- HO2[•]: Radical Hidroperoxila
- HO': Radical hidroxila
- Ebg: Energia de *band gap*
- NHE: Eletrodo Normal de Hidrogênio
- Å: Ångström
- Δm: Variação de massa
- ΔT: Variação de Temperatura





SUMÁRIO

1	CAPÍTULO I	.16
1.1	INTRODUÇÃO	.17
1.1.1	Biodiesel	.18
1.1.2	Glicerol	. 19
1.1.3	Dióxido de titânio (TiO ₂)	.21
1.1.4	Metal-Organic Frameworks (MOF)	.22
1.1.5	Fotocatalisadores derivados de MOF	.26
1.1.6	Fotogeração de hidrogênio	.28
1.2	OBJETIVOS	.32
1.2.1	Objetivo geral	.32
1.2.2	Objetivos específicos	.32
1.3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	.33
1.3.1	Reagentes usados na síntese dos fotocatalisadores	.33
1.3.2	Síntese do fotocatalisador MOF/TiO2	.33
1.3.3	Síntese do fotocatalisador 2,5-PDC- MOF/TiO2	.35
1.3.4	Experimento de fotogeração de H ₂	.36
1.4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	.40
1.4.1	Caracterização dos materiais	.40
1.4.2	Experimento Fotocatalítico	.48
1.4.3	Mecanismo de formação de subprodutos da oxidação do glicerol	.52
1.5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	.58
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	.59
2	CAPÍTULO II	.64
2.1	INTRODUÇÃO	.65
2.1.1	Tratamentos convencionais de água	.66
2.1.2	Fármacos	.67
2.1.3	Ibuprofeno	.68
2.1.4	Fotocatálise	.70





2.1.5	Biocarvão (BC)	73
2.2	OBJETIVOS	75
2.2.1	Objetivo geral	75
2.2.2	Objetivos específicos	75
2.3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	76
2.3.1	Reagentes usados na síntese do TiO2 suportado em biocarvão	76
2.3.2	Preparação do biocarvão	76
2.3.3	TiO2 suportado por BC pelo método sol-gel	77
2.3.4	Experimentos fotocatalíticos	79
2.4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	81
2.4.1	Caracterização dos catalisadores	81
2.4.2	Experimentos fotocatalíticos	86
2.5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	91
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	92
	APÊNDICE A	96
3	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	96
3.1	Análise Termogravimétrica (TG)	96
3.2		
	Determinação da Area Superficial (BET)	96
3.2.1	Determinação da Area Superficial (BET) Difração de Raios X (DRX)	96 98
3.2.1 3.2.2	Determinação da Area Superficial (BET) Difração de Raios X (DRX) Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)	96 98 98
3.2.13.2.23.2.3	Determinação da Area Superficial (BET) Difração de Raios X (DRX) Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS) Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS UV-VIS)	96 98 98 99
3.2.13.2.23.2.33.2.4	 Determinação da Area Superficial (BET) Difração de Raios X (DRX) Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS) Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS UV-VIS) Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier com 	96 98 98 99
3.2.13.2.23.2.33.2.4Reflet	Determinação da Area Superficial (BET) Difração de Raios X (DRX) Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS) Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS UV-VIS) Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier com ância Total Atenuada (FTIR-ATR)	96 98 98 99
 3.2.1 3.2.2 3.2.3 3.2.4 Reflet 3.2.5 	Determinação da Area Superficial (BET) Difração de Raios X (DRX) Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS) Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS UV-VIS) Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier com ância Total Atenuada (FTIR-ATR) Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	96 98 98 99 100 102
 3.2.1 3.2.2 3.2.3 3.2.4 Reflet 3.2.5 3.2.6 	Determinação da Area Superficial (BET) Difração de Raios X (DRX) Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS) Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS UV-VIS) Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier com ância Total Atenuada (FTIR-ATR) Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	96 98 99 100 102 102
 3.2.1 3.2.2 3.2.3 3.2.4 Reflet 3.2.5 3.2.6 4 	Determinação da Area Superficial (BET) Difração de Raios X (DRX) Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS) Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS UV-VIS). Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier com ância Total Atenuada (FTIR-ATR). Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT).	96 98 99 100 102 102 102

DESENVOLVIMENTO DE NANOMATERIAIS FOTOATIVOS À BASE DE TITÂNIO PARA FOTOGERAÇÃO DE H₂

1 CAPÍTULO I

1.1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, as pesquisas em fotocatálise tem dado destaque a uma classe de compostos conhecida como *metal-organic frameworks* (MOFs), que são redes cristalinas híbridas compostas por íons metálicos e ligantes orgânicos multidentados, formando estruturas bi ou tridimensionais. Essa classe de compostos oferece uma vasta gama de aplicações, incluindo adsorção/purificação de líquidos, fotocatálise, fluorescência, remediação ambiental, entre outras, graças à diversidade de suas estruturas (Han; Chakraborty, 2022; Kim *et al.*, 2013; Melo; Reis; Do Nascimento, 2022; Xin *et al.*, 2022).

Entre os diferentes tipos de MOFs, os formados com titânio, denominados Ti-MOFs, destacam-se por suas propriedades únicas. Esses compostos contêm o cátion tetravalente Ti⁴⁺, conhecido por seu forte potencial redox, pouca toxicidade, estabilidade química e física, além de baixo custo e vasta aplicabilidade, especialmente nas áreas de energia e meio ambiente (Chen *et al.*, 2020; Faustino *et al.*, 2022; Yue *et al.*, 2021). Dentre esses compostos, o MIL-125(Ti) (MIL = *Materials Institute Lavoisier*) foi escolhido para este estudo como precursor do TiO₂ devido à sua capacidade de formar uma rede complexa e fortemente ligada ao oxigênio, o que aumenta sua estabilidade química e térmica. A estrutura tridimensional porosa desse material, composta por Ti⁴⁺ como átomo metálico central e ácido tereftálico (H₂BDC) como ligante orgânico, proporciona uma alta área de superfície e grande volume de poro (Fu *et al.*, 2021; Yue *et al.*, 2021).

Devido a essas características, os Ti-MOFs, como o MIL-125(Ti), são promissores em várias aplicações, incluindo reações de oxidação fotocatalítica, geração de H₂, degradação de poluentes orgânicos, redução de CO₂ e em sensores fotocatalíticos (Cheng *et al.*, 2020; Yang *et al.*, 2021; Zhu *et al.*, 2018).

Nesse contexto, a síntese de MOFs à base de titânio como precursores de TiO₂ busca obter uma estrutura um pouco diferente em relação à síntese convencional por sol-gel, além do uso de um ligante diferente (ácido 2,5-piridinodicarboxílico). Essa abordagem visa sua aplicação em fotocatálise heterogênea para a fotoprodução de H₂, com potencial para minimizar impactos ambientais por meio do aproveitamento de subprodutos da indústria de biocombustíveis. Um dos principais resíduos do processo de transesterificação do biodiesel é o glicerol. A reação com glicerol para a geração de gás hidrogênio surge como uma alternativa sustentável para agregar valor a esse subproduto, reduzindo desperdícios e contribuindo para a produção de energia.

1.1.1 Biodiesel

Nos últimos dois séculos, o petróleo bruto e o carvão têm sido as principais fontes de energia mundial, com a sociedade moderna dependendo amplamente dessas fontes. O crescimento contínuo da industrialização, urbanização e aumento populacional tem impulsionado uma demanda crescente por energia, com os combustíveis fósseis permanecendo como a principal fonte explorada (Fasolini *et al.*, 2019; Qureshi *et al.*, 2022).

A busca por fontes alternativas de energia tem se intensificado mundialmente, impulsionada pelas previsões de uma diminuição progressiva da produção de combustíveis fósseis. Além da escassez desses recursos, um problema adicional relacionado ao uso de combustíveis fósseis é o aumento contínuo das emissões de poluentes, especialmente aqueles associados ao aquecimento global. Como alternativa, os biocombustíveis, incluindo o biodiesel, têm se mostrado promissores. O biodiesel é derivado de fontes renováveis, como óleos vegetais e gorduras animais, que reagem quimicamente com álcoois. Ele pode ser produzido a partir de diversas espécies oleaginosas, como dendê, girassol, babaçu, soja e algodão, e até mesmo matérias orgânicas de origem animal, como sebo bovino, suíno e de aves (Chaves; Gomes, 2014; Kaur *et al.*, 2020).

O biodiesel é um combustível biodegradável, produzido por meio do processo de transesterificação de triglicerídeos (presentes em óleos vegetais, sebo/gorduras animais, óleos de cozinha e biomassa) com um álcool, geralmente metanol ou etanol (Chaves; Gomes, 2014; Kaur *et al.*, 2020).

Durante esse processo, como ilustrado na Figura 1, ocorre a formação de um subproduto, o glicerol, que corresponde a cerca de 10% da massa total produzida. Dessa forma, a utilização sustentável do glicerol como matéria-prima para a produção de produtos de valor agregado é de extrema importância, e vários estudos têm explorado processos para sua conversão (Kaur *et al.*, 2020).



Figura 1 – Equação geral para uma reação de transesterificação (A). Equação geral da transesterificação de um triacilglicerídeo (B).

Fonte: Geris et al., 2007.

1.1.2 Glicerol

Com o aumento da produção global de biodiesel, a quantidade de glicerol bruto, seu principal subproduto, também tem crescido significativamente. Isso levou à busca por aplicações de alto valor agregado para o glicerol, incluindo sua utilização na síntese de produtos químicos verdes e na conversão para hidrogênio e/ou gás de síntese. Entretanto, as tecnologias de reforma do glicerol enfrentam desafios, especialmente em termos de qualidade das matérias-primas e eficiência de conversão (Markočič *et al.*, 2013; Schwengber *et al.*, 2016).

A produção de hidrogênio a partir de glicerol é vista como uma forma de reduzir os custos na produção de biodiesel, já que o hidrogênio é uma fonte de energia limpa, cuja demanda vem crescendo, impulsionada por avanços na tecnologia de células a combustível (Silva; Soria; Madeira, 2015).

As diferentes reações de valorização do glicerol são ilustradas no diagrama esquemático abaixo (Figura 2), incluindo sua aplicação na produção de hidrogênio.



Figura 2 – Diferentes reações de valorização do glicerol.

Fonte: Da Silva et al., 2024.

A reação de decomposição do glicerol em monóxido de carbono e gás hidrogênio é representada na Equação 1. Em seguida, a conversão do monóxido de carbono em dióxido de carbono é descrita pela Equação 2. Por fim, a reação global da reforma do glicerol é apresentada na Equação 3 (Sad *et al.*, 2015).

$$C_3 H_8 O_{3(l)} \to 3CO_{(g)} + 4H_{2(g)}$$
 (1)

$$CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \to CO_{2(g)} + H_{2(g)}$$
 (2)

$$C_3 H_8 O_{3(l)} + 3 H_2 O_{(l)} \to 3 C O_{2(g)} + 7 H_{2(g)}$$
(3)

A conversão de biomassa em hidrogênio renovável tem atraído atenção devido aos problemas ambientais e socioeconômicos relacionados ao uso de combustíveis fósseis, e o

glicerol se destaca como uma matéria-prima promissora nessa transformação (Fasolini *et al.,* 2019; Markočič *et al.,* 2013).

Nesse cenário, reduzir as emissões de carbono é essencial para mitigar os riscos do aquecimento global, o que torna a exploração de fontes renováveis e a melhoria das tecnologias de conversão energética ainda mais relevantes (Qureshi *et al.*, 2022). Nesse contexto, busca-se desenvolver tecnologias sustentáveis para a produção de hidrogênio, com ênfase no uso de matérias-primas renováveis. Um exemplo disso é a utilização do glicerol em processos fotocatalíticos para a fotogeração de gás hidrogênio, empregando fotocatalisadores à base de dióxido de titânio derivados de MOFs.

1.1.3 Dióxido de titânio (TiO₂)

O titânio é um metal de transição que, ao ser oxidado, forma o dióxido de titânio (TiO₂), um sólido branco que pode existir em três formas cristalinas principais: rutilo, anatase e bruquita. Entre essas formas, o rutilo é a fase mais comum na natureza e a mais estável em altas temperaturas, enquanto a anatase é amplamente estudada em nanotecnologia devido à sua estabilidade em escala nanométrica (Blount; Kim; Falconer, 2001).

A estrutura cristalina do TiO₂ é composta por um octaedro formado por íons O^{2–} e Ti⁴⁺. As diferenças entre as fases rutilo e anatase decorrem da distorção nos octaedros: a célula unitária da anatase é mais alongada e volumosa que a do rutilo, tornando este último mais denso e compacto. Essa característica explica a maior estabilidade termodinâmica do rutilo em altas temperaturas (Diebold, 2003).





Fonte: Anton; Braga, 2015.

As propriedades de cada fase alotropica do 110 ₂ são descritas na tabela a segu	As propried	lades de	cada fase a	alotrópica do	T_1O_2 são c	lescritas na	tabela a segui
--	-------------	----------	-------------	---------------	----------------	--------------	----------------

Propriedade	Anatase	Bruquita	Rutilo	
Ponto de fusão (°C)	Transição para rutilo	Transição para rutilo	1840	
Tonto de Tusao (CC)	acima de 500 acima de 50		1040	
Massa específica (g.cm ⁻³)	3,894	4,130	4,250	
Energia livre de Gibs (ΔG)	211 4			
(k.cal.mol ⁻¹)	- 211,4	-	-	
Índice de refração	2,5	-	3,8	
"band gap" (eV)	3,2	-	3,0	
Estrutura cristalina	Tetragonal	Ortorrômbica	Tetragonal	

Tabela 1 – Propriedades do TiO_2 de acordo com sua estrutura.

Fonte: Adaptado de Gouvêa, 2000.

Como consequência dessas propriedades, em reações fotocatalíticas envolvendo TiO_2 , a fase anatase demonstra maior atividade catalítica em comparação ao rutilo, devido à sua maior capacidade de adsorver oxigênio e suas formas ionizadas, além da menor taxa de recombinação elétron/lacuna. Na ciência dos materiais, há grande interesse na criação e estudo de defeitos na estrutura cristalina, pois esses defeitos podem alterar significativamente as propriedades mecânicas, ópticas e elétricas dos materiais (Blount; Kim; Falconer, 2001; Callister, 2002).

Tais modificações visam reduzir a recombinação do par elétron/lacuna e também permitir que o material absorva radiação no espectro visível, o que abre espaço para a utilização da irradiação solar.

1.1.4 Metal-Organic Frameworks (MOF)

Nos últimos anos, diversos elementos metálicos têm sido utilizados na síntese de MOFs, sendo os mais comuns Zn (II), Cu (II), Fe (III), Zr (IV) e Ti (IV). Essas sínteses visam formar redes bi ou tridimensionais, conforme ilustrado na Figura 4, que apresenta a célula unitária de algumas estruturas MOF. Essas estruturas são compostas por um centro metálico rodeado por ligantes orgânicos, que variam em tamanho e composição, os quais devem ser doadores de elétrons, bidentados ou multidentados (Fu *et al.*, 2021; Silva *et al.*, 2015; Thiam *et al.*, 2021; Zhu *et al.*, 2018).



Figura 4 – Células unitárias de algumas estruturas MOF.

Fonte: Silva et al., 2015.

Dentre as nanoestruturas de MOFs, vêm sendo utilizadas estruturas formadas por íons com valência elevada, por causa da maior estabilidade. Quanto mais elevado for o NOX (Número de Oxidação), mais positivo será o metal, o que resulta em uma maior atração da nuvem eletrônica do ligante, fortalecendo a ligação metal-ligante e, consequentemente, aumentando a estabilidade (Fu *et al.*, 2021; Zhu *et al.*, 2018).

MOFs contendo Zr (IV) e Ti (IV) destacam-se por essa estabilidade. No entanto, o titânio apresenta algumas vantagens devido a sua multifuncionalidade, uma vez que o raio atômico do Ti⁴⁺ é menor que o do Zr⁴⁺, além de possuir uma atividade redox (transição de Ti³⁺ para Ti⁴⁺) e uma excelente resposta óptica ou fotoatividade (Fu *et al.*, 2021; Zhu *et al.*, 2018).

No caso específico do MIL-125(Ti), sua célula unitária (Figura 5) é composta por $Ti_8O_8(OH)_4$ -(O_2C - C_6H_5 - CO_2)₆, formando uma estrutura cúbica centrada (Figura 5a) com octaedros de TiO₅(OH) de bordas e cantos compartilhados (Figura 5b). Os dicarboxilatos de 1,4-benzeno (BDC) substituem os contatos entre os átomos, ligam os octâmeros e fornecem uma estrutura 3D (Figura 5c). O arranjo 3D fornece dois tipos de gaiolas correspondentes ao octaédrico (Figura 5d) e tetraédricas (Figura 5e) de um empacotamento *cc* (arranjo cúbico centrado), representado pela Figura a seguir:

Figura 5 – Esquema estrutural do nanomaterial MOF MIL-125(Ti).



Fonte: DAN-HARDI et al., 2009.

As MOFs baseadas em Ti, como o MIL-125(Ti), são estruturas altamente promissoras devido à sua alta porosidade, o que os torna ideais para aplicações em reações de oxidação fotocatalítica, degradação de poluentes orgânicos, redução de CO₂, sensores fotocatalíticos e geração de H₂ a partir da oxidação de glicerol (Cheng *et al.*, 2020; Zhu *et al.*, 2018). Outras aplicações são apresentadas na Figura 6, demostrando a gama de aplicações que tais materiais podem ser utilizados.

Figura 6 - Aplicações das MOFs.



Fonte: Grupo de Físico-Química de Sólidos e Interfaces (UFJF).

O uso de MOFs em fotocatálise é devido à sua porosidade, propriedades eletrônicas e ao fato de serem materiais estáveis e versáteis. Sua estrutura permite o transporte de elétrons, enquanto a presença de ligantes orgânicos pode promover a separação de cargas, dificultando a recombinação do par eletron/lacuna nas bandas Homo e Lumo. Além disso, dependendo da estrutura presente na MOF, os ligantes podem absorver luz e transferir cargas para os centros metálicos, auxiliando no processo fotocatalítico (Anaya-Rodríguez *et al.*, 2023; Da Silva *et al.*, 2024; Han *et al.*, 2019; He *et al.*, 2023; Lv *et al.*, 2021).

O mecanismo reacional de um processo fotocatalítico é ilustrado na Figura 7. Tal processo é baseado em reações de oxirredução para a obtenção de espécies reativas, destacandose o radical hidroxila (HO[•]) pelo seu elevado poder de oxidação, de 2,8 V. A reação de geração do radical HO[•] começa com a fotoativação do semicondutor, nesse caso, o TiO₂. Ao ser irradiado, observamos a formação de elétrons e lacunas no interior do material, conforme a reação a seguir:

$$TiO_2 + hv \to e^-_{(BC)} + h^+_{(bv)} \tag{4}$$

Figura 7 – Mecanismo fotocatalítico do MIL-125(Ti).



Fonte: Adaptado de Anaya-Rodríguez et al., 2023.

1.1.5 Fotocatalisadores derivados de MOF

As estruturas das MOFs são materiais precursores e promissores para a transição em óxidos metálicos com alto desempenho fotocatalítico. A pirólise é uma das maneiras mais comuns de converter estruturas metal-orgânicas em fotocatalisadores derivados de MOF (Huang *et al.*, 2023; Sánchez; Palomino; Cabello, 2021).

MOFs são precursoras para o desenvolvimento de materiais altamente estáveis com propriedades catalíticas e podem ser adquiridas por atmosfera inerte ou normal. Em altas temperaturas, a estrutura colapsa, o ligante orgânico é completamente ou parcialmente destruído e os íons/aglomerados metálicos se tornam móveis dentro da matriz recém-criada ou apenas evaporam, formando diferentes tipos de materiais (Oar-Arteta *et al.*, 2017; Zhang *et al.*, 2023).

A preparação de carbonos nanoestruturados, é realizada em atmosfera inerte e em alta temperatura, carbonizando a MOF. Nessa etapa, a fase metálica permanece retida na nanopartícula, ou seja, durante a calcinação, uma parte do ligante se decompõe e é evaporada,

enquanto outra parte reage carbonizando a estrutura do material em desenvolvimento (Oar-Arteta *et al.*, 2017).

Já na calcinação da MOF em atmosfera normal, o procedimento ocorre de forma mais direta, formando óxido metálico livre de carbono. No processo de calcinação, o ligante orgânico é destruído e evaporado. Dependendo da temperatura a ser realizada a calcinação, a porosidade do material pode ser ajustada (Oar-Arteta *et al.*, 2017).

As nanopartículas porosas de TiO₂, derivadas da calcinação de MIL-125, possuem excelentes propriedades. Após a pirólise, a presença da camada de carbono contribui para a melhoria na transferência de carga e no desempenho eletroquímico. A calcinação levou à formação de TiO₂ de fase mista anatase/rutilo, promovendo uma separação eficiente dos pares de elétrons fotogerados. A estrutura porosa do MIL-125 permite uma distância menor para transferência de portadores de carga, separando efetivamente pares de elétrons fotogerados (Wang *et al.*, 2024; Zhang *et al.*, 2023).

Para essa pesquisa, além do MIL-125(Ti), foi realizada a síntese com um ligante diferente, utilizando o ácido 2,5-piridinodicarboxílico. Essa nova estrutura metal-orgânica foi nomeada de 2,5-PDC-MIL-125(Ti). Ilustrado na Figura 8, a estrutura de ambas as MOFs, com a estrutura original e a nova estrutura contendo um grupo nitrogenado.

Essas MOFs sintetizadas foram submetidas ao processo de calcinação, resultando em uma rede cristalina de TiO₂. Essa estrutura calcinada derivada do MIL-125(Ti) será representada pela sigla MOF/TiO₂ e a estrutura derivada da MOF 2,5-PDC-MIL-125(Ti) pela sigla 2,5-PDC-MOF/TiO₂. Essa modificação visa otimizar propriedades estruturais, como área superficial, energia de *band gap*, além de aprimorar a absorção no visível. Durante a calcinação, o ligante contendo piridina pode liberar nitrogênio, e frações desse elemento podem dopar o dióxido de titânio, ampliando sua resposta espectral para a região visível (Huang *et al.*, 2023; Wang *et al.*, 2024). Os novos materiais (MOF/TiO₂ e 2,5-PDC-MOF/TiO₂) serão testados na fotogeração de hidrogênio.





Fonte: Autoria própria.

1.1.6 Fotogeração de hidrogênio

O hidrogênio vem sendo considerado o combustível do futuro, isso é justificado por suas características sustentáveis. Ele pode ser produzido a partir de fontes de energia limpas e renováveis, como solar e eólica, resultando em um ciclo de vida ambientalmente responsável. Essas fontes renováveis são especialmente promissoras para a produção de hidrogênio renovável (Marques; Stumbo; Canela, 2017; Ni *et al.*, 2007).

A produção de hidrogênio ocorre por diferentes processos, como térmico, eletrolítico, bioprocesso e fotocatalítico, cada qual com vantagens e desvantagens, conforme apresentado na Tabela 2 (Dal'Acqua, 2017):

Processo	Vantagens	Desvantagens	
Térmico	Eficiente; custo relativamente baixo; permite reaproveitamento energético	Uso de fontes combustíveis; recursos limitados; temperatura e pressão elevada	
Eletrolítico	Elevado potencial para sinergismo com energias renováveis; pode alcançar emissão zero de poluentes	Baixa eficiência; custo elevado	
Bioprocesso	Baixo custo; baixa demanda energética	Baixo rendimento; tempo prolongado de reação	
Fotocatalítico	Uso da radiação solar como fonte energética	Aplicação ainda inviável em escala industrial	

Tabela 2 – Processos para obter o gás hidrogênio.

Fonte: Adaptado de Dal'Acqua, 2017.

Dentre os processos, destacamos o processo fotocatalítico, na tentativa de usar a radiação solar como fonte energética. A fotocatálise, descrita inicialmente por Fujishima e Honda (1972), é um método promissor para a produção de hidrogênio pela divisão da molécula de água, conforme a reação a seguir:

$$2H_2O \xrightarrow{Fotocatálise} 2H_2 + O_2 \tag{5}$$

Esse processo utiliza semicondutores, como o dióxido de titânio (TiO₂), que, ao serem ativados por fótons (hv), conforme descrito na Figura 7, formam o conhecido par elétron/lacuna, reagindo assim com a molécula da água, descritas pelas equações a seguir, bem como a reação global do processo para geração de H₂.

$$fotocatalisador + hv \rightarrow e^- + h^+ \tag{6}$$

$$H_2 0 \rightarrow 0 H^- + H^+ \tag{7}$$

$$2e^- + 2H^+ \to H_2 \tag{8}$$

$$h^+ + OH^- \to 2H^+ + \frac{1}{2}O_2$$
 (9)

Logo, a equação global é:

$$fotocatalisador + hv + H_2 0 \rightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2$$
(10)

Apesar de seu potencial, a eficiência da fotocatálise com TiO_2 é limitada devido à rápida recombinação de pares elétron/lacuna, o que reduz significativamente a produção de hidrogênio em água pura. A adição de doadores de elétrons (reagentes de sacrifício) tem sido uma estratégia para melhorar a eficiência fotocatalítica, evitando a recombinação de cargas (Ni *et al.*, 2007).

O desempenho do TiO₂ em água pura é comprometido pela curta vida útil dos elétrons fotogerados e pela velocidade de recombinação superior às reações de oxidação e redução. A introdução de agentes de sacrifício, como álcoois, permite a remoção de subprodutos e desloca o equilíbrio das reações em favor da produção de hidrogênio (Marques; Stumbo; Canela, 2017). Estudos recentes demonstram a eficácia do uso de álcoois como agentes de sacrifício no processo fotocatalítico, conforme destacado na Tabela 3:

	Álcool		Tompo	Produção	
Fotocatalisador	(Agente de	Irradiação		de H ₂	Autores
	Sacrifício)		(min)	(µmol)	
MIL-125(Ti)	Glicerol		240	30	He et al., 2023
TiO ₂ mesoporoso derivado de MIL-125	Glicerol	Lâmpada Xenon (300 W)	240	28	Lv et al., 2021
Pt@NH2-MIL- 125(Ti)	Glicerol	Lâmpada de mercúrio UV (125 W)	240	31	Hou <i>et al.</i> , 2013
BiOI/NH ₂ -MIL- 125(Ti)	Metanol	Lâmpada Xenon (300 W)	240	27	Han <i>et al.</i> , 2019
Bi ₂ WO ₆ @NH ₂ - MIL-125(Ti)	Etanol		240	26	Xu et al., 2020

Tabela 3 – Estudos sobre geração de H₂.

Fonte: Autoria própria.

A adição de metanol ou glicerol aumenta significativamente a eficiência do processo, a produção de H_2 é observada sob radiação UV e a molécula de álcool é oxidada a CO₂. Estudos indicam que o hidrogênio pode vir predominantemente da água, mas álcoois ajudam a melhorar a eficiência (Marques; Stumbo; Canela, 2017; Ni *et al.*, 2007).

Embora os métodos fotocatalíticos atuais apresentem limitações, como baixa eficiência sob luz visível e necessidade de reagentes de sacrifício, avanços contínuos têm aprimorado a produção de hidrogênio. A oxidação do glicerol é um exemplo promissor de tecnologia de baixo custo e alta sustentabilidade para a produção de hidrogênio (Qureshi *et al.*, 2022).

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

Sintetizar e caracterizar nanoestruturas à base de dióxido de titânio para aplicação em fotocatálise heterogênea.

1.2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar nanoestruturas fotocatalíticas derivadas de MOFs;
- Avaliar a estabilidade térmica por Análise Termogravimétrica (TG);
- Investigar a morfologia das partículas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Determinar a área superficial por BET (Brunauer, Emmett e Teller);
- Calcular a energia de *band gap* usando Espectroscopia de Reflectância Difusa em UV-Vis (DRS UV-Vis);
- Adquirir informações estruturais e elementares dos óxidos usando Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier com Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR); Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS) e Difração de Raios X (DRX);
- Avaliar a eficiência de fotogeração, monitorando a produção de H₂.

1.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

1.3.1 Reagentes usados na síntese dos fotocatalisadores

- ✓ Isopropóxido de titânio IV Sigma Aldrich (97%);
- ✓ N,N-dimetilformamida P.A. Dinâmica (99,8%);
- ✓ Metanol Supelco (99,9%);
- ✓ Ácido 1,4-benzenodicarboxílico (conhecido como ácido tereftálico, H₂BDC) Sigma Aldrich (98%);
- ✓ Ácido 2,5-piridinodicarboxílico (que também pode ser chamado de ácido isocincomerônico) Sigma Aldrich (98%);

1.3.2 Síntese do fotocatalisador MOF/TiO₂

A síntese do fotocatalisador MOF/TiO₂ foi realizada com base no método descrito por Dan-Hardi *et al.* (2009), utilizando uma proporção molar de 1,5:1 entre o ligante (H₂BDC) e o precursor de titânio. O procedimento foi conduzido conforme descrito abaixo:

Preparação da mistura inicial:

Em um béquer de 25 mL, foram adicionados sequencialmente os seguintes reagentes:

1 g (0,006 mol) de ácido tereftálico (H₂BDC);

18 mL de DMF (N,N-dimetilformamida);

2 mL de metanol;

1,2 mL (0,004 mol) de isopropóxido de titânio IV (C₁₂H₂₈O₄Ti).

A mistura foi mantida sob agitação constante por 10 minutos à temperatura ambiente, garantindo a homogeneidade do sistema.

Processo solvotermal:

Após o período de agitação, a solução foi transferida para um reator solvotermal, onde foi aquecida a 150 °C e mantida nessa temperatura por 15 horas. O resfriamento ocorreu naturalmente, em temperatura ambiente.

Filtração e lavagem:

O material sólido branco resultante foi filtrado, lavado com metanol para remover impurezas residuais e posteriormente seco.

➤ Calcinação:

As MOFs foram preparadas com e sem calcinação. O aquecimento foi realizado a uma taxa de 10 °C/min até atingir 450 °C, temperatura na qual o material permaneceu por 4 horas. Esse procedimento resultou em uma estrutura termicamente estável devido à formação da fase cristalina anatase (Figura 3), conforme já observado em outros estudos com materiais à base de titânio desenvolvidos pelo grupo de pesquisa e calcinados a 450 °C (Bezerra *et al.*, 2017; Faustino *et al.*, 2022). Entretanto, após a calcinação das MOFs, a estrutura original não é mais preservada. A partir de 300 °C, ocorre a deterioração do ligante orgânico, resultando na formação de TiO₂ (Fávaro, 2016). O processo de preparação do material MOF/TiO₂ é apresentado no fluxograma a seguir:



Figura 9 - Fluxograma de síntese do fotocatalisador MOF/TiO2.

Fonte: Autoria própria.

1.3.3 Síntese do fotocatalisador 2,5-PDC- MOF/TiO2

A síntese do fotocatalisador 2,5-PDC-MOF/TiO₂ foi realizada com base no método descrito por Dan-Hardi *et al.* (2009), utilizando uma proporção molar de 1,5:1 entre o ligante e o precursor de titânio. O procedimento foi conduzido conforme descrito abaixo:

Preparação da mistura inicial:

Em um béquer de 25 mL, foram adicionados sequencialmente os seguintes reagentes: 1 g de ácido 2,5–piridinodicarboxílico; 18 mL de DMF (N,N-dimetilformamida); 2 mL de metanol; 1,2 mL de isopropóxido de titânio IV (C₁₂H₂₈O₄Ti).

A mistura foi mantida sob agitação constante por 10 minutos à temperatura ambiente, garantindo a homogeneidade do sistema.

Processo solvotermal:

Após o período de agitação, a solução foi transferida para um reator solvotermal, onde foi aquecida a 150 °C e mantida nessa temperatura por 15 horas. O resfriamento ocorreu naturalmente, em temperatura ambiente.

Filtração e lavagem:

O material sólido branco resultante foi filtrado, lavado com metanol para remover impurezas residuais e posteriormente seco.

➤ Calcinação:

Conforme descrito no item anterior, os materiais foram preparados com e sem calcinação. Além disso, a MOF calcinada resulta na deterioração do ligante. Assim, a estrutura resultante não é uma MOF, apenas dióxido de titânio (Fávaro, 2016). O aquecimento foi realizado a uma taxa de 10 °C/min até atingir 450 °C, permanecendo nessa temperatura por 4

horas. O processo de preparação do material 2,5-PDC-MOF/TiO₂ é apresentado no fluxograma a seguir:



Figura 10 - Fluxograma de síntese do fotocatalisador 2,5-PDC-MOF/TiO2.

Fonte: Autoria própria.

1.3.4 Experimento de fotogeração de H₂

Os experimentos fotocatalíticos para a produção de hidrogênio (H₂) foram conduzidos em um reator de teflon equipado com uma janela de quartzo (Figura 11). A radiação foi fornecida por um simulador solar com lâmpada Xe de 150 W, utilizando um filtro AM1.5G. A irradiação incidente foi ajustada para 200 mWcm⁻² na superfície externa da janela de quartzo do reator, monitorada por uma célula conectada a um voltímetro.

Com base nos testes preliminares, foram estabelecidos os seguintes parâmetros experimentais:

- > Quantidade de fotocatalisador: 55 mg (equivalente a 1 g L^{-1});
- PH da solução: 3, 6 e 9 (pH ajustado no início da reação, sem controle durante o experimento);
- Volume da solução de glicerol: 55 mL, com concentração de 0,05 mol L⁻¹ (adicionado até cobrir completamente a janela de quartzo);
- Número de ciclos de reutilização do fotocatalisador: 3 ciclos.
Antes do início da irradiação, foi realizada uma purga do sistema com gás argônio para remover o oxigênio dissolvido e criar uma atmosfera inerte no interior do reator. A Figura 11 mostra a imagem do sistema fotocatalítico:



Figura 11 - Reator fotocatalítico para fotogeração de H₂.

Fonte: Autoria própria.

Os resultados da fotoprodução de hidrogênio (H₂) foram analisados por meio de Cromatografia Gasosa (CG). Para isso, utilizou-se um cromatógrafo da marca SRI, modelo 310C (Figura 12), disponível no Laboratório de Física - INFI/UFMS (Instituto de Física da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul).

Procedimento de Amostragem e Injeção:

- As amostras de gás foram coletadas do reator utilizando uma microseringa da marca Hamilton, através de um septo de borracha instalado no reator.
- Para cada ponto analisado, foram retirados volumes de 300 µL da fase gasosa do reator.
- As amostras coletadas foram injetadas diretamente no cromatógrafo, repetindo o procedimento para cada tempo de análise.

Cálculo da Concentração de Hidrogênio (H₂) A concentração do H₂ fotoproduzido foi determinada a partir da área do pico correspondente observada no cromatograma. O cálculo foi realizado utilizando a seguinte equação:

$$[H_2 \ em \ \mu mol] = \left(\left(\frac{\text{Área}}{5597,63} \right) x \ \left(\frac{20000}{300} \right) \right) \tag{11}$$



Figura 12 - Cromatógrafo Gasoso (CG) da marca SRI modelo 310C (A) e microseringa de Hamilton (B).

Fonte: Autoria própria.

A degradação do glicerol também foi monitorada durante o processo. Neste sentido, amostras de 1 mL foram coletadas no início e no final dos experimentos e foram analisadas por cromatografia liquida de alta eficiência (CLAE) acoplado a um detector UV-VIS (Shimadzu, SPD-M20A) operando a 210 nm. Uma coluna de troca iônica Rezex ROA-ácidos orgânicos com pré-coluna de mesma fase foi utilizada para a separação dos subprodutos. Além do decaimento da concentração do glicerol monitorou-se os possíveis subprodutos gerados: ácido tartrônico, dihidroxiacetona, DL-gliceraldeído e ácido glioxílico.

As análises cromatográficas foram conduzidas em temperatura ambiente no modo isocrático com 2,5 mmol L⁻¹ de ácido fosfórico (H₃PO₄; Vetec, 85 %) como eluente. A vazão utilizada foi de 0,4 mL min⁻¹ a uma pressão de 46 bar com tempo de corrida de 13 min. As amostras coletadas no início e no final dos experimentos foram filtradas com filtro para seringa de nylon® de 0,22 μ m (Unifil) e acidificadas com 1,0 mL de H₂SO₄ (Proquímios, 95 – 98%) a 0,1 mol L⁻¹. Alíquotas de 20 μ L foram injetadas no cromatógrafo. As curvas analíticas foram construídas a partir de soluções de glicerol a 0,1 mol L⁻¹ a 4×10⁻³ mol L⁻¹ e para os demais padrões foram realizados no intervalo de 3×10⁻³ mol L⁻¹ a 1×10⁻⁵ mol L⁻¹. As equações para a

conversão da integração do pico para mol L^{-1} do glicerol e dos subprodutos é apresentada entre as Equações 12 e 16:

$$[Glicerol] = \left(\frac{Integração + 721,8}{1,293x10^5}\right)$$
(12)

$$[Dihidroxiacetona] = \left(\frac{Integração + 464,36}{3,148x10^5}\right)$$
(13)

$$[Gliceraldeido] = \left(\frac{Integração - 7637,93}{3,825x10^6}\right)$$
(14)

$$\left[\text{\acute{A}cido Glioxílico}\right] = \left(\frac{\text{Integração} - 824,3778}{11,032}\right) \tag{15}$$

$$\left[\text{Acido Tartrônico} \right] = \left(\frac{\text{Integração} - 7637,90}{3,8x10^6} \right) \tag{16}$$

A partir dos resultados obtidos pelas análises cromatográficas foram realizados cálculos de conversão do glicerol (ver Equação 17) e seletividade (ver Equação 18) para cada catalisador produzidor.

Conversão do Glicerol (%) =
$$\frac{[Glicerol]_{inicial} - [Glicerol]_{final}}{[Glicerol]_{inicial}} \times 100$$
(17)

Seletividade (%) =
$$\frac{\text{Concentração do produto desejado}}{\sum (\text{Concentração dos produtos convertidos})} \times 100$$
(18)

1.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

1.4.1 Caracterização dos materiais

O comportamento térmico é apresentado na Figura 13, demonstrando alta estabilidade térmica, o material MOF/TiO₂ perdeu aproximadamente 2,53% de sua massa, enquanto o 2,5-PDC-MOF/TiO₂ perdeu 2,16% até a temperatura de 800 °C. A perda de massa até 90 °C é atribuída à remoção de água e solventes presentes na estrutura do material (Nassar *et al.*, 2007). Isso deve-se ao fato de o material já ter sido calcinado a 450 °C, não sendo mais uma MOF, mas sim TiO₂. Conforme relatado por Fávaro (2016), quando uma MOF é submetida a temperaturas superiores a 300 °C, ocorre a deterioração do ligante orgânico, resultando na formação de TiO₂.

Figura 13 - Curva TG do fotocatalisador MOF/TiO2 e do 2,5-PDC-MOF/TiO2.



Fonte: Autoria própria.

A morfologia e o diâmetro dos fotocalisadores foram analisados por SEM e TEM, além do uso da micrografias TEM para construir um histograma (Figura 14). A Figura 14A e Figura 14B apresentam as imagens SEM dos nanomateriais MOF/TiO₂ e 2,5-PDC-MOF/TiO₂ respectivamente. Em ambas as imagens, observa-se que não possui um padrão definido, apenas aglomerados com tamanhos variados. Os pesquisadores Bezerra *et al.* (2017) e Faustino *et al.* (2022) também sintetizaram materiais à base de titânio, cujas estruturas apresentam formatos aglomerados, sem uma definição específica. A perda da morfologia porosa típica das MOFs, substituída por aglomerados de partículas características de TiO₂, seria uma evidência visual da destruição da estrutura.

As imagens de TEM (Figura 14 C e D), apresentam aglomerados com diâmetros variados. Para determinar o tamanho das partículas, foi utilizado o software ImageJ, com o auxílio da função diâmetro de Feret. Os valores obtidos estão representados no histograma (Figura 14 E e F), indicando o diâmetros médios de 12,22 nm para o material MOF/TiO₂ e 25,56 nm para o 2,5-PDC-MOF/TiO₂. Os pesquisadores Cavalcante *et al.* (2015) prepararam materiais à base de titânio dopado com Boro e obteveram diâmetros de 8,73 (9% B), 10,54 (5% B), 12,82 (2% B) e o TiO₂ puro 21,29 nm. Enquanto Faustino *et al.* (2022) reportaram um diâmetro médio de 16,16 nm para o TiO₂ puro, enquanto os materiais dopados com Fe, N e S, apresentaram diâmetros médios de 14,45 nm; 12,27 nm e 9,92 nm, respectivamente. Ambos os estudos utilizaram o método sol-gel na síntese dos materiais.

Figura 14 – Morfologia dos materiais à base de titânio após o processo de calcinação. Imagem SEM dos fotocatalisadores: (A) MOF/TiO₂ e (B) 2,5-PDC-MOF/TiO₂. Imagem TEM: (C) MOF/TiO₂ e (D) 2,5-PDC-MOF/TiO₂. Histograma do número de partículas calculadas com as micrografias TEM: (E) MOF/TiO₂ e (F) 2,5-PDC-MOF/TiO₂.



Fonte: Autoria própria.

As áreas superficiais analisadas por BET foram exploradas pela adsorção-dessorção de N₂. A Figura 15 apresenta as isotermas dos materiais sintetizados, tanto antes quanto após a calcinação. Ambas são classificadas como isotermas do tipo IV, com loop de histerese do tipo

H2, o que indica a presença de mesoporos (Sing, 1985). Na Figura 15, observa-se um efeito de histerese, podendo ter um poro estaqueado, que foi normalizado depois da calcinação (Wen; Gou, 2018). Os pesquisadores Fatima, Park e Kim (2020), também sintetizaram nanomateriais do tipo MIL-125(Ti) (ativado em uma autoclave revestido de Teflon a 150 °C por 12 h) e classificaram como isotermas do tipo IV, com loop de histerese do tipo H2. Além do mais, destacaram que essa estrutura mesoporosa favorece a transferência de massa e o aumento da quantidade de sítios ativos no material, resultando em uma melhora da atividade fotocatalítica.

Figura 15 – Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio do (A) MOF/TiO₂ – sem calcinar; (B) MOF/TiO₂ – calcinado; (C) 2,5-PDC-MOF/TiO₂ – sem calcinar e 2,5-PDC-MOF/TiO₂ – calcinado.



Fonte: Autoria própria.

A Tabela 4 e a Figura 16 apresentam os dados de área superficial por BET, o diâmetro do poro e o volume do poro. O volume e tamanho dos poros foram determinados pelo método Barrett–Joyner–Halenda (BJH) (Tatykayev *et al.*, 2020). Após o processo de calcinação, verificou-se uma redução na área superficial e um aumento no diâmetro do poro.

A análise BET dos materiais calcinadas revelou reduções drásticas na área superficial, volume e diâmetro dos poros, indicando o colapso da estrutura porosa e a formação de óxido metálico. Para o fotocatalisador MOF/TiO₂, a área superficial caiu de 376,00 m²g⁻¹ para 59,18 m²g⁻¹ após a calcinação, enquanto o diâmetro dos poros aumentou de 4,35 nm para 9,79 nm e o volume reduziu de 0,4088 cm³g⁻¹ para 0,1448 cm³g⁻¹. Já o fotocatalisador 2,5-PDC-MOF/TiO₂ apresentou uma área superficial inicial de 77,66 m²g⁻¹, diminuindo para 40,15 m²g⁻¹ após a calcinação; o diâmetro dos poros aumentou de 18,69 nm para 22,84 nm e o volume reduziu de 0,3628 cm³g⁻¹ para 0,2293 cm³g⁻¹. Esses resultados demonstram que, embora ambas as MOFs tenham perdido suas características porosas originais após a calcinação a 450 °C, o material MOF/TiO₂ sofreu alterações mais significativas. A degradação do ligante e a conversão em dióxido de titânio (TiO₂) foram evidenciadas pelos dados apresentados na caracterização (TG, XPS e DRX), confirmando a destruição parcial ou total da estrutura inicial dos fotocatalisadores.





Fonte: Autoria própria.

Nanomateriais	$S_{BET} (m^2 g^{-1})$	D _p (nm)	Vp (cm ³ g ⁻¹)
MOF/TiO ₂ – sem calcinar	$376,0019 \pm 2,6054$	4,34924	0,408830
$MOF/TiO_2 - calcinado$	$59,1791 \pm 0,1256$	9,78922	0,144829
$2,5\text{-PDC-MOF/TiO}_2-sem\ calcinar$	$77,6611 \pm 0,4668$	18,69083	0,362887
2,5-PDC-MOF/TiO ₂ – calcinado	$40,\!1553\pm0,\!1608$	22,84482	0,229335

Tabela 4 – Área superficial por BET (S_{BET}), volume do poro (V_p) e diâmetro do poro (D_p) dos fotocatalisadores.

Fonte: Autoria própria.

O espectro de absorção UV-Vis, apresentado na Figura 17A, demonstra uma grande absorção por volta de 320 até 420 nm. A partir da reflectância, foi elaborado o gráfico Tauc (Figura 17B) com base na Teoria de Kubelka-Munk e na Lei de Planck. Com esse gráfico Tauc, foi possível determinar a *Energia de Band Gap* (E_{bg}) dos materiais, obtendo-se valores de 3,08 eV para MOF/TiO₂ e 2,94 eV para 2,5-PDC-MOF/TiO₂. A banda proibida do TiO₂ encontrase no intervalo de 3,2 - 3,3 eV para a fase Anatase e 3,0 - 3,1 eV para a fase Rutilo (Liu *et al.,* 2014). Logo, pode haver uma mistura de fases Anatase/Rutilo na estrutura dos materiais sintetizados.





Fonte: Autoria própria.

Na região de 3500 a 3000 cm⁻¹ (Figura 18), observam-se vibrações associadas a moléculas de água e solventes livres nos poros. No intervalo de 1750 a 1000 cm⁻¹, ocorrem vibrações do grupo carboxilato (COOH), além de outras ligações do anel, como o grupo C=O e C=C. Ao analisar as Figura 18 A e B, observa-se que a linha vermelha representa os materiais

sem calcinar, ambos apresemtam o estiramentos C=O e C=C (em torno de 1500–1700 cm⁻¹), característicos do ligante dicarboxílico (H₂BDC) presente no MOF/TiO₂. O estiramento dos carboxilatos (COO⁻), indica a destruição dos ligantes em ambos os materiais, resultando na formação de TiO₂ após a calcinação. As vibrações menores do que 800 cm⁻¹ envolvem o titânio, como a vibração Ti-O. Nota-se ainda que as bandas de Ti–O–Ti são intensificadas, evidenciando a formação de óxido de titânio (TiO₂) (Chi *et al.*, 2022; Dan-Hardi *et al.*, 2009; Fatima; Park; Kim, 2020; Ma *et al.*, 2023; Oliveira *et al.*, 2022). Esses dados são consistentes com a destruição da estrutura da MOF após a calcinação a 450 °C e sua transformação em material inorgânico (TiO₂).



Figura 18 - Espectro FTIR-ATR do (A) MOF/TiO₂ e (B) 2,5-PDC-MOF/TiO₂.

Fonte: Autoria própria.

Para obter informações sobre o estado químico dos elementos presentes na estrutura do material, o fotocatalisador foi submetido à análise de XPS. A Figura 19A apresenta o *survey*, um espectro exploratório, enquanto a Figura 19B exibe o espectro de alta resolução do N 1s. Tal informação indica que uma quantidade de nitrogênio proveniente do ligante entrou na rede cristalina durante a calcinação, dopando o TiO₂. A Figura 19C e Figura 19D apresentam O 1s, sendo a maior parte no estado Ti-O e menor parte em OH. Já a Figura 19E e a Figura 19F apresentam os espectro de alta resolução do Ti 2p, com 90% no estado de Ti⁴⁺.





Fonte: Autoria própria.

Foram realizadas análises de DRX nos materiais (Figura 20), antes de calcinar, com o material pronto (depois de calcinar) e após o uso nos experimentos fotocatalíticos. Os difratogramas obtidos apresentam picos característicos de TiO₂ nas fases Anatase e Rutilo, sendo o plano cristalino Anatase 101 mais intenso para todos os materiais. Outros picos destacados na Figura 20 correspondem à fase Anatase, enquanto os picos localizados em 27,56°; 36,08° e 41,28° são característicos da forma cristalina Rutilo (planos 110; 101 e 111, respectivamente). A comparação com dados da literatura confirmam a formação de picos bem característicos de TiO₂ das fases Anatase e Rutilo. Logo, a MOF foi destruída durante a calcinação, ocorrendo a deterioração do ligante orgânico, corroborando os dados obtidos por outras técnicas de caracterizações (Bezerra *et al.*, 2017; Faustino *et al.*, 2022; Fávaro, 2016; Hernandez-Del Castillo; Rodríguez-González, 2022; Mancuso *et al.*, 2020; Oliveira *et al.*, 2022; Popescu *et al.*, 2022; Song *et al.*, 2023).



Figura 20 – DRX dos materiais à base de titânio.

Fonte: Autoria própria.

1.4.2 Experimento Fotocatalítico

A Figura 21 apresenta a eficiência fotocatalítica dos materiais à base de titânio sintetizados nesta pesquisa para a fotogeração do gás hidrogênio. Os experimentos fotocatalíticos foram realizados em um reator de teflon, contendo uma janela de quartzo e irradiado por um simulador solar equipado com uma lâmpada Xe de 150 W (filtro AM1.5G), ajustado para receber uma irradiação de 200 mWcm⁻². Além disso, foi realizada uma purga com o gás argônio dentro desse reator, contendo 55 mL de glicerol (0,05 molL⁻¹), volume corresponde a quantidade de líquido necessário para cobrir toda a janela de quartzo. Também

foi estudado a influência do pH, realizando estudos em pH 3; 6 ou 9, mantendo-se a quantidade de fotocatalisador fixada em 55 mg (1 gL^{-1}) .

A Figura 21A apresenta os resultados da fotogeração de H₂ usando o material MOF/TiO₂ em pH 3; 6 e 9, com a melhor atividade fotocatalítica observada em pH 6. Esse pH foi adotado como parâmetro para os experimentos com o material 2,5-PDC- MOF/TiO₂ (Figura 21B), que também demonstrou capacidade de fotogerar H₂ (MOF sem calcinar não gerou H₂). Os fotocatalisadores foram recuperados e reutilizados por três ciclos (Figura 21C e 21D), demostrando que o material manteve seu rendimento fotocatalítico, indicando potencial para aplicações em múltiplos ciclos.

Os pesquisadores Oliveira *et al.* (2022) adicionaram 50 mg de um catalisador à base de titânio em 150 mL de solução contendo metanol ou etanol, ambos com a mesma concentração desta pesquisa (0,05 molL⁻¹). Os experimentos foram realizados com um simulador solar equipado com uma lâmpada de Xe (LOT Oriel GmbH & CO KG, potência de 150 W e 1,36 Wm⁻² UV), resultando na produção de 0,08 µmol de H₂ para o metanol e 0,32 µmol para o etanol (para seu melhor fotocatalisador avaliado). Tal diferença nos rendimentos fotocatalíticos foi atribuída ao tamanho da molécula de álcool, que influencia a taxa de transferência de elétrons dos buracos formados no TiO₂, além da baixa concentração de álcool no meio reacional (Oliveira *et al.*, 2022).



Figura 21 – Fotogeração de H₂: (A) MOF/TiO₂ em pH 3;6 e 9. (B) MOF/TiO₂ e 2,5-PDC-MOF/TiO₂ em pH 6. (C) 3 ciclos de reutilização usando MOF/TiO₂. (D) 3 ciclos de reutilização usando 2,5-PDC-MOF/TiO₂.

Fonte: Autoria própria.

A solução inicial e final foi analisada por Carbono Orgânico Total (COT) e os gráficos estão representados na Figura 22. Em ambos os casos, durante a reação de fotoprodução do gás hidrogênio, não foi detectado a mineralização do glicerol presente na reação. Os pesquisadores Avilés-García *et al.* (2022) também usaram materiais à base de titânio para oxidar o glicerol, e seus dados demonstraram que não houve conversão do glicerol em CO₂ e H₂O. Esse fenômeno foi atribuído à alta oxidação da molécula orgânica, na qual o glicerol formou compostos intermediários mais oxidados, sem que ocorresse a completa quebra da cadeia carbônica e sua conversão em produtos inorgânicos.





Fonte: Autoria própria.

1.4.3 Mecanismo de formação de subprodutos da oxidação do glicerol

A reação de oxidação do glicerol pode seguir diferentes caminhos reacionais, resultando na formação de diversos subprodutos, conforme o esquema reacional apresentado na Figura 23. Dentre os principais, destacam-se o gliceraldeído e a dihidroxiacetona, produtos de oxidação primária ou secundária de hidroxilas do glicerol. Estes compostos frequentemente coexistem em equilíbrio em solução aquosa, podendo ser convertidos em produtos mais oxidados, como ácido hidroxipirúvico, ácido glicérico, ácido tartrônico, ácido glicólico e ácido oxálico, dependendo das condições reacionais e do catalisador empregado (Davis; Ide; Davis, 2013; Katryniok, *et al.*, 2011).





Fonte: Adaptado de Davis; Ide; Davis, 2013.

A Figura 24 apresenta o gráfico em barras da conversão de glicerol em porcentagem para cada fotocatalisador sintetizado.







Nos experimentos realizados para a fotogeração de H₂ com glicerol como doador de elétrons, foi detectado dois subprodutos, o gliceraldeído e a dihidroxiacetona.

A Figura 25 ilustra a seletividade de gliceraldeído e dihidroxiacetona formadas durante os experimentos fotocatalíticos utilizando os fotocatalisadores MOF/TiO₂ e 2,5-PDC-MOF/TiO₂ em diferentes valores de pH. O estudo da seletividade também é apresentado na Tabela 5, que mostra os valores para cada subproduto detectado utilizando os materiais à base de titânio. A seletividade na formação de dihidroxiacetona durante a oxidação do glicerol com o fotocatalisador MOF/TiO₂ é influenciada pelo pH e pelos ciclos de reutilização.

Em pH 3, a seletividade para dihidroxiacetona é de 58,95%, enquanto a de gliceraldeído é de 41,05%, indicando uma oxidação equilibrada das ligações C-H e C-C em meio ácido. Em pH 6, a seletividade para dihidroxiacetona aumenta para 78,85%. No entanto, em pH 9, a seletividade atinge 93,09%, evidenciando que o meio básico favorece a formação da dihidroxiacetona. Esse efeito é atribuído ao mecanismo de ataque das espécies reativas e à maior estabilidade dos intermediários gerados durante a reação. Em condições alcalinas, a oxidação do álcool secundário ocorre preferencialmente na hidroxila central da molécula de glicerol, resultando na formação de cetona e, conseguentemente, na conversão para dihidroxiacetona (Ruíz, 2014).

Durante os ciclos de reutilização, a seletividade para dihidroxiacetona aumenta ligeiramente entre os ciclos 1 e 3, demonstrando que o catalisador mantém sua atividade seletiva mesmo após múltiplos usos.

Ao comparar com o catalisador 2,5-PDC- MOF/TiO₂, observa-se uma seletividade levemente menor para dihidroxiacetona, em pH 6 (71,55%).



Figura 25 – Seletividade dos subprodutos provenientes da oxidação do glicerol em fotocatálise heterogênea: Dihidroxiacetona e Gliceraldeído.

Fonte: Autoria própria.

Fotocatalicador	Seletividade (%)		
rotocatalisator	Dihidroxiacetona	Gliceraldeído	
MOF/TiO ₂ - pH 3	58,95	41,05	
MOF/TiO ₂ - pH 6	78,85	21,15	
MOF/TiO ₂ - pH 9	93,09	6,91	
MOF/TiO ₂ - Ciclo 1	78,85	21,15	
MOF/TiO ₂ - Ciclo 2	83,97	16,03	
MOF/TiO ₂ - Ciclo 3	84,42	15,58	
2,5-PDC-MOF/TiO ₂ - pH 6	71,55	28,45	
2,5-PDC-MOF/TiO ₂ - Ciclo 1	71,55	28,45	
2,5-PDC-MOF/TiO ₂ - Ciclo 2	79,38	20,62	
2,5-PDC-MOF/TiO ₂ - Ciclo 3	70,56	29,44	

Tabela 5 – Comparação da seletividade da Dihidroxiacetona e do Gliceraldeído.

Fonte: Autoria própria.

Pesquisadores como Augugliaro *et al.* (2010), Avilés-García *et al.*(2022), Mendoza *et al.* (2020) e Pecoraro *et al.* (2023) também relataram a formação de gliceraldeído e dihidroxiacetona em sistemas fotocatalíticos baseados em dióxido de titânio e glicerol. O mecanismo proposto envolve o ataque do radical hidroxila ('OH) às hidroxilas do glicerol, gerando os subprodutos intermediários, como ilustrado na Figura 26.



Fonte: Adaptado de Avilés-García et al., 2022.

O mecanismo catalítico inicia com a adsorção do glicerol ($C_3H_8O_3$) na superfície do TiO₂ (nas fases anatase ou rutilo). Nessa etapa, o glicerol se liga aos átomos de titânio por meio de interações de coordenação com os grupos hidroxila (-OH) presentes em sua estrutura. Em seguida, ocorre a oxidação seletiva via lacunas (h^+). A interação do glicerol com as lacunas oxidativas gera radicais intermediários, conforme a reação (Avilés-García *et al.*, 2022; Davis; Ide; Davis, 2013; Mendoza *et al.*, 2020):

$$C_3 H_8 O_3 + h^+ \to C_3 H_7 O_3^{\bullet}$$
 (19)

A seletividade dessa oxidação é influenciada pelo pH da solução. Em meio ácido (pH 3), a oxidação ocorre preferencialmente na carbonila central, levando à formação de gliceraldeído ($C_3H_6O_3$). Já em meio básico (pH 9), a quebra assimétrica é favorecida, resultando na formação de dihidroxiacetona ($C_3H_6O_3$). Os produtos preferenciais dessa reação são a dihidroxiacetona e o gliceraldeído. A seletividade depende de fatores como o pH, que influencia a estabilidade dos intermediários formados, e os ciclos de reutilização do catalisador, que demonstram a manutenção da seletividade para dihidroxiacetona mesmo após múltiplos usos (Avilés-García *et al.*, 2022; Davis; Ide; Davis, 2013; Mendoza *et al.*, 2020).

Por fim, ocorre a geração de hidrogênio (H₂) por redução. Os elétrons excitados (e⁻) na banda de condução do TiO₂ reduzem os prótons (H⁺) liberados durante a oxidação do glicerol, formando gás hidrogênio, conforme a reação (Avilés-García *et al.*, 2022; Davis; Ide; Davis, 2013; Mendoza *et al.*, 2020):

$$2H^+ + 2e^- \to H_2 \tag{20}$$

Esse processo combina a oxidação seletiva do glicerol com a produção de hidrogênio, demonstra a eficiência do fotocatalisador TiO₂ na conversão de um substrato orgânico em produtos de valor agregado.

1.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste capítulo, foi realizada a síntese, caracterização e aplicação de estruturas à base titânio, com o objetivo de promover a fotogeração de hidrogênio e a conversão de glicerol em subprodutos de maior valor agregado. Os resultados obtidos confirmam a viabilidade dos materiais desenvolvidos em atender aos objetivos propostos.

Os materiais sintetizados à base de titânio apresentaram propriedades promissoras, incluindo alta estabilidade térmica e porosidade, corroboradas por técnicas como TG, BET, DRX, FTIR e XPS. A substituição do ligante tereftálico (H₂BDC) pelo ácido 2,5-piridinodicarboxílico (2,5-PDC) resultou em mudanças estruturais significativas, como redução da área superficial e aumento do diâmetro dos poros, acompanhadas de uma diminuição no *band gap* de 3,08 para 2,94 eV. Estas alterações expandiram a absorção da luz visível e demonstraram a flexibilidade das estruturas quanto à modificação de suas propriedades fotocatalíticas.

Devido à calcinação em 450 °C, confirmado pelas técnicas de caracterização (TG, XPS e DRX), é altamente provável que a estrutura das MOFs tenha sido destruída, levando à formação de TiO₂. Como o material ativo é claramente o TiO₂ (e não mais uma MOF), o mecanismo de interação com o glicerol deve considerar as propriedades catalíticas do TiO₂. As fases anatase e rutilo são responsáveis pela absorção de luz, geração de pares elétron/lacuna, e pela facilitação das reações de oxidação (de glicerol) e redução (de H⁺ para H₂).

Nos experimentos de fotogeração de H_2 , o material MOF/TiO₂ obteve maior eficiência em pH 6, com formação de subprodutos como gliceraldeído e dihidroxiacetona, derivados da oxidação do glicerol. A reutilização dos fotocatalisadores sem perda significativa de desempenho confirma sua robustez operacional, evidenciando seu uso prático e sustentável.

Os fotocatalisadores desenvolvidos não apenas demonstraram capacidade de fotogerar H₂ de forma eficiente, mas também mantiveram estabilidade durante os ciclos no processo de fotocatálise heterogênea.

Para estudos futuros, recomenda-se explorar novos ligantes que possam otimizar ainda mais a separação de pares elétron/lacuna e reduzir a taxa de recombinação, ampliando a eficiência fotocatalítica. Além disso, investigar a aplicação desses materiais em outras reações de oxirredução de relevância ambiental, como a degradação de poluentes persistentes ou a redução de CO₂, pode abrir novas frentes de pesquisa. A continuidade desta linha de estudo contribuirá significativamente para o avanço de tecnologias sustentáveis voltadas à geração de energia limpa e à proteção ambiental.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALISKE, Marcelo Adriano. Medidas de espectroscopia no infravermelho médio para a determinação do teor de biodiesel em óleo diesel. 2010.

ANAYA-RODRÍGUEZ, F.; DURÁN-ÁLVAREZ, J. C.; DRISYA, K. T.; ZANELLA, R. The challenges of integrating the principles of green chemistry and green engineering to heterogeneous photocatalysis to treat water and produce green H₂. **Catalysts**, v. 13, n. 1, p. 154, 2023.

AUGUGLIARO, V.; EL NAZER, H. H.; LODDO, V.; MELE, A.; PALMISANO, G.; PALMISANO, L.; YURDAKAL, S. E. D. A. T. Partial photocatalytic oxidation of glycerol in TiO₂ water suspensions. **Catalysis Today**, v. 151, n. 1-2, p. 21-28, 2010.

AVILÉS-GARCÍA, O.; MENDOZA-ZEPEDA, A.; REGALADO-MÉNDEZ, A.; ESPINO-VALENCIA, J.; MARTÍNEZ-VARGAS, S. L.; ROMERO, R.; NATIVIDAD, R. Photo-oxidation of glycerol catalyzed by Cu/TiO₂. **Catalysts**, v. 12, n. 8, p. 835, 2022.

BEZERRA, P. C.; CAVALCANTE, R. P.; GARCIA, A.; WENDER, H.; MARTINES, M. A.; CASAGRANDE, G. A.; GIMÉNEZ, J.; MARCO, P.; OLIVEIRA, S.C.; MACHULEK JR, A. Synthesis, characterization, and photocatalytic activity of pure and N-, B-, or Ag-doped TiO₂. Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 28, n. 9, p. 1788-1802, 2017.

CAVALCANTE, R. P.; DANTAS, R. F.; BAYARRI, B.; GONZALEZ, O.; GIMENEZ, J.; ESPLUGAS, S.; JUNIOR, A. M. Synthesis and characterization of B-doped TiO₂ and their performance for the degradation of metoprolol. **Catalysis Today**, v. 252, p. 27-34, 2015.

CHAVES, M. C. D. C.; GOMES, C. F. S. Avaliação de biocombustíveis utilizando o apoio multicritério à decisão. **Production**, v. 24, p. 495-507, 2014.

CHEN, J.; ZHANG, X.; BI, F.; ZHANG, X.; YANG, Y.; WANG, Y. A facile synthesis for uniform tablet-like TiO₂/C derived from Materials of Institut Lavoisier-125 (Ti) (MIL-125 (Ti)) and their enhanced visible lightdriven photodegradation of tetracycline. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 571, p. 275-284, 2020.

CHENG, X. M.; DAO, X. Y.; WANG, S. Q.; ZHAO, J.; SUN, W. Y. Enhanced photocatalytic CO₂ reduction activity over NH₂-MIL-125 (Ti) by facet regulation. **ACS Catalysis**, v. 11, n. 2, p. 650-658, 2020.

CHI, Z.; WU, X.; ZHANG, Q.; ZHAI, F.; XU, Z.; ZHANG, D.; CHEN, Q. Titanium-based metal-organic framework MIL-125 (Ti) for the highly selective isolation and purification of immunoglobulin G from human serum. **Journal of Separation Science**, v. 45, n. 19, p. 3754-3762, 2022.

COLETO, Ubirajara Junior. Fotoatividade de heterojunções de SrTiO₃, TiO₂ e CaO. 2019. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual Paulista.

CORREA, Camila. Aplicação de cartas de controle multivariadas no controle e garantia da qualidade do biodiesel e suas blendas (B100). 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas.

DA SILVA, T. F.; CAVALHERI, P. S.; CARDOSO, J. C.; NAZARIO, C. E. D.; JORGE, J.; MARTINES, M. A. U.; RAVAGLIA, L. M.; ALCÂNTARA, G. B.; CASAGRANDE, G. A.; CAIRES, A. R. L.; CAVALCANTE, R. P.; DE OLIVEIRA, S. C.; GOZZI, F.; SIRÉS, I.; JUNIOR, A. M. Development of a TiO₂ nanotube photoanode decorated with MIL-53 (Fe) for the photoelectrochemical degradation of 2, 4-dimethylaniline. **Catalysis Today**, v. 431, p. 114579, 2024.

DAL'ACQUA, Nicolle. Produção fotocatalítica de hidrogênio a partir de filmes finos poliméricos nanoestruturados suportados em substrato flexível. 2017. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Campinas.

DAN-HARDI, M.; SERRE, C.; FROT, T.; ROZES, L.; MAURIN, G.; SANCHEZ, C.; FÉREY, G. A new photoactive crystalline highly porous titanium (IV) dicarboxylate. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 31, p. 10857-10859, 2009.

DAVIS, S. E.; IDE, M. S.; DAVIS, R. J. Selective oxidation of alcohols and aldehydes over supported metal nanoparticles. **Green Chemistry**, v. 15, n. 1, p. 17-45, 2013.

FASOLINI, A.; CESPI, D.; TABANELLI, T.; CUCCINIELLO, R.; CAVANI, F. Hydrogen from renewables: a case study of glycerol reforming. **Catalysts**, v. 9, n. 9, p. 722, 2019.

FATIMA, R.; PARK, S.; KIM, J. O. Effect of molar ratio of Ti/Ligand on the synthesis of MIL-125 (Ti) and its adsorption and photocatalytic properties. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 90, p. 166-177, 2020.

FAUSTINO, E.; DA SILVA, T. F.; CUNHA, R. F.; GUELFI, D. R. V.; CAVALHERI, P. S.; DE OLIVEIRA, S. C.; CAIRES, A. R. L.; CASAGRANDE, G. A.; CAVALCANTE, R. P.; JUNIOR, A. M. Synthesis and characterization of N and Fe-doped TiO₂ nanoparticles for 2, 4-Dimethylaniline mineralization. **Nanomaterials**, v. 12, n. 15, p. 2538, 2022.

FÁVARO, Marcelo Alves. Síntese e caracterização da MOF NH2-MIL-125 (Ti) e sua aplicação como catalisador na reação de condensação de Knoevenagel. 2016. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Campinas.

FU, Y.; ZHANG, K.; ZHANG, Y.; CONG, Y.; WANG, Q. Fabrication of visible-light-active MR/NH₂-MIL-125 (Ti) homojunction with boosted photocatalytic performance. **Chemical Engineering Journal**, v. 412, p. 128722, 2021.

GERIS, R.; SANTOS, N. A. C. D.; AMARAL, B. A.; MAIA, I. D. S.; CASTRO, V. D.; CARVALHO, J. R. M. Biodiesel de soja: reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. **Química Nova**, v. 30, p. 1369-1373, 2007.

HAN, B.; CHAKRABORTY, A. Experimental investigation for water adsorption characteristics on functionalized MIL-125 (Ti) MOFs: enhanced water transfer and kinetics for heat transformation systems. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 186, p. 122473, 2022.

HAN, L.; ZHANG, X.; WU, D. Construction and characterization of BiOI/NH₂-MIL-125 (Ti) heterostructures with excellent visible-light photocatalytic activity. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 30, p. 3773-3781, 2019.

HE, Y.; LV, T.; XIAO, B.; LIU, B.; ZHOU, T.; ZHANG, J.; ZHANG, Y.; ZHANG, G.; LIU, Q. Research progress of MIL-125 and its modifications in photocatalytic hydrogen evolution. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 11, n. 21, p. 6800-6818, 2023.

HERNÁNDEZ-DEL CASTILLO, P. C.; RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ, V. Efficient visible photocatalytic degradation of 4-CP herbicide using immobilized TiO₂: Ni on glass substrates. **Topics in Catalysis**, v. 65, n. 9, p. 1139-1148, 2022.

HOU, C.; XU, Q.; WANG, Y.; HU, X. Synthesis of Pt@ NH₂-MIL-125 (Ti) as a photocathode material for photoelectrochemical hydrogen production. **RSC Advances**, v. 3, n. 43, p. 19820-19823, 2013.

HUANG, Y.; CHEN, Y.; XU, M.; LY, A.; GILI, A.; MURPHY, E.; ASSET, T.; LIU, Y.; DE ANDRADE, V.; SEGRE, C. U.; DERIY, A. L.; DE CARLO, F.; KUNZ, M.; GURLO, A.; PAN, X.; ATANASSOV, P.; ZENYUK, I. V. Catalysts by pyrolysis: Transforming metal-organic frameworks (MOFs) precursors into metal-nitrogencarbon (MNC) materials. **Materials Today**, v. 69, p. 66-78, 2023.

KATRYNIOK, B.; KIMURA, H.; SKRZYŃSKA, E.; GIRARDON, J. S.; FONGARLAND, P.; CAPRON, M.; DUCLOMBIER, R.; MIMURA, N.; PAUL, S.; DUMEIGNIL, F. Selective catalytic oxidation of glycerol: perspectives for high value chemicals. **Green Chemistry**, v. 13, n. 8, p. 1960-1979, 2011.

KAUR, J.; SARMA, A. K.; JHA, M. K.; GERA, P. Valorisation of crude glycerol to value-added products: Perspectives of process technology, economics and environmental issues. **Biotechnology Reports**, v. 27, p. e00487, 2020.

KIM, S. N.; KIM, J.; KIM, H. Y.; CHO, H. Y.; AHN, W. S. Adsorption/catalytic properties of MIL-125 and NH₂-MIL-125. **Catalysis Today**, v. 204, p. 85-93, 2013.

LIU, R.; YOSHIDA, H.; FUJITA, S. I.; ARAI, M. Photocatalytic hydrogen production from glycerol and water with NiOx/TiO₂ catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 144, p. 41-45, 2014.

LV, T.; XIAO, B.; ZHOU, S.; ZHAO, J.; WU, T.; ZHANG, J.; ZHANG, Y.; LIU, Q. Rich oxygen vacancies, mesoporous TiO₂ derived from MIL-125 for highly efficient photocatalytic hydrogen evolution. **Chemical Communications**, 2021.

MA, Y.; JIANG, X.; LIU, Z.; GENG, L.; ZHANG, L.; NIU, P.; ZHANG, X.; ZHANG, Y.; ZHANG, D.; HU, H.; LI, X.; WANG, X. Combining hierarchical pores and unsaturated sites into Quasi-MIL-125 (Ti) for ultra-fast and efficient adsorption of cationic dyes. **Polyhedron**, v. 239, p. 116430, 2023.

MANCUSO, A.; SACCO, O.; SANNO, D.; PRAGLIOLA, S.; VAIANO, V. Enhanced visible-light-driven photodegradation of Acid Orange 7 azo dye in aqueous solution using Fe-N co-doped TiO₂. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, n. 11, p. 8347-8360, 2020.

MARKOČIČ, E.; KRAMBERGER, B.; VAN BENNEKOM, J. G.; HEERES, H. J.; VOS, J.; KNEZ, Ž. Glycerol reforming in supercritical water; a short review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 23, p. 40-48, 2013.

MARQUES, F. C.; STUMBO, A. M.; CANELA, M. C. Estratégias e materiais utilizados em fotocatálise heterogênea para geração de hidrogênio através da fotólise da água. **Química Nova**, v. 40, n. 5, p. 561-571, 2017.

MELO, A. J. S.; REIS, J. N. C.; DO NASCIMENTO, J. F. S. Síntese e caracterização de microcristais de soluções precursoras de redes gadolínio-orgânicas dopadas com Eu³⁺. **Pesquisa e Ensino em Ciências Exatas e da Natureza**, v. 6, p. 6, 2022.

MENDOZA, A.; ROMERO, R.; GUTIÉRREZ-CEDILLO, G. P.; LÓPEZ-TELLEZ, G.; LORENZO-GONZÁLEZ, O.; GÓMEZ-ESPINOSA, R. M.; NATIVIDAD, R. Selective production of dihydroxyacetone and glyceraldehyde by photo-assisted oxidation of glycerol. **Catalysis Today**, v. 358, p. 149-154, 2020.

MIKLOS, D. B.; REMY, C.; JEKEL, M.; LINDEN, K. G.; DREWES, J. E.; HÜBNER, U. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment–a critical review. **Water Research**, v. 139, p. 118-131, 2018.

NASSAR, E. J.; ÁVILA, L. R.; PEREIRA, P. F.; NASSOR, E. C.; CESTARI, A.; CIUFFI, K. J.; CALEFI, P. S. Fenilsilicato dopado com Eu III obtido pelo método sol-gel. **Química Nova**, v. 30, p. 1567-1572, 2007.

NI, M.; LEUNG, M. K.; LEUNG, D. Y.; SUMATHY, K. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, n. 3, p. 401-425, 2007.

OAR-ARTETA, L.; WEZENDONK, T.; SUN, X.; KAPTEIJN, F.; GASCON, J. Metal organic frameworks as precursors for the manufacture of advanced catalytic materials. **Materials Chemistry Frontiers**, v. 1, n. 9, p. 1709-1745, 2017.

OLIVEIRA, A. C. DE M.; DE JESUS, R. A.; BILAL, M.; IQBAL, H. M.; BHARAGAVA, R. N.; YERGA, R. M.; FERREIRA, L. F. R.; EGUES, S. M.; FIGUEIREDO, R. T. Influence of sound and calcination temperature on the fabrication of TiO₂-based photocatalysts and their photoactivity for H₂ production. **Molecular Catalysis**, v. 529, p. 112523, 2022.

PECORARO, C. M.; BELLARDITA, M.; LODDO, V.; DI FRANCO, F.; PALMISANO, L.; SANTAMARIA, M. A facile way to synthesize noble metal free TiO₂-based catalysts for glycerol photoreforming. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, v. 118, p. 247-258, 2023.

PERA-TITUS, M.; GARCÍA-MOLINA, V.; BAÑOS, M. A.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 47, n. 4, p. 219-256, 2004.

POPESCU, T.; OKTAVIANI MATEI, C.; CULITA, D. C.; MARALOIU, V. A.; ROSTAS, A. M.; DIAMANDESCU, L.; IACOB, .; SAVOPOL, T.; ILAS, M. C.; FEDER, M.; LUPU, A. R.; IACOBAN, A. C.; VLAICU, L. D.; MOISESCU, M. G. Facile synthesis of low toxicity iron oxide/TiO₂ nanocomposites with hyperthermic and photo-oxidation properties. **Scientific Reports**, v. 12, n. 1, p. 6887, 2022.

QURESHI, F.; YUSUF, M.; PASHA, A. A.; KHAN, H. W.; IMTEYAZ, B.; IRSHAD, K. Sustainable and energy efficient hydrogen production via glycerol reforming techniques: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 98, p. 41397-41420, 2022.

RUÍZ, Rosalba Rodríguez. Oxidação do glicerol empregando catalisadores bidentados de paládio. 2014. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Alagoas.

SAD, M. E.; DUARTE, H. A.; VIGNATTI, C.; PADRÓ, C. L.; APESTEGUIA, C. R. Steam reforming of glycerol: Hydrogen production optimization. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 18, p. 6097-6106, 2015.

SÁNCHEZ, N. C.; PALOMINO, G. T.; CABELLO, C. P. TiO₂ derived from NTU-9 metal-organic framework as highly efficient photocatalyst. **Materials Science and Engineering: B**, v. 273, p. 115424, 2021.

SCHENKEL, E. A.; FUJIWARA, E.; DOS SANTOS, M. F. M.; ONO, E.; SUZUKI, C. K. Anatase/rutile mass fraction determination in TiO₂ nanoparticles using Rietveld refinement aiming applications in water purification. **Labor e Engenho**, v. 7, n. 4, p. 57-67, 2013.

SCHWENGBER, C. A.; ALVES, H. J.; SCHAFFNER, R. A.; DA SILVA, F. A.; SEQUINEL, R.; BACH, V. R.; FERRACIN, R. J. Overview of glycerol reforming for hydrogen production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 58, p. 259-266, 2016.

SILVA, J. M.; SORIA, M. A.; MADEIRA, L. M. Challenges and strategies for optimization of glycerol steam reforming process. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 1187-1213, 2015.

SILVA, P.; VILELA, S. M.; TOMÉ, J. P.; PAZ, F. A. A. Multifunctional metal–organic frameworks: from academia to industrial applications. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 19, p. 6774-6803, 2015.

SING, K. S. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

SONG, X.; WANG, Y.; ZHU, T.; LIU, J.; ZHANG, S. Facile synthesis a novel core–shell amino functionalized MIL-125 (Ti) micro-photocatalyst for enhanced degradation of tetracycline hydrochloride under visible light. **Chemical Engineering Journal**, v. 416, p. 129126, 2021.

SONG, X.; HE, J.; WANG, Y.; WANG, J.; ZHANG, S. A novel MIL-125 (Ti)-based nanocomposite for enhanced adsorption and catalytic degradation of tetracycline hydrochloride: Synergetic mechanism of calcination and the nitrogen-containing reticulated surface layer. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 645, p. 918-932, 2023.

SU, Z.; ZHANG, B.; SHI, J.; TAN, D.; ZHANG, F.; LIU, L.; TAN, X.; SHAO, D.; YANG, G.; ZHANG, J. An NH₂-MIL-125 (Ti)/Pt/gC₃N₄ catalyst promoting visible-light photocatalytic H₂ production. **Sustainable Energy** & **Fuels**, v. 3, n. 5, p. 1233-1238, 2019.

TATYKAYEV, B.; CHOUCHENE, B.; BALAN, L.; GRIES, T.; MEDJAHDI, G.; GIROT, E.; URALBEKOV, B.; SCHNEIDER, R. Heterostructured g-CN/TiO₂ photocatalysts prepared by thermolysis of g-CN/MIL-125 (Ti) composites for efficient pollutant degradation and hydrogen production. **Nanomaterials**, v. 10, n. 7, p. 1387, 2020.

THIAM, A.; LOPEZ-RUIZ, J. A.; BARPAGA, D.; GARCIA-SEGURA, S. The surge of metal–organic-framework (MOFs)-based electrodes as key elements in electrochemically driven processes for the environment. **Molecules**, v. 26, n. 18, p. 5713, 2021.

WANG, W.; QIANG, W.; CHEN, C.; SUN, D. NH₂-MIL-125-Derived N-Doped TiO₂@ C Visible Light Catalyst for Wastewater Treatment. **Polymers**, v. 16, n. 2, p. 186, 2024.

WEN, G.; GUO, Z. Facile modification of NH₂-MIL-125 (Ti) to enhance water stability for efficient adsorptive removal of crystal violet from aqueous solution. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 541, p. 58-67, 2018.

XIN, C.; WANG, W.; XU, M.; YU, X.; LI, M.; LI, S. Construction of Au and C_{60} quantum dots modified materials of Institute Lavoisier-125 (Ti) architectures for antibiotic degradation: Performance, toxicity assessment, and mechanistic insight. Journal of Colloid and Interface Science, v. 623, p. 417-431, 2022.

XU, Y.; ZHOU, Y.; DENG, Y.; XIANG, Y.; TAN, Y.; TANG, H.; ZOU, H. Synthesis of Bi₂WO₆@ NH₂-MIL-125 (Ti): A S-scheme photocatalyst with enhanced visible light catalytic activity. **Catalysis Letters**, v. 150, p. 3470-3480, 2020.

YANG, S.; LI, X.; ZENG, G.; CHENG, M.; HUANG, D.; LIU, Y.; ZHOU, C.; XIONG, W.; YANG, Y.; WANG, W.; ZHANG, G. Materials Institute Lavoisier (MIL) based materials for photocatalytic applications. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 438, p. 213874, 2021.

YUE, K.; ZHANG, X.; JIANG, S.; CHEN, J.; YANG, Y.; BI, F.; WANG, Y. Recent advances in strategies to modify MIL-125 (Ti) and its environmental applications. **Journal of Molecular Liquids**, v. 335, p. 116108, 2021.

ZANELLI, G. S. Obtenção de hidrogênio pela reforma a vapor do glicerol residual do biodiesel utilizando catalisadores de Ni/La₂O₃-CeO₂/SiO₂. 2023. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo.

ZHANG, R.; LIU, Y.; WANG, C.; LI, Y.; ZHU, Q.; ZHANG, S.; TIAN, C.; SUN, X.; HUANG, W. Constructing bifunctional TiO₂ from NH₂-MIL-125 (Ti) for excellent photocatalytic tetracycline degradation. Journal of Alloys and Compounds, v. 965, p. 171396, 2023.

ZHU, J.; LI, P. Z.; GUO, W.; ZHAO, Y.; ZOU, R. Titanium-based metal–organic frameworks for photocatalytic applications. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 359, p. 80-101, 2018.

2 CAPÍTULO II

DESENVOLVIMENTO DE NANOMATERIAIS FOTOATIVOS À BASE DE TITÂNIO SUPORTADO EM BIOCARVÃO PARA FOTODEGRADAÇÃO DO IBUPROFENO

2.1 INTRODUÇÃO

A água é um recurso essencial para a vida de todos os seres vivos, incluindo humanos e animais. Nos últimos anos, o crescimento contínuo da população mundial e a intensificação das atividades industriais têm levado a um aumento significativo na demanda por água, ao mesmo tempo em que se observa uma intensificação da sua contaminação. Um dos fatores mais preocupantes é o crescimento da produção de fármacos pelas indústrias farmacêuticas, associado ao aumento no consumo desses medicamentos por humanos e animais, especialmente em resposta a frequentes episódios endêmicos e pandêmicos, como a COVID-19 (Chandra *et al.*, 2021).

Os fármacos são geralmente classificados como contaminantes emergentes devido à sua persistência no meio ambiente. Esses compostos não são degradados pelos métodos convencionais de tratamento de água, são potencialmente tóxicos e seus efeitos e presença no ambiente ainda são pouco compreendidos. A presença de drogas e produtos farmacêuticos em corpos aquáticos tem gerado preocupações crescentes devido ao impacto negativo que podem causar ao ecossistema, incluindo a resistência antimicrobiana e a disrupção endócrina em organismos aquáticos (Chandra *et al.*, 2021; El-Shafie *et al.*, 2023).

Diante deste cenário, o uso de resíduos de biomassa para a purificação de água tem emergido como uma abordagem promissora e sustentável (Sun *et al.*, 2023). Os grupos funcionais presentes na superfície do biocarvão (BC) têm demonstrado potencial para acelerar a transferência de elétrons em processos fotocatalíticos, aumentando significativamente a eficiência dessas reações (Wu *et al.*, 2022). Neste contexto, este estudo propõe a síntese de nanopartículas de TiO₂ suportadas em biocarvão derivado da casca de laranja (*Citrus sinensis*) e do sarmiento (uva, *Vitis vinifera*), visando à aplicação na fotocatálise para promover a fotodegradação e mineralização de poluentes orgânicos.

A escolha da casca de laranja e do sarmiento como fontes de biomassa para a produção de biocarvão se justifica pela abundância desses resíduos agrícolas, especialmente em regiões produtoras de frutas cítricas e vinícolas. Além de agregar valor a subprodutos da indústria alimentícia, o uso dessas biomassas contribui para a redução de resíduos sólidos, promovendo um ciclo de aproveitamento sustentável. A casca de laranja e o sarmiento, são ricos em compostos orgânicos, são materiais ideais para gerar biocarvão com propriedades adequadas para a imobilização de nanopartículas de TiO₂.

2.1.1 Tratamentos convencionais de água

Aproximadamente dois terços da superfície terrestre são cobertos por água. No entanto, 97,5% do total de água disponível no planeta encontram-se nos mares e oceanos, enquanto 2,4% estão armazenados nas calotas polares da Antártica e da Groenlândia. A fração restante corresponde aos reservatórios de água continental, conforme ilustrado na Figura 27 (Lindmann; Freitas, 2020). Diante disso, o tratamento da água é fundamental para assegurar sua qualidade e disponibilidade para consumo humano, industrial e agrícola. Além disso, o tratamento contribui para a preservação dos corpos hídricos, minimizando a poluição e promovendo o uso sustentável desse recurso essencial para a manutenção da vida.



Figura 27 – Distribuição da água no planeta Terra.

Fonte: Adaptado de Lindmann; Freitas, 2020.

Os métodos convencionais de tratamento de água baseiam-se em diferentes abordagens físicas, químicas, biológicas ou em combinações dessas técnicas, sendo classificados em processos primários, secundários e, em alguns casos, terciários. Os tratamentos biológicos incluem sistemas que operam sob condições aeróbicas ou anaeróbicas. Já os tratamentos físicoquímicos focam na separação física das fases, ou seja, os poluentes não são decompostos, mas transferidos de um meio para outro. Entre esses processos, destacam-se a coagulação, decantação, precipitação, floculação, sedimentação, filtração, ultrafiltração, osmose reversa e extração (Batt; Kim; Aga, 2007; Vieno; Tuhkanem; Kronberg, 2007).

A eficiência desses métodos convencionais é significativamente afetada por condições operacionais, como a Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Demanda Química de Oxigênio (DQO), presença e proporções de compartimentos aeróbicos, anóxicos e anaeróbicos,

concentração de sólidos suspensos, tempo de retenção hidráulica, temperatura, pH, volume de água pluvial, relação entre alimentos e microrganismos, formação de incrustações nas membranas e porosidade das mesmas. Consequentemente, a eficácia na remoção de poluentes varia entre as diferentes plantas de tratamento, dependendo das condições e limitações mencionadas (Clara *et al.*, 2005; Kosjek; Heath; Kompare, 2007; Kovalova *et al.*, 2012; Tauxe-Wuersch *et al.*, 2005; Vieno; Tuhkanem; Kronberg, 2007; Xu *et al.*, 2007).

No entanto, os denominados contaminantes emergentes, como certos agrotóxicos, produtos farmacêuticos (incluindo medicamentos e itens de cuidado pessoal), aditivos, conservantes, surfactantes e outros compostos orgânicos presentes em águas residuais, originados por atividades humanas e processos industriais, não são adequadamente removidos ou degradados nas estações convencionais de tratamento de água (Ayyappan; Lima, 2018).

2.1.2 Fármacos

Boa parte dos produtos químicos que contaminam o meio ambiente acaba chegando aos corpos hídricos. Muitas empresas de produtos químicos como produtos farmacêuticos e agrotóxicos despejam seus resíduos em rios, lagos ou na rede de esgoto, sem um tratamento especifico para os contaminantes emergentes. Esses produtos podem causar muitos danos na vida aquática, além de prejudicar outros animais, como os pássaros que se alimentam de peixes (Gaur; Narasimhulu; PydiSetty, 2018).

Para os seres humanos, existem algumas rotas propostas pelas quais certos compostos podem ser expostos, entre eles os fármacos. A Figura 28 representa essas rotas às quais a população pode estar exposta, além de destacar algumas matrizes ambientais que os compostos podem estar expostos, como em esgoto, efluentes de ETE e águas superficiais. Os efluentes domésticos são umas das principais rotas de entrada de fármacos nos corpos hídricos. Os fármacos podem ser excretados na urina em forma normal do princípio ativo e parte metabolizada, isso ocorre porque grande parte dos fármacos não são totalmente metabolizados pelo nosso corpo. Além do uso excessivo de medicamentos nos últimos anos pela automedicação, existem descartes inadequados de fármacos vencidos que também podem contaminar o meio ambiente (Aquino; Brandt; Chernicharo, 2013; Fortunato *et al.*, 2016).



Figura 28 – Rotas de contaminação e exposição humana aos fármacos.

Fonte: Aquino; Brandt; Chernicharo, 2013.

Os medicamentos são usados diariamente para o tratamento de uma simples dor até tratamentos mais complexos, não só para tratamento humano, mas de animais também. Esses medicamentos são expelidos pela urina, ou até mesmo pelas fezes, muitos são compostos persistentes, ou seja, de difícil remoção do meio ambiente. Diversos medicamentos como antibióticos, hormônios, analgésicos e anti-inflamatórios estão sendo identificados em efluentes domésticos. Por esse motivo, diversos fármacos têm sido amplamente investigados, uma vez que muitos desses compostos não são eficientemente removidos pelos tratamentos convencionais, como os processos físico-químicos e/ou biológicos, que não promovem sua completa degradação e eliminação (Ghiselli; Jardim, 2007; Melo *et al.*, 2009; Petrović *et al.*, 2005). Para a remoção completa, ou seja, para uma eliminação, degradação ou mineralização desses contaminantes, se faz necessário o uso de um processo oxidativo avançado.

2.1.3 Ibuprofeno

Por anos já se tem relatos sobre a presença de fármacos em efluentes domésticos em diversos países, inclusive no Brasil. Com o desenvolvimentos de técnicas analíticas mais eficientes, tem permitido identificar fármacos em baixas concentrações (ngL⁻¹ - μ gL⁻¹) em águas e efluentes, entre eles o fármaco ibuprofeno (Ghiselli; Jardim, 2007; Melo *et al.*, 2009).

O ibuprofeno de nome ácido (RS)-2-(4-isobutilfenil)-propanóico, com estrutura química apresentada na Figura 29, é um anti-inflamatório não-esteroidal que tem função analgésica, seu uso está relacionado ao tratamento de dor e febre, não sendo necessário nenhum tipo de receita para sua comercialização (De Logu *et al.*, 2019). O ibuprofeno tem um carbono assimétrico, logo temos dois compostos na forma de isômeros ópticos, sendo eles o (S)-ibuprofeno e o (R)-ibuprofeno. O enantiômero (S)-ibuprofeno é biologicamente ativo (Jacobs *et al.*, 2011).





Fonte: Autoria própria.

Na ETA (Estação de Tratamento de Água), os processos de filtração, coagulação, cloração, entre outros, não conseguem remover o ibuprofeno completamente. Tal composto pertence à classe de substâncias pseudopersistentes, necessitando de um tratamento mais avançado para sua degradação (Melo *et al.*, 2009; Ziylan; Ince, 2011). Diversos estudos têm investigado a degradação do ibuprofeno, utilizando diferentes técnicas de Processos Oxidativos Avançados (POAs).

2.1.4 Fotocatálise

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) é uma área de estudo com destaque por ser uma classe de processos capazes de degradar/mineralizar diversos compostos orgânico, sem as limitações dos processos convencionais.

Os POAs são baseados na geração de espécies reativas, como o radical hidroxila (HO[•]), pois esse radical possui um alto poder de oxidação, algo em torno de 2,8 V. Logo, é capaz de reagir como uma molécula orgânica para degradar ou mineralizar a mesma, podendo levar a total mineralização do poluente em questão, ou seja, a transformação completa do contaminante em CO₂, água e ânions inorgânicos (Bezerra *et al.*, 2017; Cheng *et al.*, 2016; Guelfi *et al.*, 2019).

A geração de radicais reativos pode ocorrer através de diversos POAs, em sistemas homogêneos e heterogêneos (Hisaindee; Meetani; Rauf, 2013; Poyatos *et al.*, 2010). A Figura 30, esquematiza a classificação dos POAs.





Fonte: Adaptado de Hisaindee; Meetani; Rauf, 2013; Miklos et al., 2018; Poyatos et al., 2010.

Em um processo heterogêneo existe mais de uma fase, sendo que uma fase será o fotocatalisador. Dentre os tipos, destacamos a fotocatálise heterogênea por possuir algumas vantagens:

- ✓ A ativação pode ser realizada mediante lâmpadas de baixa potência ou utilizando espectro visível (UV-Vis);
- ✓ Insolúvel em água;
- ✓ Alta estabilidade química ($0 \le pH \le 14$);
- ✓ Custo relativamente baixo;
- ✓ Baixa toxicidade para o manuseio.

Em um processo de fotocatálise heterogênea, o semicondutor, apresenta capacidade de promoção de elétrons entre as Banda de Valência (BV) e Banda de Condução (BC), formando um par elétron/lacuna. A diferença de energia entre a BV ocupada (e^-) e a BC vazia (h^+) é definida como energia do *band gap* (E_{bg}). É importante conhecer essa E_{bg} , pois essa diferença é a energia mínima que a luz deve possuir para promover o elétron de uma banda para outra e tornar o fococatalisador ativo para que ocorra as reações de geração de espécies ativas (Lasa; Serrano; Salaices, 2005). Esse mecanismo reacional é ilustrado na Figura 31.

Figura 31 – Mecanismo de fotocatálise heterogênea.



Fonte: Adaptado de González-Burciaga; Núñez-Núñez; Proal-Nájera, 2022.

A geração do radical HO[•] se inicia com a fotoativação do semicondutor, neste caso, o TiO₂. Quando irradiado, ocorre a formação de elétrons e lacunas no interior do material, conforme mostrado na reação a seguir:

$$TiO_2 + h\nu \rightarrow e_{(BC)} + h_{(b\nu)}^+$$
(21)

Nesse mecanismo, pode ocorrer uma recombinação do par elétron/lacuna. Por isso, alguns estudos buscam modificar os materiais para diminuir essa recombinação, sendo a dopagem um exemplo empregado para minimizar esse efeito.

Dentro do meio aquoso, podemos observar reações de oxirredução, com adsorção de espécies como H₂O e OH⁻, tal processo é representado pelas reações 22 e 23 (Ahmed *et al.*, 2010; Machulek *et al.*, 2017; Rauf; Ashraf, 2009):

$$H_2O_{(ads)} + h^+_{(BV)} \rightarrow HO^{\bullet} + H^+$$
(22)

$$OH^{-}_{(sup)} + h^{+}_{(BV)} \to HO^{\bullet}$$
⁽²³⁾

Também pode correr uma série de reações (Equações 24-30), para formar diversas espécies (Ahmed *et al.*, 2010; Machulek *et al.*, 2017; Rauf; Ashraf, 2009). Formação do íon radical superóxido:

$$O_2 + e^{-}_{(BC)} \rightarrow O_2^{\bullet^-} \tag{24}$$

Formação do radical hidroperoxila:

$$O_2^{\bullet^-} + H^+ \to HO_2^{\bullet} \tag{25}$$

Formação do peróxido de hidrogênio:

$$HO_2^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 + O_2 \tag{26}$$

$$O_2^{\bullet^-} + HO_2^{\bullet^-} \to HO_2^{-} + O_2 \tag{27}$$

$$HO_2^- + H^+ \to H_2O_2 \tag{28}$$
Geração de radicais hidroxila pela quebra de peróxido de hidrogênio:

$$H_2O_2 + e^{-}_{(BC)} \rightarrow HO' + OH^-$$
⁽²⁹⁾

$$H_2O_2 + O_2^{\bullet} \to HO^{\bullet} + O_2 \tag{30}$$

Os principais radicais formados com o elemento oxigênio são listados na Tabela 6:

Oxidante	Potencial de redução (V vs. ENH)		
Radical hidroxila (HO•)	2,8		
Oxigênio atômico (O)	2,42		
Ozônio (O ₃)	2,07		
Peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)	1,77		
Radical hidroperoxila (HO ₂ •)	1,7		
Radical ânion superóxido (O2 ^{•-})	0,33		

Tabela 6 – Potencial de redução de radicais oxidantes.

Fonte: Adaptado de Pera-Titus et al., 2004.

2.1.5 Biocarvão (BC)

O biocarvão (*biochar*) é um material ecologicamente correto, produzido através da pirólise de biomassa sob condições de oxigênio limitadas. Este processo não só resulta em um material com excelente relação custo-benefício, mas também em um produto com elevada estabilidade físico-química, características que o tornam um candidato promissor para aplicações fotocatalíticas. A imobilização de catalisadores em matrizes sólidas porosas, como o biocarvão, tem sido amplamente utilizada devido à sua grande área superficial específica e à capacidade de imobilizar micro e nanopartículas de forma eficaz, contribuindo para a eficiência no tratamento de água (Xie *et al.*, 2022).

Entre os diversos fotocatalisadores disponíveis, o TiO₂ (dióxido de titânio) destaca-se por sua alta atividade fotocatalítica, estabilidade em diversas condições operacionais e baixo custo (Faustino *et al.*, 2022). No presente estudo, o TiO₂ foi suportado em biocarvão derivado da casca de laranja e do sarmiento. Esta abordagem não apenas maximiza o uso de recursos renováveis e abundantes, mas também resulta em um nanomaterial que combina as propriedades fotoquímicas do TiO_2 com as vantagens estruturais do biocarvão. As cascas de laranja e os resíduos de sarmiento, além de serem de baixo custo, oferecem a possibilidade de ajuste nas propriedades físico-químicas do biocarvão, como a modulação da área superficial e do volume de poros.

A utilização de biocarvão para suportar TiO_2 visa melhorar a capacidade fotocatalítica do material, promovendo a redução da recombinação de portadores de carga, diminuindo o *band gap* e otimizando a eficiência do material sob luz visível. Além disso, a estrutura porosa do biocarvão pode contribuir para a diminuição do volume e diâmetro dos poros, permitindo maior adsorção de poluentes e aumentando a eficiência na fotodegradação. A expectativa é que essa combinação resulte em um material altamente eficaz para a purificação de água, com potencial para ser aplicado em larga escala.

Além dos benefícios imediatos para a eficiência fotocatalítica, este trabalho também abre portas para futuras investigações sobre o uso de diferentes tipos de biomassa (Tabela 7) e sua influência nas propriedades dos materiais sintetizados. A exploração contínua desse campo pode levar ao desenvolvimento de novas tecnologias sustentáveis para o tratamento de água, contribuindo para a mitigação de impactos ambientais e para a sustentabilidade dos recursos hídricos.

Temperatura	Tempo Autor		
450 °C	120 min Chakraborty <i>et al.</i> , 2019		
400 °C	30 min Alshahrani; Prakash, 2		
400 °C	60 min	Chakraborty et al., 2018	
400 °C		Lekene <i>et al.</i> , 2023	
500 °C			
600 °C	60 min		
700 °C			
800 °C			
400 °C		Salem; Yakoot, 2016	
600 °C	60 min		
700 °C	90 min	Shin et al., 2022	
350 °C	90 min	Este estudo	
350 °C	90 min	Este estudo	
	Temperatura 450 °C 400 °C 400 °C 500 °C 500 °C 600 °C 700 °C 800 °C 400 °C 600 °C 700 °C 350 °C 350 °C	Temperatura Tempo $450 ^{\circ}\text{C}$ $120 ^{\circ}\text{min}$ $400 ^{\circ}\text{C}$ $30 ^{\circ}\text{min}$ $400 ^{\circ}\text{C}$ $60 ^{\circ}\text{min}$ $400 ^{\circ}\text{C}$ $60 ^{\circ}\text{min}$ $400 ^{\circ}\text{C}$ $60 ^{\circ}\text{min}$ $500 ^{\circ}\text{C}$ $60 ^{\circ}\text{min}$ $600 ^{\circ}\text{C}$ $60 ^{\circ}\text{min}$ $700 ^{\circ}\text{C}$ $60 ^{\circ}\text{min}$ $600 ^{\circ}\text{C}$ $90 ^{\circ}\text{min}$ $500 ^{\circ}\text{C}$ $90 ^{\circ}\text{min}$	

Tabela 7 – Diferentes tipos de biomassa usadas para a produção de biocarvões.

Fonte: Autoria própria.

2.2 OBJETIVOS

2.2.1 Objetivo geral

Sintetizar e caracterizar nanoestruturas de TiO₂ suportadas em biocarvão da casca de laranja e sarmiento para aplicação em fotocatálise heterogênea.

2.2.2 Objetivos específicos

- Produzir um biocarvão de casca de laranja e sarmiento;
- Sintetizar nanoestruturas de TiO₂ suportadas em biocarvão;
- Investigar a morfologia das partículas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Determinar a área superficial por BET (Brunauer, Emmett e Teller);
- Calcular a energia de *band gap* usando Espectroscopia de Reflectância Difusa em UV-Vis (DRS UV-Vis);
- Adquirir informações estruturais e elementares dos óxidos usando Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier com Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR); Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS) e Difração de Raios X (DRX);
- Avaliar a eficiência fotocatalítica das nanoestruturas, monitorando a fotodegradação do ibuprofeno.

2.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.3.1 Reagentes usados na síntese do TiO2 suportado em biocarvão

- ✓ Isopropóxido de titânio IV Sigma Aldrich (97%);
- ✓ Hidróxido de amônio (25%) Supelco;
- ✓ Isopropanol AppliChem Panreac.

2.3.2 Preparação do biocarvão

A casca da laranja e o sarmiento (Figura 32) foram adquiridos na cidade de Barcelona, secos e triturados. A biomassa obtida foi pirolisada em duas condições distintas: com e sem atmosfera de nitrogênio.

Figura 32 - Amostras da casca de laranja (A) e do sarmiento (B). Figura informativa sobre o sarmiento (C).



Fonte: Autoria própria.

Pirolise sem atmosfera de nitrogênio:

A biomassa (laranja e sarmiento) foi triturada com o auxílio de um moinho (Retsch RS 100) e passou por uma peneira coma tamanho de 0,500 mm. Em seguida, foi seca a 100 °C por 24 horas. Foram adicionados 5 g de biomassa dentro de um cadinho de porcelana tampado, que foi envolvido com papel alumínio para limitar a quantidade de oxigênio disponível para a pirólise. Esse cadinho foi levado a um forno mufla, ligado com uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Na temperatura de 350 °C, permaneceu por 90 minutos. Após esse intervalo de tempo, foi resfriado até atingir a temperatura ambiente.

Pirolise com atmosfera de nitrogênio:

A biomassa foi triturada com moinho, peneirada e seca em 100 °C, conforme descrito anteriormente. Adicionada dentro de um cadinho aberto. O cadinho foi transferido para uma caixa fechada com um sistema de atmosfera de nitrogênio dentro de um forno mufla. Aquecida com uma taxa de 10 °C/min, até a temperatura de 350 °C, permanecendo por 90 min nessa temperatura. Após esse período, o sistema foi resfriado naturalmente até atingir a tempertra ambiente.

2.3.3 TiO₂ suportado por BC pelo método sol-gel

O processo sol-gel foi baseado na metodologia descrita por Silvestri *et al.* (2019), usando com precursor de titânio, o isopropóxido de titânio IV (TTiP). Para a produção do TiO₂ pelo método sol-gel, na proporção de 1:1 (m/m) entre titânio e biocarvão, foram seguidos os seguintes procedimentos:

Com o auxílio de uma micropipeta, foram coletados 4,61 mL (0,015 mol) de isopropóxido de titânio IV e adicionados a um béquer. Posteriormente, foram medidos e adicionados ao béquer 25 mL de NH4OH concentrado, mantendo a agitação para homogeneização. Em seguida, foram medidos 25 mL de álcool isopropílico e adicionados à solução, que foi agitada por 1 hora para garantir uma mistura homogênea.

Após a agitação de 1 hora, foram pesados 1,2 g de biocarvão (não foi adicionado nada nesta etapa para o TiO₂ puro, logo esse material não é suportado em BC) e adicionados à reação, mantendo a mistura em agitação por 2 horas. O biocarvão funcionalizado formado foi então seco a 100 °C por 12 horas. Após o processo de secagem, o material foi macerado e transferido para um cadinho de porcelana. Com o auxílio de um forno mufla, a calcinação foi realizada a 450 °C (taxa de aquecimento de 10 °C/min), mantendo a temperatura em 450 °C por 4 horas. Tal procedimento de calcinação já vinha sendo realizado no grupo de pesquisa com essa temperatura.

O processo de preparação do TiO₂ (proporção 1:1) suportado em biocarvão é apresentado no fluxograma a seguir:



Figura 33 – Fluxograma de preparação do TiO2 suportado em biocarvão na proporção de 1:1.

Fonte: Autoria própria.

Além da proporção 1:1, também foram realizados experimentos com outras proporções. A Tabela 8 lista os demais materiais sintetizados, incluindo a nomenclatura dos materiais, a proporção entre TiO_2 e biocarvão, o tipo de biomassa utilizada e a indicação de se a pirólise foi realizada com ou sem atmosfera de nitrogênio.

Nome	Proporção	Proporção de	Tipo de biomassa	Atmosfera
	de TiO ₂	Biocarvão		de nitrogênio
Puro	1	0	-	Sem
BC Laranja	0	1	Laranja	Sem
1:0,1L	1	0,1	Laranja	Sem
1:0,5L	1	0,5	Laranja	Sem
1:1L	1	1	Laranja	Sem
1:1,5L	1	1,5	Laranja	Sem
BC Laranja em	0) 1	Laranja	Com
atm N				
1:0,1LN	1	0,1	Laranja	Com
1:0,5LN	1	0,5	Laranja	Com
1:1LN	1	1	Laranja	Com
1:1,5LN	1	1,5	Laranja	Com
BC Sarmiento	0	1	Cormionto	Com
em atm N	U	Ţ	Sarmiento	Com
1:0,1SN	1	0,1	Sarmiento	Com
1:0,5SN	1	0,5	Sarmiento	Com
1:1SN	1	1	Sarmiento	Com
1:1,5SN	1	1,5	Sarmiento	Com

Tabela 8 – Materiais sintetizados: Nome, proporção, tipo de biomassa e se foi preparado com atmosfera de nitrogênio.

Fonte: Autoria própria.

2.3.4 Experimentos fotocatalíticos

Os experimentos fotocatalíticos foram realizados com um simulador solar (765 W m⁻²) para promover a fotodegradação do sal de sódio do ibuprofeno, com concentração de 5 mg L⁻¹. A quantidade do catalisador foi padronizada em 0,05 g (0,5 g/L) em um experimento com 100 mL. Antes de ligar o simulador solar, a reação ficou adsorvendo por 30 minutos (atribuído como tempo -30, e o tempo zero é o momento em que foi iniciada a irradiação). Além disso, também

foram realizados testes de adsorção por 240 minutos, a fim de verificar se o material está adsorvendo ou degradando o ibuprofeno.

Para acompanhar o experimento, foram retiradas alíquotas de 1 mL nos seguintes tempos: -30; Zero; 5; 10; 15; 20; 30; 60; 90; 120; 180 e 240 min. Os resultados foram analisados por cromatografia liquida de alta eficiência (CLAE) no laboratório da Universidade de Barcelona – UB. A concentração de ibuprofeno foi medida por HPLC-DAD a 220 nm (Infinity 1260 da Agilent Technologies). Foi utilizada uma coluna Mediterranea Sea18 (250 mm × 4,6 mm com tamanho de partícula de 5 µm) da Teknokroma, e uma mistura de 25/75% (v/v) de água ultrapura acidificada (pH = 3) e acetonitrila como fase móvel.

Os experimentos foram realizados sem controle ou alteração do pH, que permaneceu próximo de 7, não apresentando variação significativa após 240 minutos de experimento fotocatalítico.

Figura 34 - Experimento fotocatalítico usando o simulador solar da Universidade de Barcelona.



Fonte: Autoria própria.

2.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os experimentos realizados buscaram avaliar a eficiência fotocatalítica dos nanomateriais sintetizados à base de dióxido de titânio (TiO₂) suportado em biocarvão derivado de casca de laranja e sarmiento. O estudo foi conduzido com foco na fotodegradação do ibuprofeno, um contaminante emergente de interesse ambiental, e visou verificar a estabilidade e reusabilidade dos materiais após múltiplos ciclos de utilização.

2.4.1 Caracterização dos catalisadores

A caracterização dos nanomateriais sintetizados foi realizada por meio de diversas técnicas, como difração de raios X (DRX), espectroscopia de refletância difusa (UV-Vis DRS) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A morfologia do TiO₂ suportado em BCs de laranja e de sarmiento, foram analisadas por MEV, Figura 35. Em ambas as imagens, observa-se a formação de aglomerados, sem um padrão definido. Os pesquisadores Shu e Liu (2024) sintetizaram TiO₂ suportado em BC da casca de amendoim e também apresentaram materiais com estrutura porosa irregular, sem agregação aparente.



Figura 35 – Imagem SEM dos materiais: (A) TiO₂ Puro e (B) 1:1,5 SN.

Fonte: Autoria própria.

A Figura 36 apresenta as isotermas do TiO₂ puro do TiO₂ suportado em BCs de laranja e sarmiento, com a área superficial determinada por BET por meio da adsorção-dessorção de N₂. Esses materiais são materiais mesoporosos, definidos assim pela formação de uma isoterma do tipo IV com loop de histerese do tipo H2 (Sing, 1985). A partir dessa técnica, também foi possível determinar a área superficial dos materiais. Comparando os dados, verifica-se que o material à base dióxido de titânio suportado em BCs de laranja e sarmiento resultou no aumento da área superficial e na redução do diâmetro dos poros, conforme apresentado na Tabela 9 e na Figura 37.





Fonte: Autoria própria.

Fotocatalisador	$S_{BET} \left(m^2 g^{-1}\right)$	D _p (nm)	Vp (cm ³ g ⁻¹)
TiO ₂ Puro	18,9484 ± 0,0736	18,52	0,087712
1:1,5 SN	86,8246 ± 0,4453	10,64	0,231073
1:1,5 LN	$81,9273 \pm 0,8185$	12,77	0,261647
1:0,5 SN	$72,6089 \pm 0,1455$	13,19	0,239477
1:0,5 LN	90,3199 ± 0,4975	9,88	0,223195

Tabela 9 – Área superficial por BET (S_{BET}) e diâmetro do poro (D_p) dos BCs.

Fonte: Autoria própria.





Fonte: Autoria própria.

A absorção da maioria dos materiais produzidos estão no intervalo entre 320 a 420 nm (Figura 38A). Usando a reflectância para construir o gráfico Tauc (Figura 38B) para mensurar a *Energia de Band Gap* (E_{bg}), obteve-se uma E_{bg} de 3,08 eV para o TiO₂ puro e entre 3,11 e 3,15 eV para os matérias suportados em BCs. Os pesquisadores Shu e Liu (2024), também prepararam materiais à base de titânio suportado em BCs, obtendo E_{bg} no intervalo entre 3,13 e 3,19 eV. A aproximação das bandas no titânio sugere a formação de uma ligação Ti-OC interfacial, que poderia facilitar a transferência de carga e estender a faixa de absorção de luz (Shi *et al.*, 2022; Shu; Liu, 2024).



Figura 38 – (A) Absorção em UV-Vis dos BCs. (B) Gráfico Tauc e valores das energias de band gap dos BCs.

Fonte: Autoria própria

Os espectros de FTIR-ATR foram analisados para obter informações da vibração dos grupos funcionais presentes nos materiais produzidos. De acordo com a literatura, vibrações entre 400 e 800 cm⁻¹ são característicos de ligação com o titânio, como Ti-O. Vibrações próximas da região de 1750 a 1000 cm⁻¹ são característicos de ligações com o carbono, ligações do tipo C=C, C=O e COOH. Já as vibrações próximas de 3500 a 3000 cm⁻¹ são característicos de moléculas de água e solventes livres nos poros (Chi *et al.*, 2022; Dan-Hardi *et al.*, 2009; Fatima; Park; Kim, 2020; Ma *et al.*, 2023; Oliveira *et al.*, 2022; Shu; Liu, 2024).

Figura 39 – Espectro FTIR-ATR dos BCs.



Fonte: Autoria própria.

A análise de XPS foi realizada para obter informações sobre o estado químico dos elementos presentes nos materiais sintetizados. A Figura 40A apresenta as regiões de Ti 2p e a Figura 40B apresenta região do O 1s para o fotocatalisador TiO₂ puro. As Figura 40C e D apresentam informações do TiO₂ suportado em BC de sarmiento em atmosfera de nitrogênio. Enquanto as Figura 40E e F referem-se ao TiO₂ suportado em BC da casca de laranja em atmosfera de nitrogênio.

Figura 40 – XPS dos BCs em alta resolução. (A) Ti 2p - TiO₂ Puro; (B) O 1s - TiO₂ Puro; (C) Ti 2p – 1:0,5 SN; (D) O 1s - 1:0,5 SN; (E) Ti 2p – 1:0,5 LN; (F) O 1s - 1:0,5 LN.



Fonte: Autoria própria.

Os materiais foram submetidos à técnica de DRX para obtenção de informações estruturais, conforme apresentado na Figura 41. Observa-se que as amostras apresentaram picos característicos das fases cristalinas Anatase e Rutilo do TiO₂. Ambos os materiais apresentam o pico mais intenso correspondente a fase Anatase 101, além de apresentarem mais picos característicos dessa forma cristalina. Um pouco menos intenso, o material suportado em BCs apresentam picos no pontos em 27,56°; 36,08° e 41,28°, os quais são atribuídos à fase Rutilo, correspondendo aos planos 110; 101 e 111, respectivamente. Logo, o material sintetizado possui uma mistura de TiO₂ nas formas Anatase e Rutilo (Bezerra *et al.*, 2017; Faustino *et al.*, 2022; Hernandez-Del Castillo; Rodríguez-González, 2022; Mancuso *et al.*, 2020; Oliveira *et al.*, 2022; Popescu *et al.*, 2022; Song *et al.*, 2023).



Figura 41 – DRX dos BCs.

Fonte: Autoria própria.

2.4.2 Experimentos fotocatalíticos

Os testes iniciais foram realizados com a adsorção do ibuprofeno a partir de biocarvões produzidos com a biomassa da casca de laranja e do sarmiento, a fim de verificar se os BCs adsorvem o composto orgânico.

Os experimentos de adsorção foram realizados com 100 mL de solução de ibuprofeno a 5 mg L⁻¹, na presença de biocarvões produzidos a partir de laranja e sarmiento a 350 °C. A reação permaneceu sob agitação durante 240 min, contendo 0,05 g (0,5 g L⁻¹) de biocarvão, sem controle ou alteração do pH (próximo de 7). A Figura 42 apresenta os resultados de adsorção da solução de ibuprofeno. Pode-se observar que não houve uma adsorção significativa do ibuprofeno nesse período para todos os biocarvões analisados. Esse resultado é importante, pois indica que, durante os experimentos de fotocatálise, a degradação do ibuprofeno ocorre por processos fotocatalíticos, e não por adsorção do biocarvão. Dessa forma, a redução da quantidade do contaminante está associada à sua fotodegradação.

Os pesquisadores Lekene *et al.* (2023) produziram biocarvões usando a biomassa das cascas de sementes de egusi, com diversas temperaturas, sendo a menor de 400 °C. Os resultados desses pesquisadores também demonstraram que, em 240 min, não houve uma adsorção significativa do ibuprofeno. Os valores só foram significativos em temperaturas elevadas, como no BC produzido a 800 °C. Logo, eles relataram que, conforme a temperatura da pirólise aumenta, o desempenho de adsorção também aumenta (Lekene *et al.*, 2023).

Figura 42 – Adsorção do ibuprofeno (5 mg L⁻¹) usando apenas o biocarvão (0,5 g L⁻¹) da casca de laranja; casca de laranja em atmosfera de nitrogênio e sarmiento em atmosfera de nitrogênio.



Fonte: Autoria própria.

Rangarajan, Jayaseelan e Farnood (2022), mencionam que biocarvões puros possuem baixa capacidade de adsorção devido às baixas áreas de superfície e carga superficial. Uma forma de contornar isso é aplicar um processo de ativação para melhorar a adsorção. Como o objetivo deste estudo é degradar o ibuprofeno, não se aplicou nenhum processo de ativação que aumentaria a adsorção. Entretanto, o TiO₂ foi suportado em BC, a fim de melhorar as propriedades fotocatalíticas (Rangarajan; Jayaseelan; Farnood, 2022), aumentando o desempenho na degradação com menor quantidade de reagentes para síntese do material, visto que a estrutura terá uma proporção maior de BC feito a partir da casca de laranja e do sarmiento (uva). Dessa forma, há uma economia de reagentes, uma vez que a incorporação do BC permite o uso de menores quantidades de isopropóxido de titânio, solução de hidróxido de amônio e isopropanol, sem comprometer o rendimento do material.

Os experimentos fotocatalíticos realizados com TiO₂ suportado em BC (Figura 43) permaneceram em contato com a solução por 30 min na ausência de radiação, sendo considerado o tempo zero quando o simulador solar foi ligado. Durante o experimento, foram recolhidas alíquotas para acompanhar a fotodegradação do ibuprofeno. Ao final do experimento, em 240 min, obteve-se uma eficiência fotocatalítica de aproximadamente 72,5 % (1:0,1 L), 82 % (1:1 LN), 87 % (1:0,1 SN) e 87 % (TiO₂ puro) na fotodegradação do ibuprofeno. O melhor resultado apresentado foi do BC sarmiento na proporção de 1:0,1, igualando-se ao TiO₂ puro, com 87 % na degradação do fármaco.

Comparando com os resultados de Silvestri *et al.* (2019), que também usaram semicondutor à base de titânio (20 mg L⁻¹ do corante Laranja Ácido 7 e 0,1 g L⁻¹ do catalisador, sob irradiação de lâmpada UV ~380-480 nm), os autores relataram uma eficiência fotocatalítica de 57,6% em 180 min, com catalisador na proporção 1:1 de titânio e biocarvão. Com essa mesma proporção (1:1), este trabalho obteve eficiência fotocatalítica de 54% (1:1 L), 67% (1:1 LN) e 66% (1:1 SN) na fotodegradação do ibuprofeno em 240 min de experimento sob irradiação no simulador solar.

O uso do fotocatalisador TiO₂/BC é vantajoso do ponto de vista ambiental. Além de contribuir para a redução da recombinação do par elétron/lacuna. O transporte de elétrons da nanopartícula para o carbono do biocarvão, melhora significativamente a separação de cargas, potencializando a eficiência do processo fotocatalítico. Observou-se que, nesse tipo de material, elétrons fotoexcitados se movem da banda de condução de TiO₂ para a superfície do biocarvão por meio de uma ponte Ti–O–C, aumentando o rendimento quântico (Mian; Liu, 2018; Rangarajan; Jayaseelan; Farnood, 2022).

Quanto a melhora no rendimento, verificou-se que os materiais em que o biocarvão foi produzido em atmosfera de nitrogênio apresentaram melhor desempenho. Tal fato pode estar relacionado à incorporação de pequenas quantidades de N ao biocarvão durante a pirólise, e também à sua entrada na rede cristalina do TiO₂ durante a síntese, dopando o material. O fotocatalisador dopado com N cria um novo estado de energia entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC), aumentando a absorção no visível e diminuindo a recombinação do par e^{-}/h^{+} , melhorando o rendimento, igualmente obervado nos experimentos (Mian; Liu, 2018; Rangarajan; Jayaseelan; Farnood, 2022).





Fonte: Autoria própria.

Os materiais na proporção 1:0,5 obtiveram eficiência fotocatalítica de 60% (1:0,5 L), 77% (1:0,5 LN) e 80% (1:0,5 SN), conforme a Figura 43D. Sendo assim, essa propoção foi considerada a mais viável para uma aplicação real, pois apresenta maior quantidade de biocarvão e mantém elevada eficiência. Logo, essa proporção foi testada em três ciclos de reutilização.

A reutilização é importante tanto do ponto de vista químico quanto ambiental, sendo essencial para a fotocatálise, pois a reutilização dos materiais envolve o uso reduzido de reagentes. Além disso, é fundamental verificar se o comportamento dos materiais após o uso foi alterado e se a estrutura é mantida.

Os resultados de reutilização, executados em 3 ciclos, mantiveram-se próximos ao resultado inicial, conforme observado na Figura 44. Isso significa que após os ciclos de reutilização, o material não sofreu grandes mudanças em relação à sua estrutura e continuou fotoativo.

Nas Figura 44A, B e C, são apresentados os materiais com a mesma proporção em relação ao titânio (1:0,5), respectivamente com BC de casca de laranja, casca de laranja em atmosfera de nitrogênio e sarmiento em atmosfera de nitrogênio. Já na imagem D da Figura 44, é demonstrado o 3º ciclo de cada material, a fim de apresentar a comparação final. Observa-se que aqueles produzidos em atmosfera de nitrogênio continuaram apresentando melhores resultados em relação aos produzidos sem atmosfera de nitrogênio.

Os pesquisadores Silvestri *et al.* (2019), relataram, em suas pesquisas, a reutilização de fotocatalisadores por 6 ciclos na degradação do corante Laranja Ácido 7. Eles produziram materiais semelhantes, TiO₂ suportado em BC feito com biomassa de Salvinia molesta, e seus resultados não demonstraram perdas significativas, assim como os obtidos neste estudo (Figura 44).

Figura 44 – Degradação do ibuprofeno com ciclos de reutilização do TiO₂ puro e suportado em biocarvão da casca de laranja (A); casca de laranja em atmosfera de nitrogênio (B); sarmiento em atmosfera de nitrogênio (C) e a comparação do ciclo 3 de cada material produzido (D).



Fonte: Autoria própria.

2.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os nanomateriais desenvolvidos, à base de dióxido de titânio (TiO₂) suportado em biocarvão (BC), demonstraram eficiência significativa na fotodegradação do fármaco ibuprofeno, atingindo resultados comparáveis ao rendimento do TiO₂ puro. Entre as proporções testadas, o material com razão TiO₂ de 1:05 destacou-se como o mais promissor para aplicações práticas, combinando uma maior quantidade de biocarvão com desempenho fotocatalítico satisfatório. Essa proporção manteve sua estabilidade e eficiência ao longo de três ciclos de reutilização, evidenciando a viabilidade do material para uso contínuo em processos de tratamento de efluentes.

Os resultados obtidos corroboram a eficácia do biocarvão como suporte para TiO_2 , especialmente em termos de aumento na degradação de poluentes e diminuição da recombinação de pares elétron/lacuna, atribuída à sua estrutura porosa. A energia de *band gap* para os materiais suportados em biocarvão ficaram em torno de 3,11 e 3,15 eV. Os dados de DRX demonstraram a formação das formas cristalinas anatase e rutilo.

Além disso, a escolha das biomassas utilizadas, como casca de laranja e sarmiento, demonstrou ser uma estratégia sustentável e eficaz na preparação de catalisadores para a fotodegradação de contaminantes emergentes.

Para estudos futuros, sugere-se a exploração de outras fontes de biomassa na produção de biocarvão, bem como a aplicação desses materiais na degradação de diferentes poluentes emergentes. A otimização das proporções entre TiO_2 e BC, aliada à diversificação das biomassas, poderá ampliar as possibilidades de aplicação dos nanomateriais desenvolvidos, contribuindo para o desenvolvimento de tecnologias mais eficientes e sustentáveis no tratamento de águas contaminadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMED, S.; RASUL, M. G.; MARTENS, W. N.; BROWN, R.; HASHIB, M. A. Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments. **Desalination**, v. 261, n. 1-2, p. 3-18, 2010.

ALSHAHRANI, H.; PRAKASH, V. R. A. Effect of silane-grafted orange peel biochar and areca fibre on mechanical, thermal conductivity and dielectric properties of epoxy resin composites. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 14, n. 6, p. 8081-8089, 2024.

AQUINO, S. F.; BRANDT, E. M.; CHERNICHARO, C. A. L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 18, p. 187-204, 2013.

AYYAPPAN, C. S.; LIMA, É. C. Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 150, p. 1-17, 2018.

BATT, A. L.; KIM, S.; AGA, D. S. Comparison of the occurrence of antibiotics in four full-scale wastewater treatment plants with varying designs and operations. **Chemosphere**, v. 68, n. 3, p. 428-435, 2007.

BEZERRA, P. C.; CAVALCANTE, R. P.; GARCIA, A.; WENDER, H.; MARTINES, M. A.; CASAGRANDE, G. A.; GIMÉNEZ, J.; MARCO, P.; OLIVEIRA, S.C.; MACHULEK JR, A. Synthesis, characterization, and photocatalytic activity of pure and N-, B-, or Ag-doped TiO₂. Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 28, n. 9, p. 1788-1802, 2017.

CHANDRA, S.; JAGDALE, P.; MEDHA, I.; TIWARI, A. K.; BARTOLI, M.; NINO, A. D.; OLIVITO, F. Biochar-supported TiO₂-based nanocomposites for the photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in water— A review. **Toxics**, v. 9, n. 11, p. 313, 2021.

CHENG, M.; ZENG, G.; HUANG, D.; LAI, C.; XU, P.; ZHANG, C.; LIU, Y. Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: a review. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 582-598, 2016.

CHI, Z.; WU, X.; ZHANG, Q.; ZHAI, F.; XU, Z.; ZHANG, D.; CHEN, Q. Titanium-based metal-organic framework MIL-125 (Ti) for the highly selective isolation and purification of immunoglobulin G from human serum. **Journal of Separation Science**, v. 45, n. 19, p. 3754-3762, 2022.

CLARA, M.; KREUZINGER, N.; STRENN, B.; GANS, O.; KROISS, H. The solids retention time—a suitable design parameter to evaluate the capacity of wastewater treatment plants to remove micropollutants. **Water Research**, v. 39, n. 1, p. 97-106, 2005.

DAN-HARDI, M.; SERRE, C.; FROT, T.; ROZES, L.; MAURIN, G.; SANCHEZ, C.; FÉREY, G. A new photoactive crystalline highly porous titanium (IV) dicarboxylate. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 31, p. 10857-10859, 2009.

DE LOGU, F.; PUMA, S. L.; LANDINI, L.; TUCCINARDI, T.; POLI, G.; PRETI, D.; SIENA, G.; PATACCHINI, R.; TSAGARELI, M. G.; GEPPETTI, P.; NASSINI, R. The acyl-glucuronide metabolite of ibuprofen has analgesic and anti-inflammatory effects via the TRPA1 channel. **Pharmacological Research**, v. 142, p. 127-139, 2019.

EL-SHAFIE, A. S.; BARAH, F. G.; ABOUSEADA, M.; EL-AZAZY, M. Performance of pristine versus magnetized orange peels biochar adapted to adsorptive removal of daunorubicin: Eco-structuring, kinetics and equilibrium studies. **Nanomaterials**, v. 13, n. 9, p. 1444, 2023.

FATIMA, R.; PARK, S.; KIM, J. O. Effect of molar ratio of Ti/Ligand on the synthesis of MIL-125 (Ti) and its adsorption and photocatalytic properties. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 90, p. 166-177, 2020.

FAUSTINO, E.; DA SILVA, T. F.; CUNHA, R. F.; GUELFI, D. R. V.; CAVALHERI, P. S.; DE OLIVEIRA, S. C.; CAIRES, A. R. L.; CASAGRANDE, G. A.; CAVALCANTE, R. P.; JUNIOR, A. M. Synthesis and characterization of N and Fe-doped TiO₂ nanoparticles for 2, 4-Dimethylaniline mineralization. **Nanomaterials**, v. 12, n. 15, p. 2538, 2022.

FORTUNATO, M. S.; FUENTES ABRIL, N. P.; MARTINEFSKI, M.; TRÍPODI, V.; PAPALIA, M.; RÁDICE, M.; GUTKIND, G.; GALLEGO, A.; KOROL, S. E. Aerobic degradation of ibuprofen in batch and continuous reactors by an indigenous bacterial community. **Environmental Technology**, v. 37, n. 20, p. 2617-2626, 2016.

GAUR, N.; NARASIMHULU, K.; PYDISETTY, Y. Recent advances in the bio-remediation of persistent organic pollutants and its effect on environment. **Journal of Cleaner Production**, v. 198, p. 1602-1631, 2018.

GHISELLI, G.; JARDIM, W. F. Interferentes endócrinos no ambiente. Química Nova, v. 30, p. 695-706, 2007.

GONZÁLEZ-BURCIAGA, L. A.; NÚÑEZ-NÚÑEZ, C. M.; PROAL-NÁJERA, J. B. Challenges of TiO₂ heterogeneous photocatalysis on cytostatic compounds degradation: state of the art. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, n. 28, p. 42251-42274, 2022.

GUELFI, D. R.; YE, Z.; GOZZI, F.; DE OLIVEIRA, S. C.; JUNIOR, A. M.; BRILLAS, E.; SIRES, I. Ensuring the overall combustion of herbicide metribuzin by electrochemical advanced oxidation processes. Study of operation variables, kinetics and degradation routes. **Separation and Purification Technology**, v. 211, p. 637-645, 2019.

HERNANDEZ-DEL CASTILLO, P. C.; RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ, V. Efficient visible photocatalytic degradation of 4-CP herbicide using immobilized TiO₂: Ni on glass substrates. **Topics in Catalysis**, v. 65, n. 9, p. 1139-1148, 2022.

HISAINDEE, S.; MEETANI, M. A.; RAUF, M. A. Application of LC-MS to the analysis of advanced oxidation process (AOP) degradation of dye products and reaction mechanisms. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 49, p. 31-44, 2013.

JACOBS, L. E.; FIMMEN, R. L.; CHIN, Y. P.; MASH, H. E.; WEAVERS, L. K. Fulvic acid mediated photolysis of ibuprofen in water. **Water Research**, v. 45, n. 15, p. 4449-4458, 2011.

KOSJEK, T.; HEATH, E.; KOMPARE, B. Removal of pharmaceutical residues in a pilot wastewater treatment plant. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 387, n. 4, p. 1379-1387, 2007.

KOVALOVA, L.; SIEGRIST, H.; SINGER, H.; WITTMER, A.; MCARDELL, C. S. Hospital wastewater treatment by membrane bioreactor: performance and efficiency for organic micropollutant elimination. **Environmental Science & Technology**, v. 46, n. 3, p. 1536-1545, 2012.

LASA, H. I.; SERRANO, B.; SALAICES, M. Photocatalytic reaction engineering. New York: Springer, 2005.

LEKENE, R. B. N.; NTEP, T. M. M.; FETZER, M. N.; STROTHMANN, T.; NSAMI, J. N.; JANIAK, C. The efficient removal of ibuprofen, caffeine, and bisphenol A using engineered egusi seed shells biochar: Adsorption kinetics, equilibrium, thermodynamics, and mechanism. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 30, n. 44, p. 100095-100113, 2023.

LINDMANN, D. D. S.; FREITAS, R. A. P. D. Processos de interação oceano-atmosfera e as influências das teleconexões atmosféricas no clima do Brasil. In: **Meteorologia em Tópicos**, v. 7, 1. ed. Maceió-AL: DR LTDA, 2020. p. 9-73.

MA, Y.; JIANG, X.; LIU, Z.; GENG, L.; ZHANG, L.; NIU, P.; ZHANG, X.; ZHANG, Y.; ZHANG, D.; HU, H.; LI, X.; WANG, X. Combining hierarchical pores and unsaturated sites into Quasi-MIL-125 (Ti) for ultra-fast and efficient adsorption of cationic dyes. **Polyhedron**, v. 239, p. 116430, 2023.

MACHULEK, A.; DANTAS, R. F.; GIMÉNEZ, J.; OLIVEIRA, M. R. S.; OLIVEIRA, S. L.; DE OLIVEIRA, S. C.; ARAKAKI, A.; OLIVEIRA, L. C. S.; CASAGRANDE, G. A.; MARTINES, M. A. U.; BOTERO, E. R.; CAVALCANTE, R. P.; ROSA, A. P. P.; SANTOS, A. P. F.; RAMOS, D. D.; GOZZI, F.; SILVA, T. F. Environmental applications of semiconductor photocatalysis for reducing pollution. **Environmental Science and Engineering: Industrial Processing and Nanotechnology**, 2017.

MANCUSO, A.; SACCO, O.; SANNINO, D.; PRAGLIOLA, S.; VAIANO, V. Enhanced visible-light-driven photodegradation of Acid Orange 7 azo dye in aqueous solution using Fe-N co-doped TiO₂. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, n. 11, p. 8347-8360, 2020.

MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 32, p. 188-197, 2009.

MIAN, Md. M.; LIU, G. Recent progress in biochar-supported photocatalysts: synthesis, role of biochar, and applications. **RSC Advances**, v. 8, n. 26, p. 14237-14248, 2018.

OLIVEIRA, A. C. DE M.; DE JESUS, R. A.; BILAL, M.; IQBAL, H. M.; BHARAGAVA, R. N.; YERGA, R. M.; FERREIRA, L. F. R.; EGUES, S. M.; FIGUEIREDO, R. T. Influence of sound and calcination temperature on the fabrication of TiO₂-based photocatalysts and their photoactivity for H₂ production. **Molecular Catalysis**, v. 529, p. 112523, 2022.

PETROVIC, M.; HERNANDO, M. D.; DÍAZ-CRUZ, M. S.; BARCELO, D. Liquid chromatography–tandem mass spectrometry for the analysis of pharmaceutical residues in environmental samples: a review. **Journal of Chromatography A**, v. 1067, n. 1-2, p. 1-14, 2005.

POPESCU, T.; OKTAVIANI MATEI, C.; CULITA, D. C.; MARALOIU, V. A.; ROSTAS, A. M.; DIAMANDESCU, L.; IACOB, N.; SAVOPOL, T.; ILAS, M. C.; FEDER, M.; LUPU, A. R.; IACOBAN, A. C.; VLAICU, I. D.; MOISESCU, M. G. Facile synthesis of low toxicity iron oxide/TiO₂ nanocomposites with hyperthermic and photo-oxidation properties. **Scientific Reports**, v. 12, n. 1, p. 6887, 2022.

POYATOS, J. M.; MUÑIO, M. M.; ALMECIJA, M. C.; TORRES, J. C.; HONTORIA, E.; OSORIO, F. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: state of the art. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 205, n. 1-4, p. 187, 2010.

RANGARAJAN, G.; JAYASEELAN, A.; FARNOOD, R. Photocatalytic reactive oxygen species generation and their mechanisms of action in pollutant removal with biochar supported photocatalysts: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 346, p. 131155, 2022.

RAUF, M. A.; ASHRAF, S. S. Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. **Chemical engineering journal**, v. 151, n. 1-3, p. 10-18, 2009.

SHI, J.; HUANG, W.; ZHU, H.; XIONG, J.; BEI, H.; WANG, S. Facile fabrication of durable biochar/H₂-TiO₂ for highly efficient solar-driven degradation of enrofloxacin: properties, degradation pathways, and mechanism. **ACS Omega**, v. 7, n. 14, p. 12158-12170, 2022.

SHU, X.; LIU, X. Efficacy and mechanism of nano-biochar supported TiO₂ in removing dichloroacetic acid from swimming pools. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 29, n. 3, p. e20240316, 2024.

SILVESTRI, S.; GONÇALVES, M. G.; DA SILVA VEIGA, P. A.; DA SILVA MATOS, T. T.; PERALTA-ZAMORA, P.; MANGRICH, A. S. TiO₂ supported on Salvinia molesta biochar for heterogeneous photocatalytic degradation of Acid Orange 7 dye. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 1, p. 102879, 2019.

SING, K. S. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

SONG, X.; HE, J.; WANG, Y.; WANG, J.; ZHANG, S. A novel MIL-125 (Ti)-based nanocomposite for enhanced adsorption and catalytic degradation of tetracycline hydrochloride: Synergetic mechanism of calcination and the nitrogen-containing reticulated surface layer. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 645, p. 918-932, 2023.

SUN, J.; ZHANG, D.; XIA, D.; LI, Q. Orange peels biochar doping with Fe-Cu bimetal for PMS activation on the degradation of bisphenol A: A synergy of SO_4^- , OH, $1O_2$ and electron transfer. **Chemical Engineering Journal**, v. 471, p. 144832, 2023.

TAUXE-WUERSCH, A.; DE ALENCASTRO, L. F.; GRANDJEAN, D.; TARRADELLAS, J. Occurrence of several acidic drugs in sewage treatment plants in Switzerland and risk assessment. **Water Research**, v. 39, n. 9, p. 1761-1772, 2005.

VIENO, N.; TUHKANEN, T.; KRONBERG, L. Elimination of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Finland. **Water Research**, v. 41, n. 5, p. 1001-1012, 2007.

XIE, Y.; LIU, A.; BANDALA, E. R.; GOONETILLEKE, A. TiO2-biochar composites as alternative photocatalyst for stormwater disinfection. Journal of Water Process Engineering, v. 48, p. 102913, 2022.

XU, W.; ZHANG, G.; LI, X.; ZOU, S.; LI, P.; HU, Z.; LI, J. Occurrence and elimination of antibiotics at four sewage treatment plants in the Pearl River Delta (PRD), South China. **Water Research**, v. 41, n. 19, p. 4526-4534, 2007.

WU, G.; LIU, Q.; WANG, J.; ZHANG, Y.; YU, C.; BIAN, H.; HEGAZY, M.; HAN, J.; XING, W. Facile fabrication of Bi₂WO₆/biochar composites with enhanced charge carrier separation for photodecomposition of dyes. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 634, p. 127945, 2022.

ZIYLAN, A.; INCE, N. H. The occurrence and fate of anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals in sewage and fresh water: treatability by conventional and non-conventional processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 187, n. 1-3, p. 24-36, 2011.

APÊNDICE A

3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.1 Análise Termogravimétrica (TG)

A termogravimetria, ou análise termogravimétrica (TG), é uma técnica de análise térmica que examina a variação de massa (Δ m) de uma amostra em função da temperatura (Δ T), conforme uma programação controlada de aquecimento. Durante o processo, uma termobalança registra as mudanças de massa que ocorrem em eventos como desidratação, decomposição e oxirredução, permitindo a construção de um gráfico que relaciona a massa com a temperatura (Δ m/ Δ T). Essa técnica é fundamental para avaliar a pureza dos materiais, a natureza dos resíduos gerados e a estabilidade térmica, especialmente em processos como a calcinação, que pode eliminar compostos orgânicos ou solventes não voláteis (Canevarolo, 2004; Stropa, 2013).

No contexto da análise de semicondutores, as curvas TG foram obtidas utilizando uma termobalança TGA-SDTA 851e/SF/1100 (Mettler Toledo), localizada na Central Analítica da Universidade de Barcelona, na Espanha. Através dessa técnica, foi possível determinar a faixa de temperatura em que os materiais adquiriram uma composição química fixa e constante, além de acompanhar reações como oxidação, combustão e decomposição (Canevarolo, 2004; Stropa, 2013).

3.2 Determinação da Área Superficial (BET)

A determinação da área superficial, volume e diâmetro dos poros em materiais como o TiO₂ no estado sólido pode ser realizada através da adsorção de nitrogênio. A variação da massa do semicondutor em relação ao volume de gás adsorvido permite a construção de uma isoterma, que, por meio do tratamento matemático descrito por Brunauer, Emmett e Teller (método BET), decifra o processo de adsorção e dessorção da molécula de N₂, fornecendo informações detalhadas sobre essas características (Brunauer; Emmett; Teller, 1938). A classificação das isotermas de adsorção física da IUPAC tem a seguinte definição:

- Isoterma do Tipo I: caracterizado pelo fato de a absorção ocorrer a baixas pressões relativas. Característico de sólidos microporosos;
- Isotermas do tipo II e III: são válidas apenas para sólidos macroporosos ou não porosos;

- Isotermas do tipo IV e V: são válidas para materiais porosos. Mostra um aumento da quantidade adsorvida importante para pressões intermédias;
- Isoterma do tipo VI: representa adsorção de multicamadas por etapas em uma superfície uniforme não porosa, permanecendo quase constante para duas ou três camadas adsorvidas.





Fonte: SING et al., IUPAC, 1985.

O processo de adsorção pode ser classificado como físico ou químico, dependendo das forças envolvidas. As equações de BET são aplicadas para medir a área específica das amostras, enquanto a distribuição do tamanho dos poros e o volume dos poros são determinados a partir das isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio pelo método Barrett–Joyner–Halenda (BJH) (Coleto, 2019; Tatykayev *et al.*, 2020). A adsorção e dessorção de nitrogênio foi realizada com uma rampa de aquecimento de 10°C/min, a uma temperatura de banho de -195,85°C, utilizando o equipamento Micromeritics modelo TriStar 3000.

3.2.1 Difração de Raios X (DRX)

Quando uma onda de raios X incide sobre uma barreira contendo uma fenda ou orifício, ela se espalha ao passar pela abertura, o que caracteriza o fenômeno de difração de raios X (DRX). A geração dessas ondas de raios X começa quando um elétron altamente energético colide com um átomo, expelindo um elétron da camada K e criando uma vacância. Para restabelecer o equilíbrio, um elétron de uma camada mais externa migra para a camada K, emitindo um fóton de raio X. A energia desse fóton corresponde à diferença entre os estados de energia das camadas envolvidas. Esse fóton é então colimado e direcionado para a amostra, permitindo que o DRX colete informações sobre a estrutura cristalina (Bleicher; Sasaki, 2000; Magalhães, 2008)

A intensidade da radiação difratada é máxima quando obedece à Lei de Bragg, e a Equação de Bragg é utilizada para determinar a distância entre os planos atômicos de uma rede cristalina, desde que o comprimento de onda da radiação incidente e o ângulo de incidência sejam conhecidos. Esses experimentos de DRX foram realizados utilizando o equipamento PANalytical X'Pert PRO MPD alpha1.

Equação de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl}sen\theta \tag{31}$$

λ é o comprimento de onda da fonte de radiação;
d a distância entre os planos cristalinos analisados;
θ é o ângulo de incidência ou reflexão.

3.2.2 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)

A Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS) é uma técnica empregada para investigar o estado químico, a estrutura eletrônica e a composição química da superfície de uma amostra. Durante a análise, a amostra é colocada em um ambiente de ultraalto vácuo (UHV), onde a radiação incidente remove elétrons das camadas internas dos átomos na superfície. Segundo a teoria de Einstein (1905), a radiação é composta por fótons com energia hv, e os elétrons são ejetados apenas quando essa energia é igual ou superior à energia de ligação do elétron. A energia cinética dos elétrons ejetados é descrita pela equação de Einstein:

$$E_k = hv - E_b - \phi \tag{32}$$

 E_k = energia cinética do elétron ejetado;

hv = energia do fóton incidente;

 E_b = energia de ligação do elétron;

 ϕ = função trabalho da amostra.

De acordo com Rezende *et al.* (2018) e Rodrigues (2014), os elétrons detectados no XPS, possuem um livre caminho médio inelástico (λ) curto, variando entre 5 e 15 Å, o que limita a análise às camadas superficiais da amostra. Elétrons com energia cinética entre 20 e 1000 eV são ideais para o estudo de superfícies devido à sua alta sensibilidade a essas camadas superficiais. As análises de XPS foram realizadas utilizando o equipamento PHI VersaProbe 4.

3.2.3 Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS UV-VIS)

Materiais cristalinos como o TiO₂ possuem grandes áreas superficiais que, quando iluminadas, causam o espalhamento da luz, fenômeno explorado pela Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS UV-VIS) para caracterizar materiais sólidos. Inicialmente, é realizada uma medição de branco que serve como referência, e o espectro de reflectância difusa é obtido pela razão entre a radiação espalhada pela amostra e essa referência (Scheithauer *et al.*, 1998; Zagorski, Rafalski, 1995).

A absorbância é calculada pela equação de Kubelka-Munk:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2 R_{\infty}} = \frac{k}{s}$$
(33)

 $F(R_{\infty}) = \text{reflectância};$

k =constante de absorção;

s =coeficiente de espalhamento.

Para determinar a energia de um fóton, é utilizada a equação baseada na teoria de Planck:

$$E = hv \quad ou \quad E = \frac{hc}{\lambda}$$
 (34)

c =velocidade da luz (2,997x10¹⁷ nms⁻¹);

 $h = \text{constante de Planck } (4,13567 \times 10^{-15} \text{ eV});$

v = frequência;

 λ = comprimento de onda.

Isso também pode ser expressado como:

$$E = \frac{1240}{\lambda} \tag{35}$$

As amostras foram preparadas em pastilhas de pó diluído em KBr, e a varredura foi realizada entre 200 e 800 nm. A partir dos resultados, foi construído um gráfico de $\sqrt[2]{(f(R_{\infty}))xE}$, Refletância *versus* a energia do fóton. O ponto exato onde a tangente da curva toca o eixo "X" do plano cartesiano corresponde à *energia do band gap* (E_{bg}) do fotocatalisador. Os espectros eletrônicos por reflectância difusa no UV-Vis foram obtidos utilizando um espectrômetro UV-Vis PerkinElmer, modelo Lambda 650 UV-Vis, pertencente ao Instituto de Química da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul.

3.2.4 Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier com Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR)

Para adquirir informações estruturais e elementares foram usadas as técnicas de Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier com Reflectância Total Atenuada (FTIR-ATR). É uma técnica que se baseia em múltiplas reflexões da radiação infravermelha dentro de cristais de materiais com alto índice de refração, interagindo com a amostra apenas na superfície do cristal. O princípio do ATR envolve a reflexão interna total, onde parte da radiação infravermelha penetra na superfície do cristal e interage com a amostra, criando uma onda evanescente (Correa, 2014). A profundidade de penetração dessa onda evanescente (dp) é determinada pela Equação 36:

$$dp = \frac{\lambda}{2\pi\eta_1 [\sin^2\theta_1 - (\frac{\eta_3}{\eta_2})^2]^{1/2}}$$
(36)

onde θ_1 é o ângulo de incidência, η^2 é o índice de refração do elemento de ATR e η^3 índice de refração da amostra.

Se a amostra absorve a onda evanescente em um comprimento de onda específico, ocorre a atenuação do feixe, resultando no espectro infravermelho. A Figura 46 representa de forma simplificada o sistema de ATR.

Figura 46 - Representação de um sistema de Reflexão Total Atenuada (ATR).





O feixe de infravermelho é direcionado para um cristal opticamente denso com um alto índice de refração, geralmente entre 2,38 e 4,01 para 2.000 cm⁻¹, em um ângulo específico. Isso cria uma onda evanescente que penetra levemente na amostra. Em regiões do espectro onde a amostra absorve energia, a onda evanescente é atenuada, e essa energia atenuada é então detectada, gerando o espectro de infravermelho (Aliske, 2010).

Para adquirir informações estruturais e elementares, foi utilizada a técnica de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier com Reflectância Total Atenuada (FTIR-ATR). O equipamento utilizado para as análises foi o Perkin Elmer Spectrum 100, com cristal de germânio (Ge), do Instituto de Química da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (INQUI/UFMS).

Cristais comumente usados na ATR incluem seleneto de zinco, germânio e diamante. Em unidades de ATR horizontais, o número de reflexões do feixe infravermelho no cristal varia entre cinco e dez, dependendo do tamanho do cristal e do ângulo de incidência. A técnica de ATR tem revolucionado a análise de amostras líquidas e sólidas, superando desafios como a preparação de amostras e a reprodutibilidade espectral (Aliske, 2010).

3.2.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) é amplamente utilizada na ciência de nanomateriais devido à sua alta resolução, que pode chegar a 0,1 nm, variando conforme o equipamento, permitindo a análise da morfologia superficial de materiais, tanto por contraste de difração quanto por contraste de massa, em conformidade com a lei de Bragg. Essa técnica é especialmente eficaz em materiais metálicos (Kestenbach; Bota, 1994).

O microscópio eletrônico de transmissão opera de forma semelhante a um microscópio óptico convencional, mas utiliza lentes magnéticas e um feixe de elétrons, que é ampliado, colimado e direcionado para incidir sobre o material. O comprimento de onda desse feixe de elétrons é aproximadamente seis vezes menor que o da luz visível, e, combinado com altas voltagens de aceleração, proporciona uma qualidade de imagem superior (Connor; Sexton; Smart, 1992).

A coleta de dados ocorre a partir do feixe que atravessa a amostra, permitindo a análise tanto da superfície quanto do interior do material, inclusive de seus planos cristalinos (h, k, l), além de possibilitar a determinação do tamanho das partículas.

Para a análise por MET, as amostras foram inicialmente suspensas em isopropanol dentro de um eppendorf e submetidas a um banho de ultrassom para dispersão das partículas. Em seguida, uma pequena quantidade da suspensão foi depositada sobre o grid, colocado sobre uma placa de Petri com papel de filtro, e secada em estufa. Após o preparo, as amostras foram posicionadas no porta-amostra do microscópio modelo JEM-2100 JEOL. Com as imagens TEM e o auxílio do software ImageJ, usamos a função diâmetro de Feret para obter o diâmetro das partículas, com esses dados foi elabora um histograma.

3.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica amplamente utilizada na ciência de materiais para investigar a morfologia de agregados policristalinos em nível

microscópico. Esse método envolve o bombardeamento da superfície do material com um feixe de elétrons, que interage com a amostra. As radiações emitidas pela amostra são coletadas por um detector que as converte em sinais elétricos, permitindo a obtenção de informações detalhadas sobre a superfície analisada (Dedavid; Gomes; Machado, 2007).

A MEV é capaz de produzir imagens de alta resolução, proporcionando grande nível de detalhe com mínima perda de nitidez. As imagens geradas são virtuais, pois o que é visualizado no monitor do equipamento é uma transcodificação da energia emitida pelos elétrons (Michael; Joy; Griffin, 2010).

Para a análise das amostras, estas foram inicialmente suspensas em isopropanol e submetidas a banho de ultrassom para dispersão das partículas. Posteriormente, a suspensão foi gotejada sobre fitas de carbono fixadas no porta-amostra. Após secagem, as amostras foram metalizadas com uma fina camada de ouro por evaporação em alto vácuo. Essa camada foi depositada para prevenir o acúmulo de campos elétricos estáticos durante a irradiação eletrônica e também para aumentar o contraste das imagens. Após esse preparo, as amostras foram analisadas utilizando o microscópio eletrônico JSM-6510 JEOL.

4 CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT)

Em uma solução aquosa, o carbono pode estar presente sob duas formas principais: como Carbono Orgânico (CO) ou Carbono Inorgânico (CI). O CO é encontrado na matéria orgânica, enquanto o CI ocorre predominantemente como ácido carbônico (H₂CO₃) e dióxido de carbono (CO₂). A determinação do Carbono Orgânico Total (COT) pode ser realizada de maneira direta ou indireta, sendo que ambas as metodologias convertem todo o carbono presente em CO₂. Na abordagem direta, o CI é eliminado através da adição de um ácido, geralmente HCl, embora outros ácidos como H₃PO₄, H₂SO₃ e H₂SO₄ também possam ser empregados. Nessa etapa, o carbonato reage rapidamente com o meio ácido, liberando CO₂. Em seguida, o CO não volatilizado (não purgado) é oxidado por métodos térmicos ou químicos, transportado e quantificado para determinar o COT. Já na abordagem indireta, o CI também é removido por meio ácido, mas, nesse caso, ele é medido separadamente e subtraído do Carbono Total (CT) da amostra, conforme descrito na equação 28. Nessa metodologia, o CT da amostra é oxidado quimicamente em conjunto com a incidência de radiação UV ou por meio de um processo termocatalítico, no qual a amostra é submetida a temperaturas superiores a 680 °C, utilizando-se, com frequência, platina como catalisador (Clementino; Neto; Alencar, 2008):

$$CO = CT - CI \tag{37}$$

Para a determinação do COT, foi utilizado um analisador de carbono orgânico da Shimadzu (TOC – VCPN com injetor automático ASI). A calibração do equipamento foi realizada com uma curva que apresenta limites de detecção e quantificação de 280 ng L⁻¹ e 945 ng L⁻¹, respectivamente, com um coeficiente de correlação de 0,9999. A equação da curva de calibração é expressa como:

$$[COT] = \frac{(\acute{a}rea + 0.2287)}{2.414} \tag{38}$$

Com os dados do COT obtidos, foram realizados cálculos para determinar a taxa de mineralização, conforme a fórmula abaixo:

$$Mineralização (\%) = \left(1 - \left(\frac{COT}{COT_0}\right)\right) 100$$
(39)

 COT_0 = concentração de carbono orgânico total no tempo inicial (t = 0);

COT = concentração de carbono orgânico total em um dado tempo *t* (aos 240 minutos, fornece a mineralização final desse estudo).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALISKE, M. A. Medidas de espectroscopia no infravermelho médio para a determinação do teor de biodiesel em óleo diesel. 2010. Dissertação de mestrado – Universidade Federal do Paraná.

BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. Introdução à difração de raios-X em cristais. Universidade Federal do Ceará, p. 1-20, 2000.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. Journal of the American Chemical Society, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.

CANEVAROLO JR, S. V. Técnicas de caracterização de polímeros. Artliber, São Paulo, v. 430, n. 2004, 2004.

CLEMENTINO, M. R. D. A.; NETO, P. J. R.; ALENCAR, J. R. B. de. Carbono orgânico total: metodologia analítica e aplicações para indústria farmacêutica. **Rev Bras Farm**, v. 89, n. 1, p. 74-80, 2008.

COLETO, U. J. Fotoatividade de heterojunções de SrTiO₃, TiO₂ e CaO. 2019. Tese de doutorado – Universidade Estadual Paulista.

CONNOR, D. J.; SEXTON, B. A.; SMART, R. S. C. Surface Analysis Methods in Materials Science. 1992.

CORREA, C. Aplicação de cartas de controle multivariadas no controle e garantia da qualidade do biodiesel e suas blendas (B100). 2014. Dissertação de mestrado – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. **EdiPUCRS**, 2007.

KESTENBACH, H. J.; BOTA, W. J. Microscopia Eletrônica de Transmissão e varredura. São Paulo: Associação Brasileira de Metais, 1994.

MAGALHÃES, F. Síntese e caracterização de óxidos de ferro e compósitos para aplicações no tratamento redox de efluentes aquosos. 2008. Tese de doutorado – Universidade Federal de Minas Gerais.

MICHAEL, J. R.; JOY, D. C.; GRIFFIN, B. J. Use of sample bias voltage for low-energy high resolution imaging in the SEM. **Microscopy and Microanalysis**, v. 16, n. S2, p. 614-615, 2010.

REZENDE, A. C. S. A. Síntese, caracterização e estudo da bioatividade de ligas formadas por Ti-Nb-Sn. 2018. Dissertação de mestrado – Universidade Federal de Jataí.

RODRIGUES, A. Deposição, caracterização e aplicação de filmes nanoestruturados de ZnO: biossensores de glicose e ureia. 2014. Tese de doutorado – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

SCHEITHAUER, M.; BOSCH, E.; SCHUBERT, U. A.; KNÖZINGER, H.; CHEUNG, T. K.; JENTOFT, F. C.; GATES, B. C.; TESCHE, B. Spectroscopic and microscopic characterization of iron-and/or manganese-promoted sulfated zirconia. **Journal of Catalysis**, v. 177, n. 1, p. 137-146, 1998.

SING, K. S. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

STROPA, J. M. Síntese e Caracterização de um Nanocompósito Formado pelo Sistema Ag/TiO₂ Suportado em Filmes de Borracha Natural para Aplicação Fotocatalítica e Biocida. 2013. Dissertação de mestrado – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul.

TATYKAYEV, B.; CHOUCHENE, B.; BALAN, L.; GRIES, T.; MEDJAHDI, G.; GIROT, E.; URALBEKOV, B.; SCHNEIDER, R. Heterostructured g-CN/TiO₂ photocatalysts prepared by thermolysis of g-CN/MIL-125 (Ti) composites for efficient pollutant degradation and hydrogen production. **Nanomaterials**, v. 10, n. 7, p. 1387, 2020.

ZAGORSKI, Z. P.; RAFALSKI, A. A thin alanine-polyethylene film dosimetry system with diffuse reflection spectrophotometric evaluation. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, v. 196, n. 1, p. 97-105, 1995.