

Encontro anual de  
**INICIAÇÃO**   
**CIENTÍFICA DA UNESPAR**

**SÍNTESE DE NOVAS NANOPARTÍCULAS DE TiO<sub>2</sub> VIA ROTA SOL-GEL PARA UTILIZAÇÃO COMO FOTOCATALISADOR**

Suelen Angeli (PIC, Fundação Araucária)  
Unespar/Campus de União da Vitória, suelen\_angeli@hotmail.com  
Elias da Costa (Orientador), ecosta@unespar.edu.br  
Unespar/Campus de União da Vitória

**RESUMO:** O método sol-gel possui muitas vantagens sobre outras técnicas de fabricação de nanopartículas, por exemplo, a obtenção de materiais com alta pureza, simplicidade no processo de síntese, flexibilidade na introdução de dopantes e homogeneidade. Três novas formas de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> foram sintetizadas, sendo posteriormente aplicadas em fotocatalise heterogênea. As amostras foram preparadas da mesma forma, pelo método sol-gel, utilizando-se para cada caso um agente peptizante diferente (HCl 37% (Carlo Erba), HNO<sub>3</sub> 65% (Biotec), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 95% (Biotec)), com concentrações pré-definidas. Como alcóxido precursor, utilizou-se quantidades de tetraisopropóxido de titânio (IV) 97% (Sigma-Aldrich). Primeiramente, em um balão de fundo redondo, preparou-se uma solução aquosa do respectivo ácido (0,2 mol.L<sup>-1</sup>), a esta adicionou-se lentamente uma solução de 5 mL de tetraisopropóxido de titânio com 5 mL de álcool isopropílico 99,5% (Neon), resultando em um precipitado branco de aspecto floculado. Após a precipitação, a mistura foi mantida sob agitação magnética a 60°C por 8 horas num sistema de refluxo. Posteriormente, o excesso de água e de solvente foram retirados por secagem sob vácuo em evaporador rotativo e obteve-se em cada síntese uma pequena amostra de pó fino e branco. As amostras obtidas foram denominadas como: TiO<sub>2</sub>/HCl, TiO<sub>2</sub>/HNO<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. As novas nanopartículas sintetizadas foram então utilizadas em tratamentos fotocatalíticos, sob radiação artificial e radiação solar, visando degradação de corante reativo azo devido a sua difícil degradação. Após o tratamento dos dados, observou-se resultados bastante significativos após 5 min de reação com a utilização das novas nanopartículas, demonstrando enorme eficácia em relação ao TiO<sub>2</sub> comercial (P25 - Evonik), no mesmo período de reação.

Palavras-chave: Nanopartículas. TiO<sub>2</sub>. Sol-gel.

## **INTRODUÇÃO**

Os problemas de contaminação das águas naturais vêm ganhando atenção e preocupação ambiental da sociedade (OLIVEIRA, 2013). O crescimento da indústria têxtil, acompanhado por uma maior demanda por seus produtos, tem elevado o consumo de corantes (NERIS, 2014). Estima-se que mais de 10% da produção mundial de corantes, cerca de 1 milhão de toneladas, é dispersa no meio ambiente sem um tratamento adequado e a principal fonte dessa perda corresponde à incompleta fixação dos corantes durante a etapa de tingimento das fibras têxteis (LIMA et al, 2014). O descontrole dos efluentes gerados nesse meio de produção, com despejos inadequados em águas fluviais, tem causado sérios danos ambientais. Com o objetivo de controlar esse problema, órgãos legisladores como o CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), têm exigido dos responsáveis o tratamento dos efluentes gerados (NERIS, 2014).

## **Encontro Anual de Iniciação Científica da Unespar**

Segundo Trevisani (2013), os Processos Oxidativos Avançados (POAs) vêm se destacando como uma alternativa de degradação rápida e eficaz, mesmo para compostos cuja mineralização por métodos convencionais químicos ou biológicos é dificultada. A fotocatalise heterogênea é um dos POAs que possui grande aplicabilidade, e estudos giram em torno dos substratos que podem ser degradados a partir desta técnica, mas também, e principalmente, dos fotocatalisadores que podem ser utilizados com maior eficiência. Destes, o que mais se destaca é o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), devido à sua elevada atividade fotocatalítica, baixa toxicidade e grande estabilidade.

### **Nanomateriais**

Materiais que possuem ao menos uma dimensão na faixa de tamanho nanométrica, abaixo do tamanho crítico capaz de alterar alguma de suas propriedades, são caracterizados como nanomateriais (ZARBIN, 2007). Suas propriedades diferenciadas possibilitam aplicações distintas em várias áreas como: química, física, biologia, engenharia e informática. Afirmam Durán et al. (2006) que sendo possível o controle das características de tamanho, será também possível melhorar as propriedades dos materiais e as funções dos dispositivos, além do que atualmente sabemos fazer ou até mesmo consideramos como factível.

### **Síntese de $\text{TiO}_2$**

Os métodos de síntese mais comuns para preparação de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  são: precipitação homogênea, método hidrotérmico, método solvotérmico, métodos de microemulsão, sol-gel, síntese por combustão, sínteses eletroquímicas e deposição química a vapor. Dentre os vários métodos de síntese destaca-se o método sol-gel, que tem muitas vantagens sobre outras técnicas de fabricação, como por exemplo, a obtenção de materiais com alta pureza, simplicidade no processo de síntese, facilidade e flexibilidade na introdução de dopantes em grandes concentrações e homogeneidade (RAMOS, 2012).

O processo sol-gel é uma técnica de síntese química que permite obter os mais diversos tipos de materiais com grande homogeneidade química e estrutural (SANTOS, 2011). Uma vantagem significativa dessa técnica em comparação com outras, que utilizam calcinação e evaporação, é a baixa temperatura usada, o que permite superar problemas na preparação de compostos contendo um ou mais componentes com alta pressão de vapor (CAMPOS, 2005). Descreve Costa (2011) que outras vantagens do processo sol-gel são: materiais obtidos com alta pureza e homogeneidade, possibilidade

## Encontro Anual de Iniciação Científica da Unespar

de controle de todas as etapas que ocorrem durante a passagem do precursor molecular até o produto final, possibilidade de obtenção de materiais com características pré-planejadas, além de possibilitar a obtenção de materiais na forma de pós, monólitos, filmes, entre outros.

### Corantes

Todas as moléculas são capazes de absorver radiação eletromagnética, mas algumas delas têm a capacidade de absorver luz no espectro visível (400-800 nm) e como resultado surgem os corantes (PAZ, 2012). Geralmente são constituídos de moléculas pequenas, que possuem dois grupos principais: o cromóforo, responsável pela cor, e o grupo funcional, que permite a fixação do corante à fibra. Os cromóforos são normalmente anéis aromáticos e grupos azo, possuindo sistemas conjugados de ligações simples e duplas alternadas. Quanto à forma de fixação, os corantes podem ser classificados nos principais grupos: reativos, diretos, azóicos, ácidos, à cuba (ou corantes vat), de enxofre, dispersivos, pré-metálicos e branqueadores (BERGAMINI, 2007) (OLIVEIRA, 2013.).

Segundo Ribeiro (RIBEIRO, 2011), o Corante Preto Reativo 5 pertence ao grupo dos corantes reativos, sua estrutura química apresenta o grupo cromóforo azo e como grupo reativo o vinilsulfona. O grupo azo é caracterizado pela dupla ligação entre as moléculas de nitrogênio (-N=N-) que se unem aos grupos benzeno e naftaleno presentes na estrutura molecular do corante. Na Imagem 01 está representada a estrutura deste corante.

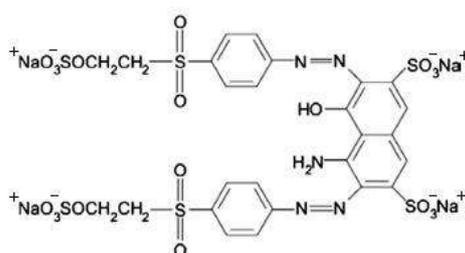


Imagem 01 - Estrutura química do corante Preto Reativo 5 (RIBEIRO, 2011).

### Processos Oxidativos Avançados

Devido à complexidade, variedade e natureza química dos corantes presentes nos efluentes têxteis não há um método universal para o seu tratamento. É conveniente a seleção de um processo de tratamento que permita a remoção total da cor do efluente final, de preferência sem a produção de

## Encontro Anual de Iniciação Científica da Unesp

lamas, portanto, os processos de oxidação avançados aparecem como métodos de remoção de corantes dos efluentes têxteis com elevado potencial (PEREIRA, 2012,).

Os processos oxidativos avançados (POAs) vêm crescendo e difundindo-se bastante nos últimos anos, principalmente por serem processos de tratamento destrutivos da espécie contaminante, ou seja, o mesmo não é simplesmente transferido de fase, mas sim, degradado totalmente através de uma série de reações químicas, sem geração de espécies tóxicas na maioria dos casos (OLIVEIRA, 2013). Os sistemas fotocatalíticos fazem parte dos chamados POAs, que se baseiam na geração de radicais livres (principalmente o radical hidroxila - OH) que, por terem elevado potencial de oxidação, degradam os corantes por oxidação radicalar não seletiva.

Vários semicondutores apresentam atividade fotocatalítica na degradação de corantes, porém, é consenso que o dióxido de titânio, especialmente na forma anatase, mostra-se superior aos demais (LACERDA, 2010), suas propriedades favorecem sua utilização devido a estabilidade química em uma ampla faixa de pH, baixo custo, pouca toxicidade, insolubilidade em água, resistência à corrosão, abundância, fotoestabilidade e energia de band gap compatível com a radiação solar (possibilidade de ativação por luz solar) (RAMOS, 2012), transforma as moléculas de água e de oxigênio dissolvido em radicais com alto poder oxidante, capazes de degradar compostos orgânicos a gás carbônico e água, substâncias inerentes à água potável (NAKAMURA et al, 2011). Afirma Pereira (2012) que a forma comercial do  $\text{TiO}_2$  (P25), produzido pela Evonik Degussa (Alemanha), tornou-se o fotocatalisador padrão nos estudos da fotocatalise heterogênea para aplicação ambiental, devido à sua elevada taxa observada na degradação de vários poluentes orgânicos.

### **METODOLOGIA**

Três amostras de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  foram sintetizadas através do método sol-gel, sendo posteriormente aplicadas em fotocatalise heterogênea, preparadas exatamente pelo mesmo procedimento, descrito por Oliveira (SCHNITZLER et al, 2003), no entanto, para cada amostra utilizou-se um agente peptizante diferente: HCl 37% (Carlo Erba),  $\text{HNO}_3$  65% (Biotec),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  95% (Biotec) e como precursor, utilizou-se tetraisopropóxido de titânio (IV) 97% (Sigma-Aldrich). Primeiramente, em um balão de fundo redondo, preparou-se uma solução aquosa do respectivo ácido ( $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ ), a esta adicionou-se lentamente uma solução de 5 mL de tetraisopropóxido de titânio com 5 mL de álcool isopropílico 99,5% (Neon). Após a precipitação, a mistura foi mantida sob agitação magnética a  $60^\circ\text{C}$  por 8 horas num sistema de refluxo (Imagem 02). Posteriormente, o excesso de água e de solvente foram retirados por secagem a vácuo em evaporador rotativo. Em seguida as amostras

## Encontro Anual de Iniciação Científica da Unespar

obtidas foram submetidas à moagem, com auxílio de um pistilo e almofariz de ágata, sendo então denominadas:  $\text{TiO}_2/\text{HCl}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{HNO}_3$  e  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ , reservadas em pequenos porta amostras, inclusos em pote de vidro hermético sobre sílica gel.

Para efeito comparativo, utilizou-se também, amostra de  $\text{TiO}_2$  comercial P25 (Evonik), amplamente utilizado em trabalhos fotocatalíticos (PEREIRA, 2012), apresentando resultados bastante significativos quanto à degradação de substratos.



Imagem 02 - Imagem do aparato experimental utilizado para a síntese de nanopartículas.

### **Tratamento fotocatalítico com radiação artificial**

Realizou-se a escolha do corante Preto Reativo 5 (RB5) para emprego nos estudos de adsorção e degradação fotocatalítica pois, seu elevado volume molecular leva a um impedimento histórico e dificulta sua degradação e tratamentos convencionais de remoção não conseguem tratá-lo efetivamente, justificando a busca por novos métodos.

Os experimentos fotocatalíticos foram conduzidos em um reator fotoquímico de bancada (Imagem 03), com 250 mL de capacidade, capa externa para refrigeração por água, agitação feita por um agitador magnético acoplado abaixo do reator e radiação UV-C proporcionada por uma lâmpada a vapor de mercúrio de 125 W (sem o bulbo protetor original), inserida na solução por meio de um bulbo de vidro adaptado.

Primeiramente, realizou-se a fotólise sob luz artificial, sem a presença do catalisador apenas com o corante em água sob agitação. Para o tratamento fotocatalítico de cada amostra,  $\text{TiO}_2/\text{HCl}$ ,

## Encontro Anual de Iniciação Científica da Unespar

TiO<sub>2</sub>/HNO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e P25, seguiu-se a seguinte rota: utilizou-se 125 mL de substrato (solução aquosa de RB5 com concentração de 25 mg.L<sup>-1</sup>) e 25 mg de catalisador, a princípio submetidas a 30 min de adsorção (na ausência de luz), com amostras retiradas em intervalos de 10 min. Posteriormente, sob radiação artificial, foram submetidas a tratamento fotocatalítico por mais 60 min, com amostras retiradas nos tempos de 5, 10, 15, 30 e 60 min. Todas as amostras retiradas durante o tratamento foram reservadas em local protegido da luz até o momento da análise e posteriormente filtradas com membrana de acetato de celulose (45 µm) para retirada do fotocatalisador. A eficiência do estudo fotocatalítico foi determinada através da redução da área espectral, portanto, as diferentes amostras foram submetidas à análise por espectroscopia UV-Vis, em um espectrofotômetro GEHAKA UV-340G em modo absorvância, na região de 190 a 720 nm. Utilizou-se para as análises cubetas de quartzo.



Imagem 03 - Imagens do reator utilizado nos testes fotocatalíticos sob radiação artificial.

### **Tratamento fotocatalítico com radiação solar**

Os tratamentos foram realizados em um reator fotoquímico de bancada com 250 mL de capacidade, equipado com agitação magnética e abertura superior. A radiação solar foi concentrada por um coletor solar parabólico revestido por alumínio (Imagem 04), desenvolvido pelo próprio grupo de pesquisa.

Para os ensaios realizados neste reator, utilizou-se a mesma rota de tratamento feita com radiação artificial, diferindo apenas os 60 min de reação sob radiação solar. Os estudos foram feitos entre os meses de abril a junho, preferencialmente em dias claros, entre 14 e 16 horas. A intensidade da radiação UV-A (300-400 nm) foi medida com auxílio de um radiômetro (medidor de luz

## Encontro Anual de Iniciação Científica da Unespar

ultravioleta digital com sonda foto sensora MRU-201).



Imagem 04: Imagens do reator solar utilizado nos testes fotocatalíticos.

## RESULTADOS / DISCUSSÃO

### Tratamento fotocatalítico com radiação artificial

Primeiramente, para o estudo de degradação fotocatalítica, realizou-se a fotólise do corante Preto Reativo 5 sob luz artificial, a fim de avaliar a fotossensibilidade do mesmo, observando-se 1,37% de redução total da área e 2,46% de degradação do cromóforo, características claras de um corante não fotossensível.

Realizado o tratamento fotocatalítico, analisou-se as amostras e observou-se que os fotocatalisadores sintetizados apresentaram uma elevada capacidade de adsorção do corante modelo quando comparados ao P25. Sendo a adsorção um processo fundamental, que aproxima o substrato a ser degradado da superfície do catalisador otimizando o processo.

Os resultados da adsorção e degradação (190-720 nm), sob radiação artificial, do corante RB5 para todos os fotocatalisadores utilizados estão ilustrados na Imagem 05. Para uma melhor visualização das reduções de área, demonstra-se no gráfico a relação  $A/A_0$ , ou seja, a área no tempo determinado em relação à área inicial obtida no tempo zero.

Para os fotocatalisadores sintetizados, obteve-se a melhor degradação (98,19%) em 60 min de fotocatalise com  $TiO_2/HCl$  e outros valores estão apresentados na Tabela 1 juntamente com os valores da constante de velocidade de cada reação.

## Encontro Anual de Iniciação Científica da Unespar

Após o término das reações, notou-se nas amostras coletadas a facilidade de decantação dos seguintes fotocatalisadores:  $\text{TiO}_2/\text{HCl}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{HNO}_3$  e P25, fato que facilita a recuperação do mesmo para uso posterior, no entanto, o  $\text{TiO}_2$  comercial decantou mas não adsorveu o corante modelo.

### DEGRADAÇÃO TOTAL SOB RADIAÇÃO ARTIFICIAL

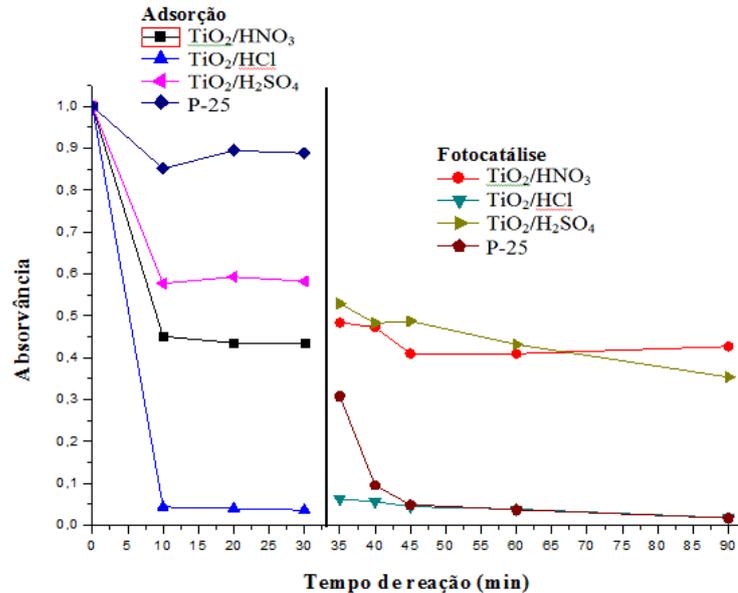


Imagem 05 - Adsorção e degradação total sob radiação artificial do corante Preto Reativo 5 em diferentes amostras de  $\text{TiO}_2$  comparadas ao P25.

Tabela 1: Resultados de adsorção e degradação fotocatalítica do corante RB5 sob luz artificial e valores da constante de velocidade ( $k_a$ ).

Amostra	Adsorção		Degradação fotocatalítica		$k_a$ ( $\text{min}^{-1}$ )
	30 min	30 min	30 min	60 min	
$\text{TiO}_2/\text{HCl}$	96,33 %	96,12 %	98,19 %	98,19 %	0,02045
$\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$	41,76 %	56,86 %	64,62 %	64,62 %	0,01633
$\text{TiO}_2/\text{HNO}_3$	57,69 %	59,03 %	57,30 %	57,30 %	0,04434
P-25	11,19 %	96,23 %	98,27 %	98,27 %	0,05248

**Encontro Anual de Iniciação Científica  
da Unespar**

Devido ao fato de se formarem subprodutos no decorrer da reação, a análise da área espectral total por UV/Vis pode não ser representativa da degradação (TREVISANI, 2013). Portanto, além da redução da área total, foi também avaliada a redução da banda característica (597 nm) do grupo cromóforo do corante Preto Reativo 5 (Imagem 06), devido à homogeneidade dos espectros.

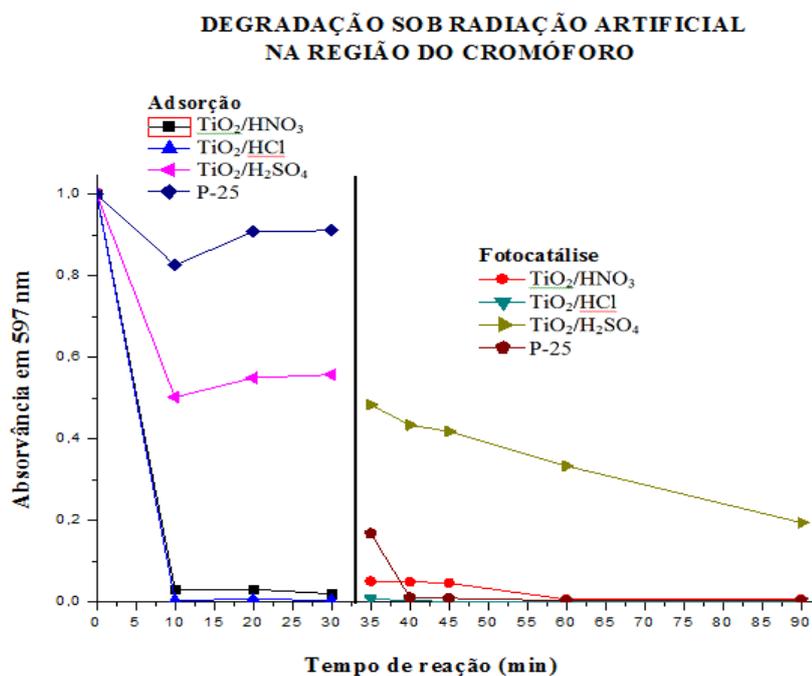


Imagem 06 - Adsorção e degradação na região do cromóforo sob radiação artificial do corante Preto Reativo 5 em diferentes amostras de  $\text{TiO}_2$  comparadas ao P-25.

Tabela 2: Resultados de adsorção e degradação fotocatalítica sob luz artificial na região do cromóforo do corante RB5.

Amostra	Adsorção		Degradação fotocatalítica	
	30 min	60 min	30 min	60 min
$\text{TiO}_2/\text{HCl}$	96,60 %	99,38 %	99,84 %	99,84 %
$\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$	44,29 %	58,17 %	66,66 %	66,66 %
$\text{TiO}_2/\text{HNO}_3$	99,38 %	99,38 %	99,38 %	99,38 %
P-25	8,95 %	99,69 %	99,69 %	99,69 %

## Encontro Anual de Iniciação Científica da Unespar

A melhor degradação fotocatalítica do cromóforo ocorreu em 30 min de reação com o uso do fotocatalisador  $\text{TiO}_2/\text{HCl}$ , permitindo praticamente a completa remoção da cor (99,84%), ultrapassando levemente o valor de degradação do P25, valores apresentados na Tabela 2. No entanto, obteve-se resultados mais significativos em 5 min de degradação, observou-se uma redução de 99,22 % com  $\text{TiO}_2/\text{HCl}$  e 83,17 % com o P25.

Notavelmente, o  $\text{TiO}_2/\text{HNO}_3$  adsorveu 99,38 % do corante em 30 min de reação no escuro, comparando com 8,95 % do P25 no mesmo período de reação.

### Tratamento fotocatalítico com radiação solar

Os tratamentos foram realizados nas mesmas condições operacionais já utilizadas no estudo fotocatalítico com radiação artificial, apenas mudou-se a fonte da radiação. A radiação UV-A solar obtida através de um radiômetro teve uma média de  $914,5\mu\text{W}$  para todas as amostras analisadas nos dias de tratamento.

Os resultados da adsorção e degradação da área espectral total (190-720 nm) do corante RB5 para todos os fotocatalisadores utilizados estão ilustrados na Imagem 07.

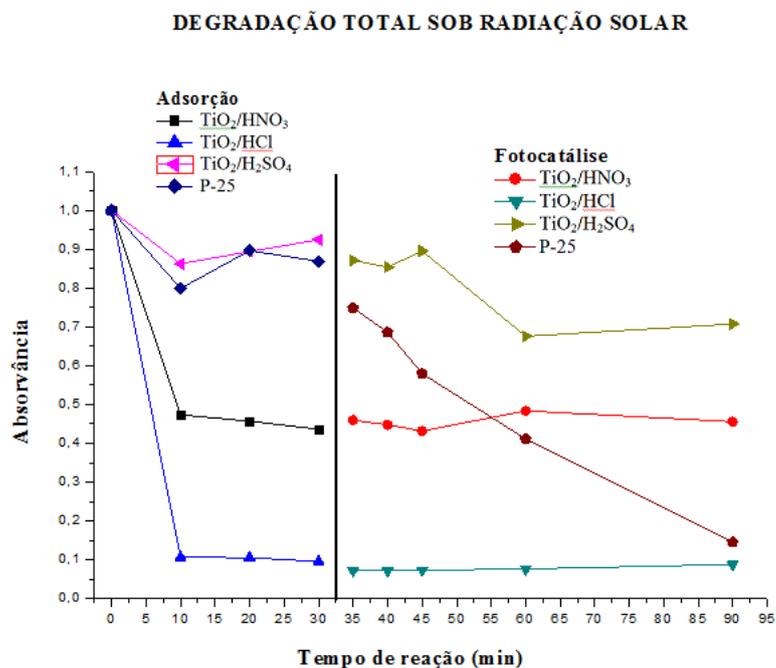


Imagem 07 - Adsorção e degradação total sob radiação solar do corante Preto Reativo 5 em diferentes amostras de  $\text{TiO}_2$  comparadas ao P25.

**Encontro Anual de Iniciação Científica  
da Unespar**

Analogamente ao tratamento operado com radiação artificial, os resultados demonstram-se eficiente na degradação do corante modelo pela utilização nas nanopartículas de TiO<sub>2</sub>/HCl (92,36 %) em 30 min de reação, demonstrando ser melhor fotocatalisador que o P25 sob radiação solar, que degradou apenas 58,87 % no mesmo período de reação, ou seja, superou o fotocatalisador comercial em 33,49 %, valores apresentados na Tabela 3 juntamente com os valores da constante de velocidade de cada reação. Novamente observou-se uma enorme diferença entre a adsorção de algumas das nanopartículas de TiO<sub>2</sub> sintetizadas em relação à amostra comercial (P25).

Notoriamente, em 30 min de reação o TiO<sub>2</sub>/HCl mostrou-se mais eficiente que o P25, no entanto, obteve-se resultados ainda mais satisfatórios em 5 min de degradação, comparando os mesmos fotocatalisadores. Observou-se uma redução de 92,78 % com o TiO<sub>2</sub>/HCl e 25,17 % com o P25.

Tabela 3: Resultados de adsorção e degradação fotocatalítica do corante RB5 sob radiação solar e valores da constante de velocidade ( $k_a$ ).

Amostra	Adsorção		Degradação fotocatalítica	
	30 min	30 min	60 min	$k_a$ (min <sup>-1</sup> )
TiO <sub>2</sub> /HCl	90,44 %	92,36 %	91,22 %	0,05532
TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	34,40 %	32,43 %	29,30 %	0,00467
TiO <sub>2</sub> /HNO <sub>3</sub>	56,40 %	51,67 %	54,45 %	0,02841
P-25	13,15 %	58,87 %	85,46 %	0,05946

Na Imagem 08, demonstra-se a redução da banda característica do grupo cromóforo do corante Preto Reativo 5 (597 nm), para os diferentes fotocatalisadores sob radiação solar.

Na região do cromóforo, a diferença entre a adsorção de algumas das nanopartículas de TiO<sub>2</sub> sintetizadas (TiO<sub>2</sub>/HCl e TiO<sub>2</sub>/HNO<sub>3</sub>) em relação à amostra comercial (P25) é praticamente absoluta, e novamente o fotocatalisador TiO<sub>2</sub>/HCl apresentou melhores resultados de degradação que o P25 (Tabela 4), 99,38 % contra 77,77 % em 30 min de reação.

**Encontro Anual de Iniciação Científica  
da Unespar**

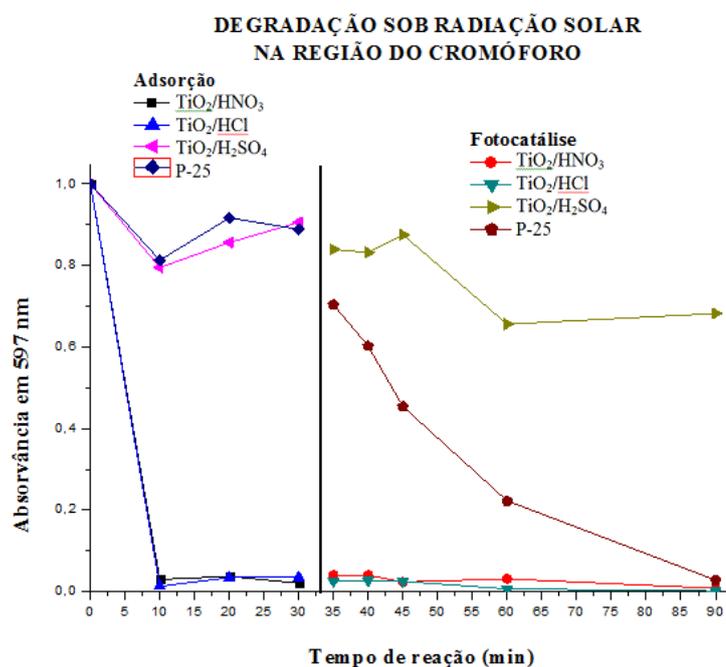


Imagem 08 - Adsorção e degradação na região do cromóforo sob radiação solar do corante Preto Reativo 5 em diferentes amostras de  $\text{TiO}_2$  comparadas ao P25.

Tabela 4: Resultados de adsorção e degradação fotocatalítica na região do cromóforo do corante RB5 sob radiação solar.

Amostra	Adsorção		Degradação fotocatalítica	
	30 min	60 min	30 min	60 min
$\text{TiO}_2/\text{HCl}$	96,60 %	99,84 %	99,38 %	99,84 %
$\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$	34,72 %	31,79 %	34,41 %	31,79 %
$\text{TiO}_2/\text{HNO}_3$	97,99 %	99,22 %	96,91 %	99,22 %
<b>P-25</b>	11,11 %	97,22 %	77,77 %	97,22 %

Pequenas alterações nos valores de degradação não são significativos perante a margem de erro, e podem ser causadas por diversos fatores, dentre os quais, fenômenos típicos de adsorção e dessorção.

## Encontro Anual de Iniciação Científica da Unespar

### CONSIDERAÇÕES FINAIS

No início desta pesquisa não havia condições estruturais na Universidade para a realização da síntese de nanopartículas aqui descritas, muito menos para execução dos ensaios de degradação fotocatalítica assistida sob radiação artificial ou solar. Portanto, primeiramente buscou-se atingir a estrutura mínima para que isso fosse possível, com aquisição de novos materiais e equipamentos necessários. Gradativamente as dificuldades foram superadas e foi possível a síntese de novas nanopartículas por meio do processo sol-gel com variação do agente peptizante.

Através dos ensaios realizados com as novas nanopartículas observou-se que em apenas 5 minutos de tratamento fotocatalítico os resultados demonstraram-se extremamente satisfatórios. Podemos observar sob radiação artificial que a amostra destaque foi a de nanopartículas de  $\text{TiO}_2/\text{HCl}$ , com 93,67% de degradação total do corante, seguida do  $\text{TiO}_2/\text{HNO}_3$  com 51,59% (este demonstrou ser um excelente fotocatalisador, no entanto, devido ao tamanho reduzido das nanopartículas, houve a passagem das mesmas pela membrana filtrante, interferindo na absorvância medida, modificando os resultados, sendo necessário outras técnicas de análise para melhor avaliação deste fotocatalisador). A amostra  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$  apresentou 47,06% de degradação e a amostra comercial P25 degradou apenas 30,86% nas mesmas condições de reação estudadas.

Quanto aos resultados obtidos na degradação do cromóforo, a amostra  $\text{TiO}_2/\text{HCl}$  degradou 99,22% do corante, resultado extremamente satisfatório, já a amostra  $\text{TiO}_2/\text{HNO}_3$  degradou 94,90%, demonstrando alta eficiência como fotocatalisador. Ambas as amostras demonstraram ser mais eficazes que o  $\text{TiO}_2$  P25 comercial, amplamente utilizado para esta finalidade, que degradou apenas 83,17% da amostra controle, seguido da amostra  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$  que demonstrou 51,69% de degradação.

Observou-se também que em 5 minutos de tratamento com radiação solar, os resultados foram excelentes, com uma redução na área espectral total do corante de 92,78% com a amostra  $\text{TiO}_2/\text{HCl}$ , 54,05% com a amostra  $\text{TiO}_2/\text{HNO}_3$ , 25,17% com o P25 e 12,94% com a amostra  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Na degradação do cromóforo a amostra  $\text{TiO}_2/\text{HCl}$  degradou 97,53% do corante modelo e o  $\text{TiO}_2/\text{HNO}_3$  95,98%, contra apenas 29,63% da amostra comercial P25, seguido do  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$  com 16,04% de degradação nas mesmas condições de reação.

Portanto, as novas nanopartículas de  $\text{TiO}_2/\text{HCl}$  e  $\text{TiO}_2/\text{HNO}_3$  demonstraram ser extremamente promissoras no processo de degradação, principalmente sob radiação solar, fato importantíssimo dadas as condições de sustentabilidade e bom manejo ambiental, reforçando a importância desta tecnologia para emprego futuro.

Destaca-se também o alto poder de adsorção das novas nanopartículas, fator muito relevante em processos de degradação fotocatalítica, além de ser muito útil em processos de secagem e adsorção

## Encontro Anual de Iniciação Científica da Unespar

de outros contaminantes como metais pesados, também na separação e purificação de gases e líquidos, bem como no controle da poluição, quer em fase líquida quer em fase gasosa.

Concluí-se, portanto, que a síntese via sol-gel com tetraisopropóxido de titânio, em ambiente ácido, mostrou-se eficaz para a produção de nanofotocatalisadores. Infelizmente não foi possível a obtenção de informações estruturais sobre as nanopartículas, por medidas adicionais feitas por DRX, Infravermelho ou Espectroscopia Raman, em virtude da falta de infra-estrutura local, visando a descoberta de quais são as fases majoritárias presentes nas amostras de  $\text{TiO}_2$ . Parcerias estão sendo desenvolvidas com outros centros de pesquisa buscando a realização destas medidas e obtenção destas informações.

### REFERÊNCIAS

BERGAMINI, R. B. M. **Degradação de corantes têxteis ácidos e reativos por fotocatalise heterogênea usando  $\text{TiO}_2$  como fotocatalisador**. 81 f. Tese (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2007.

CAMPOS, C. E. M. **Estudo de propriedades físicas de nanomateriais produzidos por síntese mecânica**. 192 f. Tese (Doutorado em Física) - Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2005.

COSTA, E. D. **Síntese, caracterização e propriedades fotocatalíticas de diferentes nanocompósitos  $\text{TiO}_2/\text{C}$** . 111 f. Tese (Doutorado em Química) - Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2011.

DURÁN, N. et al. **Nanotecnologia: Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação**. São Paulo: Artliber, 2006.

LACERDA, C. A. M. **Avaliação da efetividade de remoção de cor de soluções corantes e efluentes têxteis pelo tratamento fotocatalítico com óxidos de ferro recobertos com dióxido de titânio**. 99 f. Tese (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Saneamento Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG, 2010.

LIMA, G. G. C. et al. Estudo comparativo da aplicação de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$  na descoloração fotocatalítica de uma solução de corante empregando radiação UV artificial. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, p. 22-27, 2014.

NAKAMURA, L. K. O. et al. Influência do tipo de ácido e tempo de envelhecimento na atividade fotocatalítica de filmes finos de  $\text{TiO}_2$ . **Química Nova**, v. 34, n. 7, p. 1173-1176, 2011.

NERIS, A. D. M. **Atividade fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$  e do sistema core-shell  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \text{TiO}_2$  obtidos pelo método Pechini modificado**. 85 f. Tese (Mestrado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, 2014.

OLIVEIRA, C. A. D. S. **Tratamento de corante têxtil por eletrólise, fotólise e fotocatalise utilizando LED UV**. 96 f. Tese (Mestrado em Tecnologia) - Faculdade de Tecnologia, Universidade Estadual de Campinas, Limeira, SP, 2013.

**Encontro Anual de Iniciação Científica  
da Unespar**

PAZ, D. S. **Síntese e caracterização do composto TiO<sub>2</sub> dopado com nitrogênio e estudo de sua atividade fotocatalítica sob luz visível e irradiação solar.** 90 f. Tese (Mestrado em Engenharia de Processos) - Área de Concentração em Desenvolvimento de Processos Agroindustriais e Ambientais, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2012.

PEREIRA, M. A. C. D. **Degradação fotocatalítica do corante têxtil laranja II, usando TiO<sub>2</sub> e ZnO imobilizados em peças cerâmicas.** 109 f. Tese (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Vila Real, Portugal, 2012.

RAMOS, D. D. Synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/Ag for use in photodegradation of methylviologen, with kinetic study by laser flash photolysis. **Environmental Science and Pollution Research International**, 2012.

RIBEIRO, K. **Imobilização de íons férricos em acetato de celulose e sua aplicação na degradação de corantes reativos.** 86 f. Tese (Mestrado em Química) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava, PR, 2011.

SANTOS, S. A. L. Síntese e caracterização de pós de TiO<sub>2</sub> modificados com silício e zircônio preparados pelo método sol-gel. **Anais do Encontro de Iniciação Científica - ENIC**, 2011.

SCHNITZLER, D. C. et al. Preparation and characterization of novel hybrid materials formed from (Ti,Sn)O<sub>2</sub> nanoparticles and polyaniline. **Chemistry of Materials**, v. 15, p. 4658-4665, 2003.

TREVISANI, L. F. **Estudo da síntese, caracterização e desempenho de fotocatalisadores de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.** 65 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) - Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2013.

ZARBIN, A. J. G. Química de (nano)materiais. **Química Nova**, v. 30, p. 1469-1479, 2007.