

**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE GOIÁS -
CÂMPUS GOIÂNIA
BACHARELADO EM QUÍMICA**

WELTON MARTINS DA SILVA FILHO

**AVALIAÇÃO DE EFICIÊNCIA DE FOTOCATALISADORES À BASE DE
DIÓXIDO DE TITÂNIO NA DEGRADAÇÃO DE FORMALDEÍDO**

Goiânia - Goiás

2025



INSTITUTO FEDERAL
Goiás

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SECRETARIA DE EDUCAÇÃO PROFISSIONAL E TECNOLÓGICA
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
SISTEMA INTEGRADO DE BIBLIOTECAS

TERMO DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAÇÃO NO REPOSITÓRIO DIGITAL DO IFG - ReDi IFG

Com base no disposto na Lei Federal nº 9.610/98, AUTORIZO o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, a disponibilizar gratuitamente o documento no Repositório Digital (ReDi IFG), sem ressarcimento de direitos autorais, conforme permissão assinada abaixo, em formato digital para fins de leitura, download e impressão, a título de divulgação da produção técnico-científica no IFG.

Identificação da Produção Técnico-Científica

- | | |
|--|---|
| ☐ Tese | ☐ Artigo Científico |
| ☐ Dissertação | ☐ Capítulo de Livro |
| ☐ Monografia – Especialização | ☐ Livro |
| ☒ TCC - Graduação | ☐ Trabalho Apresentado em Evento |
| ☐ Produto Técnico e Educacional - Tipo: _____ | |

Nome Completo do Autor: Welton Martins da Silva Filho

Matrícula: 20171011080110

Título do Trabalho: AVALIAÇÃO DE EFICIÊNCIA DE FOTOCATALISADORES À BASE DE DIÓXIDO DE TITÂNIO NA DEGRADAÇÃO DE FORMALDEÍDO

Autorização - Marque uma das opções

- ☒ (X) Autorizo disponibilizar meu trabalho no Repositório Digital do IFG (acesso aberto);
- ☐ () Autorizo disponibilizar meu trabalho no Repositório Digital do IFG somente após a data ____/____/____ (Embargo);
- ☐ () Não autorizo disponibilizar meu trabalho no Repositório Digital do IFG (acesso restrito).

Ao indicar a opção **2** ou **3**, marque a justificativa:

- ☐ () O documento está sujeito a registro de patente.
☐ () O documento pode vir a ser publicado como livro, capítulo de livro ou artigo.
☐ () Outra justificativa: _____

DECLARAÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO NÃO-EXCLUSIVA

O/A referido/a autor/a declara que:

- o documento é seu trabalho original, detém os direitos autorais da produção técnico-científica e não infringe os direitos de qualquer outra pessoa ou entidade;
- obteve autorização de quaisquer materiais inclusos no documento do qual não detém os direitos de autor/a, para conceder ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás os direitos requeridos e que este material cujos direitos autorais são de terceiros, estão claramente identificados e reconhecidos no texto ou conteúdo do documento entregue;
- cumpriu quaisquer obrigações exigidas por contrato ou acordo, caso o documento entregue seja baseado em trabalho financiado ou apoiado por outra instituição que não o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás.

Goiânia, 12 / 05 / 2025.
Local Data

Welton Martins da S. Filho

Assinatura do Autor e/ou Detentor dos Direitos Autorais

AVALIAÇÃO DE EFICIÊNCIA DE FOTOCATALISADORES À BASE DE DIÓXIDO DE TITÂNIO NA DEGRADAÇÃO DE FORMALDEÍDO

Trabalho de Conclusão de Curso,
apresentado como requisito parcial para
obtenção do título de Bacharel em Química
pelo Instituto Federal de Educação, Ciência
e Tecnologia de Goiás – Campus Goiânia, na
área de concentração Físico-química.
Orientadora: Profa. Dr.^a Lidiaine Maria dos
Santos.

Goiânia, 24 de março de 2025.

S586a Silva Filho, Welton Martins da.
Avaliação de eficiência de fotocatalisadores à base de dióxido de titânico na degradação de formaldeído / Welton Martins da Silva Filho. – Goiânia: Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, Câmpus Goiânia, 2025.
42 f.: il.

Orientadora: Profa. Dra. Lidiaine Maria dos Santos.

TCC (Trabalho de Conclusão de Curso) – Bacharelado em Química, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, Câmpus Goiânia.

1. Formaldeído - degradação. 2. Fotocatálise heterogênea. 3. Fotocatalisadores - dióxido de titânio. I. Santos, Lidiaine Maria dos (orientadora). II. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, Câmpus Goiânia. III. Título.

CDD 541.395

Ficha catalográfica elaborada pelo Bibliotecário Alisson de Sousa Belthodo Santos CRB1/ 2.266
Biblioteca Professor Jorge Félix de Souza,
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, Câmpus Goiânia.



INSTITUTO FEDERAL
Goiás

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SECRETARIA DE EDUCAÇÃO PROFISSIONAL E TECNOLÓGICA
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE GOIÁS
CÂMPUS GOIÂNIA

ATA Nº 03/2025

ATA DA SESSÃO PÚBLICA DE APRESENTAÇÃO E DEFESA DO TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Aos vinte e quatro dias do mês de março do ano de dois mil e vinte e cinco, às 19:30 horas, no Instituto Federal de Goiás, Campus Goiânia, situado à Rua 75, Setor Central da cidade de Goiânia, Estado de Goiás, foi realizada a sessão pública de apresentação e defesa do Trabalho de Conclusão de Curso do Graduando Welton Martins da Silva Filho (matrícula 20171011080110) do curso Bacharelado em Química, no segundo semestre do ano de dois mil e vinte e quatro. A banca foi composta pelos seguintes membros: Profa. Dra. Lidiaine Maria dos Santos, Profa. Dra. Fabiana Gomes e Prof. Dra. Aline Mendonca Pascoal Santos, sob a presidência da primeira. O trabalho de conclusão de curso tem como título "Avaliação de eficiência de fotocatalisadores à base de dióxido de titânio na degradação de formaldeído", área de Química, sob orientação da Profa. Dra. Lidiaine Maria dos Santos. Após a apresentação do Trabalho de Conclusão de Curso, tendo sido o autor arguido pela Banca Examinadora, a nota final foi 9,3.

Encerra-se a presente sessão às 21 horas. Eu, Profa. Dra. Lidiaine Maria dos Santos, dato e assino a presente ata que segue assinada por todos os membros da Banca e pelo graduando.

(Assinado eletronicamente)

Profa. Dra. Fabiana Gomes

(Assinado eletronicamente)

Prof. Dra. Aline Mendonca Pascoal Santos

(Assinado eletronicamente)

Profa. Dra. Lidiaine Maria dos Santos

(Assinado eletronicamente)

Welton Martins da Silva Filho

(Graduando)

Documento assinado eletronicamente por:

- **Lidiane Maria dos Santos**, COORDENADOR(A) DE CURSO - FUC1 - GYN-CCBQ, em 02/05/2025 17:40:39.
- **Welton Martins da Silva Filho**, 20171011080110 - Discente, em 07/04/2025 19:17:24.
- **Fabiana Gomes**, PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO, em 27/03/2025 17:14:56.
- **Aline Mendonca Pascoal Santos**, COORDENADOR(A) - FG4 - GYN-CCAQ, em 27/03/2025 00:32:50.

Este documento foi emitido pelo SUAP em 17/03/2025. Para comprovar sua autenticidade, faça a leitura do QRCode ao lado ou acesse <https://suap.ifg.edu.br/autenticar-documento/> e forneça os dados abaixo:

Código Verificador: 627805

Código de Autenticação: d40a878fe3



Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás
Rua 75, nº 46, Centro, GOIÂNIA / GO, CEP 74055-110
Sem Telefones cadastrados

AGRADECIMENTOS

A Deus, por estar a me guiar, por cada dificuldade e os aprendizados obtidos por meio destas.

À orientadora, Professora Dr.^a Lidiaine Maria dos Santos, por todo conhecimento compartilhado e apoio durante todo trabalho.

Ao grupo de Iniciação científica, pela ajuda mútua ao trabalho de cada participante.

À minha família, minha motivação para continuar superando cada dificuldade nesta caminhada.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Princípios da fotocatalise heterogênea (A: Espécie aceptora, D: Espécie doadora, CB: Banda de condução, VB: Banda de valência, $h\nu$: band gap).....	14
Figura 2 - Estruturas cristalinas do dióxido de titânio. (a) Anatase, (b) Rutilo, (c) Brookita.....	16
Figura 3 - Estrutura molecular do formaldeído.	17
Figura 4 - Representação esquemática do fotorreator de pequena escala.....	21
Figura 5 – Difrátogramas de raios X dos fotocatalisadores sintetizados.....	23
Figura 6 – Esquema representativo das bandas de condução e valência em condutores, isolantes e semicondutores.....	24
Figura 7 – Vista do sistema do fotoreator (a) agitador magnético e solução contida em béquer (b) Vista superior do fotoreator (c) Vista lateral do fotoreator com lâmpada instalada (d) Vista interna (e) Lâmpada germicida, marca Osram UV 16W (f) Sistema em funcionamento.....	25
Figura 8 – Normalização da absorbância do experimento de fotólise.....	26
Figura 9 – Normalização da absorbância do experimento de adsorção utilizando: (a) - Fotocatalisador GM; (b) - Fotocatalisador HT.....	27
Figura 10 – Resultados obtidos para fotocatalisador GM (a) espectro de absorção para a degradação do formol, (b) estudo cinético, (c) estimativa da degradação.....	28
Figura 11 – Resultados obtidos para fotocatalisador HT (a) espectro de absorção para a degradação do formol, (b) estudo cinético, (c) estimativa da degradação.....	30

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Equipamentos e reagentes utilizados nos experimentos de fotocatalise.....21

Tabela 2 - Porcentagem de degradação experimental e dados de caracterização dos fotocatalisadores GM e HT.....31

RESUMO

O formaldeído, amplamente utilizado em indústrias e produtos de consumo, é uma substância altamente tóxica e potencialmente cancerígena, associada a irritações respiratórias, dermatites e riscos ambientais devido à sua persistência em ecossistemas aquáticos. Entre os Processos Oxidativos Avançados (POA), a fotocatalise, que utiliza fotocatalisadores ativados por luz, permite a degradação de poluentes persistentes. Um fotocatalisador muito promissor é o dióxido de titânio (TiO_2), duas amostras de TiO_2 foram comparadas, uma tratada termicamente em uma mufla (GM) e outra por um método hidrotermal (HT), ambas utilizando o método sol-gel. As amostras foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX), espectroscopia de refletância difusa e análise de área superficial específica (BET). Os resultados mostraram que o tratamento hidrotermal resultou em um fotocatalisador com tamanho de cristalito menor, de 51 Å, e uma área superficial maior, de 246,8 m²/g, em comparação com o tratamento em mufla, que apresentou um tamanho de cristalito de 179 Å e uma área superficial de 51,8 m²/g. Os experimentos fotocatalíticos demonstraram que o fotocatalisador HT foi mais eficiente, degradando 93% do formaldeído em 120 minutos, enquanto o GM atingiu 89% de degradação no mesmo tempo de experimento. A maior eficiência do fotocatalisador HT é atribuída à sua maior área superficial, que favorece a geração de radicais livres. O tratamento hidrotérmico é mais vantajoso, tanto em termos de eficiência quanto de custo energético.

PALAVRAS-CHAVE: Processos oxidativos avançados. Fotocatálise. Dióxido de titânio. Formol. Fotocatalisadores. Degradação.

ABSTRACT

Formaldehyde, widely used in industries and consumer products, is a highly toxic and potentially carcinogenic substance associated with respiratory irritation, dermatitis, and environmental risks due to its persistence in aquatic ecosystems. Among Advanced Oxidation Processes (AOPs), photocatalysis, which uses light-activated photocatalysts, enables the degradation of persistent pollutants. A highly promising photocatalyst is titanium dioxide (TiO_2). Two TiO_2 samples were compared—one thermally treated in a muffle furnace (GM) and the other by a hydrothermal method (HT)—both synthesized via the sol-gel method. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), diffuse reflectance spectroscopy, and specific surface area analysis (BET). The results showed that the hydrothermal treatment yielded a photocatalyst with a smaller crystallite size (51 Å) and a larger surface area (246.8 m^2/g) compared to the muffle furnace treatment, which had a crystallite size of 179 Å and a surface area of 51.8 m^2/g . Photocatalytic experiments demonstrated that the HT photocatalyst was more efficient, degrading 93% of formaldehyde in 120 minutes, while GM achieved 89% degradation in the same experimental time. The higher efficiency of the HT photocatalyst is attributed to its larger surface area, which favors the generation of free radicals. The hydrothermal treatment is more advantageous in terms of both efficiency and energy cost.

KEYWORDS: Advanced oxidation processes. Photocatalysis. Titanium dioxide. Formaldehyde. Photocatalysts. Degradation.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	12
2.1	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	12
2.2	FOTOCATÁLISE	13
2.3	DIÓXIDO DE TITÂNIO	14
2.4	CARACTERIZAÇÃO DO FOTOCATALISADOR	16
2.5	FORMOL.....	17
3	OBJETIVOS	18
3.1	OBJETIVO GERAL.....	18
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
4	PROCEDIMENTO METODOLÓGICO	19
4.1	SÍNTESE DO FOTOCATALISADOR.....	19
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES.....	20
4.3	EXPERIMENTOS FOTOCATALÍTICOS.....	21
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES.....	22
5.2	EXPERIMENTOS FOTOCATALÍTICOS.....	24
5.2.1	FOTÓLISE	26
5.2.2	ADSORÇÃO.....	26
5.2.3	EXPERIMENTOS FOTOCATALÍTICOS.....	28
6	CONCLUSÃO	33
	REFERÊNCIAS.....	34
	ANEXOS	40

1 INTRODUÇÃO

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) têm como principal característica a geração de radicais livres altamente oxidantes, capazes de degradar as estruturas orgânicas de contaminantes (Ahmed et al., 2010). Entre os POA destacam-se a fotocatalise, ozonólise e oxidação Fenton. A fotocatalise, é uma forma eficiente e versátil no controle da poluição aquosa, que modifica, degrada ou mineraliza compostos orgânicos por meio de processos em que o único reagente envolvido é o elétron (Cervantes et al., 2009). O processo de fotocatalise pode ser subdividido em fotocatalise heterogênea e fotocatalise homogênea.

A fotocatalise heterogênea se baseia em um processo fotoquímico em que uma espécie semicondutora (fotocatalisador) é exposta a uma fonte de radiação (luz, radiação ultravioleta etc.), promovendo o semicondutor a um estado eletricamente excitado, caracterizado pela geração do par elétron-buraco (e^- , h^+). Este estado gera radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) que são altamente oxidantes, fazendo com que as moléculas dos poluentes adsorvidas à superfície do material sofram oxidação até sua total mineralização (Kunz, 2002; Costa, 2009).

A fotocatalise homogênea é um processo químico que utiliza catalisadores solúveis em fase líquida e luz para acelerar reações de decomposição ou transformação de substâncias. Essa abordagem envolve a absorção de fótons pelos catalisadores, desencadeando reações que não ocorreriam espontaneamente. Em sistemas homogêneos, os catalisadores estão dispersos na mesma fase que os reagentes, permitindo uma interação mais eficiente (Dias, 2012).

Uma grande variedade de classes de compostos orgânicos tóxicos pode ser degradada por fotocatalise heterogênea. Na maioria dos casos, a fotodegradação leva à total mineralização dos poluentes, gerando CO_2 , H_2O e íons do heteroátomo presente. Algumas classes de compostos passíveis de degradação por fotocatalise incluem os alcanos, cloroalifáticos, álcoois, ácidos carboxílicos, fenóis, clorofenóis, herbicidas, surfactantes e corantes (Nogueira, 1997).

O formol (ou formaldeído) é o aldeído mais simples, caracterizado por seu odor marcante e alta inflamabilidade. Em temperatura ambiente, apresenta-se como um gás, mas, quando dissolvido em água, forma uma solução conhecida como formol ou formalina. Devido às suas propriedades conservantes, esse composto é amplamente utilizado em produtos como higiene pessoal, cosméticos e perfumes, além de estar presente em efluentes laboratoriais (Pinto, 2014).

No entanto, o formol está associado a efeitos adversos à saúde, como irritação nos olhos e no trato respiratório. A Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC, 2012) também o classifica como um possível agente cancerígeno, reforçando a necessidade de cautela em sua manipulação e exposição.

Araújo (2013) avaliou a degradação fotocatalítica de soluções de formol, utilizando TiO_2 com adição de platina como co-catalisador. A metodologia utilizada mostrou-se uma solução atrativa para degradação de formol em soluções aquosas, obtendo degradação de até 69,5% de formol e $0,24 \mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ de produção de H_2 . Dando sequência a este trabalho, Fornari (2014) avaliou a produção de gás hidrogênio a partir da degradação fotocatalítica de soluções de formol em comprimentos de onda UV-Vis, obtendo produção de $0,033 \mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ de H_2 .

Diante do amplo uso de formaldeído nas atividades industriais e seus efeitos nocivos ao meio ambiente e à saúde, é fundamental o desenvolvimento de tecnologias limpas voltadas à degradação e eliminação dos efluentes gerados por esses processos. O objetivo deste trabalho é avaliar a eficiência da fotocatalise heterogênea na degradação de soluções de formaldeído, utilizando fotocatalisadores à base de dióxido de titânio como fonte de radicais. Será realizado

um comparativo entre diferentes fotocatalisadores, com ênfase na avaliação da influência do tratamento térmico na eficiência do processo.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) são tecnologias emergentes que utilizam a geração de radicais altamente reativos, principalmente o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) para a oxidação de poluentes em águas residuais e efluentes industriais. Esses processos têm se destacado como métodos alternativos promissores no tratamento de águas residuais e efluentes industriais, apesar de possuir limitações como alto custo das fontes de energia, desenvolvimento de novos materiais catalíticos de baixo custo e construção de reatores em escala real (De Araújo, 2016).

Visto seu potencial como alternativa ou como complemento ao tratamento convencional de águas residuárias, uma vez que os radicais hidroxila gerados a partir desses processos são altamente reativos e eficientes na oxidação de uma grande variedade de contaminantes orgânicos, incluindo xenobióticos e micropoluentes, tem-se aumentado o interesse pelo estudo dos POA (Trovó, 2008).

Os POA baseiam-se na formação de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que apresentam forte capacidade de mineralizar compostos orgânicos devido a seu elevado potencial de oxidação ($E = 2,730 \text{ V}$). Os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) são espécies de forte caráter oxidante, que reagem com a maioria das substâncias orgânicas com baixa seletividade e velocidades específicas de reação extremamente altas ($10^8\text{-}10^{10} \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$). Os principais mecanismos de reação de radicais ($\bullet\text{OH}$) com poluentes orgânicos envolvem abstração de hidrogênio de carbonos alifáticos, adição eletrofílica a insaturações e a anéis aromáticos e transferência de elétrons (Trovó, 2008).

Os radicais hidroxila não são as únicas espécies de interesse no tratamento de poluentes. Outras espécies como $\bullet\text{O}^{2-}$ e $\bullet\text{O}_2\text{H}$ e elétrons livres também podem ser geradas durante os processos fotolíticos e reagir com os poluentes (Dezotti, 1998). Os radicais podem ser gerados na presença ou ausência de radiação ultravioleta (UV), sendo denominados fotolítico e não fotolítico respectivamente (Munter, 2001).

A produção do radical hidroxila pode ocorrer por aplicação da radiação UV ou utilização de agentes oxidantes fortes como ozônio (O_3) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), bem como por diferentes possibilidades de combinações provenientes da radiação e desses agentes oxidantes. Além disso, esse radical pode ser gerado por oxidação eletroquímica e/ou ultrassom (Azbar *et al.*, 2004).

Os POA caracterizam-se por transformar, parcial ou totalmente, os poluentes em espécies mais simples como dióxido de carbono, água, ânions inorgânicos ou substâncias menos tóxicas e de fácil degradação por tecnologias comuns. No entanto, vale ressaltar que em alguns casos os produtos de degradação dos POA podem ser mais tóxicos e menos biodegradáveis dos que os compostos originais (Pignatello *et al.*, 2006).

Alguns exemplos de processos oxidativos avançados incluem a fotólise, fotocátalise, ozonólise, oxidação fenton, oxidação por persulfato. A fotólise usa apenas radiação ultravioleta como forma de induzir degradação de poluente, nela o contaminante absorve a radiação para atingir seu estado excitado, podendo levar a sua degradação ou retornando ao seu estado inicial (Vasconcelos; Gomes, 2009).

A ozonólise é um processo avançado de oxidação baseado no elevado potencial oxidante do ozônio ($E_0 = 2,07 \text{ V}$), que devido à sua alta reatividade é capaz de degradar diversos

contaminantes orgânicos e inorgânicos presentes em efluentes. Além disso, por suas propriedades desinfetantes, a ozonólise se destaca como uma técnica eficiente e versátil para o tratamento de águas residuais (Soares et al., 2007).

A reação Fenton utiliza a decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio por íons ferrosos em meio ácido com a finalidade de produzir radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) (SUN et al., 2007).

A oxidação por persulfato baseia-se na capacidade do persulfato em gerar radicais sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) quando ativado. Esses radicais apresentam elevado potencial redox ($E = 2,60 \text{ V}$) (Liang; Guo; Pan, 2014), valor próximo da capacidade oxidante do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$, $E_0 = 2,80 \text{ V}$) (Lucas; Peres; Puma, 2010). A ativação do persulfato pode ocorrer por diferentes métodos, incluindo radiação UV, aquecimento, metais de transição (como Fe^{2+}) e meios alcalinos (Matzek; Carter, 2016).

Cada um desses métodos utiliza diferentes agentes oxidantes para gerar radicais livres ou outras espécies reativas que atacam e quebram os poluentes. Esses processos são frequentemente aplicados em situações em que os métodos convencionais de tratamento de água, como físicos e biológicos, não são eficazes na remoção completa de contaminantes persistentes. Dentre os processos oxidativos avançados, o presente trabalho tem como foco a fotocatalise com seus princípios apresentados no item 2.2.

2.2 FOTOCATÁLISE

A busca por métodos eficazes e sustentáveis no tratamento de águas contaminadas tem motivado pesquisas voltadas para tecnologias avançadas de purificação. Entre essas tecnologias, a fotocatalise emerge como uma abordagem promissora, aproveitando os princípios da catálise por materiais semicondutores ativados pela luz solar ou artificial (De Araujo, 2016). A fotocatalise tem demonstrado eficácia na degradação de uma ampla gama de poluentes orgânicos persistentes e tóxicos presentes em efluentes líquidos (Nogueira e Jardim, 1997).

A base teórica da fotocatalise remonta a estudos sobre semicondutores e fenômenos fotoquímicos, destacando-se o papel de materiais como o dióxido de titânio (TiO_2) na geração de pares de elétrons e buracos sob a influência da luz. A interação desses sítios ativos com a água ou compostos orgânicos resulta na formação de radicais hidroxila altamente reativos, contribuindo para a degradação dos poluentes (Mourao, 2009).

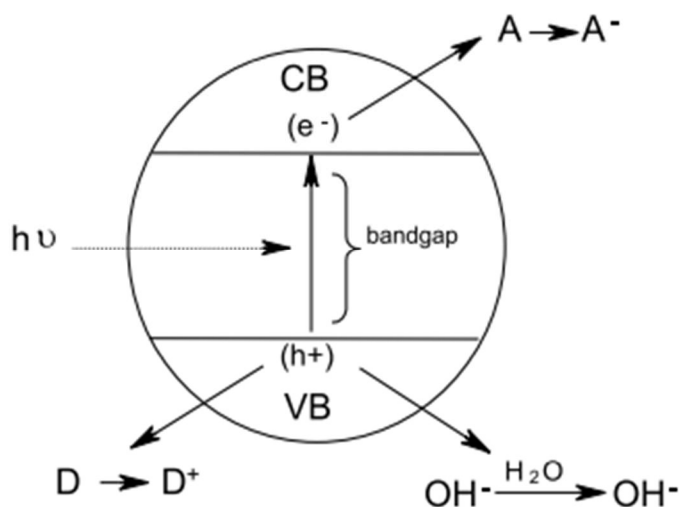
A fotocatalise, baseia-se na utilização de catalisadores ativados pela luz para acelerar reações químicas. Dentre as abordagens fundamentais, destacam-se a fotocatalise homogênea e a heterogênea, ambas desempenhando papéis distintos na transformação de compostos orgânicos e inorgânicos. A compreensão dessas modalidades é crucial para a otimização de métodos que visam a purificação de ambientes aquáticos e aéreos (Pelaez, 2012), bem como para o desenvolvimento de tecnologias mais sustentáveis.

A fotocatalise homogênea caracteriza-se pela presença de catalisadores na fase líquida ou gasosa, onde tanto os reagentes quanto os catalisadores estão distribuídos uniformemente. Já na fotocatalise heterogênea, os catalisadores encontram-se em uma fase diferente da dos reagentes, usualmente sólidos suspensos em líquidos ou suportados em superfícies sólidas (Bernardo-Gusmão; Pergher; Dos Santos, 2017). Essas diferenças influenciam diretamente na eficiência e seletividade das reações, tornando essencial a escolha criteriosa da abordagem fotocatalítica para cada aplicação específica.

A fotocatalise homogênea, que ocorre na presença de catalisadores solúveis na fase líquida, apresenta uma maior eficiência na ativação de determinados substratos orgânicos, demonstrando potencial em reações específicas. No entanto, sua aplicabilidade é limitada devido à dificuldade de recuperação e reciclagem do catalisador (Ferreira *et al.*, 2021).

Por outro lado, a fotocatalise heterogênea destaca-se pela utilização de catalisadores sólidos, muitas vezes semicondutores. Na fotocatalise heterogênea, o catalisador e o reagente estão em fases distintas, nesse caso, as reações ocorrem por meio da interação dos radicais adsorvidos com o contaminante (Qahtan *et al.*, 2023). Essa modalidade oferece vantagens significativas, como a facilidade de recuperação e reutilização dos catalisadores, tornando-se mais viável em escala industrial (Ferreira, 2004). Contudo, desafios relacionados à eficiência da transferência de carga e à estabilidade dos catalisadores ainda são objeto de intensa investigação.

Figura 1 - Princípios da fotocatalise heterogênea (A: Espécie aceptora, D: Espécie doadora, CB: Banda de condução, VB: Banda de valência, $h\nu$: band gap).



Fonte: KUNZ *et al.*, 2009.

A Figura 1 apresenta os princípios da fotocatalise heterogênea. O fotocatalisador, ao absorver energia luminosa, com energia igual ou maior que sua energia de bandgap, passa a um estado mais energético, onde o elétron da banda de valência (VB) salta para banda de condução (CB), gerando um par elétron-buraco. Esta condição temporária permite geração de radicais em ambas as bandas, sendo na banda de valência gerado a partir do contato da banda com uma espécie doadora de elétrons (D) e na banda de condução por uma espécie aceptora de elétrons (A). Assim são gerados os radicais e o fotocatalisador retorna a seu estado menos energético, podendo o processo se repetir pelo mesmo mecanismo.

2.3 DIÓXIDO DE TITÂNIO

O dióxido de titânio (TiO_2) é um óxido metálico semicondutor amplamente utilizado como fotocatalisador devido suas características autolimpantes, antibacteriana e de purificação do ar (Mocioiu *et al.*, 2022). Sua notável estabilidade química, atoxicidade e habilidade de interagir com a luz o tornam um componente versátil em diversos contextos (Nogueira, Alberici e Jardim, 1997).

Destaca-se como um material multifuncional com aplicações variadas em diferentes setores. É amplamente reconhecido por sua aplicação como pigmento branco, conferindo opacidade e brilho a uma variedade de produtos como tintas, plásticos e cosméticos devido à sua capacidade de dispersar a luz de maneira eficaz. Em dispositivos fotovoltaicos, o dióxido

de titânio é utilizado como componente essencial em células solares devido às suas propriedades semicondutoras. Além desses usos tradicionais, sua versatilidade se estende ao campo da catálise, onde o TiO_2 é frequentemente empregado em reações de fotocatalise heterogênea tendo demonstrado eficácia na degradação de poluentes ambientais em água e ar (Naldoni *et al.*, 2013).

Sua eficácia nesse contexto é impulsionada pela habilidade única de realizar reações sob a influência da luz solar, com capacidade de catalisar reações redox, gerando pares de elétrons e buracos (Fujishima e Zhang, 2006). A catálise fotocatalítica do TiO_2 , impulsionada pela absorção de luz ultravioleta, é particularmente promissora para a remoção de contaminantes ambientais, destacando-se como uma abordagem sustentável para o tratamento de efluentes industriais.

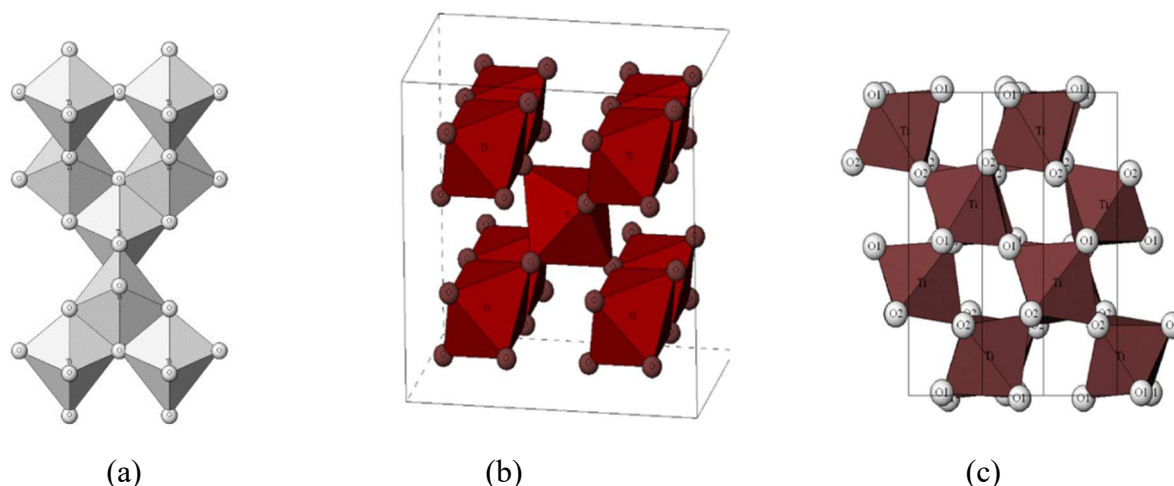
Embora o dióxido de titânio apresente uma variedade de usos, desafios persistem em sua aplicação prática, principalmente devido à sua eficiência fotocatalítica limitada pela absorção apenas na região ultravioleta do espectro solar (Fujishima e Zhang, 2006). Para superar essa limitação, pesquisas recentes exploram estratégias como a modificação da estrutura do TiO_2 , dopagem com íons metálicos, desenvolvimento de nanomateriais com maior área superficial e conformação de estruturas cristalinas específicas, e de materiais compósitos para melhorar o desempenho em diferentes regiões do espectro (Diebold, 2003). Além disso, as diferentes fases cristalinas do TiO_2 influenciam significativamente suas propriedades catalíticas.

O dióxido de titânio (TiO_2) é um material polimorfo que apresenta diferentes estados cristalinos: anatase, rutilo e brookita. A influência dessas fases cristalinas nas propriedades físicas e químicas do TiO_2 é bem estabelecida na literatura (Diebold, 2003).

A fase anatase, com sua estrutura tetragonal distorcida, destaca-se por sua alta reatividade superficial e eficiência fotocatalítica, particularmente na região do espectro ultravioleta. Por outro lado, o rutilo, com uma estrutura cristalina tetragonal mais compacta, oferece estabilidade estrutural, resistência à deformação e durabilidade em condições adversas (Diebold, 2003). Quanto à brookita, menos comum, compartilha características com a anatase, mas destaca-se por sua estabilidade térmica superior (Chen *et. al.*, 2011).

A escolha entre essas fases cristalinas é crucial em diversas aplicações, desde fotocatalise até a produção de materiais de alta resistência, considerando as necessidades específicas de reatividade, estabilidade e resistência em cada contexto (Kudo e Miseki, 2009). As diferentes estruturas cristalinas do dióxido de titânio estão representadas na figura 2.

Figura 2 - Estruturas cristalinas do dióxido de titânio. (a) Anatase, (b) Rutilo, (c) Brookita.



Fonte Pelaez, 2012

A fase anatase do TiO_2 é conhecida por sua alta reatividade superficial e eficiência fotocatalítica. Apresenta uma estrutura tetragonal distorcida, proporcionando maior área específica. Essa característica favorece a interação com moléculas adsorvidas e facilita reações redox sob a influência da luz solar. A anatase é frequentemente preferida em aplicações fotocatalíticas devido a sua maior atividade na região do espectro ultravioleta (Baccaro *et al.*, 2019).

A fase rutilo do TiO_2 é reconhecida por sua estabilidade estrutural. Possui uma estrutura cristalina tetragonal mais compacta, conferindo maior resistência à deformação e durabilidade. Embora seja menos reativa que a anatase, o rutilo mantém sua atividade catalítica em condições mais adversas, sendo utilizado em aplicações que demandam resistência mecânica e estabilidade térmica (Baccaro *et al.*, 2019).

A brookita é a menos comum entre as fases cristalinas do TiO_2 . Sua estrutura cristalina, semelhante à anatase, apresenta uma disposição octaédrica dos átomos de titânio. Embora compartilhe propriedades com a anatase, a brookita possui uma estabilidade térmica superior. Sua presença em aplicações práticas é limitada devido à sua ocorrência menos frequente e à predominância da anatase e rutilo (Baccaro *et al.*, 2019).

As diferenças nos estados cristalinos do dióxido de titânio têm implicações diretas em suas propriedades catalíticas e físicas.

2.4 CARACTERIZAÇÃO DO FOTOCATALISADOR

A análise detalhada de catalisadores desempenha um papel fundamental na pesquisa científica, permitindo a melhor compreensão sobre a estrutura, composição e propriedades que regem seu desempenho catalítico (Silva, 2018). Essa caracterização é vital para compreender os mecanismos de reação e otimizar a eficiência dos catalisadores em diversas aplicações.

A espectroscopia de raios X (DRX) é ferramenta valiosa para investigar a composição superficial e grupos funcionais dos catalisadores, proporcionando uma compreensão mais profunda das interações superficiais (Smith, 2019). A identificação precisa desses elementos é

crucial para o desenvolvimento de catalisadores com propriedades específicas, melhorando a seletividade em diferentes aplicações.

A difração de raios X (DRX) fornece dados cruciais sobre a estrutura cristalina dos catalisadores, sendo essencial para identificar e quantificar diferentes fases cristalinas que podem impactar significativamente a atividade catalítica (Brown e Robinson, 2021). A análise de espectroscopia de reflectância difusa permite avaliar a energia necessária para ativação do fotocatalisador, assim se faz de grande importância para planejamento do processo fotocatalítico.

A análise de área superficial pode ser obtida através do método BET, que calcula a área superficial através da quantidade de gás, geralmente o nitrogênio (N₂), adsorvido em uma amostra. Para isso, pequenas alíquotas de gás são introduzidas em uma porta amostras vedado e evacuado. Pela diferença de pressão de cada uma dessas injeções de gás, é possível determinar a quantidade de N₂ que a amostra reteve na superfície. Sabendo o tamanho das moléculas do gás e estimando através de cálculos o número de camadas de gás adsorvido, é possível determinar a área que este gás ocupa na superfície do sólido analisado (LOWELL, 2006).

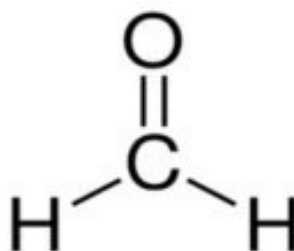
A área superficial ser determinada por meio da técnica Brunauer-Emmett-Teller (BET), que quantifica a adsorção de moléculas gasosas, geralmente nitrogênio (N₂), adsorvidos na superfície da amostra. O método consiste em injetar pequenas alíquotas de gás em uma célula de análise vedada e previamente evacuada. A partir da variação de pressão após cada injeção, mede-se a quantidade de N₂ adsorvido. Considerando o tamanho das moléculas do gás e modelando a formação de monocamadas ou multicamadas na superfície, calcula-se a área superficial total do material (LOWELL, 2006).

A caracterização de catalisadores é uma etapa indispensável na pesquisa científica, permitindo uma compreensão profunda de suas propriedades e impulsionando avanços significativos no desenvolvimento de catalisadores mais eficazes e sustentáveis. As técnicas mencionadas oferecem uma abordagem abrangente para a análise de catalisadores, desempenhando um papel crucial no avanço contínuo da catálise.

2.5 FORMOL

O formaldeído (Figura 3) comumente conhecido como formol, é uma substância química de ampla utilidade em diversos setores industriais, embora seu uso levante preocupações significativas em relação à saúde humana e ao meio ambiente. O formol é amplamente empregado na produção de resinas, preservação de materiais biológicos, produtos de limpeza e até mesmo na indústria têxtil (ANVISA, 2009).

Figura 3 - Estrutura molecular do formaldeído.



Fonte: Araújo, 2013

Embora essas aplicações sejam fundamentais em muitos processos industriais, o formol é reconhecido como um agente potencialmente cancerígeno. Exposições crônicas ou agudas ao formaldeído têm sido associadas a irritações nas vias respiratórias, dermatites e, em casos extremos, ao desenvolvimento de câncer nas vias respiratórias superiores (IARC, 2006). A utilização cautelosa e regulamentações rigorosas são imperativas para mitigar esses riscos à saúde humana.

Além dos impactos na saúde, o formol apresenta riscos ambientais. Descargas inadequadas de efluentes contendo formaldeído podem contaminar corpos d'água, afetando ecossistemas aquáticos e a biodiversidade. A capacidade do formol em se decompor no ambiente é limitada, contribuindo para sua persistência e potencial acúmulo em determinados contextos (USEPA, 2010).

No Brasil, o uso do formol é regulado pelas Resoluções da Diretoria Colegiada - RDC nº 15, de 26 de março de 2013, que limita o uso do formol a concentração máxima de 0,2% em cosméticos e 5% especificamente para produtos destinados a endurecimento de unhas. Já a RDC nº 36, de 17 de junho de 2009, proíbe a exposição, a venda e a entrega ao consumo de formol ou de formaldeído (solução a 37%) em drogaria, farmácia, supermercado, armazém e empório, loja de conveniência e drugstore. A Norma Regulamentadora – NR -15 limita a exposição ao formol em 1,6 ppm em jornadas de trabalho de 48 horas semanais, além disto, classifica ambientes com exposições ao formol como grau máximo de insalubridade.

A regulamentação do uso do formol é uma medida essencial para equilibrar suas aplicações industriais com a proteção da saúde humana e ambiental. A implementação de práticas seguras no manuseio, armazenamento e descarte do formol é crucial para reduzir a exposição e prevenir danos à saúde (Pinto, 2014).

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a eficiência de fotocatalisadores à base de dióxido de titânio na degradação de formaldeído, por meio da caracterização dos materiais e da análise da atividade fotocatalítica, com foco na comparação do desempenho de fotocatalisadores tratados termicamente de diferentes formas.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar o fotocatalisador por meio de difração de raios X, análise de área superficial específica e espectroscopia de reflectância difusa;
- Construir e utilizar um fotorreator para estudar a atividade fotocatalítica na degradação de formaldeído;
- Comparar o desempenho fotocatalítico de fotocatalisadores à base de TiO_2 tratados termicamente de diferentes formas.

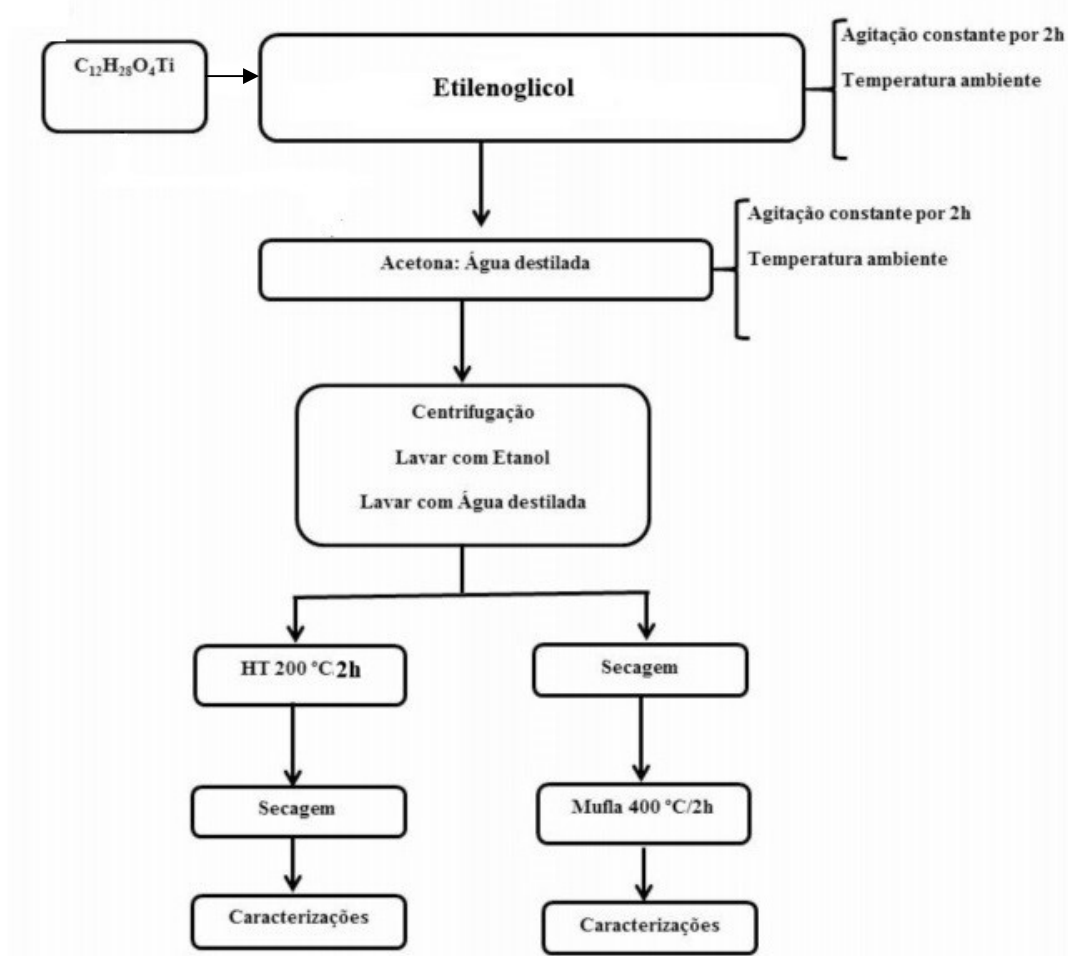
4 PROCEDIMENTO METODOLÓGICO

4.1 SÍNTESE DO FOTOCATALISADOR

Foram utilizadas duas amostras de TiO_2 , identificadas como GM e HT. As amostras foram preparadas por meio do método sol-gel modificado, utilizando etilenoglicol, e tratadas termicamente em forno mufla (GM) ou em sistema hidrotermal (HT), conforme descrito na metodologia de Santos e Machado (2021). O procedimento de síntese segue ilustrado no Fluxograma 1.

O método sol-gel consiste no preparo e na manipulação controlada de suspensões coloidais, formadas por partículas nanométricas. A metodologia permite obter uma grande diversidade de composições e morfologias por meio da variação de parâmetros experimentais, como a concentração do precursor e a temperatura de síntese. No processo sol-gel, ocorrem reações de hidrólise e condensação do precursor, levando à formação de partículas coloidais (sol) e, posteriormente, à estruturação de uma rede tridimensional (gel) (DE Brito; DE Almeida Braga, 2015).

Fluxograma 1. Fluxograma de síntese do TiO_2 pelo método sol-gel.



Como precursor de titânio foi empregado tetraisopropóxido de titânio. Na síntese, 50 mL de etilenoglicol foram adicionados a 10 mL de tetraisopropóxido de titânio, mantidos sob agitação magnética durante 2h à temperatura ambiente. Em seguida, 10 mL de água e 90 mL de acetona foram imediatamente vertidas nesta solução, a qual foi mantida sob agitação vigorosa a 25°C por 2h. O precipitado branco foi separado com auxílio de uma centrífuga (9000 rpm por 20 minutos), seguida de lavagem com etanol por várias vezes, seguida de lavagem com água destilada por três vezes.

Para o material que recebeu tratamento térmico em forno tipo mufla, após a lavagem, a parte líquida do material centrifugado foi descartada, e o decantado foi levado em estufa para secagem a 70°C por um período de 24 horas. O material seco foi pulverizado em almofariz de ágata e levado a forno mufla, a 400°C por 120 minutos.

Para o material que recebeu tratamento térmico por via hidrotermal, após a lavagem e descarte do sobrenadante, o decantado foi colocado em recipiente de teflon (denominado de copo reacional), completado com água deionizada o volume até 90% e levado ao reator hidrotermal, o qual foi mantido em estufa a 200°C por 2 h. Após este tempo, abriu-se o reator e descartou-se o líquido, a parte sólida foi seca em estufa por 24 horas, a 70°C.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES

Os fotocatalisadores sintetizados foram caracterizados por meio de análises de difração de raios X (DRX), espectroscopia de reflectância difusa e área superficial específica (BET).

As medidas de raios X foram realizadas usando um difratômetro XRD-6000 SHIMADZU, e uma fonte monocromática $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54148 \text{ \AA}$), no intervalo angular compreendido entre $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$. Os difratogramas das amostras foram comparados com os padrões existentes na base de dados JPDS (ANEXO A, B e C).

A partir dos dados do difratograma, utilizando a equação de Scherrer (1), foi possível estimar o tamanho do cristalito. Para o cálculo foi utilizado o pico de maior intensidade, o plano (101).

$$TC = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta_{hkl}} \quad (1)$$

Onde:

TC - Tamanho médio do cristalito;

λ - Comprimento de onda da radiação eletromagnética aplicada

k – Fator de forma. É um número adimensional. No caso, usou-se $k=0,94$, considerando forma esférica.

θ - ângulo de difração de Bragg;

β - Relação da largura à meia altura do pico 2q igual a 25,38° (101) de intensidade 100%.

A análise da área superficial específica dos óxidos sintetizados foi realizada a partir da adsorção/dessorção de nitrogênio gasoso, empregando o método Brunauer-Emmett-Teller (BET). Esses ensaios foram realizados com o intuito de avaliar a relação entre área e a massa de catalisador. Os ensaios foram conduzidos em um equipamento ASAP 2010, marca Micromeristics. Nos ensaios utilizou-se aproximadamente 0,01 g de material previamente seco.

As medidas por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis foram realizadas com o objetivo de estimar o valor da energia mínima necessária para gerar o par elétron-buraco,

denominada energia do band gap (E_{gap}) das amostras sintetizadas. Os espectros de reflectância óptica foram obtidos com o auxílio de um espectrofotômetro de feixe duplo Shimadzu, modelo UV-1650, utilizando sulfato de bário como referência. Os espectros foram coletados à temperatura ambiente, no intervalo de 200 a 800 nm. Os espectros obtidos foram convertidos para expressar a relação entre a função Kubelka-Munk (Liu e Li, 2012).

4.3 EXPERIMENTOS FOTOCATALÍTICOS

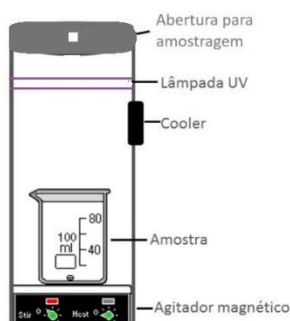
Os equipamentos e reagentes utilizados nos experimentos fotocatalíticos são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Equipamentos e reagentes utilizados nos experimentos fotocatalíticos.

Equipamento	Marca	Modelo
Fotoreator	-	-
Lâmpada	Osram	HNS 16W G13
Agitador magnético	ION	XMTE-205
Espectrofotômetro UV-Vis	Bel Engineering	UV-M51
Balança analítica	Marte	AY220
Reagente de Schiff	Dinâmica	-
Formol 37%	Ibraq	-

Foram estudadas a degradação fotocatalítica de soluções de formol. Para realização do experimento foi utilizado fotoreator constituído por lata metálica e cooler lateral para resfriamento do sistema. Foi fixada lâmpada UV 16W na extremidade superior do fotoreator, a amostra a ser tratada foi contida em béquer de borosilicato junto com o fotocatalisador de dióxido de titânio, e o sistema foi mantido em agitação constante por agitador magnético, cada experimento teve duração de 120 minutos. O arranjo experimental da fotocatalise é apresentado na Figura 4.

Figura 4 - Representação esquemática do fotorreator de pequena escala.



Fonte: Autor

Foi definido como padrão utilização de 500 mL de soluções de formol com concentração de $1,12 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ e adição de 0,05g de fotocatalisador.

A eficiência do sistema foi avaliada por meio de análises de UV-Vis em amostras, com volume de 5 mL, coletadas antes do experimento e durante o experimento a cada 20 minutos, totalizando sete amostras por experimento. Para revelação do aldeído foi utilizado reagente de Schiff, que reage com aldeídos dando a solução coloração de tom rosa a roxo de intensidade proporcional a concentração do aldeído. Adicionou-se duas gotas de reagente de Schiff a provetas de 5 mL, e completado o volume com amostra. Após a coleta aguardava-se estabilização da coloração das amostras (aproximadamente 40min) para então realizar a leitura do espectro em UV-Vis.

Como forma de avaliar influência do fotocatalisador no sistema, realizou-se análise de adsorção de formol pelos fotocatalisadores, e análise de degradação por fotólise.

A avaliação de adsorção foi realizada utilizando-se solução de formol com adição do fotocatalisador em agitação por agitador magnético. A mistura foi mantida envolta por papel alumínio para evitar influência de luminosidade externa ao sistema. Coletou-se amostras antes do experimento e durante o experimento a cada 20 minutos. Para revelação do aldeído, utilizou-se reagente de Schiff.

O experimento de fotólise utilizando o fotorreator e soluções de formol em agitação sem adição do fotocatalisador também foram realizados, seguindo os mesmos critérios de amostragem.

Como forma de evitar possíveis erros inerentes ao procedimento de amostragem, foi definida padronização deste processo. As amostras foram coletadas em pipetas de 10 mL com auxílio de pipetador de três vias, tendo atenção para imersão total da ponta da pipeta a solução, evitando bolhas. Transferia-se 10 mL de amostra para béquer de 50 mL, coletava-se a amostra com seringa, fixava-se filtro milipore com 0,45 μm de porosidade a ponta da seringa e transferia-se para proveta de 5mL contendo 2 gotas de reagente de Schiff. Todos os equipamentos utilizados no processo de amostragem foram previamente ambientados a cada amostragem, como forma de evitar influência da amostra coletada anteriormente.

Com as amostras coletadas, aguardava-se cerca de 40 minutos para estabilização da coloração. Após estabilização transferia-se amostra por duas vezes entre proveta e cubeta de leitura, para então realização da leitura em espectrofotômetro UV-Vis.

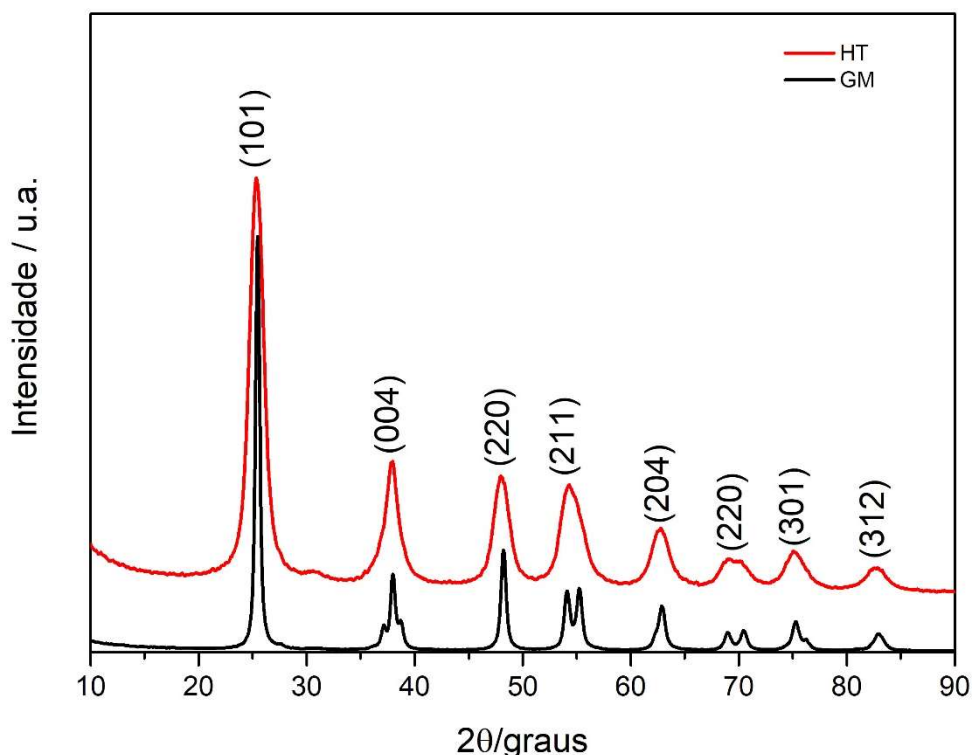
Os experimentos foram realizados em triplicata e utilizou-se como resultado a média entre estes.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES

A identificação da estrutura dos fotocatalisadores foi realizada comparando-se os dados teóricos-experimentais com as fixas catalográficas JCPDS 21-1272 (anatase), 29-1360 (brookita) e 21-1276 (rutilo) (Anexo A, B e C). Comparando os dados obtidos, observa-se que os fotocatalisadores apresentam picos relativos à estrutura anatase (Figura 5).

Figura 5 – Difratomogramas de raios X dos fotocatalisadores sintetizados.



A partir dos difratogramas, aplicando a equação de Scherrer os valores de tamanho de cristalito estimados foram obtidos, sendo para o GM ≈ 179 Å e HT ≈ 51 Å, enquanto os valores obtidos de área superficial específica, pelo método BET foram de $51,8 \text{ m}^2/\text{g}$ e $246,8 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente.

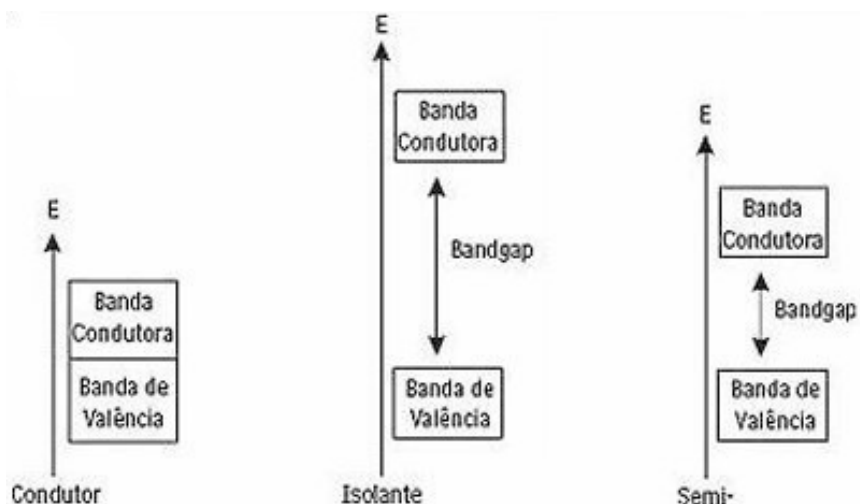
De acordo com Kim e Kwak (2007), materiais tratados pelo método hidrotermal, apresentam picos mais alargados, como observa-se na Figura 5 o alargamento dos picos de difração do fotocatalisador HT. O alargamento dos picos observado está relacionado a diminuição do tamanho do cristalito. Em outras palavras, o alargamento dos picos confirma que as partículas possuem dimensões nanométricas. Esse fenômeno pode ser atribuído a quatro parâmetros principais: Microtensões (deformações na rede cristalina), Defeitos empilhamento (defeitos estendidos), Tamanho do domínio cristalino, e Distribuição do tamanho dos domínios. Considerando que as amostras analisadas estão livres de tensões e defeitos, o alargamento dos picos pode ser atribuído unicamente ao tamanho reduzido dos domínios cristalinos (Abazari *et al.*, 2014).

O óxido submetido a tratamento hidrotermal apresentou a maior área superficial específica, o que deve resultar em amostras mais adequadas para aplicações de fotocatalise heterogênea (Ahn *et al.*, 2013; Mutama *et al.*, 2015)

A energia de band gap do polimorfo anatase é de aproximadamente $3,20 \text{ eV}$ (Nishimoto, S. *et al.*, 2019). Através dos resultados de espectroscopia de reflectância difusa obteve-se valores de band gap de $3,27 \text{ eV}$ e $3,29$ para os fotocatalisadores GM e HT, respectivamente. Entre as fases cristalinas do TiO_2 , a fase anatase se destaca como a mais adequada para aplicações em fotocatalise, devido à sua baixa taxa de recombinação, as características espectrais de absorção do TiO_2 — com um band gap de $3,2 \text{ eV}$, correspondente à absorção óptica em 387 nm — possibilitam sua excitação nas regiões do UVC ($200\text{-}280 \text{ nm}$), UVB ($280\text{-}320 \text{ nm}$) e UVA ($320\text{-}380 \text{ nm}$) (Legrini, 1993; Mills *et al.*, 1993). As vacâncias geradas na banda de valência são oxidantes poderosos ($+1,0$ a $+3,5 \text{ V}$), enquanto os elétrons da banda de condução são bons redutores ($+0,5$ a $-1,5 \text{ V}$) (Hoffmann *et al.*, 1995).

Os semicondutores possuem propriedades intermediárias entre isolantes e condutores. A temperatura ambiente eles apresentam resistividade elétrica na faixa de 10^{-2} até $10^9 \Omega\text{cm}$. A figura 6 demonstra as diferenças energéticas entre a banda de valência e banda de condução em condutores, semicondutores e isolantes.

Figura 6 – Esquema representativo das bandas de condução e valência em condutores, isolantes e semicondutores.



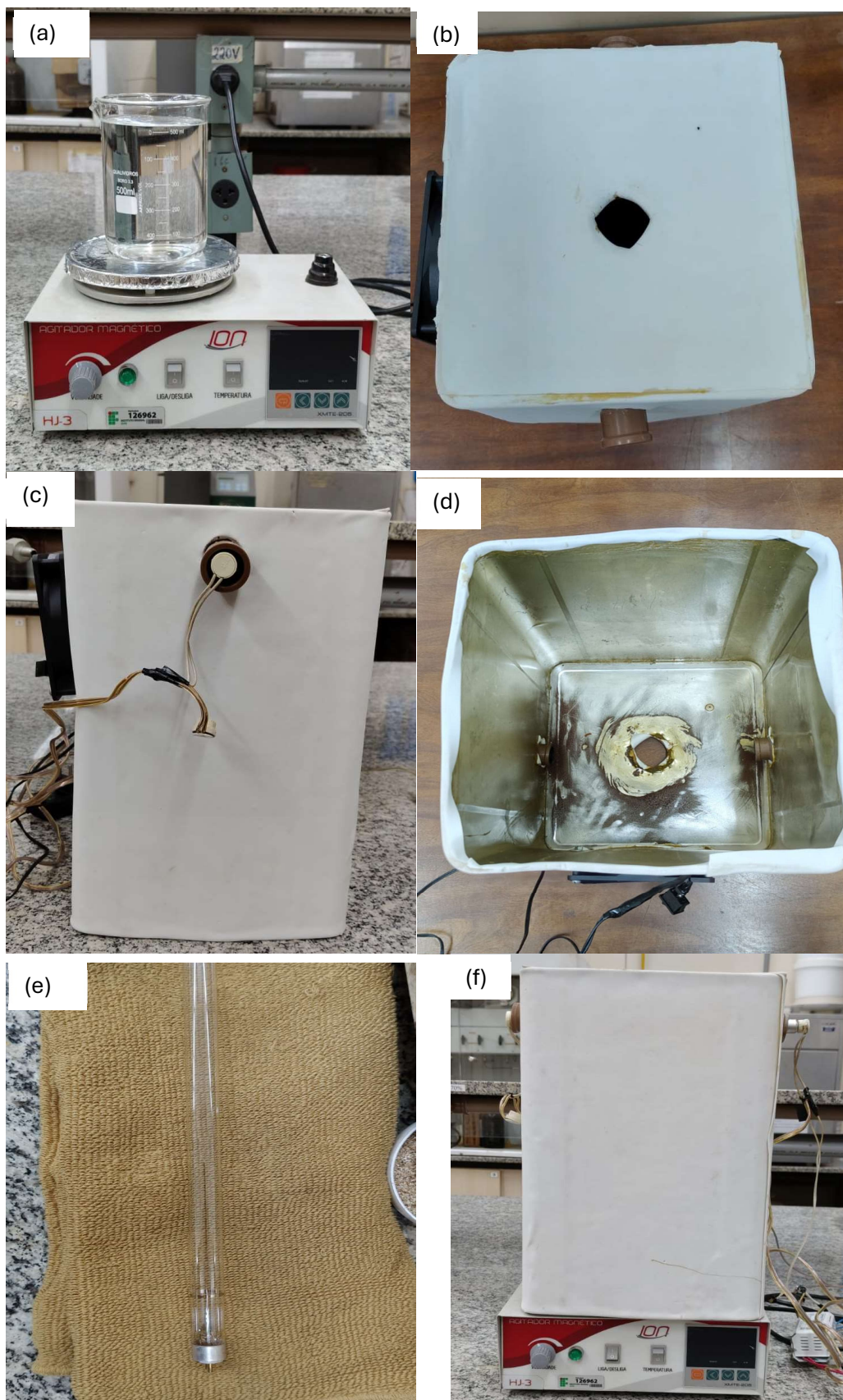
Fonte: Nunes (2011)

Nos metais, ocorre uma sobreposição das bandas, permitindo que, mesmo a 0 Kelvin, os elétrons transitem livremente entre elas, mantendo sua alta condutividade elétrica. Já os semicondutores e os isolantes possuem estruturas semelhantes, com a BV completamente preenchida e a BC totalmente vazia (BUENO, 2019). Semicondutores apresentam energia de badgap entre 1,5-4,0 eV, materiais isolantes $>5,0$ eV e condutores apresentam energia de bandgap $<1,0$ eV. (AMETA *et.al.*, 2018; BACCARO; GUTZ, 2018).

5.2 EXPERIMENTOS FOTOCATALÍTICOS

O reator fotocatalítico utilizado na realização dos experimentos é apresentado na Figura 7. Este reator foi projetado e fabricado utilizando materiais sustentáveis, destacando-se pela sua estrutura composta por uma lata de tinta de pintura reciclada, a qual foi adaptada para servir como cobertura. O sistema de arrefecimento foi elaborado a partir de uma ventoinha de computador, garantindo uma eficiência adequada à manutenção da temperatura durante os testes. O arranjo experimental foi cuidadosamente planejado e organizado pelo autor deste trabalho, visando otimizar as condições para a realização dos experimentos, ao mesmo tempo em que se buscou a sustentabilidade dos materiais empregados na montagem do sistema.

Figura 7 – Vista do sistema do fotoreator (a) agitador magnético e solução contida em béquer (b) Vista superior do fotoreator (c) Vista lateral do fotoreator com lâmpada instalada (d) Vista interna (e) Lâmpada germicida, marca Osram UV 16W (f) Sistema em funcionamento.

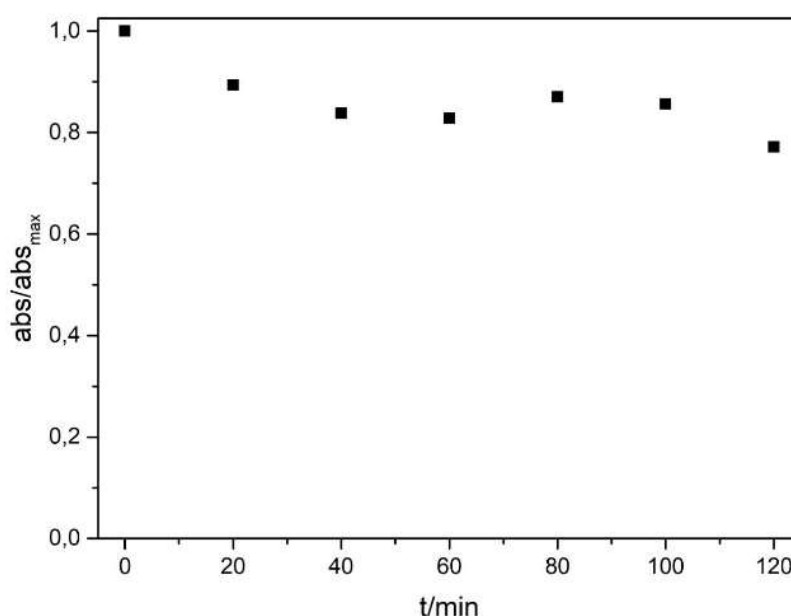


A partir dos dados de absorvância UV-Vis obtidos no maior pico de absorvância das amostras, calculou-se os resultados apresentados abaixo. A análise dos espectros permitiu identificar o ponto de máxima absorvância, que foi utilizado para determinar as concentrações das substâncias presentes nas amostras, de acordo com a Lei de Beer-Lambert. A partir desse cálculo, foi possível obter informações quantitativas sobre a eficiência do processo fotocatalítico e a atividade das amostras em diferentes condições experimentais.

5.2.1 FOTÓLISE

O experimento de fotólise foi realizado no reator fotocatalítico sem adição de fotocatalisador. A Figura 8 apresenta valores de absorvância normalizados.

Figura 8 – Normalização da absorvância do experimento de fotólise.



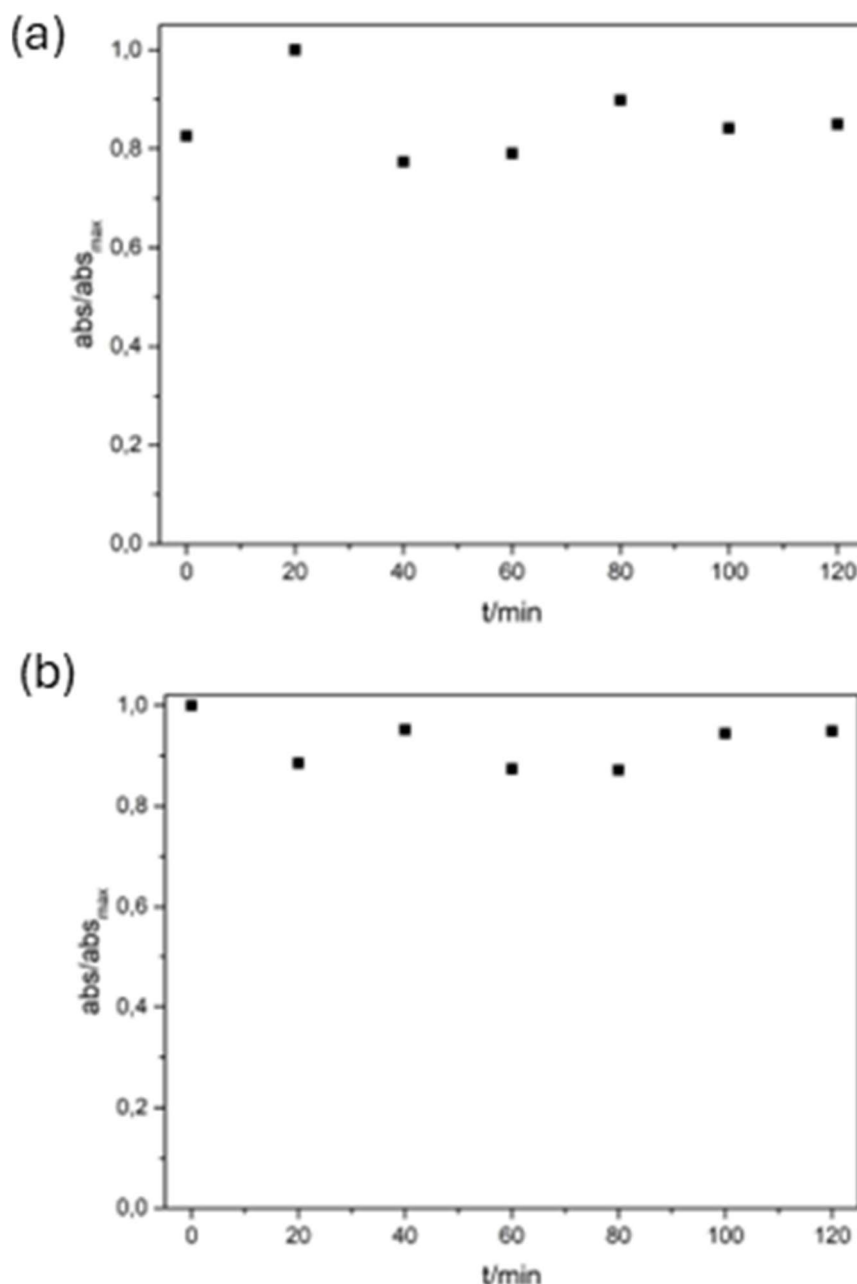
Observa-se oscilações de concentração de formol entre a leitura do espectro da amostra coletada com 60 minutos e amostra coletada com 100 minutos, provavelmente ocasionada por desvios inferidos pelo procedimento de amostragem.

A amostra coletada com 120 min apresentou menor valor de absorvância, o que indica menor concentração de formol dentre as sete amostras, demonstrando 23% de eficiência de degradação de formol. O experimento de fotólise não demonstra eficiência considerável na degradação de formol.

5.2.2 ADSORÇÃO

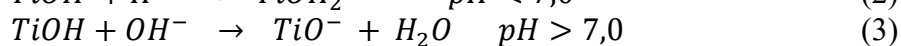
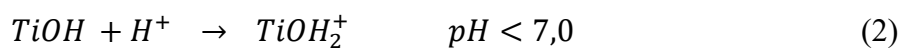
Os experimentos de adsorção foram realizados adicionando-se os fotocatalisadores às soluções de formol, sob agitação e na ausência de luz. A Figura 9 apresenta valores de absorvância normalizados.

Figura 9 – Normalização da absorbância do experimento de adsorção utilizando: (a) - Fotocatalisador GM; (b) - Fotocatalisador HT.



Os resultados de adsorção para ambos fotocatalisadores não apresentaram padrão de degradação. O fotocatalisador GM teve a amostra com tempo de 20 minutos como maior concentração e amostra com tempo de 40 minutos como menor concentração, no tempo de 40 minutos foi calculado adsorção de 23% de formol. Já o fotocatalisador HT apresentou tempo 0 minutos com maior concentração e tempo 80 minutos com menor concentração, tendo adsorvido 13% de formol nesta amostra.

Os fotocatalisadores não apresentaram eficiência considerável na adsorção de formol. A ineficiência que pode ser explicada considerando o pH do meio ($pH \approx 4,0$), associado com o estado de ionização do fotocatalisador, representados nas equações 2 e 3.



Quando em meio ácido a superfície do fotocatalisador pode se apresentar carregada positivamente, o que impede a adsorção do formol, onde predomina cargas negativas devido a presença de carbonila.

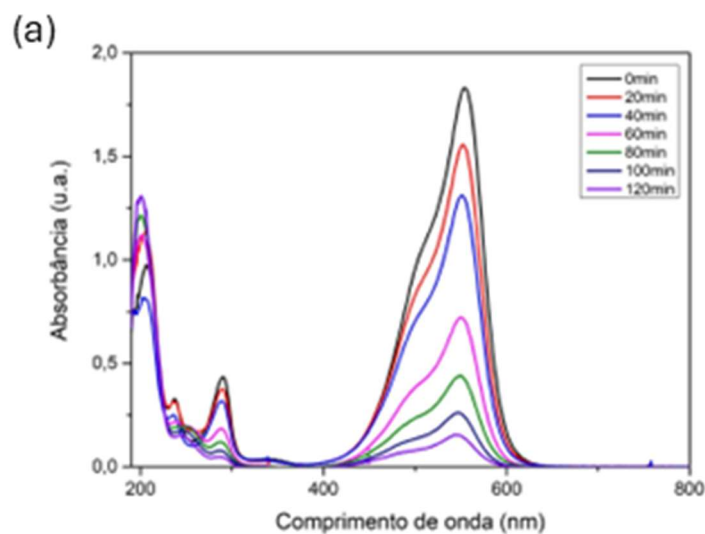
Outra possibilidade para ineficiência da adsorção está relacionada a baixa concentração de formaldeído na solução, as moléculas de formol estarão solvatadas em meio aquoso. Por apresentar interações intermoleculares do tipo interação de hidrogênio, entre oxigênio da carbonila e hidrogênio da molécula de água, ou oxigênio da molécula de água e hidrogênio da molécula de formol, a maior força desta interação comparada a uma possível interação com o átomo de titânio do fotocatalisador, pode justificar a baixa adsorção.

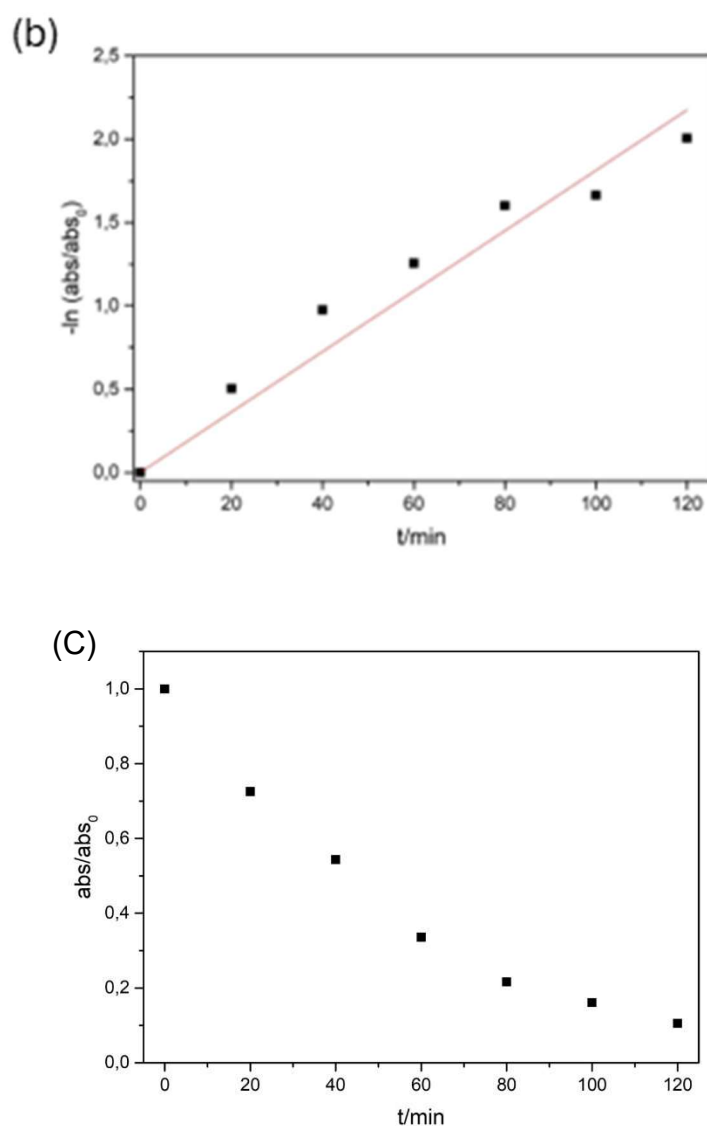
Sendo assim, é provável que a degradação fotocatalítica do formol ocorra, em seu primeiro estágio, na interface solução/superfície do catalisador, pela ação de espécies radicalares produzidas pelos fotocatalisadores. Essas espécies, geradas pela excitação do fotocatalisador sob radiação UV, podem promover reações de oxidação e decomposição do formol, que não seriam eficientemente conduzidas pela simples adsorção (Santos, 2013).

5.2.3 EXPERIMENTOS FOTOCATALÍTICOS

Os experimentos fotocatalíticos foram realizados em reator fotocatalítico na presença dos semicondutores. A Figura 10 apresenta os resultados obtidos para o fotocatalisador GM.

Figura 10 – Resultados obtidos para fotocatalisador GM (a) espectro de absorção para a degradação do formol, (b) estudo cinético, (c) estimativa da degradação.

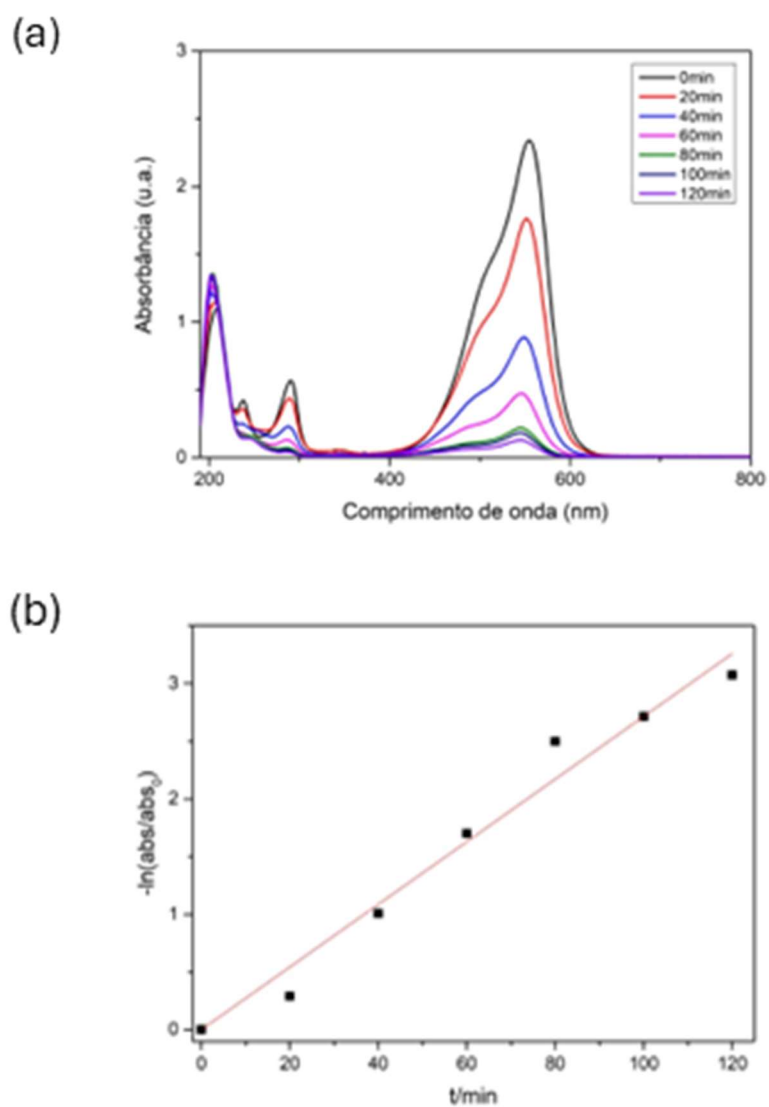




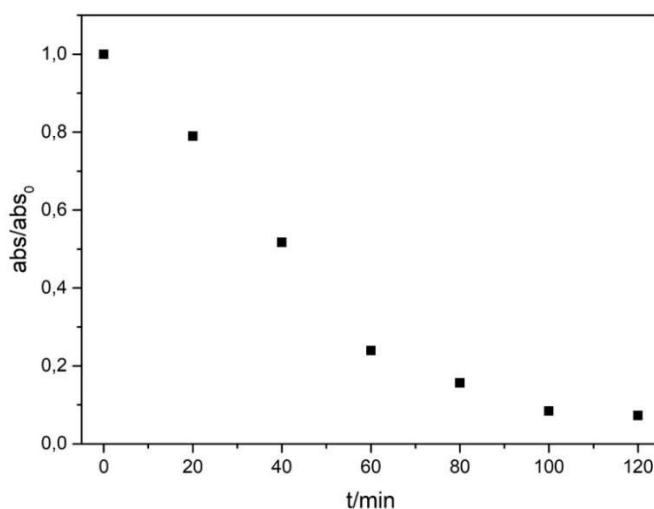
Observa-se, pelo espectro de absorvância, redução gradual da absorvância com o tempo do experimento. O estudo cinético permite calcular a constante cinética (k) através coeficiente angular da reta e o coeficiente de correlação linear (R^2), o experimento apresentou valores de $k = 1,813 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0,98226$. O fotocatalisador apresentou eficiência de degradação de 89%.

Os resultados obtidos para o fotocatalisador HT são apresentados na Figura 11.

Figura 11 – Resultados obtidos para fotocatalisador HT (a) espectro de absorção para a degradação do formol, (b) estudo cinético, (c) estimativa da degradação.



(C)



Observa-se, pelo espectro de absorvância, redução gradual da absorvância com o tempo de experimento. O experimento apresentou constante cinética aparente $k = 2,715 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ e coeficiente de correlação linear $R^2 = 0,99599$. O fotocatalisador apresentou eficiência de degradação de 93%.

A Tabela 2 permite observar os resultados obtidos nos experimentos fotocatalíticos e na caracterização dos fotocatalisadores.

Tabela 2 – Porcentagem de degradação experimental e dados de caracterização dos fotocatalisadores GM e HT.

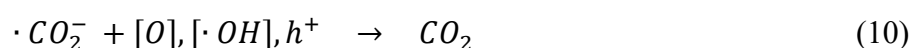
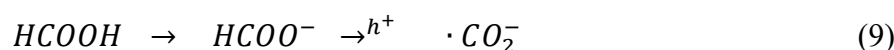
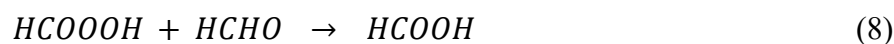
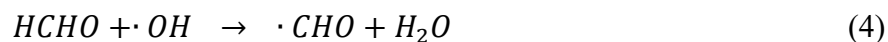
Fotocatalisador	Degradação %	R^2	$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$	TC (Å)	BET (m^2/g)	Bandgap (eV)	Tratamento térmico
GM	89	0,9823	$1,813 \cdot 10^{-2}$	179	51,8	3,27	Mufla 400°C
HT	93	0,996	$2,715 \cdot 10^{-2}$	51	246,8	3,29	Hidrotermal 200°C

A área superficial específica tem influência direta nos processos de fotocatalise heterogênea, já que semicondutores com maiores áreas superficiais tendem a apresentar melhor resposta fotocatalítica devido a maior probabilidade de sítios ativos por m^2 , permitindo melhor aproveitamento de fótons emitidos pela fonte de radiação. (Saif *et al.*, 2012).

Comparando os resultados, observa-se que, o fotocatalisador HT apresentou maior eficiência e maior constante cinética. Estas melhorias podem ser atribuídas ao menor tamanho de cristalito e, conseqüentemente, sua maior área superficial específica (BET), que permitem maior eficiência na formação de radicais livres.

Através dos resultados de espectroscopia de reflectância difusa obteve-se valores de band gap de 3,27 eV e 3,29 para os fotocatalisadores GM e HT respectivamente. A lâmpada utilizada apresenta emissão de radiação UVC com comprimento de onda de 254 nm.

Um provável mecanismo de degradação do formol em fotocatalise, degradando-se em ácido fórmico e posteriormente em CO_2 (LIU, Ye *et al.*, 2006) é demonstrado através das equações 4 a 10



Fonte: Liu, 2006

As equações 4 a 10 apresentam possíveis reações para o processo de degradação do formaldeído via fotocatalise. Na equação 4, formol reage com radical hidroxila formando radical aldoxila ($\cdot CHO$) e água. Na equação 5, o radical aldoxila gerado na equação 4, reage com radical hidroxila, formando ácido fórmico. Na equação 6, o radical aldoxila reage com radical superóxido ($\cdot O_2^-$), formando íon HCO_3^- que é neutralizado por um íon H^+ , formando $HCOOOH$ (equação 7). O produto da equação 7, reage com formol, tendo como produto ácido fórmico (equação 8). O ânion gerado pela ionização do ácido fórmico, interage com o buraco eletrônico h^+ formando radical ($\cdot CO_2^-$), este então pode interagir com oxigênio, radical hidroxila ou buraco eletrônico formando dióxido de carbono (CO_2).

6 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos nos experimentos de fotólise e adsorção não demonstraram uma degradação/adsorção significativa, com valores de 22% para fotólise, 23% para adsorção com o fotocatalisador GM e 13% com o fotocatalisador HT. No entanto, os experimentos fotocatalíticos apresentaram uma alta eficiência de degradação de formaldeído, com 89% de degradação para o fotocatalisador GM e 93% para o fotocatalisador HT. Esses resultados indicam que os fotocatalisadores sintetizados, quando assistidos por radiação eletromagnética, demonstraram excelente desempenho na degradação de formol em um período de 120 minutos. O fotocatalisador com tratamento térmico hidrotermal (HT) a 200°C por 2 horas apresentou uma eficiência 4% superior em comparação ao fotocatalisador tratado termicamente em mufla a 400°C por 2 horas. Essa maior eficiência pode ser atribuída ao menor tamanho de cristalito e à maior área superficial do fotocatalisador HT, o que favorece a geração de radicais no meio reacional. Ao correlacionar a maior eficiência e a constante cinética de reação mais elevada do fotocatalisador HT, juntamente com as condições de tratamento térmico de ambos os fotocatalisadores, é possível concluir que o fotocatalisador HT representa uma solução mais vantajosa em termos de custo-benefício, sendo mais energeticamente eficiente em comparação com o fotocatalisador GM. Embora ambos os fotocatalisadores apresentem boa performance, o fotocatalisador HT se destaca como uma alternativa mais econômica do ponto de vista energético. A correta condução da síntese e caracterização dos fotocatalisadores, aliada ao uso de fontes de radiação eletromagnética com energia compatível, demonstra ser uma estratégia eficaz no tratamento de poluentes de alta toxicidade ambiental. Portanto, é fundamental o avanço contínuo de estudos relacionados à fotocatalise, com foco na redução dos custos de síntese e na otimização energética dos sistemas, visando a evolução para aplicações em maior escala no tratamento ambiental.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliação da cinética de reação do reagente de Schiff com formaldeído, estabelecendo um tempo padrão de amostragem;
- Investigação do potencial de produção de H_2 e CO_2 durante o processo fotocatalítico;
- Análise de toxicidade para avaliar os subprodutos gerados no meio reacional, visando garantir a segurança ambiental;
- Aplicação de métodos quantitativos para a elaboração de uma curva de absorbância em função da concentração de formaldeído;
- Estudo da influência da concentração de formol na cinética de reação e na eficiência de degradação.

REFERÊNCIAS

ABAZARI, R.; MAHJOUB, A. R.; SANATI, S. A facile and efficient preparation of anatase titania nanoparticles in micelle nanoreactors: morphology, structure, and their high photocatalytic activity under UV light illumination. **RSC Advances**, v. 4, n. 99, p. 56406–56414, 29 out. 2014.

Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Resolução da Diretoria Colegiada RDC nº 15, de 26 de março de 2013. Disponível em: <https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2013/rdc0015_26_03_2013.pdf>. Acesso em 24 abr. 2025.

Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Resolução da Diretoria Colegiada - RDC nº 36, de 17 de junho de 2009. Disponível em: <https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2009/res0036_17_06_2009.html>. Acesso em 24 abr. 2025.

Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Resolução da Diretoria Colegiada - RDC nº 63, de 27 de novembro de 2000. Diário Oficial da União, 2009.

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

AHN, K. H. et al. Effects of Surface Area of Titanium Dioxide Precursors on the Hydrothermal Synthesis of Barium Titanate by Dissolution–Precipitation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 37, p. 13370–13376, 9 set. 2013.

ARAÚJO, M. B. **Avaliação da degradação fotocatalítica de soluções de formol e da geração de H₂ utilizando nanotubos de TiO₂**. [Trabalho de Conclusão de Curso] – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Porto Alegre, 2013.

AZBAR, N.; YONAR, T.; KESTIOGLU, K. Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from polyester and acetate fiber dyeing effluent. **Chemosphere**, v. 55, n. 1, p. 35-43, 2004.

BACCARO, A.L.B. *et al.* fotocatalise mediada por tio2 no estado nanoparticulado: revisão da reatividade pelo conceito de traps e algumas aplicações em química analítica. **Química Nova**, 2019.

BACCARO, A.L.B; GUTZ, I. G. R. Fotoeletrocatalise em semicondutores: Dos princípios básicos até sua conformação á nanoescala. **Quimica Nova**, v. 41, n.3, p 326-339, 2018

BERNARDO-GUSMÃO, K.; PERGHER, S. B. C.; DOS SANTOS, E. N. Um panorama da Catálise no Brasil nos últimos 40 anos. **Química Nova**, 3 jul. 2017.

BROWN, P.; Robinson, R. Crystallography in catalysis research: recent developments and future prospects. **Catalysis Science e Technology**, 11(6), 1603-1622, 2021.

BUENO, R. T. et al. Semicondutores heteroestruturados: uma abordagem sobre os principais desafios para a obtenção e aplicação em processos fotoquímicos ambientais e energéticos. **Química Nova**, v. 42, p. 661-675, 2019.

CERVANTES, T. N. M.; ZAIA, D. A. M.; DE SANTANA, H. D. Estudo da fotocatalise heterogênea sobre Ti/TiO₂ na descoloração de corantes sintéticos. **Química Nova**, V. 32, n. 9, 2423-2428, 2009.

COSTA, L. L. Aplicação de nanotubos de titânia na fotodegradação de corantes. Tese (Doutorado em Química) - Universidade de Brasília, Brasília, 2009.

CHEN, X. et al. Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals. **Science (New York, N.Y.)**, v. 331, n. 6018, p. 746–750, 11 fev. 2011.

DE ARAÚJO, K. S. et al. Advanced oxidation processes: a review regarding the fundamentals and applications in wastewater treatment and industrial wastewater. **Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 11, n. 2, p. 387, 15 abr. 2016.

DE BRITO, L.; DE ALMEIDA BRAGA, N. Nanopartículas de TiO₂: síntese pelo método sol-gel e técnicas de caracterização. **Scientia Amazonia**, n. 2, p. 36–59, 2015.

DEZOTTI, M. Curso de “Técnicas de Controle Ambiental em Efluentes Líquidos” Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ, de 4 de maio a 30 de setembro de 1998.

DIAS, F.; FERREIRA, V. F.; CUNHA, A. C. Uma Visão Geral dos Diferentes Tipos de Catálise em Síntese Orgânica. **Revista Virtual de Química**, v. 4, n. 6, p. 840–871, 24 dez. 2012.

DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. **Surface Science Reports**, v. 48, n. 5-8, p. 53–229, jan. 2003

FERREIRA, I. V. L.; DANIEL, L. A. Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 9, n. 4, p. 335–342, dez. 2004.

FERREIRA, L. et al. UMA BREVE REVISÃO SOBRE A CATÁLISE POR ÁTOMOS ISOLADOS: CONCEITOS E APLICAÇÕES. **Química nova**, v. 45, n. 2, p. 194–206, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170822> .Acesso em: 15 abril. 2025.

FORNARI, Ana Maria Dalcin. **Atividade fotocatalítica e fotoeletroquímica de nanotubos TiO₂ impregnados com nanopartículas de metais nobres ou pontos quânticos para aplicação na produção de hidrogênio.** [Dissertação de Mestrado] – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Porto Alegre, 2014.

FUJISHIMA, A., ZHANG, X. **Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches.** *Comptes Rendus Chimie*, 9(5-6), 750-760, 2006 .

HOFFMANN, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D. W.; Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. **Chem Reviews.**(Washington DC, U. S.) 95, 69. 1995.

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. **Chemical agents and related occupations: a review of human carcinogens, 2012.** Lyon, France: IARC, 2012. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK304416/>> Acesso em: 16/08/2021

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. **Formaldehyde, 2-Butoxyethanol and 1-tert-Butoxypropan-2-ol.** IARC, 2006. Disponível em: <IARC Publications Website - Formaldehyde, 2-Butoxyethanol and 1-*tert*-Butoxypropan-2-ol> Acesso em: 16/08/2021

KUDO, A.; MISEKI, Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. **Chem. Soc. Rev.**, v. 38, n. 1, p. 253–278, 2009.

KUNZ, A., PERALTA-ZAMORA, P., MORAES, S. G. D., DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química nova.** Vol. 32, No. 9, 2423-2428, 2002.

LIANG, C.; GUO, Y.-Y.; PAN, Y.-R. A study of the applicability of various activated persulfate processes for the treatment of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 11, n. 2, p. 483–492, 2014.

LIU, C. S.; LI, F. Natural path for more precise determination of band gap by optical spectra. **Optics Communications.** v. 285, n. 12, p. 2868–2873, 8 mar. 2012.

LIU, H. et al. Experimental study of photocatalytic oxidation of formaldehyde and its by-products. **Research on Chemical Intermediates**, v. 32, n. 1, p. 9–16, jan. 2006.

LUCAS, M. S.; PERES, J. A.; PUMA, G. L. Treatment of winery wastewater by ozone-based advanced oxidation processes (O₃, O₃/UV and O₃/UV/H₂O₂) in a pilot-scale bubble column reactor and process economics. **Separation and Purification Technology**, v. 72, n. 3, p. 235241, 2010.

MATZEK, L. W.; CARTER, K. E. Activated persulfate for organic chemical degradation: A review. **Chemosphere**, v. 151, p. 178-188, 2016.

Ministério do Trabalho e Emprego. NR 15 – Atividades e Operações Insalubres. Brasília: Ministério do Trabalho e Emprego, 2014. Disponível em: < <https://www.gov.br/trabalho-e-emprego> >

emprego/pt-br/aceso-a-informacao/participacao-social/conselhos-e-orgaos-colegiados/comissao-tripartite-partitaria-permanente/arquivos/normas-regulamentadoras/nr-15-atualizada-2022.pdf >. Acesso em: 24 abr. 2025.

MOCIOIU, A.-M.; et al. Self-Cleaning and Antibacterial Properties of the Cement Mortar with ZnO/Hydroxyapatite Powders. **Inorganics**, 2022, p. 10, 241. DOI: 10.3390/inorganics10120241.

MOURÃO, H. A. J. L. et al. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2181–2190, 2009.

MUNTER, R – Advanced Oxidation Processes – Current Status and Prospects, **Proc. Estonian Sci. Chem.**, 50 (2), 2001, pp. 59-80.

NALDONI, A. *et al.* Porous TiO₂ microspheres with tunable properties for photocatalytic air purification. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 20, n. 1, p. 445–451, 1 jan. 2013.

NISHIMOTO, S. et al. Underwater superoleophobicity of Nb₂O₅ photocatalyst surface. **Chemical Physics Letters**, v. 726, p. 34–38, jul. 2019.

NOGUEIRA, R. F. P.; ALBERICI, R. M.; JARDIM, W. F. **Heterogeneous photocatalysis: An emerging technology for remediation of VOC contaminated environments**. *Ciência e Cultura Journal of the Brazilian Association for the Advancement of Science*, v.49, n.1-2, p. 14- 24, Jan./Apr. 1997.

NUNES, A.P.B.; Síntese, caracterização e aplicação de fotocatalisadores de TiO₂ nanoestruturados **UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais PGCIMAT**.Disponível em<<https://lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/40483/000828858.pdfsequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 11 mar. 2025.

PELAEZ, M., Nolan, N. T., PILLAI, S. C., SEERY, M. K., FALARAS, P., KONTOS, A. G., DUNLOP, P. S. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, 125, 331-349, 2012.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, S. E.; MACKAY, A. **Advanced oxidation processes of organic contaminant destruction based of the Fenton reaction and related chemistry**. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 36, p. 1-84, 2006.

PINTO, T. et al. FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA APLICADA NA DEGRADAÇÃO DE SOLUÇÃO RESIDUAL DE FORMALDEÍDO COM O USO DE CHAPA DE TITÂNIO ANODIZADA. **V Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental Belo Horizonte/MG**. Disponível em: <<https://www.ibeas.org.br/congresso/Trabalhos2014/I-043.pdf>>. Acesso em: 08 mar. 2025.

QAHTAN, T. F.; et al. State-of-the-art, challenges and prospects of heterogeneous tandem photocatalysis. **Coordination Chemistry Reviews**, 2023, p. 23, 492. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.ccr.2023.215276.

SAIF, M. et al. Improvement of the structural, morphology, and optical properties of TiO₂ for solar treatment of industrial wastewater. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 14, n. 11, 24 out. 2012.

SANTOS, Lidiaine Maria dos. **Preparo e caracterização de catalisadores baseados em óxido de titânio dopado com íons prata, para emprego em fotocatalise**. 2013. [Dissertação de Mestrado] – Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Uberlândia, 2013.

SANTOS, Lidiaine Maria dos. **Síntese e caracterização de TiO₂ com modificações superficiais para aplicação em fotocatalise heterogênea**. [Tese de Doutorado] – Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Uberlândia, 2017.

SANTOS, L. M.; MACHADO, A. E. H. Synthesis of nano-TiO₂ assisted by glycols and submitted to hydrothermal or conventional heat treatment with promising photocatalytic activity. **PeerJ Materials Science**, v. 3, p. e13, 2021. Disponível em: <http://doi.org/10.7717/peerj-matsci.13>. Acesso em: 12 mar. 2025.

SILVA, A. B. Caracterização de catalisadores para reações orgânicas. **Editora Científica Nacional**. 2018.

SMITH, L. R. Surface analysis of catalytic materials using FTIR and XPS. **Applied Catalysis A: General**, 578, 29-42, 2019.

SOARES, OLÍVIA SALOMÉ G. P.; FARIA, PATRÍCIA; ÓRFÃO, JOSÉ J. M.; PEREIRA, MANUEL FERNANDO R.. Ozonation of textile effluents and dye solutions under continuous operation: Influence of operating parameters. **Journal of Hazardous Materials**. v. 137, n. 3, p. 1664–1673, 11 out. 2006.

SUN, J.H.; SUN, S.P.; WANG, G.L.; QIAO, L.P. Degradation of azo dye Acid black 1 using low concentration iron of Fenton process facilitated by ultrasonic irradiation. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 14, n. 6, p. 761–766, set. 2007.

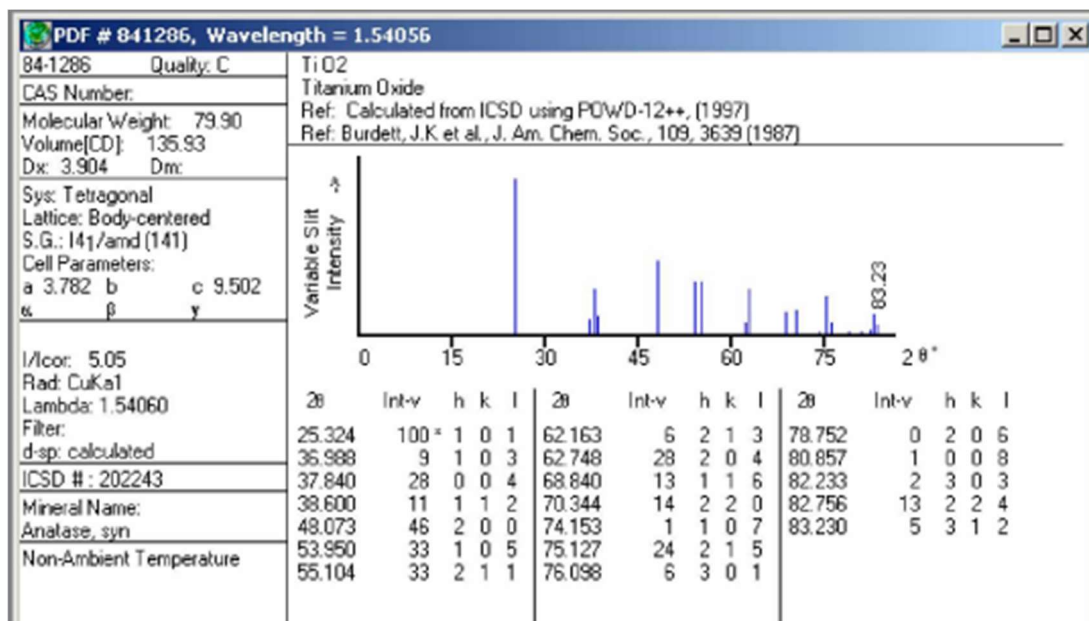
TROVÓ, A. G.; MELO, S. A. S.; NOGUEIRA, R. F. P. Photodegradation of the pharmaceuticals amoxicillin, bezafibrate and paracetamol by the photo-Fenton process—Application to sewage treatment plant effluent. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 198, n. 2-3, p. 215–220, ago. 2008.

United States Environmental Protection Agency (USEPA). Toxicological Review of Formaldehyde Inhalation Assessment: In Support of Summary Information on the Integrated Risk Information System (IRIS). EPA/635/R-10/002F, 2010.

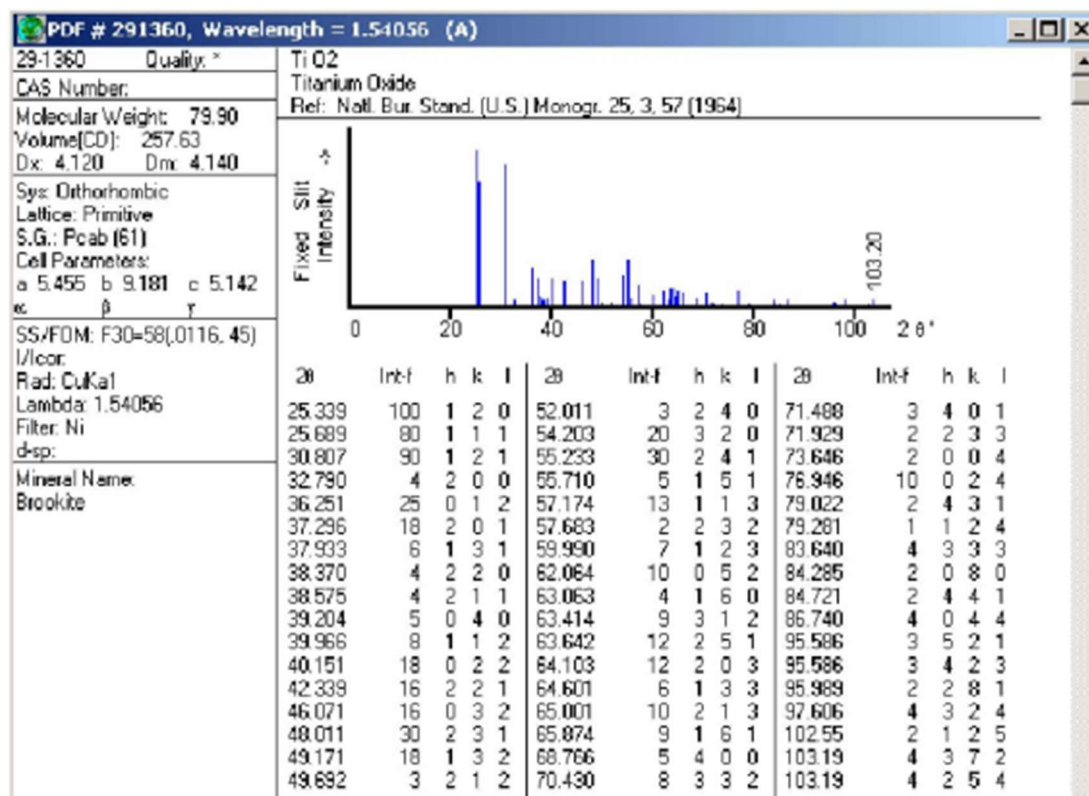
VASCONCELOS, D. V.; GOMES, A. Tratamento de efluentes de posto de combustíveis para reuso usando processos oxidativos avançados. **Caderno UNIFOA**, v. 11, p. 35-46. 2009

ANEXOS

ANEXO A – Ficha cristalográfica JCPDS para o polimorfo anatase.



ANEXO B – Ficha cristalográfica JCPDS para o polimorfo brookita.



ANEXO C – Ficha cristalográfica JCPDS para o polimorfo rutilo.

