



A Produção do Conhecimento na Engenharia Química

**Carmen Lúcia Voigt
(Organizadora)**



A Produção do Conhecimento na Engenharia Química

**Carmen Lúcia Voigt
(Organizadora)**

2019 by Atena Editora
Copyright © Atena Editora
Copyright do Texto © 2019 Os Autores
Copyright da Edição © 2019 Atena Editora
Editora Chefe: Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira
Diagramação: Natália Sandrini
Edição de Arte: Lorena Prestes
Revisão: Os Autores



Todo o conteúdo deste livro está licenciado sob uma Licença de Atribuição Creative Commons. Atribuição 4.0 Internacional (CC BY 4.0).

O conteúdo dos artigos e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos autores. Permitido o download da obra e o compartilhamento desde que sejam atribuídos créditos aos autores, mas sem a possibilidade de alterá-la de nenhuma forma ou utilizá-la para fins comerciais.

Conselho Editorial

Ciências Humanas e Sociais Aplicadas

Profª Drª Adriana Demite Stephani – Universidade Federal do Tocantins
Prof. Dr. Álvaro Augusto de Borba Barreto – Universidade Federal de Pelotas
Prof. Dr. Alexandre Jose Schumacher – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso
Prof. Dr. Antonio Carlos Frasson – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof. Dr. Antonio Isidro-Filho – Universidade de Brasília
Prof. Dr. Constantino Ribeiro de Oliveira Junior – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Cristina Gaio – Universidade de Lisboa
Prof. Dr. Deyvison de Lima Oliveira – Universidade Federal de Rondônia
Prof. Dr. Edvaldo Antunes de Faria – Universidade Estácio de Sá
Prof. Dr. Eloi Martins Senhora – Universidade Federal de Roraima
Prof. Dr. Fabiano Tadeu Grazioli – Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões
Prof. Dr. Gilmei Fleck – Universidade Estadual do Oeste do Paraná
Profª Drª Ivone Goulart Lopes – Istituto Internazionele delle Figlie di Maria Ausiliatrice
Prof. Dr. Julio Candido de Meirelles Junior – Universidade Federal Fluminense
Profª Drª Keyla Christina Almeida Portela – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso
Profª Drª Lina Maria Gonçalves – Universidade Federal do Tocantins
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Prof. Dr. Marcelo Pereira da Silva – Universidade Federal do Maranhão
Profª Drª Miranilde Oliveira Neves – Instituto de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará
Profª Drª Paola Andressa Scortegagna – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Rita de Cássia da Silva Oliveira – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Sandra Regina Gardacho Pietrobon – Universidade Estadual do Centro-Oeste
Profª Drª Sheila Marta Carregosa Rocha – Universidade do Estado da Bahia
Prof. Dr. Rui Maia Diamantino – Universidade Salvador
Prof. Dr. Urandi João Rodrigues Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará
Profª Drª Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande
Prof. Dr. Willian Douglas Guilherme – Universidade Federal do Tocantins

Ciências Agrárias e Multidisciplinar

Prof. Dr. Alan Mario Zuffo – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Prof. Dr. Alexandre Igor Azevedo Pereira – Instituto Federal Goiano
Profª Drª Daiane Garabeli Trojan – Universidade Norte do Paraná
Prof. Dr. Darllan Collins da Cunha e Silva – Universidade Estadual Paulista
Profª Drª Diocléa Almeida Seabra Silva – Universidade Federal Rural da Amazônia
Prof. Dr. Fábio Steiner – Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Profª Drª Girlene Santos de Souza – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Prof. Dr. Jorge González Aguilera – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Prof. Dr. Júlio César Ribeiro – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Profª Drª Raissa Rachel Salustriano da Silva Matos – Universidade Federal do Maranhão
Prof. Dr. Ronilson Freitas de Souza – Universidade do Estado do Pará
Prof. Dr. Valdemar Antonio Paffaro Junior – Universidade Federal de Alfenas

Ciências Biológicas e da Saúde

Prof. Dr. Benedito Rodrigues da Silva Neto – Universidade Federal de Goiás
Prof. Dr. Edson da Silva – Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri
Profª Drª Elane Schwinden Prudêncio – Universidade Federal de Santa Catarina
Prof. Dr. Gianfábio Pimentel Franco – Universidade Federal de Santa Maria
Prof. Dr. José Max Barbosa de Oliveira Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará
Profª Drª Magnólia de Araújo Campos – Universidade Federal de Campina Grande
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Profª Drª Vanessa Lima Gonçalves – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande

Ciências Exatas e da Terra e Engenharias

Prof. Dr. Adélio Alcino Sampaio Castro Machado – Universidade do Porto
Prof. Dr. Alexandre Leite dos Santos Silva – Universidade Federal do Piauí
Profª Drª Carmen Lúcia Voigt – Universidade Norte do Paraná
Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof. Dr. Fabrício Menezes Ramos – Instituto Federal do Pará
Prof. Dr. Juliano Carlo Rufino de Freitas – Universidade Federal de Campina Grande
Profª Drª Neiva Maria de Almeida – Universidade Federal da Paraíba
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) (eDOC BRASIL, Belo Horizonte/MG)	
P964	A produção do conhecimento na engenharia química [recurso eletrônico] / Organizadora Carmen Lúcia Voigt. – Ponta Grossa, PR: Atena Editora, 2019. Formato: PDF Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader. Modo de acesso: World Wide Web. Inclui bibliografia ISBN 978-85-7247-747-5 DOI 10.22533/at.ed.475190611 1. Engenharia química – Pesquisa – Brasil. I. Voigt, Carmen Lúcia. CDD 660.76
Elaborado por Maurício Amormino Júnior – CRB6/2422	

Atena Editora
Ponta Grossa – Paraná - Brasil
www.atenaeditora.com.br
contato@atenaeditora.com.br

APRESENTAÇÃO

A Engenharia Química, devido preocupação em desenvolver produtos e processos de produção, é responsável por pesquisas e projetos em relação aos materiais que passam por mudanças físicas e químicas, adquirindo outras características. A manipulação de compostos e substâncias para se criar novos produtos é o foco da Engenharia Química. Estes produtos proporcionam uma melhoria na qualidade de vida humana, pois além de pesquisas relacionadas, existe a preocupação em viabilizar as invenções, criar métodos baratos e eficientes de fabricação em massa, implementar processos químico-industriais cada vez melhores, mais econômicos e mais ecológicos.

O mercado de trabalho na área da Engenharia Química volta-se, por exemplo, para as áreas de energias renováveis (biocombustíveis), para a extração de óleos vegetais e para a produção de ração animal. Há espaço nas indústrias de tintas prediais e automotivas (máquinas agrícolas), nas indústrias têxteis, de cosméticos e higiene pessoal, assim como nas indústrias de tratamento de superfícies metálicas e não metálicas. Os profissionais também podem atuar nas indústrias de transformação dos polímeros, de gemas e joias, de erva-mate, frigoríficas e em laticínios, bem como nas indústrias farmacêuticas e de medicamentos.

Neste volume, organizado para você, apresentamos a produção de conhecimento na Engenharia Química através da realização de pesquisas diversas que abrangem desde nanomateriais na indústria de fármacos, métodos para degradação de poluentes, recuperação e purificação de compostos tanto de origem orgânica ou inorgânica, métodos de adsorção de corantes, até síntese de materiais, como óxido de grafeno e zeólita sodalita, por questões ambientais e energéticas.

Com base nestes trabalhos, convidamos você a aprimorar seus conhecimentos na área da Engenharia Química. Os trabalhos selecionados oportunizam uma nova visão de materiais, métodos e técnicas, mostrando a produção de conhecimento na área bem como o impacto tecnológico no desenvolvimento da indústria e sua relação direta com a sociedade e meio ambiente.

Boa leitura.

Carmen Lúcia Voigt

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	1
NANOMATERIAIS NA INDÚSTRIA DE FÁRMACOS	
Marlucia Ribeiro Barbosa Bourguignon	
Mariana César	
Iara Sperandio	
Damaris Guimarães	
DOI 10.22533/at.ed.4751906111	
CAPÍTULO 2	11
PRODUÇÃO DE FOTOCATALISADORES PARA DEGRADAÇÃO DOS HORMÔNIOS 17 β -ESTRADIOL E 17 α -ETINILESTRADIOL	
Ramiro Picoli Nippes	
Sérgio Ursulino Junior	
Tháisa Frossard Coslop	
Mara Heloisa Neves Olsen Scaliante	
DOI 10.22533/at.ed.4751906112	
CAPÍTULO 3	22
MICROENCAPSULAMENTO DE ÓLEOS ESSENCIAIS: CONCEITOS E APLICAÇÕES	
Lidiane Diniz do Nascimento	
Márcia Moraes Cascaes	
Kauê Santana da Costa	
Eloisa Helena de Aguiar Andrade	
Elisângela Lima Andrade	
Cristiane Maria Leal Costa	
Lênio José Guerreiro de Faria	
DOI 10.22533/at.ed.4751906113	
CAPÍTULO 4	36
ANÁLISE TERMODINÂMICA DA FORMAÇÃO DE HIDROGÊNIO E GÁS DE SÍNTESE AO LONGO DA REAÇÃO DE GASEIFICAÇÃO COM ÁGUA SUPERCRÍTICA DO GLICEROL	
Julles Mitoura dos Santos Junior	
Annamaria Doria Souza Vidotti	
Reginaldo Guirardello	
Antônio Carlos Daltro de Freitas	
DOI 10.22533/at.ed.4751906114	
CAPÍTULO 5	49
PERFORMANCE OF A CYCLONE ADAPTED WITH WATER SPRAYERS	
Ana Clara Alves Justi	
Gabriel Henrique Justi	
Mônica Lopes Aguiar	
DOI 10.22533/at.ed.4751906115	

CAPÍTULO 6 62

SISTEMAS AQUOSOS BIFÁSICOS: UMA PLATAFORMA PARA A EXTRAÇÃO E PURIFICAÇÃO DE COMPOSTOS

Luan Vittor Tavares Duarte de Alencar
Laís Maria Santos Passos
Ricardo Porto Santos
Cleide Mara Faria Soares
Álvaro Silva Lima
Ranyere Lucena de Souza

DOI 10.22533/at.ed.4751906116

CAPÍTULO 7 75

AValiação DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO EM BIOCARVÃO PREPARADO POR PIRÓLISE DE CASCA DE EUCALIPTO

Lucas Destefani Paquini
Ueslei Giori Favero
Ruan de Oliveira Alves
Cynthia Pereira dos Santos
Jean Cota Coura
Renato Ribeiro Passos
Luciene Paula Roberto Profeti
Demetrius Profeti

DOI 10.22533/at.ed.4751906117

CAPÍTULO 8 85

INFLUÊNCIA DA AGITAÇÃO, pH E TEMPERATURA NO ESTUDO DA CINÉTICA E EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DO CORANTE VERMELHO CONGO

Priscila Pereira Silva
Bruno Henrique Peressin Lanzoni
Evandro Roberto Alves

DOI 10.22533/at.ed.4751906118

CAPÍTULO 9 99

TINGIMENTO DE POLIAMIDA ADICIONANDO β -CICLODEXTRINA AO BANHO DE TINGIMENTO

Ana Luísa Alves Musialak
Bruna Thaisa Martins Ferreira
Washington Luiz Félix Santos

DOI 10.22533/at.ed.4751906119

CAPÍTULO 10 106

PREPARAÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFITE PARA PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS $\text{Cu@TiO}_2/\text{RGO}$ UTILIZADOS COMO FOTOCATALISADORES

Jean César Marinozi Vicentini
Eduardo Sbardellati Barbieri
Gimerson Weigert Subtil
Nathalia Caputo da Silva
Fernanda Ribeiro Gaspar Branco da Silva
Mara Heloisa Neves Olsen Scaliante

DOI 10.22533/at.ed.47519061110

CAPÍTULO 11 118

SÍNTESE DE ZEÓLITA TIPO SODALITA A PARTIR DA CINZA VOLANTE

Emerson Cardoso Rodrigues
José Antônio da Silva Souza
Emanuel Negrão Macêdo
Carlos Augusto da Rocha Junior
Alice dos Prazeres Pinheiro
Romero Moreira de Oliveira
Dilson Nazareno Pereira Cardoso
Wenderson Gomes dos Santos
Bruno Maués Farias

DOI 10.22533/at.ed.47519061111

SOBRE A ORGANIZADORA..... 132

ÍNDICE REMISSIVO 133

PRODUÇÃO DE FOTOCATALISADORES PARA DEGRADAÇÃO DOS HORMÔNIOS 17 β -ESTRADIOL E 17 α -ETINILESTRADIOL

Ramiro Picoli Nippes

Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química
Maringá – Paraná

Sérgio Ursulino Junior

Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química
Maringá – Paraná

Tháisa Frossard Coslop

Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química
Maringá – Paraná

Mara Heloisa Neves Olsen Scaliante

Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química
Maringá – Paraná

RESUMO: A contaminação da água por diferentes poluentes é uma preocupação bastante pertinente, e que tem aumentado com o passar dos anos, principalmente após a criação da classe dos micropoluentes de preocupações emergentes, que incluem entre outras substâncias os hormônios naturais (17 β – Estradiol) e sintéticos (17 α – Etinilestradiol). Os hormônios entram no ambiente a partir do lançamento de esgoto doméstico em corpos hídricos e os processos de tratamento convencionais não eliminam esses hormônios, que são os principais causadores de interferência

no sistema endócrino de humanos e outros animais. Com isso, o grande desafio em questão é complementar o processo convencional com processos mais eficientes na eliminação desses compostos, como o processo de fotocatalise heterogênea, contudo, para sua total eficiência é necessária a presença de um catalisador junto ao processo. Dessa forma, o objetivo desse trabalho foi contribuir para o desenvolvimento de método de tratamento por fotocatalise a partir da produção de catalisadores capazes de degradar esses hormônios a partir da irradiação solar. Os catalisadores foram preparados a partir da dopagem do dióxido de titânio com nitrato dos metais de prata, cobre e ferro nas proporções molares de 1 e 5 % e caracterizados por diferentes técnicas instrumentais de análise mostrando a obtenção de catalisadores com potencial para degradação dos hormônios.

PALAVRAS-CHAVE: Fotocatálise heterogênea, irradiação solar, dióxido de titânio.

ABSTRACT: Contamination of water by different pollutants is a very relevant concern, which has increased over the years, especially after the creation of the class of micro-pollutants of emerging concerns, which include among other substances natural hormones (17 β -Estradiol) and synthetic (17 α -Ethinylestradiol). Hormones enter the environment from the discharge of domestic sewage into water bodies and

conventional treatment processes do not eliminate these hormones, which are the main causes of interference in the endocrine system of humans and other animals. Thus, the great challenge in question is to complement the conventional process with more efficient processes in the elimination of these compounds, such as the heterogeneous photocatalysis process, however, for its total efficiency, the presence of a catalyst is necessary next to the process. Thus, the objective of this work was to contribute to the development of photocatalysis treatment method from the production of catalysts capable of degrading these hormones from solar irradiation. The catalysts were prepared by doping titanium dioxide with nitrate of silver, copper and iron metals in molar proportions of 1 and 5% and characterized by different instrumental analysis techniques showing catalysts with potential for hormone degradation.

KEYWORDS: Heterogeneous photocatalysis, solar irradiation, titanium dioxide.

1 | INTRODUÇÃO

Diariamente os seres humanos fazem uso de vários compostos orgânicos sintéticos, como, produtos farmacêuticos, produtos de higiene pessoal, hormônios sintéticos, produtos veterinários, pesticidas, produtos e subprodutos industriais, aditivos alimentares e drogas ilícitas (ARRAIS *et al.*,2005).

A persistência dessas substâncias no ambiente levou a criação da classe dos micropoluentes de preocupações emergentes (ME). Este termo se refere aos contaminantes orgânicos encontrados em amostras aquosas em concentrações de nanogramas por litro (ng.L^{-1}) e microgramas por litro ($\mu\text{g.L}^{-1}$). (JORGENSEN; HALLING-SORENSEN, 2000).

Estudos revelam que estes micropoluentes mesmo presentes em pequenas concentrações podem interferir no sistema endócrino de humanos e de outros animais, afetando a saúde, o crescimento e a reprodução dos mesmos, sendo conhecidos como interferentes endócrinos (IE). Alguns efeitos citados estão associados à exposição de diversas espécies aos IE, como diminuição na eclosão de ovos de pássaros, peixes e tartarugas; feminização de peixes machos; problemas no sistema reprodutivo de peixes, répteis, pássaros e mamíferos e, alterações no sistema imunológico de mamíferos marinhos. Nos seres humanos, esses efeitos podem incluir a redução da quantidade de esperma, o aumento da incidência de câncer de mama, de testículo e de próstata, e a endometriose (BILA E DEZOTTI, 2007)

A lista de IE resultantes de atividades antrópicas e encontradas em águas residuais é extensa. Contudo, os hormônios naturais (estrone, 17β -estradiol e estriol) e sintéticos (17α -etinilestradiol e mestranol) são os principais causadores de atividades estrogênicas encontrado em corpos aquáticos e no esgoto bruto ou tratado. Esses hormônios possuem uma estrutura química básica de 17 átomos de carbono dispostos em quatro anéis ligados entre si (A, B, C, e D), estrutura conhecida

como ciclopentano-peridro-fenantreno (Figura 1). Esta estrutura pode conter ligações duplas, metilas, carbonilas e hidroxilas originando uma série de hormônios esteroidais derivados, como o caso do 17 α -Etinilestradiol que é obtido a partir da partir da adição de um radical etinil na molécula de 17 β -estradiol, no carbono 17, dando a ele maior potencial estrogênico e maior resistência à biodegradação (JÜRGENS et al., 2002). São excretados através da urina em suas formas biologicamente ativas, ou seja, como conjugados solúveis em água e, em menor proporção, por meio das fezes.

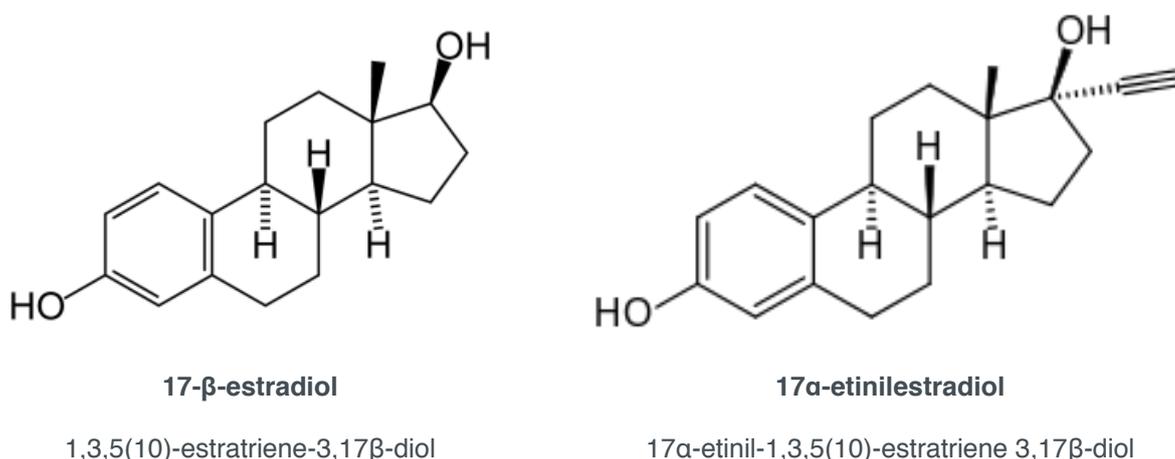


Figura 1 – Estrutura Molecular, nome e Fórmula Molecular dos principais hormônios causadores de atividades estrogênicas.

Desde o início dos anos 2000 já se falava da necessidade de novas alternativas para tratamento de água e em 2004, Kummerer afirmou que o processo constituído das etapas de clarificação-coagulação, floculação, sedimentação, filtração e cloração utilizadas na maioria das estações de tratamento de água (ETA) não eram muito eficazes na remoção de IE presentes nas águas contaminadas, assim, novas alternativas para tratamento destes compostos precisariam ser investigadas (KUMMERER, 2004). Entre as alternativas auxiliares de tratamento utilizadas, os Processos Oxidativos Avançados (POA's) merecem destaque, pois, estes processos possuem a capacidade de transformar grande parte dos contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos. Cabe ressaltar ainda que os POA's se caracterizam pela geração de radicais oxidantes e altamente reativos em solução aquosa, em particular o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$).

Uma forma de gerar radicais hidroxilas é a utilização de meios fotoquímicos com radiação ultravioleta (UV) em combinação com dióxido de titânio (TiO_2), em um processo conhecido como fotocatalise heterogênea. Vários semicondutores podem agir como fotocatalisadores: TiO_2 , ZnO , CeO_2 , CdS , ZnS , entre outros (GOGATE; PANDIT, 2003). O semicondutor pode ser utilizado para reações de foto-oxirredução devido à sua estrutura eletrônica, caracterizada por uma banda de valência ocupada, uma banda de condução vazia e uma diferença de potencial (*band gap*) em um nível intermediário (HOFFMANN *et al.* 1995). O TiO_2 é o semicondutor mais utilizado devido

a suas características inerentes, como por exemplo, baixo custo, baixa toxicidade, foto-estável e por ter uma larga faixa de pH dentro da qual pode atuar (SANTANA & FERNANDES-MACHADO, 2002; RODRIGUES et al., 2008).

No Brasil, onde há incidência de luz solar durante grande parte do ano é possível à utilização dessa fonte de energia como forma de diminuir os custos do processo. No entanto, o TiO_2 apresenta energia de *band gap* em torno de 3,2 eV, sendo eficaz em radiações de até 385 nm, inviabilizando a sua utilização sob a irradiação visível.

Mboula *et al.*, (2015) estudaram a fotodegradação de 17 β -estradiol (E2) utilizando TiO_2 (AEROXIDE® $S_{\text{BET}} = 50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) da Evonik Degussa GmbH (Frankfurt, Alemanha) como catalisador de referência e mais três catalisadores TiO_2 nanocristalino (ECT-1023t, $S_{\text{BET}} = 18,3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$); TiO_2 modificado com nitrogênio (N- TiO_2 , $S_{\text{BET}} = 141 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$); e composto de óxido de grafeno- TiO_2 reduzido (GO- TiO_2 , $S_{\text{BET}} = 110 \text{ m}^2 / \text{g}$). GO- TiO_2 (teor de óxido de grafeno de 4,0% em peso). Os testes foram conduzidos em um reator de forma cilíndrica, irradiado com um simulador solar (Newport, EUA), equipado com uma lâmpada de arco Xenon de 450W. Os resultados alcançados demonstraram que não houve efeito de adsorção do hormônio. A degradação fotocatalítica de E2 foi influenciada pela natureza do catalisador e nos comprimentos de onda da irradiação (UV-vis ou UV). Entre os catalisadores testados o GO- TiO_2 foi o catalisador mais eficiente sob irradiação UV-visível e o ECT-1023t é o catalisador mais eficiente sob irradiação UV. No entanto, independentemente do tipo de irradiação, o Evonik Degussa GmbH é mais eficiente do que os outros catalisadores. Após 60 min de tratamento fotocatalítico sob irradiação UV, AEROXIDE®, ECT-1023t, GO- TiO_2 e N- TiO_2 E2 degradaram 98%, 77%, 48% e 27%, respectivamente. Sob simulação UV-vis luz solar, 86%, 40%, 59% e 23% de E2 foram degradados usando AEROXIDE®, ECT-1023t, GO- TiO_2 e N- TiO_2 , respectivamente.

No entanto, o TiO_2 apresenta *band gap* de 3.2 eV, o que limita os comprimentos de onda da fotoexcitação necessário para ativar essas reações à luz ultravioleta (UV) (<400 nm). Porque a luz UV representa 3% a 5% da energia solar energia radiativa, a maioria da energia solar é supérflua e, portanto, é desperdiçado quando a fotorreação catalisada por TiO_2 é realizada sob a excitação da energia solar. O esforço então é ampliar a faixa de absorção de luz pelo TiO_2 em direção aos comprimentos de onda da luz visível.

O aumento da fotoatividade do TiO_2 dopado com metal na região do visível pode ser explicado pelo surgimento de estados eletrônicos decorrentes da estrutura eletrônica do dopante, em níveis intermediários na região do *band gap* do material. Assim, a transição de transferência de carga desses estados para a BC do TiO_2 acaba por tornar possível a excitação do semiconductor por fótons com menos energia que a do *band gap* do TiO_2 puro (DEVI & KUMAR 2011), ou seja, para aumentar a atividade catalítica do TiO_2 sob radiação solar, uma das alternativas é utilizá-lo dopado com metais, dentre eles, destacam-se os metais de transição que além do baixo custo, quando comparado a metais mais nobres, apresentam orbitais de valência do tipo d

e tem se mostrado uma rota muito eficaz para melhorar a sua atividade fotocatalítica na região do visível.

Da Silva *et al.*, (2013) sintetizaram (método hidrotérmico), caracterizaram e avaliaram a atividade fotocatalítica de catalisadores nanoestruturados de TiO_2 (Degussa P-25) dopados com metais (Au, Ag, Zn, Pd e Cu). A partir dos resultados alcançados os autores concluíram que, em relação à energia de *band gap*, ela diminuiu com o aumento da temperatura de calcinação, para um mesmo pH de síntese. Nos fotocatalisadores dopados foi possível verificar que o metal dopante promoveu uma redução na energia de *band gap* e, assim, um aumento na atividade fotocatalítica, conforme esperado. No entanto, os autores ressaltam que, a absorção de radiação em comprimentos de onda na região do visível, por si só, não assegura um aumento na atividade fotocatalítica, pois esta depende, dentre outros fatores, da taxa de recombinação das espécies fotogeradas.

Lei *et al.*, (2014) prepararam e caracterizaram nanomateriais de TiO_2 dopados com Ag e avaliaram sua fotoatividade na redução de Cr (VI) sob luz visível. Com os resultados, os autores puderam afirmar que a energia de *band gap* diminuiu após a dopagem com Ag. Em comparação com o TiO_2 calcinado à 500 °C, pode-se observar claramente que as posições da borda de absorção de todas as amostras dopadas com Ag se estendem para a região visível. Os resultados mostraram que a dopagem com Ag e a temperatura de calcinação desempenharam um papel importante na microestrutura e na atividade fotocatalítica das amostras. Amostras de TiO_2 dopadas com Ag calcinadas a 400 °C apresentaram maior atividade fotocatalítica do que as outras amostras sob luz visível.

Ganesh *et al.*, (2012) prepararam e caracterizaram TiO_2 dopado com Fe (0,1 a 10% de Fe) seguindo uma técnica convencional de co-precipitação. De acordo com os resultados, os autores concluíram que 0,1% em peso de Fe já é suficiente para transformar o TiO_2 de totalmente rutilico para a fase totalmente anatase e aumentar a área de superfície específica do TiO_2 de 23,25 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para 65,92 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. A dopagem com Fe conferiu um desvio para a capacidade de absorção de luz do TiO_2 e reduziu consideravelmente a sua energia de *band gap*. Entre os TiO_2 dopados com Fe, o que é dopado com 0,1% em massa apresentou a maior atividade fotocatalítica para a degradação do azul de metileno (MB) sob irradiação de luz solar simulada.

Desta forma, considerando a baixa eficácia dos processos convencionais de tratamento de água para a remoção de interferentes endócrinos e o potencial de desenvolvimento de novas tecnologias de tratamento a partir da utilização do TiO_2 como fotocatalisador para degradação desses compostos, o presente trabalho apresentou como objetivo a síntese e caracterização de semicondutores para uso no processo de degradação dos hormônios 17 β – Estradiol e 17 α – Etinilestradiol com irradiação solar.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

Para o preparo dos fotocatalisadores, utilizou-se catalisadores comerciais TiO_2 (Kronos) que foram dopados com três metais de transição a partir do uso de nitrato de férrico P.A. (Synth), nitrato de cobre II P.A. (Synth) e nitrato de prata P.A. (Synth). Reagentes utilizados foram em grau cromatográfico.

2.1 Preparação dos Fotocatalisadores

O TiO_2 puro foi usado como precursor e dopado com três metais de transição, Cu, Ag e Fe, tendo como fonte os nitratos de cada metal respectivamente. A metodologia empregada foi baseada no trabalho de Mecha *et al.*, (2016) com as seguintes etapas: inicialmente foi adicionado ao TiO_2 quantidades adequadas de cada nitrato, para se obter a proporção desejada, 1 e 5% (m/m). Em seguida adicionou-se água destilada e a mistura obtida foi colocada sob agitação constante durante 24 horas.

Após as 24 h iniciais a mistura foi colocada na estufa a 100 °C por mais 24 horas para retirada d'água. Em seguida, a amostra foi calcinada em mufla à 500°C por 24h conforme metodologia proposta por Sluasarski-Santana *et al.*, (2017). Após a calcinação o material obtido foi macerado para redução das partículas. Desta forma foram obtidos sete fotocatalisadores incluindo o precursor e denominados de acordo com o metal de transição presente e seu percentual: TiO_2 ; TiO_2/Ag -1, TiO_2/Ag -5, TiO_2/Cu -1, TiO_2/Cu -5, TiO_2/Fe -1, TiO_2/Fe -5, respectivamente.

2.2 Caracterização dos Fotocatalisadores

As técnicas de caracterização empregadas foram: Para visualização da morfologia das amostras de catalisadores, foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura Shimadzu SS – 550, Superscan, software Superscan SS-550. As amostras foram aderidas em um suporte com utilização de uma fita dupla-face, condutora de carbono e posteriormente metalizadas com ouro para garantir a condutividade elétrica de sua superfície de observação. A metalização foi realizada em metalizador Ball-TEC SCD 050.

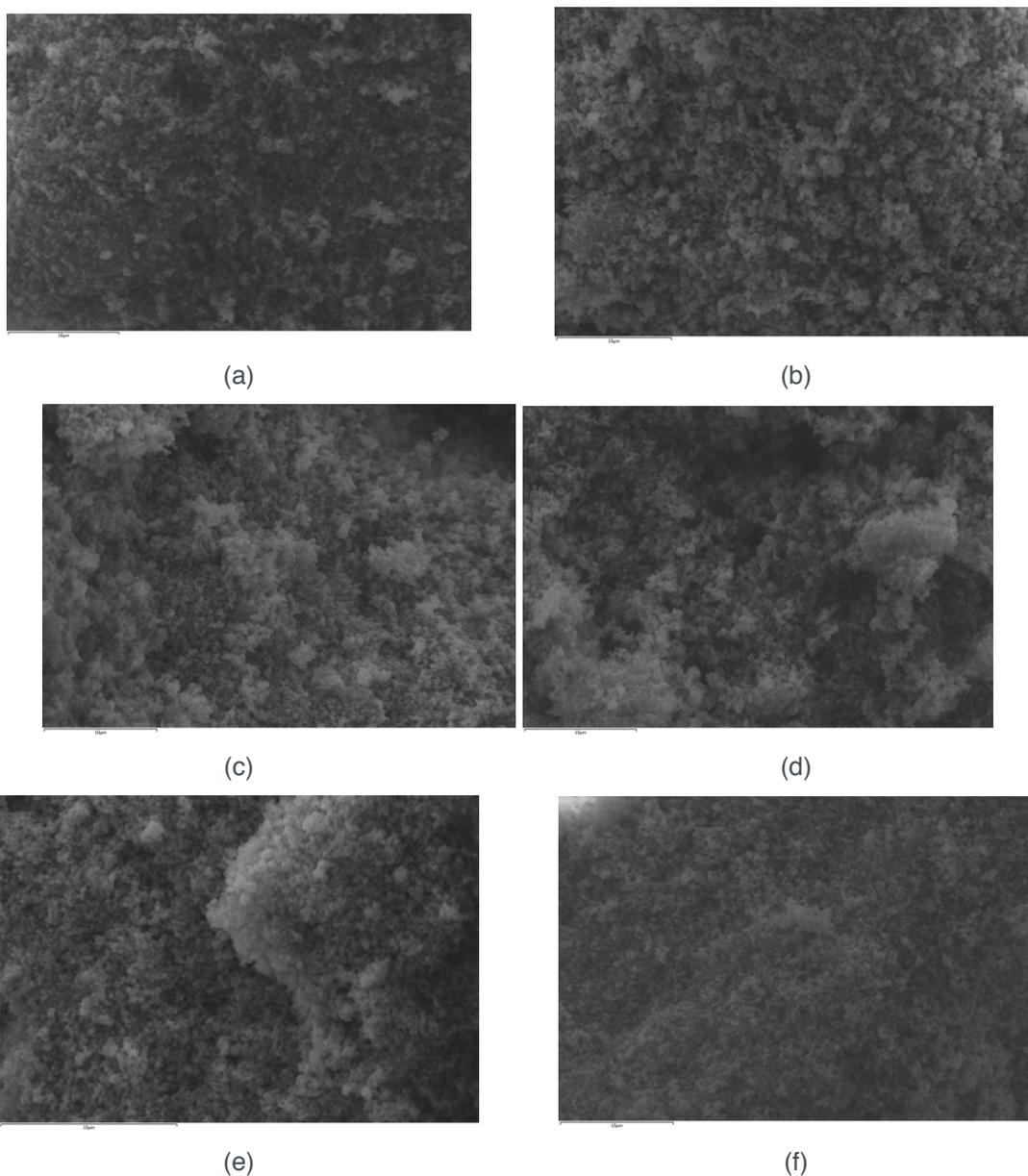
Para uma análise qualitativa de como os elementos químicos estão distribuídos na superfície do material foi utilizada a técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) acoplada ao Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). As análises foram realizadas na Central de Microscopia (CMI) do Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP) da Universidade Estadual de Maringá (UEM).

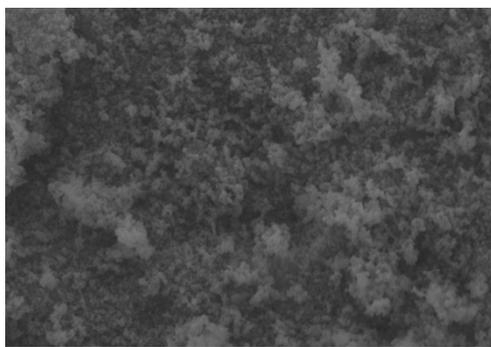
Para determinação da energia de *band gap* foi realizada a análise de Espectroscopia Fotoacústica. Esta análise foi realizada em equipamento do Departamento de Física DFI/UEM, com programação de fenda de 3,16, velocidade de 300 m/s, frequência de 23Hz e tempo de espera de 1 s. E por fim foi realizada a análise de Difração de raios-X por meio do difratômetro de Raios-X Bruker D8

Advance, intervalo de 2θ de 5 a 85° , radiação $\text{CuK}\alpha$, $0,24^\circ/\text{min}$ na varredura, 40 kV e 50 mA.

3 | RESULTADO E DISCUSSÕES

A partir da análise de Microscopia Eletrônica de Varredura foi possível obter as micrografias das superfícies dos fotocatalisadores junto com os espectros de EDS e fazer uma análise morfológica dos mesmos. As micrografias são apresentadas na Figura 2 e o resultado do EDS é apresentado na Tabela 1.





(g)

Figura 2 – Micrografias para os fotocatalisadores (a) TiO₂ puro, (b) TiO₂/Ag-1, (c) TiO₂/Ag-5, (d) TiO₂/Cu-1, (e) TiO₂/Cu-5, (f) TiO₂/Fe-1 e (g) TiO₂/Fe-5.

Fotocatalisador	Ti (%)	Metal de transição (%)	σ
TiO ₂	100	-	0,0
TiO ₂ /Ag-1	98,9	1,1	0,6
TiO ₂ /Ag-5	96,6	3,4	1,1
TiO ₂ /Cu-1	97,3	2,7	0,6
TiO ₂ /Cu-5	96,8	3,2	0,8
TiO ₂ /Fe-1	99,1	0,9	0,4
TiO ₂ /Fe-5	66,4	3,6	0,6

Tabela 1 – Resultado da análise de EDS para os fotocatalisadores.

A partir das micrografias foi possível observar, em todas as amostras analisadas, um conjunto de aglomerados formados por partículas de reduzidas dimensões reunidas. De forma geral, o processo de incorporação dos metais de transição não representou nenhuma alteração significativa na morfologia dos catalisadores sintetizados, quando estes são comparados com seu precursor. Com relação à técnica de EDS, foi possível detectar a presença dos íons metálicos incorporados ao TiO₂ e mesmo o EDS sendo uma técnica de caráter qualitativo, pode-se afirmar que houve uma incorporação dos íons metálicos ao TiO₂.

A partir dos difratogramas obtidos para os fotocatalisadores foi possível observar que as amostras de TiO₂ comercial e TiO₂ impregnado com os metais de transição apresentaram picos idênticos em toda extensão 2θ , mostrando que não houve mudança de fase ativa após os procedimentos de impregnação. Para o dióxido de titânio foram obtidos todos os planos cristalinos da fase anatase identificados segundo a ficha catalográfica (PDF#841286) do ICDD conforme visto na (Figura 3) corroborando com o trabalho de Li et al. (2016). Além de todos os picos característicos também apresentou alta cristalinidade. A Figura 3 mostra picos muito intensos em 25.4° e 48.2°, que representa a fase anatase do dióxido de titânio (código ICSD 009852), provando a predominância desse tipo de estrutura no material (Teixeira et al., 2016), como indicado pelo fabricante (80% anatase e 20% rutila).

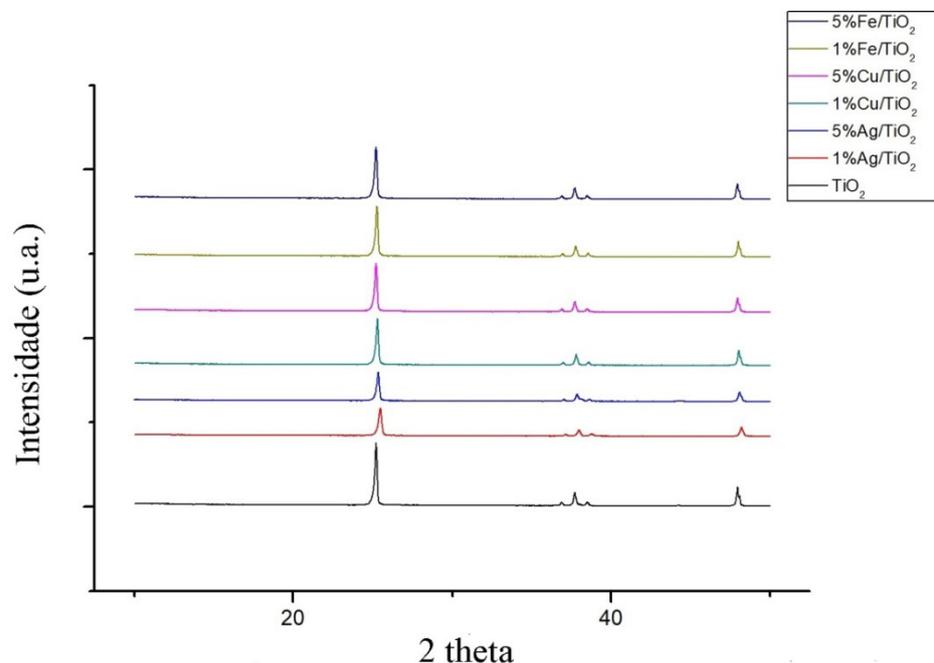


Figura 3 – Difratoograma dos fotocatalisadores TiO_2 puro, TiO_2/Ag -1, TiO_2/Ag -5, TiO_2/Cu -1, TiO_2/Cu -5, TiO_2/Fe -1 e TiO_2/Fe -5.

Pela espectroscopia de fotoacústica é possível investigar a energia de *band gap* de fotocatalisadores e comparar possíveis modificações em suas propriedades após processos de síntese. Com a teoria de absorção ótica entre bandas (TOYODA; TSUBOYA, 2003), pode-se conhecer a energia de *band gap* dos catalisadores utilizando sinal fotoacústico pelo método linear, esse método consiste em traçar uma linha tangente ao ponto de inflexão da curva e extrapolar até o eixo ordenado, encontrando o comprimento de onda característico em nanômetros (λ). Com o auxílio da Equação 1, onde h é a constante de planck e c a velocidade da luz, é possível encontrar , que é a energia de *band gap* dos catalisadores. Os valores encontrados com o auxílio da Equação 1 e também utilizando o método linear da teoria de absorção ótica entre bandas estão listados na Tabela 2.

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

Já para a utilização do método linear, utilizou-se a Equação 4.1 para transformar os valores de λ (nm) obtidos do espectro fotoacústico para energia E (eV), ou seja, encontrando os valores de $h\nu$, que é a energia de fótons. A Tabela 2 apresenta os valores de *band gap* obtidos para cada catalisador. A partir dos valores obtidos de foi possível afirmar que houve uma redução nos valores de energia, para os catalisadores dopados com metais de transição, quando comparado com os seus respectivos precursores, na maioria dos casos a redução insignificante. O catalisador que apresentou menor energia de *band gap* foi o TiO_2/Fe -5 com valor de 2,88 eV,

esse valor pode indicar de que o catalisador possa ser ativado em comprimentos de onda próximos a luz solar, no entanto, vale ressaltar, que é necessário avaliar outros parâmetros, a partir de outras técnicas de caracterização, para aprofundar o conhecimento sobre a atividade fotocatalítica dos catalisadores. Também é necessário empregar os fotocatalisadores obtidos, em testes de fotocatalise, para avaliar o seu desempenho na degradação dos hormônios.

Catalisador	Band gap (eV)
TiO ₂	3,34
TiO ₂ /Ag-1	3,30
TiO ₂ /Ag-5	3,23
TiO ₂ /Cu-1	3,27
TiO ₂ /Cu-5	3,18
TiO ₂ /Fe-1	3,20
TiO ₂ /Fe-5	2,88

Tabela 2 - Energias de *band gap* dos fotocatalisadores determinadas pela espectroscopia de fotoacústica.

4 | CONCLUSÕES

Após a realização deste trabalho pode-se concluir que com é possível produzir fotocatalisadores por técnica simples de dopagem com nitratos de diferentes metais de transição para possíveis aplicações no tratamento de efluentes contendo hormônios naturais e sintéticos. A determinação da energia de band gap é essencial para determinar a luz irradiação adequada a ser utilizada no sistema reacional. Para os fotocatalisadores produzidos, a solar não é a mais adequada, porém, é possível degradar esses hormônios num sistema reacional simples por fotocatalise heterogênea.

AGRADECIMENTOS

Os autores gentilmente agradecem ao DEQ/UEM pelo apoio de sempre.

REFERENCIAS

ARRAIS, P. S. D. *et al.* **Prevalência e fatores determinantes do consumo de medicamentos no Município de Fortaleza**, Cad. Saúde Pública, vol.21, n.6, p. 1737-1746. 2005.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M.; **Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências**. Quimica Nova, n. 30, p. 651, 2007.

DA SILVA, W. L., LANSARIN, M. A. E MORO, C. C. Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica de catalisadores nanoestruturados de TiO₂ dopados com metais. **Quimica Nova**, v. 36, n. 3, p. 382-

386, 2013.

GANESH, I.; KUMAR, P. P.; GUPTA, A. K.; SEKHAR, P. S. C.; RADHA, K.; PADMANABHAM, G.; SUNDARARAJAN, G. **Preparation and characterization of Fe-doped TiO₂ powders for solar light response and photocatalytic applications.** *Processing and Application of Ceramics*, v. 6, n. 1, p. 21–36, 2012.

GOGATE, P.R., PANDIT, A.B. **A review of Imperative Technologies for wastewater treatment I: Oxidation technologies at ambient conditions.** *Advances in Environmental Research*, v. 8, p. 501-551, 2003.

JORGENSEN, S. E. e B. HALLING-SORENSEN. **Drugs in the environment.** *Chemosphere*, v.40, p.9. 2000.

JÜRGENS, M. D.; HOLTHAUS, K. I. E.; JOHNSON, A. C. et al. The potential for estradiol and ethinylestradiol degradation in English rivers. **Environmental toxicology and chemistry / SETAC**, v. 21, n. 3, p. 480–488, 2002.

KÜMMERER, K. **The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use – present knowledge and future challenges.** *Journal of Environmental Management*, v. 90, p.13. 2009.

LEI, X.F., XUE, X.X., YANG, H. **Preparation and characterization of Ag-doped TiO₂ nanomaterials and their photocatalytic reduction of Cr (VI) under visible light.** *Applied Surface Science*, v. 321, p. 396–403, 2014.

LI, C., SUN, Z., XUE, Y., YAO, G., & ZHENG, S. **A facile synthesis of gC₃N₄/TiO₂ hybrid photocatalysts by sol–gel method and its enhanced photodegradation towards methylene blue under visible light.** *Advanced Powder Technology*, v. 27, n. 2, p. 330-337, 2016.

MECHA, A. C.; ONYANGO, M. S.; OCHIENG, A.; JAMIL, T. S.; FOURIE, C. J. S.; & MOMBA, M. N. B. **UV and solar light photocatalytic removal of organic contaminants in municipal wastewater.** *Separation Science and Technology*, v. 51, n. 10, p. 1765–1778, 2016.

MBOULA, V. M. *et al.* **Photocatalytic degradation of estradiol under simulated solar light and assessment of estrogenic activity.** *Applied Catalysis B Environmental*, v. 162, p. 437-444, 2015.

SANTANA, V. S., FERNANDES-MACHADO, N. R., **Degradação fotocatalítica de efluentes de indústria têxtil empregando TiO₂ e Nb₂O₅, sob irradiação visível.** *Acta Scientiarum*, v. 24, n. 6, p. 1681 – 1686, 2002.

SLUASARSKI-SANTANA, V. ; SCHIMIDT, T. M. P. ; BRITES-NOBREGA, F. F.; CALDATO, A. A. F.; SALES-JR, E.; OLSEN SCALIANTE, M. H. . ; FERNANDES-MACHADO, N. R. C. . **Degradation of the fish skins dyeing wastewater in the presence of Fe +2 in solution and Nb₂O₅ supported on NaA and NaX zeolites.** *Engevista (UFF)*, v. 19, p. 68-85, 2017.

TEIXEIRA, S. et al. Reusability of photocatalytic TiO₂ and ZnO nanoparticles immobilized in poly(vinylidene difluoride)-co-trifluoroethylene. **Applied Surface Science**, v. 384, p. 497–504, 2016.

TOYODA, T.; TSUBOYA, I. Apparent band-gap energies of mixed TiO₂nanocrystals with anatase and rutile structures characterized with photoacoustic spectroscopy. **Review of Scientific Instruments**, v. 74, n. 1 II, p. 782–784, 2003.

ÍNDICE REMISSIVO

SÍMBOLOS

β -ciclodextrina 99, 100, 101, 104

A

Adsorção 14, 75, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 103, 104, 106, 109

Adsorvente 75, 80, 82, 83, 85, 86, 87, 88, 90, 93, 95, 97, 131

ATR 106, 107

B

Bagaço de cana 85, 86, 87, 88, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97

Bagasse 49, 51, 60, 86, 98

Biomassa 36, 38, 39, 42, 43, 45, 46, 47, 48, 68, 71, 75, 78

C

Carvão ativado 75, 78, 85, 87, 88, 91, 92, 93, 94, 96, 97, 98

Cinética 5, 85, 87, 89, 94, 97, 100, 101, 102, 103, 104, 130

Cogeneration 49

Collection 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60

Compostos de interesse 39, 62

Corantes 62, 67, 69, 70, 71, 75, 76, 77, 86, 87, 92, 93, 94, 98, 100, 102, 104

Couro wetblue 85, 87, 88, 91, 92, 93, 94, 95, 97

D

Dióxido de titânio 11, 13, 18, 109

DRX 106, 107, 123, 125, 126

E

Efficiency 2, 12, 32, 34, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 73, 76, 86

F

Fármacos de liberação controlada 1

Fotocatálise heterogênea 11, 13, 20

G

Glicerol 36, 39, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47

Grafeno 3, 8, 14, 106, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115

H

Hammers modificado 106

I

Irradiação solar 11, 15

Isotermas 75, 79, 80, 81, 83, 85, 87, 90, 95, 96, 97, 103

M

Maximização de entropia 36, 39, 40, 42

Mercado de óleos essenciais 22, 24

Microencapsulação 22, 23, 25, 27, 28, 31, 32

N

Nanopartículas 1, 3, 5, 6, 7, 8, 9, 26

Nanotecnologia 1, 2, 3, 4, 5, 8, 9

P

Particulate material 49, 50, 52, 55, 57

Poliamida 99, 100, 101, 104

Purificação 62, 63, 66, 67, 68, 69, 71, 74, 79

R

Raman 106, 107, 113, 114

Recuperação 62, 70

S

SCWG 36, 37, 39, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47

Síntese hidrotérmica 120, 125

Sistemas aquosos bifásicos 62, 63, 69, 70, 71

Sodalita 118, 119, 120, 121, 125, 126, 127, 128, 129

Spray drying 22, 23, 28, 29, 30, 31, 32, 34, 35

T

Tingimento têxtil 99, 105

Agência Brasileira do ISBN
ISBN 978-85-7247-747-5



9 788572 477475