

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**“AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DO ÓXIDO  
DE COBRE IMOBILIZADO EM SUPORTE MAGNÉTICO  
NANOESTRUTURADO”**

**Lílian Cruz Santos \***

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA, área de concentração: QUÍMICA.

**Orientadora: Dra. Elaine Cristina Paris**

**\* bolsista Capes**

**São Carlos - SP  
2015**

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar  
Processamento Técnico  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S237a Santos, Lílian Cruz  
Avaliação da atividade fotocatalítica do óxido de  
cobre imobilizado em suporte magnético  
nanoestruturado / Lílian Cruz Santos. -- São Carlos :  
UFSCar, 2016.  
63 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de  
São Carlos, 2015.

1. Óxido cúprico. 2. Hidroxiapatita. 3. Magnetita.  
4. Fotocatálise heterogênea. 5. Suporte magnético.  
I. Título.



# UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Química

---

## Folha de Aprovação

---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Lilian Cruz Santos, realizada em 31/07/2015:

---

Profa. Dra. Elaine Cristina Paris  
Embrapa

---

Profa. Dra. Alessandra Zenatti  
UFABC

---

Prof. Dr. Manoel Gustavo Petrucelli Homem  
UFSCar

## **Dedicatória**

Dedico este trabalho:  
À minha mãe querida,  
aos meus irmãos  
e aos meus amigos.

“A grande glória da vida não está em nunca cair,  
mas em se levantar cada vez que caímos”

Nelson Mandela

## **Agradecimentos**

A Dr<sup>a</sup>. Elaine Cristina Paris, pela orientação, ensinamentos, confiança, paciência, amizade e todo incentivo dado desde 2013.

À Embrapa Instrumentação por toda estrutura fornecida para a realização deste trabalho, e ao Corpo de Suporte à Pesquisa, em especial Adriana Thomazi e Viviane Farias.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de São Carlos (PPGQ-UFSCar), pela oportunidade de cursar o mestrado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES pela bolsa de estudos concedida.

A todos os componentes do grupo de pesquisa, em especial Camila Sciena, Érico dos Reis, Henrique Musetti, Luiz Neves pela ajuda e amizade durante todo o período de mestrado.

À Rute, minha mãe, aos meus irmãos, Jéssica e Jonatã, e familiares por todo amor, apoio e confiança.

## Lista de Abreviaturas

BC	Banda de Condução
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BV	Banda de Valência
DRX	Difração de Raios X
<i>EDS</i>	<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>
FEG	<i>Field Emission Gun</i> – Fonte de Emissão de Campo
FTIR	Espectroscopia na região Infravermelho com Transformada de Fourier
FT-RAMAN	Espectroscopia Raman com Transformada de Fourier
HAP	Hidroxiapatita
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
JCPDS	<i>Joint Committee of Power Diffraction Standards</i>
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
POA	Processo Oxidativo Avançado
UV	Ultravioleta

## Lista de Tabelas

TABELA 4.1 - Atribuição das bandas provenientes do FTIR.....	29
TABELA 4.2 - Atribuição das bandas provenientes do FTIR.....	31
TABELA 4.3 - Atribuição das bandas provenientes do espectro de FTIR da Figura 4.10.....	37
TABELA 4.4 - Atribuição das bandas provenientes do FTIR para a FIGURA 4.15. ..	41
TABELA 4.5 - Área superficial e potencial zeta das amostras de CuO .....	42
TABELA 4.6 - Medida de absorvância da amostra contendo o corante e o H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , com e sem CuO, sob luz UV.....	45
TABELA 4.7 - Valores das constantes de velocidade para cada um dos ensaios fotocatalíticos realizados, variando-se a concentração das amostras de CuO. .	48
TABELA 4.8 - Valores das constantes de velocidade obtidas em cada ciclo de ensaio fotocatalítico. ....	52

## Lista de Figuras

FIGURA 1.1- Estrutura da Rodamina B (MACEDO, 2012).....	3
FIGURA 1.2- Esquema representativo da partícula de um semicondutor excitado por uma radiação $h\nu$ . BV: Banda de Valência; BC: Banda de Condução (NOGUEIRA e JARDIM, 1997). .....	6
FIGURA 1.3- Estrutura cristalina do óxido cúprico. As esferas pretas e as brancas representam os átomos de oxigênio e de cobre, respectivamente (POIZOT et al., 2003). .....	7
FIGURA 1.4- Ilustração esquemática da formação fotoinduzida de pares elétron-buraco no semicondutor CuO com $H_2O_2$ em presença de orgânicos (ZHANG et al., 2014). .....	9
FIGURA 1.5- Estrutura cristalina cúbica de espinélio invertido da magnetita. (SILVA, 2013). .....	14
FIGURA 1.6- Cores do óxido de Ferro: a) magnetita (preto); b) maghemita (castanho) e c) hematita (vermelho) (SCWERTMANN e CORNELL 2000). .....	15
FIGURA 3.1- Fluxograma contendo as metodologias empregadas para a síntese de óxido cúprico. ....	20
FIGURA 3.2- Fluxogramas contendo as metodologias empregadas para a síntese do fotocatalisador magnético. ....	22
FIGURA 3.3- Fotografia do fotorreator utilizado nos ensaios fotocatalíticos. ....	26
FIGURA 4.1- Imagem obtida por FEG: a) magnetita obtida por coprecipitação química; b) Histograma referente à contagem das partículas. ....	28
FIGURA 4.2- a) Espectro de FTIR e; b) Difratoograma de raios X da magnetita obtida por coprecipitação química. ....	29
FIGURA 4.3- Imagens obtidas por FEG das nanopartículas de hidroxiapatita sintetizadas por coprecipitação química: a) sem envelhecer, b) envelhecida e c) histograma de distribuição de tamanhos de partículas da amostra submetida ao envelhecimento. ....	30
FIGURA 4.4- Espectro de FTIR da hidroxiapatita obtida por coprecipitação química: a) sem envelhecer e b) envelhecida. ....	31



FIGURA 4.5- Espectro FT-Raman da hidroxiapatita obtida por coprecipitação química.....	33
FIGURA 4.6- Difratoformas de raios X da hidroxiapatita obtida por coprecipitação química. Sem envelhecer e Envelhecido. ....	34
FIGURA 4. 7- Imagem obtida por FEG do suporte magnético. ....	35
FIGURA 4.8- Mapeamento obtido por EDS do suporte magnético. ....	35
FIGURA 4.9- Imagem da suspensão de nanopartículas do suporte magnético sendo atraídas por um ímã. ....	36
FIGURA 4.10- a) Difratoformas de Raios X, b) Espectro de FTIR do suporte magnético, da magnetita e da hidroxiapatita.....	37
FIGURA 4.11- Imagens de FEG das amostras de CuO obtidas com variações no processo de síntese: a,b) hidrotermal; c) solvotermal; d) injeção à quente.....	38
FIGURA 4.12- Imagens de MET das amostras de CuO obtidas com variações no processo de síntese: a,b) hidrotermal; c,d) solvotermal; e,f) injeção à quente...	39
FIGURA 4.13- Gráficos de distribuição de tamanhos de partículas, referentes ao CuO sintetizado via: a) hidrotermal; b) injeção à quente.....	39
FIGURA 4.14- Difratoformas das amostras de CuO obtidas com variações no processo de síntese: Hidrotermal, Solvotermal e Injeção à Quente.....	40
FIGURA 4.15- Espectro de FTIR das amostras de CuO obtidas com variações no processo de síntese: Hidrotermal, Solvotermal e Injeção à Quente.....	41
FIGURA 4.16- Espectro de Absorbância da Rodamina B. ....	43
FIGURA 4.17- Teste de fotodegradação da Rodamina B sob a) luz UV; b) luz visível utilizando as amostras de CuO obtidas com variações no processo de síntese: Hidrotermal, Solvotermal e Injeção à Quente.....	44
FIGURA 4.18- Teste de fotodegradação da Rodamina B sob luz visível, em presença de diferentes volumes de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 0,1; 0,2; 0,5; 1; 1,5; 2 mL. ....	45
FIGURA 4.19- Teste de fotodegradação da Rodamina B sob luz visível, em presença de 1 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e diferentes concentrações de CuO (50; 75; 100; 150) mg L <sup>-1</sup> sintetizado por Injeção à Quente.....	47
FIGURA 4.20- Teste de fotodegradação da Rodamina B sob luz visível, em presença de 1 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e diferentes concentrações de CuO (50; 75; 100; 150) mg L <sup>-1</sup> sintetizado pelos métodos hidrotermal e solvotermal.....	47

FIGURA 4.21- Fotodegradação de solução de Rodamina B ( $5 \text{ mg L}^{-1}$ ) retiradas nos tempos (0, 15, 30, 45 e 60) min, após a exposição de luz visível, em presença de $\text{H}_2\text{O}_2$ e CuO sintetizado por Injeção à Quente. ....	48
FIGURA 4.22- Imagens obtidas por EDS da impregnação do CuO no suporte magnético síntese. ....	49
FIGURA 4.23- Imagens obtidas por EDS do suporte impregnado por CuO, obtido por agitação em ultrassom de ponta durante 1 h. ....	50
FIGURA 4.24- Imagem de FEG do suporte impregnado por CuO por sonicação. ....	51
FIGURA 4.25- Teste de fotodegradação da Rodamina B sob luz visível, em presença de 5 mL de $\text{H}_2\text{O}_2$ e do suporte magnético impregnado. ....	52
FIGURA 4.26- Teste de fotodegradação da Rodamina B sob luz visível, em presença de 5 mL de $\text{H}_2\text{O}_2$ e do suporte magnético impregnado reutilizado. ....	53

## Resumo

AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DO ÓXIDO DE COBRE IMOBILIZADO EM SUPORTE MAGNÉTICO NANOESTRUTURADO. A contaminação por corantes é um dos principais problemas relacionados à poluição das águas. Assim, a busca por novas alternativas para o tratamento adequado dos efluentes de compostos orgânicos tem se destacado nos últimos anos. O presente trabalho visou avaliar a atividade fotocatalítica das nanopartículas de óxido de cobre II (CuO), bem como, a obtenção de suportes magnéticos e porosos nanoestruturados para a imobilização das mesmas. Neste trabalho, o CuO foi obtido pelos métodos de coprecipitação química, hidro e solvotermal. As partículas de CuO obtidas por estes métodos apresentaram tamanhos médios de aproximadamente 15 nm, 1 µm e 1 µm, respectivamente. A atividade fotocatalítica dos materiais sintetizados foi avaliada utilizando-se radiação na região do visível e do ultravioleta. Para todos os casos, o CuO obtido mostrou-se eficiente para a remoção da cor do corante Rodamina B, na presença de peróxido de hidrogênio, sob luz visível em menos de 1 h de exposição, alcançando mais de 90% de efetividade. O principal fator que inviabiliza o uso de fotocatalisadores para tratamento de águas em grande escala, é a dificuldade de recuperação do material ativo do meio. Desta maneira, no presente trabalho foi desenvolvido um suporte magnético e poroso constituído por magnetita:hidroxiapatita. A magnetita proporcionou ao suporte a atividade magnética, enquanto a hidroxiapatita foi usada para fornecer ao material porosidade suficiente com o objetivo de imobilizar as nanopartículas de CuO, além de proteger a magnetita da oxidação e conseqüente perda da atividade magnética. A magnetita e a hidroxiapatita foram obtidas por coprecipitação química, apresentando diâmetros médios de partículas de 50 e 15 nm, respectivamente. O suporte constituído por magnetita:hidroxiapatita apresentou a homogeneidade esperada e foi utilizado para imobilização do fotocatalisador CuO, a partir da impregnação do mesmo. O fotocatalisador imobilizado no suporte magnético mostrou-se eficiente na remoção de cor da Rodamina B, mantendo a eficácia do CuO puro. Ao ser reutilizado, o fotocatalisador imobilizado manteve-se eficiente na remoção de cor.

## Abstract

EVALUATION OF PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF COPPER OXIDE IMMOBILIZED ON NANOSTRUCTURED MAGNETIC SCAFFOLD: Contamination by dyes is one of the main problems related to water and environment pollution. In recent years, the search for new alternatives for the appropriate treatment of organic wastewater compounds has intensified. This study aims to evaluate the photocatalytic activity of copper oxide nanoparticles II (CuO), as well as obtaining nanostructured magnetic and porous media for the immobilization thereof. The CuO is a p-type semiconductor that acts as a sink photogenerated electrons. In this work, the CuO has been obtained by coprecipitation, hydro and solvothermal methods, with particles sizes of approximately 15 nm, 1  $\mu\text{m}$  and 1  $\mu\text{m}$  respectively. The materials' photocatalytic activity have been evaluated under excitation in the visible and ultraviolet regions. In all the cases, CuO proved to be efficient for the Rhodamine B color removal in the presence of hydrogen peroxide under visible light for 1 hour; reaching over 90% of color removal effectiveness. The main factor that makes impracticable the use of photocatalysts for water treatment on a large scale is the difficulty on recovering the active material. Thus, in this study, a magnetic scaffold composed of magnetite:hydroxyapatite has been developed. Magnetite provided magnetic activity to the medium, while the hydroxyapatite was used to provide sufficient porosity to the material in order to immobilize the CuO nanoparticles. In addition, the magnetite was protected of the oxidation process and consequent magnetic activity loss. The magnetite and hydroxyapatite have been obtained by chemical coprecipitation, presenting average particles sizes of 50 and 15 nm, respectively. The magnetite:hydroxyapatite magnetic scaffold presented the desired homogeneous chemical composition, indicating a successful synthesis. The magnetic photocatalyst has been obtained by CuO impregnation on the magnetic scaffold using an ultrasonic probe-type. The photocatalyst immobilized on magnetic scaffold proved to be efficient on the color removal of Rhodamine B dye, reaching the same efficacy than pure CuO. The immobilized photocatalyst remained efficient on color removal when re-used.

## Sumário

1 - INTRODUÇÃO .....	1
1.1 - Rodamina B.....	3
1.2 - Processos Oxidativos Avançados (POAs).....	4
1.3 - Fotocatálise Heterogênea.....	4
1.4 - Óxido Cúprico (CuO) .....	6
1.5 - Imobilização de catalisadores.....	9
1.6 - Hidroxiapatita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ).....	12
1.7 - Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).....	13
2 - OBJETIVOS .....	17
2.1 - Objetivo Geral.....	17
2.2 - Objetivos Específicos .....	17
3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	18
3.1 - Síntese da Magnetita.....	18
3.2 - Síntese da hidroxiapatita .....	18
3.3 - Síntese do Suporte Magnético .....	19
3.4 - Síntese do Óxido Cúprico .....	20
3.4.1 - PRECIPITAÇÃO POR INJEÇÃO A QUENTE .....	20
3.4.2 - PRECIPITAÇÃO E ENVELHECIMENTO SOB PRESSÃO E TEMPERATURA CONTROLADA .....	21
3.5 - Síntese do fotocatalisador magnético .....	22
3.6 - Métodos de Caracterização.....	22
3.6.1 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	23
3.6.2 - ESPECTROSCOPIA RAMAN COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-RAMAN) E ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	23
3.6.3 - ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA.....	23
3.6.4 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV/FEG) E MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET) .....	24
3.6.5 - ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS) .....	24
3.6.6 - BET – MEDIDA DE ÁREA SUPERFICIAL .....	24
3.6.7 - POTENCIAL ZETA.....	25

3.7 - ENSAIO FOTOCATALÍTICO .....	25
4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	27
4.1 - SÍNTESE DA MAGNETITA.....	27
4.1.1 - COPRECIPITAÇÃO QUÍMICA DE MAGNETITA.....	27
4.2 - SÍNTESE DA HIDROXIAPATITA .....	29
4.2.1 - COPRECIPITAÇÃO QUÍMICA - COM E SEM ENVELHECIMENTO .....	30
4.3 - SÍNTESE DO SUPORTE MAGNÉTICO.....	34
4.4 - SÍNTESE DO ÓXIDO CÚPRICO .....	37
4.4.1 - INJEÇÃO A QUENTE, HIDROTERMAL E SOLVOTERMAL .....	37
4.5 - Resposta Fotocatalítica do CuO .....	43
4.6 - Impregnação do Suporte Magnético .....	48
4.6.1 - Impregnação por síntese.....	48
4.6.2 - Impregnação por Ultrassom durante 1 h .....	49
4.7 - Resposta fotocatalítica do suporte impregnado por CuO .....	51
5. CONCLUSÕES .....	54
6. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS .....	55
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	56

## 1 - Introdução

O impacto ambiental causado pelo descarte indiscriminado de resíduos em corpos d'água colocou a sociedade em alerta, devido à importância inestimável desse recurso natural e às previsões de demanda superior à capacidade hídrica. Como resultado, normas e legislações foram e são criadas para restringir as ações inconscientes do homem e minimizar a poluição. Vale mencionar os princípios de consumidor pagador e poluidor pagador, incorporados à legislação brasileira na última década, os quais atribuíram maior valor agregado à água (KUNZ et al., 2002).

As metodologias de tratamento de efluentes e esgoto urbano, empregadas atualmente, são lentas, dispendiosas e de alto custo, podendo gerar subprodutos (NOGUEIRA E JARDIM, 1997), ou apenas transferem de fase o contaminante (SILVA, 2007). Por isso, há a necessidade de desenvolver outras tecnologias, que solucionem este problema de maneira mais eficiente.

Dentre os diversos poluentes descartados em ambientes aquáticos, destacam-se os corantes, devido ao impacto visual e ambiental que causam GUARATINI e ZANONI (2000). Estes contaminantes absorvem a luz solar, impedindo que a mesma penetre nos meios aquáticos e dessa forma, prejudicam a fauna e a flora que utilizam essa fonte de energia para a realização da fotossíntese, gerando uma cadeia de problemas ambientais (Royer, 2008). Além disso, algumas classes de corantes como os azocorantes e seus subprodutos são carcinogênicos e mutagênicos (HOUK, 1992).

O Brasil destaca-se por ser o quinto maior parque da indústria têxtil do mundo. Possuindo 33.148 empresas que oferecem 1,62 milhões de empregos diretos e investem com equipamentos e maquinários R\$ 215 bilhões/ano (GONÇALVES, 2015).

Dentre as indústrias, as têxteis pertencem ao grupo das que mais consomem água, pois as etapas de tingimento e acabamento utilizam grandes volumes. A estimativa é que para cada Kg de tecido são necessários 80 L de água (RESENDE, 2012). Além da elevada demanda desse recurso natural, este setor gera resíduos de elevada complexidade como corantes, dispersantes, detergentes, entre outros (KUNZ et al., 2002).

Para a remoção de contaminantes em efluentes industriais, geralmente, utilizam-se processos de adsorção em carvão ativado, que embora

apresentem eficiência significativa, devido à redução pronunciada do volume do efluente, não adsorvem poluentes em totalidade. Os carvões ativos possuem superfície positiva, o que limita sua ação a moléculas com carga negativa. Além do processo de adsorção ser não destrutivo, a disposição final das fases sólidas precisa ser solucionada (KUNZ et al., 2002).

Como o uso de carvão ativo não degrada o poluente existe a necessidade do uso de metodologias adequadas que destruam ou reaproveitem o composto a ser removido. Nesse âmbito, estão os processos biológicos, facilmente aplicados em larga escala (KUNZ et al., 2002). Porém, não podem ser aplicados a todo tipo de poluente, por exemplo, compostos recalcitrantes como os organoclorados são tóxicos à biota, diminuindo a população dos microrganismos. Além disso, o tempo de tratamento (dias ou semanas) e outras condições ótimas de funcionamento do método limitam o seu uso (SILVA, 2007).

Os processos químicos também são bastante utilizados como a precipitação, que muda de fase o poluente; e a incineração, que além de possuir custo elevado, pode produzir substâncias mais tóxicas (SILVA, 2007).

Os Processos Oxidativos Avançados (POAS) surgiram como alternativa aos métodos convencionais pela simplicidade e custo. Dentro desse ramo sobressai-se a fotocatalise heterogênea, pois pode utilizar a radiação solar como fonte de energia. Porém, essa metodologia tem seu uso limitado pela dificuldade de recuperação dos catalisadores utilizados no processo (CAO, et al., 2015).

Diversas pesquisas têm sido desenvolvidas com o intuito de tornar mais viável a fotocatalise heterogênea, uma vez que a eficiência do processo é alta e o custo é bem reduzido quando comparado a outras metodologias para o tratamento de resíduos. Dentre as pesquisas estudadas, destaca-se a implementação de sistemas que operem com fotocatalisadores imobilizados (KUNZ et al., 2002). A imobilização pode ser realizada sobre nanopartículas magnéticas, que possibilitam a separação do composto ativo por meio de um campo magnético (BIAN et al., 2015).

Diversos semicondutores são utilizados em fotocatalise, porém, a maioria deles, é ativo apenas sob luz UV, que representa uma porção bem pequena da luz solar, reduzindo a eficácia do processo (KUNZ et al., 2002). O CuO é um dos poucos semicondutores que são ativos em luz visível (XIA et al., 2007). Dessa



forma, a efetividade da degradação pode ser aumentada, ao utilizar este óxido no processo.

## 1.1 - Rodamina B

A Rodamina B é um corante da família das fluoronas, cujo grupo cromóforo é constituído por três anéis aromáticos conjugados, como apresentado na FIGURA 1.1. As fluoronas são aplicadas como corante laser a fim de amplificarem o sinal obtido, e também, como corantes traçantes para determinação de vazão e direção de fluxos d'água, pois elas fluorescem e podem ser medidas facilmente, a baixo custo, com um instrumento chamado fluorímetro. Este corante é aplicado extensivamente em biotecnologia, técnicas de microscopia de fluorescência, citometria de fluxo, testes citológicos do tipo ELISA e de imunofluorescência, que consiste na marcação de uma enzima para detecção da ligação antígeno-anticorpo (COSTA, 2009).

O corante Rodamina B é altamente solúvel em água e além das aplicações já citadas, é amplamente utilizado em indústrias para tingir ágatas, em alimentos para animais, no setor têxtil, na produção de cartuchos de impressoras a jato e a laser, etc. A sua toxicidade está associada a irritações nos olhos e vias respiratórias de seres humanos. Estudos mostraram que esse corante possui carcinogenicidade e neurotoxicidade (ALCÂNTARA et al., 2015), (RICHARDSON et al., 2004).

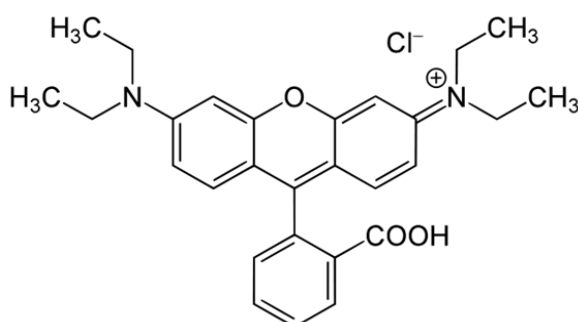


FIGURA 1. 1 - Estrutura da Rodamina B (MACEDO, 2012).

## 1.2 - Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Os tratamentos convencionais mostram-se ineficientes em remover certos poluentes orgânicos do meio ambiente, devido à resistência de certas substâncias à degradação e/ou serem tóxicas a sistemas microbiológicos (STASINAKIS, 2008). Sendo assim, há uma crescente busca por métodos alternativos, que sejam capazes de mineralizar ou transformar moléculas refratárias em outras que possam ser biodegradadas (KUNZ et al., 2002).

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) têm se destacado pela alta eficiência e custo operacional baixo. Os POAs geram radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), que em quantidades suficientes podem mineralizar a matéria orgânica poluente, oriunda tanto de indústrias quanto de esgotos urbanos, e não simplesmente transferi-las de fase. Estas espécies oxidantes são eletrófilos reativos que reagem rapidamente e não seletivamente com compostos orgânicos (STASINAKIS, 2008). E podem ser formados por vários processos que são classificados como homogêneos ou heterogêneos, conforme a ausência ou presença de catalisadores na forma sólida (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

O grande interesse nos POAs está ligado ao fato desses processos serem limpos e não seletivos, podendo degradar muitos compostos, sem necessitar da presença de outros. Além de poderem ser aplicados na degradação de orgânicos nas fases líquida e gasosa, ou adsorvidos em matriz sólida (MARTINS, 2011).

Os radicais hidroxila podem ser gerados através de reações que envolvem oxidantes fortes, como ozônio ( $\text{O}_3$ ) e peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), semicondutores, como dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ), óxido cúprico ( $\text{CuO}$ ) e irradiação ultravioleta (UV) ou visível (Vis) (STASINAKIS, 2008).

## 1.3 - Fotocatálise Heterogênea

Os sistemas heterogêneos utilizam semicondutores como catalisadores, que são substâncias que aumentam a velocidade de uma reação, sem serem consumidos no processo (CIOLA, 1981).

Os semicondutores são caracterizados por possuírem uma banda de valência (BV) e uma banda de condução (BC). Entre essas duas regiões há a zona

de “band gap”. A energia de “band gap” é a mínima necessária para promover um elétron da banda de valência para a de condução (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Vários semicondutores são mencionados na literatura como catalisadores em sistemas heterogêneos, como o  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SiO}_2$  (PATIL et al., 2015), (PANTHI et al., 2015) (CHAUHAN et al., 2015)  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdS}$  (ZHU et al., 2015) (HONG et al., 2015) e  $\text{CuO}$  (BEN-MOSHE et al., 2009), (YANG e HE et al., 2011). Entretanto, o dióxido de titânio,  $\text{TiO}_2$  é o fotocatalisador mais utilizado para a degradação de orgânicos, devido ao baixo custo, ser insolúvel em água, ser fotoestável, estável em larga faixa de pH, dentre outros (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Várias substâncias têm sido utilizadas como modelo para investigar a eficiência dos POAs, tais como corantes, cianetos, fármacos, pesticidas, disruptores endócrinos, detergentes, fenóis, bem como efluentes reais (MILLS et al., 1993).

Além das espécies oxidantes e dos semicondutores, há outro componente muito importante para o emprego desta tecnologia: a energia obtida por radiação UV ou Vis. É por meio da interação da luz com o semicondutor, que é iniciado o mecanismo reacional, responsável pela degradação de compostos orgânicos (MILLS et al., 1993). A possibilidade de utilização de luz solar como ativador do semicondutor é a motivação de várias pesquisas na área. Porém, poucos semicondutores apresentam energia de “band gap” que viabilize o uso de radiação solar (HOU et al., 2014). Nesse ponto, surge o  $\text{CuO}$ , com energia de “band gap” 1,2-1,5 eV (região do infravermelho próximo), que permite a excitação do elétron por esta fonte de radiação (BARRECA et al., 2009)

O processo da fotocatalise heterogênea consiste na absorção de fótons com energia igual ou superior à energia de “band gap” do semicondutor, a qual resulta na promoção de elétrons da banda de valência para a banda de condução e de buracos na banda de valência. O par elétron-buraco interage com moléculas adsorvidas na superfície do semicondutor, gerando espécies oxidantes (MOURÃO et al., 2014). A competição entre a retirada do elétron fotogerado da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron-buraco delimita a eficiência da fotocatalise (NOGUEIRA e JARDIM, 1997), (MURUGANANDHAM et al., 2014). O esquema a seguir ilustra o processo de geração do par elétron-buraco e das espécies radiculares, FIGURA 1.2:

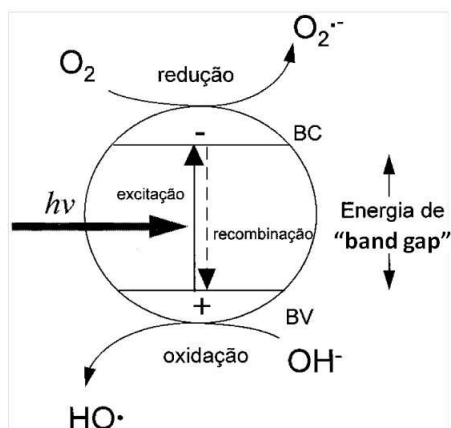
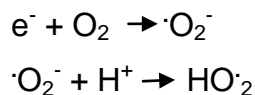


FIGURA 1.2 - Esquema representativo da partícula de um semicondutor excitado por uma radiação  $h\nu$ . BV: Banda de Valência; BC: Banda de Condução (NOGUEIRA e JARDIM, 1997).

Além dos radicais hidroxila, outras espécies radicalares, derivadas de oxigênio, podem ser geradas pela captura do elétron fotogerado:  $\cdot\text{O}_2^-$ ,  $\text{HO}_2\cdot$ , etc. (MURUGANANDHAM et al., 2014):



Dessa maneira, semicondutores que apresentem eficiente absorção da luz solar para a formação de espécies capazes de degradar diferentes compostos orgânicos, de forma não seletiva, são alvo de interesse científico e tecnológico.

## 1.4 - Óxido Cúprico (CuO)

O interesse específico no óxido cúprico (CuO), neste trabalho, baseia-se no fato deste apresentar atividade fotocatalítica quando submetido à incidência de luz visível. Sendo assim, a despoluição de efluentes pode ser realizada sem gasto energético, usando apenas a luz solar (NEZAMZADEH-EJHIEH e AMIRI, 2013).

O CuO é um semicondutor do tipo p, que apresenta estrutura cristalina monoclinica (FIGURA 1.3). Este material atua como dissipador de elétrons fotogerados, com energia "band gap" de 1,2 a 1,5 eV, podendo ser excitado por

radiação solar (NEZAMZADEH-EJHIEH e AMIRI, 2013). Devido a estas propriedades, o CuO tem sido estudado para uma extensa gama de aplicações, tais como, fotocatalise heterogênea, baterias de íons-lítio, células solares, disjuntores óticos, sensores, agente bactericida, antifúngico, entre outros (ABBAS et al., 2013), (YU et al., 2011), (BEN-MOSHE et al., 2012).

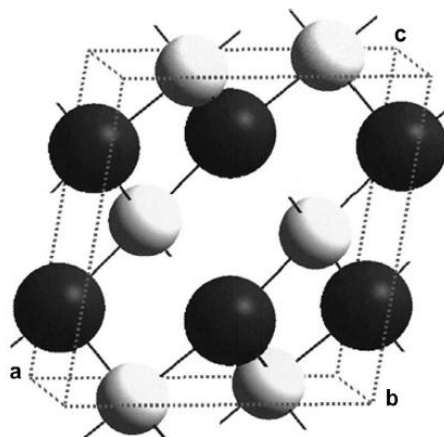


FIGURA 1.3 - Estrutura cristalina do óxido cúprico. As esferas pretas e as brancas representam os átomos de oxigênio e de cobre, respectivamente (POIZOT et al., 2003).

Na literatura, encontram-se diversas metodologias de síntese que resultam na obtenção de nanopartículas de CuO com vários tamanhos e formas, dentre estas destacam-se: a irradiação de ultrassom (PERELSHTEIN et al., 2009), a precipitação química (GARCÍA et al., 2006), o método sol-gel (PANDIYARAJAN et al., 2013), a síntese hidrotermal convencional (GARCIA et al., 2006) e a síntese hidrotermal assistida por micro-ondas (VOLANTI et al., 2008). Dentre estas técnicas, a precipitação química se destaca pela simplicidade e controle do tamanho de partículas, sendo por este motivo de interesse no presente trabalho.

YANG e HE (2011) obtiveram nanopartículas de CuO com diversos tamanhos e formas, por precipitação química seguida pelo método hidrotermal, modificando parâmetros reacionais. Dessa forma, os autores produziram nanoflores e nanobarcos, sendo que com o aumento do tempo de reação hidrotermal e ao adicionar polietilenoglicol ou amônia foram obtidos nanoplacas e nanoelipsóides, respectivamente. Estes autores verificaram que a eficiência do processo fotocatalítico para a degradação do azul de metileno, em presença de  $H_2O_2$ , mostrou-se fortemente dependente da forma e da área das nanopartículas.

Empregando os métodos de precipitação e hidrotermal, MESHARAM et al. (2012) avaliaram a atividade fotocatalítica do CuO nanoparticulado com diferentes morfologias e áreas superficiais em presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Os autores verificaram que a degradação fotocatalítica, sob luz solar, do corante azul de metileno foi mais efetiva, alcançando taxas de 95,7%, para o CuO com maior área superficial.

Ainda pelo método de precipitação, NEZAMZADEH-EJHIEH e AMIRI (2013) sintetizaram CuO e impregnam sobre a zeólita clinoptilolita para degradar p-aminofenol. Usando a luz solar como fonte de energia, eles obtiveram taxas excelentes de fotodegradação, acima de 60% em 2 h de exposição, em presença de peróxido de hidrogênio. Os autores atribuíram as altas taxas de degradação ao efeito sinérgico entre as nanopartículas de CuO e zeólita, empregada como suporte.

MIYAUCHI et al. (2002) observaram que na ausência de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, CuO não é um fotocatalisador eficiente para degradar poluentes orgânicos, por causa da inabilidade de produzir radicais  $\cdot\text{OH}$ , os quais são altamente oxidantes e degradam moléculas orgânicas, como os corantes. Este fato pode ser explicado, pelo peróxido de hidrogênio atuar como aceptor de elétrons, reduzindo a velocidade de recombinação do par elétron-buraco, que é um dos fatores que limita a eficiência do processo. O H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> atua de diversas maneiras: aumentando a remoção dos elétrons aprisionados na superfície do semicondutor, o que evita a recombinação; gerando mais radicais e outras espécies oxidantes, sabe-se que o peróxido forma radicais hidroxila diretamente; aumentando a velocidade de oxidação dos compostos intermediários e evitando problemas causados pela baixa concentração de oxigênio (ABU TARIQ et al., 2008).

YU et al. (2007) observaram que quando submeteram esferas ocas de CuO, Cu<sub>2</sub>O e compósito CuO/Cu<sub>2</sub>O à radiação visível, nenhum desses materiais apresentou atividade fotocatalítica, a menos que o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fosse adicionado como fonte de radicais  $\cdot\text{OH}$ . A FIGURA 1.5 ilustra a formação de espécies radicalares em solução.

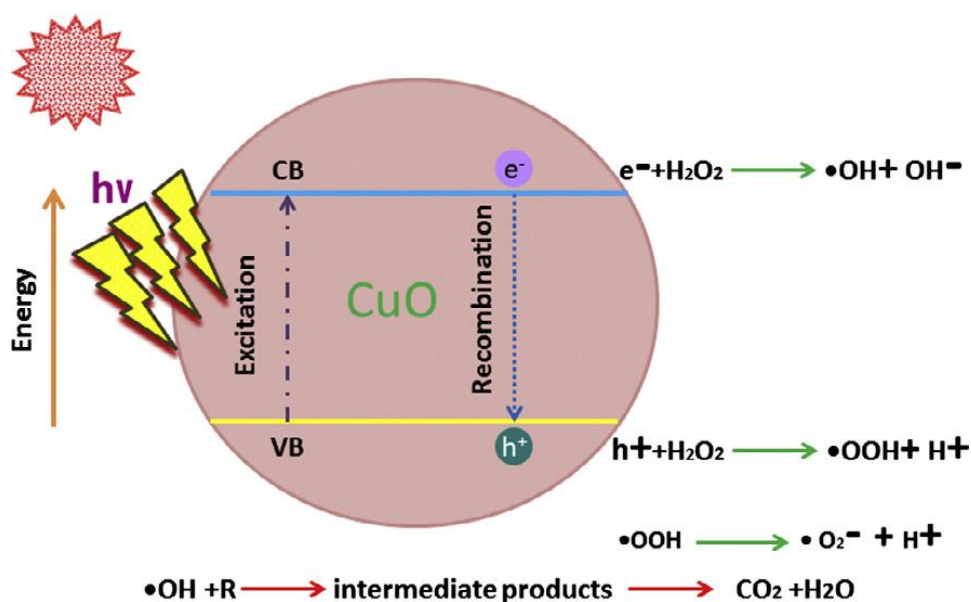


FIGURA 1.4 - Ilustração esquemática da formação fotoinduzida de pares elétron-buraco no semicondutor CuO com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em presença de orgânicos (ZHANG et al., 2014).

YANG e HE (2011) também verificaram que as nanoestruturas de CuO não apresentaram nenhuma atividade fotocatalítica quando irradiados por luz durante 15 h. Porém, quando em presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, estes materiais apresentaram elevado potencial de degradação do azul de metileno, alcançando mais de 95% de remoção de cor, após 10 h de irradiação de luz.

## 1.5 - Imobilização de catalisadores

Nos processos de fotocatalise heterogênea, geralmente, os catalisadores são recuperados por procedimentos tediosos de centrifugação e filtração, que causam a perda do catalisador no processo de separação, além de elevarem o custo do tratamento (ZHANG et al., 2008).

Devido à dificuldade de remoção das partículas suspensas dos fotocatalisadores, depois de terminado o tratamento, a fotocatalise heterogênea tem a sua aplicação inviabilizada em escala industrial, fazendo-se necessário o desenvolvimento de métodos de imobilização e remoção dos semicondutores empregados (SILVA, 2007).

Diversos estudos foram realizados com este intuito, para a ancoragem e a imobilização em diversos suportes como vidro, quartzo (FERNÁNDEZ et al.,

1995), aço inoxidável (CHEN et al., 2006), (SHANG et al., 2003), fibras têxteis (KU et al., 2001), dentre outros.

CHEN et al. (2006) impregnaram filmes de  $\text{TiO}_2$  sobre a superfície de aço inoxidável, pelo método sol-gel e avaliaram a atividade fotocatalítica do material. FERNÁNDEZ et al. (1995) suportaram  $\text{TiO}_2$  em diversos suportes rígidos como vidro, quartzo e aço inoxidável e compararam a atividade fotocatalítica desses materiais. A imobilização sobre o vidro e o quartzo foi feita usando o processo “dip coating”, enquanto a deposição sobre aço inoxidável foi realizada pelo processo de deposição eletroforética. KU et al. (2001) impregnaram nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  em fibras têxteis e avaliaram o potencial desses materiais na decomposição de tricloroetileno.

Observa-se que são utilizadas diversas metodologias para imobilizar o fotocatalisador sobre o suporte, como ligação térmica, “dip coating”, etc. No entanto, a imobilização acarreta a perda da eficiência do fotocatalisador quando se compara ao processo em suspensão, devido à diminuição da área superficial, a qual reduz o contato semiconductor-solução e devido também, ao transporte de massa como citado por SILVA (2007).

A fim de minimizar os efeitos causados pela imobilização, tem-se desenvolvido fotocatalisadores suportados, que são materiais obtidos por meio da incorporação de substratos porosos durante o processo de síntese do fotocatalisador como discutido por SILVA (2007). A incorporação do fotocatalisador em substratos porosos promove o aumento na área superficial, e consequentemente, eleva a interação fotocatalisador/poluentes (FU et al., 1996).

As matrizes porosas utilizadas como suporte devem ser capazes de adsorver os contaminantes, seguido da difusão destes compostos até a interface dos sítios fotocatalíticos dos materiais cerâmicos empregados. Os materiais adsorventes utilizados são as cerâmicas mesoporosas (VAN GRIEKEN et al., 2005), (MARUGÁN et al., 2006), (CHAKAROVA et al., 2011), óxido de alumínio (IHSANULLAH et al., 2015), zeólitas (DURGAKUMARI et al., 2002) e carvão ativado (SALEH et al., 2006).

Os pesquisadores VAN GRIEKEN et al. (2006) suportaram  $\text{TiO}_2$  em matriz porosa de sílica e avaliaram o potencial fotocatalítico do material frente a complexos de ferrocianeto. Eles obtiveram elevada eficiência do material em relação ao  $\text{TiO}_2$  comercial, devido à adsorção dos íons ferro sobre a superfície da sílica.



Num outro trabalho, TRYBA et al. (2004) suportaram a estrutura anatásio do dióxido de titânio sobre uma fina camada de carbono e avaliaram a fotodecomposição de fenol. Eles observaram que o processo era governado pela cristalinidade da fase anatásio e pelos processos de adsorção do fenol sobre o carbono.

De acordo com a literatura, neste contexto de fotocatalisadores suportados surgem as pesquisas sobre separação magnética, que permite a recuperação do semicondutor por meio de um campo magnético, após o tratamento fotocatalítico (KARUNAKARAN et al., 2014)

O catalisador pode ser incorporado ao suporte por diversas técnicas. Uma das metodologias mais usadas é a impregnação do suporte com os precursores do material ativo, que consiste em impregnar o suporte com o componente ativo, seguida pela evaporação do solvente e calcinação dos precursores para decompor o sal e depositar o catalisador sobre a superfície do substrato. As desvantagens desse método são que o suporte precisa ser estável na temperatura de calcinação e ocorre a migração do catalisador durante a evaporação, a qual acarreta na obtenção de materiais não uniformes (CIOLA, 1981).

Outro método, muito difundido é a precipitação, segundo a qual, o suporte é impregnado com os precursores do catalisador, e em seguida precipita-se o material ativo sobre a matriz porosa. Após a síntese, o produto obtido é lavado para remover reagentes, seco e calcinado. Além desta técnica, outra muito semelhante à precipitação, é a coprecipitação, que consiste na precipitação simultânea do catalisador e do suporte, obtendo-se uma grade mista (CIOLA, 1981).

Pode-se usar também a mistura mecânica como forma de suportar o catalisador. Por esta metodologia, o catalisador e a matriz são misturados mecanicamente. Porém, não é alcançada boa dispersão por este método. Para impregnar catalisadores voláteis, usa-se a adsorção em fase de vapor. O método de adsorção líquido é usado quando o componente catalítico é seletivamente adsorvido, dessa forma, é introduzido ao suporte (CIOLA, 1981).

Além dos métodos convencionais citados, é possível impregnar a superfície de um material poroso usando alta intensidade de ultrassom. Este método consiste na precipitação do catalisador sobre o suporte, seguido da exposição da mistura reacional a elevadas intensidades de irradiação de ultrassom. Esta exposição causa o crescimento das partículas, levando à obtenção de uma camada do material espalhada por toda a superfície da matriz (YE et al., 2015). YE et al.

(2015) impregnaram nanopartículas de prata sobre a superfície do suporte  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ , e depois utilizaram o ultrassom para que elas crescessem, obtendo assim, uma camada de prata sobre a superfície do suporte.

Desse modo, verifica-se que a literatura apresenta diversas maneiras de impregnar o fotocatalisador a um suporte, porém a escolha do método e do material adequado é imprescindível para a efetividade do processo.

## 1.6 - Hidroxiapatita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ )

A hidroxiapatita, HAP, de fórmula química,  $(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2)$ , é o maior constituinte dos ossos e dos tecidos pesados de mamíferos. E por isso tem diversas aplicações ortopédica, dentária e maxilofacial. Como um nanomaterial é potencialmente útil, devido à sua estabilidade estrutural, habilidade de substituição iônica e capacidade de adsorção (KHALID et al., 2013).

Diversos métodos têm sido reportados para a obtenção de hidroxiapatita, incluindo a coprecipitação, processo sol-gel, síntese hidrotermal, emulsão, mecanoquímica, dentre outros (SANOSH et al., 2009). O método mais comum de síntese da HAP é o método de coprecipitação química em solução aquosa. Dependendo do método, materiais com diversas morfologias, estequiometrias e níveis de cristalinidade podem ser obtidos. A relação molar Ca:P varia de 1,2 a 2 em HAP (KHALID et al., 2013) (MOHANDDES et al., 2014).

O método de coprecipitação consiste na precipitação simultânea de um ou mais íons em solução aquosa, sendo empregado para a obtenção de óxidos simples ou mistos, e sais. Este é um dos métodos mais comuns na obtenção de nanopartículas e sua maior vantagem é a grande quantidade de material obtido (WILLARD et al., 2004), (SCHETTINO, 2009), (ANDRADE, P. L., 2009). Por esta metodologia, é possível obter pós com elevado grau de pureza.

O fato da hidroxiapatita possuir sítios ácidos e básicos numa mesma cela unitária, a torna passível de aplicações em catálise (SILVESTER et al., 2014). TRIPATHI et al., (2015) verificaram que a hidroxiapatita, sob radiação UV, foi capaz de remover 23% da cor do corante azul de metileno em 60 minutos de exposição. A resposta da HAP frente à decomposição do dimetilsulfeto por fotocatalise heterogênea foi também analisada por NISHIKAWA et al., (2004). Os autores verificaram que houve a conversão de 98 a 100% do dimetilsulfeto à  $\text{CO}_2$ , e que a

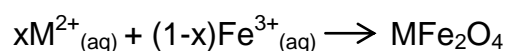
eficiência da mesma é dependente da cristalinidade da hidroxiapatita, sendo fortemente relacionada ao eixo *a* da cela unitária deste material.

A acomodação de nanocristais magnéticos na matriz da hidroxiapatita tem sido reportada por OKUDA et al. (2009) através do método hidrotermal. A incorporação de hidroxiapatita à magnetita tem sido aplicado para o desenvolvimento de adsorventes, catalisadores e agentes de hipertermia (IWASAKI et al., 2013).

Dessa maneira, além da HAP ser um material poroso, que pode ser utilizado como carreador de compostos funcionais, a mesma pode ser uma possível candidata por apresentar atividade fotocatalítica. Além disso, devido à alta porosidade, a mesma pode ser eficiente para a ancoragem de nanopartículas de fotocatalisadores e com atividade magnética, como por exemplo, a magnetita, para medidas de fotocatalise.

## 1.7 - Magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)

Ferritas, MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, podem ser sintetizadas por coprecipitação em meio aquoso básico de mistura de sais de Fe (III) e sais de metais M divalentes, sendo M: Fe (II), Co (II) ou Mn (II), entre outros (BACRI et al., 1990).



O controle dos parâmetros experimentais como a temperatura, a relação molar entre os metais (M<sup>2+</sup>:Fe<sup>3+</sup>), o pH do meio, a natureza e a concentração dos cátions determinam a eficiência da síntese e a distribuição do tamanho das partículas (BACRI et al., 1990).

Nanopartículas de magnetita e maghemita menores que um diâmetro crítico deixam de exibir comportamento ferrimagnético, passando a exibir um comportamento superparamagnético à temperatura ambiente. Este tipo de partícula tem uma elevada susceptibilidade magnética, ou seja, é facilmente magnetizada (CORNELL E SCHERTMANN, 2003).

A magnetita, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ou FeO.Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, é um tipo de ferrita, (M=Fe), de estrutura cristalina cúbica chamada spinélio invertida (FIGURA 1.6). Tal estrutura é formada por sítios octaédricos (ocupados por Fe<sup>3+</sup>) e tetraédricos (metade ocupado

por  $\text{Fe}^{2+}$  e outra metade por  $\text{Fe}^{3+}$ ) (ARANTES, 2010). Dentre as diversas propriedades da magnetita, deve-se ressaltar a sua não toxicidade, a qual justifica a sua vasta aplicação em biomedicina (CAI e WAN, 2007).

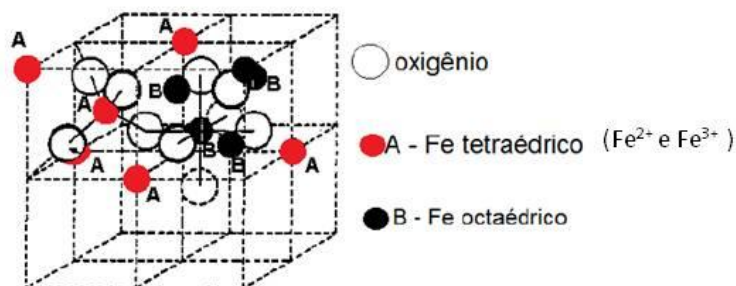


FIGURA 1. 5 - Estrutura cristalina cúbica de espinélio invertido da magnetita. (SILVA, 2013).

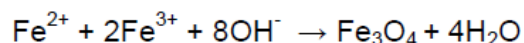
As nanopartículas de magnetita têm atraído muita atenção, devido às suas propriedades magnéticas e elétricas únicas. Dentre as várias aplicações para este material, deve-se destacar o uso em dispositivos elétricos, tecnologias de ferrofluido, catálises, pigmentos, separação magnética, entregadores de fármacos, imagem de ressonância magnética, dentre outras (CAI e WAN, 2007).

Têm sido reportados na literatura diversos métodos de síntese da magnetita, tais como coprecipitação, microemulsões, processos solvotermiais, e decomposição de fases orgânicas sob elevadas temperaturas. Porém, as propriedades físico-químicas desse tipo de ferrita estão intimamente relacionadas à rota de síntese empregada na sua obtenção (MAJEWSKI e THIERRY, 2007).

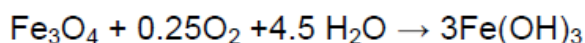
Diversas pesquisas demonstram que a razão molar entre  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  deve ser mantida em 1:2, o pH entre 9 e 14 e a temperatura em  $50^{\circ}\text{C}$ . Então, o precipitado de magnetita surge com uma coloração preta (KIM et al., 2001).

LIU et al. (2004) obtiveram nanopartículas magnéticas dispersas de maghemita pelo método de coprecipitação de Fe (II) e Fe (III), na proporção 1:2, em meio alcalino e anaeróbio, numa temperatura de  $50^{\circ}\text{C}$ , usando como surfactante o citrato de sódio. Estes autores obtiveram nanopartículas esféricas, bem dispersas e com tamanho médio de 5,1 nm.

A reação global pode ser descrita da seguinte forma (WEI e VIADERO, 2007):



De acordo com a termodinâmica desta reação, era esperada uma precipitação completa de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nas condições citadas acima num ambiente não oxidante e livre de oxigênio. Contudo,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  pode ser oxidado, como descrito na reação seguinte (BRANCO, 2013):



A reação deve, portanto, ser realizada sob um ambiente anaeróbio. Borbulhar um gás inerte não só protege a oxidação crítica da magnetita, como também reduz o tamanho de partícula, quando comparado com os métodos que não removem o oxigênio (KIM, 2001). Há de se ressaltar que uma parcela das nanopartículas magnéticas sempre serão oxidadas durante a síntese, mesmo sob controle (GUBIN, 2009).

Condições ambientais levam à oxidação da magnetita, passando para a fase (metaestável) maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), e conseqüentemente, para a fase estável hematita, que não apresenta atividade magnética (SCHAFFER et al., 1999), como apresentado a seguir:

Magnetita (estável)  $\longrightarrow$  Maghemita (metaestável)  $\longrightarrow$  Hematita (estável)

Uma maneira simples de distinguir a magnetita de outros óxidos de ferro é pela cor. A magnetita apresenta cor preta, FIGURA 1.6 (SCWERTMANN e CORNELL, 2000).



FIGURA 1.6 - Cores do óxido de Ferro: a) magnetita (preto); b) maghemita (castanho) e c) hematita (vermelho) (SCWERTMANN e CORNELL 2000).

Dentre as diversas aplicações das nanopartículas magnéticas há de se destacar o emprego em sistemas biológicos como entregadores de fármacos, marcadores celulares e agentes de contraste MRI (GAO et al., 2014). Nessas aplicações biológicas como em outras, as nanopartículas são utilizadas como suporte para o material ativo ou para a matriz.

WAGSTAFF et al., (2012) sintetizaram um suporte magnético constituído por Au-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, e impregnaram um fármaco, a cisplatina, usada no tratamento de câncer. Dentro do contexto ambiental, ZACH-MAOR (2011) impregnaram Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sobre carbono ativo granular e observaram a alta eficiência do óxido em adsorver e remover fosfato. Os autores concluíram que o fosfato inicialmente foi adsorvido e depois se difundiu para o interior dos poros das partículas. YANG et al. (2010) desenvolveram um novo suporte magnético constituído por partículas magnéticas inseridas na matriz hidroxiapatita via método de precipitação homogênea. Este novo material foi empregado na degradação do inseticida “diazinon” sob radiação UV.

Desse modo, empregou-se no presente trabalho, um suporte cerâmico de hidroxiapatita para favorecer a ancoragem do CuO às nanopartículas de magnetita, sem a necessidade de tratamento térmico para a fixação das mesmas, evitando assim, a oxidação da magnetita para a fase não magnética (hematita).

## **2 - Objetivos**

### **2.1 - Objetivo Geral**

Este trabalho teve como objetivo a obtenção do fotocatalisador magnético de CuO:HAP:Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> com potencial aplicação em fotocatalise heterogênea, a fim de degradar o contaminante orgânico, Rodamina B, em meio aquoso e ser passível de remoção e reutilização após o tratamento.

### **2.2 - Objetivos Específicos**

- Síntese de nanopartículas de magnetita, hidroxiapatita e óxido cúprico por coprecipitação com tamanho, forma e distribuição controlados;
- Síntese do suporte magnético por coprecipitação com distribuição homogênea dos elementos Fe, Ca e P; e atividade magnética;
- Fixação das nanopartículas de CuO em suporte magnético nanoestruturado de magnetita:hidroxiapatita previamente obtido;
- Validar a propriedade fotocatalítica dos nanocompósitos obtidos para degradação da Rodamina B;
- Avaliar a remoção e reutilização dos nanocompósitos.

### **3. – Materiais e Métodos**

Nesta seção serão apresentados inicialmente os métodos de síntese para a obtenção da magnetita, hidroxiapatita, suporte magnético, óxido cúprico e suporte magnético impregnado.

Serão apresentadas, também, as respostas fotocatalíticas para o óxido cúprico e para o suporte magnético impregnado. Na sequência, serão mostradas as técnicas que foram utilizadas para as caracterizações dos materiais e das medidas temporais de fotocatalise.

#### **3.1 - Síntese da Magnetita**

O procedimento de síntese da magnetita, empregado neste trabalho, seguiu a metodologia desenvolvida por YANG et al. (2010). Para isto, deixou-se 30 mL de água deionizada sob fluxo de  $N_2$  por 10 min, anteriores ao início do experimento. 1,85 mmol de  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  e 3,7 mmol de  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  foram adicionados à água livre de  $O_2$ , sob agitação, até ser obtida uma solução homogênea. O fluxo de  $N_2$  e a agitação foram mantidos durante todo o procedimento experimental. À solução contendo os precursores de ferro foram gotejados 10 mL de  $NH_4OH$  (32%). O meio reacional foi aquecido à temperatura de 80°C por 30 min. Então, 0,1 M de ácido cítrico foi adicionado e elevou-se a temperatura a 90°C por 1,5 h. O precipitado preto obtido foi lavado com água submetida à purga de  $N_2$  até pH neutro e seco a 60°C, sob vácuo. Posteriormente, o material resultante foi caracterizado.

#### **3.2 - Síntese da hidroxiapatita**

O procedimento de síntese da hidroxiapatita empregado neste trabalho, seguiu a metodologia desenvolvida por YANG et al. (2010). Em 50 mL de água foi adicionado 33,7 mmol de nitrato de cálcio. A agitação, o fluxo de  $N_2$  e o pH 11 foram mantidos durante todo o procedimento experimental. Então, gotejou-se sobre essa solução, 20 mmol de fosfato de amônio por 3 h. A solução branca obtida após o gotejamento foi aquecida até 90°C e mantida nessa temperatura por 2 h. A solução



foi resfriada e mantida em agitação por 12 h. O precipitado branco foi centrifugado e lavado com água deionizada livre de  $\text{CO}_2$  até pH neutro e seco à vácuo.

Em outro experimento foi utilizado o mesmo procedimento citado acima, porém, o precipitado não foi submetido à agitação por 12 h. Após as 2 h sob temperatura de  $90^\circ\text{C}$ , o precipitado branco foi centrifugado e lavado com água (submetida à purga de  $\text{N}_2$ ) até pH neutro e seco à vácuo.

### 3.3 - Síntese do Suporte Magnético

O suporte constituído por magnetita e hidroxiapatita foi sintetizado por coprecipitação química. O processo foi dividido em duas etapas, na primeira, sintetizou-se a magnetita e na segunda as nanopartículas de magnetita foram dispersas no meio reacional da síntese da hidroxiapatita.

O procedimento de síntese da magnetita, empregado neste trabalho, seguiu a metodologia desenvolvida por YANG et al. (2010). Nesta metodologia, deixou-se 30 mL de água deionizada sob fluxo de  $\text{N}_2$  por 10 min, anteriores ao início do experimento. Então, 1,85 mmol de  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  e 3,7 mmol de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  foram adicionados à água livre de  $\text{O}_2$ , sob agitação, até ser obtida uma solução homogênea. O fluxo de  $\text{N}_2$  e a agitação foram mantidos durante todo o procedimento experimental. À solução contendo os precursores de ferro foi gotejada 10 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (32%). O meio reacional foi aquecido à temperatura de  $80^\circ\text{C}$  por 30 min. Então, uma solução aquosa 0,1 M de ácido cítrico foi adicionada, elevando-se a temperatura à  $90^\circ\text{C}$  por 1,5 h. O precipitado preto obtido foi lavado com água submetida à purga de  $\text{N}_2$  até pH neutro e seco a  $60^\circ\text{C}$ , sob vácuo.

A magnetita foi redispersa em 50 mL da mesma água. A essa dispersão foram adicionados 20% (em relação à quantidade em mols da magnetita obtida) dos precursores de fósforo e cálcio para a impregnação da hidroxiapatita, seguindo a metodologia de YANG et al. (2010). A solução marrom esbranquiçada obtida após o gotejamento foi aquecida até  $90^\circ\text{C}$  e mantida nessa temperatura por 2 h. Depois, resfriada e mantida em agitação e fluxo de  $\text{N}_2$  por 12 h. O precipitado marrom foi centrifugado e lavado com água destilada até pH neutro e seco à vácuo.

### 3.4 - Síntese do Óxido Cúprico

Na FIGURA 3.1 está ilustrado um fluxograma apresentando de forma resumida as metodologias usadas para a obtenção de óxido cúprico. Foram empregados três métodos de síntese para a obtenção de CuO nanoparticulado, Injeção à Quente, Hidrotermalização e Solvotermalização, cujos procedimentos estão descritos abaixo.



FIGURA 3.1 - Fluxograma contendo as metodologias empregadas para a síntese de óxido cúprico.

#### 3.4.1 - Precipitação por Injeção a Quente

A injeção do mineralizante, no estado sólido, em solução aquosa no ponto de ebulição, produz uma reação violenta e instantânea de precipitação dos íons presentes em solução, no caso, o  $\text{Cu}^{2+}$ . Devido à rapidez com que o óxido se forma, a velocidade de nucleação é muito maior do que a velocidade de crescimento. Sendo assim, obtêm-se partículas com tamanhos em torno de 10 nm, de forma rápida e sem muitas estratégias experimentais. Além deste fator, deve-se observar o uso do ácido acético glacial no meio de síntese. O ácido impede a hidrólise dos íons  $\text{Cu}^{2+}$ , deixando-os disponíveis em solução para reagirem com o mineralizante (ZHU et al., 2004), (ZHU et al., 2008).

A rota de síntese do óxido cúprico, utilizada neste trabalho, seguiu com algumas modificações, a metodologia apresentada por ZHU et al. (2004). Pela qual, o acetato de cobre foi usado como precursor de íons  $\text{Cu}^{2+}$  e o hidróxido de sódio sólido como agente mineralizante.

Neste procedimento de síntese, foram adicionados o acetato de cobre e 1 mL de ácido acético glacial a 300 mL de água. Após a temperatura alcançar o ponto de ebulição, foi adicionado o  $\text{NaOH}_{(s)}$ , ocorrendo, instantaneamente a produção de um precipitado preto. Em seguida, o meio reacional foi resfriado, o

precipitado foi lavado até pH 7, redisperso em ultrassom de ponta por 10 min e seco a 60°C.

### **3.4.2 - Precipitação e Envelhecimento sob pressão e temperatura controlada**

O processo hidrotérmico ocorre entre reagentes em estados físicos diferentes, um mineralizador e água, de modo a dissolver compostos que não são solúveis em condições normais de síntese e recrystalizá-los (JÚNIOR, 2010). Esta reação deve ocorrer em um sistema fechado a uma temperatura superior à temperatura de ebulição do solvente utilizado. Quando o solvente utilizado não é a água, o processo é chamado solvotermal. O método é caracterizado pela baixa temperatura de obtenção, homogeneidade do produto final, controle de pressão e pH, estequiometria e tamanho de partículas (BYRAPPA e ADSCHIRI, 2007).

As condições reacionais pré-estabelecidas permitem a dissolução e recrystalização de materiais que são relativamente insolúveis em condições normais (LEAL, 2006), (LIEGEOIS-DUYCKAERTS e TARTE, 1972).

Foram utilizadas duas metodologias: hidrotermal e solvotermal. O hidrotermal baseia-se na metodologia descrita no trabalho de JIA e REITZ (2009), na qual, 100 mL de uma solução contendo 0,025 M de acetato de cobre e 0,025 M de uréia foram colocados num sistema de síntese hidrotermal (autoclave) a 120°C por 40 min.

Já a síntese solvotermal, segue o procedimento descrito por LIU e ZENG (2004), no qual, 15 mL de amônia concentrada foi adicionada a 25 mL de uma solução alcoólica de nitrato de cobre,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , seguida pela adição de 5 mL de NaOH (1 M). Completou-se o volume do frasco reacional até 100 mL com etanol. Esta solução seguiu para o processo de envelhecimento em autoclave a 100°C por 24 h.

### 3.5 - Síntese do fotocatalisador magnético

Nos fluxogramas abaixo são apresentadas as metodologias testadas para a impregnação do suporte magnético com as nanopartículas de óxido cúprico, FIGURA 3.2.

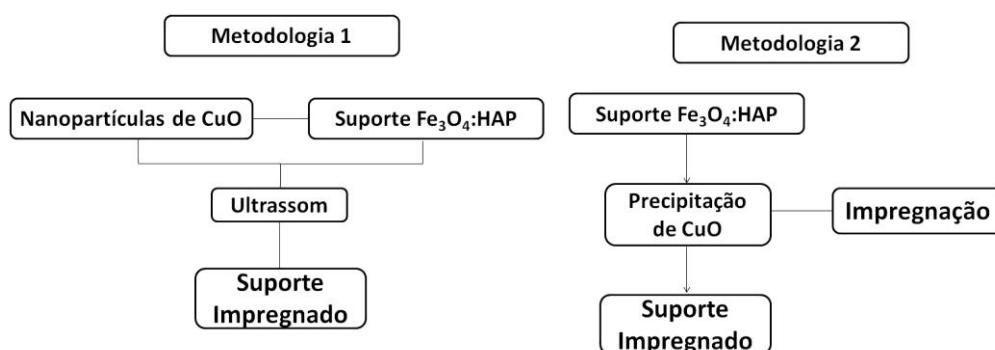


FIGURA 3.2 - Fluxogramas contendo as metodologias empregadas para a síntese do fotocatalisador magnético.

A amostra de CuO escolhida para a obtenção do fotocatalisador magnético foi aquela sintetizada via injeção à quente, devido à sua morfologia e tamanho. Nesta etapa do processo, foram testados os seguintes métodos de impregnação, usando o suporte magnético sintetizado:

- O suporte magnético e as nanopartículas de CuO foram mantidos sob a ação de ultrassom de ponta, em banho de gelo, por 1 h.
- O suporte magnético foi redisperso no meio reacional de síntese do CuO por injeção a quente.

Para a realização dos testes fotocatalíticos, foi utilizado o material obtido pelo método de impregnação por ultrassom de ponta durante 1 h.

### 3.6 - Métodos de Caracterização

Nesta subseção serão apresentadas as técnicas e os parâmetros utilizados para caracterizar os materiais obtidos nos itens anteriores.

### **3.6.1 - Difração de Raios X (DRX)**

No presente trabalho, a difração de raios X foi utilizada para determinar a fase dos materiais sintetizados, analisar a cristalinidade dos mesmos e verificar a existência de fases secundárias. As medidas de difração de raios X dos pós foram realizadas no Difratorômetro Shimadzu XRD 6000, que utiliza radiação Cu K $\alpha$  ( $\lambda=1,5488$  Å); voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA. O intervalo angular foi varrido de forma contínua entre 10 e 80°, com passos de 0,02° a velocidade de varredura 1° min<sup>-1</sup>.

### **3.6.2 - Espectroscopia Raman com Transformada de Fourier (FT-RAMAN) e Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)**

Neste trabalho, o FT-RAMAN foi utilizado para analisar as amostras em uma ordem à curta e à média distância no retículo cristalino, além de identificar a presença de carbonato estrutural nas amostras de hidroxiapatita. As análises de espectroscopia FT-Raman foram realizadas no espectrômetro Bruker Vertex FT-IR com o módulo FT-Raman RAM II acoplado, e utilizando detector de Germânio. Foram utilizados como parâmetros: resolução de 4 cm<sup>-1</sup>, 64 *scans*, em faixa de 80 a 1200 cm<sup>-1</sup>.

A técnica FTIR foi utilizada para verificar a formação de ligações entre Fe-O, Cu-O, presença de grupos fosfatos e carbonatos, além de verificar a presença de espécies adsorvidas na superfície dos materiais. Para isto, foi utilizado o equipamento Bruker Vertex FT-IR no modo transmitância, realizando 64 *scans* de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> e resolução de 4 cm<sup>-1</sup>.

### **3.6.3 - Espectroscopia na região do Ultravioleta**

Utilizando a espectroscopia no UV e a lei de Lambert-Beer é possível observar a taxa de remoção de cor do corante analisado, Rodamina B. Essas análises foram realizadas usando o equipamento Shimadzu UV-1601PC.

### **3.6.4-Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/FEG) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)**

A verificação da forma e distribuição de tamanhos das nanopartículas obtidas foi realizada por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV/FEG) e por microscopia eletrônica de transmissão (MET). Para a análise (MEV/FEG) foi utilizado o equipamento JEOL JMS 6701F com um canhão de emissão operando com voltagens de extração de corrente de 2 à 10 kV. O microscópio eletrônico de transmissão utilizado foi o FEI TECNAI G<sup>2</sup> F20 HRTEM.

### **3.6.5 - Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)**

Neste estudo, além das análises já citadas foram realizadas microanálises, com o intuito de confirmar a composição e a distribuição elementar do suporte magnético e do fotocatalisador magnético. Para isto foi utilizada a Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS – *Energy Dispersive Spectroscopy*), acoplado ao microscópio eletrônico de varredura, o qual consiste na detecção de raios X característicos emitidos de uma região microscópica da amostra bombardeada por elétrons. Os raios X emitidos apresentam comprimento de onda e energia que são específicos para cada elemento (DEDAVID, et al., 2007). Dessa forma, esta técnica permite obter uma distribuição composicional da região observada, de acordo com o número atômico (energia) dos constituintes (MALISKA, 2004). Para esta técnica foi utilizado o MEV JEOL 6510, EDS modelo 6742<sup>a</sup> Ultradry silicon Drift Detector (SDD), com resolução de 132 eV.

### **3.6.6 - BET – Medida de área superficial**

Neste trabalho, a técnica foi utilizada para avaliar a área superficial das amostras de óxido de cobre sintetizadas pelas três vias. O tamanho da área superficial de um material cerâmico influencia a sua reatividade. A análise foi realizada no equipamento ASAP 2020 (Micrometrics).

### 3.6.7 - Potencial Zeta

O potencial zeta é considerado uma grandeza muito importante no estudo da estabilidade de suspensões coloidais. Admite-se que elevados valores de potencial zeta são característicos de suspensões estáveis (SCHAFFAZICK et al., 2003).

No presente trabalho, medidas de potencial zeta foram realizadas para verificar a estabilidade em solução das partículas sintetizadas. A medida do Potencial Zeta das suspensões foi realizada utilizando-se o equipamento Malvern Instruments - Zetasizer Nano ZS90.

### 3.7 - Ensaio Fotocatalítico

Os ensaios fotocatalíticos foram realizados com o intuito de avaliar o desempenho dos catalisadores sintetizados por meio da fotodegradação do corante Rodamina B.

Antes da realização dos testes, as amostras foram dispersas na solução de Rodamina B por agitação magnética e mantidas em agitação por 12 h a 20°C, a fim de equilibrar os processos de adsorção/dessorção. Todos os testes foram realizados em triplicata, ou seja, para cada amostra eram preparadas três soluções iguais de (Rodamina B), de (Rodamina B e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), de (Rodamina B e amostra) e de (Rodamina B, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e a amostra). O volume e a concentração de rodamina B em todos os ensaios foi de 20 mL e 5 mg L<sup>-1</sup>. E as concentrações das amostras de CuO testadas foram de (50, 75, 100 e 150) mg L<sup>-1</sup>.

A fim de avaliar a concentração mínima necessária para degradar ou remover a cor da Rodamina B e qual radiação é mais eficiente, foram comparadas diferentes concentrações de CuO sintetizados pelos métodos (hidrotermal, solvotermal e injeção a quente) sob incidência de luz UV ou Visível.

Com o intuito de analisar a atividade fotocatalítica das amostras de CuO sintetizadas por injeção a quente sob luz UV e em presença de peróxido de hidrogênio, foi realizado o seguinte experimento: em 100 mL de solução de Rodamina B, foram adicionados a amostra de CuO para perfazer a concentração de

50 mg L<sup>-1</sup> e o volume de 1 µL de peróxido de hidrogênio. O baixo volume de peróxido de hidrogênio empregado no presente experimento é devido ao fato do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gerar uma concentração maior de radicais ·OH sob incidência de luz UV e possivelmente mascarar o desempenho das amostras de CuO analisadas.

Sabendo-se que o óxido cúprico apresenta atividade fotocatalítica em presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, avaliou-se o volume necessário do mesmo para a realização dos ensaios fotocatalíticos, sob luz Visível. Os volumes utilizados foram de 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em 20 mL de solução de Rodamina B.

Determinado o volume de peróxido de hidrogênio a ser utilizado sob luz visível, foram feitos ensaios com as amostras de CuO sintetizadas pelos métodos hidrotermal, solvotermal e injeção a quente. Neste ensaio, comparou-se a concentração mínima necessária para degradar a maior quantidade do corante e em menor tempo.

Foram realizados também, testes fotocatalíticos, sob luz visível, com a amostra do suporte magnético impregnado com CuO. O procedimento é descrito a seguir: em 100 mL de solução de Rodamina B, foram adicionados 5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e suporte magnético impregnado para perfazer a concentração de 100 mg L<sup>-1</sup>.

A seguir, são descritos os procedimentos utilizados nos testes de remoção e reuso. Para o ensaio de remoção, após o teste fotocatalítico, o fotocatalisador magnético foi removido com o auxílio de um ímã, lavado com água destilada e seco a 60<sup>o</sup>C. Para o teste de reuso, a concentração do suporte magnético impregnado foi mantida, reduzindo-se o volume da solução de Rodamina B.



FIGURA 3.3 - Fotografia do fotorreator utilizado nos ensaios fotocatalíticos.

Em todos os casos utilizou-se um fotorreator termostaticado com fonte de radiação UV ou Visível. A irradiação foi realizada por toda extensão do



fotorreator, e todos os catalisadores foram avaliados em batelada, sob agitação constante para melhor “homogeneização” da solução. A cada intervalo de tempo, alíquotas foram coletadas, centrifugadas, analisadas pela técnica de espectroscopia UV-Visível pelo equipamento Shimadzu UV-1601PC e devolvidas à solução. Na FIGURA 3.3 é mostrada uma foto do fotorreator.

## **4 - Resultados e Discussões**

Nesta seção são apresentadas as caracterizações das amostras obtidas (subseções 4.1 a 4.4 e 4.6) e as respostas fotocatalíticas do óxido cúprico e do suporte impregnado pelo óxido cúprico (subseções 4.5 e 4.7).

### **4.1 - Síntese da Magnetita**

A magnetita foi sintetizada neste trabalho via coprecipitação química, a fim de obter um material disperso e com forma definida, adequado para suportar a hidroxiapatita em sua superfície.

#### **4.1.1 - Coprecipitação Química de Magnetita**

As nanopartículas de magnetita, obtidas por gotejamento de amônia, apresentaram diâmetros de 30 a 60 nm, como mostrado na FIGURA 4.1. Observa-se também, que essas partículas não apresentam forma definida e estão aglomeradas. Resultado similar foi obtido por CABRERA et al., 2008, que obtiveram nanopartículas de magnetita pelo método eletroquímico.

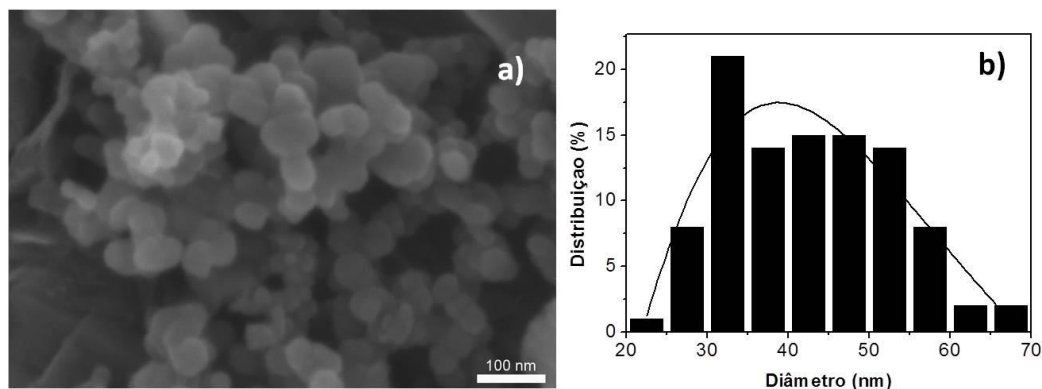


FIGURA 4.1 - Imagem obtida por FEG: a) magnetita obtida por coprecipitação química; b) Histograma referente à contagem das partículas.

Ao analisar os espectros de FTIR apresentados na FIGURA 4.2a é possível identificar as bandas referentes à ligação ferro-oxigênio na região de 1000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , indicando que houve a formação do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (GUPTA et al., 2004). A banda em (#2, 574  $\text{cm}^{-1}$ ) é atribuída ao modo de estiramento assimétrico, da ligação Fe-O (CAI e WAN, 2007), (MA et al., 2003). Todas as atribuições importantes são apresentadas na TABELA 4.1.

Apesar da coloração diferenciada da magnetita (preta) e maghemita (marrom), as posições e as intensidades relativas dos picos do difratograma coincidem para estas fases, sendo necessária outra técnica para distingui-los. Por FTIR, observa-se a banda em #2 atribuída à ligação Fe-O da magnetita em sítios tetraédricos e octaédricos (LIN et al., 2012). Porém, esta técnica não é suficiente para afirmar se o material obtido é magnetita ou maghemita. E como não foi possível determinar a fase correta, será padronizado por magnetita durante todo o texto deste trabalho.

Então, pelo difratograma de raios X apresentado, FIGURA 4.2b, observa-se que houve a formação da fase magnética desejada e não foi detectada a presença de outras fases. O padrão dos picos da amostra coincide com o Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS, n° 019-0629) de estrutura cúbica, em concordância com o resultado obtido por outros trabalhos, como o de YE et al. (2014).

O alargamento dos picos de um difratograma são indícios de redução do tamanho de partículas e/ou redução de cristalinidade. Como já mencionado, o tamanho médio das partículas de magnetita é de 30-60 nm, logo, o alargamento

observado nos picos pode estar relacionado ao tamanho reduzido das partículas, o qual corrobora com o resultado obtido por LIN et al. (2012).

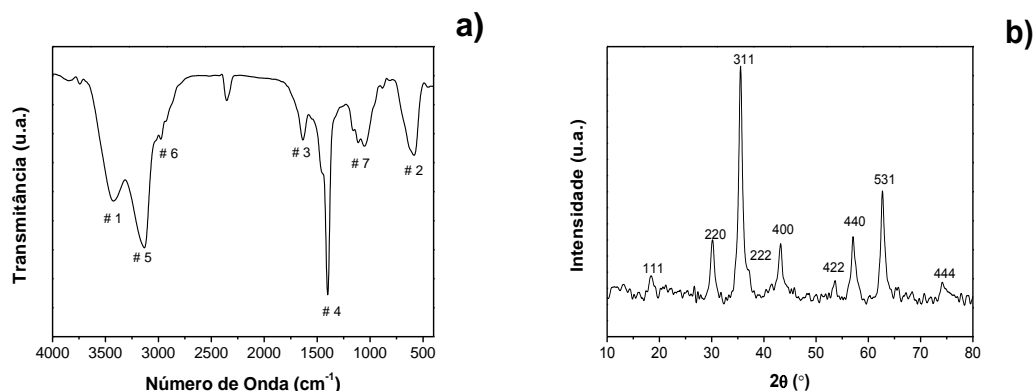


FIGURA 4.2 - a) Espectro de FTIR e; b) Difratoograma de raios X da magnetita obtida por coprecipitação química.

TABELA 4. 1 - Atribuição das bandas provenientes do FTIR.

#	Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição das bandas
1	3430	Estiramento axial da água de cristalização
2	574	Estiramento da ligação Fe-O
3	1637	Deformação angular da água de cristalização
4	1400	Deformação angular da ligação C-O-H
5	3130	Estiramento axial de O-H superficial
6	3000	Estiramento da ligação C-H
7	1000	Deformação angular da ligação C-H

Uma vez realizada a síntese da magnetita sem a presença de fases secundárias indesejáveis, que pudessem alterar a propriedade magnética da mesma, foram desenvolvidos métodos para sintetizar a hidroxiapatita, a fim obter o suporte magnético para a fixação do óxido cúprico.

## 4.2 - Síntese da Hidroxiapatita

A hidroxiapatita foi obtida neste trabalho via coprecipitação química. O objetivo era obter um material disperso e com alta área superficial. Para tanto, empregou-se o envelhecimento em bancada, a fim de comparar às amostras sem envelhecimento.

### 4.2.1 - Coprecipitação Química - com e sem envelhecimento

Empregando-se o método de coprecipitação química com e sem envelhecimento foi possível sintetizar hidroxiapatita em diferentes estados de aglomeração. Por este método foi possível obter partículas com dispersão satisfatória para a aplicação de interesse, pelo processo de envelhecimento, como pode ser observado nas imagens apresentadas pela FIGURA 4.3. Verifica-se que o envelhecimento por 12 h e em temperatura ambiente favoreceu a dispersão das partículas em relação às que não foram envelhecidas. Além disso, o tamanho médio das partículas de hidroxiapatita submetidas ao envelhecimento foi de 25 nm. Fato que demonstra que o processo de envelhecimento não causou crescimento considerável das partículas quando comparado às amostras sem envelhecimento que apresentam diâmetro médio na faixa de 15 a 20 nm. Percebe-se, também, que as nanopartículas de hidroxiapatita têm a forma de bastonetes. Estes resultados são semelhantes ao obtido por SANOSH et al. (2009) que sintetizaram hidroxiapatita pelo método sol-gel e ANDRÉ et al., (2012) que sintetizaram hidroxiapatita pelo método hidrotermal-microondas.

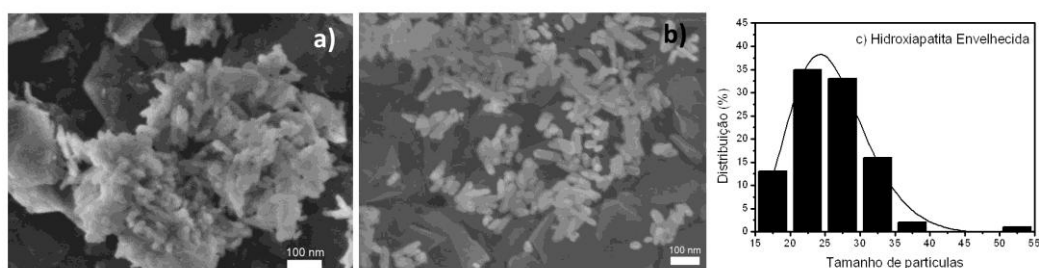


FIGURA 4.3 - Imagens obtidas por FEG das nanopartículas de hidroxiapatita sintetizadas por coprecipitação química: a) sem envelhecer, b) envelhecida e c) histograma de distribuição de tamanhos de partículas da amostra submetida ao envelhecimento.

Os espectros apresentados na FIGURA 4.4 mostram a presença dos grupos hidroxila, carbonato e fosfato no material sintetizado. As bandas em (#8 e 9; 962 e 1047  $\text{cm}^{-1}$ ) são atribuídas ao estiramento axial do grupo fosfato, enquanto aquelas em (#12, 13 e 14; 471, 569 e 607  $\text{cm}^{-1}$ ) estão relacionadas à deformação angular do grupo fosfato. Além dessas bandas, é possível verificar as bandas

associadas à água de cristalização, em (#4 e 2; 1636 e 3400  $\text{cm}^{-1}$ ) (IWASAKI et al., 2013). Enquanto a vibração do grupo OH superficial apresenta banda em (#3; 3140  $\text{cm}^{-1}$ ). As bandas do grupo C-O estão localizadas em (#5, 6 e 10; 875, 1419 e 1457  $\text{cm}^{-1}$ ) (IWASAKI et al., 2013). Esta vibração pode ser associada à presença de carbonato, existente sobre a superfície ou na estrutura do material. Essa informação será obtida através da análise por FT-Raman. As atribuições para todas as bandas são apresentadas na TABELA 4.2.

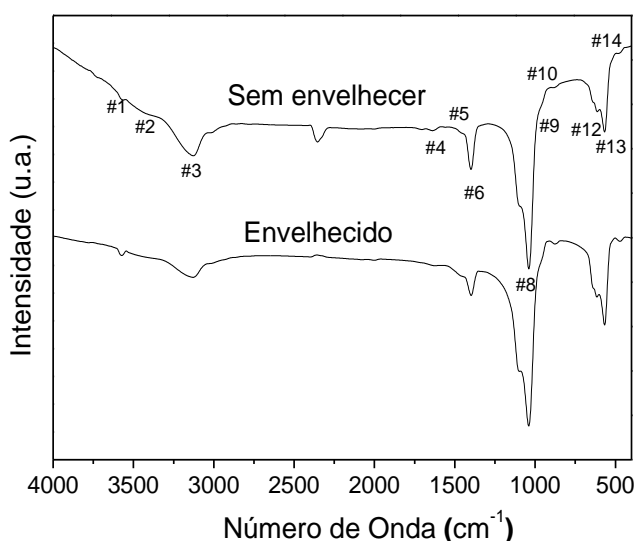


FIGURA 4.4 - Espectro de FTIR da hidroxiapatita obtida por coprecipitação química: a) sem envelhecer e b) envelhecida.

TABELA 4. 2 - Atribuição das bandas provenientes do FTIR.

#	Número de Onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição das bandas
12,13,14	607/569 e 471	Deformação angular do $\text{PO}_4^{3-}$
8,9	1047/962	Estiramento do $\text{PO}_4^{3-}$
5, 6, 10	1457/1419 e 875	Vibração do $\text{CO}_3^{2-}$
2	3400	Estiramento axial da $\text{H}_2\text{O}$ de cristalização
4	1636	Deformação angular da $\text{H}_2\text{O}$ de cristalização
1	3560	Estiramento do OH da rede cristalina
3	3140	OH superficial

Os espectros FT-Raman para as amostras de HAP sintetizadas estão apresentados na FIGURA 4.5. Analisando-se esta figura, verifica-se que todos os

picos são referentes às vibrações do grupo fosfato na hidroxiapatita. De acordo com a literatura AWONUSI et al. (2007), o modo vibracional  $\nu_1$  do grupo fosfato possui um pico em  $962\text{ cm}^{-1}$ , o mais intenso do espectro. Porém quando o fosfato é substituído por grupo carbonato na estrutura cristalina, esse pico sofre um alargamento. Como é possível observar na FIGURA 4.5, esse modo vibracional está localizado em  $962\text{ cm}^{-1}$ , confirmando a presença de grupos fosfatos. Este dado concorda com os resultados de FTIR (FIGURA 4.4), que confirma a obtenção da fase hidroxiapatita. Além disso, essa banda é estreita e não alargada, o que sugere que os grupos carbonatos identificados pelo FTIR estão adsorvidos sobre a superfície das nanopartículas e não na estrutura cristalina.

Sabe-se também, que o espectro de FT-Raman de uma amostra de hidroxiapatita não carbonatada apresenta vários picos para o modo vibração  $\nu_3$  do grupo fosfato (AWONUSI et al., 2007). Porém, quando o fosfato sofre substituição por carbonatos, o pico em  $1072\text{ cm}^{-1}$  aumenta a intensidade em relação ao pico em  $1047\text{ cm}^{-1}$  (originalmente de menor intensidade para a hidroxiapatita). Como pode ser verificado nos espectros da FIGURA 4.5, esses dois picos não tiveram as intensidades relativas invertidas, corroborando com a discussão realizada anteriormente, de que os grupos carbonatos não estão na estrutura da hidroxiapatita sintetizada.

Estes resultados sugerem que a metodologia empregada para a obtenção da hidroxiapatita e o envelhecimento em bancada, não causaram a inserção de grupos carbonatos na estrutura cristalina da hidroxiapatita.

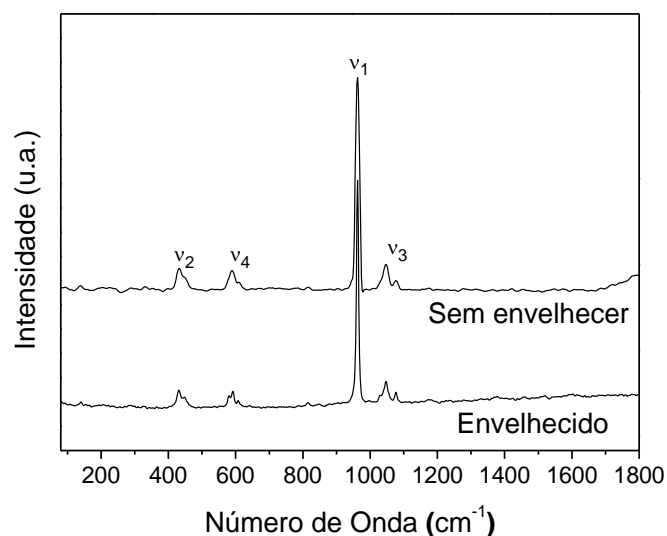


FIGURA 4.5 - Espectro FT-Raman da hidroxiapatita obtida por coprecipitação química.

Os difratogramas apresentados na FIGURA 4.6 mostram que as metodologias foram eficientes na síntese da hidroxiapatita monofásica, não sendo observada a presença de fases indesejáveis. O envelhecimento, ou não, das nanopartículas não influenciaram a cristalinidade do material, pois não foram verificadas mudanças perceptíveis na definição dos picos dos difratogramas das amostras. O padrão desses picos coincide com o JCPDS, n<sup>o</sup> 00.009-0432, apresentando estrutura hexagonal. Além disto, está de acordo com a literatura RAMEDANI et al. (2014), cuja metodologia foi similar a apresentada no presente projeto.

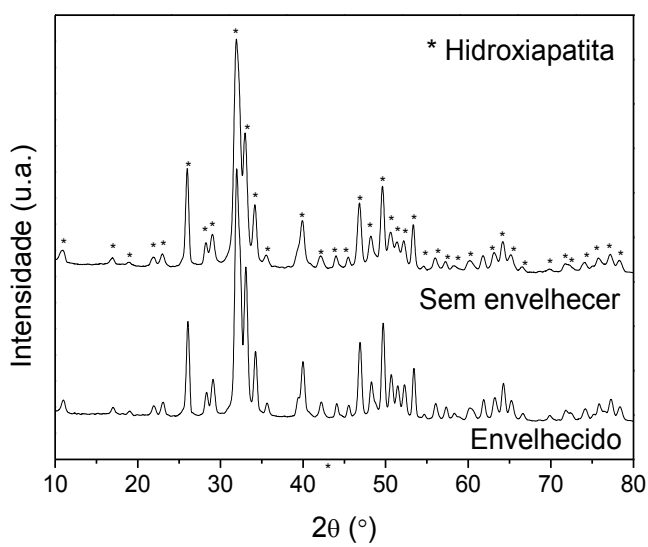


FIGURA 4.6 - Difractogramas de raios X da hidroxiapatita obtida por coprecipitação química. Sem envelhecer e Envelhecido.

Diante desses resultados, para a obtenção do suporte magnético e poroso, utilizou-se o envelhecimento em bancada após a impregnação da hidroxiapatita sobre a superfície da magnetita.

### 4.3 - Síntese do suporte magnético

Uma vez definida a melhor metodologia de síntese para a magnetita e para a hidroxiapatita, foi obtido o suporte magnético.

Nesta etapa, o intuito era sintetizar um suporte magnético e poroso. Para tanto, é necessário que tanto a magnetita (4.1 obtida por coprecipitação química) quanto a hidroxiapatita (4.2 sintetizada por coprecipitação química e envelhecida) estejam distribuídas homogeneamente pelo material e que este possua atividade magnética suficiente para viabilizar a sua remoção do meio aquoso. As caracterizações do suporte magnético obtido são apresentadas a seguir.

Observa-se pela análise da FIGURA 4.7 que o suporte magnético obtido por esta metodologia, apresenta tamanhos de partículas inferiores a 100 nm, forma indefinida e com certa aglomeração. Uma morfologia semelhante foi verificada por IWASAKI et al., 2013, para este material, obtido pelo processo de coprecipitação.



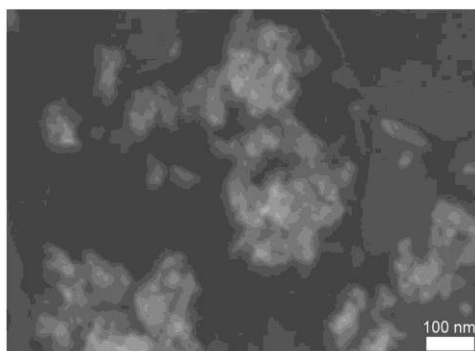


FIGURA 4.7 - Imagem obtida por FEG do suporte magnético.

Pela análise do mapeamento obtido por EDS apresentado na FIGURA 4.8, observa-se a distribuição homogênea dos elementos que constituem o suporte: P, Ca e Fe. Indicando que o método de impregnação foi eficiente. Para confirmar que o material possuía atividade magnética, foi realizado o teste empírico de aproximar um ímã a uma dispersão constituída por nanopartículas do suporte magnético. Como pode ser verificado na imagem mostrada na FIGURA 4.9, verifica-se que a maior parte do material presente no frasco foi atraída pelo ímã, resultando somente algumas partículas em suspensão, que podem ser observadas pela coloração marrom da água do meio. Resultado similar foi obtido na literatura por OKUDA et al., (2009), que obteve suporte de magnetita:hidroxiapatita, empregando a metodologia de precipitação química e subsequente tratamento hidrotermal.

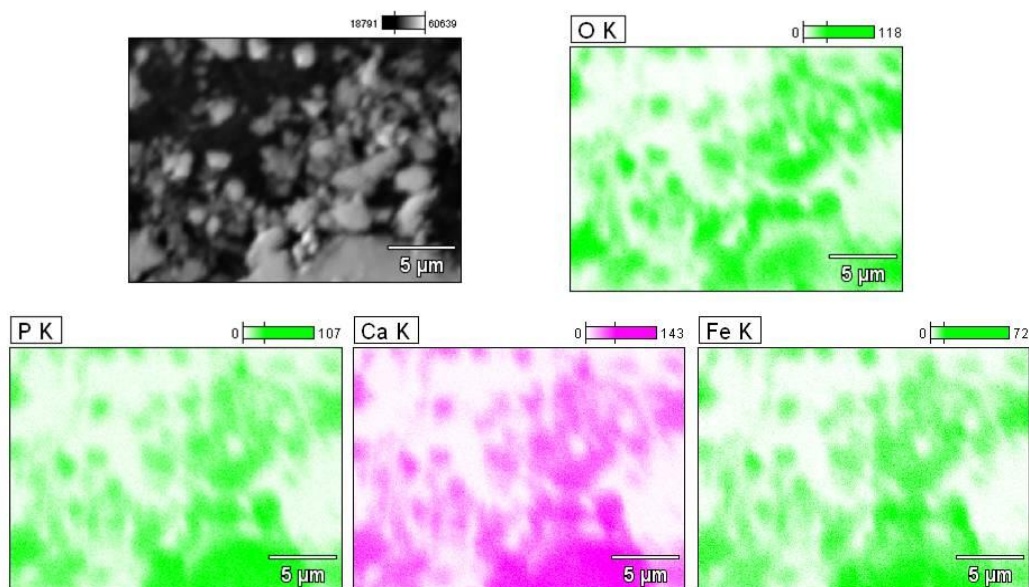


FIGURA 4.8 - Mapeamento obtido por EDS do suporte magnético.



FIGURA 4.9 - Imagem da suspensão de nanopartículas do suporte magnético sendo atraídas por um ímã.

Os difratogramas de raios X apresentados na FIGURA 4.10a mostram que as fases desejadas (magnetita e hidroxiapatita) estão presentes no compósito. Pois, pode-se observar que o difratograma do suporte magnético apresenta picos característicos tanto da hidroxiapatita quanto da magnetita. Este fato indica que a metodologia empregada, utilizando-se 20% em massa de hidroxiapatita e 80% de magnetita para a constituição do suporte, não alterou as fases, como de interesse. Este resultado está de acordo com o obtido na literatura (IWASAKI et al., 2013), que observaram além da presença de ambas as fases, o superparamagnetismo do compósito magnetita:hidroxiapatita sintetizado.

Os espectros de FTIR apresentados na FIGURA 4.10b mostram que as bandas referentes à hidroxiapatita também são verificadas no suporte magnético. As bandas atribuídas à deformação angular do fosfato (#12,13 e 14) ocorrem na mesma região da banda referente ao estiramento da ligação Fe-O ( $574\text{ cm}^{-1}$ , #2) mostrado na TABELA 4.1. Sendo assim, não foi possível observar por FTIR a presença da magnetita no suporte, devido à mesma ser mascarada pela banda atribuída ao grupo fosfato. Na literatura, ANSAR et al. (2012) também observaram o encobrimento da banda atribuída à Fe-O ao realizarem a impregnação de hidroxiapatita em diferentes proporções. As atribuições das bandas destacadas nos espectros estão resumidas na TABELA 4.3.

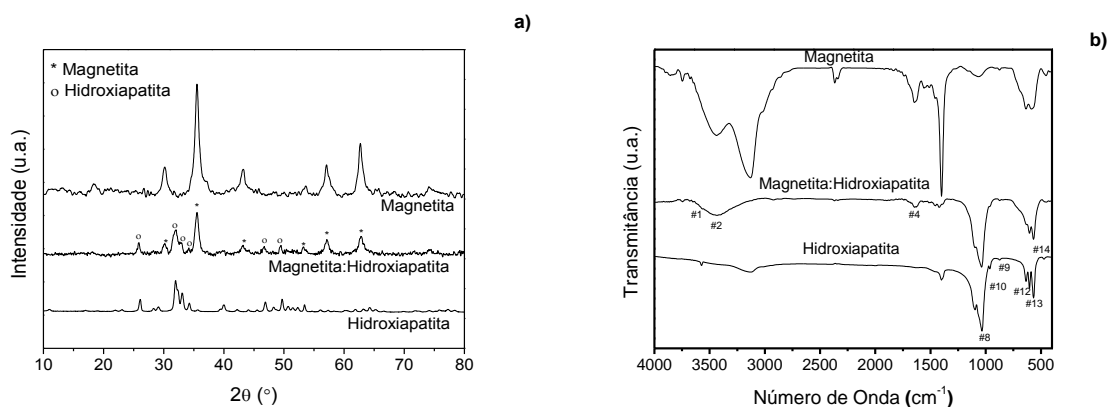


FIGURA 4.10 - a) Difratoformas de Raios X, b) Espectro de FTIR do suporte magnético, da magnetita e da hidroxiapatita.

TABELA 4. 3 - Atribuição das bandas provenientes do espectro de FTIR da Figura 4.10.

#	Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição das bandas
12,13,14	607/569 e 471	Deformação angular do PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
8,9	1047/962	Estiramento do PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
10	875	Vibração do CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
2	3400	Estiramento axial da H <sub>2</sub> O de cristalização
4	1636	Deformação angular da H <sub>2</sub> O de cristalização
1	3560	Estiramento do OH da rede cristalina

## 4.4 - Síntese do Óxido Cúprico

### 4.4.1 - Injeção a quente, Hidrotermal e Solvotermal

A metodologia por injeção à quente gera nanopartículas com tamanhos em torno de 10 nm para o óxido cúprico, pois as condições rigorosas favorecem a síntese de nanopartículas nessa faixa de tamanho (LIU et al., 2004). Além disso, fatores como pH do meio reacional, concentração dos reagentes e tratamento após a síntese, determinam a dispersão das nanopartículas sintetizadas (WU et al., 2007). Com o intuito de obter partículas dispersas e com tamanhos adequados para a ancoragem sobre o suporte magnético, o CuO foi sintetizado pelo método de injeção a quente.

Além deste método, foram avaliadas outras duas rotas de síntese de CuO, a fim de comparar a dispersão, morfologia, fase cristalina e avaliar o potencial fotocatalítico desses materiais. As rotas de síntese empregadas para a obtenção do CuO (injeção à quente, hidrotermal e solvotermal), originaram materiais com morfologias e tamanhos diferentes, que podem ser observadas nas FIGURAS 4.11 e 4.12 referentes às imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, respectivamente. Verifica-se que o CuO obtido por envelhecimento hidrotermal apresentou forma parecida à “ouriços do mar”, como o obtido na literatura por ZHANG et al., (2015). As partículas obtidas via envelhecimento solvotermal apresentou forma parecida a uma flor, similar ao obtido por CAO et al. (2010). Já, as sintetizadas por injeção à quente, não apresentam forma definida, semelhante aos resultados de PASTORIZZA-GALLEGO et al. (2011). Os gráficos de distribuição de tamanhos, apresentados na FIGURA 4.13, mostram que os “ouriços” de CuO são constituídos por nanopartículas com forma de agulha, com diâmetros em torno de 11 nm, enquanto, o obtido por injeção à quente, apresentou tamanhos em torno de 10 nm. Devido à aglomeração e baixa definição das imagens de FEG e TEM (FIGURAS 4.11c e 4.12cd) das partículas sintetizadas pelo método solvotermal, não foi possível determinar o tamanho de partículas e traçar um histograma para esta amostra, a fim de comparar o resultado com as demais.

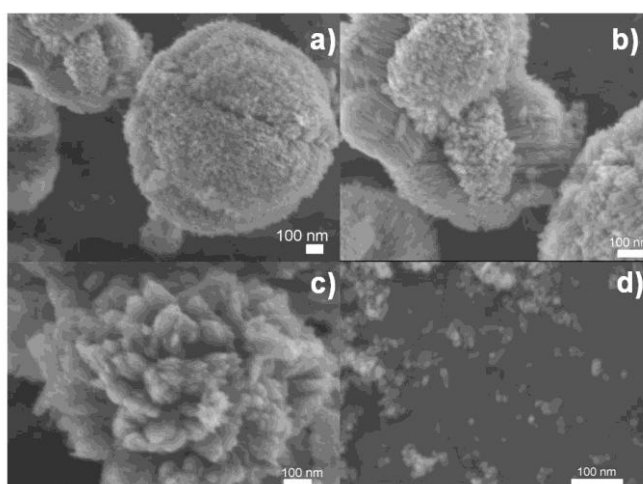


FIGURA 4.11 - Imagens de FEG das amostras de CuO obtidas com variações no processo de síntese: a,b) hidrotermal; c) solvotermal; d) injeção à quente.

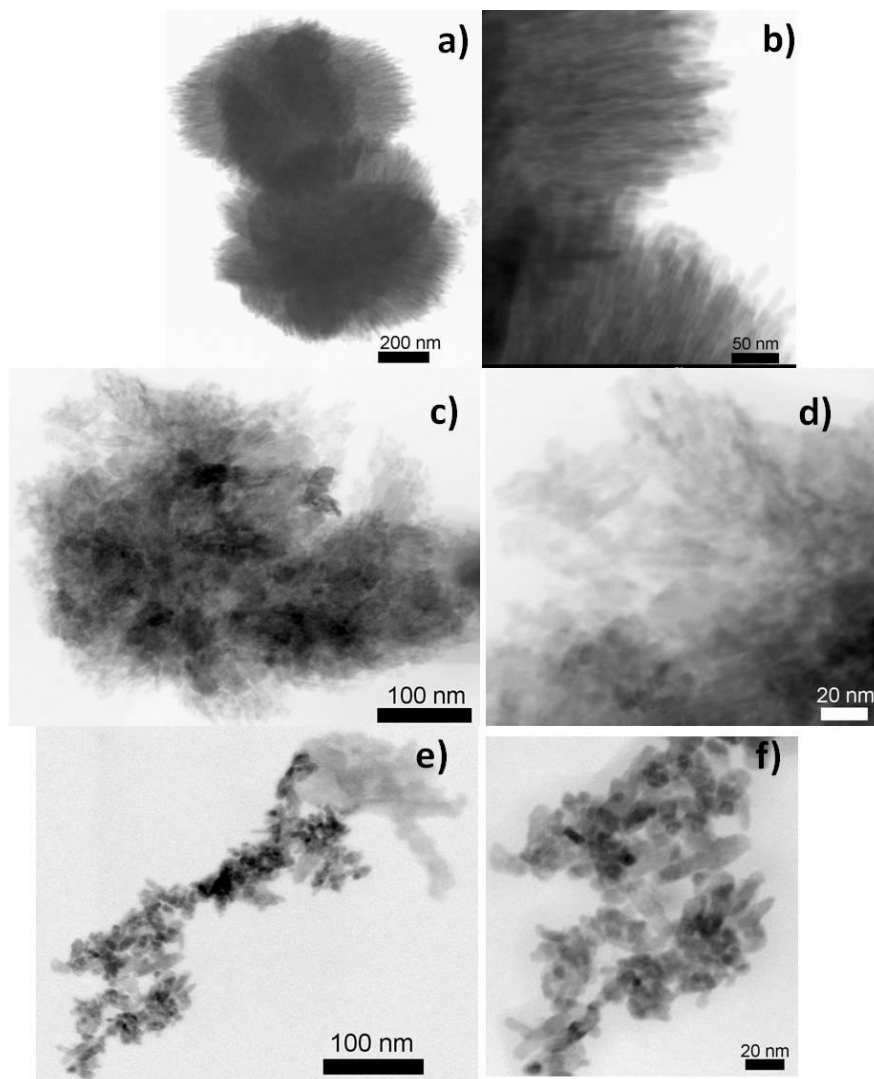


FIGURA 4.12 - Imagens de MET das amostras de CuO obtidas com variações no processo de síntese: a,b) hidrotermal; c,d) solvotermal; e,f) injeção à quente.

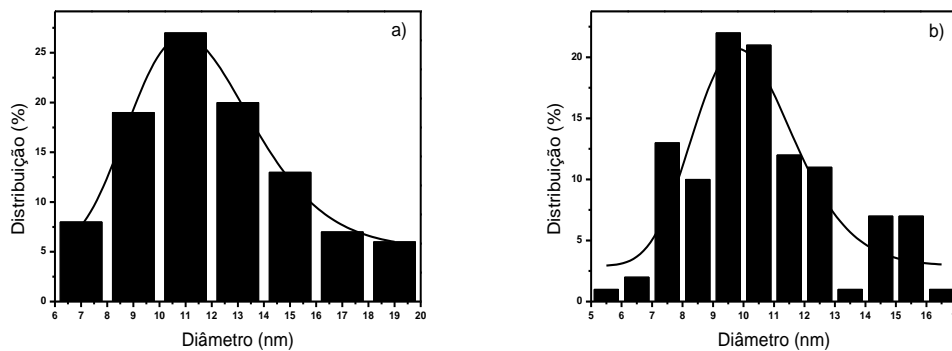


FIGURA 4.13 - Gráficos de distribuição de tamanhos de partículas, referentes ao CuO sintetizado via: a) hidrotermal; b) injeção à quente.

As três rotas empregadas para a síntese de CuO permitiram a obtenção da fase desejada, como pode ser observado na FIGURA 4.14. Os difratogramas obtidos indicam a obtenção de CuO com estrutura monoclinica, relacionado à ficha cristalográfica JCPDS 00-048-1548. Este resultado está de acordo com os trabalhos de SAHAY et al. (2012) e YU et al. (2007), que obtiveram CuO pelos métodos “electrospinning” e hidrotermal, respectivamente, e observaram a fase CuO monoclinica e a ausência de fases indesejadas. Verifica-se também, pela definição dos picos dos difratogramas que o óxido cúprico sintetizado via injeção à quente é tão cristalino quanto o obtido pelo método solvotermal. Porém, o difratograma do CuO hidrotermalizado apresenta picos com definição inferior ao obtido pelos demais métodos. Uma vez que as partículas do CuO por injeção à quente e hidrotermal apresentam tamanhos de partículas próximos, essa piora na definição pode sugerir uma diminuição na cristalinidade do material para este último. Este fato pode ser atribuído às condições reacionais, que são diferenciadas para cada método.

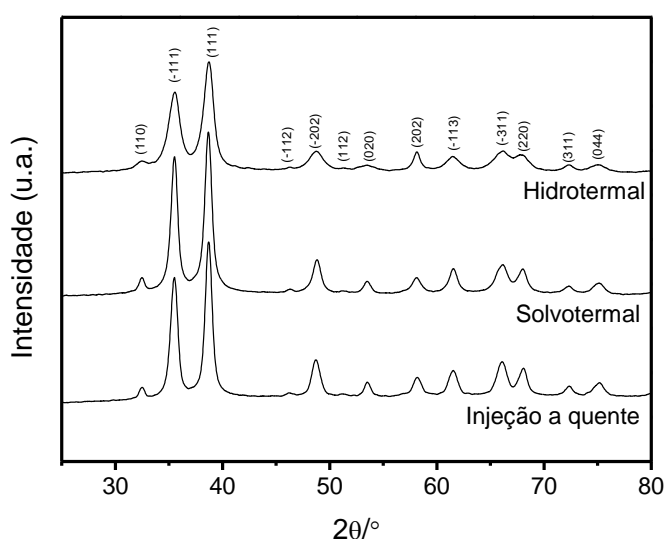


FIGURA 4.14 - Difratogramas das amostras de CuO obtidas com variações no processo de síntese: Hidrotermal, Solvotermal e Injeção à Quente.

A análise dos espectros na região do infravermelho, apresentados na FIGURA 4.15, confirma a ligação Cu-O pela presença das bandas na região de 600-400  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas em 520 e 600  $\text{cm}^{-1}$  (#4 e 5) são resultantes do estiramento da ligação Cu-O ao longo da direção [-202] e em 430  $\text{cm}^{-1}$  (#6) para a direção [202]. A

existência dessas três bandas confirmam a obtenção de uma estrutura cristalina monoclinica do CuO de acordo com DAR et al. (2008). A intensa e larga banda que aparece na região 3200-3550  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída ao modo de estiramento do grupo OH da água adsorvida e a vibração em 1630  $\text{cm}^{-1}$  é associada à deformação angular deste mesmo grupo, segundo EL-TRASS et al. (2012). Todas as atribuições mencionadas acima estão resumidas na TABELA 4.4.

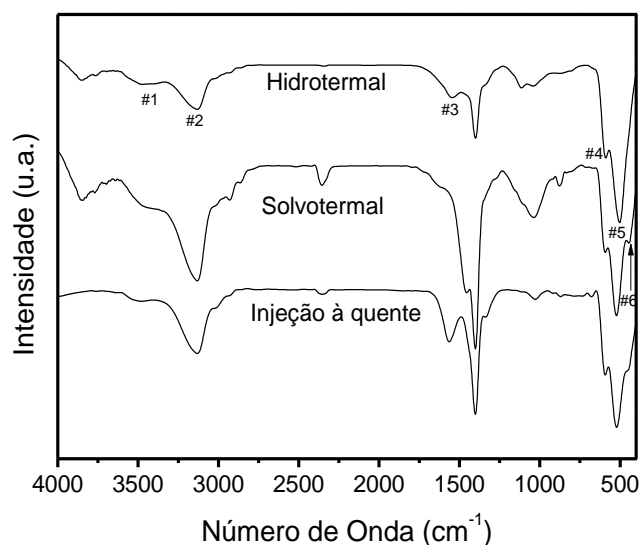


FIGURA 4.15 - Espectro de FTIR das amostras de CuO obtidas com variações no processo de síntese: Hidrotermal, Solvotermal e Injeção à Quente.

TABELA 4. 4 - Atribuição das bandas provenientes do FTIR para a FIGURA 4.15.

#	Número de Onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição das bandas
1	3450	Estiramento axial da água adsorvida
2	3140	OH adsorvido
3	1634	Deformação angular da água adsorvida
4, 5, 6	596, 528, 434	Cu-O monoclinico

Na TABELA 4.5 estão descritos os resultados de potencial zeta e área superficial para as amostras de CuO obtidas pelas três vias sintéticas. De acordo com os valores de potencial zeta, apenas o CuO obtido pelo envelhecimento solvotermal não exibe estabilidade em suspensão, sendo este inferior a  $|30|$  mV. Pela análise desta tabela verifica-se que os valores de potencial para o CuO obtido

pelas sínteses de injeção à quente, hidrotermal e solvotermal são semelhantes aos apresentados na literatura pelos mesmos métodos, respectivamente para PASTORIZZA-GALLEGRO et al. (2011), ANANTH et al., (2015), (HASSAN e HAMID, 2011). Este fato indica a reprodutibilidade dos métodos empregados.

Observa-se pelos resultados descritos na TABELA 4.5 que os valores de área superficial foram de 57,7; 96,7 e 77,2 m<sup>2</sup>/g, respectivamente, para os métodos hidrotermal, solvotermal e injeção à quente. Para um entendimento destes valores, pode-se considerar as imagens de microscopia das amostras sintetizadas por hidrotermal (FIGURA 4.11ab) e solvotermal (FIGURA 4.11c), verificando-se que o diâmetro total do agregado para ambos os casos é de aproximadamente 1 µm. Devido à esta proximidade de diâmetro dos agregados, esperava-se obter áreas superficiais próximas para ambas as partículas. Porém, observa-se que o valor de área apresenta um acréscimo do hidrotermal para o solvotermal. Desta maneira, o maior valor observado para o solvotermal pode ter sido resultante das diferentes formas de agregação entre as partículas individuais, sendo que na forma de flor, o agregado total é formado por uma série de agregados individuais, fato que não é observado no processo de agregação hidrotermal, em que o mesmo é uniforme. Assim, os agregados menores das flores (solvotermal) podem ter sido enxergados como partículas individuais e terem favorecido o aumento da área superficial em relação ao ouriço (hidrotermal).

TABELA 4. 5 - Área superficial e potencial zeta das amostras de CuO

	Hidrotermal	Solvotermal	Injeção a Quente
Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)	57,7	96,7	77,2
Potencial Zeta (mV)	-36,5	-14,5	38,8

Já para as amostras obtidas por hidrotermal e injeção à quente, verifica-se que apresentam faixa de distribuição de tamanhos de partículas relativamente próximos (FIGURA 4.13) na faixa de 6-20 nm e 6-18 nm, respectivamente. Neste caso, o maior valor de área observado na TABELA 4.5 para o método por injeção à quente em relação ao hidrotermal, pode ser atribuído ao maior estado de agregação das partículas deste último.

Foi avaliado o potencial fotocatalítico das amostras de óxido cúprico obtidas pelas três vias de síntese (hidrotermal, solvotermal e injeção à quente).



## 4.5 - Resposta Fotocatalítica do CuO

O processo de fotodegradação foi monitorado pela variação da concentração do corante Rodamina B em função do tempo de exposição à radiação visível. Para tal monitoramento, foi escolhida a faixa de absorção de maior intensidade obtida no espectro,  $\lambda \sim 554$  nm. Esta banda de maior absorção é apresentada pela FIGURA 4.16.

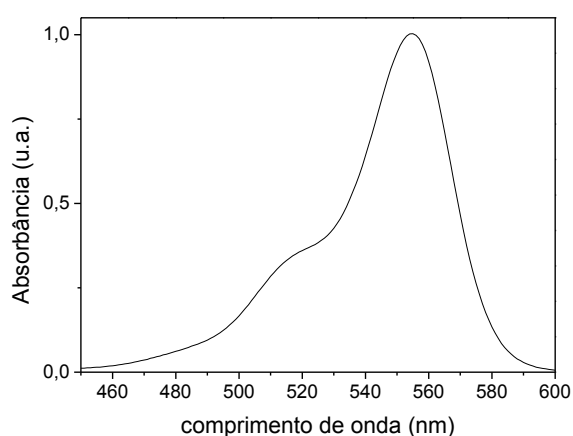


FIGURA 4. 16 - Espectro de Absorbância da Rodamina B.

Em todos os ensaios fotocatalíticos, foram realizadas avaliações da fotólise direta da Rodamina B, isto é, foram realizadas fotodegradações do poluente em questão, sem a presença do fotocatalisador, sob a influência apenas da radiação (UV ou visível) e sob a influência do  $H_2O_2$ , individualmente. É importante o uso desse procedimento para verificar o real efeito fotocatalítico do CuO, já que a Rodamina B sofre fotólise direta e o  $H_2O_2$ , em conjunto com luz UV ou Visível, é capaz de provocar deterioração desta molécula.

Os gráficos apresentados na FIGURA 4.17ab, mostram os ensaios fotocatalíticos sob incidência de radiação UV e Visível, das amostras de CuO obtidas pelas três variações (Seção 4.4). Observa-se que por intermédio da fotólise direta, o corante não sofreu nenhuma degradação aparente, sob radiação visível. A fotólise direta foi verificada apenas sob radiação UV. Como pode ser observado na FIGURA 4.17a, as amostras de CuO apresentaram um desempenho fotocatalítico muito baixo

sob luz UV. Sob luz visível, como observado na FIGURA 4.17b, não houve nenhuma remoção de cor nas condições empregadas para a análise.

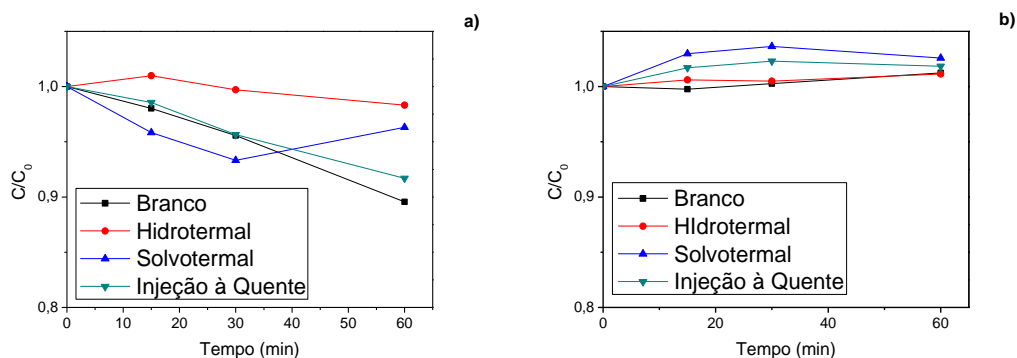


FIGURA 4.17 - Teste de fotodegradação da Rodamina B sob a) luz UV; b) luz visível utilizando as amostras de CuO obtidas com variações no processo de síntese: Hidrotermal, Solvotermal e Injeção à Quente.

A literatura (BEN-MOSHE et al., 2009) atribui um efeito sinérgico entre o CuO e o  $H_2O_2$ , o qual viabiliza a formação de espécies oxidantes em solução e promove a oxidação do composto orgânico. Segundo a literatura, (ZHANG et al., 2014) o peróxido de hidrogênio auxilia na inibição da recombinação do par elétron-buraco, pois interage com os elétrons da banda de condução do CuO, consumindo parte dos mesmos, durante o seu processo de degradação em água e oxigênio. Desta maneira, ocorre um aumento da concentração de buracos disponíveis para as reações de oxidação.

A TABELA 4.6 descreve a diminuição da absorbância da banda de maior intensidade da Rodamina B em presença de ( $H_2O_2$ ) e ( $H_2O_2$  e CuO), sob luz UV. A amostra de CuO utilizada neste ensaio foi a obtida pelo método injeção à quente. Analisando-se estes resultados, verifica-se que o CuO na presença de  $H_2O_2$  não é significativo na remoção de cor da rodamina B. Uma vez que, em um intervalo igual de tempo, o peróxido de hidrogênio removeu, praticamente, o mesmo percentual de cor. Verificado esse comportamento, conclui-se que o CuO sintetizado neste trabalho não é eficiente para a degradação da Rodamina B sob radiação UV.

TABELA 4.6 - Medida de absorvância da amostra contendo o corante e o  $H_2O_2$ , com e sem CuO, sob luz UV.

Tempo (min)	Absorvância	
	Rodamina + $H_2O_2$	Rodamina + $H_2O_2$ + CuO
2,5	0,907	0,857
5,0	0,829	0,731
7,5	0,735	0,615
10	0,655	0,514
20	0,413	0,279

Porém, como  $H_2O_2$  sozinho é capaz de remover a cor da rodamina, avaliou-se a fotodegradação da Rodamina B na presença de  $H_2O_2$  sob luz visível, variando-se o volume do mesmo, a fim de avaliar qual volume mínimo necessário a ser utilizado. Na FIGURA 4.18 é apresentado o teste de remoção de cor da Rodamina B frente a diferentes volumes de  $H_2O_2$ . Nota-se que o volume a ser utilizado não determina a porcentagem de Rodamina B degradada e nem o tempo da degradação. Sendo assim, nos testes a serem realizados com as amostras de CuO será utilizado 1 mL de  $H_2O_2$ .

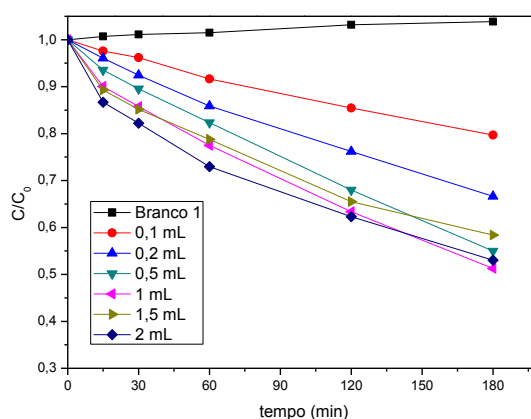


FIGURA 4.18 - Teste de fotodegradação da Rodamina B sob luz visível, em presença de diferentes volumes de  $H_2O_2$  0,1; 0,2; 0,5; 1; 1,5; 2 mL.

Na FIGURA 4.19 é apresentado o desempenho fotocatalítico da amostra de CuO sintetizada por injeção a quente. Foi analisada também, a

concentração mínima necessária, para alcançar eficiência da fotocatalise. Observa-se que a amostra apresentou-se eficaz, removendo 100% da cor do poluente em 1 h de exposição à luz visível, como pode ser verificado pelo gráfico mostrado na FIGURA 4.19 e pela foto apresentada na FIGURA 4.21. Este resultado é similar ao encontrado na literatura por ZENG et al. (2015), em que foi estudado o CuO obtido pelo método de sal fundido, sendo observada a formação de nanopartículas poliédricas de CuO e que as mesmas exibiram um desempenho muito melhor na degradação catalítica de Rodamina B, com presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> do que as partículas nano comerciais.

Verifica-se também, pela análise dos gráficos ( $C/C_0$  versus tempo) apresentados pelas FIGURAS 4.19 e 4.20, que as concentrações avaliadas não apresentaram diferença entre si e nem as metodologias de síntese do óxido cúprico. Porém, ao comparar os valores das constantes de velocidade, apresentados na TABELA 4.7, verifica-se que não há diferença entre as mesmas até a concentração de 100 mg L<sup>-1</sup> para todos os métodos de síntese do CuO empregados. Porém, ao utilizar 150 mg L<sup>-1</sup> de concentração, todas as amostras apresentaram acréscimo de aproximadamente 20% na constante de velocidade. Na literatura, observa-se uma constante de velocidade muito menor do que a obtida neste trabalho: de 0,0036 min<sup>-1</sup> para nanopartículas de CuO e de 0,007 e 0,01 min<sup>-1</sup> para nanobastões e nanofios, respectivamente (LI et al., 2014).

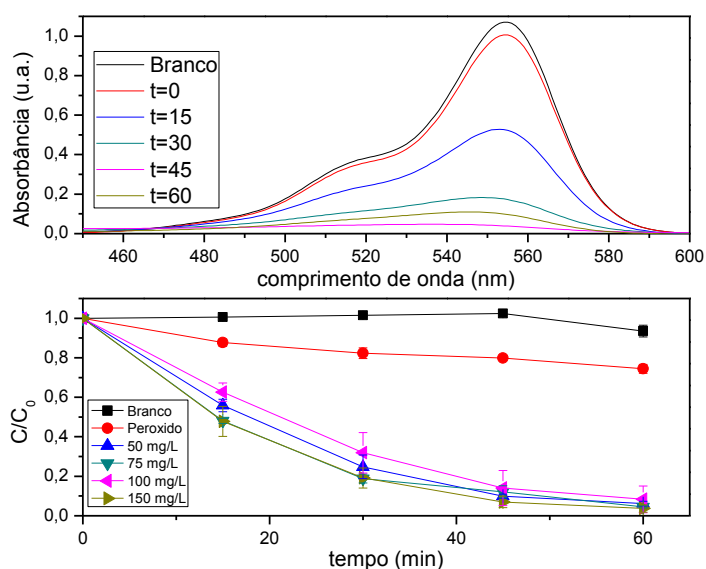


FIGURA 4.19 - Teste de fotodegradação da Rodamina B sob luz visível, em presença de 1 mL de  $H_2O_2$  e diferentes concentrações de CuO (50; 75; 100; 150)  $mg L^{-1}$  sintetizado por Injeção à Quente.

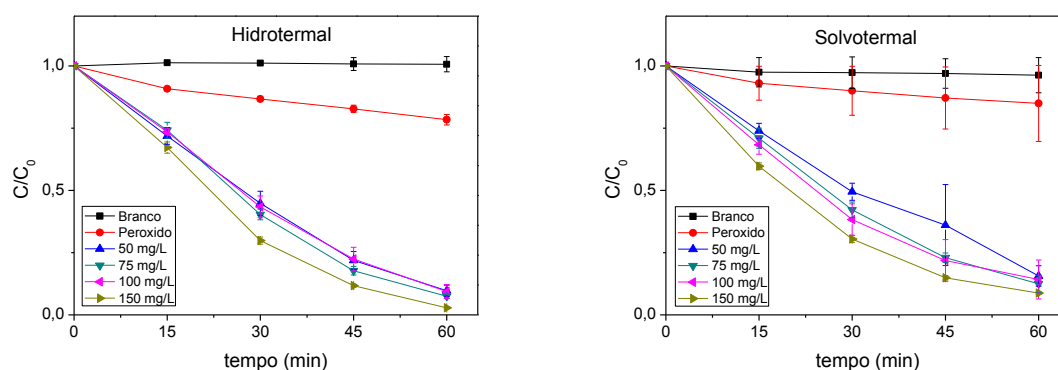


FIGURA 4.20 - Teste de fotodegradação da Rodamina B sob luz visível, em presença de 1 mL de  $H_2O_2$  e diferentes concentrações de CuO (50; 75; 100; 150)  $mg L^{-1}$  sintetizado pelos métodos hidrotérmal e solvotérmal.

TABELA 4.7 - Valores das constantes de velocidade para cada um dos ensaios fotocatalíticos realizados, variando-se a concentração das amostras de CuO.

Concentração (mg L <sup>-1</sup> )	Constante de Velocidade (min <sup>-1</sup> )		
	Hidrotermal	Solvotermal	Injeção à Quente
50	0,039	0,029	0,049
75	0,044	0,035	0,051
100	0,040	0,034	0,043
150	0,059	0,042	0,057

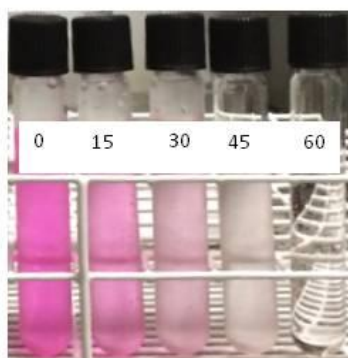


FIGURA 4.21 - Fotodegradação de solução de Rodamina B (5 mg L<sup>-1</sup>) retiradas nos tempos (0, 15, 30, 45 e 60) min, após a exposição de luz visível, em presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e CuO sintetizado por Injeção à Quente.

## 4.6 - Impregnação do Suporte Magnético

A escolha do método mais eficiente de impregnação foi realizada com auxílio da análise por EDS. A qual permite verificar a homogeneidade da distribuição dos elementos que constituem o material.

### 4.6.2 - Impregnação por síntese

Para o CuO impregnado por síntese, utilizando o método por injeção á quente, a FIGURA 4.22 mostra que houve sobreposição excelente do Cu sobre os elementos que constituem a hidroxiapatita. Porém, o procedimento removeu o Fe do

suporte, pois, este elemento é observado em toda a área analisada e não apenas onde são encontrados o Ca e o P.

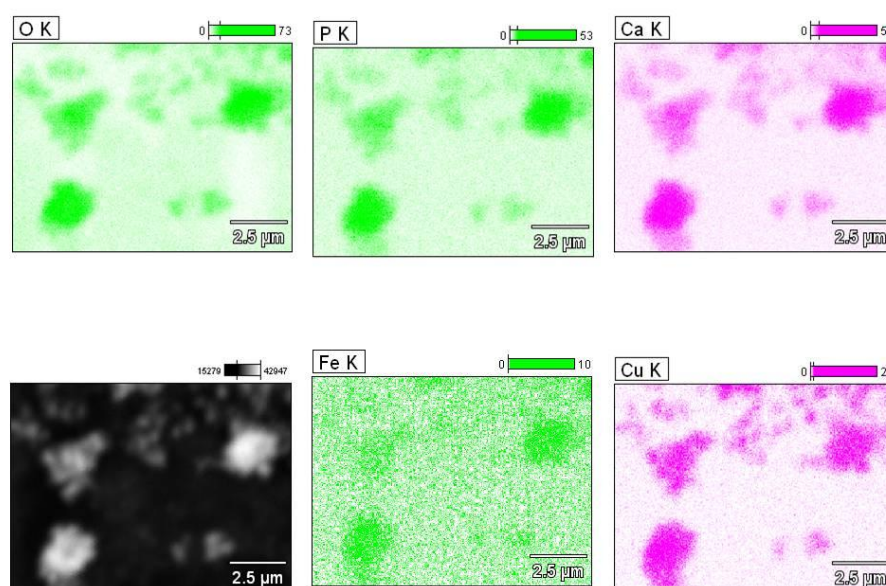


FIGURA 4.22 Imagens obtidas por EDS da impregnação do CuO no suporte magnético síntese.

Observa-se, então, pelas análises de EDS que o método de impregnação por síntese não foi eficiente, pois removeu o ferro do suporte magnético, o que pode reduzir a atividade magnética do material final. Sendo assim, realizou-se a impregnação por ultrassom de ponta, avaliando-se por EDS a sobreposição dos elementos que constituem o suporte impregnado, para então, validar a eficiência do método de impregnação.

#### 4.6.1 - Impregnação por Ultrassom durante 1 h

Para a avaliação da impregnação do suporte magnético pelas nanopartículas de CuO, submetidas à dispersão em meio aquoso e sonicadas em ultrassom de ponta por 1 h realizou-se análises de EDS, como pode ser visto na FIGURA 4.23. A análise do EDS, mostra que foi possível obter uma distribuição homogênea dos elementos que constituem o material. Indicando que a metodologia empregada foi eficiente. Além deste teste, foi verificada a atividade magnética do

material através da avaliação empírica de aproximar um ímã à dispersão aquosa do material.

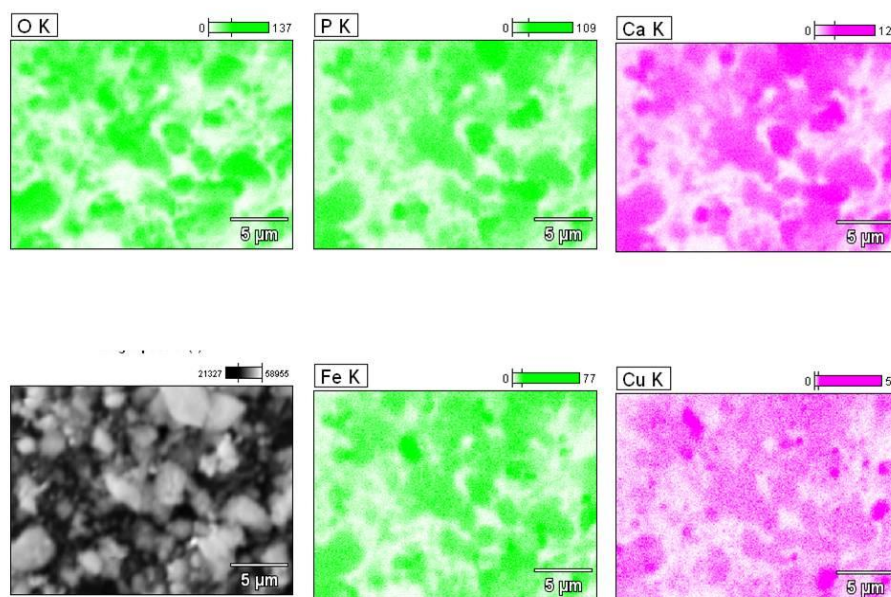


FIGURA 4.23 - Imagens obtidas por EDS do suporte impregnado por CuO, obtido por agitação em ultrassom de ponta durante 1 h.

A FIGURA 4.24 mostra uma imagem de FEG do suporte impregnado por CuO utilizando-se sonicação. Pela análise das imagens, observa-se que as partículas não possuem forma definida, não sendo possível distinguir magnetita, hidroxiapatita e óxido de cobre nessas imagens. É possível, no entanto, observar a formação de aglomerados e inferir que as partículas são um pouco maiores que 10 nm.

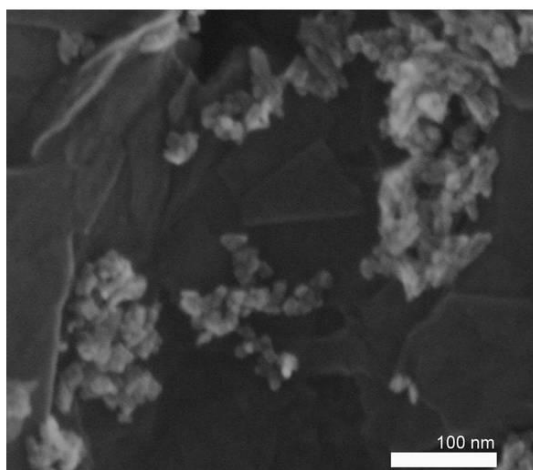




FIGURA 4. 24 - Imagem de FEG do suporte impregnado por CuO por sonicação.

Como o método de sonicação foi eficiente para a fixação do CuO na superfície do suporte, este foi escolhido para impregnar o suporte magnético e realização dos ensaios de fotocatalise.

#### **4.7 - Resposta fotocatalítica do suporte impregnado por CuO**

O ensaio fotocatalítico foi realizado com a amostra de suporte magnético impregnado por CuO, usando o ultrassom como metodologia de fixação. O óxido cúprico utilizado para a impregnação do suporte foi o obtido pelo método de injeção à quente, devido à sua morfologia, tamanho e dispersão. No teste apresentado na FIGURA 4.25, pode-se observar que após 2 h de fotodegradação, praticamente, 100% da cor da Rodamina B foi removida. Após este ciclo fotocatalítico, o suporte impregnado foi removido com o auxílio de um ímã. Observa-se que o tempo necessário para alcançar remoção de 100% da cor da Rodamina B aumentou. Atentando-se ao fato de que 10 mg do fotocatalisador magnético contém 20% em massa de CuO e que a quantidade em mols de Rodamina B foi aumentada cinco vezes, deve-se esperar que o tempo para a degradação aumente. NEZAMZADEH-EJHIEH e HUSHMANDRAD (2010) sintetizaram um material constituído por zeólita:CuO e avaliaram a atividade fotocatalítica sob luz solar, alcançando 94% de remoção de cor em 3 h de fotodegradação.

Foram realizados dois testes fotocatalíticos para a mesma amostra de suporte impregnado, a fim de avaliar a possibilidade de reutilização da mesma. O primeiro teste foi denominado Ciclo 1 e o segundo, Ciclo 2.

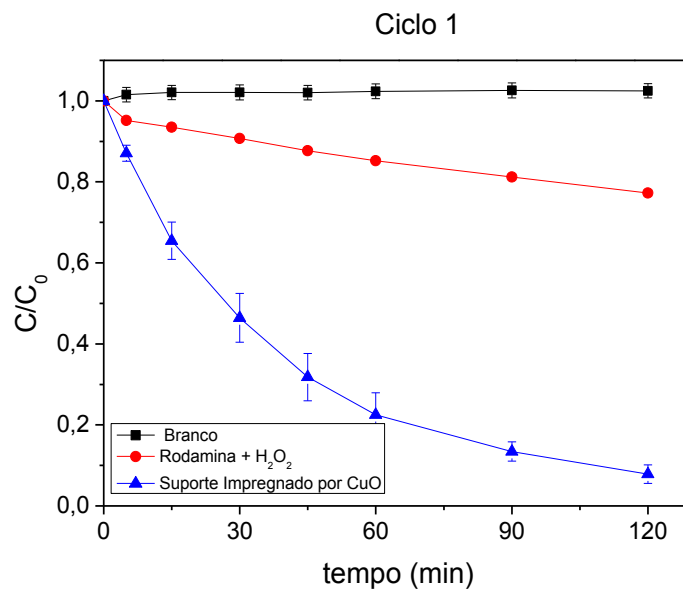


FIGURA 4.25 - Teste de fotodegradação da Rodamina B sob luz visível, em presença de 5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e do suporte magnético impregnado.

O fotocatalisador recuperado foi submetido a outro ensaio fotocatalítico. Neste ensaio foi possível observar pela análise da FIGURA 4.26, que houve remoção de 90% da cor da Rodamina B, sem variação na velocidade da reação, do Ciclo 1 para o Ciclo 2, como pode ser verificado pela TABELA 4.8.

TABELA 4.8 - Valores das constantes de velocidade obtidas em cada ciclo de ensaio fotocatalítico.

	Constante de Velocidade (k) min <sup>-1</sup>
Ciclo 1	0,021
Ciclo 2	0,018

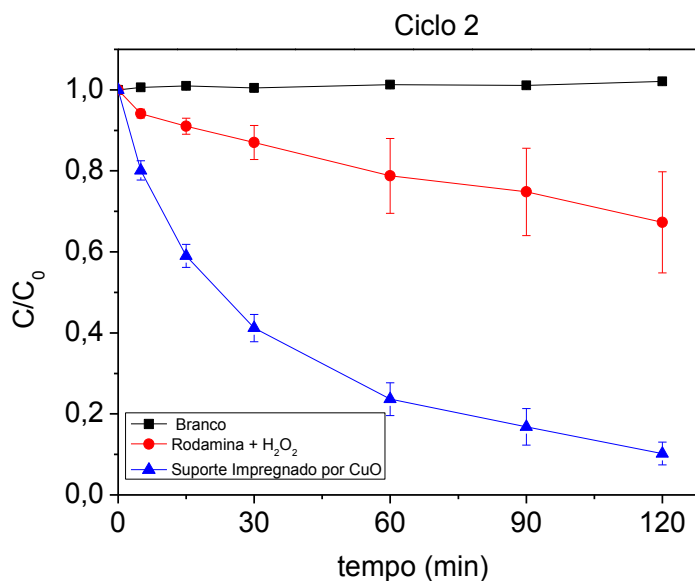


FIGURA 4.26 - Teste de fotodegradação da Rodamina B sob luz visível, em presença de 5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e do suporte magnético impregnado reutilizado.

Os resultados apresentados nas FIGURAS 4.25 e 4.26 mostram que não há mudança significativa no percentual de remoção da cor da Rodamina no primeiro e no segundo ciclo, indicando o não envenenamento dos sítios ativos do fotocatalisador no ciclo 1. E, além disso, o tempo necessário para atingir a mesma taxa de remoção foi praticamente o mesmo, 2 h. Na literatura, observa-se a remoção de 97% da cor da Rodamina B sob luz visível e em presença de peróxido de hidrogênio e nanocompósitos constituídos de CuO e nanofolhas de grafeno, obtidos pelo método hidrotermal, (CHENG et al., 2015).

## 5. Conclusões

De acordo com os resultados apresentados na seção anterior, na literatura utilizada e nos objetivos propostos, pode se concluir que:

- As metodologias de síntese da magnetita, da hidroxiapatita e do CuO foram eficientes, pois foi possível sintetizar a fase desejada;
- Foi possível sintetizar o suporte magnético usando um método simples e fácil;
- A fixação do fotocatalisador sobre o suporte magnético também foi realizada com sucesso;
- Observou-se que independente da metodologia de síntese, o CuO sintetizado, mostrou-se eficiente e efetivo na atividade fotocatalítica em conjunto com o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>;
- Foi possível remover o fotocatalisador magnético com o auxílio de um ímã, assim como o almejado e a performance fotocatalítica do material não foi alterada no ciclo 2.
- O emprego de compostos magnéticos, em fotocatalise heterogênea, permite recuperar o catalisador e utilizá-lo mais do que uma vez, reduzindo assim, os custos do tratamento de efluentes.

## 6. Sugestões para Futuros Trabalhos

- Analisar por espectroscopia Mössbauer as amostras de magnetita obtidas, a fim de verificar se houve a formação da fase maghemita, com menor atividade magnética;
- Otimizar a metodologia de síntese dos suportes, a fim de maximizar o seu potencial magnético, variando a proporção Magnetita/Hidroxiapatita;
- Empregar a metodologia de ancoragem de outros semicondutores sobre o suporte magnético;
- Realizar mais avaliações de remoção e reutilização do fotocatalisador magnético;
- Testar o potencial fotocatalítico do CuO em outros compostos orgânicos;
- Realizar medidas de atividade magnética para acompanhamento da variação dessa propriedade antes e após a impregnação com hidroxiapatita e óxido cúprico, utilizando o SQUID.

## Referências Bibliográficas

- ABBAS, S. M.; HUSSAIN, S. T.; ALI, S.; ABBAS, F.; AHMAD, N.; ALI, N.; KHAN, Y. "One-pot synthesis of a composite of monodispersed CuO nanospheres on carbon nanotubes as anode material for lithium-ion batteries". *J. Alloys Compd.*, **574** : 221, 2013.
- ABU TARIQ, M.; FAISAL, M.; SAQUIB, M.; MUNEER, M. "Heterogeneous photocatalytic degradation of an anthraquinone and a triphenylmethane dye derivative in aqueous suspensions of semiconductor". *Dyes and Pigments* 76 (2): 358, 2008.
- ALCÂNTARA, R. R.; IZIDORO, J. C.; FUNGARO, D. A. "Adsorção do Corante Rodamina B de Solução Aquosa Sobre Zeólita de Cinzas Pesadas de Carvão Modificada por Surfactante". 5<sup>th</sup> Academic International Workshop Advances in Cleaner Production. São Paulo, 2015.
- ANANTH, A.; DHARANEEDHARAN, S.; HEO, M.-S.; MOK, Y.S. "Copper oxide nanomaterials: Synthesis, characterization and structure-specific antibacterial performance". *Chemical Engineering Journal*, **262**, 179, 2015.
- ANDRADE P. L. Síntese e Caracterização de Magnetita Revestida por Polímeros Naturais (Fucana e Levana) para Imobilização de Enzimas. Recife, Programa de Pós-Graduação em Ciências de Materiais - UFPE, 2009. Dissertação de Mestrado, 26 p.
- ANDRÉ, R.S.; PARIS, E.C.; GURGEL, M.F.C.; ROSA, I.L.V.; PAIVA-SANTOS, C.O.; LI, M.S.; VARELA, J.A.; LONGO, E. "Structural evolution of Eu-doped hydroxyapatite nanorods monitored by photoluminescence emission". *Journal of Alloys and Compounds*, **531** : 50, 2012.
- ANSAR, E. B.; AJEESH, M.; YOKOGAWA, Y.; WUNDERLICH, W.; VARMA, H. "Synthesis and characterization of iron oxide embedded hydroxyapatite bioceramics". *Journal of the American Ceramic Society* 95 (9) 2695, 2012.
- ARANTES, F. R. Estudo do Comportamento Magnético de Nanopartículas de Magnetita e Nanofios de Níquel Diluídos em Cristais Líquidos Liotrópicos. São Paulo, Departamento de Física dos Materiais e Mecânica – IFSP-USP, 2010. Dissertação de Mestrado, 12 p.
- AWONUSI, A.; MORRIS, M.D.; TECKLENBURG, M.M.J. "Carbonate assignment and calibration in the raman spectrum of apatite". *Calcified Tissue International*, 81 (1): 46, 2007.
- BACRI, J.C.; PERZYNSKI, R.; SALIN, D.; CABUIL, V.; MASSART, R. "Ionic ferrofluids: A crossing of chemistry and physics." *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 85 (1-3): 27,1990.
- BARRECA, D.; FORNASIERO, P.; GASPAROTTO, A.; GOMBAC, V.; MACCATO, C.; MONTINI, T.; TONDELLO, E. "The potential of supported Cu<sub>2</sub>O and CuO nanosystems in photocatalytic H<sub>2</sub> production". *ChemSusChem* 2 (3): 230, 2009.
- BEN-MOSHE, T.; DROR, I.; BERKOWITZ, B. "Oxidation of organic pollutants in aqueous solutions by nanosized copper oxide catalysts". *Applied Catalysis B: Environmental*, 85(3-4): 207, 2009.
- BEN-MOSHE, T.; DROR, I.; BERKOWITZ, B. "Copper oxide nanoparticle-coated quartz sand as a catalyst for degradation of an organic dye in water". *Water, Air, Soil Pollut.*, 223 (6) : 3105, 2012.
- BIAN, X.F.; HONG, K.Q.; GE, X.; SONG, R.; LIU, L.Q.; XU, M.X. "Functional hierarchical nanocomposites based on zno nanowire and magnetic nanoparticle as highly active recyclable photocatalysts". *Journal of Physical Chemistry C*, 119 (4) : 1700, 2015.

- BRANCO, R. M. Nanopartículas Magnéticas Obtidas por Coprecipitação Homogênea Sonoquimicamente Assistida. Poços de Caldas, Programa de Pós Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais - UNIFAL, 2013. Dissertação de Mestrado, 30 p.
- BYRAPPA, K.; ADSCHIRI, T. "Hydrothermal technology for nanotechnology". *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 53 (2) : 117, 2007.
- CABRERA, L.; GUTIERREZ, S.; MENENDEZ, N.; MORALES, M.P.; HEFFASTI, P. "Magnetite nanoparticles: Electrochemical synthesis and characterization". *Electrochimica Acta* 53 (8) : 3436, 2008.
- CAI, W.; WAN, J. Facile synthesis of superparamagnetic magnetite nanoparticles in liquid polyols. *Journal of Colloid and Interface Science* 305(2): 366, 2007.
- CAO, L.; DENG, Z.T.; WANG, F.F.; LUO, P.J.G.; ZHANG, G.L.; TANG, F.Q.; ZOU, B.S. "Self-assembled synthesis and characterization of dandelion-like and flower-like cupric oxide nanostructures". *Nanoscience and Nanotechnology Letters* 2 (1): 35, 2010.
- CHAKAROVA, K.; PETROVA, G.; DIMITROV, M.; DIMITROV, L.; VAYSSILOV, G.; TSONCHEVA, T.; HADJIIVANOV, K. "Coordination state of Cu<sup>+</sup> ions in Cu-[Al]MCM-41". *Applied Catalysis B: Environmental* 106 (1-2): 186, 2011.
- CHAUHAN, I.; AGGRAWAL, S.; CHANDRAVATI, MOHANTY, P. "Metal oxide nanostructures incorporated/immobilized paper matrices and their applications: a review". *Rsc Advances* 5 (101), 83036, 2015.
- CAO, G.S.; WANG, G.L.; BAI, Y.J.; LIU, M.X. "Photocatalytic removal of Rhodamine B using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/BiOBr magnetic microsphere under visible-light irradiation". *Micro & Nano Letters*, 10 (2): 115, 2015.
- CHEN, Y. E.; DIONYSIOU, D. D. "Effect of calcination temperature on the photocatalytic activity and adhesion of TiO<sub>2</sub> films prepared by the P-25 powder-modified sol-gel method". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 244 (1-2): 73, 2006.
- CHENG, L.L.; WANG, Y.J.; HUANG, D.H.; NGUYEN, T.; JIANG, Y.; YU, H.C.; DING, N.; DING, G.J.; JIAO, Z. "Facile synthesis of size-tunable CuO/graphene composites and their high photocatalytic performance". *Materials Research Bulletin*, 61 : 409, 2015.
- CIOLA, R. Fundamentos da catálise. 1. Ed. Editora da Universidade de São Paulo, 1981, 377 p.
- CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. "The Iron Oxides", Wiley-VCH, Second Completely revised and Extended Edition, Weinheim, 2003, pág. 2
- COSTA L. L. Aplicação de Nanotubos de Titânia na Fotodegradação de Corantes. Brasília, Programa de pós-graduação em química – UNB, 2009. Tese de Doutorado 7 p.
- DAR, M.A.; KIM, Y.S.; KIM, W.B.; SOHN, J.M.; SHIN, H.S. "Structural and magnetic properties of CuO nanoneedles synthesized by hydrothermal method". *Applied Surface Science* 254 (22): 7477, 2008.
- DEDAVID B. A.; GOMES C. I.; MACHADO G. Microscopia eletrônica de varredura : aplicações e preparação de amostras : materiais poliméricos, metálicos e semicondutores [<http://www.pucrs.br/edipucrs/online/microscopia.pdf>] – Porto Alegre : EDIPUCRS, 2007, 19 p.
- DURGAKUMARI, V.; SUBRAHMANYAM, M.; RAO, K.V.S.; RATNAMALA, A.; NOORJAHAN, M.; TANAKA, K. "An easy and efficient use of TiO<sub>2</sub> supported HZSM-5 and TiO<sub>2</sub>+HZSM-5 zeolite combinate in the photodegradation of aqueous phenol and p-chlorophenol". *Applied Catalysis A: General*, 234 (1-2): 155, 2002.

- EL-TRASS, A.; ELSHAMY, H.; EL-MEHASSEB, I.; EL-KEMARY, M. "CuO nanoparticles: Synthesis, characterization, optical properties and interaction with amino acids". *Applied Surface Science* 258 (7): 2997, 2012.
- FERNÁNDEZ, A.; LASSALETTA, G.; JIMÉNEZ, V.M.; JUSTO, A., GONZÁLEZ-ELIPE, A.R.; HERRMANN, J.M.; TAHIRI, H.; AIT-ICHOU, Y. "Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub> photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification". *Applied Catalysis B: Environmental*, 7 (1): 49, 1995.
- FU, X.Z.; CLARK, L.A.; YANG, Q.; ANDERSON, M.A. "Enhanced photocatalytic performance of titania-based binary metal oxides: TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>". *Environmental Science & Technology*, 30 (2): 647, 1996.
- GAO, S.P.; WU, C.Y.; JIANG, H.; CHEN, D.H.; LI, Q.W.; LIU, X.L.; WANG, X.M. "Size-controlled porous superparamagnetic Zn<sub>1/3</sub>Fe<sub>8/3</sub>O<sub>4</sub> nanospheres: synthesis, properties and application for drug delivery". *Rsc Advances*, 4 (40): 20841, 2014.
- GARCÍA, T.; SOLSONA, B.; TAYLOR, S. H. "Naphthalene total oxidation over metal oxide catalysts". *Appl. Catal. B-Environ* 66 (1-2): 92, 2006.
- GONÇALVES, L.V. Tratamento Eletroquímico e Físico-Químico para Efluente de Lavanderia Industrial Têxtil. Londrina, Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2015. Dissertação de Mestrado, 44 p.
- GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. "Corantes têxteis". *Quím. Nova*, 23 (1): 13, 2000.
- GUBIN, S. P.; Introduction – Magnetic Oxides, in *Magnetic Nanoparticles*, (ed S. P. Gubin), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2009, p 32.
- GUPTA, A. K.; CURTIS A. S. G. "Lactoferrin and ceruloplasmin derivatized superparamagnetic iron oxide nanoparticles for targeting cell surface receptors". *J. Appl. Biomater*, 25 (15): 3029, 2004.
- HASSAN, H.B.; HAMID, Z.A. "Electrodeposited Cu-CuO Composite Films for Electrochemical Detection of Glucose". *International Journal of Electrochemical Science*, 6 (11): 5741, 2011.
- HONG, Y.C.; SHI, P.H.; WANG, P.F.; YAO, W.F. "Improved photocatalytic activity of CdS/reduced graphene oxide (RGO) for H<sub>2</sub> evolution by strengthening the connection between CdS and RGO sheets". *International Journal of Hydrogen Energy*, 40 (22): 7045, 2015.
- HOU, X.; LI, Y.; YAN, J.-J.; WANG, C.-W. "Highly efficient photocatalysis of p-type Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> under visible-light illumination". *Materials Research Bulletin* 60 : 628, 2014.
- HOUK, V. S. "The genotoxicity of industrial wastes and effluents". *Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology*, 277 (2): 91, 1992.
- IHSANULLAH, ASMALY, H.A.; SALEH, T.A.; LAOUI, T.; GUPTA, V.K.; ATIEH, M.A. "Enhanced adsorption of phenols from liquids by aluminum oxide/carbon nanotubes: Comprehensive study from synthesis to surface properties". *Journal of Molecular Liquids*, 206 : 176, 2015.
- IWASAKI, T.; NAKATSUKA, R.; MURASE, K.; TAKATA, H.; NAKAMURA, H.; WATANO, S. "Simple and Rapid Synthesis of Magnetite/Hydroxyapatite Composites for Hyperthermia Treatments via a Mechanochemical Route." *International Journal of Molecular Sciences* 14 (5): 9365, 2013.
- JIA, W.; REITZ, E. "Spherical CuO synthesized by a simple hydrothermal reaction: Concentration-dependent size and its electrocatalytic application." *Mater. Res. Bull.*, 44 (8): 1681, 2009.



- JÚNIOR, W. A. Síntese de Nanopartículas de Óxido de Vanádio Obtidas pela Decomposição de Peróxido. São Carlos, Programa de Pós Graduação em Física – IFSP - USP, 2010. Tese de doutorado, 34 p.
- KARUNAKARAN, C.; VINAYAGAMOORTHY, P.; JAYABHARATHI, J. “Nonquenching of Charge Carriers by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Core in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO Nanosheet Photocatalyst”. *Langmuir*, 30 (49): 15031, 2014.
- KHALID, M.; MUJAHID, M.; AMIN, S.; RAWAT, R.S.; NUSAIR, A.; DEEN, G.R. “Effect of surfactant and heat treatment on morphology, surface area and crystallinity in hydroxyapatite nanocrystals”. *Ceramics International* 39 (1), 39, 2013.
- KIM, D.K.; ZHANG, Y.; VOIT, W.; RAO, K.V.; MUHAMMED, M. “Synthesis and characterization of surfactant-coated superparamagnetic monodispersed iron oxide nanoparticles”. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 225 (1-2): 30, 2001.
- KU, Y.; MA, C.M.; SHEN, Y.S. “Decomposition of gaseous trichloroethylene in a photoreactor with TiO<sub>2</sub>-coated nonwoven fiber textile”. *Applied Catalysis B: Environmental*, 34 (3): 181, 2001.
- KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. “Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis”. *Química Nova*, 25 (1): 78, 2002.
- LEAL S. H. B. S. Preparação e Caracterização de Pós e Filmes Finos Cerâmicos de Titanato de Chumbo e Estrôncio Obtidos por Método Químico. São Carlos, Programa de Pós Graduação em Química – UFSCar, 2006. Tese Doutorado em Química, 176 p.
- LI, H.; LIAO, J.Y.; ZENG, T. “A facile synthesis of CuO nanowires and nanorods, and their catalytic activity in the oxidative degradation of Rhodamine B with hydrogen peroxide”. *Catalysis Communications*, 46 169, 2014.
- LIEGEOIS-DUYCKAERTS, M.; TARTE, P. “Vibrational studies of molybdates, tungstates and related compounds-II: New Raman data and assignments for the scheelite-type compounds”. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 28 (11): 2037, 1972.
- LIN, Y.L.; WEI, Y.; SUN, Y.H.; WANG, J., “Synthesis and magnetic characterization of magnetite obtained by monowavelength visible light irradiation. *Materials Research Bulletin*, 47 (3): 614, 2012.
- LIU, B.; ZENG, H. C. “Mesoscale organization of CuO nanoribbons: formation of “dandelions””. *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (26): 8124, 2004.
- LIU, Z.; WANG, H.B.; LUA, Q.H.; DU, G.H.; PEHG, L.; DU, Y.Q.; ZHANG, S.; YAO, K. “Synthesis and characterization of ultrafine well-dispersed magnetic nanoparticles”. *J. Magn. Mater.*, 283 : 2582, 2004.
- MA, M., ZHANG, Y., YU, W., SHEN, H.Y., ZHANG, H.Q., GU, N. “Preparation and characterization of magnetite nanoparticles coated by amino silane”. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 212 (2-3): 219, 2003.
- MACEDO, E. R. Fotofísica das Rodaminas B e 6G: Processos Fotocatalíticos e de Engrandecimento da Fluorescência. Juazeiro, Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais – UNIVASF, 2012. Dissertação de Mestrado, 3 p.
- MAJEWski, P.; THIERRY, B. “Functionalized magnetite nanoparticles - Synthesis, properties, and bio-applications”. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 32 (3-4): 203, 2007.
- MALISKA, A. M. Microscopia eletrônica de varredura. Florianópolis, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, 2004, 98 p.
- MARTINS, L. M. Estudo da Aplicação de Processos Oxidativos Avançados no Tratamento de Efluentes Têxteis Visando o Seu Reúso. Teresina, Programa Regional de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente (PRODEMA) – UFPI, 2011. Dissertação de Mestrado, 35p.

- MESHARAM, S. P.; ADHYAPAK, P. V.; MULIK, U. P.; AMALNERKAR, D. P. "Facile synthesis of CuO nanomorphs and their morphology dependent sunlight driven photocatalytic properties". *Chem. Eng. J.*, **204** : 158, 2012.
- MILLS, A.; DAVIES, R.H.; WORSLEY, D. "Water-purification by semiconductor photocatalysis". *Chemical Society Reviews*, **22** (6): 417, 1993.
- MIYAUCHI, M.; NAKAJIMA, A.; WATANABE, T.; HASHIMOTO, K. "Photocatalysis and photoinduced hydrophilicity of various metal oxide thin films". *Chem Mater.* **14** 2812, 2002.
- MOHANDÉS, F.; SALAVATI-NIASARI, M.; FATHI, M.; FERESHTEH, Z. "Hydroxyapatite nanocrystals: Simple preparation, characterization and formation mechanism". *Materials Science and Engineering: C* **45** : 29, 2014.
- MOURÃO, H. A. J. L.; FERREIRA LOPES, O.; RENATA MALAGUTTI, A. A.; CRISTINA PARIS, E.; RIBEIRO, C. "Hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of anatase TiO<sub>2</sub> nanocrystals obtained from peroxytitanium complex precursor". *Materials Science in Semiconductor Processing*, **25** : 320, 2014.
- MURUGANANDHAM, M.; SURI, R.P.S.; SILLANPAA, M.; WU, J.J.; AHMMAD, B.; BALACHANDRAN, S.; SWAMINATHAN, M. "Recent developments in heterogeneous catalyzed environmental remediation processes". *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **14** (2): 1898, 2014.
- NEZAMZADEH-EJHIEH, A.; AMIRI, M. "CuO supported Clinoptilolite towards solar photocatalytic degradation of p-aminophenol". *Powder Technol.* **235** : 279, 2013.
- NEZAMZADEH-EJHIEH, A.; HUSHMANDRAD, S. "Solar photodecolorization of methylene blue by CuO/X zeolite as a heterogeneous catalyst". *Appl. Catal. A-Gen.*, **388** (1-2): 149, 2010.
- NISHIKAWA, H. "A high active type of hydroxyapatite for photocatalytic decomposition of dimethyl sulfide under UV irradiation". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **207** (2): 149, 2004.
- NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. "Heterogeneous photocatalysis and its environmental applications". *Quim. Nova*, **21** (1): 69, 1997.
- OKUDA, M.; TAKEGUCHI, M.; RUAIRC, O.O.; TAGAYA, M.; ZHU, Y.F.; HASHIMOTO, A.; HANAGATA, N.; SCHMITT, W.; IKOMA, T. "Structural analysis of hydroxyapatite coating on magnetite nanoparticles using energy filter imaging and electron tomography." *J. Electron Microsc.* (Tokyo), **59** (2): 173, 2009.
- PANDIYARAJAN, T.; UDAYABHASKAR, R.; VIGNESH, S.; JAMES, R. A.; KARTHIKEYAN, B. "Synthesis and concentration dependent antibacterial activities of CuO nanoflakes". *Mater. Sci. Eng. C. Mater. Biol. Appl.*, **33** (4): 2020, 2013.
- PANTHI, G.; PARK, M.; KIM, H.Y.; LEE, S.Y.; PARK, S.J. "Electrospun ZnO hybrid nanofibers for photodegradation of wastewater containing organic dyes: A review". *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **21** : 26, 2015.
- PASTORIZA-GALLEGO, M. J.; CASANOVA, C.; LEGIDO, J. L.; PIÑEIRO, M. M. "CuO in water nanofluid: Influence of particle size and polydispersity on volumetric behaviour and viscosity". *Fluid Phase Equilibria*, **300** (1-2): 188, 2011.
- PATIL, M. K.; SHAIKH, S.; GANESH, I. "Recent Advances on TiO<sub>2</sub> Thin Film Based Photocatalytic Applications (A Review)". *Current Nanoscience*, **11** (3), 271, 2015.
- PERELSHTEIN, I.; APPLEROT, G.; PERKAS, N.; WEHRSCHUETZ-SIGL, E.; HASMANN, A.; GUEBITZ, G.; GEDANKEN, A. "CuO-cotton nanocomposite: Formation, morphology, and antibacterial activity". *Surf. Coat. Tech.*, **204**, (1-2): 54, 2009.
- POIZOT, P.; HUNG, C.J.; NIKIFOROV, M.P.; BOHANNAN, E.W.; SWITZER, J.A. "An electrochemical method for CuO thin film deposition from aqueous solution". *Electrochemical and Solid State Letters*, **6** (2): 21, 2003.

- RAMEDANI, A.; YAZDANPANA, A.; MOZTARZADEH, F.; MOZAFARI, M. "On the use of nanoliposomes as soft templates for controlled nucleation and growth of hydroxyapatite nanocrystals under hydrothermal conditions." *Ceramics International*, 40 (7): 9377, 2014.
- RESENDE, L. P. Reúso na indústria têxtil e lavanderias. *Hydro*, 2012 6 p.
- RICHARDSON, S. D.; WILSON, C. S.; RUSCH, K. A. "Use of rhodamine water tracer in the marshland upwelling system". *Ground Water Monit. Rem.*, 42 (5): 678, 2004.
- ROYER, B. Remoção de Corantes Têxteis Utilizando Casca de Semente de *Araucaria Angustifolia* Como Biossorbente. Porto Alegre, Programa de Pós-Graduação do Instituto de Química – UFRGS, 2008. Dissertação de Mestrado, 14 p.
- SAHAY, R.; SUNDARAMURTHY, J.; KUMAR, P.S.; THAVASI, V.; MHAISALKAR, S.G.; RAMAKRISHNA, S. "Synthesis and characterization of CuO nanofibers, and investigation for its suitability as blocking layer in ZnO NPs based dye sensitized solar cell and as photocatalyst in organic dye degradation." *Journal of Solid State Chemistry*, **186** : 261, 2012.
- SALEH, M.M. "On the removal of cationic surfactants from dilute streams by granular charcoal". *Water Research*, 40 (5): 1052, 2006.
- SANOSH, K.P.; CHU, M.C.; BALAKRISHNAN, A.; LEE, Y.J.; KIM, T.N.; CHO, S.J. "Synthesis of nano hydroxyapatite powder that simulate teeth particle morphology and composition." *Current Applied Physics* 9 (6): 1459, 2009.
- SCHAFFAZICK, S.R.; GUTERRES, S.L.S.U.; FREITAS, L.D.L.; POHLMANN, A.R. "Caracterização e estabilidade físico-química de sistemas poliméricos nanoparticulados para administração de fármacos". *Química Nova*, **26** : 726, 2003.
- SCHAFFER, J. P.; SAXENA, A.; ANTOLOVICH, S. D.; SANDERS, T. H.; WARNER, S. B. *The Science and Design of Engineering Materials*. 2ªEd., New York, McGraw-Hill, 1999, 54 p.
- SCHETTINO, JR. M. A. Obtenção e Caracterização de Nanopartículas Magnéticas Inseridas em Materiais Carbonosos Porosos a Partir da Decomposição do Pentacarbonil de Ferro. Vitória, Programa de Pós Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas - UFES, 2009. Tese de doutorado, 22 p.
- SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R. M., "Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization", Wiley-VCH, Weinheim, 2000, 1 p.
- SHANG, J.; LI, W.; ZHU, Y.F. "Structure and photocatalytic characteristics of TiO<sub>2</sub> film photocatalyst coated on stainless steel webnet". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 202 (1-2): 187, 2003.
- SERPONE, N.; SALINARO, A. "Terminology, relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis". *Pure Appl. Chem.*, 71 (2): 303, 1999.
- SILVA, L. P. Modificação e Imobilização de TiO<sub>2</sub> Visando a Degradação de Compostos Orgânicos Poluente Via o Processo De Fotocatálise Heterogênea. São Carlos, Programa de Pós Graduação em Química – USP, 2007. Dissertação de Mestrado, 45 p.
- SILVA, T. C. F. Processos Oxidativos Avançados para Tratamento de Efluentes de Indústria de Celulose Kraft Branqueada. Viçosa, Programa de Pós Graduação em Agroquímica – UFV, 2007. Dissertação de Mestrado, 92 p.
- SILVA, M. F. Engenharia de Superfície de Nanopartículas Magnéticas para Biomedicina: Recobrimentos com Macromoléculas Visando Estabilização e Compatibilidade em Meio Fisiológico. São Carlos, Programa de Pós Graduação do Instituto de Química – USP, 2013. Dissertação de Mestrado, 45 p.
- SILVESTER, L.; LAMONIER, J. F.; VANNIER, R. N.; LAMONIER, C.; CAPRON, M.; MAMEDE, A. S.; POURPOINT, F.; GERVASINI, A.; DUMEIGNIL, F. "Structural,

- textural and acid-base properties of carbonate-containing hydroxyapatites". *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (29): 11073, 2014.
- STASINAKIS, A. S. "Use of selected advanced oxidation processes (aops) for wastewater treatment – a mini review" *Global NEST Journal*, 10 (3): 376, 2008.
- TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. *Processos oxidativos avançados – conceitos teóricos*. Caderno Temático vol. 3. Campinas – SP, 2004.
- TRYBA, B.; TSUMURA, T.; JANUS, M.; MORAWSKI, A. W.; INAGAKI, M. "Carbon-coated anatase: adsorption and decomposition of phenol in water". *Applied Catalysis B-Environmental*, 50 (3): 177, 2004.
- TRIPATHI, R.M.; KUMAR, N.; SINGH BHADWAL, A.; GUPTA, R.K.; SHRIVASTAV, B.R.; SHRIVASTAV, A. "Facile and rapid biomimetic approach for synthesis of HAp nanofibers and evaluation of their photocatalytic activity". *Materials Letters*, 140 : 64, 2015.
- VAN GRIEKEN, R.; AGUADO, J.; LÓPEZ-MUÑOZ, M.-J.; MARUGÁN, J.; "Photocatalytic degradation of iron-cyanocomplexes by TiO<sub>2</sub> based catalysts". *Applied Catalysis B: Environmental*, 55 (3): 201, 2005.
- VAN GRIEKEN, R.; LOPEZ-MUNOZ, M. J.; AGUADO, J.; MARUGAN, J. "Photocatalytic oxidation of aqueous cyanide with TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> mixed oxides". 2nd IASTED International Conference on Advanced Technology in the Environmental Field. Lanzarote, SPAIN, 2006. 13 p.
- VOLANTI, D. P.; KEYSON, D.; CAVALCANTE, L. S.; SIMOES, A. Z.; JOYA, M. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; PIZANI, P. S.; SOUZA, A. G. "Synthesis and characterization of CuO flower-nanostructure processing by a domestic hydrothermal microwave". *J. Alloys Compd.* 459 (1-2): 537, 2008.
- WAGSTAFF, A.J.; BROWN, S.D.; HOLDEN, M.R.; CRAIG, G.E.; PLUMB, J.A.; BROWN, R.E.; SCHREITER, N.; CHRZANOWSKI, W.; WHEATE, N.J. "Cisplatin drug delivery using gold-coated iron oxide nanoparticles for enhanced tumour targeting with external magnetic fields". *Inorganica Chimica Acta*, **393** : 328, 2012.
- WEI, X.; VIADERO, R. C. "Synthesis of magnetic nanoparticles with ferric iron recovered from acid mine drainage: implications for environmental engineering". *Colloids Surf. A.*, 294 : 280, 2007.
- WILLARD, M. A.; KURIHARA, L. K.; CARPENTER, E. E.; CALVIN, S.; HARRIS, V. G. "Chemically prepared magnetic nanoparticles". *Int. Mater. Ver.*, **49** : 125, 2004.
- WU, R. J.; MA, Z. Y.; GU, Z. G.; YANG, Y. "Preparation and characterization of CuO nanoparticles with different morphology through a simple quick-precipitation method in DMAC water mixed solvent". *Journal of Alloys and Compounds*, 504 (1): 45, 2007.
- XIA, H.-L.; ZHUANG, H.-S.; ZHANG, T.; XIAO, D.-C. "Photocatalytic degradation of Acid Blue 62 over CuO-SnO<sub>2</sub> nanocomposite photocatalyst under simulated sunlight". *Journal of Environmental Sciences*, 19 (9): 1141, 2007.
- YANG, M. Q.; HE, J. H. "Fine tuning of the morphology of copper oxide nanostructures and their application in ambient degradation of methylene blue". *J. Colloid. Interf. Sci.*, 355 (1): 15, 2011.
- YANG, Z. P.; GONG, X. Y.; ZHANG, C. J. "Recyclable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/hydroxyapatite composite nanoparticles for photocatalytic applications". *Chem. Eng. J.*, 165 (1): 117, 2010.
- YE, X. Y.; CAI, S. G.; ZHENG, C.; XIAO, X. Q. HUA, N. B.; HUANG, Y. Y. "SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/Ag multilayered microspheres: Preparation, characterization, and enhanced infrared radiation property". *Applied Surface Science*, **345** : 279, 2015.
- YE, N.; XIE, Y.; SHI, P.; GAO, T.; MA, J. "Synthesis of magnetite/graphene oxide/chitosan composite and its application for protein adsorption". *Materials Science and Engineering: C*, **45** : 8, 2014.

- YU, Q. C.; ZHANG, S. C.; YANG, B. "Dispersion of copper oxide supported on gamma-alumina and its sulfation properties". *T Nonferr Metal Soc.*, 21 (12): 2644, 2011.
- YU, H.; YU, J.; LIU, S.; MANN, S. "Template-free hydrothermal synthesis of CuO/Cu<sub>2</sub>O composite hollow microspheres". *Chem Mater.*, **19** : 4327, 2007.
- ZACH-MAOR, A.; SEMIAT, R.; SHEMER, H. "Synthesis, performance, and modeling of immobilized nano-sized magnetite layer for phosphate removal". *Journal of Colloid and Interface Science*, 357 (2): 440, 2011.
- ZENG, T.; BAI, Y.; LI, H.; YAO, W.F.; DONG, X. L. "Preparation of Polyhedral Copper Oxide Nanoparticles by Molten-salt Method and Their Catalytic Performance". *Journal of Inorganic Materials*, 30 (4): 439, 2015.
- ZHANG, Q. B.; ZHANG, K. L.; XU, D. G.; YANG, G. C.; HUANG, H.; NIE, F. D. LIU, C. M.; YANG, S. H. "CuO nanostructures: synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications." *Prog. Mater. Sci.*, **60** : 208, 2014.
- ZHANG, Y.; LI, Z.; SUN, W.; XIA, C. G. "A magnetically recyclable heterogeneous catalyst: Cobalt nano-oxide supported on hydroxyapatite-encapsulated gamma-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocrystallites for highly efficient olefin oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>." *Catalysis Communications*, 10 (2): 237, 2008.
- ZHANG, Z. Q.; MA, C. C.; HUANG, M.; LI, F.; ZHU, S. J.; HUA, C.; YU, L. ZHENG, H. L.; HU, X. B.; ZHANG, Y. X. "Birnessite MnO<sub>2</sub>-decorated hollow dandelion-like CuO architectures for supercapacitor electrodes". *Journal of Materials Science - Materials in Electronics*, 26 (6): 4212, 2015.
- ZHU, J.; LI, D.; CHEN, H.; YANG, X.; LU, L.; WANG, X. "Highly dispersed CuO nanoparticles prepared by a novel quick-precipitation method". *Mater. Lett.*, 58 (26): 3324, 2004.
- ZHU, J.; BI, H.; WANG, Y.; WANG, X.; YANG, X. LU, L. "CuO nanocrystals with controllable shapes grown from solution without any surfactants". *Mater. Chem. Phys.*, **109** : 34, 2008.
- ZHU, T.; ZHANG, C.; HO, G. W. "In Situ Dissolution-Diffusion toward Homogeneous Multiphase Ag/Ag<sub>2</sub>S@ZnS Core-Shell Heterostructures for Enhanced Photocatalytic Performance". *Journal of Physical Chemistry C*, 119 (4): 1667, 2015.