

## EFICIÊNCIA FOTOCATALÍTICA DE ÓXIDOS NA DEGRADAÇÃO DE P-NITROFENOL QUANDO EXPOSTO A DIFERENTES COMPRIMENTOS DE ONDA DO ESPECTRO VISÍVEL

FELIPE DABBAH 

University of Southern California, Los Angeles, California, Estados Unidos da América, 90089, felipe.dabbah@gmail.com

VITOR MORAES DE ZAMARION 

Escola Beit Yaacov, São Paulo – SP, Brasil, 01139-002, vitor.zamarion@beityaacov.com.br

### RESUMO

Este trabalho teve como objetivo testar a eficiência de diferentes maneiras de se degradar a molécula orgânica *p*-nitrofenol (PNP), que tem um potencial tanto mutagênico quanto cancerígeno. Uma solução eficiente e acessível para efetuar a degradação desta molécula é utilizar recursos naturais, como a luz solar. Para esta investigação, avaliou-se qualitativamente e quantitativamente a eficiência da fotodegradação do PNP na presença de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{TiO}_2\text{@AuNP}$ , após exposição a 3 diferentes comprimentos de luz que fazem parte da composição da luz solar. Para este fim, foi construída uma curva de calibração, e a fotodegradação foi avaliada por espectroscopia eletrônica. Ao final da metodologia, concluiu-se que o fotocatalisador mais eficiente na degradação do PNP foi o  $\text{TiO}_2$  quando exposto à luz branca, apresentando 57% de degradação, seguido do  $\text{AuNP@TiO}_2$  exposto à uma luz verde, degradando 49% de PNP.

**Palavras-chave:** Fotocatalisadores. *p*-nitrofenol. Nanopartículas de ouro. Luzes incandescentes. Fotodegradação.



## PHOTOCATALYTIC EFFICIENCY OF OXIDES ON THE DEGRADATION OF P-NITROPHENOL WHEN EXPOSED TO DIFFERENT WAVELENGTHS OF THE VISIBLE SPECTRUM

### ABSTRACT

This study investigated the efficiency of different factors that influence the photodegradation of *p*-nitrophenol (PNP), an organic molecule that has both a mutagenic and carcinogenic potential. An efficient and affordable solution to stimulate the degradation of this molecule is the utilization of natural resources, such as sunlight. For this investigation, the photodegradation of PNP was evaluated both qualitatively and quantitatively in the presence of  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ , and  $\text{AuNP@TiO}_2$  after a period of exposure to 3 different wavelengths that compose sunlight. To that end, a calibration curve was constructed, and the photodegradation was analyzed through electronic spectroscopy. At the end of the methodology, it was concluded that the most efficient photocatalyst in the degradation of the molecule was the  $\text{TiO}_2$  when exposed to a white light, with 57% followed by  $\text{AuNP@TiO}_2$  exposed to a green light, with 49%.

**Keywords:** Photocatalysts. *p*-nitrophenol. Gold Nanoparticles. Shades of light. Photodegradation.

### 1 INTRODUÇÃO

A busca por um processo efetivo para purificar a água tem sido um dos grandes desafios da ciência. Isso ocorre porque a água é um dos recursos naturais mais importantes do mundo e, portanto, fundamental para a sobrevivência humana - uma vez que precisamos utilizar de 20 a 50 litros de água diariamente para realizar atividades básicas (WHO, 2019). Assim sendo, a ONU declarou o acesso à água potável como um direito humano essencial. No entanto, segundo a organização, mais de 785 milhões de pessoas não têm acesso a esse recurso essencial em um estado potável - afinal - a água pode estar sujeita à contaminação por diversas maneiras (NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES, 2018). As consequências desta crise são claras: quase um milhão de pessoas morrem a cada ano por doenças relacionadas à água contaminada, saneamento e higiene (CONSERVE ENERGY FUTURE, 2007). Portanto, a ciência, reconhecendo a urgência e as consequentes implicações do que esses desenvolvimentos técnicos poderiam significar, busca uma solução para esta questão.

A utilização dos recursos naturais se apresentou como uma solução extremamente viável para o problema descrito. Inclusive, está bem documentado na literatura que a energia recebida do Sol pode ser um meio eficaz de limpar a água contaminada (WILSEY, 2020; ISMANHOTO, 2005)



- principalmente devido ao fato desta luz estar facilmente disponível para uso. Isso ocorre devido às fotorreações: reações específicas facilitadas pela luz. Para este mecanismo funcionar, essas reações utilizam fotocatalisadores, uma classe específica de catalisadores que operam quando expostos a luz (CTCN, 2019).

Na literatura, um exemplo dentre os vários desenvolvimentos que obtiveram sucesso utilizando a luz solar para desinfetar a água, é o método SODIS (Desinfecção Solar da Água). Este método foi projetado para que os indivíduos de países emergentes possam tratar a sua água potável de maneira independente (MCGUIGAN et al, 2012). Além disso, uma série desses projetos também utilizou catalisadores e fotocatalisadores para melhorar o processo de degradação de diferentes poluentes da água.

Dentre esses poluentes, estão os pesticidas e resíduos de efluentes da indústria química. Com o objetivo de aumentar a produtividade agrícola, um grande volume de pesticidas é depositado direta ou indiretamente no solo - o que conseqüentemente, faz com que resíduos destas substâncias contaminem águas superficiais ou subterrâneas. Este é um ambiente perfeito para a proliferação do *p*-nitrofenol (PNP), uma molécula tóxica que contamina o ambiente após o descarte de pesticidas - que são utilizados durante a fabricação e processamento de uma variedade de produtos industriais. É fundamental notar que o *p*-nitrofenol é um precursor e um resíduo de uma variedade de poluentes e pesticidas (TCHIENO et al, 2018). Esta molécula entra em contato com o ambiente devido a sua solubilidade e estabilidade na água (KHAN et al, 2015) - uma consequência das ligações de hidrogênio existentes (SPECTROCHIMICA ACTA PART A, 1970). A 25°C, o *p*-nitrofenol apresenta uma solubilidade na água de 16 g dm<sup>-3</sup> (PEARLMAN, 1984)

Esta molécula representa um risco significativo para a saúde pública e ambiental, devido ao seu alto potencial de bioacumulação. Afinal, o PNP pode ser considerado uma molécula mutagênica, com um potencial carcinogênico (DONG, 2019). Sabe-se que esses tipos de substâncias modificam as informações genéticas dos organismos e muitas vezes são responsáveis pelo surgimento do câncer. De acordo com um artigo de Yu e colaboradores (YU et al, 2010) concluiu-se que a molécula de *p*-nitrofenol é de fato capaz de causar as seguintes condições: distúrbios no sangue, irritação ocular, lesões nos rins e no fígado e perturbações no sistema nervoso como um todo (tanto em animais quanto em humanos).

Estas constatações a respeito do PNP certamente comprovam o risco à segurança pública desta molécula, bem como seu potencial de contaminar os recursos hídricos potáveis (que já são escassos) - o que deve ser levado em consideração principalmente devido ao envolvimento da molécula em atividades agrícolas. Assim sendo, a investigação sobre



materiais - como fotocatalisadores - que podem degradar esta molécula orgânica por meio de processos oxidativos avançados é extremamente significativa.

Os processos oxidativos avançados (POA) mostraram ser muito eficientes nas pesquisas científicas atuais, particularmente no tratamento de efluentes industriais e descontaminação ambiental (GHIME et al, 2019). O processo baseia-se na irradiação de um fotocatalisador, geralmente realizado por um semicondutor inorgânico: um material que possui uma capacidade de condutividade elétrica entre a de um metal e um isolante. O  $\text{TiO}_2$  é um semicondutor inorgânico: a sua energia de fótons deve ser maior ou igual à sua energia do *band gap* correspondente para ativar uma excitação eletrônica e, conseqüentemente, mover os elétrons para níveis ou subníveis mais energéticos.

Estes elétrons livres são bons agentes redutores, enquanto os buracos resultantes na banda de valência são fortes agentes oxidantes, e ambos podem participar de reações redox. Assim, sob irradiação, um elétron é promovido da banda de valência para uma banda de condução, que formam oxidantes e redutores capazes de catalisar diferentes substâncias químicas presentes. Portanto, o *band gap* existente entre a banda de valência e a banda de condução, é responsável por determinar a condutividade elétrica do semicondutor e a sua sensibilidade ao comprimento de onda da luz irradiada (BACCARO et al, 2017).

O fotocatalisador mais utilizado para esse tipo de tratamento de água é o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ). Isto se dá principalmente devido à sua boa atividade fotocatalítica, sua insolubilidade na água e sua estabilidade em ácidos. Além disso, o *band gap* do  $\text{TiO}_2$  é de 3,2 eV - o que é considerado alto - e é a razão pela qual foi escolhido como o principal fotocatalisador deste estudo e de muitos outros. A atividade fotocatalítica e o mecanismo de reação do  $\text{TiO}_2$  podem ser influenciados de maneira tanto positiva quanto negativa por possíveis defeitos e impurezas presentes, e a morfologia específica da superfície do óxido (KATAOKA, 2011).

Para o trabalho em questão, outro óxido mais comum e barato, o dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ), também foi testado quanto à sua eficiência fotocatalítica, para avaliar se de fato ele poderia ser considerado como uma alternativa ao primeiro óxido.

Outro fator importante quando se trata do potencial de reação de catalisadores é a escala de tamanho da partícula. Catalisadores com dimensões nanométricas podem ser denominados nanocatalisadores. Estes têm uma área superficial alta, o que aumenta o contato entre os reagentes e a superfície do catalisador e ocasiona uma alta na atividade catalítica (ASTRUC, 2019).



O interesse no uso do ouro como catalisador começou no final dos anos 80, com o trabalho de Haruta Masatake (OKUMURA et al, 2015) que indicou, pela primeira vez, que para ser um catalisador ativo, o ouro deve possuir um diâmetro menor que 10 nm - uma nanopartícula. O aprimoramento das técnicas de preparação e caracterização do mesmo, possibilitou a fabricação de nanocatalisadores de ouro (AuNP), o que proporcionou avanços significativos em termos de atividade e seletividade catalítica.

A importância desta investigação reside no fato de que o conhecimento a ser adquirido tem o potencial de ser aplicado às comunidades em desenvolvimento, de uma maneira em que seus efeitos possam refletir e adicionar aos do mecanismo SODIS, descritos anteriormente neste estudo. Isso levou à formulação da seguinte questão norteadora para o trabalho: “Como a eficiência na degradação da molécula do *p*-nitrofenol através dos óxidos  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{AuNP@TiO}_2$ , pode ser aprimorada quando exposta à diferentes fontes de luz?”

A hipótese inicial para esta pergunta era de que o  $\text{SiO}_2$  iria promover a fotocatalise de *p*-nitrofenol em um grau muito menor em comparação com o outro óxido (ZHANG, 2013). Por outro lado, o  $\text{TiO}_2$  iria promover a reação da fotocatalise em uma extensão maior - principalmente quando exposto à luz negra, por conta de sua alta energia de *band gap* - 3,2 eV - que limita sua absorção de radiação à luz UV, que representa apenas cerca de 5% de todo o espectro (SKIN CANCER FOUNDATION, 2019).

Além disso, devido as nanopartículas de ouro serem vermelhas e ao fenômeno dos *plasmons de superfície* (HUANG et al, 2010), era esperado que as AuNPs aprimorassem o desempenho catalítico do dióxido de titânio quando a suspensão fosse exposta a uma luz verde, dadas as propriedades de absorção e espalhamento de luz (GOGOI et al, 2018).

## 2 METODOLOGIA

### 2.1 CURVA DE CALIBRAÇÃO

O primeiro passo da investigação foi elaborar uma curva de calibração a partir de soluções de PNP (Sigma-Aldrich) de várias concentrações. Esta curva de calibração produziu um modelo matemático que relaciona a absorção de luz dessas soluções com suas respectivas concentrações. A partir da equação da reta gerada por este modelo, foi calculada a concentração de PNP restante em cada uma das amostras (após estas passarem pelos procedimentos de irradiação). Para elaborar a curva de calibração, sete soluções diluídas de PNP foram preparadas com base em uma solução mãe de  $25 \text{ mg dm}^{-3}$ . As oito soluções preparadas variaram suas concentrações de  $0,025$  a  $25 \text{ mg dm}^{-3}$ ;



A solução mãe de  $25 \text{ mg dm}^{-3}$  de PNP foi preparada utilizando um balão volumétrico, que foi posteriormente envolvido em papel alumínio para que a solução não ficasse exposta a nenhuma fonte de luz. Em seguida, pelo método de diluições sucessivas, foram obtidas as seguintes concentrações: 10; 5; 2,5; 1; 0,25; 0,1 e  $0,025 \text{ mg dm}^{-3}$ .

## 2.2 IRRADIAÇÃO DAS AMOSTRAS

O segundo passo na metodologia foi preparar as suspensões baseadas em  $\text{TiO}_2$  (P-25 - Sigma-Aldrich) e  $\text{SiO}_2$  (Merck) que posteriormente, seriam expostas a três diferentes lâmpadas incandescentes de cores distintas.

Inicialmente, foram transferidas para quatro placas petri quatro alíquotas compostas cada uma de  $10 \text{ cm}^3$  de uma solução de  $25 \text{ mg dm}^{-3}$  de *p*-nitrofenol na presença de  $5 \text{ mg}$  de  $\text{TiO}_2$ . Uma amostra foi exposta à luz do sol (luz branca), outra à lâmpada verde e outra à lâmpada preta. A última amostra foi definida como o controle do experimento: foi coberta por papel alumínio, sem exposição a qualquer fonte de luz e submetida ao mesmo período de exposição das outras amostras. A importância da amostra-controle reside na ideia de analisar se (e quanto) as outras amostras foram catalisadas por uma luz colorida.

Em seguida, foram preparadas outras quatro alíquotas compostas cada uma de  $10 \text{ cm}^3$  de uma solução de  $25 \text{ mg dm}^{-3}$  de *p*-nitrofenol e  $5 \text{ mg}$  de  $\text{SiO}_2$ . O mesmo procedimento de exposição feito às amostras de  $\text{TiO}_2$  foi realizado com as amostras de  $\text{SiO}_2$ .

Após um período de 35 minutos, um tempo suficiente para a fotocatalise ter ocorrido, foi realizada uma medição espectroscópica das oito amostras preparadas. A temperatura do local,  $24^\circ\text{C}$ , e o tempo de exposição de 35 minutos de cada amostra à uma luz (ou não, no caso do controle), foram exatamente iguais em todas as irradiações - o que eliminou a interferência de variáveis decorrentes destas questões nos resultados.

A técnica da espectrofotometria UV-Vis foi escolhida para este método, pois desejava-se obter dados de natureza quantitativa que pudessem ser utilizados para comparar até que medida a molécula foi degradada pelas combinações entre as diferentes luzes, óxidos e nanopartículas de ouro.

## 2.3 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE OURO NA PRESENÇA DE $\text{TiO}_2$ E $\text{SiO}_2$

A síntese das nanopartículas de ouro (AuNP) necessitou de uma solução composta por  $150 \text{ mg}$  de  $\text{TiO}_2$ ,  $70 \text{ mg}$  de polivinilpirrolidona (PVP) (Sigma-Aldrich),  $60 \text{ mg}$  de ácido ascórbico (Merck),  $12 \text{ cm}^3$  de água e  $10 \text{ cm}^3$  de ácido tetracloreto-áurico (Sigma-Aldrich).



Esta metodologia usada para sintetizar as nanopartículas de ouro foi baseada no procedimento de Turkevich - quem a descreveu pela primeira vez (TURKEVICH et al, 1951). Trata-se do procedimento mais comumente utilizado para a síntese de AuNPs esféricas na faixa de tamanho entre 10-30 nm. O método de Turkevich envolve a redução de íons de ouro ( $\text{Au}^{3+}$ )- presentes no ácido tetracloroáurico - em átomos de ouro ( $\text{Au}^0$ ) a partir da presença de agentes redutores, como o ácido ascórbico.

Em seguida, a solução de ouro na presença do  $\text{TiO}_2$ , foi aquecida até  $90^\circ\text{C}$ . Essa é uma condição necessária para a metodologia, pois a nucleação (primeiro passo de uma mudança no estado físico) deve ocorrer com rapidez suficiente para praticamente esgotar o suprimento de íons de ouro (DE FREITAS et al, 2018). Além disso, o ácido ascórbico é um agente redutor que precisa de uma alta energia de ativação para reduzir o  $\text{Au}^{3+}$  para  $\text{Au}^0$ . Como a cor da síntese muda gradualmente, é fundamental aguardar a estabilização - evidenciada pela coloração vermelha que sinaliza o final da reação, como pode-se ver pela Figura 1. A coloração vermelha observada na síntese é um indicativo de uma síntese bem-sucedida de AuNPs (POLTE, 2010).

Ao atingir a temperatura indicada, o aquecimento foi interrompido, e a suspensão obtida foi deixada sob agitação por mais 2 minutos e deixada para esfriar à temperatura ambiente.

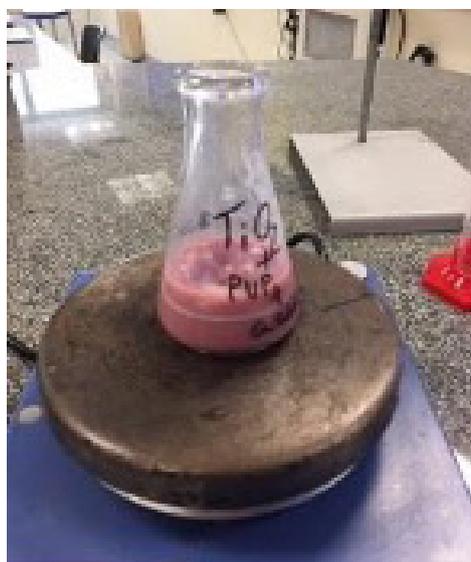


figura 1. Ilustração mostrando o final da síntese de nanopartículas de ouro na presença de  $\text{TiO}_2$ .

Após esfriar com a temperatura ambiente, as amostras foram filtradas e os sólidos obtidos contendo  $\text{AuNP@TiO}_2$  foram armazenados em uma geladeira para uso posterior. As nanopartículas sintetizadas foram caracterizadas por meio de espectroscopia UV-Visível. Esta atestou - pela cor vermelha das partículas - de que o sólido obtido era composto por AuNP (OLIVEIRA, 2009).



Após o período de resfriamento na geladeira, 5 mg de 4 amostras de AuNP@TiO<sub>2</sub> foram misturadas com 10 cm<sup>3</sup> de *p*-nitrofenol. Uma amostra foi exposta à luz do sol, outra à uma lâmpada verde, outra à lâmpada preta, e a outra foi definida como o controle.

Por fim, foi realizada uma medição espectroscópica das quatro amostras das soluções preparadas. O mesmo procedimento (TURKEVICH et al, 1951) se repetiu na presença de SiO<sub>2</sub>. É importante ressaltar que tanto o TiO<sub>2</sub>, quanto o SiO<sub>2</sub> são comerciais e foram utilizados sem prévia purificação.

### 3 RESULTADOS

#### 3.1 ELABORAÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO

O gráfico da Figura 2 ilustra a absorvância de luz das 8 amostras de *p*-nitrofenol contra suas respectivas concentrações. A modelagem dessas amostras serviu como base para a elaboração da curva de calibração. A equação da reta foi definida como  $Y = 0,0705X + 0,0113$ . Assim sendo, este modelo matemático foi utilizado para calcular a concentração da molécula de *p*-nitrofenol remanescente nas amostras após a conclusão da atividade fotocatalítica - o que conseqüentemente, indicou a eficiência da combinação entre luzes e fotocatalisadores no processo de degradação da molécula.

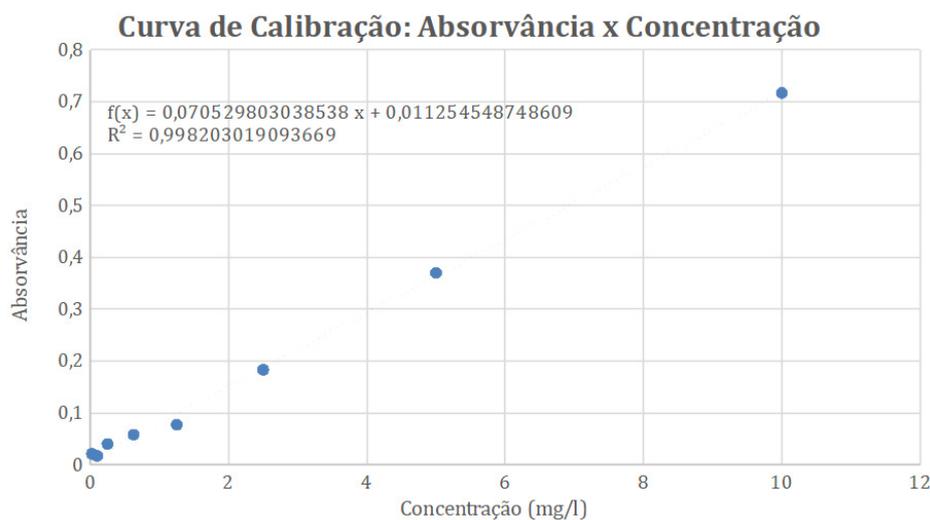


figura 2. Curva de calibração formada a partir das 8 concentrações de *p*-nitrofenol e suas respectivas absorvâncias.

#### 3.2 DADOS OBTIDOS

Em seguida, o pico de absorvância de luz de cada uma das 10 amostras foi inserido como a variável “Y” na equação da reta obtida através da curva de calibração. Para a análise, levou-se em conta o espectro de absorção do PNP, com valor máximo de absorvância em 317 nm (XIA et al,



2021). Seguindo esta linha, o valor “X” foi definido como a concentração de PNP restante em cada amostra. Os dados obtidos estão apresentados nas Tabelas 1, 2, 3.

Valores maiores que 1 de absorvância foram considerados como uma extrapolação da curva de calibração, e, portanto, tomou-se o cuidado de manter a concentração máxima como sendo a de  $25 \text{ mg dm}^{-3}$  (a concentração inicial de PNP utilizada para todos os ensaios de fotodegradação).

Embora a curva de calibração seja um modelo linear, ela só pode produzir um valor indubitavelmente preciso da concentração de um soluto caso seu valor de absorção for inferior a 1. Um valor substancialmente mais alto do que este provavelmente significa que a maior parte da luz foi absorvida pelo equipamento, e não pela amostra. Afinal, a solução estoque inicial de PNP nas amostras era de  $25 \text{ mg dm}^{-3}$ , conseqüentemente, seria impossível que esse valor fosse maior em uma determinada amostra, pois o *p*-nitrofenol não se reproduz. Assim, o valor da concentração de PNP correspondente a um valor de absorvância serve mais como um método qualitativo para ilustrar o processo de degradação da molécula.

Os valores obtidos através das três amostras controle não estão nas Tabelas 1, 2 e 3. Contudo, as três amostras apresentaram pelo menos um valor de absorvância maior do que 1.

tabela 1. Valores de absorvância que foram inseridos na curva de calibração, e as concentrações de *p*-nitrofenol obtidas para as amostras depois de expostas à luz verde,

Amostra expostas à luz verde (500-565 nm)	Valor da absorvância no comprimento de onda 317 nm	Concentração de <i>p</i> -nitrofenol na amostra ( $\text{mg dm}^{-3}$ )
$\text{SiO}_2$	1.930	25.00*
$\text{TiO}_2$	1.931	25.00*
$\text{AuNP@TiO}_2$	0.916	12.83

\* concentração correspondente à solução inicial.

tabela 2. Valores de absorvância que foram inseridos na curva de calibração, e as concentrações de *p*-nitrofenol obtidas para as amostras expostas à luz branca,

Amostras expostas à luz branca (380-750 nm)	Valor da absorvância no comprimento de onda 317 nm	Concentração de <i>p</i> -nitrofenol na amostra ( $\text{mg dm}^{-3}$ )
$\text{SiO}_2$	1.54	21.659
$\text{TiO}_2$	0.765	10.691
$\text{AuNP@TiO}_2$	1.601	22.553
$\text{AuNP@TiO}_2$	1.343	17.94



tabela 3. Valores de absorvância que foram inseridos na curva de calibração, e as concentrações de *p*-nitrofenol obtidas para as amostras expostas à luz negra,

Amostra expostas à luz negra (320-400 nm)	Valor da absorvância no comprimento de onda 317 nm	Concentração de <i>p</i> -nitrofenol na amostra (mg dm <sup>-3</sup> )
SiO <sub>2</sub>	2.747	25.00*
TiO <sub>2</sub>	1.349	18.979
AuNP@TiO <sub>2</sub>	1.398	19.674

\* concentração correspondente à solução inicial.

#### 4 TRATAMENTO DE DADOS E DISCUSSÃO

Com os dados apresentados nas Tabelas 1, 2, e 3, em mãos, o tratamento destes consistiu em quantificar - em porcentagem - o quão eficaz foi a degradação do PNP em cada uma das 10 amostras. Esta quantificação consistiu em dividir a concentração de PNP obtida na amostra, pela concentração inicial da molécula, de 25 mg dm<sup>-3</sup>.

##### 4.1 TiO<sub>2</sub> COMO FOTOCATALISADOR

A Figura 3 compara a concentração de PNP restante em cada uma das 4 amostras baseadas em TiO<sub>2</sub>. Utilizando o método de quantificação descrito anteriormente, a amostra exposta a luz branca apresentou uma eficácia de 57%, a da luz negra de 24%, e a da luz verde de 0%.

#### Eficiência do TiO<sub>2</sub> na Fotodegradação do *p*-nitrofenol

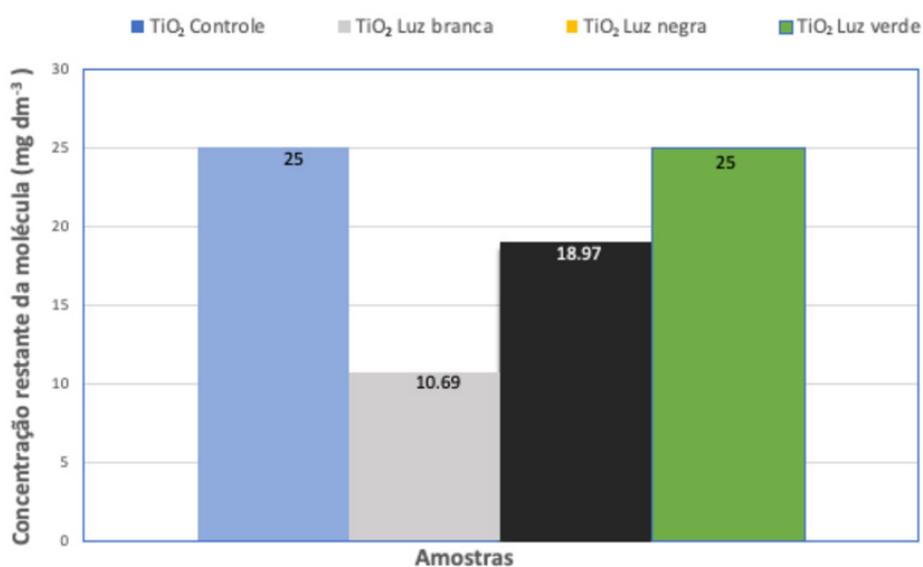


figura 3. Comparação entre os valores de concentração de PNP nas amostras contendo TiO<sub>2</sub> após irradiação com luz branca, verde e negra além da amostra controle.



Primeiramente, como se pode notar, devido à alta concentração de *p*-nitrofenol presente na amostra, a conclusão é de que o  $\text{TiO}_2$  não atuou como fotocatalisador eficiente quando exposto à luz verde.

O mesmo resultado não foi apresentado pelas amostras expostas às luzes branca e negra. É possível inferir que, de acordo com uma série de estudos descritos na literatura, o  $\text{TiO}_2$  foi o único catalisador dentre os utilizados que possui absorção na região do UV. Isso explicaria a razão pela qual as amostras baseadas nesse óxido obtiveram resultados significativos quando expostas as luzes branca e negra: existem componentes significativos da radiação UV presentes no espectro da luz branca (JONES, 2020).

Ainda assim, fica evidente que a amostra de  $\text{TiO}_2$  exposta à luz branca foi a que resultou na menor concentração da molécula de *p*-nitrofenol, e desta forma, na fotodegradação mais eficaz.

#### 4.2 AUNP@ $\text{TiO}_2$ COMO FOTOCATALISADOR

O gráfico da Figura 4 compara a concentração de PNP restante em cada uma das 4 amostras baseadas em  $\text{AuNP@TiO}_2$ . A partir desses valores, foi possível calcular qual foi a variação percentual de cada uma das amostras em relação ao controle, que não foi exposto à luz. Assim, foi possível quantificar as relações descritas anteriormente. A luz negra obteve uma eficácia de 21%, a luz verde, 49%, e a luz branca de 0%, indicando que a degradação do *p*-nitrofenol não ocorreu.

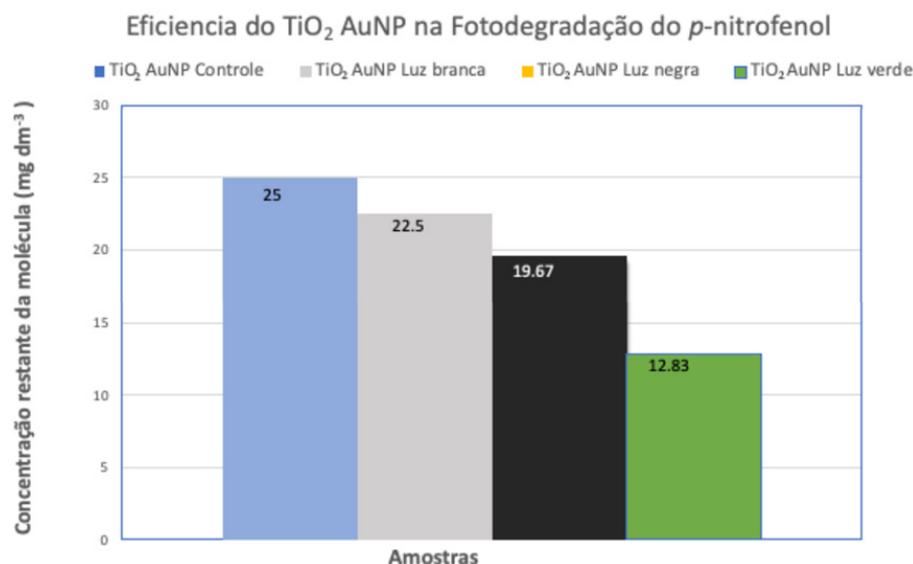


figura 4. Comparação entre os valores de concentração final de PNP nas amostras contendo  $\text{AuNP@TiO}_2$ , após irradiação com luz branca, verde e preta em comparação com a amostra controle.



A amostra de AuNP@TiO<sub>2</sub> exposta a luz verde fotodegradou uma quantidade considerável de PNP, resultando em uma concentração final - após irradiação - de 12,83 mg dm<sup>-3</sup>. Esta eficácia extremamente significativa apresentada pela amostra exposta a luz verde - de 49% - pode ser explicada pelo fato de o ouro ser vermelho, e assim, ser capaz de absorver melhor a radiação de comprimento de onda verde. Isso é justificado na literatura pela ocorrência do fenômeno de ressonância plasmônica de superfície (WILLETS et al, 2007).

Baseado no trabalho de (SUPRIYA, 2018) como a suspensão de ouro em si é vermelha, ela pode absorver a luz verde com mais facilidade, devido à sua forte ressonância plasmônica de superfície no espectro visível. Esta, provavelmente, possui mais campos elétricos intensos nas pontas da interface do semiconductor, possibilitando a geração de elétrons quentes (SUPRIYA, 2018). A molécula provavelmente será degradada devido à transferência de elétrons de um nível excitado da nanopartícula de ouro para o próximo nível de excitação das partículas TiO<sub>2</sub>, o que acarretaria a liberação de uma quantidade considerável de energia<sup>30</sup>.

Com isso em mente, há de se notar que houve uma diferença expressiva entre a eficácia apresentada pela amostra de AuNP@TiO<sub>2</sub> exposta a luz verde (de 49%) comparada com a amostra de TiO<sub>2</sub> exposta a luz verde sem as AuNPs (de 0%). É possível concluir, portanto, que a eficácia da amostra de AuNP@TiO<sub>2</sub> exposta a luz verde deve-se principalmente às nanopartículas, e não ao dióxido de titânio. Afinal, o TiO<sub>2</sub> puro, quando irradiado a luz verde, não apresentou uma eficácia na degradação do *p*-nitrofenol - como indicado na Figura 3.

Tal conclusão explicaria a eficácia relativamente baixa apresentada pelas amostras de AuNP@TiO<sub>2</sub> expostas a luz branca e negra: as eficácias destas, ao contrário da contraparte exposta a luz verde, teriam sido influenciadas fortemente pelo TiO<sub>2</sub>, e não pelas nanopartículas. Isso indicou que as AuNPs prejudicaram a eficiência do processo para a amostra de TiO<sub>2</sub>, sob essas fontes de luz. Na literatura, isso é justificado pelo fato de as AuNPs atuarem eficientemente como um catalisador somente quando expostas a certos comprimentos de onda da luz visível - e portanto, dificultando a capacidade do TiO<sub>2</sub> de absorver a luz visível para a fotocatalise (CHAISEEDA, 2017).

#### 4.3 SiO<sub>2</sub> COMO FOTOCATALISADOR

O gráfico da Figura 5 compara a concentração de PNP restante em cada uma das 4 amostras baseadas em SiO<sub>2</sub>. A partir desses valores, foi possível calcular qual foi a variação percentual de cada uma das amostras em relação ao controle, que não foi exposto a nenhuma luz de nenhuma natureza. Desta forma, foi possível quantificar as relações descritas



anteriormente. A luz branca obteve uma eficácia de 13%, e as luzes verde e negra, de 0%, indicando que estas cores de luz não degradam o *p*-nitrofenol.

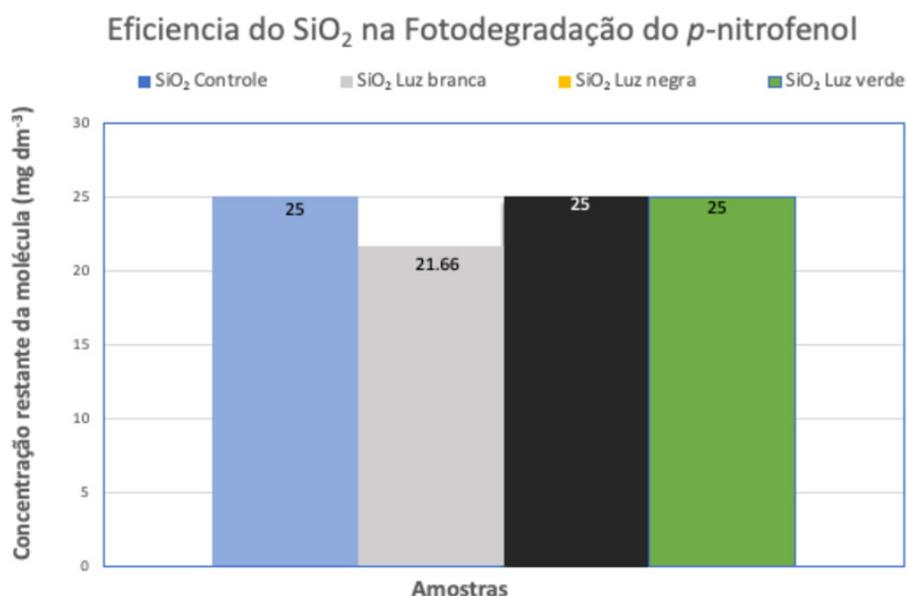


figura 5. Comparação entre os valores de concentração final de PNP nas amostras contendo SiO<sub>2</sub>, após irradiação com luz branca, verde e preta em comparação com a amostra controle.

Como se nota na Figura 5, nenhuma das amostras que continham o SiO<sub>2</sub> apresentaram uma eficácia considerável na degradação do PNP. Uma justificativa para isto é o fato de que o SiO<sub>2</sub> possui uma energia de *band gap* de 8,9 eV - que é relativamente grande para ser um fotocatalisador mais eficaz na degradação do PNP do que o outro óxido testado, o TiO<sub>2</sub> (WANG et al, 2020).

Ainda assim, as AuNPs desempenharam um papel positivo na catálise da amostra de SiO<sub>2</sub> exposta a luz branca, pois quando exposta a essa fonte de luz, a concentração de *p*-nitrofenol foi menor na amostra que continha as AuNPs. Com base nisso, foi possível concluir que a incapacidade apresentada pelas nanopartículas de ouro em absorver a luz visível na amostra de TiO<sub>2</sub> foi realmente maior do que a ineficiência apresentada pelo SiO<sub>2</sub> ao absorver essa a luz branca. Portanto, concluiu-se que as AuNPs auxiliaram na eficiência da amostra exposta a luz branca baseada em SiO<sub>2</sub>, e dificultaram na de TiO<sub>2</sub>.

Para as amostras irradiadas na luz branca, foi realizada uma amostra adicional, baseada em SiO<sub>2</sub> e contendo nanopartículas de ouro, pois foram encontradas informações na literatura de que as AuNPs poderiam interferir mais agressivamente no processo de degradação nesta cor de luz.

Isso de fato se comprovou, o que indica que o SiO<sub>2</sub> é mais propenso a degradar o PNP quando exposto a uma irradiação da luz branca em comparação às luzes verde e negra.



## 5 CONCLUSÕES

Primeiramente, como previsto, o  $\text{SiO}_2$  não demonstrou uma ampla gama de atividades fotocatalíticas; a amostra que apresentou o resultado mais significativo foi a exposta à luz verde, com 13% de eficácia em relação à concentração inicial. No entanto, ainda assim seria impreciso sua classificação como um fotocatalisador eficaz, dadas as concentrações relativamente altas da molécula que estavam presentes ao final da fotocatalise. Por outro lado, a eficiência do  $\text{TiO}_2$  como fotocatalisador foi adequada, uma vez que resultados consideráveis foram obtidos em todas as 3 amostras.

Com base nas concentrações de PNP restantes após o processo, foi possível concluir que, devido à presença de componentes de comprimento de onda no espectro ultravioleta, o  $\text{TiO}_2$  foi mais eficaz para promover a fotocatalise quando exposto à luz UV - ou pelo menos, quando exposto aos componentes desta, como demonstrado na amostra exposta à luz branca, que teve 57% de eficácia no processo de fotodegradação do *p*-nitrofenol.

Entre os fotocatalisadores testados, o  $\text{TiO}_2$  exposto à luz branca foi o que aparentemente apresentou os resultados mais promissores, dada que a concentração de *p*-nitrofenol ao final do processo foi reduzida drasticamente de  $25 \text{ dm}^{-3}$  (concentração inicial) para  $10,6 \text{ dm}^{-3}$ .

Além disso, também foi possível concluir que a presença de nanopartículas de ouro nas amostras baseadas em  $\text{TiO}_2$  aprimoraram o processo fotocatalítico no que se refere à exposição das amostras, particularmente à luz verde. Contudo, a amostra exposta à luz branca apresentou um resultado levemente contraditório a esta constatação, dado que sua presença na amostra afetou a eficiência do processo fotocatalítico em relação ao controle.

Para a luz branca, foi produzida uma amostra de  $\text{SiO}_2$  contendo as nanopartículas - com o objetivo de avaliar o efeito das mesmas durante a exposição da amostra à luz branca. Esta apresentou uma degradação muito mais eficiente do que a sua contraparte que era constituída de  $\text{TiO}_2$  e possuía as nanopartículas.

Não foi encontrado na literatura nenhum dado quantitativo que comparasse a eficácia dos óxidos testados na degradação do *p*-nitrofenol. Desta forma, uma comparação das conclusões deste presente trabalho com a literatura - de uma maneira quantitativa - é inviável. Apesar disto, a literatura de fato corrobora com as presentes conclusões.

No que diz respeito a uma possibilidade de expansão para este projeto, uma investigação que tivesse como foco em outros meios eficientes pela qual a degradação do PNP poderia ocorrer, como a eletroquímica por



exemplo, seria certamente relevante, dado os perigos associados com a molécula. Alguns projetos de tal natureza já estão sendo investigados ao redor do mundo, afinal, é importante documentar a viabilidade de outros métodos eficientes além da fotocatalise de se degradar moléculas como o *p*-nitrofenol.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- WORLD HEALTH ORGANIZATION. Drinking-water. Disponível em: <<https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/drinking-water>>. Acesso em 8 de março de 2020.
- NATIONAL ACADEMIES. Safe Drinking Water Is Essential. Text. Disponível em: <<https://www.koshland-science-museum.org/water/new/en/Overview/Why-is-Safe-Water-Essential.html>>. Acesso em: 8 mar. 2020.
- CONSERVE ENERGY FUTURE. 17 Critical and Grievous Diseases Caused by Water Pollution. Disponível em: <<https://www.conserve-energy-future.com/critical-and-grievous-diseases-caused-by-water-pollution.php>>. Acesso em: 8 mar. 2020.
- WILSEY, Marie. “Can the sun’s energy be used to clean water?” *HowStuffWorks Science*, HowStuffWorks, 27 Jan. 2020. Disponível em: <[science.howstuffworks.com/environmental/green-science/sun-clean-water.html](https://science.howstuffworks.com/environmental/green-science/sun-clean-water.html)>. Acesso em 8 de março de 2020.
- ISMANHOTO, Wagner Aparecido. Análise comparativa da viabilidade econômica da utilização de coletores solar para aquecimento de água. 2005. viii, 94 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrônômicas, 2005. Acesso em 5 de Junho de 2021.
- CTC. “Solar water disinfection | Climate Technology Centre & Network | Tue, 11/08/2016. Disponível em: <<https://www.ctc-n.org/technologies/solar-water-disinfection>>. Acesso em 8 de março de 2020.
- MCGUIGAN, K. G. et al. Solar water disinfection (SODIS): A review from bench-top to roof-top. *Journal of Hazardous Materials*, v. 235–236, p. 29–46, 15 out. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.07.053>
- TCHIENO, Francis Merlin Melatagua, and Ignas Kenfack Tonle. “*p*-Nitrophenol Determination and Remediation: An Overview.” *Reviews in Analytical Chemistry*, vol. 37, no. 2, June 2018. [www.degruyter.com](http://www.degruyter.com), doi:10.1515/revac-2017-0019.



- KHAN, Mohammad Mansoob, et al. "Metal Oxides as Photocatalysts". *Journal of Saudi Chemical Society*, vol. 19, no 5, setembro de 2015, p. 462–64. DOI.org (Crossref), doi:10.1016/j.jscs.2015.04.003. Acesso em 9 de Dezembro de 2019.
- "Hydrogen Bonding Interactions of P-Nitrophenol." *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, vol. 26, no. 2, Feb. 1970, pp. 337–43. doi:10.1016/0584-8539(70)80079-4.
- PEARLMAN R.S. (1984). "Water Solubilities of Polynuclear Aromatic and Heteroaromatic Compounds" [On dithionic acid and its salts]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*.
- DONG, Fulu, et al. "4-Nitrophenol Exposure in T24 Human Bladder Cancer Cells Promotes Proliferation, Motilities, and Epithelial-to-Mesenchymal Transition." *Environmental and Molecular Mutagenesis*, vol. 61, no. 3, 2020, pp. 316–28. Wiley Online Library, doi:https://doi.org/10.1002/em.22345.
- YU, Shaoqing, et al. "Gamma Radiation-Induced Degradation of p-Nitrophenol (PNP) in the Presence of Hydrogen Peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) in Aqueous Solution". *Journal of Hazardous Materials*, vol. 177, no 1, 2010, p. 1061–67. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.01.028.
- GHIME, Damodhar, and Prabir Ghosh. *Advanced Oxidation Processes: A Powerful Treatment Option for the Removal of Recalcitrant Organic Compounds*. IntechOpen, 2020. www.intechopen.com, doi:10.5772/intechopen.90192.
- BACCARO, Alexandre L. B.; GUTZ\*, Ivano G. R. FOTOLETROCÁTÁLISE EM SEMICONDUCTORES: DOS PRINCÍPIOS BÁSICOS ATÉ SUA CONFORMAÇÃO À NANOESCALA. *Química Nova*, v. 41, n. 3, p. 326–339, 2018. Acesso em 4 de Junho de 2021.
- KATAOKA, F.P. Estudo da eficiência fotocatalítica em função da morfologia de nanoestruturas de TiO<sub>2</sub> sintetizadas pelo método hidrotérmico. 2011, 104f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Materiais)-Faculdade de Ciências, UNESP, Bauru, 2011. Acesso em 9 de Dezembro de 2019.
- ASTRUC, Didier. "Introduction: Nanoparticles in Catalysis." *Chemical Reviews*, vol. 120, no. 2, 2020, pp. 461–63. ACS Publications, doi:10.1021/acs.chemrev.8b00696.
- OKUMURA, Mitsutaka, et al. "A Career in Catalysis: Masatake Haruta." *ACS Catalysis*, vol. 5, no. 8, 2015, pp. 4699–707. ACS Publications, doi:10.1021/acscatal.5b01122.
- ZHANG, Dongen, et al. "Efficient Photocatalytic Activity with Carbon-Doped SiO<sub>2</sub> Nanoparticles". *Nanoscale*, vol. 5, no 13, 2013, p. 6167–72. pubs.rsc.org, doi:10.1039/C3NR01314F.



- The Skin Cancer Foundation. "UV Radiation". Disponível em: <<https://www.skincancer.org/risk-factors/uv-radiation/>>. Acesso em 1 de Fevereiro de 2020.
- HUANG, Xiaohua, et al. "Gold Nanoparticles: Optical Properties and Implementations in Cancer Diagnosis and Photothermal Therapy." *Journal of Advanced Research*, vol. 1, no. 1, 2010, pp. 13–28. doi:10.1016/j.jare.2010.02.002.
- GOGOI, Nibedita, et al. "TiO<sub>2</sub> Supported Gold Nanoparticles: An Efficient Photocatalyst for Oxidation of Alcohol to Aldehyde and Ketone in Presence of Visible Light Irradiation." *Chemical Physics Letters*, vol. 692, 2018, pp. 224–31. doi:10.1016/j.cplett.2017.12.015.
- TURKEVICH, John, et al. "A Study of the Nucleation and Growth Processes in the Synthesis of Colloidal Gold". *Discussions of the Faraday Society*, vol. 11, no 0, 1951, p. 55–75. pubs.rsc.org, doi:10.1039/DF9511100055.
- DE FREITAS, Lucas, et al. "An Overview of the Synthesis of Gold Nanoparticles Using Radiation Technologies". *Nanomaterials*, vol. 8, no 11, 2018. PubMed Central, doi:10.3390/nano8110939.
- POLTE, Jörg, et al. "Mechanism of Gold Nanoparticle Formation in the Classical Citrate Synthesis Method Derived from Coupled In Situ XANES and SAXS Evaluation". *Journal of the American Chemical Society*, vol. 132, no 4, 2010, p. 1296–301. ACS Publications, doi:10.1021/ja906506j.
- OLIVEIRA, R. de L. *Nanocatalisadores de ouro: Preparação, Caracterização e Desempenho Catalítico*. USP. 2009. Acesso em 8 Junho de 2021. Acesso em 8 Junho de 2021.
- XIA, Hui, et al. "Spectrophotometric Determination of P-Nitrophenol under ENP Interference." *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, 2021, doi:<https://doi.org/10.1155/2021/6682722>.
- JONES, Andrew Z. "The Visible Light Spectrum Contains the Colors We See". ThoughtCo. Disponível em: <<https://www.thoughtco.com/the-visible-light-spectrum-2699036>>. Acesso em 10 de Fevereiro de 2020.
- WILLETS, Katherine A., e Richard P. Van Duyne. "Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing". *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. 58, no 1, maio de 2007, p. 267–97. DOI.org (Crossref), doi:10.1146/annurev.physchem.58.032806.104607.
- ATTA, Supriya, et al. "TiO<sub>2</sub> on Gold Nanostars Enhances Photocatalytic Water Reduction in the Near-Infrared Regime". *Chem*, vol. 4, no 9, 2018, p. 2140–53. doi:10.1016/j.chempr.2018.06.004. Acesso em 9 de Dezembro de 2019.



CHAISEEDA, Kittichai, et al. "Gold Nanoparticles Supported on Alumina as a Catalyst for Surface Plasmon-Enhanced Selective Reductions of Nitrobenzene". ACS Omega, vol. 2, no 10, 2017, p. 7066–70. PubMed Central, doi:10.1021/acsomega.7b01248.

WANG, J. et al. Microstructure and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> composite materials. Journal of Physics: Conference Series, v. 1676, p. 012059, nov. 2020.

#### FELIPE DABBAH

Estudante calouro na University of Southern California (USC). Pretende cursar engenharia de produção ou engenharia química. Produziu este trabalho enquanto cursava o ensino médio na Escola Beit Yaacov, de São Paulo. Apresentou tal projeto na Feira Brasileira de Jovem Cientistas (FBJC) – 2020, na qual foi agraciado com medalha de 3º lugar na categoria das ciências naturais.

#### VITOR MORAES DE ZAMARION

Vitor de Moraes Zamarion é líder de Ciências Naturais, coordenador e professor de STEAM, e professor de Sciences e de IB-Chemistry, na Escola Beit Yaacov. Graduado em Química Bacharelado com Atribuições Tecnológicas, pela Universidade Estadual de Londrina. Mestre e Doutor pela Universidade de São Paulo (USP) com período sanduíche na University of Florida. Atuou como professor no Instituto de Química da USP e foi professor visitante na University of British Columbia. Publicou 22 artigos científicos, é autor de 3 patentes e um capítulo de livro. Orientou alunos de mestrado, doutorado e graduação com diferentes projetos científicos.

submetido

31.07.2020

reapresentado

16.06.2021

aprovado

13.09.2021

**Contribuição de autoria.** Felipe Dabbah: elaboração do estudo, investigação de dados, levantamento bibliográfico e redação do artigo. Vitor Moraes de Zamarion: orientação em todas as etapas, edição, redação, e revisão do artigo.

**Licença de uso.** Este artigo está licenciado sob a Licença Creative Commons CC-BY. Com essa licença você pode compartilhar, adaptar, criar para qualquer fim, desde que atribua a autoria da obra.