

Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
**Instituto de Química**  
Química Bacharelado

KARINE EISENHUT IVANOVICK

FOTODEGRADAÇÃO DO GLICEROL PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES  
INDUSTRIAIS

Porto Alegre  
2023

KARINE EISENHUT IVANOVICK

**FOTODEGRADAÇÃO DO GLICEROL PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES  
INDUSTRIAIS**

Trabalho de conclusão como requisito parcial  
à obtenção do título de bacharela em Química  
do Instituto de Química da Universidade  
Federal do Rio Grande do Sul.

Orientadora: Elisa Barbosa Coutinho

Coorientadora: Mariana Roberto Gama Sato

Porto Alegre

2023

CIP - Catalogação na Publicação

Ivanovick, Karine Eisenhut  
Fotodegradação do glicerol para tratamento de  
efluentes industriais / Karine Eisenhut Ivanovick. --  
2023.  
55 f.  
Orientadora: Elisa Barbosa Coutinho.

Coorientadora: Mariana Roberto Gama Sato.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) --  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto  
de Química, Bacharelado em Química, Porto Alegre,  
BR-RS, 2023.

1. Fotodegradação. 2. Fotocatálise . 3. Glicerol .  
4. Tratamento de Efluentes. 5. Spot Test. I. Coutinho,  
Elisa Barbosa, orient. II. Sato, Mariana Roberto  
Gama, coorient. III. Título.

**FOLHA DE APROVAÇÃO**  
**KARINE EISENHUT IVANOVICK**

**FOTODEGRADAÇÃO DO GLICEROL PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES**  
**INDUSTRIAIS**

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado como requisito parcial à  
obtenção do título de bacharela em Química  
do Instituto de Química da Universidade  
Federal do Rio Grande do Sul.

Orientadora: Elisa Barbosa Coutinho

Coorientadora: Mariana Roberto Gama Sato

**Aprovada em:** Porto Alegre, 4 de abril de 2023

BANCA EXAMINADORA:

---

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Elisa Barbosa Coutinho  
Instituto de Química/UFRGS

---

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Mariana Roberto Gama Sato  
Instituto de Química/UFRGS

---

Prof. Dr. Anderson Joel Schwanke  
Instituto de Química/UFRGS

---

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Silma Alberton Corrêa  
Instituto de Química/UFRGS



## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente quero agradecer à minha mãe Elisabeth por todo o esforço, por se dedicar, por ser mãe e pai ao mesmo tempo, e sempre me motivar a estudar mesmo devido as nossas condições. Obrigada mãe, você é meu exemplo diário de persistência, te amo.

Aos meus professores, em especial minha orientadora Elisa Coutinho por ser sempre paciente, ser minha amiga e uma mãe, obrigada por todo conhecimento e pelo acolhimento.

As minhas amigas, Carol, Roberta e Tatiane (em ordem alfabética, sem brigas) que sem elas nada disso seria possível, pois foram inúmeras às vezes que eu quis desistir e vender minha arte na praia, obrigada, meninas eu amo vocês.

A UFGRS eu agradeço pela oportunidade, as cotas públicas de acesso, aos benefícios PRAE e a Casa de Estudante das Faculdades de Agronomia e Veterinária (CEFAV), pois sem a assistência estudantil seria apenas um sonho.

E por último, mas não menos importante eu agradeço ao meu pai, Pedro Ivanovick, por sempre acreditar em mim e nos meus sonhos, de onde quer que tu estejas espero que se sinta orgulhoso, te amo.

## RESUMO

Em empresas de produção de biodiesel e da área de produtos de higiene pessoal, há dificuldades em tratar seus efluentes industriais, devido às águas residuais estarem contaminadas com o glicerol. A presença deste composto orgânico pode ocasionar a morte total ou parcial de lodos ativados em estações de tratamento de efluentes. Dessa forma, torna-se importante estudar técnicas que possibilitem a degradação do glicerol em efluentes industriais. Uma opção é a fotodegradação do glicerol, em que na presença de um sólido semiconductor, como  $\text{TiO}_2$ , e de radiação solar, o glicerol presente em águas residuais, é oxidado. A adição de dopantes, como metais nobres ou óxidos, ao dióxido de titânio aumentam a atividade fotocatalítica. Neste trabalho, catalisadores de  $\text{TiO}_2$  impregnados com cobre foram sintetizados e utilizados na degradação fotocatalítica do glicerol. Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios X, fluorescência de raios X e Fisissorção de nitrogênio, que confirmaram a presença de cristais de  $\text{CuO}$  e de  $\text{TiO}_2$ , na fase rutilo, e a concentração de cobre foi de 0,95% (m/m), para o catalisador com teor nominal de 1,25% (m/m) e 2,10% (m/m), para o catalisador com teor nominal de 3,00% (m/m). Áreas específicas de 27 e 31  $\text{m}^2/\text{g}$ , e diâmetro dos poros de 136 e 134 Å, respectivamente, foram encontrados para os catalisadores com 1,25 e 3,00% de cobre. A concentração de glicerol no meio reacional foi quantificada por *Spot-test* com imagens digitais, que foi comparada aos valores obtidos por espectroscopia no UV-visível. Foi realizado o acompanhamento da cinética das reações fotocatalíticas e, em um tempo de reação de 4 horas com 300 mg/mL de 3,00%(m/m)  $\text{CuO}/\text{TiO}_2$  e concentração inicial de glicerol de 100 mg/L, houve a degradação do glicerol a cerca de 50% de sua concentração inicial.

**Palavras-chave:** Fotodegradação. Fotocatálise.  $\text{CuO}/\text{TiO}_2$ . Glicerol. Efluentes Industriais. Espectroscopia de UV-visível. *Spot Test*. Imagens digitais.

## ABSTRACT

In biodiesel production and personal care products companies, there are difficulties in treating their industrial effluents due to the wastewater contamination with glycerol. The presence of this organic compound can cause the total or partial death of activated sludge in effluent treatment plants. Thus, it becomes important to study techniques that enable the degradation of glycerol in industrial effluents. One option is the photodegradation of glycerol, in which in the presence of a solid semiconductor, such as TiO<sub>2</sub>, and solar radiation, the glycerol present in wastewater is oxidized. The addition of dopants, such as noble metals or oxides, to titanium dioxide increases the photocatalytic activity. In this work, copper-impregnated TiO<sub>2</sub> catalysts were synthesized and used for the photocatalytic degradation of glycerol. The catalysts were characterized by X-ray diffraction, X-ray fluorescence and N<sub>2</sub> physisorption, which confirmed the presence of CuO and TiO<sub>2</sub> crystals, in the rutile phase, and the copper concentration was 0.95 wt.% for the catalyst with 1.25 wt.% nominal content and 2.10% for the catalyst with 3.00 wt.% nominal content; the specific area was 27 and 31 m<sup>2</sup>/g and the pore diameter was 136 and 134 Å, respectively. The glycerol concentration was quantified by Spot-tests with digital images, which was compared with the values obtained by UV-visible spectroscopy. From the calibration curves, it was possible to establish that the Spot-test technique presents itself as a simple analytical technique compatible with UV-vis spectroscopy. The kinetics of the photocatalytic reactions were monitored, and, in a 4-hour test, performed with 300 mg/mL of 3.00% CuO/TiO<sub>2</sub> and initial glycerol concentration of 100 mg/L, there was about 50% degradation of glycerol.

**Keywords:** Photodegradation. Photocatalysis. Glycerol. Industrial effluents. UV-visible Spectroscopy. Spot Test. Digital images. CuO/TiO<sub>2</sub>

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Representação das bandas eletrônicas nos sólidos.

FIGURA 2 – Produtos de oxidação do glicerol.

FIGURA 3 – Estruturas cristalinas do dióxido de titânio.

FIGURA 4 – Posicionamento do smartphone para a captura das imagens.

FIGURA 5 – Caixa MDF acondicionada na chapa de agitação (a); caixa aberta, ilustrando a posição do béquer de reação (b).

FIGURA 6 – Difractogramas de raios X dos catalisadores.

FIGURA 7 - Isoterma de adsorção (círculos pretos) e de dessorção (quadrados vermelhos) de nitrogênio do suporte  $\text{TiO}_2$ .

FIGURA 8 - Isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio do catalisador 1,25%  $\text{CuO}/\text{TiO}_2$ .

FIGURA 9 - Isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio do catalisador 3,00%  $\text{CuO}/\text{TiO}_2$ .

FIGURA 10 - Interação do óxido de cobre com o suporte  $\text{TiO}_2$ .

FIGURA 11 - Curvas de calibração do glicerol em diferentes comprimentos de onda.

FIGURA 12 – Curvas de calibrações no comprimento de onda de 410 nm no momento do preparo e após 24 horas.

FIGURA 13 – Reação de oxidação do glicerol a 3,5-diacetil-1,4-diidrolutidina.

FIGURA 14 – Relação entre o comprimento de onda de absorção e a coloração de amostras.

FIGURA 15 – Curva de calibração do glicerol em diferentes faixas de concentração em  $\lambda = 410 \text{ nm}$ , Equipamento BEL Engineering, com amostras de  $100 \mu\text{L}$ .

FIGURA 16 – Curva de calibração do glicerol em  $\lambda = 410 \text{ nm}$ , Equipamento BEL Engineering, com amostras de  $80 \mu\text{L}$ .

FIGURA 17 – Curva de calibração do glicerol obtida para a diferença da total reflexão e o sinal do canal B.

FIGURA 18 – Curva de calibração do glicerol obtida em função da concentração para o canal B.

FIGURA 19 – Reação de fotodegradação do glicerol,  $C_0 = 100 \text{ mg/L}$ .

FIGURA 20 - Reação de fotodegradação do glicerol,  $C_0=200$  mg/L. (a) Na presença de luz UV e (b) Sem luz.

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Concentrações das amostras com glicerol para a construção da curva de calibração.....	<b>Erro! Indicador não definido..</b>	7
Tabela 2 – Porcentagem em massa dos óxidos presentes nos catalisadores. ....		30
Tabela 3 –Picos característicos observados nos difratogramas para os catalisador		32
Tabela 4 – Dados da área específica e estrutura dos poros do suporte e dos catalisadores .....		34
Tabela 5 – Coeficientes angulares e lineares das curvas de calibração em diferentes comprimentos de onda. ....		36
Tabela 6 – Coeficientes angulares e lineares das curvas de calibração a 410 nm no Equipamento BEL Engineering, com amostras de 100 µL. ....		38
Tabela 7 – Coeficientes angulares e lineares das curvas de calibração a 410 nm no Equipamento BEL Engineering, com amostras de 80µL. ....		39
Tabela 8 – Coeficientes angulares e lineares das curvas de calibração da diferença entre a total reflexão e o sinal do canal B, com diferentes volumes de amostra. ....		40

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

HPPC - Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos

*Spot tests* - Reações colorimétricas em pequenos volumes

DQO - Demanda Química de Oxigênio

HPLC – Cromatografia líquida de alta eficiência (do inglês, *High Performance Liquid Chromatography*)

GC – Cromatografia Gasosa (do inglês, *Gas Chromatography*)

RGB – Modelo de cores Vermelho, verde e azul (do inglês, *Red, Green and Blue*)

FRX – Fluorescência de raios X (do inglês, *X-Ray Fluorescence*)

DRX – Difração de raios X (do inglês, *X-ray diffraction*)

BET – Fisissorção de nitrogênio (do inglês, *Surface Area Report*)

R<sup>2</sup> - Coeficiente de determinação

C<sub>0</sub> – Concentração inicial

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>13</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>15</b>
<b>2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS</b> .....	<b>15</b>
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>16</b>
3.1 FOTODEGRADAÇÃO DO GLICEROL.....	16
3.1.1 Glicerol em águas residuais.....	16
3.1.2 Processo de fotodegradação .....	17
3.1.3 Semicondutores CuO/TiO <sub>2</sub> .....	19
3.2 DETERMINAÇÃO DE GLICEROL .....	20
<b>4 METODOLOGIA</b> .....	<b>23</b>
4.1 CATALISADOR CUO/TIO <sub>2</sub> .....	23
4.1.1 Síntese do catalisador CuO/TiO <sub>2</sub> .....	23
4.1.2 Caracterização do catalisador CuO/TiO <sub>2</sub> .....	23
4.2 DETERMINAÇÃO DE GLICEROL .....	24
4.2.1 Preparo das Amostras .....	24
4.2.2 Análise por Espectroscopia UV-visível .....	25
4.2.3 Análise por Aplicativo de Celular .....	25
4.3 REAÇÃO FOTOCATALÍTICA.....	26
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>28</b>
5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS CATALISADORES .....	28
5.1.1 Fluorescência de raios X .....	28
5.1.2 Difração de raios X.....	28
5.1.3 Fisissorção de Nitrogênio .....	30
5.2 METODOLOGIA ANALÍTICA .....	32
5.2.1 Curva de Calibração por absorção UV-Vis.....	32
5.2.2 Curva de Calibração com Imagens Digitais .....	37
5.2.3 Reações de degradação fotocatalítica do glicerol .....	38
<b>6 CONCLUSÃO</b> .....	<b>42</b>
<b>APÊNDICE A – CALIBRAÇÃO COM UV-VÍSEL</b> .....	<b>48</b>
<b>APÊNDICE B - CALIBRAÇÃO COM PHOTOMETRIX</b> .....	<b>50</b>
.....	50

<b>APÊNDICE C - MÉDIAS E DESVIO PADRÃO DAS MEDIDAS DE REAÇÃO COM PHOTOMETRIX .....</b>	<b>51</b>
<b>APÊNDICE D – CURVA DE CALIBRAÇÃO.....</b>	<b>52</b>
<b>APÊNDICE E — REAÇÃO DE FOTODEGRADAÇÃO DO GLICEROL .....</b>	<b>53</b>

## 1 INTRODUÇÃO

As indústrias de cosméticos e higiene pessoal têm grande importância na economia nacional, assim como a indústria de biocombustível, tendo o biodiesel como um dos seus expoentes. Todos estes setores envolvem processos que têm o glicerol como subproduto que também contamina as águas residuais.

As usinas de biodiesel geram um volume de 20 a 120 L de águas residuais para cada 100 L de biodiesel, esse resíduo é oriundo do processo de lavagem que consiste na remoção de impurezas como glicerina, sabões e ácidos graxos. Desta forma, as águas resultantes deste processo de lavagem são inadequadas para serem lançadas ao leito receptor, que consiste em rios ou córregos próximos às indústrias.

O setor de cosméticos e higiene pessoal vem se destacando atualmente no Brasil, em 2021 as vendas do setor de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosmético (HPPC) atingiram cerca 124,5 bilhões de reais e no primeiro semestre de 2022 o crescimento nas vendas foi de 10%. Este desenvolvimento ocasiona não somente um aumento na produção, mas também a geração de um volume maior de efluentes a serem tratados. A maioria desses produtos têm como base a glicerina e geram águas residuais contaminadas com glicerol.

O tratamento de águas residuais pode ser efetuado de várias maneiras, e o mais simples consiste em duas etapas: tratamentos primário e secundário. O tratamento primário é realizado através de agentes químicos e processos físicos. Já o tratamento secundário é caracterizado pelo digestor anaeróbico ou aeróbico na presença de microrganismos. A presença do glicerol nos efluentes industriais pode ocasionar a morte das bactérias do tratamento secundário.

Dessa forma, torna-se importante estudar estratégias que possibilitem a degradação do glicerol no efluente industrial antes do tratamento secundário. Um método utilizado é a fotorreforma do glicerol, em que, na presença de um sólido semiconductor, como  $\text{TiO}_2$ , e de radiação solar, UV e visível, é gerando hidrogênio ao mesmo tempo em que o reagente de sacrifício, o glicerol é oxidado.

O dióxido de titânio é o catalisador mais empregado em reações fotocatalíticas, devido à sua ampla disponibilidade e baixo custo, porém, seu desempenho para a reação de fotorreforma não é satisfatório, devido à sua estrutura

de bandas eletrônicas que absorve radiação apenas na faixa do UV e a ocorrência significativa das reações de recombinação elétron-lacuna. Como alternativa, as modificações de TiO<sub>2</sub> com óxidos metálicos semicondutores (Ag<sub>2</sub>O, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu<sub>x</sub>O, NiO<sub>x</sub>) têm sido estudadas, melhorando a eficiência fotocatalítica.

A impregnação de cobre na superfície do dióxido de titânio pode ocasionar a formação de novos níveis de energia, possibilitando que as partículas absorvam a radiação em comprimentos de onda superiores a 308 nm, elevando a atividade fotocatalítica, que geralmente depende da natureza e da quantidade do agente dopante utilizado.

A técnica mais empregada em laboratórios industriais para a quantificação de glicerol em líquidos é através do procedimento analítico de titulometria, entretanto, essa técnica é demorada e utiliza grandes volumes de reagentes específicos. Uma maneira de se contornar essa condição é a utilização de testes rápidos tipo *Spot tests*, que são testes colorimétricos que utilizam pequenas quantidades de reagentes e são mais rápidos quando comparados à titulação. Nestes casos, a quantificação pode se dar por espectroscopia de absorção no UV-visível ou por imagens digitais, utilizando-se, por exemplo, o aplicativo PhotoMetrix PRO®.

Portanto, neste trabalho, catalisadores a base de dióxido de titânio impregnados com CuO foram sintetizados para a fotodegradação de glicerol em efluentes-modelo.

## 2 OBJETIVOS

O objetivo geral desse trabalho consistiu no preparar fotocatalisadores a base de titânio modificados com diferentes teores de cobre. Realizar sua avaliação em reações de fotodegradação do glicerol.

### 2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Síntese de fotocatalisador por impregnação de cobre em  $\text{TiO}_2$ ;
- b) Caracterização físico-química do fotocatalisador por meio de diferentes técnicas.
- c) Avaliar as técnicas de quantificação de glicerol em soluções aquosas por meio de reações colorimétricas em pequenos volumes (*Spot-tests*) com auxílio de Espectroscopia UV-visível e imagens digitais;
- d) Monitorar e avaliar as reações de fotodegradação em efluentes-modelo por meio de reações fotocatalíticas.

### **3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1 FOTODEGRADAÇÃO DO GLICEROL**

##### **3.1.1 Glicerol em águas residuais**

A produção de biodiesel tem crescido significativamente e o método mais empregado para sua produção é através da reação de transesterificação alcalina homogênea, gerando como produtos ésteres e glicerol. Os produtos de reação precisam ser separados e os ésteres (biodiesel), purificados, para remover impurezas como catalisador, glicerol, excesso de álcool não consumido entre outros.

Outra indústria que gera águas residuais contendo elevados teores de glicerol é a de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos (HPPC). As principais matérias primas utilizadas na indústria de cosméticos são: água, princípios ativos, excipientes, corantes, pigmentos e essências. Os excipientes são caracterizados por dar consistência ao produto<sup>1</sup>. Dentro das matérias primas empregadas como excipientes está o glicerol. De acordo com o relatório anual de 2021 da Natura & Co América Latina, foram captados cerca de 754,6 L de água e 414,8 L foram descartados, dessa forma apenas 340 L de água foram utilizados diretamente em produtos<sup>2</sup>.

Atualmente vários métodos são usados no tratamento de águas residuais; entretanto, quando o efluente industrial apresenta maior concentração de glicerol, acaba tornando-se um problema para a etapa do tratamento que emprega bactérias aeróbicas. O tratamento de efluentes aquosos pode ser dividido, normalmente, em duas etapas: tratamento primário e o tratamento secundário. O tratamento primário é caracterizado por ser um tratamento físico-químico, onde ocorre a remoção dos materiais flutuantes e matéria orgânica através da adição de policloreto de alumínio para a floculação, adição de hidróxido de sódio para a correção do pH e adição de polímero aniônico ou catiônico para a flotação. Após essa etapa, o efluente vai para o decantador primário onde, pelo efeito da gravidade, o lodo irá sedimentar. A água previamente tratada irá para os decantadores, onde ficam por 6 h para decantar qualquer matéria orgânica restante. Após este período, são realizadas no efluente as análises da quantidade de glicerol e da Demanda Química de Oxigênio (DQO), que caracteriza a quantidade de compostos orgânicos ainda presentes em solução, para

posteriormente, enviar esta água para a próxima etapa do processo. O tratamento secundário, que é formado pelo reator biológico aeróbico contendo um sistema de lodos ativados, bactérias aeróbias, tem como principal objetivo a formação de flocos biológicos concentrados de microrganismos, que consomem as impurezas orgânicas do efluente<sup>3</sup>.

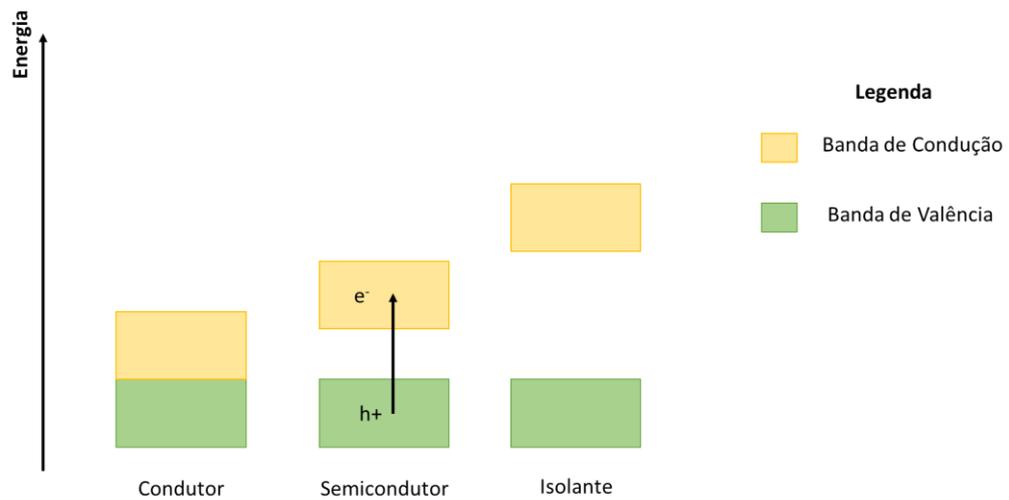
Altas concentrações de glicerol nas águas residuais presentes no tratamento secundário pode ocasionar a morte destas bactérias, isto é, a morte parcial ou total do lodo ativado. Portanto, o glicerol deve ser removido do efluente antes desta etapa de tratamento.

### **3.1.2 Processo de fotodegradação**

Para a remoção de compostos orgânicos solúveis de efluentes, uma alternativa é o emprego de processos de fotodegradação. A fotodegradação é a decomposição de compostos orgânicos solúveis através de uma fonte de radiação ultravioleta, normalmente, na presença de um catalisador. Para reações fotocatalíticas empregando glicerol, em muitos trabalhos<sup>4,5</sup>, são apresentadas reações de fotorreforma, que, diferentemente das reações de fotodegradação, ocorrem sob atmosfera inerte com a produção de hidrogênio em temperatura ambiente pressão atmosférica como principal objetivo. A fotorreforma de compostos orgânicos pode ser descrita como a combinação da redução da água e da oxidação do composto orgânico, chamado de reagente de sacrifício, em apenas uma etapa. Dentre vários fotocatalisadores, o dióxido de titânio têm sido o mais empregado, devido as suas propriedades inertes, oxidantes e alta estabilidade<sup>6</sup>.

As reações fotocatalíticas ocorrem através da excitação dos elétrons da banda de valência do semicondutor com energia luminosa UV e/ou visível, sendo ela igual ou maior que a energia da banda proibida. Isso só é possível em semicondutores devido a separação entre a banda de condução e a banda de valência, de acordo com a Figura 1, quando o material é submetido a excitação, os elétrons são promovidos a níveis de energia maiores, entretanto, em materiais condutores a passagem de elétrons é realizada livremente e em isolantes a banda de condução é de difícil acesso.

Figura 1 – Representação das bandas eletrônicas nos sólidos.



Fonte: Autor.

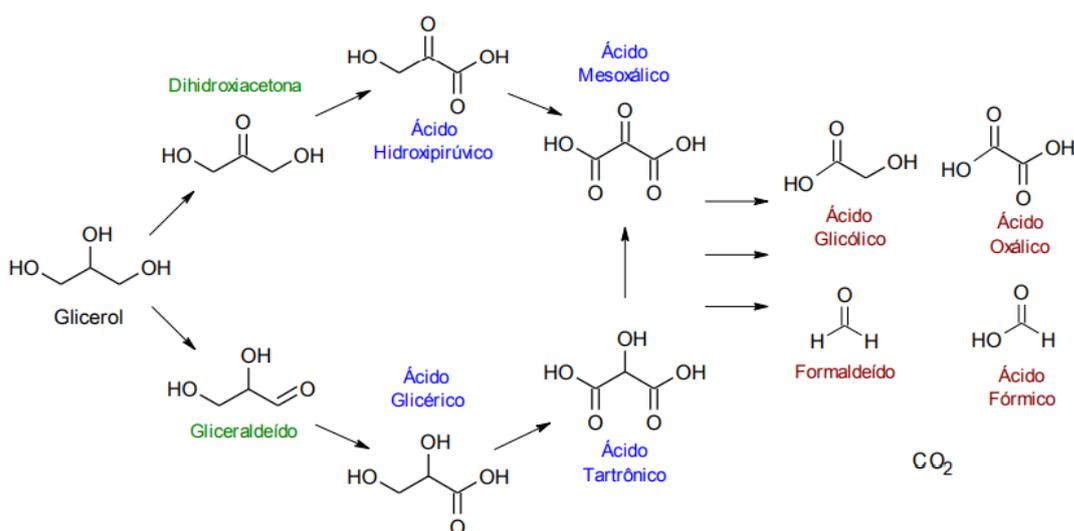
A excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução do semicondutor, deixa uma lacuna<sup>7</sup>. Entretanto, quando utilizado o dióxido de titânio em reações de fotorreforma obtém-se porcentagens baixas de produção de hidrogênio, devido à recombinação rápida dos elétrons com a lacuna, ao valor da energia da banda proibida que se encontra principalmente na região do UV do espectro, e à ocorrência da reação inversa entre hidrogênio e oxigênio. Para contornar estas dificuldades, utiliza-se a dopagem de metais nobres e óxidos na superfície do semicondutor, reduzindo a energia da banda de condução, permitindo a transferência de elétrons também no espectro visível, além de, dificultar a recombinação elétron-lacuna; e, portanto, aumentando a produção fotocatalítica<sup>8</sup>.

Houve um crescimento no período de 2008 a 2013 no número de trabalhos científicos que utilizaram fotocatalisadores de dióxido de titânio modificados com cobre<sup>9</sup>. A presença de cobre na superfície do dióxido de titânio, pode ocasionar a formação de novos níveis de energia, possibilitando que as partículas absorvam a radiação em comprimentos de onda superiores a 308 nm, elevando a atividade fotocatalítica que, geralmente, depende da natureza e da quantidade do agente dopante utilizado. Além disso, na reação de fotorreforma podemos utilizar como reagentes de sacrifício, compostos orgânicos como etanol, metanol ou glicerol. Estes álcoois são comumente usados para aumentar a separação de carga e deslocar o

equilíbrio no sentido de aumentar a produção de hidrogênio<sup>10,11</sup>, pois são mais facilmente oxidados que a água.

A molécula de glicerol pode ser oxidada formando vários subprodutos, conforme a Figura 2, chegando até gás carbônico, isso irá depender da força do agente oxidante e a seletividade<sup>12</sup>. Os principais produtos de oxidação do glicerol são: Ácido glicólico, ácido oxálico, ácido fórmico e gás carbônico. Os produtos intermediários formados, ocorrem devido a oxidação parcial do glicerol, os quais são: Dihidroxiacetona, gliceraldeído, ácido hidroxipirúvico, ácido glicérico, ácido mesoxálico e ácido tartrônico.

Figura 2 – Produtos de oxidação do glicerol.



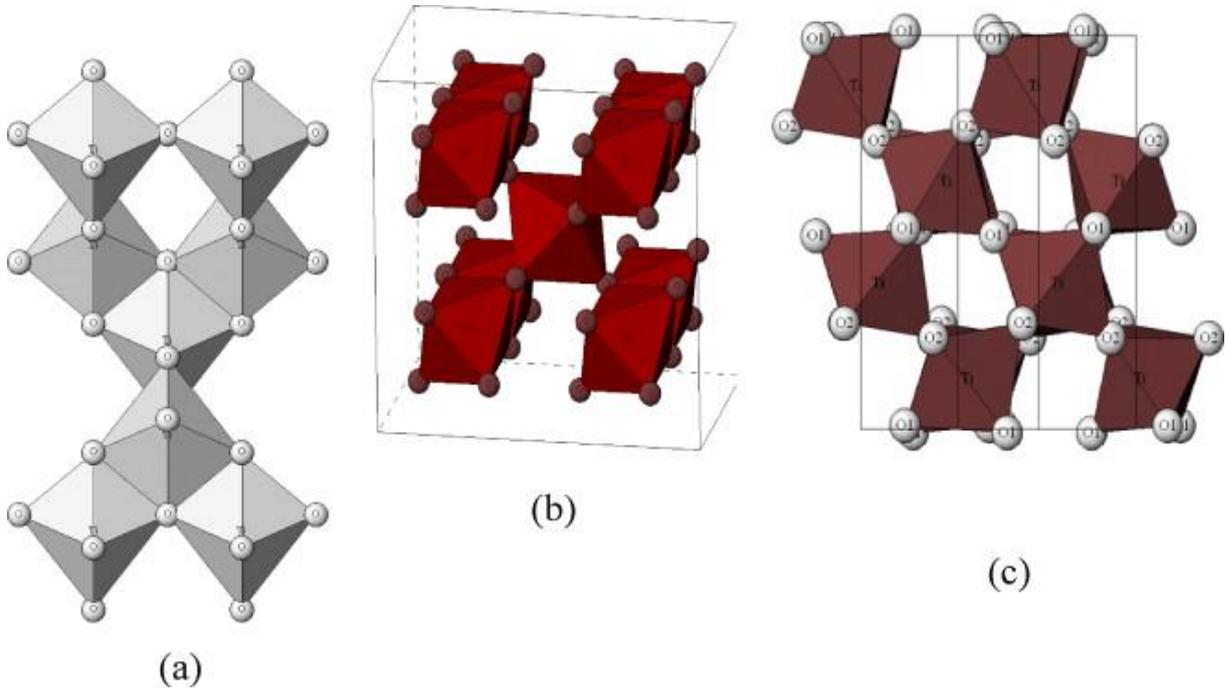
Fonte: HERMES, 2014.

### 3.1.3 Semicondutores CuO/TiO<sub>2</sub>

O dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) existe como três polimorfos diferentes; anatase, rutilo e brookita, cujas estruturas cristalinas estão ilustradas na Figura 3. A fonte primária e a forma mais estável do TiO<sub>2</sub> é o rutilo. Todos os três polimorfos podem ser prontamente sintetizados em laboratório e, normalmente, a estrutura anatase, metaestável, e a brookita se transformarão no rutilo, após a calcinação a temperaturas superiores a 600 °C<sup>13</sup>.

Figura 3 – Estruturas cristalinas do dióxido de titânio.

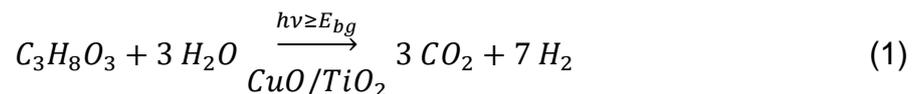
(a) Anatase; (b) Rutilo e Brookita (c).



Fonte: PELAEZ, 2012.

Quando ocorre a interação do dióxido de titânio com os íons de cobre, ocorre a captura dos elétrons e das lacunas formadas<sup>14</sup>, ou seja, os elétrons do TiO<sub>2</sub> migram preferencialmente para o cobre, favorecendo a formação das lacunas no semiconductor, esta vacância formada fica livre para difundir-se na superfície do TiO<sub>2</sub>, possibilitando a oxidação dos compostos orgânicos presentes no meio reacional<sup>15</sup>. O papel do CuO é ajudar na separação de cargas e atuar como um sítio ativo para a quebra da molécula da água<sup>16</sup>.

A reação de fotodegradação de glicerol em meio aquoso, na presença do catalisador CuO/TiO<sub>2</sub> e luz UV, gera gás carbônico e produção de hidrogênio<sup>5</sup> conforme Equação (1).



### 3.2 DETERMINAÇÃO DE GLICEROL

A determinação do teor de glicerol em efluente bruto no controle de qualidade de indústrias, como em usinas de biodiesel por exemplo, pode ser realizada de

diferentes maneiras, como o método iodométrico-periódico, a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e a cromatografia gasosa (GC)<sup>17</sup>. A técnica mais comumente utilizadas em laboratórios industriais é a volumetria entretanto, esta metodologia torna-se demorada, pois ao adicionar o metaperiodato de sódio na solução contendo glicerol para a formação do formaldeído e do ácido fórmico, é necessário aguardar 30 minutos com as amostras mantidas no escuro, para garantir que a reação esteja completa. Transcorrido este período, é adicionado etilenoglicol e novamente deve-se aguardar mais 20 minutos com as amostras também no escuro. Portanto, apenas para a preparação da amostra leva-se em torno de 1 hora<sup>5</sup>

Para reduzir o tempo das análises de quantificação de glicerol, visando agilizar as etapas do processo analítico e permitir a realização destas análises em locais remotos, as técnicas colorimétricas ganharam grande visibilidade nos últimos tempos<sup>18</sup>, principalmente, devido ao aprimoramento de diferentes modos de detecção das cores.

A espectroscopia UV-vis é uma ferramenta de detecção analítica que compreende as regiões ultravioleta e visível do espectro eletromagnético. A faixa UV-vis se estende de 400 – 800 nm. A medida dessa técnica é realizada através da medida da luz absorvida, transmitida ou refletida pela amostra em uma determinada faixa de comprimento de onda. A lei de Lambert-Beer apresenta uma relação linear entre a concentração e a absorbância, conforme Equação 2, onde,  $A$  é a Absorbância,  $\epsilon$  é o coeficiente de absorvidade molar ( $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) e  $C$  é a concentração do analito ( $\text{mol.L}^{-1}$ ).

$$A = \epsilon bC \quad (2)$$

Esta técnica analítica é bastante utilizada, pois além ser uma técnica quantitativa também possui baixo custo operacional, é de fácil utilização e a interpretação dos resultados é de fácil compreensão<sup>19</sup>.

O uso de novas tecnologias em colorimetria permitiu o desenvolvimento de novas metodologias de quantificação de compostos em soluções como os “*Spot tests*”. O “*Spot test*” é uma técnica que permite a quantificação de compostos em soluções, a partir de reações químicas colorimétricas, utilizando pequenos volumes de reagentes, promovendo a formação de precipitados ou de compostos cromóforos<sup>20</sup>. Este método é baseado na adição de pequenas quantidades de

reagentes a pequenas quantidades de amostra, na qual a concentração da espécie química de interesse é desconhecida; como resultado obtém-se a formação de um precipitado ou a ocorrência de uma reação colorimétrica, indicando a presença do analito na amostra. Esta metodologia pode ser aplicada para diversos tipos de analitos, como na determinação de glicerol e de iodo em biodiesel<sup>21</sup>, determinação de cobre em aguardente de cana de açúcar<sup>22</sup>, determinação da presença de adulterantes no leite<sup>23</sup>, entre outros.

A percepção da luz pelo olho humano ocorre através da incidência de um raio luminoso sobre o olho, este raio alcança o fundo do olho onde está localizada a retina que converte essa energia luminosa em impulsos nervosos que irão ser transmitidos até o cérebro. A retina está coberta de sensores que são formados pelos cones e bastonetes. Os bastonetes são subdivididos em três grupos apresentando diferentes picos de sensibilidade situados ao redor do vermelho (R), verde (G) e azul (B)<sup>24</sup>. Dessa forma, as cores nada mais seriam que combinações de intensidades de estímulos recebidos por cada tipo de célula fotossensível.

Existem diversos modelos para o estudo das cores, o mais utilizado em metodologias analíticas com o uso de imagens digitais segue o modelo RGB, baseado nas cores primárias vermelha, verde e azul, onde o principal conceito é que todas as demais cores são combinações destas. O modelo RGB, por ser baseado na percepção biológica da luz, é também usado como principal sistema de reprodução de cores em dispositivos eletrônicos, como monitores, televisões e câmeras<sup>25</sup>. A expansão da tecnologia do cotidiano para a rotina de laboratórios analíticos vem se ampliando com o uso de smartphones, principalmente, atrelado à colorimetria. Para isto, vêm se desenvolvendo novas ferramentas de captura de imagens, como o aplicativo PhotoMetrix PRO<sup>®26</sup>.

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 CATALISADOR CuO/TiO<sub>2</sub>

#### 4.1.1 Síntese do catalisador CuO/TiO<sub>2</sub>

Para a impregnação úmida de cobre em TiO<sub>2</sub>, em um balão de fundo redondo de 500 mL foram adicionados 200 mL de etanol, 5 g de TiO<sub>2</sub> (Kemira) e 0,24 g de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O (Dinâmica), para o catalisador com teor nominal de cobre de 1,25% (m/m) e 0,57 g de nitrato, para o catalisador de 3,00% (m/m). A mistura foi homogeneizada e depois evaporada em um rota-evaporador com banho a 30 °C até remoção completa do álcool. Em seguida, o precipitado obtido foi seco a 100 °C por 24 horas e calcinado por 3 horas a 500 °C em uma rampa de 15 °C/min em atmosfera de ar sintético.

#### 4.1.2 Caracterização do catalisador CuO/TiO<sub>2</sub>

Os fotocatalisadores foram caracterizados por fluorescência de raios X (composição), difração de raios X (estrutura cristalina) e fisissorção de Nitrogênio (área específica, distribuição e tamanho dos poros).

Uma amostra do catalisador foi prensada em forma de pastilha para a análise da composição por Fluorescência de raios X. A análise dos elementos mais pesados foi realizada por meio do método FP02 (método dos parâmetros fundamentais), em um equipamento RIX 2000, Rigaku, WDS e equipado com tubo de raios X de Rh (Análise realizada no laboratório Geoquímica - Instituto da Geociências UFRGS)

As fases cristalinas das amostras foram determinadas por Difração de raios X de amostras em pó, em Equipamento Rigaku, Ultima IV, com fonte de radiação Cu K- $\alpha$  e fonte de energia de 40 kV e 17 mA. A varredura foi feita no intervalo angular de 2-90°, com passo de 0,02 (Análise realizada no CNANO - Instituto de Química UFRGS).

As propriedades texturais dos catalisadores foram obtidas pela adsorção estática de N<sub>2</sub> a 77 K. As amostras em pó foram secas a 300 °C sob vácuo por 24 horas, e em seguida submetidas a atmosfera de N<sub>2</sub>, em Equipamento TriStar 3000, Micromeritics. Para o cálculo da área específica e distribuição de

tamanho de poros, foi utilizado o método BET (Brunauer-Emmett-Teller); para a determinação do volume de poros, foi utilizado o método BJH (Barret, Joyner e Hallenda) (Análise realizada no laboratório LRC – Instituto de Química UFRGS).

## 4.2 DETERMINAÇÃO DE GLICEROL

### 4.2.1 Preparo das Amostras

As amostras foram preparadas, utilizando uma adaptação da metodologia proposta por Soares<sup>27</sup>. Inicialmente, foram preparadas as soluções padrão de glicerol 250 mg/L, tampão de acetato com pH de 5,5, de metaperiodato de sódio a 20 mmol/L e de acetilacetona a 1,0 mol/L. Todas as soluções após o uso foram armazenadas em geladeira e foram descartas após uma semana.

A solução padrão de glicerol a 250 mg/L, foi preparada com 12,5 mg de glicerol bidestilado com pureza maior de 99,8%, dissolvidos em água deionizada até volume total de 50 mL.

A solução tampão de acetato com pH de 5,5 foi obtida pela adição de 38,5 g de acetato de amônio (Dinâmica) a 25 mL de ácido acético glacial (99,7%, Dinâmica), seguido da dissolução em água deionizada até volume total de 250 mL.

A solução de metaperiodato de sódio a 20 mmol/L, foi obtido pela dissolução de 0,214 g de metaperiodato de sódio (Inlab Confiança), dissolvidos no tampão de acetato até volume total de 50 mL.

A solução de acetilacetona a 1,0 mol/L foi preparada pela adição de 5,0 mL de acetilacetona (Sigma Aldrich), dissolvidos no tampão de acetato até o volume total de 50 mL.

As amostras para a construção da curva de calibração foram preparadas utilizando de zero a 100 µL da solução padrão de glicerol com adição de volume de água deionizada de modo a completar o volume total da amostra para 100 µL. A cada amostra eram adicionados 200 µL da solução de metaperiodato, seguida de agitação por 5 minutos em vórtex. Após este tempo, eram adicionados 500 µL da solução de acetilacetona seguido da adição de 2,5 mL de água deionizada. Após essas etapas, era necessário esperar por 10 minutos antes da leitura no espectrofotômetro ou pelo aplicativo do celular.

A curva de calibração foi realizada utilizando oito concentrações diferentes de glicerol, além de uma solução sem glicerol denominada de branco, conforme Tabela 1.

Tabela 1 – Concentrações das amostras com glicerol para a construção da curva de calibração.

<b>Solução Padrão de Glicerol</b>	<b>Concentração Amostra (mg/L)</b>
Tubo 1 - Branco	0,0
Tubo 2	25,0
Tubo 3	40,0
Tubo 4	60,0
Tubo 5	75,0
Tubo 6	100,0
Tubo 7	150,0
Tubo 8	200,0
Tubo 9	250,0

Fonte: Autor.

#### **4.2.2 Análise por Espectroscopia UV-visível**

As amostras foram analisadas por espectrofotômetro de UV-vis (Cary 100, Varian, equipado com lâmpada de tungstênio/halogênio) nos comprimentos de onda 410, 430, 440, 450 e 460 nm. Também foi empregado o espectrofotômetro de UV-vis (modelo WV-M5, BEL Engineering, equipado com lâmpada de tungstênio) no comprimento de onda de 410 nm.

#### **4.2.3 Análise por Aplicativo de Celular**

As amostras também foram avaliadas utilizando o aplicativo PhotoMetrix PRO<sup>®</sup>, as imagens foram capturadas em um aparelho Motorola G8 Play (Android 10, Câmera 13 Mpx) sob iluminação controlada (100lm, Intelbras) acoplada em um fundo infinito na forma de caixa com dimensões de 12 cm x 13,4 cm x 18 cm. A câmera foi posicionada a uma distância de 5 cm da amostra, conforme Figura 4. Os sinais analíticos foram obtidos pela subtração dos valores do Canal B (medido como as intensidades da radiação refletida) do valor correspondente ao total da reflexão (256), produzindo assim valores proporcionais às intensidades de cor.

Figura 4 – Posicionamento do smartphone para a captura das imagens.

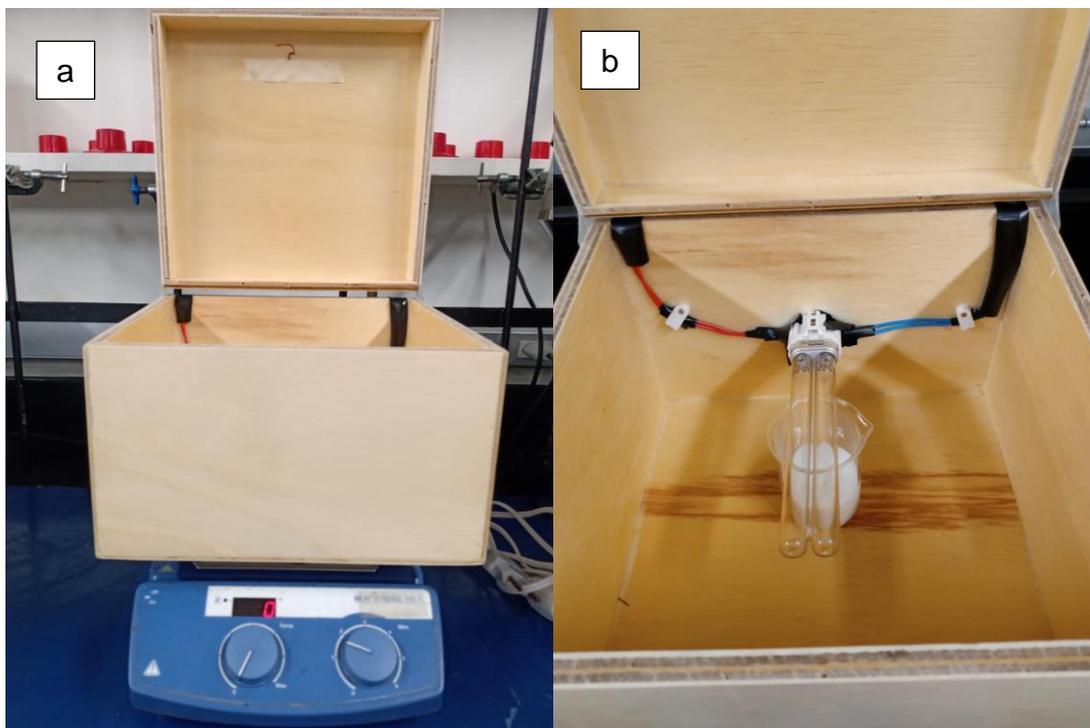


Fonte: Autor.

### 4.3 REAÇÃO FOTOCATALÍTICA

Para a reação fotocatalítica, foram preparados 50 mL de solução padrão de glicerol com diferentes concentrações de glicerol (50, 100 ou 200 mg/L), utilizando 50 mg de catalisador  $\text{CuO/TiO}_2$  3,00% (m/m), 1 g/L, em um béquer de 100 mL. O sistema foi montado em uma caixa fechada de MDF nas medidas de 26 cm x 25 cm x 18,5 cm equipada com uma lâmpada UV (Philips TUV PL-S 13W/2P), conforme Figura 5. Para garantir a agitação da suspensão, a caixa foi disposta sobre uma chapa de agitação e uma barra magnética (2 cm) foi adicionada ao béquer. As reações ocorreram por até 8 horas na temperatura ambiente, foram coletadas amostras (100  $\mu\text{L}$ ) no início da reação ( $t=0$ ) e em intervalos de 15 minutos para reações mais curtas e em intervalos de 1 hora para reações mais longas. Para a determinação da concentração de glicerol nas amostras, estas eram centrifugadas e o centrifugado coletado para adição dos reagentes necessários para o uso da técnica de espectroscopia UV-visível e de *Spot test*.

Figura 5 – Caixa MDF acondicionada na chapa de agitação (a); caixa aberta, ilustrando a posição do béquer de reação (b).



Fonte: Autor.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS CATALISADORES

Foram sintetizados dois catalisadores a base de óxido de titânio impregnados com óxido de cobre com diferentes teores nominais de Cu, 1,25% e 3,00% (m/m). Ambos foram caracterizados pelas técnicas de fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X (DRX) e fisissorção de nitrogênio (BET).

#### 5.1.1 Fluorescência de raios X

Para a análise da composição, concentração de dióxido de titânio e de cobre, dos catalisadores, foi utilizada a técnica de fluorescência de raios X. Observa-se na Tabela 2 que, o catalisador sintetizado com maior quantidade de cobre apresentou maior teor de óxido de cobre presente na amostra final como esperado. Foram identificados em pequenas quantidades  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nas amostras, por isso, há uma diferença entre a composição nominal e a obtida pela análise de FRX. Além disso, o menor teor real de cobre frente ao teor nominal, pode ser devido a perda de massa de cobre para a superfície do balão, uma vez que pode não ter sido toda a massa de cobre depositada na superfície do suporte durante a síntese do catalisador, pois os teores de cobre empregados são relativamente pequenos.

Tabela 2 – Porcentagem em massa dos óxidos presentes nos catalisadores.

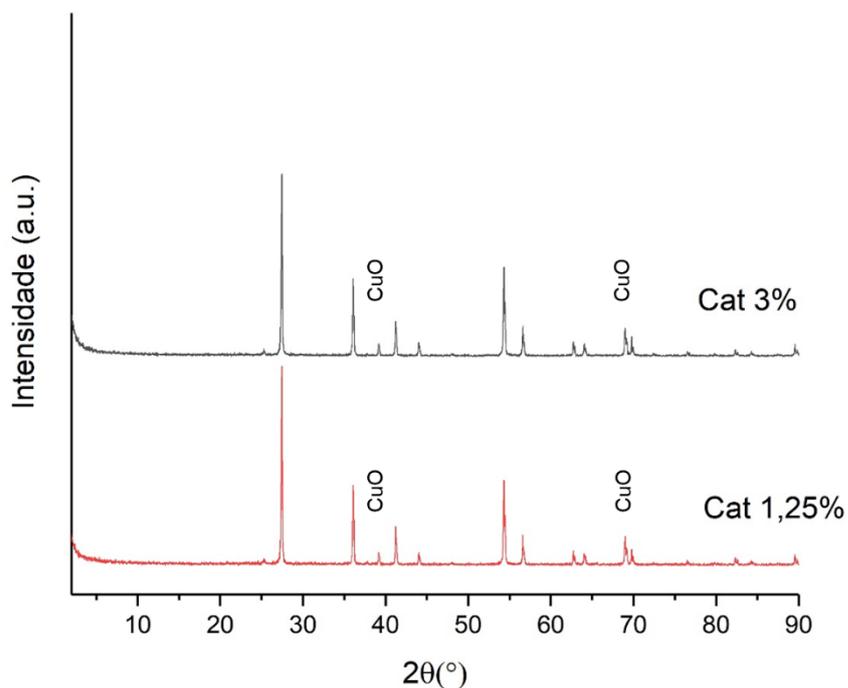
Amostra	Composição	Composição Nominal % (m/m)	Composição Medida % (m/m)
Cat 1,25	TiO <sub>2</sub>	96,75	91,00
	CuO	3,25	0,95
Cat 3,00	TiO <sub>2</sub>	90,25	90,00
	CuO	9,74	2,10

Fonte: Autor

#### 5.1.2 Difração de raios X

Para determinar as fases cristalinas presentes nos catalisadores, foram realizadas análises de difração de raios X. Os difratogramas dos catalisadores são mostrados nas Figura 6.

Figura 6 – Difratoogramas de raios X dos catalisadores.



Fonte: Autor.

Nos difratogramas de ambos catalisadores, não foi observada a fase anatase do  $\text{TiO}_2$ , isso devido a temperatura de calcinação que transformou completamente a fase anatase em rutilo, como esperado de acordo com a literatura<sup>28</sup>. Os picos de óxido de cobre foram identificados em  $36,0^\circ$  e  $69,08^\circ$ , não foram encontrados picos referentes ao  $\text{Cu}^0$ , pois a síntese e a calcinação foram realizadas sob atmosfera oxidante e não houve nenhuma etapa de redução que ocasionasse a formação de cobre metálico<sup>29</sup>. A composição dos ângulos de difração das amostras sintetizadas e dos ângulos referentes ao óxido de cobre reportadas na literatura estão dispostos na Tabela 3.

Tabela 3 – Picos característicos observados nos difratogramas para os catalisadores.

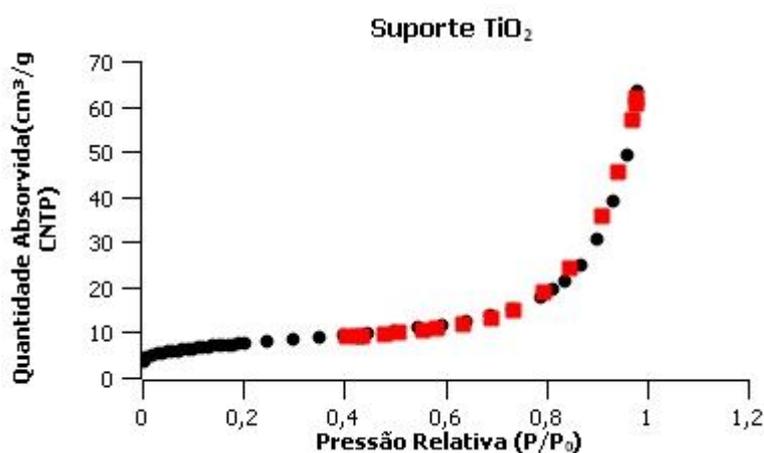
$2\theta$ (°) Experimental	$2\theta$ (°) Teórico	Plano Cristalino
27,18	27,40	(110) – Rutilo <sup>28</sup>
39,00	39,60	(-111) – CuO <sup>29</sup>
41,40	41,10	(111) - Rutilo <sup>28</sup>
54,60	54,34	(211) - Rutilo <sup>28</sup>
69,08	69,00	(202) – CuO <sup>29</sup>

Fonte: Autor.

### 5.1.3 Fisissorção de Nitrogênio

As propriedades texturais dos fotocatalisadores e do suporte, Figuras 7 a 9, foram investigados pela técnica de fisissorção de nitrogênio aplicando os modelos de BET para a medida da área específica, tamanho de poros e o modelo BJH para a distribuição de tamanho de poros.

Figura 7 – Isotherma de adsorção (círculos pretos) e de dessorção (quadrados vermelhos) de nitrogênio do suporte TiO<sub>2</sub>.

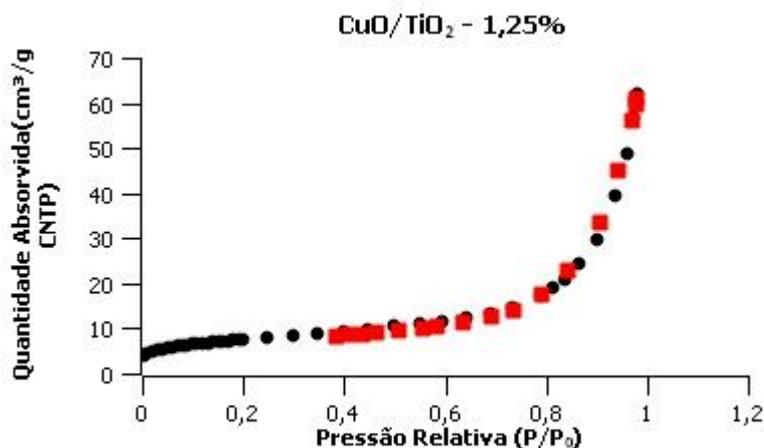


Fonte: Autor.

As isotermas e as histereses podem ser caracterizadas de acordo com a IUPAC. A isoterma do suporte TiO<sub>2</sub> pode ser classificada como uma isoterma do tipo II, de acordo com a Figura 7, que são isotermas características de adsorção em multicamadas que podem ocorrer em materiais macroporosos, sólidos não porosos ou em materiais com mesoporos que só pode ocorrer a altas pressões de saturação. A histerese está diretamente relacionada a geometria dos poros, neste caso

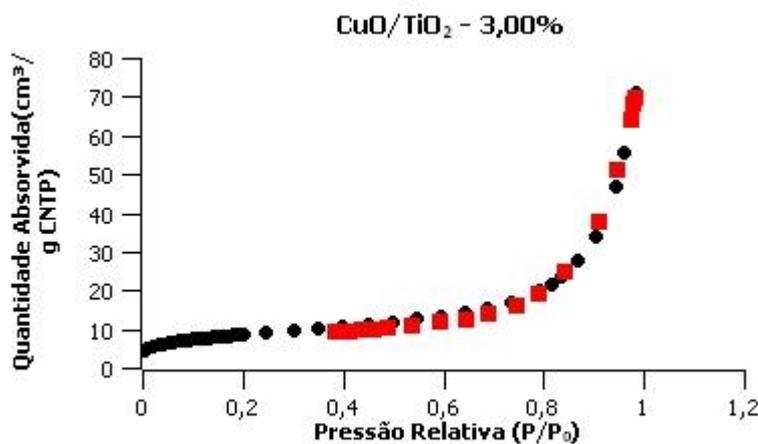
observamos histereses do tipo H4, caracterizada por dois segmentos quase que paralelos, esse tipo está associado ao formato de poros estreitos em fenda<sup>30</sup>.

Figura 8- Isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio do catalisador 1,25% CuO/TiO<sub>2</sub>



Fonte: Autor.

Figura 9 - Isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio do catalisador 3,00% CuO/TiO<sub>2</sub>

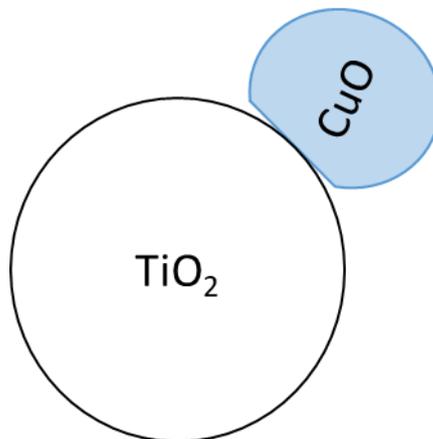


Fonte: Autor

O mesmo comportamento do suporte é observado nas Figuras 8 e 9 para os catalisadores sintetizados, não houve mudança significativa na isoterma ou na histerese dos catalisadores com cobre entretanto, na Tabela 4 observamos que o aumento da quantidade óxido de cobre, resulta em uma alteração do diâmetro dos poros, ocasionada possivelmente devido a oclusão de alguns poros após a

incorporação de cobre, ele não fica disperso em toda a superfície e sim somente em alguns pontos, formando pequenas partículas de óxido de cobre sobre o óxido de titânio, conforme Figura 10.

Figura 10 – Interação do óxido de cobre com o suporte TiO<sub>2</sub>.



Fonte: Adaptado HERMES, 2014.

Tabela 4 – Dados da área específica e estrutura dos poros do suporte e dos catalisadores.

Amostra	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Volume de poro (cm <sup>3</sup> /g)	Diâmetro de poro (Å)
TiO <sub>2</sub>	27	0.094	139
CuO/TiO <sub>2</sub> 1,25%	27	0.093	136
CuO/TiO <sub>2</sub> 3,00%	31	0.106	134

Fonte: Autor

## 5.2 METODOLOGIA ANALÍTICA

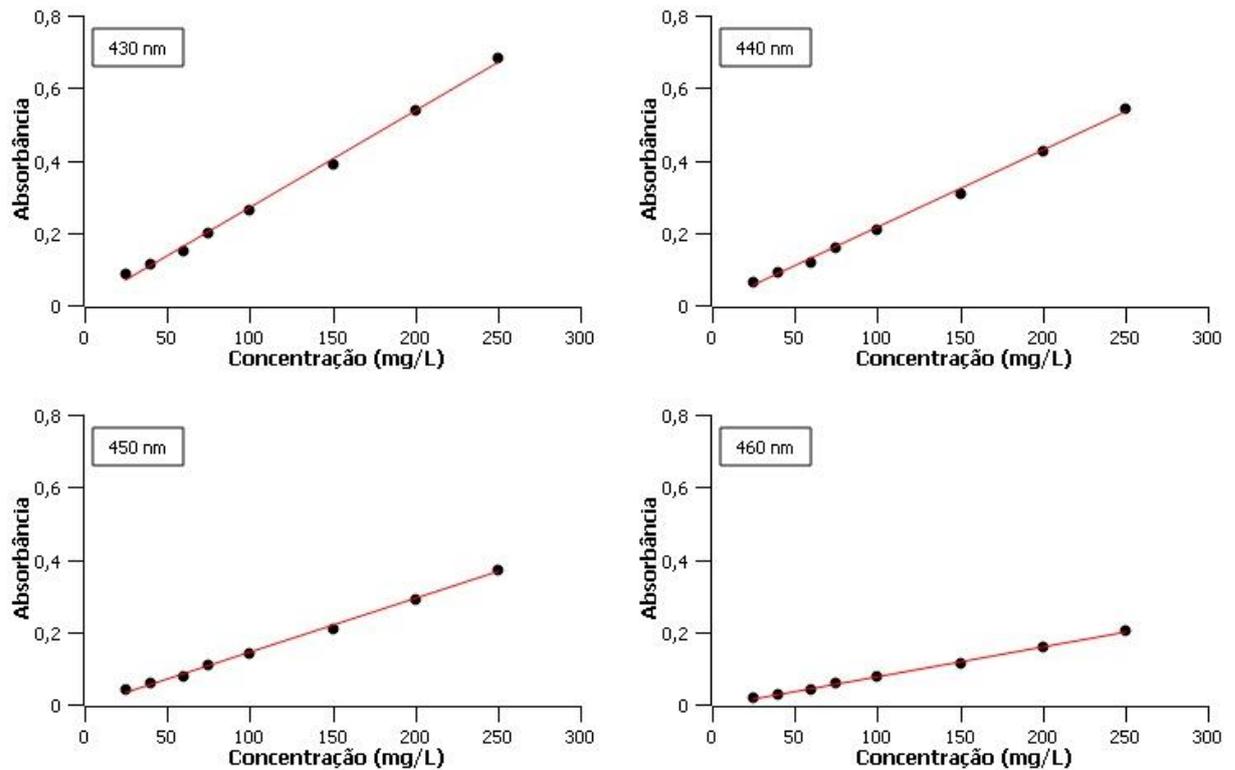
As curvas analíticas e as reações de fotodegradação foram analisadas utilizando a metodologia espectroscopia UV-visível e o aplicativo PhotoMetrix PRO®.

### 5.2.1 Curva de Calibração por absorção UV-Vis

Foram realizadas, em Equipamento Varian, 5 curvas de calibração do teor de glicerol em solução para diferentes comprimentos de onda (410, 430, 440, 450 e 460 nm), as quais estão dispostas nas Figuras 11 e 12. Para verificar a estabilidade das soluções, foi realizada a mesma leitura das amostras após 24 horas sob temperatura ambiente, para o comprimento de onda de 410 nm, Figura 12 (Apêndice A). Pode-se observar que houve uma diminuição do sinal analítico e perda da

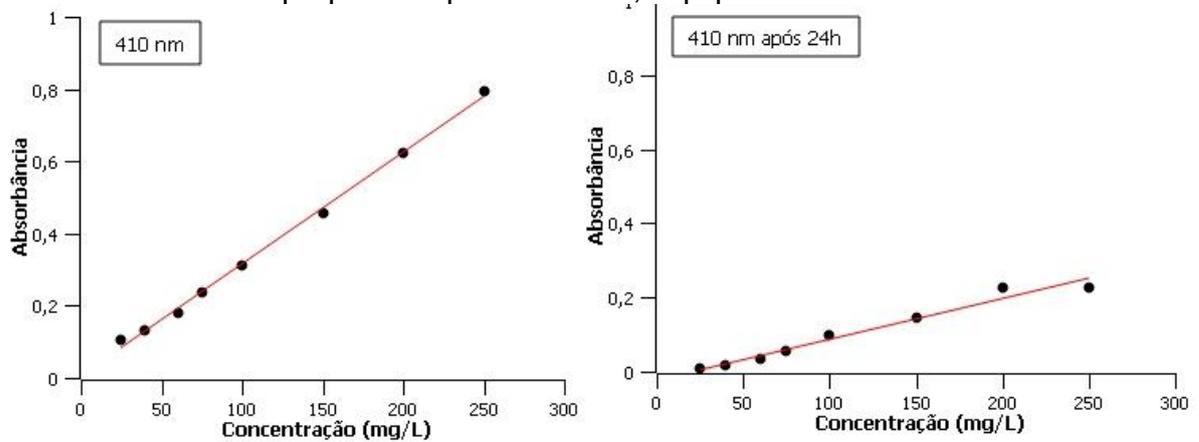
coloração das amostras após 24 horas. Dessa forma, para evitar um possível processo de degradação, as amostras foram preparadas exatamente antes da leitura.

Figura 11 – Curvas de calibração do glicerol em diferentes comprimentos de onda.



Fonte: Autor.

Figura 12 – Curvas de calibrações no comprimento de onda de 410 nm no momento do preparo e após 24 horas, Equipamento Varian.



Fonte: Autor.

A partir do ajuste de reta aos pontos das curvas de calibração em diferentes comprimentos de onda, Tabela 5, observou-se que a melhor resposta foi obtida no comprimento de onda de 410 nm, pois foi nesta condição que a curva de calibração apresentou o maior coeficiente angular. Deste modo, 410 nm foi o comprimento de onda que mostrou maior sensibilidade analítica à variação da concentração de glicerol. Este resultado está de acordo com a literatura, pois as análises são preferencialmente obtidas em 410 nm<sup>31</sup>.

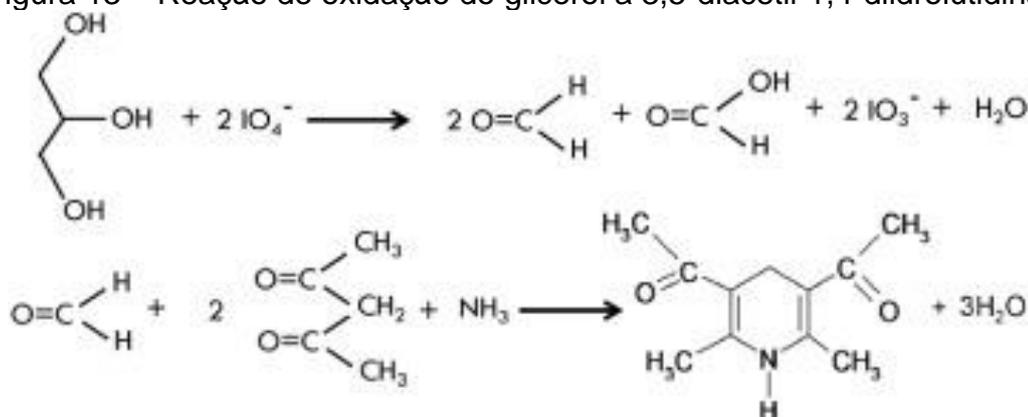
Tabela 5 – Coeficientes angulares e lineares das curvas de calibração em diferentes comprimentos de onda.

	410 nm	430 nm	440 nm	450 nm	460 nm
<b>Coeficiente Angular</b>	0,003093	0,002677	0,002139	0,001468	0,000824
<b>Coeficiente Linear</b>	0,006441	0,000807	-0,001116	-0,003249	-0,005456
<b>R<sup>2</sup></b>	0,9993	0,9992	0,9992	0,9992	0,9992

Fonte: Autor

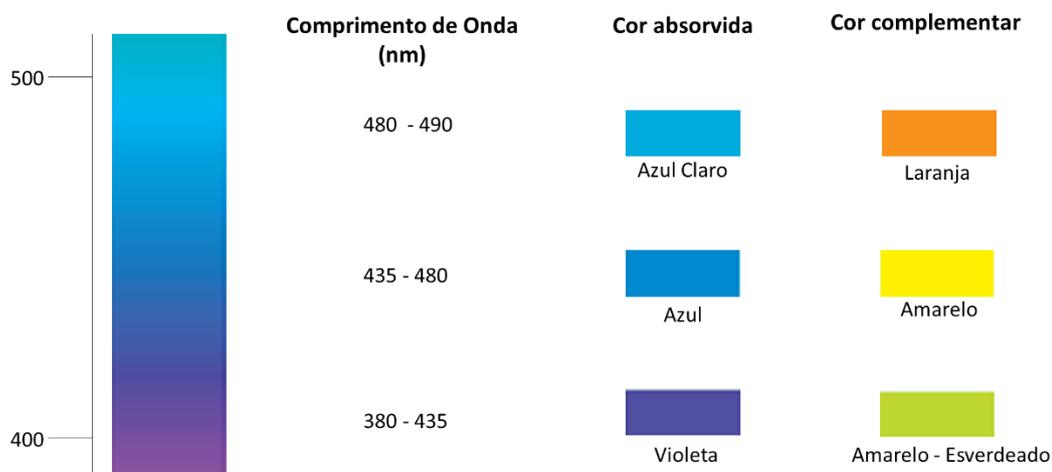
A reação de oxidação do glicerol, na presença de periodato, forma o formaldeído que ao reagir com a acetil acetona em meio amoniacal gera o produto 3,5-diacetil-1,4-diidrolutidina que possui coloração amarelo esverdeada, Figura 13. Quando um composto tem sua coloração amarela, a absorção se dá na sua cor complementar que é a violeta, responsável pelo intervalo de comprimento de onda de 400-430 nm, Figura 14.

Figura 13 – Reação de oxidação do glicerol a 3,5-diacetil-1,4-diidrolutidina.



Fonte: SOARES, 2020.

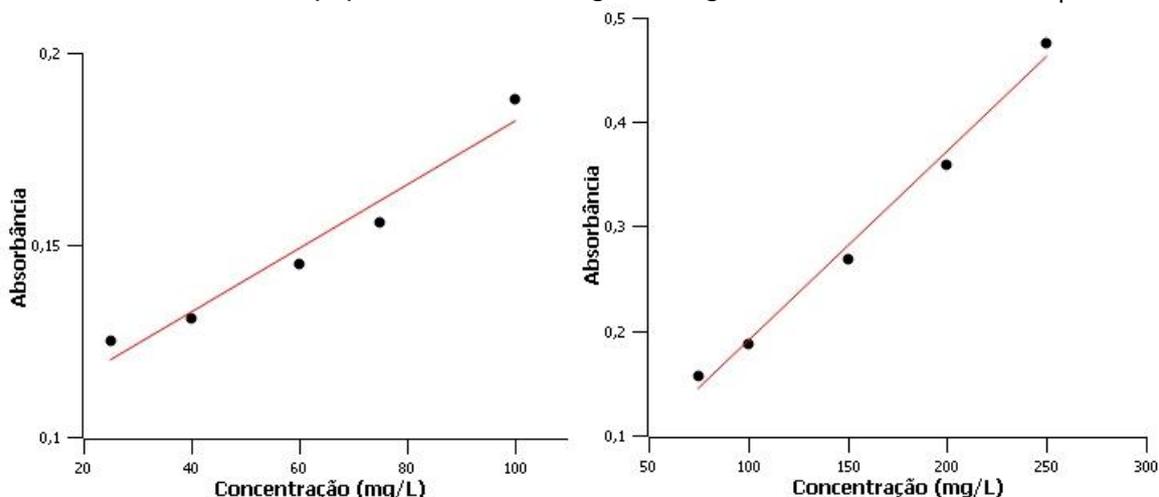
Figura 14 – Relação entre o comprimento de onda de absorção e a coloração de amostras.



Fonte: Autor. Adaptado OWEN, 2000.

Para a determinação de concentração de glicerol das reações de fotodegradação, foram realizadas duas novas curvas de calibração apenas no comprimento de onda de 410 nm conforme já estabelecido anteriormente. Neste equipamento (modelo WV-M5, BEL Engineering) foi necessário separar em duas faixas de concentrações de acordo com a Figura 15 e Tabela 6 (Apêndice A). Estas curvas de calibração foram obtidas com alíquotas de 100  $\mu$ L das amostras, cujos dados dos ajustes estão na Tabela 6.

Figura 15 – Curva de calibração do glicerol em diferentes faixas de concentração em  $\lambda = 410$  nm, Equipamento BEL Engineering, com amostras de 100  $\mu$ L.



Fonte: Autor.

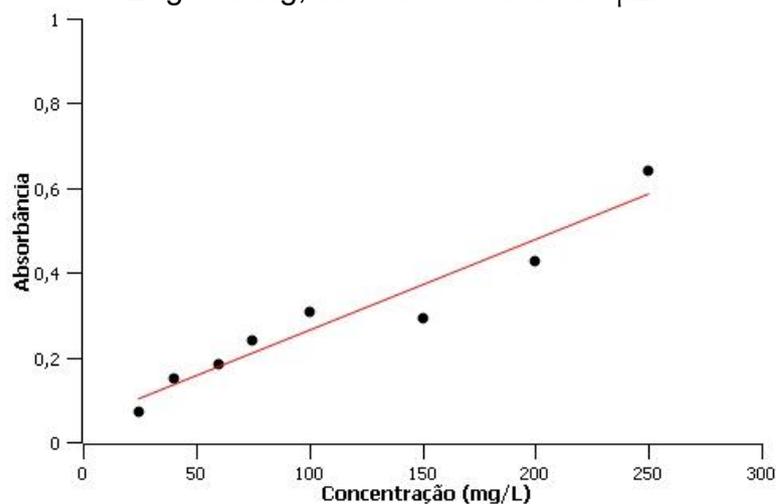
Tabela 6 – Coeficientes angulares e lineares das curvas de calibração a 410 nm no Equipamento BEL Engineering, com amostras de 100  $\mu\text{L}$ .

<b>Concentração</b>	<b>até 100 mg/L</b>	<b>de 75 a 200 mg/L</b>
<b>Coeficiente Angular</b>	0,000830	0,00181
<b>Coeficiente Linear</b>	0,09917	0,00877
<b>R<sup>2</sup></b>	0,957	0,991

Fonte: Autor

Como houve perdas durante o preparo das amostras para caracterização, devido a etapa de centrifugação, uma nova curva de calibração foi construída com um menor volume de amostra, 80  $\mu\text{L}$ , Figura 16 e Tabela 7(Apêndice A).

Figura 16 – Curva de calibração do glicerol em  $\lambda = 410 \text{ nm}$ , Equipamento BEL Engineering, com amostras de 80  $\mu\text{L}$ .



Fonte: Autor.

Tabela 7 – Coeficientes angulares e lineares das curvas de calibração a 410 nm no Equipamento BEL Engineering, com amostras de 80  $\mu\text{L}$ .

<b>Coeficiente Angular</b>	0,002701
<b>Coeficiente Linear</b>	0,0709
<b>R<sup>2</sup></b>	0,983

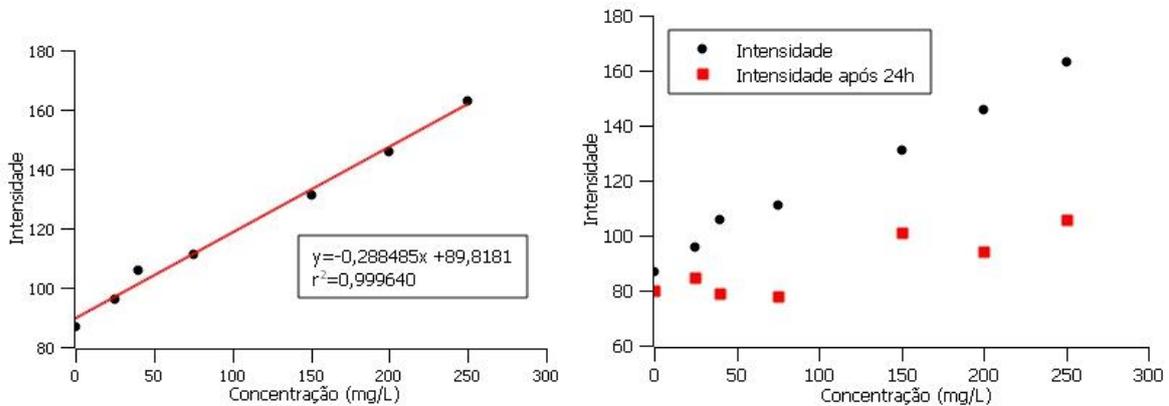
Fonte: Autor

## 5.2.2 Curva de Calibração com Imagens Digitais

As mesmas amostras analisadas no espectrofotômetro UV-Vis foram também fotografadas utilizando o aplicativo PhotoMetrix PRO®. O uso do aplicativo é de fácil manuseio, podemos realizar a curva de calibração de modo simples, pois ao adicionar as concentrações e fazer a captura das imagens o próprio aplicativo fornece a curva de calibração (Apêndice B)

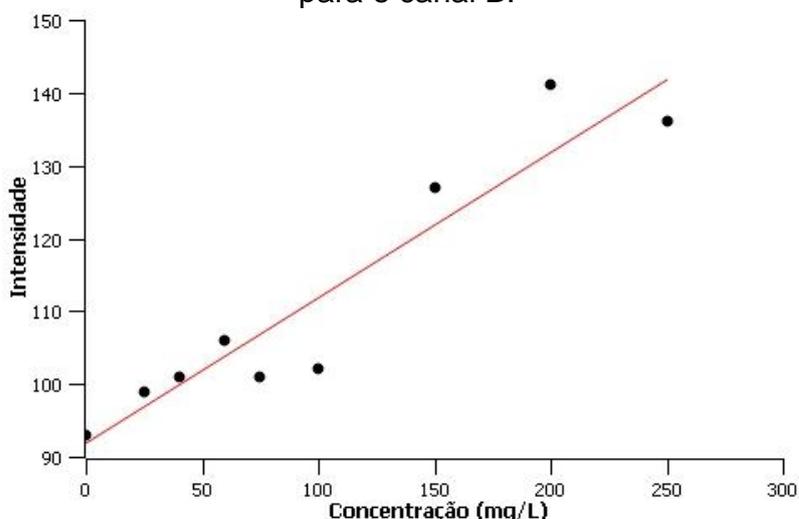
A cada captura registrada no aplicativo são informados os valores de intensidade dos canais R, G e B. Para cada ponto da curva de calibração foram realizadas cinco capturas nas quais foi possível determinar a média e o desvio padrão das medidas (Apêndice C). Através dos valores do canal B registrados, foi possível construir a curva de calibração da diferença entre a total reflexão (256) e a intensidade do canal B, conforme Figuras 17 e 18 e Tabela 8 (Apêndice D).

Figura 17 –Curva de calibração do glicerol obtida para a diferença da total reflexão e o sinal do canal B.



Fonte: Autor.

Figura 18 – a Curva de calibração do glicerol obtida em função da concentração para o canal B.



Fonte: Autor.

Tabela 8 – Coeficientes angulares e lineares das curvas de calibração da diferença entre a total reflexão e o sinal do canal B, com diferentes volumes de amostra.

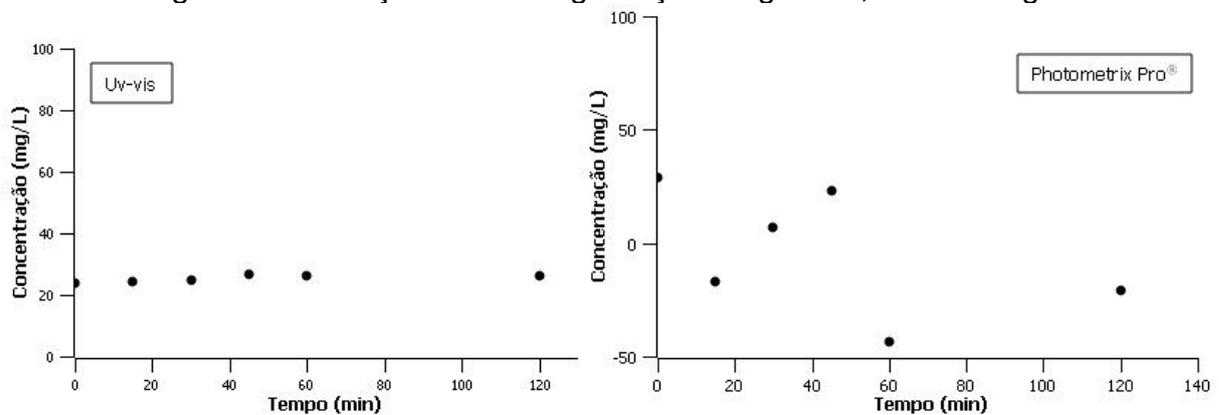
<b>Volume da Amostra</b>	<b>100 <math>\mu</math>L</b>	<b>80 <math>\mu</math>L</b>
<b>Coefficiente Angular</b>	0,2885	0,200
<b>Coefficiente Linear</b>	89,82	91,76
<b>R<sup>2</sup></b>	0,992	0,887

Fonte: Autor

### 5.2.3 Reações de degradação fotocatalítica do glicerol

As reações foram realizadas utilizando o catalisador 3,00% CuO/TiO<sub>2</sub>, com quantidade de catalisador na reação de 1 g/L, partindo de diferentes concentrações iniciais (C<sub>0</sub>) de glicerol. Em teste realizado com a concentração inicial de 100 mg/L e tempo de 2 horas, Figura 18, as medidas de Espectroscopia UV-vis (Apêndice E) e de sinal do canal B da imagem digital foram convertidas em concentração de glicerol na solução empregando as calibrações com 80  $\mu$ L de amostra, Tabelas 7 e 8, respectivamente.

Figura 19 – Reação de fotodegradação do glicerol,  $C_0=100$  mg/L.

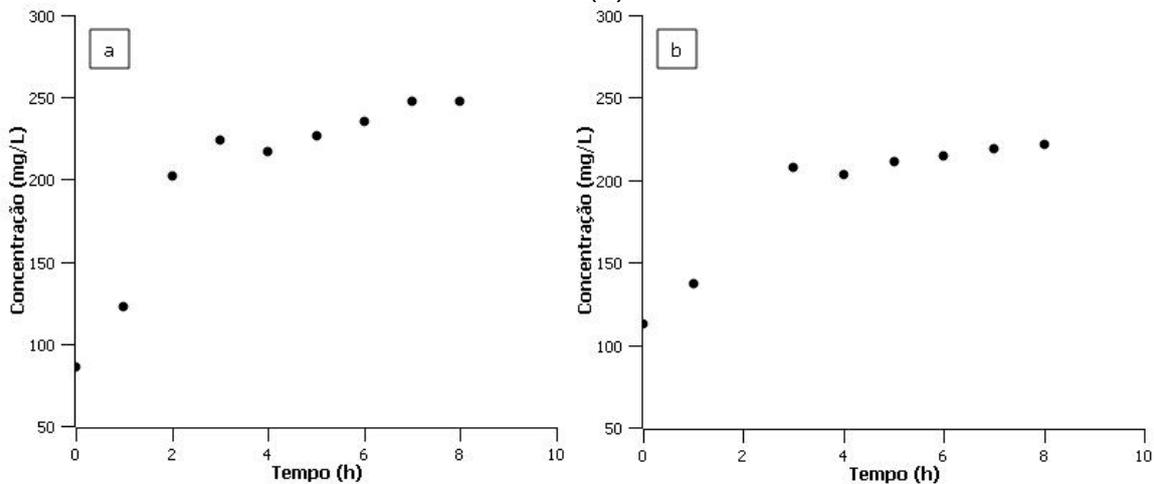


Fonte: Autor

Observa-se na Figura 19 que a concentração obtida pelos dados de Espectroscopia UV-vis flutua entre 23 e 26 mg/L mostrando que os valores não estão variando mesmo em tempos menores. Já para os valores de concentração obtidos a partir dos dados das intensidades na imagem digital do canal B, a flutuação se mantém em torno do valor de zero de concentração. Este comportamento pode ser atribuído ao fato de a concentração inicial ser baixa e o catalisador estar adsorvendo a maior parte do glicerol da solução.

Para avaliar o efeito da adsorção na reação, aumentou-se a concentração inicial para 200 mg/L, mantendo a quantidade catalisador em 1 g/L, foram realizadas duas reações simultâneas, com exposição à radiação UV e sem a exposição à radiação (escuro), acompanhadas por um tempo mais longo, 8 horas, Figura 20. Os valores de absorbância também foram convertidos em concentração pela calibração com amostras de 80  $\mu$ L, Tabela 7.

Figura 20 - Reação de fotodegradação do glicerol,  $C_0=200$  mg/L. (a) Na presença de luz UV e (b) Sem luz.



Fonte: Autor.

Observa-se que para tempos de reação superiores a 2 horas, a concentração de glicerol em solução se mantém flutuando em torno do valor inicial (200 mg/L) tanto para a reação na presença de radiação UV como para a reação realizada na ausência de radiação (escuro). Esta flutuação, para a reação realizada na presença de radiação UV, poderia ser atribuída à presença de compostos intermediários que estariam sendo formados, como por exemplo dihidroxiacetona e ácido hidroxipirúvico, Figura 2, e que reagiriam também com a acetilacetona formando compostos corados que afetariam a intensidade da coloração das amostras, e, portanto, do sinal analítico observado. Pois, a presença da luz ultravioleta favoreceria a reação e aumentaria a formação das espécies intermediárias para tempos de reação superiores a 2 horas. Entretanto, o mesmo comportamento foi observado para o sistema mantido na ausência de radiação, indicando que pode não ter ocorrido reação ou que os efeitos envolvidos podem estar atuando em ambos os casos, com e sem radiação.

Porém, ao analisar os valores de concentração obtidos a partir das intensidades do canal B das imagens digitais, para amostras com 80  $\mu$ L, Tabela 8, observa-se que os valores de intensidade do canal B se encontravam muito distantes da faixa medida durante a calibração (Apêndice E), apesar de a concentração inicial de glicerol, 200 mg/L, estar dentro da faixa utilizada para a calibração. Este resultado, para a reação realizada na presença de radiação UV, poderia também ser atribuído a compostos intermediários que também influenciariam na coloração das amostras, mas que não pode ocorrer na reação realizada sem radiação. Pode-se supor que a turbidez

das amostras, mesmo após a centrifugação, devido a presença de partículas muito finas de catalisador, estaria interferindo nas medidas colorimétricas, principalmente, nas medidas realizadas com imagens digitais, mas também nas análises realizadas com o Espectrofotômetro.

Para verificar se a reação estaria ocorrendo, foi realizado um teste com teor elevado de catalisador de 6 g/L, 300 mg em 50 mL de solução, mantendo-se a concentração inicial de 100 mg/L de glicerol. Após 4 horas de reação, foi recolhida amostra que foi filtrada e a concentração de glicerol, quantificada em Espectrofotômetro UV-vis, foi de 50,4 mg/L, indicando que a reação foi significativa para a degradação do glicerol.

## 6 CONCLUSÃO

No presente trabalho, foi realizada a síntese e a caracterização de dois catalisadores a base de óxido de titânio impregnados com diferentes teores de óxido de cobre. Estes catalisadores apresentaram teores de óxido de cobre inferiores aos teores nominais de síntese, devido a perdas durante o preparo por impregnação úmida. Confirmou-se a presença dos planos cristalinos de  $\text{TiO}_2$  da espécie rutilo e de óxido de cobre. As propriedades texturais dos catalisadores mantiveram-se praticamente as mesmas do suporte, havendo apenas uma leve redução no tamanho médio dos poros, que podem ser causados pela oclusão de alguns poros do suporte por partículas de  $\text{CuO}$ .

Foram construídas curvas de calibração da concentração de glicerol na faixa 25 até 250 mg/L, em espectrofotômetro UV-visível, para diferentes comprimentos de onda, e observou-se que o comprimento de onda com maior sensibilidade à variação da concentração de glicerol é o de 410 nm. Foi possível construir curvas de calibração em diferentes espectrofotômetros e com duas quantidades de amostras diferentes, 80 e 100  $\mu\text{L}$ , a partir de reações colorimétricas.

O emprego de imagens digitais como substituto de espectrofotômetro se mostrou adequado para a detecção do teor de glicerol em solução a partir de reações colorimétricas, como observado pela construção de curvas de calibração. Foram obtidas relações lineares entre o sinal do canal B, ou da diferença entre a total reflexão (256) e o sinal do canal B, com a concentração de glicerol nas amostras.

A partir dos valores de concentração ao longo da reação de fotodegradação com 1 g/L do catalisador 3,00%  $\text{CuO}/\text{TiO}_2$ , com concentração inicial de 100 mg/L de glicerol, observa-se uma flutuação nos valores de concentração de glicerol em torno de 25 mg/L, pelas análises de UV-vis, que poderia ser atribuído à adsorção pelo catalisador da maior parte do glicerol presente em solução devido à baixa concentração inicial. Entretanto, em teste realizado com maior concentração inicial de glicerol, 200 mg/L, e acompanhado na presença e na ausência de radiação UV, observou-se uma flutuação na concentração de glicerol em valores próximos ao da concentração inicial para tempos de reação superiores a 2 horas. Atribuir esta flutuação, para a reação realizada na presença de radiação UV, à formação de compostos intermediários, que reagiriam também com a acetilacetona formando compostos corados afetando a intensidade da coloração e o sinal analítico, não condiz

com o resultado da reação realizada na ausência de radiação. Este resultado pode indicar a ausência de reação. Entretanto, a quantificação da concentração do glicerol, para estas reações, com imagens digitais indica que pode estar ocorrendo interferência nas análises tanto de UV-vis quanto de imagens digitais devido à turbidez das amostras, que se mantém mesmo após a centrifugação, devido à presença de partículas muito finas de catalisador.

Entretanto, a reação realizada com teor elevado de catalisador, 6 g/L, e a concentração inicial de glicerol de 100 mg/L, confirmou que após 4 horas há a fotodegradação do glicerol, pois esta amostra foi filtrada antes da análise. Desta forma, pode-se dizer que foi possível degradar o glicerol através da reação de fotodegradação utilizando semicondutores de dióxido de titânio impregnados com cobre; porém deve-se estudar outras condições de reação, como tempo, concentração de glicerol e caracterizar os produtos intermediários formados, além de aprimorar os métodos de purificação das amostras antes da quantificação do teor glicerol tanto por espectrofotometria quanto por imagens digitais.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SCHNEIDER, Jaíne *et al.* **AVALIAÇÃO DA ELETROCOAGULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DE PROCESSO MICROBIOLÓGICO DE TRATAMENTO DE EFLUENTE DE UMA INDÚSTRIA DE COSMÉTICOS**. 2022. 73 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Biotecnologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2022.
2. NATURA. Relatório anual 2021 São Paulo, 210 p.
3. COCKS e VAN REDE Laboratory Handbook for Oil and Fat Analysts. Londres: Academic Press, 1996
4. LANGUER, Mariana P. *et al.* Photo-induced reforming of alcohols with improved hydrogen apparent quantum yield on TiO<sub>2</sub> nanotubes loaded with ultra-small Pt nanoparticles. **International Journal Of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 34, p. 14440-14450, nov. 2013. Elsevier BV.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.09.018>
5. DASKALAKI, Vasileia M. *et al.* Efficient production of hydrogen by photo-induced reforming of glycerol at ambient conditions. **Catalysis Today**, v. 144, n. 1-2, p. 75-80, jun. 2009. Elsevier BV.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2008.11.009>
6. SAAR, Jörg Henri. Microbiologia dos Lodos Ativados: Teoria e aplicações práticas para quem trabalha com processos de tratamento biológico de efluentes industriais e urbanos. Porto Alegre: Gênese, 2015, 196 p.
7. YU, Jiaguo; HAI, Yang; JARONIEC, Mietek. Photocatalytic hydrogen production over CuO-modified titania. **Journal Of Colloid And Interface Science**, v. 357, n. 1, p. 223-228, maio 2011. Elsevier BV.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2011.01.101>
8. WANG, Chao *et al.* Improved hydrogen production from glycerol photoreforming over sol-gel derived TiO<sub>2</sub> coupled with metal oxides. **Chemical Engineering Journal**, v. 317, p. 522-532, jun. 2017. Elsevier BV.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.02.033>.
9. Kondarides, D.I., Daskalaki, V.M., Patsoura, A. *et al.* Hydrogen Production by Photo-Induced Reforming of Biomass Components and Derivatives at Ambient Conditions. *Catal Lett* 122, 26–32 (2008). <https://doi.org/10.1007/s10562-007-9330-3>

10. CLARIZIA, Laura; SPASIANO, Danilo; SOMMA, Ilaria di; MAROTTA, Raffaele; ANDREOZZI, Roberto; DIONYSIOU, Dionysios D.. Copper modified-TiO<sub>2</sub> catalysts for hydrogen generation through photoreforming of organics. A short review. **International Journal Of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 30, p. 16812-16831, out. 2014. Elsevier BV.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.08.037>.
11. CHEN, Wan-Ting; JOVIC, Vedran; SUN-WATERHOUSE, Dongxiao; IDRIS, Hicham; WATERHOUSE, Geoffrey I.N. The role of CuO in promoting photocatalytic hydrogen production over TiO<sub>2</sub>. **International Journal Of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 35, p. 15036-15048, nov. 2013. Elsevier BV.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.09.101>.
12. HERMES, Natanael Augusto *et al.* **Oxidação fotocatalítica do glicerol sobre catalisadores de ZnO**. 2014. 170 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.
13. MARQUES, Fabielle; STUMBO, Alexandre Moura; CANELA, Maria Cristina. Estratégias e materiais utilizados em fotocatalise heterogênea para a geração de hidrogênio através da fotólise da água. **Química Nova**, Espírito Santo, v. 40, n. 39/9, p. 561-571, 10 fev. 2017. Sociedade Brasileira de Química (SBQ).  
<http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170015>. Disponível em:  
[https://quimicanova.sbq.org.br/detalhe\\_artigo.asp?id=6563](https://quimicanova.sbq.org.br/detalhe_artigo.asp?id=6563). Acesso em: 25 jan. 2023.
14. NI, Meng *et al.* A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO<sub>2</sub> for hydrogen production. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, v. 11, n. 3, p. 401-425, abr. 2007. Elsevier BV.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2005.01.009>
15. LINSEBIGLER, Amy L. *et al.* Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: principles, mechanisms, and selected results. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 3, p. 735-758, maio 1995. American Chemical Society (ACS).  
<http://dx.doi.org/10.1021/cr00035a013>.
16. PECORARO, Claudio M. *et al.* A facile way to synthesize noble metal free TiO<sub>2</sub> based catalysts for glycerol photoreforming. **Journal Of Industrial And Engineering Chemistry**, v. 118, p. 247-258, fev. 2023. Elsevier BV.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2022.11.010>.

17. YU, Jiaguo *et al.* Photocatalytic hydrogen production over CuO-modified titania. **Journal Of Colloid And Interface Science**, v. 357, n. 1, p. 223-228, maio 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2011.01.101>
18. SOARES, Samara *et al.* A spot test for iodine value determination in biodiesel based on digital images exploiting a smartphone. **Microchemical Journal**, v. 133, p. 195-199, jul. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2017.03.029>
19. GALO, André Luiz *et al.* Espectrofotometria de longo caminho óptico em espectrofotômetro de duplo-feixe convencional: uma alternativa simples para investigações de amostras com densidade óptica muito baixa. **Química Nova**, v. 32, n. 2, p. 488-492, 2009. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422009000200036>.
20. ZERAIK, Ana Eliza *et al.* Desenvolvimento de um spot test para o monitoramento da atividade da peroxidase em um procedimento de purificação. **Química Nova**, v. 31, n. 4, p. 731-734, 2008. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422008000400003>
21. HU, Shengjun; LUO, Xiaolan; WAN, Caixia; LI, Yebo. Characterization of Crude Glycerol from Biodiesel Plants. **Journal Of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, n. 23, p. 5915-5921, 5 jun. 2012. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jf3008629>.
22. PESSOA, Kenia Dias *et al.* A digital image method of spot tests for determination of copper in sugar cane spirits. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 185, p. 310-316, out. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2017.05.072>
23. LIMA, Manoel J.A. *et al.* Spot test for fast determination of hydrogen peroxide as a milk adulterant by smartphone-based digital image colorimetry. **Microchemical Journal**, v. 157, p. 105042, set. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2020.105042>.
24. HELFER, Gilson A. *et al.* PhotoMetrix: an application for univariate calibration and principal components analysis using colorimetry on mobile devices. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28, n. 2, p. 328-335, maio 2017. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.5935/0103-5053.20160182>.

25. A TAMARANI, et al. Preparation and characterization of XRD nano Cu-TiO<sub>2</sub> using sol-gel method. *Journal Of Physics: Conference Series*, v. 1185, p. 012020, abr. 2019. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/1185/1/012020>
26. HELFER, Gilson A. et al. PhotoMetrix: an application for univariate calibration and principal components analysis using colorimetry on mobile
27. O que são padrões de cores RGB e CMYK? Disponível em: <https://imprensa.ufc.br/pt/duvidas-frequentes/padrao-de-cor-rgb-e-cmyk/>. Acesso em: 23 mar. 2023
28. TASBIHI, Minoo *et al.* Photocatalytic reduction of carbon dioxide over Cu/TiO<sub>2</sub> photocatalysts. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 35, p. 34903-34911, 28 dez. 2017. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-017-0944-8>.
29. SOARES, Samara *et al.* Multi-energy calibration to circumvent matrix effects in the determination of biodiesel quality parameters by UV–Vis spectrophotometry. **Talanta**, v. 209, p. 120584, mar. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2019.12058>
30. OWEN, Tony et al. Fundamentals of modern UV-visible spectroscopy. Hewlett-Packard: Copyright Agilent Technologies, 2000.
31. FIGUEIREDO, José *et al.* **Catálise Heterogênea**. 2. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2007. 548 p.

## APÊNDICE A – CALIBRAÇÃO COM UV-VÍSEL

Tabela A1 – Absorbâncias das curvas de calibração obtidas no equipamento Varian, em função da concentração em diferentes comprimentos de onda.

Concentração (mg/L)	Absorbâncias (nm)					
	410	410*	430	440	450	460
<b>25</b>	0,1044	0,0073	0,0865	0,0655	0,0422	0,0192
<b>40</b>	0,1327	0,0179	0,1113	0,0883	0,0580	0,0292
<b>60</b>	0,1809	0,0347	0,1494	0,1181	0,0775	0,0398
<b>75</b>	0,2356	0,0542	0,1993	0,1586	0,1068	0,0569
<b>100</b>	0,3093	0,0985	0,2626	0,2087	0,1419	0,0767
<b>150</b>	0,4551	0,1470	0,3885	0,3078	0,2088	0,1135
<b>200</b>	0,6242	0,2248	0,5368	0,4252	0,2912	0,1582
<b>250</b>	0,7934	0,2252	0,6815	0,5443	0,3697	0,2046

Fonte: Autor.

Legenda: \* Absorbâncias após 24h.

Tabela A2 – Absorbâncias em  $\lambda = 410$  nm, em diferentes faixas de concentração utilizando o equipamento BEL Engineering, com amostras de 100  $\mu$ L.

Concentração (mg/L)	Absorbância 410 nm	
<b>25</b>	0,125	-
<b>40</b>	0,131	-
<b>60</b>	0,145	-
<b>75</b>	0,156	0,156
<b>100</b>	0,188	0,188
<b>150</b>	-	0,269
<b>200</b>	-	0,359
<b>250</b>	-	0,475

Fonte: Autor.

Tabela A3 – Absorbâncias em  $\lambda = 410$  nm, em diferentes faixas de concentração utilizando o equipamento BEL Engineering, com amostras de 80  $\mu$ L.

<b>Concentração (mg/L)</b>	<b>Absorbância 410 nm</b>
<b>0</b>	0,07
<b>25</b>	0,15
<b>40</b>	0,185
<b>60</b>	0,241
<b>75</b>	0,307
<b>100</b>	0,292
<b>150</b>	0,428
<b>200</b>	0,642
<b>250</b>	0,759

Fonte: Autor.

## APÊNDICE B - CALIBRAÇÃO COM PHOTOMETRIX

Figura B1 – Captura de tela do aplicativo PhotoMetrix PRO®, curva de calibração no comprimento de onda de 410 nm.

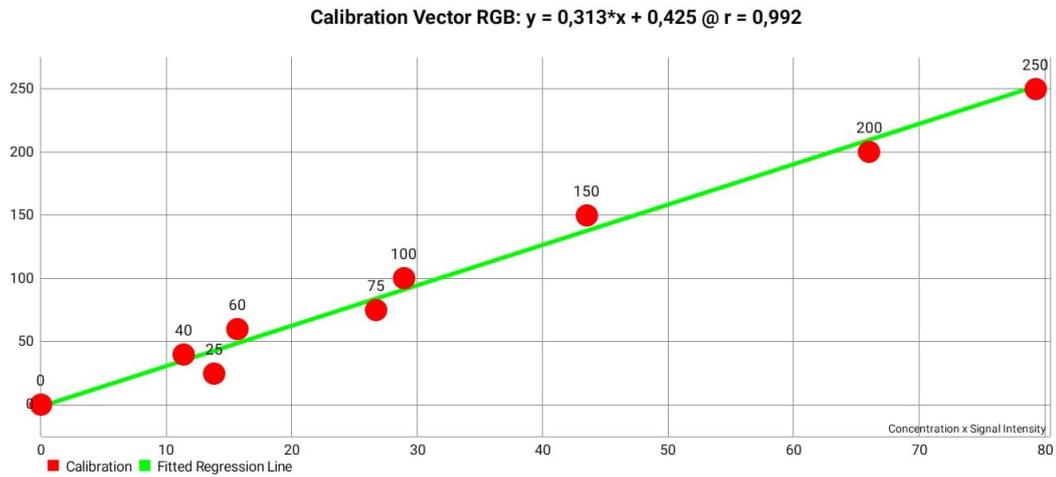
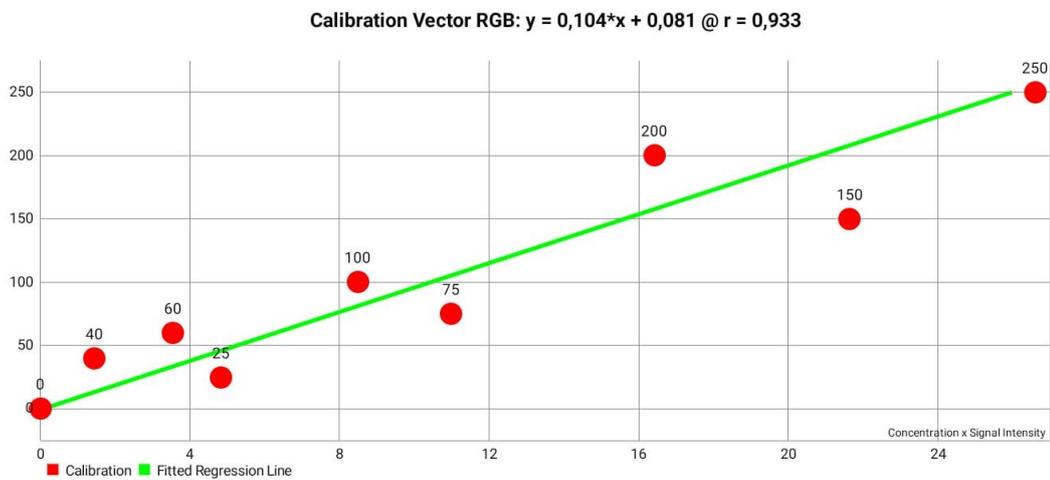


Figura B2 – Captura de tela do aplicativo PhotoMetrix PRO®, curva de calibração no comprimento de onda de 410 nm.



**APÊNDICE C - MÉDIAS E DESVIO PADRÃO DAS MEDIDAS DE REAÇÃO COM  
PHOTOMETRIX**

Tabela C4– Captura dos canais RGB da reação de fotodegradação com concentração inicial de glicerol de 100 mg/L e 1 g/L de catalisador por 2 horas.

	<b>Canais</b>	<b>Capt. 1</b>	<b>Capt.2</b>	<b>Capt. 3</b>	<b>Capt. 4</b>	<b>Capt. 5</b>	<b>Média</b>	<b>DP</b>
t=zero	<b>R</b>	171	171	169	170	171	170,4	0,89443
	<b>G</b>	175	175	173	173	174	174	1
	<b>B</b>	160	159	158	157	158	158,4	1,14018

	<b>Canais</b>	<b>Capt. 1</b>	<b>Capt.2</b>	<b>Capt. 3</b>	<b>Capt. 4</b>	<b>Capt. 5</b>	<b>Média</b>	<b>DP</b>
t=15	<b>R</b>	183	180	182	183	182	182	1,22474
	<b>G</b>	183	179	180	183	181	181,2	1,78885
	<b>B</b>	169	165	167	169	168	167,6	1,67332

	<b>Canais</b>	<b>Capt. 1</b>	<b>Capt.2</b>	<b>Capt. 3</b>	<b>Capt. 4</b>	<b>Capt. 5</b>	<b>Média</b>	<b>DP</b>
t=30	<b>R</b>	178	178	177	178	177	177,6	0,54772
	<b>G</b>	177	176	176	177	176	176,4	0,54772
	<b>B</b>	163	163	162	164	162	162,8	0,83666

	<b>Canais</b>	<b>Capt. 1</b>	<b>Capt.2</b>	<b>Capt. 3</b>	<b>Capt. 4</b>	<b>Capt. 5</b>	<b>Média</b>	<b>DP</b>
t=45	<b>R</b>	177	179	178	176	176	177,2	1,30384
	<b>G</b>	176	177	177	175	177	176,4	0,89443
	<b>B</b>	159	161	160	158	160	159,6	1,14018

	<b>Canais</b>	<b>Capt. 1</b>	<b>Capt.2</b>	<b>Capt. 3</b>	<b>Capt. 4</b>	<b>Capt. 5</b>	<b>Média</b>	<b>DP</b>
t=60	<b>R</b>	183	190	189	189	182	186,6	3,78153
	<b>G</b>	185	188	187	186	179	185	3,53553
	<b>B</b>	181	173	173	174	164	173	6,04152

	<b>Canais</b>	<b>Capt. 1</b>	<b>Capt.2</b>	<b>Capt. 3</b>	<b>Capt. 4</b>	<b>Capt. 5</b>	<b>Média</b>	<b>DP</b>
t=120	<b>R</b>	183	185	186	189	189	186,4	2,60768
	<b>G</b>	180	182	183	185	185	183	2,12132
	<b>B</b>	165	167	168	171	171	168,4	2,60768

## APÊNDICE D – CURVA DE CALIBRAÇÃO

Tabela D5– Intensidades das curvas de calibração obtidas no PhotoMetrix PRO®, em função da concentração.

<b>Concentração (mg/L)</b>	<b>Canal B</b>	<b>256-B</b>
0	163	93
25	157	99
40	155	101
60	150	106
75	155	101
100	154	102
150	129	127
200	115	141
250	120	136

Fonte: Autor.

## APÊNDICE E – REAÇÃO DE FOTODEGRADAÇÃO DO GLICEROL

Tabela E6– Concentração ao longo do tempo da reação de fotodegradação do glicerol nas condições de  $C_0=100$  mg/L, 50 mg de catalisador por 2h.

Tempo (min)	Absorbância	Concentração Canal B	Concentração 256- B
0	0,135	29,17	29,17
15	0,136	-16,79	-16,79
30	0,1375	7,19	7,19
45	0,1437	23,18	23,18
60	0,1419	-43,76	-43,76
120	0,1419	-20,78	-20,78

Fonte: Autor.

Tabela E7– Concentração ao longo do tempo da reação de fotodegradação do glicerol na presença e na ausência da luz ultravioleta. Condições de  $C_0=200$  mg/L, 50 mg de catalisador por 8h.

Tempo (h)	Absorbâncias 410 nm		Intensidades			
	Com UV	Sem UV	Com UV		Sem UV	
			B	256-B	B	256-B
0	0,304	0,377	124	132	100	156
1	0,402	0,443	117	139	101	155
2	0,617	0,363	97	159	109	147
3	0,677	0,633	85	171	69	187
4	0,658	0,62	107	149	72	184
5	0,685	0,643	82	174	98	158
6	0,707	0,652	86	170	83	173
7	0,742	0,663	76	180	96	160
8	0,742	0,671	80	176	81	175

Fonte: Autor