

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS - PEP

**EMPREGO DE ÓXIDOS DE ZINCO E TITÂNIO NA OXIDAÇÃO  
FOTOCATALÍTICA DO AZUL DE METILENO**

Autor: José Fernando Ávila Soares Sobrinho

Orientadores: Prof<sup>a</sup>. Silvia Maria da Silva Egues, D.Sc.

Prof<sup>o</sup>. Renan Tavares Figueiredo, D.Sc.

ARACAJU, SE - BRASIL

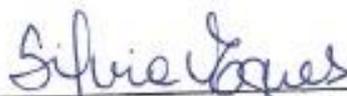
JUNHO DE 2013

EMPREGO DE ÓXIDOS DE ZINCO E TITÂNIO NA OXIDAÇÃO FOTOCATALÍTICA  
DO AZUL DE METILENO

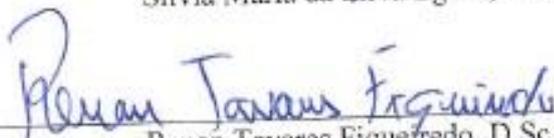
José Fernando Ávila Soares Sobrinho

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
ENGENHARIA DE PROCESSOS DA UNIVERSIDADE TIRADENTES COMO PARTE  
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM  
ENGENHARIA DE PROCESSOS.

Aprovada por:



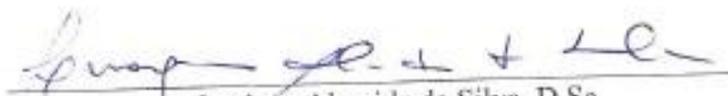
Sílvia Maria da Silva Egues, D.Sc.



Renan Tavares Figueiredo, D.Sc.



Katlin Ivon Barrios Eguiluz, D.Sc.



Luciana Almeida da Silva, D.Sc.

ARACAJU, SE - BRASIL

JUNHO DE 2013

---

S676e Soares Sobrinho, José Fernando Ávila  
Emprego de óxidos de zinco e titânio na oxidação  
fotocatalítica do azul de metileno. / José Fernando Ávila Soares  
Sobrinho; orientação [de] Silvia Maria da Silva Egues, Renan  
Tavares Figueiredo – Aracaju: UNIT, 2014.

61 il.: 29cm

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos)-Universidade Tiradentes,  
2014

Inclui bibliografia.

1.Fotocatálise. 2.Óxido de zinco. 3. YIO<sub>2</sub>. 4. Azul I. Egues,  
Silvia Maria da Silva (orient.) II. Figueredo, Renan Tavares  
(orient.) III. Universidade Tiradentes. IV.Título.

CDU: 547.1'147-11:547.31/.82

---

Ficha catalográfica: Marcos Orestes Sampaio CRB/5 1296

**Aos meus pais,  
José Hamilton Soares Ávila e Anália Macário dos Santos**

## *Agradecimentos*

Ao Divino Espírito Santo, por ter concedido sabedoria, paciência e iluminado toda minha caminhada, dando força nas horas mais difíceis, renovando a minha Fé para que pudesse conquistar essa Vitória.

A Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Silvia Egues, pelo apoio, carinho, paciência, atenção e principalmente pelos ensinamentos ao longo de todos esses anos de orientação, sou muito grato por tudo!

Ao Prof<sup>o</sup>. Dr. Renan Tavares, pela paciência, apoio, atenção, pelo exemplo de profissional e pelos momentos de descontração onde tocamos juntos, obrigado Professor!

Ao Prof<sup>o</sup> Dr. Álvaro Lima, pelo empenho na concessão da bolsa durante esse período, pela atenção e pelo trabalho desempenhado diante da coordenação do Programa de Engenharia de Processos, obrigado por tudo!

A UNIT e a FAPITEC pelo apoio financeiro.

Aos amigos e amigas do ITP e do NUESC, pelos bons momentos que passamos juntos, as dificuldades superadas e as conquistas obtidas por cada um. Em especial a Marluce, Ana Cláudia, Leandro, Tarciso, Anderson Alles, Pedro, Jamily, Ana Luiza e Disley. Obrigado a todos!

Aos meus tios e tias, em especial a tia Neuza, Duda, Rosa, Maria e tia Lú, pela presença, apoio, preocupação e carinho, amo vocês!

Aos meus primos e primas, em especial a Luciana, pela preocupação, atenção e carinho durante todo esse período. Obrigado Ci!

Aos meus amigos e amigas de Indiaroba, pelos bons momentos de descontração, de lazer e pela atenção de cada um.

A D. Nete, minhas cunhadas que sempre estiveram presentes, pelo carinho e atenção, vocês também fazem parte da minha vida!

A Jaci, pela paciência, carinho, atenção e principalmente por superar todas as dificuldades enfrentadas durante esse período, com certeza você foi fundamental para a conquista desse Mérito. Te amo muito!

Aos meus pais, que sempre estiveram presentes, que fizeram o possível para proporcionar a melhor educação, pela confiança depositada, pelo amor expressado constantemente, com certeza sou mais forte porque tenho vocês... Obrigado por tudo! Amo vocês!

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos.

## EMPREGO DE ÓXIDOS DE ZINCO E TITÂNIO NA OXIDAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO AZUL DE METILENO

José Fernando Ávila Soares Sobrinho

Dentre as tecnologias utilizadas para o tratamento de efluentes industriais, a Fotocatálise coloca-se como uma alternativa promissora, por apresentar vantagens na inativação do poluente pelo catalisador, o qual pode ser ou não ativo na presença de luz artificial. Neste contexto, o objetivo desse trabalho foi utilizar óxidos  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$  na descoloração do corante azul de metileno por fotocatalise utilizando uma fonte de irradiação UV. Para isto os materiais utilizados na reação de descoloração ( $\text{TiO}_2$  LCEM, 24%  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  e  $\text{ZnO}$ ) foram submetidos à caracterização físico-química por análise de espectrometria de absorção atômica, espectroscopia UV-visível, análise textural por adsorção de  $\text{N}_2$ , difração de raios X, análise térmica, área superficial e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). As reações fotocatalíticas em batelada foram realizadas num reator cilíndrico encamisado de vidro utilizando os fotocatalisadores em suspensão na solução e lâmpada UV 365 nm, O corante tinha uma concentração inicial 12 mg/L, e a temperatura foi mantida em 30 °C por banho termostático. A eficiência do processo de descoloração foi medida por espectrofotometria no UV/Vis. Os resultados alcançados mostraram uma degradação do corante de aproximadamente 58% para o catalisador  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ , 65% para o  $\text{TiO}_2$ -LCEM, 70% para o  $\text{ZnO}$  e 85% para o  $\text{TiO}_2$ -P25. Na reação sem catalisador, observou-se que apenas 30 % do azul de metileno foi degradado após decorrida a reação. Assim, pode-se concluir que o Azul de Metileno é facilmente degradado numa suspensão aquosa contendo  $\text{TiO}_2$  como fotocatalisador sob irradiação da luz UV, bem como que dos quatro materiais avaliados, o  $\text{TiO}_2$  (P25-Degussa) obteve maior fotoatividade.

Palavras-chave: Fotocatálise, óxido de zinco,  $\text{TiO}_2$ , Azul de Metileno.

## ABSTRACT

### USE OF ZINC OXIDE NA TITANIUM IN THE PHOTOCATALYTIC OXIDATION OF METHYLENE BLUE

José Fernando Ávila Soares Sobrinho

Several technologies are being used for the treatment of industrial effluents, and photocatalysis arises as a promising alternative for present advantages such as the inactivation of the pollutant by the catalyst, which can be active or not in the presence of artificial light. In this context, the aim of this study was to use oxides  $\text{TiO}_2$  and  $\text{ZnO}$  in the discoloration of methylene blue dye by photocatalysis using a UV irradiation. For the materials used in this reaction discoloration (LCEM  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  and  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  24%) underwent physical-chemical analysis by atomic absorption spectrometry, spectroscopy UV-visible, textural analysis by  $\text{N}_2$  adsorption, X ray diffraction, thermal analysis, surface area and infrared spectroscopy in Fourier transform (FTIR). The photocatalytic reactions were performed in a batch cylindrical jacketed glass reactor utilizing the photocatalysts in suspension in the solution and 365 nm UV light, the dye had an initial concentration 12 mg / L, and the temperature was maintained at 30 ° C by a thermostatic bath. The efficiency of the bleaching process was measured by spectrophotometry UV / Vis. The results obtained showed a degradation of the dye from about 58% to  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  the catalyst, 65% for  $\text{TiO}_2$ -LCEM, 70%  $\text{ZnO}$  and 85% for the  $\text{TiO}_2$  P25. In the photolysis reaction, it was observed that only 30% of the methylene blue was degraded elapsed after the reaction. Thus, it can be concluded that the Methylene Blue is easily degraded in an aqueous suspension containing  $\text{TiO}_2$  as a photocatalyst under irradiation of UV light, as well as that of the four materials evaluated, the  $\text{TiO}_2$  (P25, Degussa) had higher photoactivity.

Keywords: Photocatalysis, zinc oxide,  $\text{TiO}_2$ , Methylene Blue.

## SUMÁRIO

|   |    |
|---|----|
| 1. INTRODUÇÃO.....  | 1  |
| <b>1.1 Objetivos.....</b>   | 3  |
| 1.1.2 Objetivos Geral.....  | 3  |
| 1.1.3 Objetivos Específicos.....  | 3  |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....   | 4  |
| <b>2.1 Tecnologias convencionais para tratamento de água e efluentes Industriais.....</b> | 5  |
| 2.1.1 Métodos envolvendo transferência de fase.....                                       | 5  |
| 2.1.2 Métodos oxidativos convencionais.....   | 6  |
| <b>2.2 Processos Oxidativos Avançados (POA).....</b>                                      | 6  |
| <b>2.3 Fotocatálise Heterogênea.....</b>  | 7  |
| <b>2.4 Óxido de Zinco.....</b>  | 11 |
| <b>2.5 Aplicações da fotocatalise.....</b>  | 12 |
| 2.5.1 Oxidação de compostos orgânicos.....  | 12 |
| 2.5.2 Redução de compostos inorgânicos (NO, nitratos, nitritos e metais).....             | 12 |
| <b>2.6 Cinética de descoloração.....</b>  | 13 |
| <b>2.7 Fatores que influenciam o processo fotocatalítico.....</b>                         | 14 |
| 2.7.1 Efeito da quantidade do catalisador.....  | 15 |
| 2.7.2 Efeito da concentração do substrato.....  | 15 |
| 2.7.3 Efeito do pH da solução.....  | 16 |
| <b>2.8 Modo de utilização do catalisador no reator.....</b>                               | 16 |
| 3. MATERIAIS e MÉTODOS.....   | 18 |
| <b>3.1 Preparação dos catalisadores.....</b>  | 18 |
| 3.1.1 Preparação do Catalisador TiO <sub>2</sub> .....                                    | 19 |
| 3.1.2 Preparação do ZnO.....  | 19 |
| 3.1.3 Impregnação do ZnO com TiO <sub>2</sub> .....                                       | 19 |
| <b>3.2 Caracterização física e química dos catalisadores.....</b>                         | 20 |
| 3.2.1 Análise Espectrometria de Absorção Atômica – AAS.....                               | 20 |
| 3.2.2 Análise textural por adsorção de N <sub>2</sub> .....                               | 21 |
| 3.2.3 Difração de raios X.....  | 21 |
| 3.2.4 Análise térmica (TG/DTA).....   | 22 |

|  |    |
|--|----|
| 3.2.5 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....    | 22 |
| <b>3.3 Reações fotocatalíticas</b> .....   | 23 |
| 3.3.1 Reator Fotocatalítico.....   | 23 |
| 3.3.2 Metodologia utilizada nos testes fotocatalíticos com luz ultravioleta..... | 23 |
| 3.3.3 Preparação da solução de corante azul de metileno.....                     | 24 |
| <b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....   | 26 |
| <b>4.1 Caracterizações</b> .....   | 26 |
| 4.1.1 Espectrometria de Absorção Atômica.....                                    | 26 |
| 4.1.2 Análise Textural por Adsorção de N <sub>2</sub> .....                      | 26 |
| 4.1.3 Difração de raios X.....   | 28 |
| 4.1.4 Análise Térmica.....   | 31 |
| 4.1.5 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier – FTIR.....    | 33 |
| 4.1.6 Reação de degradação fotocatalítica do Azul de Metileno.....               | 36 |
| <b>5. CONCLUSÃO</b> .....  | 41 |
| <b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....                                       | 43 |

## LISTA DE FIGURAS

|                   |  |    |
|-------------------|--|----|
| <b>Figura 1.</b>  | Mecanismo da fotocatalise.....   | 11 |
| <b>Figura 2.</b>  | Espectrômetro de absorção atômica – CEPED.....   | 21 |
| <b>Figura 3.</b>  | Difratômetro Shimadzu modelo XRD-6000.....   | 22 |
| <b>Figura 4.</b>  | Aparato para reações fotocatalíticas.....  | 23 |
| <b>Figura 5.</b>  | Curva de Calibração do Azul de Metileno.....   | 25 |
| <b>Figura 6.</b>  | Isotermas de adsorção e dessorção para amostras de TiO <sub>2</sub> , ZnO e TiO <sub>2</sub> /ZnO.....   | 27 |
| <b>Figura 7.</b>  | Difratograma do dióxido de titânio em forma de pó preparado em laboratório calcinado a 500°C.....  | 29 |
| <b>Figura 8.</b>  | Difratograma do óxido de zinco em forma de pó preparado em laboratório calcinado a 360 °C.....   | 30 |
| <b>Figura 9.</b>  | Difratograma do óxido de titânio suportado em óxido de zinco em forma de pó preparado em laboratório calcinado a 500 °C.....   | 31 |
| <b>Figura 10.</b> | Curva de TG e DTA dos precursores de ZnO preparado em laboratório.....   | 32 |
| <b>Figura 11.</b> | Curva de TG e DTA dos precursores de TiO <sub>2</sub> /ZnO preparado em Laboratório.....   | 33 |
| <b>Figura 12.</b> | Espectro de FTIR – piridina adsorvida sobre o catalisador TiO <sub>2</sub> .....   | 34 |
| <b>Figura 13.</b> | Espectro de FTIR – piridina adsorvida sobre o catalisador TiO <sub>2</sub> /ZnO.....   | 34 |
| <b>Figura 14.</b> | Sítios ácidos de Lewis em função da temperatura do processo.....   | 35 |
| <b>Figura 15.</b> | Efeito da concentração inicial do corante sobre a cinética de degradação fotocatalítica do azul de metileno sobre fotocatalisadores (a) TiO <sub>2</sub> P-25, (b) TiO <sub>2</sub> LCEM, (c) 24% TiO <sub>2</sub> /ZnO e (d) ZnO. Condições: C <sub>cat</sub> = 0,50 g/L, C <sub>corante</sub> = 1-12 mg/L, T = 30 °C e V = 10..... | 37 |
| <b>Figura 16.</b> | Dados cinéticos da degradação fotocatalítica do corante azul de metileno segundo o modelo de Langmuir-Hinshelwood. Condições: C <sub>cat</sub> = 0,50 g/L, C <sub>corante</sub> = 1-12 mg/L, T = 30 °C e V = 100 mL.....   | 39 |
| <b>Figura 17.</b> | Varição da degradação fotocatalítica do Azul de Metileno com o tempo de irradiação sem (fotólise) e com a presença de catalisadores ZnO, 5% TiO <sub>2</sub> ZnO, TiO <sub>2</sub> -LCEM, TiO <sub>2</sub> P-25/UV (CCatalisador = 0,5g/L e Ccorante=12 mg/L).....   | 40 |

## ***LISTA DE TABELAS***

|  |    |
|--|----|
| <b>Tabela 1.</b> Material utilizado na síntese dos fotocatalisadores.....                  | 18 |
| <b>Tabela 2.</b> Características do corante azul de metileno.....                          | 25 |
| <b>Tabela 3.</b> Determinação de titânio por espectrometria de absorção atômica/chama..... | 26 |
| <b>Tabela 4.</b> Valores de Área superficial dos catalisadores calcinados preparados.....  | 27 |
| <b>Tabela 5.</b> Constantes da equação de Langmuir–Hinshelwood.....                        | 38 |

# 1. INTRODUÇÃO

---

A água é um dos componentes físicos essenciais para a sobrevivência humana e para as diferentes formas de vida existentes no planeta Terra. Nos últimos anos, a disponibilidade de água para consumo se tornou um motivo de bastante preocupação devido ao crescimento populacional desordenado, à rápida industrialização, além da urbanização e do desenvolvimento das técnicas agrícolas. Sabe-se ainda que, o ser humano utiliza cerca de 54% da água doce acessível dos rios, lagos e aquíferos e se continuar aumentando a sua utilização no ritmo atual, dentro de 25 anos, a humanidade absorverá 90% da água doce disponível no planeta, deixando apenas 10% para as outras espécies (SANTOS, 2007).

Muitos segmentos da sociedade estão preocupados com as questões ambientais e vêm, cada vez mais frequentemente, divulgando suas insatisfações com os acidentes ambientais, como os descartes tóxicos, lençóis freáticos contaminados, poluição do ar, disposição de contaminantes no solo, descartes de efluentes em rios e mares, entre outros. Assim, as leis ambientais em todo o mundo vêm se tornando cada vez mais exigentes, principalmente devido ao aumento da conscientização em relação à saúde pública e aos riscos ecológicos associados à poluição ambiental (CORDEIRO *et al.*, 2004)

Felizmente, nos últimos anos tem sido observada uma tendência de mudança. Uma série de estudos científicos e o próprio histórico de passivos existentes são utilizados como uma importante ferramenta no desenvolvimento de novas tecnologias de tratamento e mesmo na implantação de processos e ações ambientalmente corretas. Além disso, conceitos baseados no desenvolvimento sustentável, mudanças na legislação, com medidas restritivas e início da

própria conscientização ambiental, com programas educativos, tem melhorado o cenário como um todo.

Diversos setores da atividade industrial ou agrícola geram grandes quantidades de resíduos tóxicos ou riscos em atividade microbiana. Por exemplo, cerca de 30% dos corantes sintéticos (azocorantes) utilizados industrialmente são transformados em resíduos, uma vez que apresentam baixa fixação em fibras celulósicas. Outro exemplo de grande interesse encontra-se na contaminação de águas de irrigação agrícola por pesticidas e fertilizantes químicos (agroquímicos). Atualmente estas classes de compostos químicos são consideradas a segunda maior fonte de contaminação da água potável nos países em desenvolvimento. Por fim, efluentes com atividade microbiana também são ainda um grande problema quando se trata de saúde pública (MOURÃO *et al.*, 2009).

Nos últimos anos, entretanto, tem sido muito investigados os Processos Oxidativos Avançados, onde há mineralização da grande maioria dos contaminantes orgânicos, isto é, o composto não é apenas transferido de fase, mas destruído e transformado em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos (não tóxicos, ou de menor potencial tóxico, visto que sabe-se como tratá-los).

Poluentes coloridos da indústria têxtil são uma importante fonte de contaminação ambiental. É estimado que de 1% a 15% dos corantes utilizados pelas indústrias têxteis são perdidos durante o processo de tingimento e liberados no efluente (GALINDO *et al.*, 2001). A liberação desses poluentes coloridos no ecossistema é uma fonte dramática de poluição visual e interferência na vida aquática (HERMANN *et al.*, 2001).

## 1.1 Objetivos

### 1.1.2 Objetivo geral

Utilizar os óxidos  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$  na descoloração do corante azul de metileno por fotocatalise com a utilização de uma fonte de irradiação UV em reator de bancada em batelada.

### 1.1.3 Objetivos Específicos

- Preparar fotocatalisadores óxidos  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  e compósito  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ ;
- Caracterizar os fotocatalisadores por diferentes técnicas de análise físico-química;
- Avaliar a atividade fotocatalítica dos materiais preparados na descoloração do corante azul de metileno comparando-os com o padrão  $\text{TiO}_2$  P25 da Degussa;
- Avaliar a cinética de descoloração do azul de metileno.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

Nas últimas décadas, os problemas ambientais vêm se tornando cada vez mais críticos e frequentes, principalmente, devido ao acelerado crescimento populacional e ao aumento da atividade industrial resultante do atual modelo econômico. A poluição tem sido amplamente discutida em todas as partes do mundo tanto em países desenvolvidos quanto naqueles em desenvolvimento. A contaminação do meio ambiente tem sido apontada como um dos maiores problemas da sociedade moderna. Como resultado de uma crescente conscientização deste problema, órgãos regulamentadores e as legislações estão cada vez mais restritivas, e medidas têm sido adotadas a fim de minimizar o impacto ambiental (BRITO e SILVA, 2012).

A maioria dos poluentes orgânicos são originados no refino de petróleo, na manufatura de produtos químicos, em indústrias carboníferas, de processamento têxtil e papelarias, na utilização de óleos para transporte e aquecimento, pesticidas, inseticidas, herbicidas, fertilizantes e detergentes, além dos efluentes de plantas de tratamento de águas residuárias, lançamento incontrolado de rejeitos perigosos e derramamentos acidentais (OLLIS *et al.*, 1989).

A poluição causada pelo lançamento de resíduos no meio ambiente, de uma forma geral, causa preocupação. Entretanto, é dada maior atenção à poluição das águas pela sua importância, pois cobrem aproximadamente 70% da superfície terrestre e as propriedades deste líquido e seus vapores controlam as condições climáticas que tornam possível a vida na Terra (O'NEILL, 1985). Além disso, embora o volume de água presente na Terra seja grande

(1,41 bilhões de km<sup>3</sup>), 98% da mesma encontra-se como água salgada, nos oceanos e mares, e 2% como água doce. Destes 2%, 87% se encontram na forma de geleiras e o restante divide-se em águas subterrâneas, de superfície, no solo, na atmosfera e nos seres vivos. Como o processo de dessalinização é custoso, o homem dispõe somente de 2.000 Km<sup>3</sup> de água doce (na forma de rios) para satisfazer suas necessidades (CHAPMAN, 1990).

A contaminação do ambiente natural pelas indústrias teve início no século XVIII, com a Revolução Industrial, e desde então o problema teve um crescimento exponencial, provocando inúmeras catástrofes ambientais que tiveram repercussão local, regional e global (DIAS, 2007). Tais catástrofes serviram como alerta do grave perigo que a degradação ambiental representa para a saúde humana. Dessa forma, tem crescido a busca por novas tecnologias aplicáveis ao tratamento de efluentes domésticos e industriais, que sejam mais inovativas, menos onerosas e que priorizem a componente ambiental. Entretanto, não basta desenvolver tecnologias para qualificar, quantificar, controlar e tratar os efluentes. Uma questão tão importante quanto tratar o que já está poluído, é desenvolver processos limpos, com a mínima geração de resíduo, evitando assim a produção de mais efluente a ser tratado. Neste sentido são necessárias mudanças de tecnologia, de qualidade da matéria prima e até mesmo comportamentais.

## **2.1 Tecnologias convencionais para tratamento de água e efluentes industriais**

Os métodos de tratamento de efluentes industriais convencionais podem ser divididos, basicamente, em dois grupos: métodos baseados na transferência de fase, e os chamados processos oxidativos, baseados na destruição dos poluentes.

### ***2.1.1 Métodos envolvendo transferência de fase***

Estes métodos têm o seu mérito, pois reduzem significativamente o volume do meio contaminado, entretanto, baseiam-se somente na transferência de fase do contaminante, sem que ele seja de fato destruído. Nesses casos são obtidas duas fases: uma composta pela água limpa e outra pelo resíduo contaminante concentrado. Entre esses processos pode-se citar: precipitação, coagulação, floculação, sedimentação, flotação, filtração, ultrafiltração, uso de membranas, adsorção de orgânicos e inorgânicos, “air-stripping”, centrifugação, osmose reversa, extração, destilação, evaporação (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

### 2.1.2 Métodos oxidativos convencionais

A destruição de poluentes orgânicos por processos oxidativos tem como vantagem o fato de destruí-los e não somente transferi-los de fase. A mineralização do poluente pode ocorrer por métodos físicos, biológicos ou químicos. Entre os mais utilizados, pode-se citar a incineração e o tratamento biológico.

A incineração baseia-se na mineralização dos compostos orgânicos, submetendo-os à altas temperaturas e tem como vantagem o fato de ser o método oxidativo mais antigo e conhecido e, por isso, é utilizado no tratamento de resíduos em geral. A incineração, entretanto, apresenta como desvantagens o custo e a dificuldade de operação, pois estão envolvidas temperaturas geralmente maiores que 850°C (HUANG *et al.*, 1993).

O tratamento biológico, por sua vez, é a técnica mais utilizada devido ao seu baixo custo e à sua versatilidade na oxidação de um grande número de poluentes orgânicos. Neste tipo de tratamento, microorganismos, principalmente bactérias, promovem a conversão da matéria orgânica presente em constituintes inorgânicos inócuos. Eles podem ser divididos em aeróbios, que utilizam bactérias e fungos que requerem oxigênio molecular, formando CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O ou anaeróbios, que utilizam bactérias, as quais levam à formação de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> e cujo receptor de elétrons pode ser uma das espécies NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ou SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; neste caso o oxigênio molecular está ausente (OLIVEIRA, 2011).

## 2.2 Processos Oxidativos Avançados (POA)

A utilização de oxidantes fortes para o tratamento e desinfecção de água é antiga. O primeiro trabalho utilizando ozônio como desinfectante foi feito por De Meritens em 1886. Entretanto, somente em 1973, durante o primeiro Simpósio Internacional em Ozônio para tratamento de águas e efluentes, foi usada a terminologia “Tecnologias de Oxidação Avançada”. Neste trabalho era utilizada a combinação entre ozônio e radiação ultravioleta para oxidar complexos de cianeto. Além disso, em 1972, Fujishima e Honda descreveram a redução e oxidação da água em suspensão de TiO<sub>2</sub> gerando hidrogênio e oxigênio e em 1976 foi publicado o primeiro trabalho utilizando fotocatalise heterogênea na degradação de contaminantes, tanto em fase aquosa quanto gasosa (GÁLVEZ *et al.*, 2001).

Os Processos Oxidativos Avançados POA's, são caracterizados pela geração de espécies altamente oxidantes, principalmente radicais hidroxilas (OH·), capazes de promover

de forma rápida a degradação de vários compostos poluentes. Geralmente nesses processos a matéria orgânica dissolvida na água é oxidada por uma sequência de reações em cadeia (muitas das quais envolvem radicais livres) iniciadas (STULP *et al.*, 2009).

As reações químicas foto-ativadas são caracterizadas pela formação de radicais devido à interação de fótons, com uma energia adequada, e espécies químicas presentes em solução e na presença ou não de catalisador (CHONG *et al.*, 2010). A elevada reatividade do radical hidroxila ( $E^\circ = 2,8 \text{ V}$ ) faz com que a sua produção seja necessária no próprio meio reacional, justificando o seu grande potencial para utilização em tratamentos biológicos de substâncias tóxicas e refratárias (ANDREOZZI *et al.*, 1999).

Os POA têm merecido destaque devido à sua alta eficiência na degradação de inúmeros compostos orgânicos, como os fenólicos clorados, podendo oxidá-los parcialmente ou convertê-los completamente em  $\text{CO}_2$ , água e minerais. De uma maneira geral, os POA apresentam uma seletividade muito baixa, degradando uma grande variedade de moléculas orgânicas distintas, sendo essa uma das principais vantagens de sua utilização no tratamento de efluentes. Outra grande vantagem destes processos é a alta eficiência de degradação das moléculas, que são destruídas e não apenas deslocadas para outra fase, devido ao elevado potencial oxidativo do radical hidroxila (ANDREOZZI *et al.*, 1999).

### 2.3 Fotocatálise Heterogênea

O princípio básico da fotocatálise está intimamente ligado às características do catalisador e à estrutura cristalina do mesmo. A sua nanoestrutura cristalina tem influência direta na eficiência do contato entre este e as moléculas a serem degradadas, tendo assim uma forte dependência do conhecimento da nanotecnologia (LACEY e SCHIRMER, 2008).

O termo fotocatálise foi inserido na literatura científica em 1930. Desde então, representa a divisão da química que estuda as reações catalíticas que acontecem sob o efeito da luz, ou seja, fenômeno que relaciona a fotoquímica e a catálise (SAUER, 2002). Não existe uma definição única do termo fotocatálise, também considerada como; foto-ativação de catalisadores, catálise das reações da fotoquímica, ativação fotoquímica de processos catalíticos. A IUPAC define fotocatálise como uma reação catalítica que envolve a absorção da luz por um catalisador ou um substrato. O catalisador é definido como uma substância que pode produzir as transformações químicas dos participantes da reação por absorção de um quantum de luz; estes entram em interações intermediárias e regeneram sua composição

química depois de cada ciclo de tais interações (PARMON, 1997).

O processo que sintetiza a catálise heterogênea inclui uma grande variedade de reações, oxidações totais ou parciais, transferência de hidrogênio, deposição de metais, desinfecção da água e remoção de poluentes gasosos, a mesma pode ocorrer em vários meios: fase gasosa, fase orgânica líquida pura ou soluções aquosas. O processo global pode ser decomposto em cinco passos independentes: Transferência dos reagentes na fase fluida para a superfície; adsorção de pelo menos um dos reagentes; reação na fase adsorvida; dessorção dos produtos e remoção dos produtos da região de interface.

Para que aconteça a fotocatalise é necessário a presença de um catalisador que tenha características de um fotocatalisador, ou seja, um semiconductor, para que ocorra uma rápida transferência de elétrons na superfície, ocasionando a reação de substâncias. Muitas variáveis podem afetar a fotoatividade do catalisador como, tamanho da partícula, área superficial, cristalinidade, habilidade de adsorção, intensidade da luz, concentração do catalisador e pH da solução (PASCOAL *et al.*, 2007).

Dessa forma, a escolha do catalisador ideal para uma determinada finalidade depende de fatores como: atividade; resistência ao envenenamento e estabilidade no uso prolongado para temperaturas elevadas; estabilidade mecânica, resistência ao atrito e estabilidade química e física em diversas condições.

Alguns compostos podem ser utilizados como catalisadores ZnO, WO<sub>3</sub>, CdS, ZnS, SiTiO<sub>3</sub> e FeO<sub>3</sub>. Os óxidos de zinco e de titânio são os fotocatalisadores mais atrativos porque são mais baratos, fáceis de serem recuperados e são menos nocivos ao ambiente. Os mesmos vem sendo usados com sucesso para eliminação de poluentes não-biodegradáveis em ambientes aquáticos (PASCOAL *et al.*, 2007). O ZnO é geralmente instável em soluções aquosas iluminadas, especialmente a baixos valores de pH. O WO<sub>3</sub>, apesar de ser adequado para iluminação solar, é geralmente menos ativo fotocataliticamente que o TiO<sub>2</sub> (MORAES, 2010).

O TiO<sub>2</sub> é frequentemente o catalisador mais usado, por ser muito eficiente na degradação de compostos orgânicos. O mesmo possui excelente propriedade ótica e eletrônica, estabilidade química, não-toxicidade e baixo custo (CORDEIRO *et al.*, 2004). Além disso, tem boas propriedades dielétricas, alta absorção ultravioleta e alta estabilidade que permite ser usado em aplicações especiais. Apresenta três espécies de estruturas cristalinas: anatásio, rutilo e “brookita”, sendo que apenas as estruturas anatásio e rutilo são produzidas comercialmente. Anatásio é a forma alotrópica mais ativa entre as disponíveis,

rutilo e brookita. Anatásio é termodinamicamente menos estável que a rutilo, mas esta formação é cineticamente favorecida para baixas temperaturas (<600°C). Esta temperatura baixa deve explicar maior área superficial e maior quantidade de sítios ativos para adsorção e para a catálise (MOURÃO *et al.*, 2009).

Como o dióxido de titânio é considerado um semicondutor cujo *band gap* é de 3,2 eV, então, ele possui capacidade de absorver luz UV abaixo de 380 nm. Desta forma, o semicondutor é capaz de promover as reações fotocatalíticas (SANCHEZ, 1999). O fotocatalisador mais estudado é o TiO<sub>2</sub> P-25 produzido pela Degussa, sua composição é de aproximadamente 75% anatásio e 25% rutilo com uma área superficial específica BET de cerca de 50 m<sup>2</sup>/g (MACEDO *et al.*, 2006).

O mecanismo da fotocatalise heterogênea como citado anteriormente é baseado na ativação de um semicondutor, geralmente o TiO<sub>2</sub> (anatásio), pela luz solar ou artificial (radiação UV) conforme as equações abaixo:



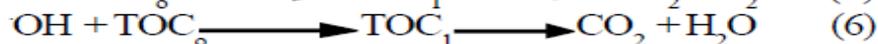
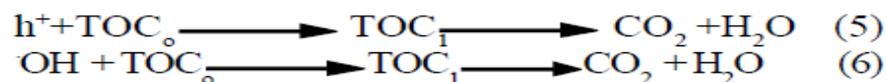
O par  $e_{\text{BC}}^- / h_{\text{BV}}^+$  recombinam na superfície ou no interior da estrutura do óxido, em nanosegundos, liberando calor:



Neste mecanismo, a água molecular (constituída de grupos OH<sup>-</sup> ligados à superfície do TiO<sub>2</sub>) adsorvida no semicondutor atua no processo catalítico reagindo com buracos foto gerados (h<sup>+</sup>) para formar radicais hidroxilas altamente oxidantes (E<sub>o</sub>= 2,8 eV). (VALENTE *et al.*, 2005)



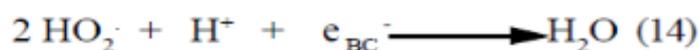
O substrato orgânico reage com as vacâncias de elétrons (buracos) e principalmente com os radicais hidroxilas de acordo com as reações (5) e (6):



Nesse esquema,  $\text{TOC}_0$  significa o teor de carbono orgânico total inicial e  $\text{TOC}_1$  o de possíveis intermediários. Na presença de oxigênio dissolvido ocorre reação entre o oxigênio e elétrons ( $e^-$ ) fotogerados, diminuindo assim a recombinação do par  $e^-_{\text{BC}}/h^+_{\text{BV}}$ , formando inicialmente o íon radical superóxido ( $\text{O}_2^-$ ):



Posteriormente pode ocorrer várias reações com o ânion-radical superóxido formando, por exemplos, de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e radicais OH (VALENTE *et al.*, 2005).



O processo consiste basicamente em suspender o óxido de titânio na água contaminada, borbulhar oxigênio e irradiar a solução com energia igual ou superior ao *band gap* ( $E_g$ ) do semiconductor. Este processo é eficiente para a destruição de várias classes de moléculas no ambiente. Esse mecanismo pode ser demonstrado como mostra a Figura 1:

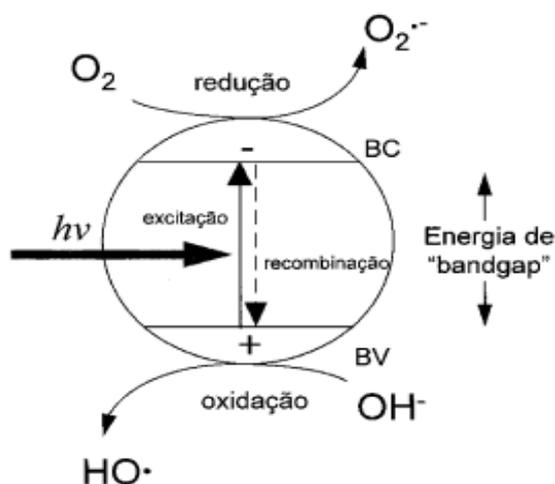


Figura 1. Mecanismo da fotocatalise (HERRMANN, 1999).

## 2.4 Óxido de Zinco

O semicondutor ZnO vem sendo estudado nos últimos anos por apresentar a mesma energia de "band-gap" que o  $TiO_2$  e, além disso, a mesma capacidade fotocatalítica (LI e HANEDA, 2003). Assim como o  $TiO_2$ , apresenta como características principais a grande disponibilidade, baixo custo e não ser tóxico. Pode-se ressaltar ainda a sua aplicação no tratamento de efluentes com diferentes poluentes, que resultou em completa degradação dos contaminantes (RICHARD *et al.*, 1997). Segundo SAKTHIVEL *et al.* 1999, a grande vantagem do ZnO é que este absorve mais o espectro solar do que o  $TiO_2$ , o que faz com que seja considerado o fotocatalisador ideal para a utilização da energia solar (SHOUQIANG *et al.*, 2008).

Um dos problemas relacionados a este fotocatalisador é a fotocorrosão que geralmente ocorre ao ser iluminado pela radiação UV, o que resulta na queda da atividade fotocatalítica em solução aquosa (DIJKEN *et al.*, 1998). Porém, este fenômeno não é observado em fase gasosa (YAMAGUCHI *et al.*, 1998).

A morfologia das partículas de ZnO é muito complexa e diversificada, dessa forma, (LI e HANEDA, 2003) prepararam diferentes pós de ZnO, de forma a estudar a influência da cristalinidade, da área superficial e da forma da partícula na taxa de degradação fotocatalítica, usando como molécula teste o acetaldeído. O resultado obtido foi que a cristalinidade é o fator que mais influencia a atividade fotocatalítica do ZnO. A morfologia das nanoestruturas pode ser influenciada por vários parâmetros experimentais, tais como temperatura de reação,

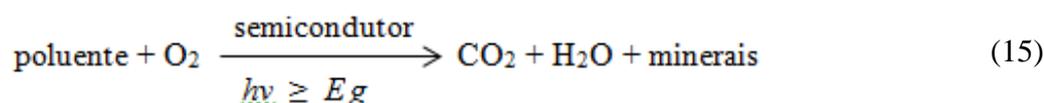
tamanho de grão e textura cristalográfica do Zn e velocidade de oxidação que favorecem o crescimento na direção axial e a inibição nas direções restantes (FRADE *et al.*, 2012).

## 2.5 Aplicações da fotocatalise

### 2.5.1 Oxidação de compostos orgânicos

Na fotocatalise heterogênea os radicais hidroxilas formados podem reagir com a maioria das moléculas biológicas, além de uma ampla gama de compostos orgânicos antropogênicos (GUIMARÃES *et al.*, 2003).

O processo global de fotodegradação de um composto orgânico utilizando-se semicondutores, quando ocorre a oxidação completa, pode ser representado pela seguinte equação reacional (Equação 15):



Porém, em muitos processos de fotodegradação utilizando semicondutores ou outros fotocatalisadores, não se consegue chegar à oxidação completa do composto, observando-se somente a formação de subprodutos (MOURÃO *et al.*, 2009).

### 2.5.2 Redução de compostos inorgânicos (NO, nitratos, nitritos e metais)

A utilização da fotocatalise quando aplicada para o tratamento do esgoto sanitário enfrenta algumas dificuldades quanto à presença de compostos inorgânicos no meio reacional, como: nitratos, fosfatos, sulfatos, cloretos e carbonatos. Estes podem influenciar negativamente na oxidação fotocatalítica, ou seja, tais substâncias são adsorvidas na superfície do TiO<sub>2</sub> prejudicando a sua atividade (FERREIRA, 2005).

Nos sistemas de redução fotocatalítica, o oxigênio dissolvido tem influência significativa na taxa de redução. O oxigênio dissolvido compete pelos elétrons fotogerados na superfície do catalisador, o que é prejudicial para a redução fotocatalítica dos íons metálicos, mas apresenta efeito favorável na oxidação de compostos orgânicos (SAUER, 2006). Neste caso, o oxigênio dissolvido atua como receptor de elétrons, inibindo significativamente a redução fotocatalítica de íons cujos potenciais de redução são baixos (SAUER, 2006).

Os poluentes inorgânicos podem ser reduzidos a sua forma elementar e assim

removidos, ou então podem ser convertidos a uma forma que seja menos prejudicial ao meio ambiente, em um diferente estado de oxidação (BATISTA, 2008). A redução através da tecnologia da fotocatalise é uma técnica relativamente nova para a remoção ou recuperação de íons metálicos dissolvidos no efluente. Vários ânions tóxicos podem ser oxidados em compostos inofensivos ou menos tóxicos quando o  $\text{TiO}_2$  é usado como catalisador. Por exemplo, o nitrito é oxidado em nitrato; sulfeto e tiosulfato são convertidos em sulfato, enquanto o cianeto é convertido em isocianeto ou nitrogênio ou nitrato (HERRMANN *et al.*, 1993).

## 2.6 Cinética de descoloração

A importância da pré-adsorção do substrato em um dado fotocatalisador pode ser racionalizada em termos do modelo de Langmuir-Hinshelwood ( L-H ) modificado para reações que ocorrem na interface sólido-líquido. O modelo de L-H é uma forma simplificada de descrever as várias reações que ocorrem durante a degradação fotocatalítica (ALFANO *et al.*, 2000). O modelo assume que, para o equilíbrio, o número de sítios adsorvidos é fixo; apenas um substrato pode ser ligado em cada sítio superficial; o calor de adsorção é idêntico para cada sítio e é independente da abertura superficial; não há interação entre as moléculas adjacentes adsorvidas; a velocidade de adsorção superficial do substrato é maior que a velocidade de qualquer reação química subsequente; as reações que ocorrem nos sítios ativos são reversíveis. Com essas suposições, a fração da superfície coberta  $\Theta$ , está relacionada com a concentração do substrato  $C$  através da Equação 16, sendo  $K_{eq}$  a constante de equilíbrio de adsorção (FOX e DULAY, 1993).

$$\Theta = \frac{K_{eq} C}{1 + K_{eq} C} \quad (16)$$

A velocidade de formação dos produtos pode ser descrita para um único componente na expressão da velocidade cinética de L-H (Equação 17)

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_v \cdot \Theta = \frac{k_v K_{eq} C}{1 + K_{eq} C} \quad (17)$$

onde  $r$  é a velocidade de desaparecimento do substrato orgânico,  $C$  é a concentração,  $K_{eq}$  é a constante de equilíbrio para a adsorção do substrato orgânico sobre o  $TiO_2$  e  $k_v$  é a constante de velocidade da reação.

Para uma grande concentração  $C$ , ou seja,  $K_{eq} C \gg 1$ , esta expressão indica que a expressão da velocidade pode ser de ordem zero com relação a  $C$ . Em contraste, para baixa concentração  $C$ , ou  $K_{eq} C \ll 1$ , a reação pode ser de primeira ordem (DAVIS *et al.*, 1989). A validade da ordem da reação pode ser verificada através do gráfico de  $C/C_0$  ou  $\ln(C/C_0)$  versus o tempo (HACHEM *et al.*, 2001). A equação de Langmuir-Hinshelwood (Equação 17) é uma forma simplificada da equação cinética verdadeira; e consideram  $k_v$  uma constante de velocidade aparente, porque também é dependente da intensidade da luz UV e da geometria do reator e engloba a equação de transferência de radiação (ALFANO *et al.*, 2000). Além disso a constante  $K_{eq}$  é uma constante de equilíbrio aparente que pode também incorporar várias outras constantes cinéticas (CHEN *et al.*, 1999 ; CASSANO *et al.*, 1997)

Usualmente, a avaliação dos parâmetros da equação 17 é realizada através da obtenção e análise dos resultados experimentais obtidos a partir do método das velocidades iniciais. A linearidade entre o inverso da velocidade inicial versus o inverso da concentração inicial, Equação 18 (POULIOS e AETOPOULOU, 1999) tem mostrado a utilidade do método.

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{k_v} + \frac{1}{k_v K_{eq}} \cdot \frac{1}{C_0} \quad (18)$$

onde  $1/k_v$  é a interseção do eixo y e  $1/k_v K_{eq}$  é a inclinação da reta. Esta linearidade leva à conclusão que a decomposição fotocatalítica ocorre completamente na superfície do catalisador, embora esta interpretação tenha sido criticada por alguns autores (FOX e DULAY, 1993).

## 2.7 Fatores que influenciam o processo fotocatalítico

Há vários fatores que influenciam a eficiência da reação fotocatalítica, como a área específica e a morfologia do fotocatalisador, a temperatura da solução, da intensidade da radiação e o comprimento de onda da luz, a quantidade de oxigênio dissolvido, a presença de

íons (ânions e cátions), a adição de aceptores ou doadores de elétrons, o modelo do reator, modo de utilização do fotocatalisador (em suspensão ou fixado), a concentração do poluente, a quantidade do catalisador e o pH da solução. A seguir, serão discutidos alguns destes:

### ***2.7.1 Efeito da quantidade do catalisador***

A literatura mostra que o efeito da variação da quantidade de fotocatalisador utilizado para uma determinada concentração inicial de corante é que, à medida que a quantidade de catalisador aumenta a velocidade inicial de degradação aumenta e permanece constante acima de um certo nível de concentração. À medida que a quantidade de catalisador aumenta, cresce o número de partículas de  $\text{TiO}_2$  favorecendo tanto o número de moléculas adsorvidas como a quantidade de fótons absorvidos (SAUER, 2002).

Entretanto, deve-se considerar a agregação das partículas em altas dosagens de fotocatalisador, causando um decréscimo no número de sítios ativos superficiais. Além disso, um aumento exagerado na concentração do catalisador leva a um aumento na refletância da luz incidente e diminuição da penetração da luz na solução com conseqüente decréscimo na eficiência fotônica (SAUER, 2002).

### ***2.7.2 Efeito da concentração do substrato***

A taxa de reação fotocatalítica varia com a concentração inicial do substrato em questão. Inicialmente, ela aumenta com o aumento da concentração inicial de substrato; entretanto, após atingir um certo valor crítico da concentração, a taxa de oxidação não mais se altera. A concentração inicial do substrato na qual não se observa mudança na taxa de oxidação fotocatalítica depende do tipo de substância presente e dos parâmetros operacionais (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

A cinética de fotomineralização depende da facilidade com a qual o composto é oxidado e de quanto ele adsorve na superfície do  $\text{TiO}_2$ . Nota-se também que o perfil de absorção do poluente pode afetar drasticamente a cinética da fotocatalise. Em particular, se o poluente é um grande absorvedor de UV, quando sua concentração for aumentada ele recobre o  $\text{TiO}_2$  significativamente, impedindo que a luz atinja a superfície do catalisador. Com isso, a cinética de fotomineralização vai se desviar do esperado, produzindo um decréscimo da taxa

com o aumento da concentração do poluente (MILLS *et al.*, 1993).

### **2.7.3 Efeito do pH da solução**

A literatura reporta o ponto isoelétrico do ZnO em pH de 9,0 (SAKTHIVEL *et al.*, 2003) e o da fase anatásio do TiO<sub>2</sub> é 6,0 (KOSMULSKI, 2002). Isto significa que para valores de pH superiores ao ponto isoelétrico, a superfície destes fotocatalisadores está negativamente carregada e para valores inferiores, positivamente carregada. Sendo assim, o pH afeta a eficiência da reação fotocatalítica devido a possíveis interações eletrostáticas entre o fotocatalisador e o substrato na solução. Além disso, em pH básico, devido à grande concentração de íons hidroxila, pode ocorrer uma maior formação de radicais hidroxila, responsáveis pela degradação do poluente.

## **2.8 Modo de utilização do catalisador no reator**

As configurações estudadas de reatores fotocatalíticos operando no modo batelada apresentam o catalisador em suspensão no meio ou imobilizado (leito fixo ou fluidizado) em suportes. A configuração com o catalisador em suspensão (leito de lama) tem-se mostrado mais eficiente quando comparada a sistemas com o catalisador imobilizado (JÚNIOR, 2005).

Essa eficiência é devido à grande área de contato para reação e uma grande área superficial iluminada por unidade de volume de catalisador. Esse modo também possibilita limitações mínimas à transferência de massa (JÚNIOR, 2005). Embora a maioria dos trabalhos sobre fotocatalise utilize configurações de reatores nas quais esse catalisador se encontra em suspensão, estas apresentam a desvantagem da necessidade de uma etapa de separação (microfiltração, ultracentrifugação ou coagulação/floculação) do catalisador no final do processo devido ao tamanho nanométrico das partículas. Estas etapas adicionais podem aumentar a complexidade do processo global e diminuir a sua viabilidade econômica (LEGRINI *et al.*, 1993, HOFFMANN *et al.*, 1995).

A utilização de reatores onde o fotocatalisador se encontra fixo em suportes é uma opção para o processo fotocatalítico e com a vantagem de não ser necessário uma etapa de separação no final do processo entre o catalisador e o efluente tratado (JÚNIOR, 2005). Vários tipos de suportes para o catalisador têm sido propostos e podem-se citar: vidro (fibra, placas e areia), sílica-gel, fibras óticas de quartzo, membranas microporosas de celulose,

argilas de alumina, monolíticos cerâmicos, zeólitas, aço inoxidável etc. (POZZO *et al.*, 1997).

## 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentadas as metodologias utilizadas na síntese, caracterização e testes fotocatalíticos realizados neste trabalho, para melhor compreensão e reprodução dos experimentos desenvolvidos.

### 3.1 Preparação dos catalisadores

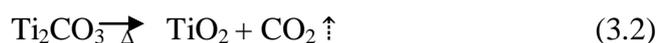
Foi preparado óxido de zinco (ZnO), usado como suporte, com área superficial de 39,88 m<sup>2</sup>/g, onde foi depositado a fase ativa TiO<sub>2</sub>. A fase ativa do catalisador e o suporte foram preparados pelo método de precipitação no Laboratório de Catálise do Instituto de Tecnologia e Pesquisa – ITP. As quantidades de cada reagente e solventes utilizados foram calculadas estequiometricamente para obter um produto final com 24 % em TiO<sub>2</sub>. O precursor do catalisador obtido foi calcinado e caracterizado e posteriormente testado na reação de degradação do corante azul de metileno. Os reagentes utilizados são apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1:** Material utilizado na síntese dos fotocatalisadores

| Reagente                         | Fórmula   | Fornecedor |
|----------------------------------|---|------------|
| Tricloreto de Titânio P.A. [15%] | TiCl <sub>3</sub>                                     | Vetec      |
| Carbonato de Amônio P.A.         | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>       | Vetec      |
| Ácido Clorídrico P.A.            | HCl   | Merck      |
| Nitrato de Zinco P.A.            | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . 6H <sub>2</sub> O | Vetec      |
| Carbonato de Sódio P.A.          | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>                       | Merck      |

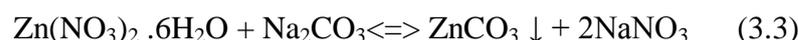
### 3.1.1 Preparação do Catalisador $TiO_2$

Em um béquer foi colocado 300 mL de água deionizada, em seguida adicionado HCl 1:1 para reduzir o pH até 1,0, utilizou-se pHmetro Micronal modelo B474, sob agitação constante através de uma placa com agitador IKA modelo RH-KT/C. Então se acrescentou uma alíquota de 5,4 mL tricloreto de titânio P.A. a 15% e gotejada uma solução de  $(NH_4)_2CO_3$  0,5 mol L<sup>-1</sup>. A adição da solução de  $(NH_4)_2CO_3$  foi interrompida quando o pH atingiu o valor 8,0. A agitação foi mantida ± 10 minutos. O precipitado descansou por 24 horas e então foi filtrado a vácuo e lavado com 3 L de água deionizada. Após esse procedimento, o precipitado foi levado à estufa da marca Nova Ética para a secagem a 110 °C, por 48 horas e em forno mufla a temperatura de 500 °C, por 4 horas (reações 3.1 e 3.2).



### 3.1.2 Preparação do ZnO

Em um béquer foi colocado um volume do agente precipitante 0,3 M de carbonato de sódio estequiometricamente calculado (Anexo I). Ajustou-se a temperatura em banho-maria utilizando uma placa de aquecimento com agitador IKA modelo RH-KT/C acoplado a um termopar, controlando a temperatura em ± 60 °C. Em 30 minutos gotejou-se todo o volume do nitrato do metal 0,4 mol L<sup>-1</sup>. O controle do pH final foi feito com adição da solução de carbonato de sódio para mantê-lo entre 8,0 e 8,3. O precipitado formado foi deixado por 30 minutos com temperatura de 60 °C, e por mais 30 minutos resfriando em repouso. O precipitado foi lavado com 3L de água deionizada a 60 °C e seco em estufa por 14 horas a 110 °C (FIGUEIREDO, 1996). Após esse processo o precursor foi calcinado a 360 °C por 4 horas em forno mufla. Abaixo segue a reação de obtenção do catalisador de ZnO (3.3) e (3.4).



### 3.1.3 Impregnação do ZnO com $TiO_2$

Em um becker contendo 300 mL de água deionizada foi adicionada uma massa definida do óxido zinco previamente calcinado. Em seguida, com agitação constante, foi

adicionado solução de HCl 1:1 para reduzir o pH da solução a 1,0. Adicionou-se 2,15 mL de  $\text{TiCl}_3$  com agitação constante, logo após  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  para manter o pH em torno de 8,0. A amostra foi maturada durante 24 h, lavada com 3,0 L de água deionizada e levada a estufa a  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 48 h. O catalisador foi calcinado a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  por 4 horas em forno mufla.

### 3.2 Caracterização física e química dos catalisadores

Os materiais sintetizados foram caracterizados por análise de espectrometria de absorção atômica (AAS), espectroscopia na região do UV-visível, análise textural por adsorção de  $\text{N}_2$ , difração de raios X (DRX), análise térmica (TG/DTA), área superficial BET, análise de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). As difrações de Raios X foram realizadas em difratômetro da marca Shimadzu modelo XRD-6000, utilizando filtro de Níquel e radiação monocromática  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ ) submetida a uma tensão de 40 kV e 30 mA. A análise de área superficial (BET) foi realizada com adsorção de  $\text{N}_2$  a 77 K, utilizando-se o equipamento ASAP 2020. A espectroscopia de refletância difusiva na região do UV-visível na faixa de 200 a 700 nm foi realizada com espectrofotômetro digital da HITACHI U-1800.

#### 3.2.1 Análise Espectrometria de Absorção Atômica – AAS

Com o objetivo de determinar a concentração do Ti impregnado nos suporte de óxido de zinco foram realizadas análises por espectrometria de absorção atômica (Figura 2). Estas análises foram realizadas no Centro de Pesquisa e Desenvolvimento – CEPED, Camaçari – Bahia.

Inicialmente, pesou-se 0,25 g do catalisador, adicionou-se em tubo de digestão HP-500, foi adicionado 2,0 mL de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) P.A. concentrado e 8,0 mL de ácido fluorídrico (HF) PA concentrado. Deixou-se em repouso por 2 horas. Em seguida, levou-se o conjunto amostra com os ácidos e tubo de digestão tampado, ao aquecimento em digestor por microondas com os seguintes parâmetros: 100% de potência; rampa de 15 minutos; pressão de 130 Psi por 15 minutos. Decorrido o tempo de digestão e resfriamento, a amostra foi filtrada e transferida para balão volumétrico de polipropileno com água deionizada, completado o volume para 100 mL e homogeneizada. O titânio foi quantificado por espectrometria de absorção atômica por chama.



**Figura 2:** Espectrômetro de absorção atômica do laboratório de absorção atômica do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento – CEPED, em Camaçari no Estado da Bahia.

### ***3.2.2 Análise textural por adsorção de N<sub>2</sub>***

As análises por adsorção de N<sub>2</sub> que determinaram a área superficial dos fotocatalisadores preparados em laboratório foram realizadas na Universidade Autônoma Metropolitana– UAM-Iztapalapa/México. As isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> foram obtidas no analisador de área superficial BET, da QuantaChrome Multistation Instruments modelo Autosorb 3B apropriado para amostras micro porosas, com um sistema de análise de alto vácuo (10<sup>-3</sup> Torr).

Inicialmente as amostras dos catalisadores calcinadas passaram por um pré-tratamento de secagem, que consistiu em aquecer a amostra a 400 °C em um vácuo de 10<sup>-3</sup> Torr, permanecendo nesta temperatura por 3 horas. Após este tratamento, a amostra foi resfriada até a temperatura do experimento. A faixa de pressão relativa da isoterma de adsorção de N<sub>2</sub> variou de p/p<sub>0</sub>=10<sup>-6</sup> a p/p<sub>0</sub>=1.

### ***3.2.3 Difração de raios X***

A Figura 3 mostra o Difratorômetro de Raios X da Shimadzu modelo XRD-6000 utilizado nas análises de difração de raios X dos catalisadores. A difração de raios X possibilita determinar o arranjo dos átomos, comprimentos e ângulos de ligação das estruturas cristalinas dos sólidos. Os difratogramas de raios X das amostras dos catalisadores foram obtidos através do método de pó, em um difratômetro Shimadzu modelo XRD-6000 do Laboratório de Catálise, Energia e Material do Instituto de Tecnologia e Pesquisa – ITP, utilizando filtro de Níquel e radiação monocromática CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1,5405\text{\AA}$ ) submetida a uma tensão de 40 kV e 30 mA, varredura 2 $\theta$  de 10 - 80° à uma taxa de 2° min<sup>-1</sup>.



**Figura 3:** Difratorômetro Shimadzu modelo XRD-6000.

### ***3.2.4 Análise térmica (TG/DTA)***

As análises térmicas dos pós dos fotocatalisadores preparados em laboratório foram realizadas na Universidade Tiradentes no Instituto de Tecnologia e Pesquisa- ITP. Com a utilização dessas técnicas estudou-se a decomposição dos precursores e a estabilidade térmica dos catalisadores.

Em um cadinho de alumina foi colocada uma massa de aproximadamente 10 mg da amostra do pó precursor, utilizando na análise um equipamento da Perkin Elmer Diamond TG/DTA SII variando a temperatura de 20 a 800 °C a uma velocidade de varredura de 10 °C min<sup>-1</sup> com fluxo de N<sub>2</sub> de 50 mL min<sup>-1</sup>.

### ***3.2.5 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)***

Com o objetivo de determinar a acidez dos sítios ativos dos catalisadores foram realizada adsorção de piridina e posteriores análises de FTIR seguindo metodologia descrita por (PADILHA, 2008). Estas análises foram realizadas na Universidade Autonoma Metropolitana- UAM/México. O equipamento utilizado para esta análise foi um Nicolet Avatar 320 FTIR Spectrometer.

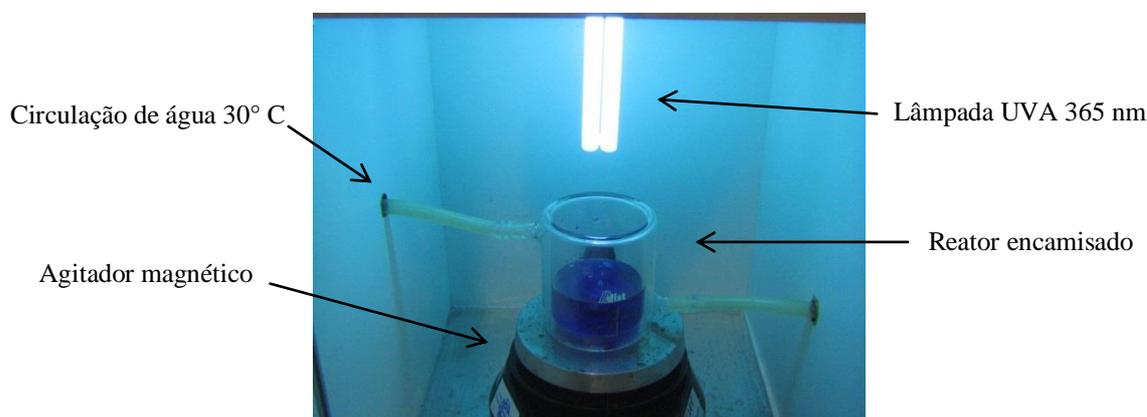
Inicialmente preparou-se uma pastilha com 2-3 mg, secada previamente em estufa e depois prensadas em prensa da marca Tecnal, com 3-4 ton por 1-2 seg. Após confecção da pastilha a mesma foi levada a análise. As amostras foram pré-tratadas em um vácuo de 10<sup>-6</sup> Torr e aquecida a 400 °C, durante 30 min, para limpeza da superfície. As amostras foram, então, resfriadas a temperatura ambiente. O vapor da piridina contido em um bulbo de vidro

acoplado a célula foi mantido em contato com a amostra do catalisador. Depois, o excesso de piridina foi eliminado em vácuo por 10 min e, em seguida, os espectros FTIR foram registrados em diferentes temperaturas de dessorção (50, 100, 150, 200, 250, 300 e 350 °C). A piridina dessorvida em cada temperatura foi eliminada sob vácuo ( $10^{-6}$  Torr).

### 3.3 Reações fotocatalíticas

#### 3.3.1 Reator Fotocatalítico

A Figura 4 representa o reator fotocatalítico utilizado para estudo das condições de reação fotocatalítica na degradação do corante azul de metileno. As reações fotocatalíticas em batelada foram realizadas num reator cilíndrico encamisado de vidro com capacidade para tratar até 100 mL de solução, utilizando os fotocatalisadores em suspensão na solução. O mesmo é ligado a um sistema de refrigeração, um banho-maria da Marconi MA-184 com circulação externa de água a 30°C. Foi utilizada uma lâmpada ultravioleta UVA 365 nm (Philips® PL-S de 9W/01/2P), a qual foi instalada na parte superior do interior do protótipo sob o reator de vidro com uma distância de 5 cm. O reator é aberto, o que favorece a retirada de alíquotas assim como a irradiação incidente.



**Figura 4:** Aparato para reações fotocatalíticas

#### 3.3.2 Metodologia utilizada nos testes fotocatalíticos com luz ultravioleta

Os testes de descoloração do azul de metileno com luz ultravioleta foram realizados comparativamente entre as amostras  $\text{TiO}_2$ -LCEM,  $\text{TiO}_2$ -P25, ZnO, 24 %  $\text{TiO}_2$ -ZnO, variando-se a concentração inicial de corante. Também foram avaliados os resultados de degradação sem uso de fotocatalisador (fotólise). A dosagem de catalisador utilizada nos experimentos foi

de 0,5 g/L em um volume de solução de 100 mL. As soluções de corante utilizadas nos testes de degradação foram preparadas com concentrações iniciais de 1, 5, 10, e 12 mg/L. As reações foram conduzidas sem controle de pH, o mesmo manteve-se entre 5,0-5,6.

Antes do início da reação o sistema foi deixado sob agitação por 1 hora sem iluminação para atingir o equilíbrio de adsorção (o reator foi coberto com papel alumínio impedindo a passagem dos raios UV) (SILVA *et al.*, 2010) Após o período de equilíbrio de adsorção, as reações foram conduzidas por 120 min e alíquotas de 2 mL foram retiradas a cada 20 minutos. A temperatura durante a reação foi mantida em 30 °C com um auxílio de um banho termostático e a agitação foi feita por agitador magnético.

A eficiência do processo de descoloração foi medida utilizando um espectrofotômetro no UV/Vis digital HITACHI U-1800 com leitura no comprimento de onda de máxima absorvância do corante,  $\lambda = 665$  nm. Antes das análises, as amostras foram centrifugadas durante 30 minutos com velocidade de 1000 rpm e em seguida filtradas com filtro de acetato de celulose 0,22  $\mu$ m. Foi feita curva de calibração para o corante azul de metileno baseada na Lei de Beer-Lambert relacionando a absorvância à concentração do corante no comprimento de onda 665 nm. Foram realizadas réplicas de algumas condições experimentais e o erro experimental não ultrapassou 10 % (coeficiente de variação).

A percentagem de descoloração (%) foi obtida através da equação:

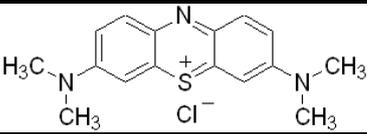
$$(\%) \text{Degradação} = \frac{\text{Concentração inicial} - \text{Concentração final}}{\text{Concentração inicial}} \times 100 \quad (19)$$

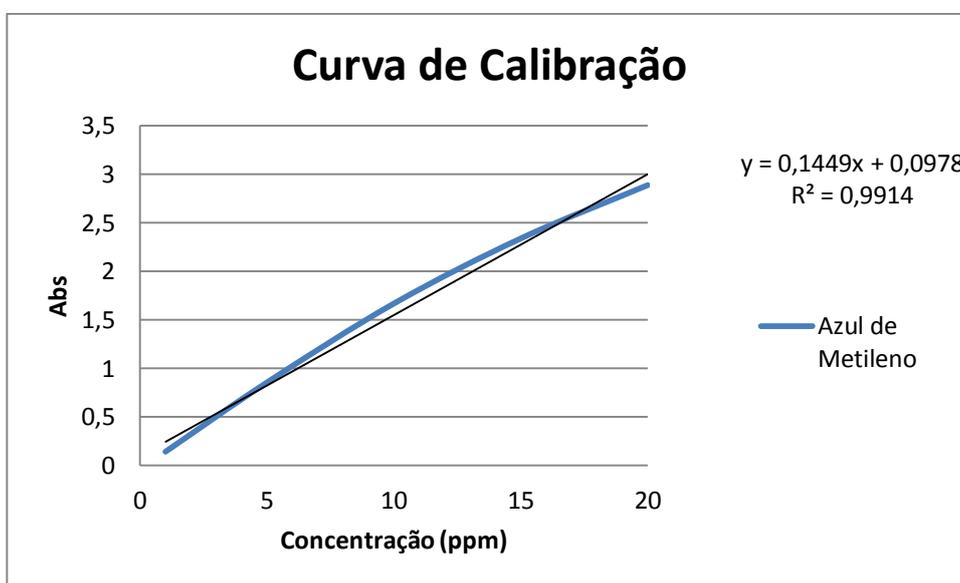
### 3.3.3 Preparação da solução de corante azul de metileno

Foram preparadas soluções do corante azul de metileno com diferentes concentrações, sendo: 1, 5, 10 e 12 mg/L, seguindo de posteriores análises no espectrofotômetro digital HITACHI U-1800, onde foi construída a curva analítica e iniciado a bateria de experimentos, com varredura de 200 a 700 nm.

Água deionizada foi utilizada como solvente e o corante heteropoliaromático catiônico azul de metileno ( $C_{16}H_{18}ClN_3S$ ) da FMAIA foi usado como corante modelo. As características deste corante são apresentadas na Tabela 2. Os fotocatalisadores preparados neste estudo foram o  $TiO_2$  LCEM, 24%  $TiO_2/ZnO$  e  $ZnO$ . Utilizou-se ainda o  $TiO_2$  P25 da Degussa/Evonik como um fotocatalisador padrão.

**Tabela 2:** Características do corante azul de metileno.

| Fórmula química   | Massa Molar<br>g/mol | $\lambda_{\max}$<br>nm | $\epsilon$<br>L/mol cm |
|---|----------------------|------------------------|------------------------|
|  | 373,92               | 665                    | $8,43 \times 10^4$     |

**Figura 5:** Curva de Calibração do Azul de Metileno

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados e análises da síntese, estudo de adsorção e estudos de degradação fotocatalítica para as amostras sintetizadas de catalisador.

### 4.1 Caracterizações

#### 4.1.1 Espectrometria de Absorção Atômica

As composições químicas das amostras de catalisador foram determinadas por espectrometria de absorção atômica/chama. A Tabela 3 apresenta o percentual de  $\text{TiO}_2$  presente no suporte de ZnO.

**Tabela 3:** Determinação de titânio por espectrometria de absorção atômica/chama.

| Suporte | % Ti  | % $\text{TiO}_2$ |
|---------|-------|------------------|
| ZnO     | 14,68 | 24,4             |

Pode-se afirmar baseado nos resultados baseados na tabela 3 que, a composição em massa do catalisador  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  é 24,4% de  $\text{TiO}_2$  e 75,6% de ZnO correspondente as expectativas da preparação que foram de 25%  $\text{TiO}_2$  e 75% de ZnO.

#### 4.1.2 Análise Textural por Adsorção de $\text{N}_2$

Os valores de área superficial dos fotocatalisadores preparados em laboratório são apresentados na Tabela 4. O catalisador de  $\text{TiO}_2$  preparado em laboratório apresentou área superficial de 77,38  $\text{m}^2/\text{g}$  superior ao  $\text{TiO}_2$  P-25 da Degussa, que segundo (LODDO *et al.*, 1999) e (LISBOA *et al.*, 2008), apresenta uma área superficial específica BET de aproximadamente de 50  $\text{m}^2/\text{g}$ . Já (FRESNO *et al.*, 2008) obtiveram uma área superficial de 47  $\text{m}^2/\text{g}$  para o  $\text{TiO}_2$  preparado pela reação de  $\text{TiCl}_4$  e  $\text{Ph}_3\text{SnOH}$  em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e calcinado a

450°C por 3 horas.

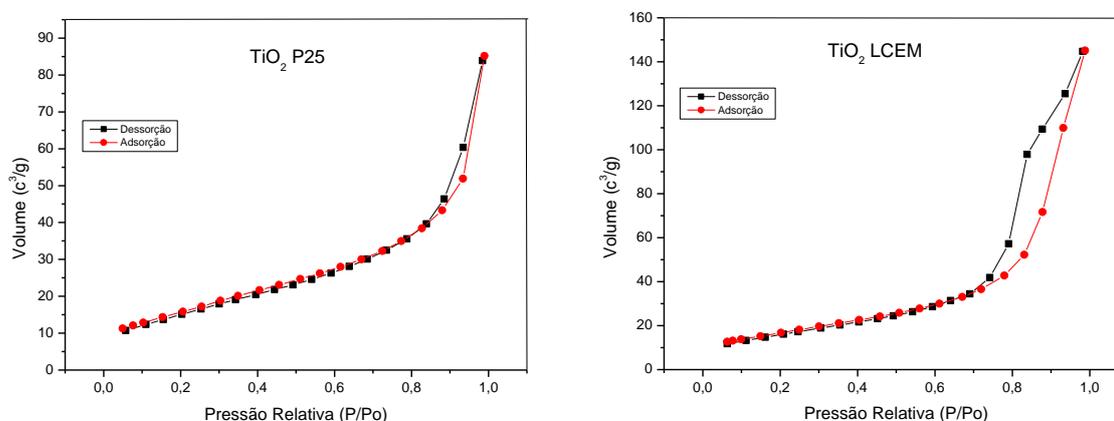
**Tabela 4:** Valores de Área superficial dos catalisadores calcinados preparados em laboratório.

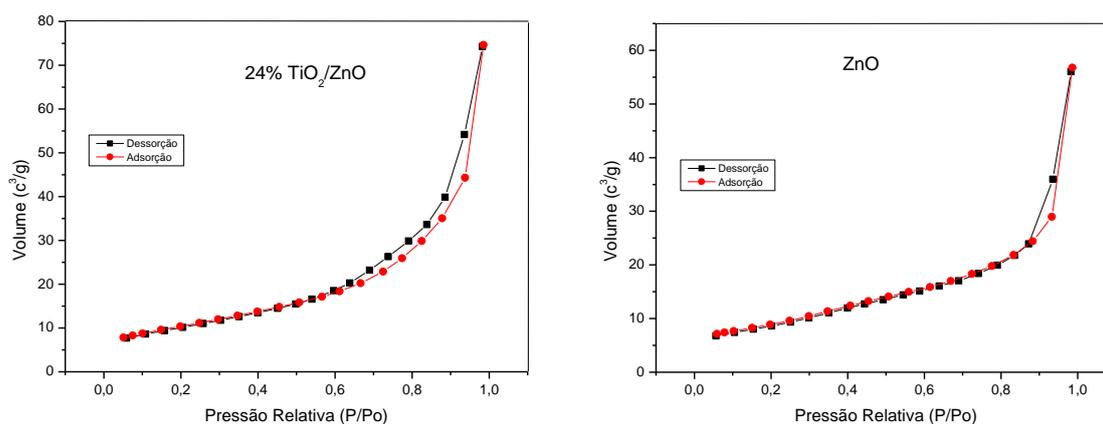
| Amostra               | Área Superficial (BET) [m <sup>2</sup> /g] |
|-----------------------|--|
| TiO <sub>2</sub>      | 77,38                                      |
| ZnO                   | 39,88                                      |
| TiO <sub>2</sub> /ZnO | 46,24                                      |

Pelos resultados da Tabela 4, observa-se que os catalisadores ZnO apresentaram um aumento de área superficial após o processo de impregnação com o TiO<sub>2</sub>.

O suporte de ZnO impregnado com TiO<sub>2</sub> (24% TiO<sub>2</sub>/ZnO) apresentou redução da superfície específica para 46,24 m<sup>2</sup>/g quando comparado ao TiO<sub>2</sub> preparado em laboratório, entretanto, o mesmo apresentou área bem próxima à do comercial (P25-Degussa) (46, 24 e 50 m<sup>2</sup>/g, respectivamente). (LI e HANEDA, 2003) prepararam o ZnO por diferentes metodologias e obtiveram superfícies específicas na faixa de 7,3 a 40,3 m<sup>2</sup>/g. Além disso, (LIAO *et al.*, 2004); trabalhando com fotocatalisador 10% ZnO/TiO<sub>2</sub>, impregnado com diferentes concentrações molares de ácido sulfúrico, obtiveram resultados na faixa de 34,6 a 40,5 m<sup>2</sup>/g.

A figura 6 mostra isotermas tipo III, que são características de sistemas onde as moléculas do adsorvato apresentam maior interação entre si do que com o sólido (TEIXEIRA *et al.*, 2001).



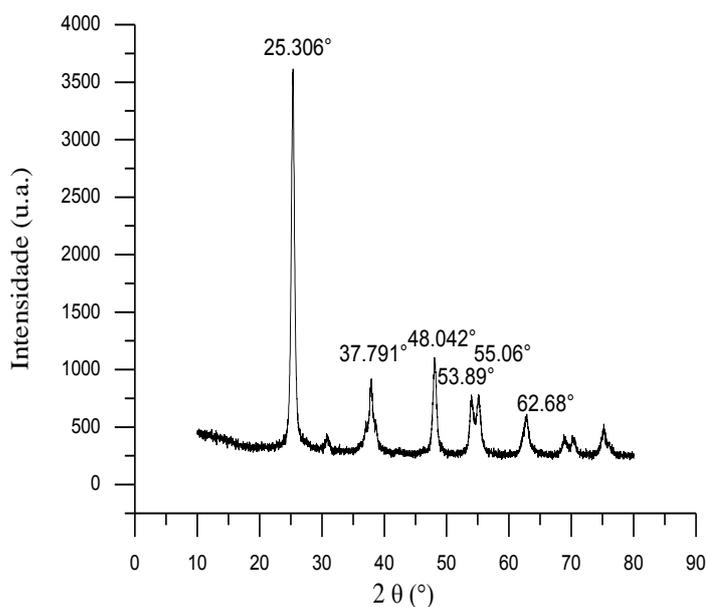


**Figura 6:** Isotermas de adsorção e dessorção para amostras de TiO<sub>2</sub>, ZnO e TiO<sub>2</sub>/ZnO

#### 4.1.3 Difração de raios X

As amostras de catalisadores foram submetidas a análises difração de raios X com a finalidade de verificar as fases cristalinas dos metais presentes nestes catalisadores. Os resultados obtidos nesta análise para os suportes e os catalisadores formulados secos e calcinados estão ilustrados nas Figuras 7 a 9.

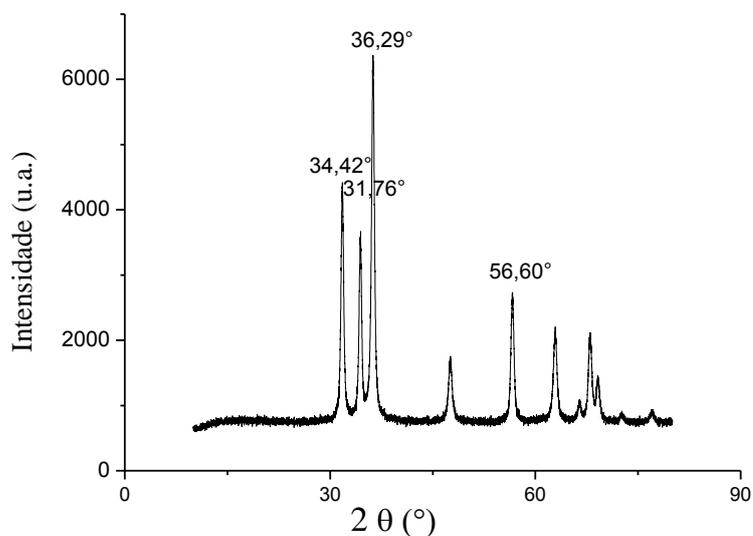
A Figura 7 apresenta o perfil da difração do pó do catalisador do dióxido de titânio calcinado a temperatura 500 °C em fluxo de ar de 30mL/min. Nesta figura observamos picos bem definidos e que apresentam maior intensidade. É possível observar que os três picos de maior intensidade estão presentes em  $2\theta = 25.306^\circ$  (101),  $48.042^\circ$  (200) e  $37.791^\circ$  (004), respectivamente, o que indica a presença da fase anatásio na amostra, conforme ficha padrão PCPDFWIW – 21-1272.



**Figura 7:** Difratograma do dióxido de titânio em forma de pó preparado em laboratório calcinado a 500 °C.

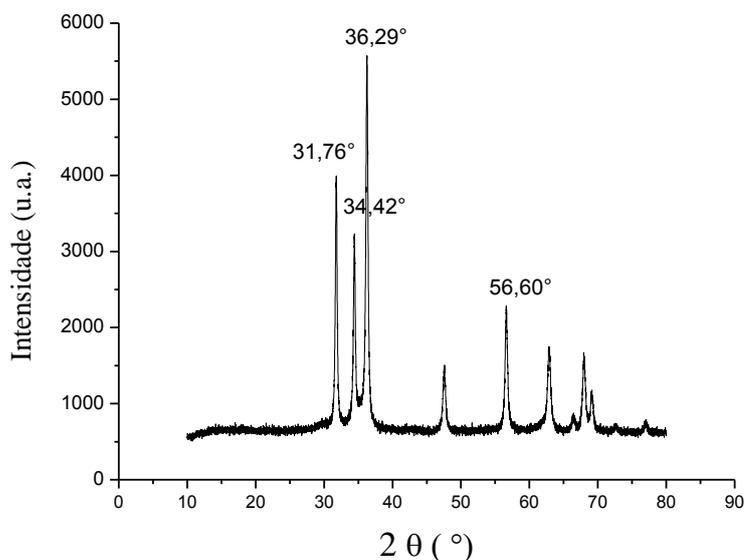
LIU *et al.* (2008) sintetizaram  $\text{TiO}_2$  pelo método sol-gel dopado com diferentes proporções de Ce/Ti secos a temperatura de 110 °C por 8 h em fluxo de ar e em seguida calcinados a 500°C por 2 horas para ser cristalizada. Comprovaram que o  $\text{TiO}_2$  preparado nestas condições de temperatura apresenta estrutura cristalina na fase anatásio.

A Figura 8 mostra o difratograma do óxido de zinco em forma de pó calcinado a 360 °C. Observa-se o perfil da difração de raios X do pó do catalisador do óxido de zinco na fase cristalina, conforme informações da ficha padrão PCPDFWIW – 36-1451, com picos característicos em  $2\theta = 36,29^\circ$  (101),  $31,76^\circ$  (100),  $34,42^\circ$  (002) e  $56,60^\circ$  (110). (SILVA *et al.*, 2010) concordam com estes resultados ao obter resultados semelhantes com amostra de catalisador ZnO sintetizado por pirólise do precursor molecular, acetato de zinco di-hidratado e calcinado à 300°C. Bem como, (KWON *et al.*, 2002) que observaram o mesmo perfil de difração de raios X para ZnO sintetizado pelo método de complexo polimerizado.



**Figura 8:** Difratograma do óxido de zinco em forma de pó preparado em laboratório calcinado a 360 °C.

Na Figura 9 está apresentado o difratograma do dióxido de titânio suportado em óxido de zinco calcinado a 500 °C. É possível notar só a presença de picos de difração referentes apenas ao ZnO (ficha padrão PCPDFWIW – 36-1451,  $2\theta = 36,29^\circ$  (101),  $31,76^\circ$  (100),  $34,42^\circ$  (002) e  $56,60^\circ$  (110)). Fato este que contradiz com os resultados de absorção atômica apresentados na Tabela 3, em que a amostra do catalisador  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  apresenta 14,68% de Ti. Já (SILVA *et al.*, 2010) obtiveram dados de difração de raios X que revelaram a presença de ZnO com geometria hexagonal e  $\text{TiO}_2$  na fase anatásio e ainda pico de difração do rutilo nas amostras dos nano compósitos  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$  obtidos impregnando-se o  $\text{TiO}_2$  P-25 da Degussa.

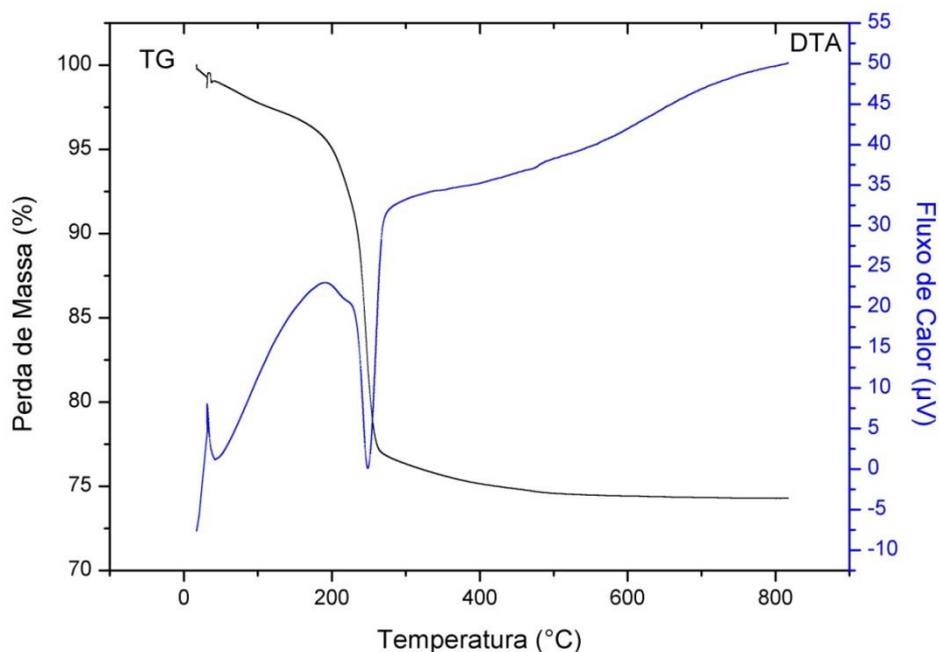


**Figura 9:** Difratograma do óxido de titânio suportado em óxido de zinco em forma de pó preparado em laboratório calcinado a 500 °C.

#### 4.1.4 Análise Térmica

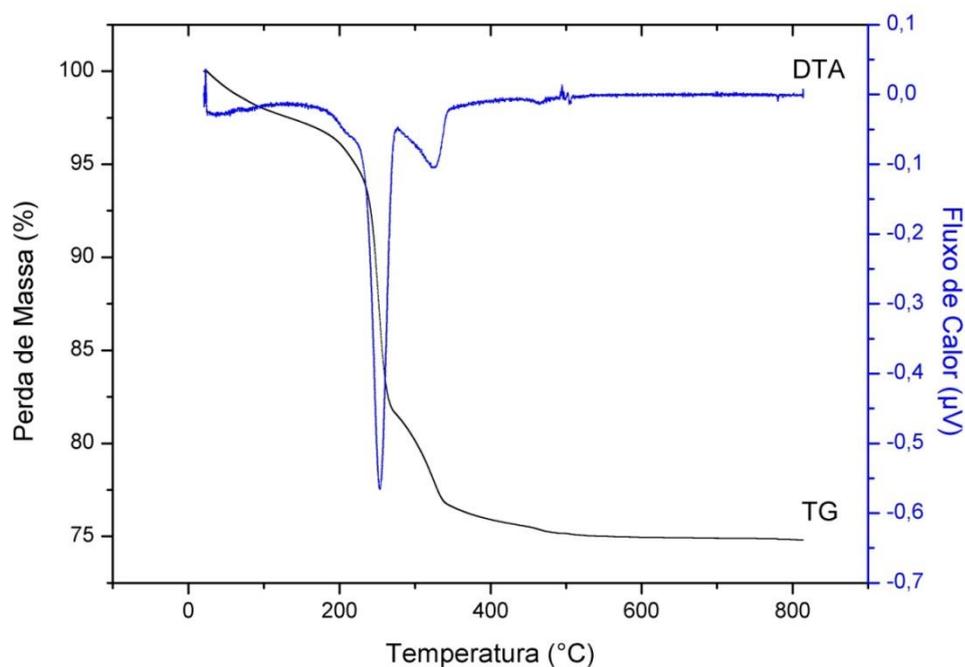
A decomposição térmica dos precursores é mostrada pelas curvas de análise térmica apresentadas nas Figuras 10 e 11. O comportamento de decomposição térmica dos fotocatalisadores foi estudado usando a Termogravimetria (TG) e da análise térmica Diferencial (DTA). As análises térmicas foram realizadas no intervalo de temperatura de 20 a 800 °C, a uma velocidade de varredura de 10 °C / min em fluxo de N<sub>2</sub> de 50 mL/min.

As curvas TG e DTA para a amostra dos precursores do óxido de zinco estão apresentadas na Figura 10. Observa-se a perda de massa acompanhada pelo pico na curva DTA. O primeiro evento é observado em temperatura ambiente até aproximadamente 197 °C, com perda de massa de 5%, referente liberação de água fisissorvida na superfície da amostra. O segundo evento na curva de TG é uma perda de massa mais acentuada (18%) é observada na faixa de temperatura entre 197 e 262 °C, provavelmente devido ao processo de vaporização, com a remoção da molécula de água da área intersticial do precursor. Obtendo assim, uma massa residual de aproximadamente de 74 % (KWON *et al.*, 2002 e REZENDE *et al.*, 2009).



**Figura 10:** Curva de TG e DTA dos precursores de ZnO preparado em laboratório.

A Figura 11 mostra as curvas de TG e DTA, dos precursores do dióxido de titânio suportado em óxido de zinco. Na curva termogravimétrica observam-se três estágios de perda de massa. No primeiro estágio observa-se a reação lenta com perda de massa de 4% e uma reação mais rápida é observada entre 210 °C e 275°C, possivelmente correspondente decomposição do precursor do TiO<sub>2</sub>, com perda de massa de 14%, correspondente a um pico endotérmico na curva de DTA, seguida de uma reação um pouco mais lenta até a temperatura de 340°C, com 5% de perda de massa, com um outro pico endotérmico, possivelmente proveniente da decomposição dos percussores, como decomposição de carbonatos e formação de óxido. A amostra do percussor de dióxido de titânio suportado em óxido de zinco apresenta massa residual de 75%.

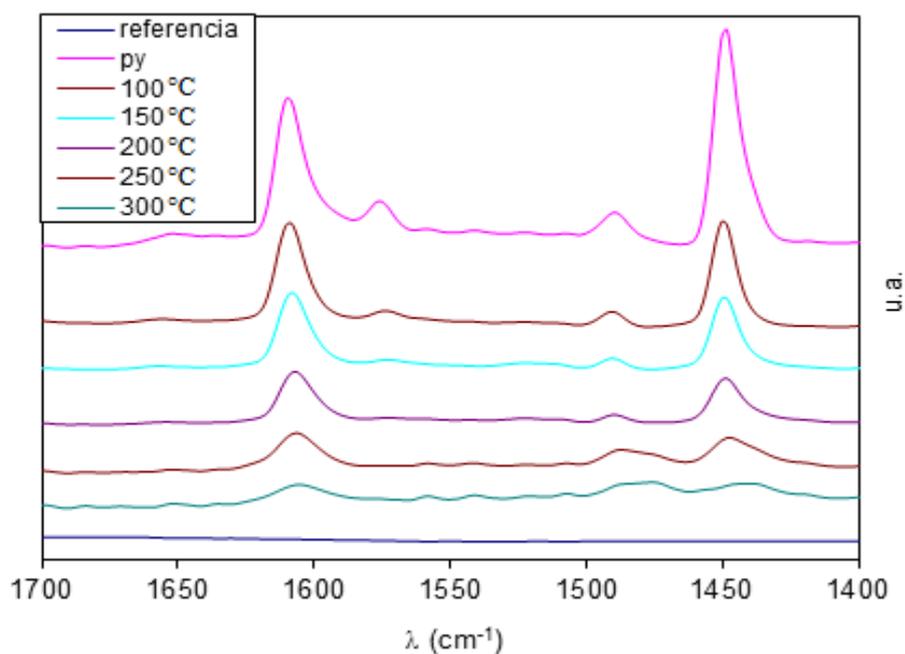


**Figura 11:** Curva de TG e DTA dos precursores de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  preparado em laboratório.

#### ***4.1.5 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier – FTIR***

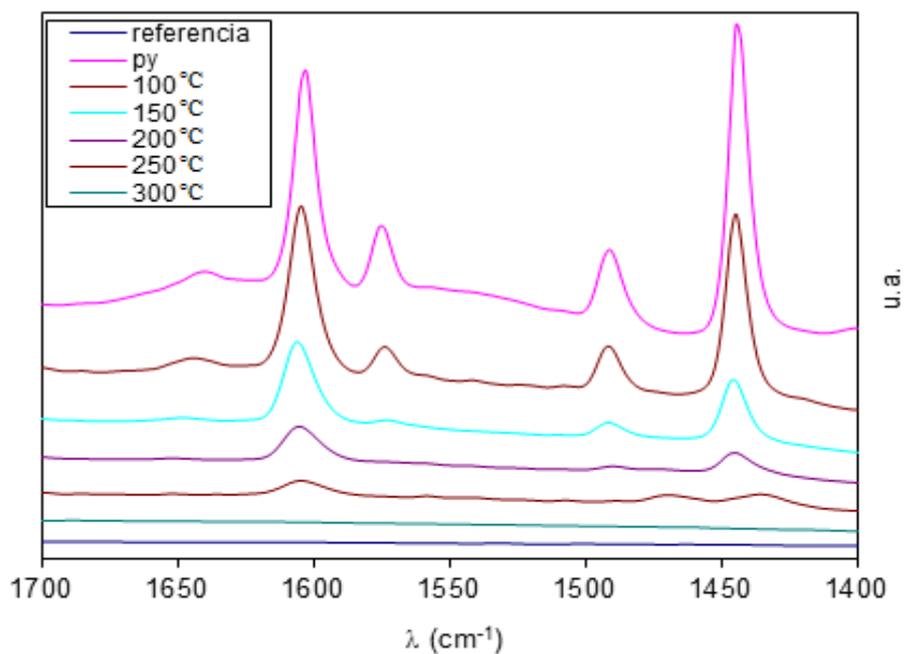
As reações de degradações da maioria dos hidrocarbonetos podem ser influenciadas pela presença de catalisadores ácidos ou básicos. Por tanto, se faz necessário conhecer a acidez ou a basicidade desses catalisadores. Sendo assim foram realizadas as análises de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) determinando se a superfície do catalisador possui sítios Brönsted e sítios Lewis.

O espectro de FTIR após absorção de piridina para o catalisador  $\text{TiO}_2$  é apresentado na Figuras 12 onde o íon piridínio adsorvido em sítios ácidos de Lewis pode ser visto em  $1448\text{ cm}^{-1}$ . A presença de sítios ácidos de Brönsted em  $1550\text{ cm}^{-1}$  não pode ser observado, portanto, apenas acidez de Lewis foi desenvolvida no catalisador  $\text{TiO}_2$ . Bandas correspondentes à combinação de sítios de Brönsted e Lewis em  $1605\text{ cm}^{-1}$ . É observado que à medida que a temperatura aumenta a quantidade de piridina absorvida diminui.



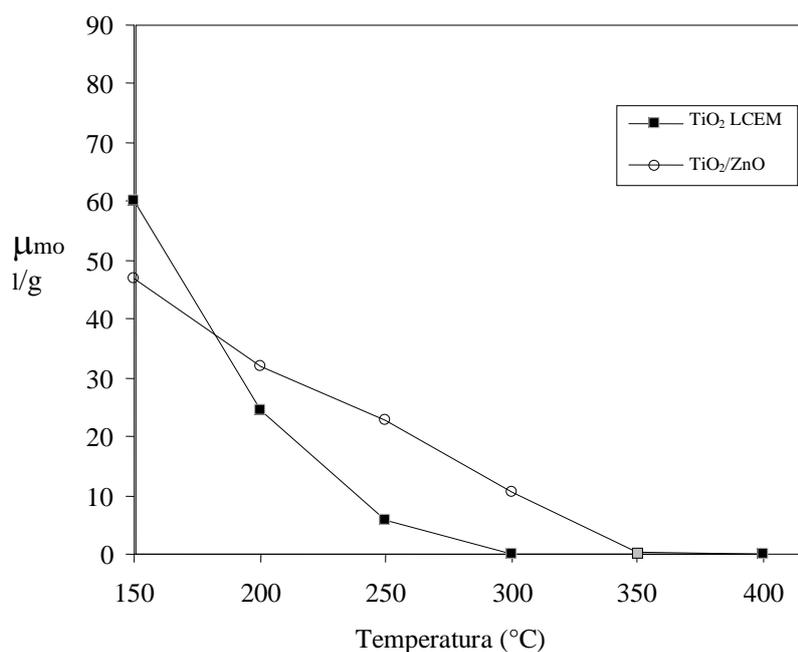
**Figura 12:** Espectro de FTIR – piridina adsorvida sobre o catalisador TiO<sub>2</sub>.

A Figura 13 mostra os espectros de FTIR de piridina adsorvida sobre o catalisador TiO<sub>2</sub>/ZnO. Observa-se na Figura 13 que a amostra de piridina no catalisador TiO<sub>2</sub>/ZnO apresentou absorções em: 1449 e 1605 cm<sup>-1</sup>, correspondentes as interações da piridina ligada a sítios de Lewis e a combinações de sítios de ácidos de Brönsted e Lewis.



**Figura 13:** Espectro de FTIR – piridina adsorvida sobre o catalisador TiO<sub>2</sub>/ZnO.

Para identificar a força dos sítios ácidos dos catalisadores estudados foi construído o gráfico dos sítios ácidos de Lewis em função da temperatura do processo apresentado na Figura 14. Observa-se que à medida que a temperatura aumenta, diminuem a quantidade de piridina adsorvida sobre os catalisadores, após a temperatura de 400 °C não se observa piridina adsorvida sobre a superfície dos catalisadores.



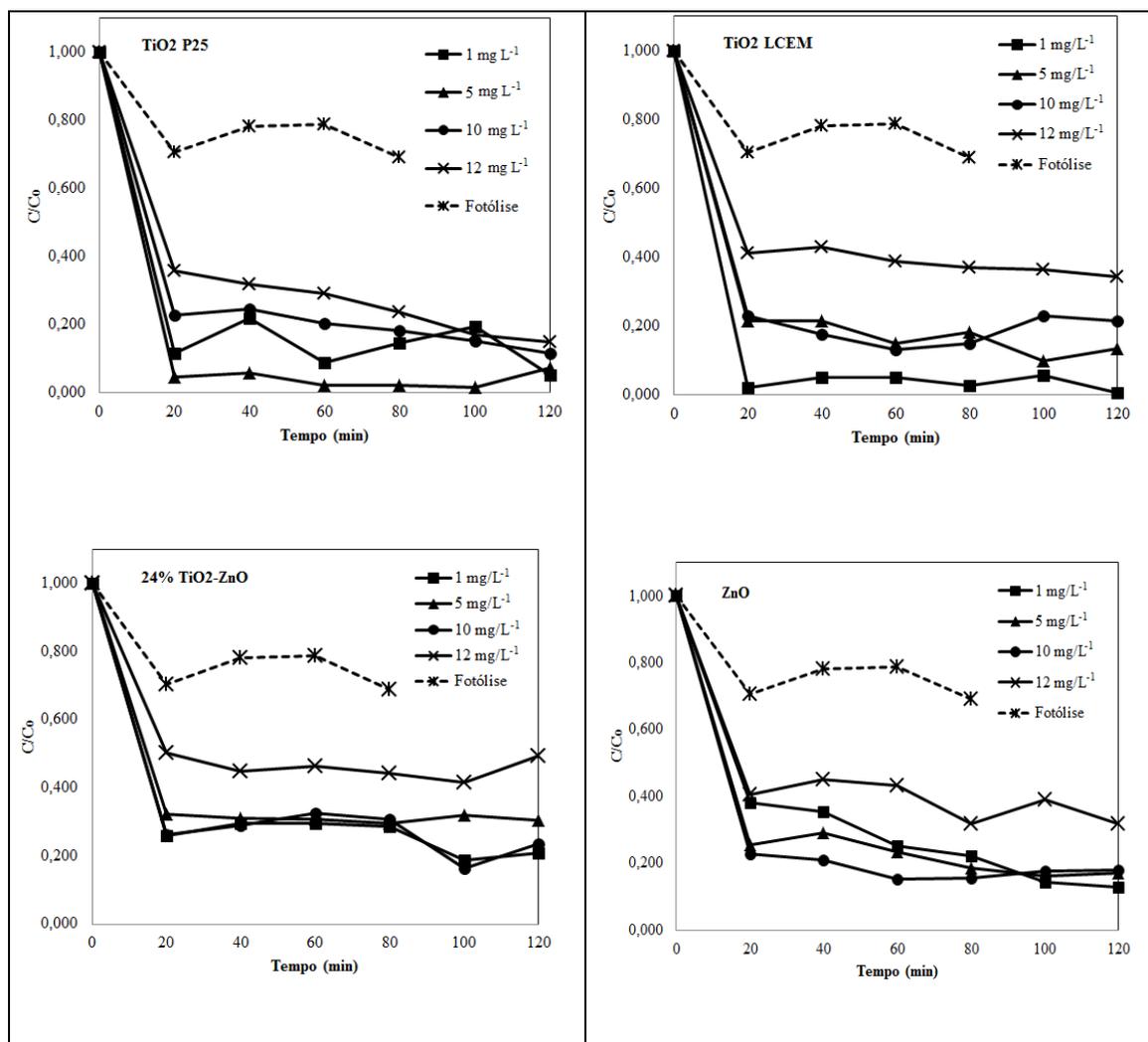
**Figura 14:** Sítios ácidos de Lewis em função da temperatura do processo.

Pela Figura 14 observa-se a seguinte sequência por força ácida crescente na faixa de temperatura de 150 a 200 °C, primeiro TiO<sub>2</sub> LCEM e TiO<sub>2</sub>/ZnO determinada em função dos sítios ácidos de Lewis em termos de μmol de piridina adsorvida sobre a superfície dos catalisadores

Já com o aumento da temperatura observa-se que apenas o catalisador TiO<sub>2</sub>/ZnO na faixa de 200 °C a 350 °C, apresentando uma maior força ácida comparado com o outro catalisador em estudo.

#### 4.1.6 Reação de degradação fotocatalítica do Azul de Metileno

A cinética de degradação fotocatalítica do azul de metileno sobre os fotocatalisadores  $\text{TiO}_2$  P25,  $\text{TiO}_2$  LCEM, 24%  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  e  $\text{ZnO}$  é mostrada na Figura 15. Observa-se que a velocidade de degradação depende da concentração inicial do corante para todos os materiais estudados e se processa rapidamente nos primeiros 20 minutos de reação. Para 1,0 mg/L de concentração inicial de corante, os fotocatalisadores de dióxido de titânio puro alcançaram descoloração de 88,5 % com  $\text{TiO}_2$  P25 e 98 % com  $\text{TiO}_2$  LCEM. Para os materiais contendo zinco, a descoloração foi de 74 % sobre o 24%  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  e de 62 % sobre o  $\text{ZnO}$ . Este comportamento foi observado em outros estudos de fotodegradação do azul de metileno e outros corantes. (FATIMAH, 2012) reportou uma cinética rápida de fotodegradação do azul de metileno em 2 horas de reação utilizando um fotocatalisador de argila montmorilonita pilarizada com  $\text{TiO}_2$ . No trabalho de (POULIOUS *et al.* 2003) observou-se a fotodegradação de aproximadamente 40% de Auramina O em 15 minutos de reação com  $\text{TiO}_2$  P25. Os gráficos da Figura 15 mostram ainda a degradação do corante sob luz UV sem a presença de fotocatalisadores, a fotólise. Observou-se que após 80 min de reação apenas 30 % do azul de metileno foi degradado.



**Figura 15:** Efeito da concentração inicial do corante sobre a cinética de degradação fotocatalítica do corante azul de metileno sobre fotocatalisadores (a)  $\text{TiO}_2$  P25, (b)  $\text{TiO}_2$  LCEM, (c) 24%  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  e (d)  $\text{ZnO}$ . Condições:  $C_{\text{cat}} = 0,50 \text{ g/L}$ ,  $C_{\text{corante}} = 1\text{-}12 \text{ mg/L}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $V = 100 \text{ mL}$ .

O modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (Equação 20) tem sido apresentado em vários estudos para descrever a velocidade de degradação fotocatalítica de corantes e outros compostos orgânicos. Na equação 20,  $r_0$  é a taxa de fotodegradação inicial do corante ( $\text{mg L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ),  $C_0$  é a concentração de equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ), o parâmetro  $k$  é a constante de velocidade da reação fotocatalítica e  $K$  é a constante de equilíbrio de adsorção do corante sobre os fotocatalisadores.

$$r_0 = k \left( \frac{KC_0}{1+KC_0} \right) \quad (20)$$

A forma linearizada do modelo de Langmuir-Hinshelwood pode ser escrita conforme a

equação 21:

$$\frac{1}{-r_0} = \frac{1}{k} + \frac{1}{kK} \frac{1}{C_0} \quad (21)$$

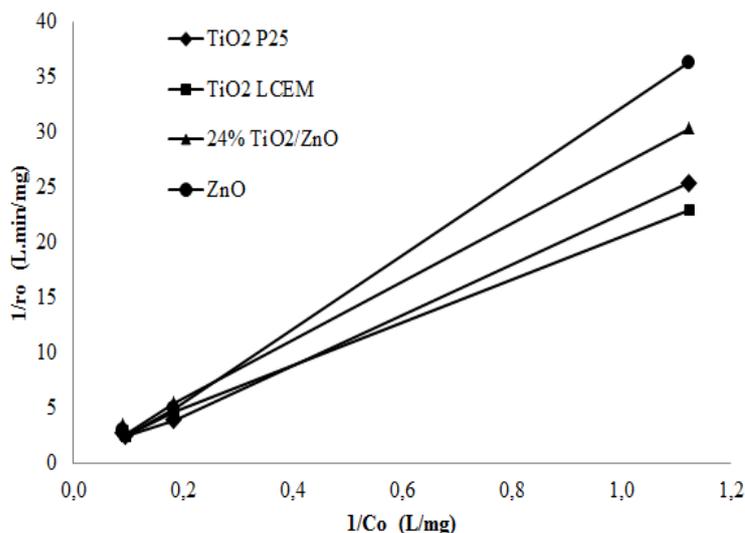
A estimativa das constantes  $k$  e  $K$  foi realizada utilizando o método das velocidades iniciais para os dados experimentais obtidos nos primeiros 20 min de reação, minimizando assim os efeitos de intermediários e variação de pH. A linearidade do gráfico de  $1/r_0$  versus  $1/C_0$  pode ser observada na Figura 16 e os valores de  $k$  e  $K$  são apresentados na Tabela 5.

**Tabela 5.** Constantes da equação de Langmuir–Hinshelwood para reação de fotodegradação do corante azul de metileno na presença dos diferentes fotocatalisadores.

Condições:  $C_{\text{cat}} = 0,50$  g/L,  $C_{\text{corante}} = 1-12$  mg/L,  $T = 30$  °C e  $V = 100$  mL.

| Amostra                   | K<br>L/mg | k<br>min <sup>-1</sup> | R <sup>2</sup> |
|---------------------------|-----------|------------------------|----------------|
| TiO <sub>2</sub> P25      | 0,0137    | 3,27                   | 0,99           |
| TiO <sub>2</sub> LCEM     | 0,0505    | 1,01                   | 0,99           |
| 24% TiO <sub>2</sub> /ZnO | 0,0234    | 1,61                   | 0,99           |
| ZnO                       | 0,0165    | 1,85                   | 0,99           |

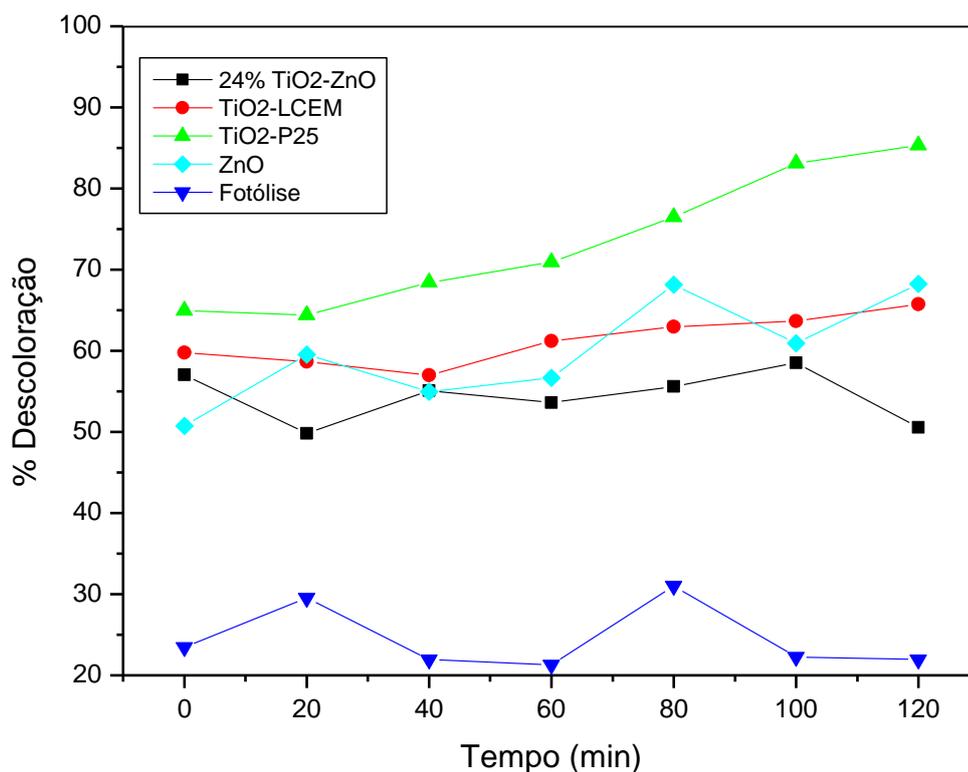
Os valores estimados para a constante de equilíbrio de adsorção  $K$  foram coerentes com as áreas superficiais dos fotocatalisadores. Quanto maior a área superficial disponível maior o número de sítios de adsorção, aumentando assim a quantidade de material adsorvido. O TiO<sub>2</sub> LCEM apresentou a maior constante de adsorção, seguido pelo composto TiO<sub>2</sub>/ZnO, ZnO puro e TiO<sub>2</sub> P25. Entretanto, a constante de velocidade de degradação do azul de metileno foi maior sobre o fotocatalisador TiO<sub>2</sub> P25, 3,27 min<sup>-1</sup>, mostrando que este tem uma maior eficiência fotônica, ou seja, o número de moléculas convertidas em relação ao número de fótons incidentes no reator é maior para este catalisador. Portanto, não só a adsorção da molécula reagente é importante, mas também as características do sólido em relação à reflexão, espalhamento e transmissão da luz.



**Figura 16:** Dados cinéticos da degradação fotocatalítica do corante azul de metileno segundo o modelo de Langmuir-Hinshelwood. Condições:  $C_{\text{cat}} = 0,50 \text{ g/L}$ ,  $C_{\text{corante}} = 1-12 \text{ mg/L}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $V = 100 \text{ mL}$ .

Para avaliar a eficiência dos diferentes tipos de catalisadores no estudo da degradação do azul de metileno, foram realizadas reações fotocatalíticas nas mesmas condições experimentais com os catalisadores  $\text{TiO}_2$  P-25 puro,  $\text{TiO}_2$  LCEM preparado em laboratório, 24%  $\text{TiO}_2$ -ZnO e ZnO.

Os testes de degradação fotocatalítica foram realizados com solução do corante azul de metileno com 12 mg/L e 0,5 g/L do catalisador. A Figura 17 apresenta o percentual de degradação fotocatalítica do azul de metileno em função do tempo de irradiação da luz ultravioleta.



**Figura 17:** Variação da degradação fotocatalítica do azul de metileno com o tempo de irradiação sem (fotólise) e com a presença de catalisadores ZnO, 5% TiO<sub>2</sub>-ZnO, TiO<sub>2</sub>-LCEM, TiO<sub>2</sub> P-25/UV ( $C_{\text{Catalisador}} = 0,5\text{g/L}$  e  $C_{\text{corante}} = 12\text{ mg/L}$ ).

Observa-se que a descoloração do corante quando foram utilizados os catalisadores foi em torno dos 55% logo após o tempo de adsorção, evidenciando as propriedades dos materiais utilizados. O catalisador 24% TiO<sub>2</sub>/ZnO conseguiu degradar em torno de 58% ao longo do tempo de reação ocorrendo diminuição da atividade no final do processo, já o TiO<sub>2</sub> LCEM preparado em laboratório obteve melhores resultados após os 120 minutos de reação, alcançando em torno de 65% de remoção do substrato, o TiO<sub>2</sub>-P25 iniciou os primeiros minutos de reação removendo cerca de 65% corante e alcançou aproximadamente 85% após 120 min de reação, o ZnO iniciou sua atividade partindo de 50% de remoção, seu comportamento oscilou bastante durante o tempo mais conseguiu o máximo de degradação aos 80 minutos de reação. Na reação de fotólise, observou-se que após 80 min de reação apenas 30% do azul de metileno foi degradado.

## 5. CONCLUSÃO

---

De acordo com as informações contidas da revisão da literatura, podemos concluir que:

- O Corante Azul de Metileno é facilmente degradado numa suspensão aquosa contendo  $\text{TiO}_2$  como fotocatalisador sob irradiação da luz UV. A adsorção do corante é um pré-requisito para que ocorra a degradação;
- A cinética de fotodegradação deste trabalho segue o modelo de Langmuir-Hinshelwood e é dependente da concentração de  $\text{TiO}_2$ ;
- A adsorção do corante Azul de Metileno na superfície dos fotocatalisadores foi observada nos quatro materiais utilizados, sendo o  $\text{TiO}_2$  comercial (P25-Degussa) o mais expressivo. A capacidade deste fotocatalisador em adsorver o corante, em sua superfície, pode explicar as elevadas velocidades de degradação obtidas com o seu uso;
- Foi comprovado através da figura 10, que a temperatura de calcinação  $350^\circ\text{C}$  do ZnO foi ideal para a formação do ZnO estável, ocorrendo uma completa decomposição do precursor;
- Observa-se na figura 11 que a temperatura de calcinação de  $350^\circ\text{C}$  foi fundamental para que ocorresse a decomposição do carbonato e estabilização do  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ ;
- Observa-se na figura 13 que existem uma quantidade moderada de sítios ácidos sobre o  $\text{TiO}_2$  e o ZnO;
- Na figura 14 constata-se que a piridina existente no  $\text{TiO}_2$  foi removida a temperaturas mais baixas quando comparadas com o ZnO e que após  $300^\circ\text{C}$  já não se observa mais

a existência da piridina sobre a superfície do  $\text{TiO}_2$ . Enquanto que para o  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  a dessorção da piridina ocorreu a temperaturas mais altas, evidenciando a força de interação que existe quando o  $\text{TiO}_2$  está sobre o  $\text{ZnO}$ ;

- No estudo do processo fotocatalítico conduzido em reator batelada, verificou-se que quanto maior a concentração de corante no meio reacional, mais difícil se torna a sua degradação;

---

## 6. REFERÊNCIAS

---

ALFANO O.M.; BAHNEMANN D.; CASSANO A.E.; DILLERT R.; GOSLICH R.; **Photocatalysis in water environments using artificial and solar light**. *Catalysis Today*, v. 58, p. 199-230, 2000.

ALMEIDA, E.; ASSALIN, M. R.; ROSA, M. A.; DURÁN, N. **Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio**. *Quím.Nova*, vol. 27 n° 5, São Paulo-SP, 2004.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. **Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery**. *Catalysis Today*, v. 53, p. 51-59, 1999.

BATISTA, C. H. **Estudo do processo de desinfecção de água via energia solar utilizando um reator experimental**. Dissertação de Mestrado, Universidade Tiradentes – UNIT, Aracaju, 2008.

BYDAYE, P. P.; KHUSHALANI, D.; FERNANDES, J. B. **A Simple Method for Synthesis of S-Doped TiO<sub>2</sub> of High Photocatalytic Activity**. Springer Science + Business Media, LLC, 2009.

BRASIL. Fundação Nacional de Saúde. **Manual prático de análise de água**. 3ª ed. rev. – Brasília: Fundação Nacional de Saúde, 2009.

BRITO, N. N.; SILVA, V. B. M.; **Processo oxidativo avançado e sua aplicação ambiental**. REEC – Revista Eletrônica de Engenharia Civil, N° 3, Vol. 1, 36-47, 2012.

CASSANO A.E.; CABRERA M.I.; ALFANO O.M. **Photocatalytic reactions involving hydroxyl radical attack. I. Reaction kinetics formulation with explicit photon absorption effects**. *Journal of Catalysis*, v. 172, p. 370-379, 1997.

CIOLA, R. **Fundamentos da Catálise**. Ed. Moderna: Ed. da Universidade de São Paulo, 1981.

CHAPMAN, D. Freshwater quality. **World Resources**. In Oxford University Press, New York, p. 161 -177, 1990.

CHEN J., OLLIS D. F., RULKENS H., BRUNING H. **Kinetic processes of photocatalytic mineralization of alcohols on metallized titanium dioxide**, Water Research, 33, p. 1173-1180, 1999.

CHONG, M. N.; JIN, B.; CHOW, C. W. K.; SAINT, C. **Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review**. Water research, 44, 2997 – 3027, 2010.

CLASEN, H. A. C.; LESSA, R. T.; KAEMMERER, M.; KOETZ, P. R. **Ácidos Húmicos e Fúlvicos do Carvão da Jazida de Candiota**. Revista Brasileira de Agrociência, v.4, n° 1, 35-40, 1998.

CORDEIRO, A. C. S.; LEITE, S. G. F.; DEZOTTI, M. **Inativação por oxidação fotocatalítica de *Escherichia coli* E *Pseudomonas* sp.** *Quim. Nova*, Vol. 27, No. 5, 689-694, 2004.

CONSUL, J. M. D; THIELE, D. VESES, R. C.; BAIBICH, I. M.; DALLAGO, R. M. **Decomposição catalítica de óxidos de nitrogênio**. *Quím. Nova* vol. 27, n° 3, São Paulo, 2004.

DANIEL, LUIZ ANTÔNIO. **Processos de Desinfecção e Desinfetantes Alternativos na Produção de Água Potável**. Programa de Pesquisa em Saneamento Básico PROSAB, Escola de Engenharia de São Carlos da USP. São Carlos - SP, 2001.

DAVIS, A. P.; HUANG, C. P. **Removal of phenols from water by a photocatalytic oxidation process**. Water Sci. Technol., v.21, p.455-464, 1989.

DIAS, R. **Gestão ambiental: responsabilidade social e sustentabilidade**. São Paulo: Atlas, 2007.

DIJKEN, A. V.; JANSSEN, A. H.; SMITSMANS, M. H. P.; VANMAEKELBERGH, D.; MEIJERINK, A. **Size-Selective Photoetching of Nanocrystalline Semiconductor Particles**. Chem. Mater. 10, 3513-3522, 1998.

DONAIRE, P.P.R. e JARDIM, W. F. **Desinfecção Solar de Águas represada em Campina Grande**. Paraíba, Brasil, *Projeto OEA*, 2003.

FATIMAH, IS. **Composite of TiO<sub>2</sub>-montmorillonite from Indonesia and Its photocatalytic Properties in Methylene Blue and *E.coli* Reduction**. *Chemistry Department, Islamic University of Indonesia*, J. Mater. Environ. Sci. 3 (5), 983-992, 2012.

FERREIRA, I.V.L. **Fotocatálise heterogênea com TiO<sub>2</sub> aplicada ao tratamento de esgoto sanitário**. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea**. Fundação Calouste Gulbenkian. 1989.

FIGUEIREDO, R. T. Tese de Doutorado, Universidad Autonoma de Madri – UAM/Instituto de Catalisis y Petroleoquímica – ICP/CSIC, 1996.

FOX M.A. e DULAY M.T. **Heterogeneous photocatalysis**. *Chemical Reviews*. V. 93, p. 341-357, 1993.

FRADE, T.; GOMES, A.; PEREIRA, M. I. S.; LOPES, A.; CIRÍACO, L. **Fotoeletrodegradação do corante AO7 utilizando filmes de nanocompósitos de ZnO-TiO<sub>2</sub>**. *Quím. Nova* vol. 35 no.1 São Paulo, 2012.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N. **Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas**. *Quím. Nova*, 23 (4), 2000.

FRESNO, F., HERNANDEZ-ALONSO, M. D., TUDELA, D., CORONADO, J. AND SORIA M., J. **Photocatalytic degradation of toluene over doped and coupled (Ti,M)O<sub>2</sub> (M = Sn or Zr) nanocrystalline oxides: Influence of the heteroatom distribution on deactivation**. *Applied Catalysis B: Environmental*. 84, 598–606. 2008.

GALINDO C, JACQUES P., KALT A. **Photooxidação of the phenylazonaphtol A020 on TiO<sub>2</sub>: kinetic and mechanistic investigations**. *Chemosphere*, v 45, p. 997. 2001.

GÁLVEZ, J. B.; RODRIGUEZ, S. M.; GASCA, C. A. E.; BADALA, E. R.; GELOVER, S.; LEAL, T. **Purificación de águas por fotocatalisis heterogênea: Estado del Arte**. In: CYTED. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea, 2001.

GUIMARÃES, J. R.; BARRETO, A. S. **Photocatalytic Inactivation of *Clostridium perfringens* and Coliphages in Water**. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 20, No. 04, pp. 403 - 411, 2003.

HACHEM, C.; BOCQUILLON, F.; ZAHRAA, O.; BOUCHY, M. **Decolourization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process**. *Dyes and Pigments*, London, v.49, n.2, p.117-125, 2001.

HERRMANN, J.M.; GUILLARD, C.; PICHAT P. **Heterogeneous photocatalysis: an emerging technology for water treatment**. *Catalysis Today*, v. 17, p. 7-20, 1993.

HERRMANN, J. M. **“Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals and Applications to the Removal of Various Types of Aqueous Pollutants”**, *Catalysis Today*, v. 53, pp. 115-129, 1999.

HERRMANN J. M., VAUTIER M., GUILLARD C. **Photocatalytic degradation of dyes in water: case study of indigo and of indigo carmine**. *Journal of Catalysis*. v. 201, p 46-59, 2001.

HOFFMANN, M. R., MARTIN, S. T., CHOI, W. **Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis.** *Chem. Rev.*, v. 95, n. 1, pp. 69–96, 1995.

HUANG, C. P., DONG, C., TANG, Z. **Advanced Chemical Oxidation: its Present Role and Potential Future in Hazardous Waste Treatment.** *Waste Manag.*, 13: 361-377, 1993.

JÚNIOR, N. J. O. B.; **Estudo cinético e modelagem de um Reator Fotocatalítico Anular com TiO<sub>2</sub> imobilizado.** Tese – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE. 2005.

KOSMULSKI, M. **The significance of the difference in the point of zero charge between rutile and anatase.** *Advances in Colloid and Interface Science*, v.99, pp. 255–264, 2002.

KWON, Y. J.; KIMA, K. H.; LIMB, C. S. and SHIM, K. B., **Characterization of ZnO nanopowders synthesized by the polymerized complex method via an organochemical route.** *Journal of Ceramic Processing Research*. Vol. 3, No. 3, pp. 146-149, 2002.

LACEY, M. E. Q.; SCHIRMER, W. N. **O uso da fotocatalise para a desinfecção e desodorização do ar interno.** *Ambiência – Revista do Setor de Ciências Agrárias Ambientais*, V. 4 N. 2 Maio/Ago. Guarapuava - PR, 2008.

LANDGRAF, M. D.; ALVES, M. R.; SILVA, S. C.; REZENDE, M. O. O. **Caracterização de ácidos húmicos de vermi-composto de esterco bovino compostado durante 3 a 6 meses.** Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo - São Carlos – SP, 1998.

LEGRINI, O., OLIVEROS, E., BRAUN, A. M. **Photochemical Processes for Water Treatment.** *Chem. Rev.*, v. 93, n. 2, pp. 671–698, 1993.

LI, D.; HANEDA, H. **“Morphologies of zinc oxide particles and their effects on photocatalysis”.** *Chemosphere* v.51 n.2 pp. 129-137, 2003.

LIAO, S.; DONGGEN, H.; YU, D. **“Preparation and characterization of ZnO/TiO<sub>2</sub>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZnO/TiO<sub>2</sub> photocatalyst and their photocatalysis”.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* v.168 n.1-2 pp.7-13, 2004.

LISBOA, H.M.; SCHIRMER, W.N.; HOINASKI, L.; QUADROS, M.E. **O uso da fotocatalise para a desinfecção e desodorização do ar interno.** XIII SILUBESA – Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Belém-PA, março, 2008.

LIU G., LI F., WANG DM., LIU C., MA X., LU GQ., CHENG HM. **Electron field emission of a nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> nanotube array.** Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, 72 Wenhua Road. Australia, 2008.

LODDO A, V., MARCÕÁA, G., MARTÕÂN, C., B, PALMISANO L., RIVES, V., SCLAFANIA, A. **Preparation and characterisation of TiO<sub>2</sub> (anatase) supported on TiO<sub>2</sub> (rutile) catalysts employed for 4-nitrophenol photodegradation in aqueous medium and comparison with TiO<sub>2</sub> (anatase) supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.** *Applied Catalysis B: Environmental*. 20, 29-45, 1999.

MACEDO, L. C.; PAULI, E. D.; MANECHINI, B. P.; ZAIA, M. D. A.; SANTANA H. **Remediação de águas residuais por Fotocatálise Heterogênea: Estudo dos parâmetros experimentais aplicados a fotocatalise eletroquímica.** Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas, Londrina, v. 27, n.1, p. 11-21, jan./jun. 2006.

MACHADO, F.; PINTO, J. C. **Uma revisão sobre polimerização de ofelinas usando catalisadores Ziegler-Nafta heterogêneos.** Polímeros Vol. 21, N° 4, São Carlos, 2011.

MAHMOODI, N. M., ARAMI, M., LIMAEE, N.Y. **“Decolorization and aromatic ring degradation kinetics of Direct Red 80 by UV oxidation in the presence of hydrogen peroxide utilizing TiO<sub>2</sub> as a photocatalyst”.** Chemical Engineering Journal v.112 n.1-3 pp. 191-196, 2005.

MALATO, S.; BLANCO, J.; VIDAL, A.; RICHTER, C. **Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: An overview.** Applied Catalysis B: Environmental.V.37, p. 1-15, 2007.

MAZZARINO, I., PICCININI, P. **Photocatalytic Oxidation of Organic Acids in Aqueous Media By a Supported Catalyst.** *Chemical Engineering Science*, v. 54, pp. 3107-3111, 1999.

MENEZES, F. P. **Substâncias húmicas em solos de diferentes feições Geomorfológicas no rebordo do planalto do Rio Grande do Sul.** Dissertação - Universidade Federal de Santa Maria, 2008.

MEYER, S. T. **O uso do cloro na desinfecção de águas, a formação de trihalometanos e os riscos potenciais a saúde publica.** *Cad. Saúde Pública*, 10(1) p. 99-110, 1994.

MILLS, A.; DAVIES, R. H.; WORSLEY, D. **Water purification by semiconductor photocatalysis.** *Chem. Soc. Rev.*, p. 417-425, 1993.

MOLINARI, R.; PIRILLO, F., LODDO, V. **“Heterogenous photocatalytic degradation of pharmaceuticals in water by using polycrystalline TiO<sub>2</sub> and a nanofiltration membrane reactor”.** *Catalysis Today* v.118 pp.205-213, 2006.

MORAES, S. L.; LANDGRAF, M. D.; RESENDE, M. O. O. **Caracterização de ácidos húmicos de diferentes origens por eletroforese capilar de zona.** *Eclética Química*, São Paulo, 29(2): 47-52, 2004.

MORAES, L. A. R. **Aplicação da Fotocatálise Heterogênea para a Degradação de Corantes de uma Indústria de Cosméticos.** Dissertação – Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo. São Carlos, 2010.

MOURÃO, H. A. J. L.; MENDONÇA, V. R.; MALAGUTTI, A. R.; RIBEIRO, C.; **Nanoestruturas em fotocatalise: Uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala manométrica.** *Quim. Nova*, Vol. XY, No. 00, 1-10, 200\_, 2009.

NETO, G. C. **Decomposição de fenol e efluente da indústria de papel e celulose por fotocatalise heterogênea.** Dissertação – Pós-graduação em Engenharia Química da

Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2002.

NI, M.; LEUNG, M. K. H.; LEUNG, D. Y. C.; SUMATHY, K. **A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO<sub>2</sub> for hydrogen production.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 11, 401–425, 2007.

NOGUEIRA, R.F.P.; JARDIM, W.F. **A Fotocatálise heterogênea e sua aplicação ambiental.** *Química Nova*, v. 21, n. 1. p. 69-72, 1998.

OLIVEIRA, E. G. L. **Processos Oxidativos Avançados: O Papel do surfactante na aceleração da fotodegradação.** Dissertação – Universidade Federal do Vale do São Francisco, Campus Juazeiro-BA, 2011.

OLLIS, D.F., PELIZZETTI, E., SERPONE, N. **Heterogeneous Photocatalysis in the Environment: Application to Water Purification in “Photocatalysis: Fundamentals and Applications”.** Serpone, N. e Pelizzetti, E., John Wiley & Sons, Inc.: New York, p. 603-637, 1989.

O’NEILL, P. **Environmental Chemistry.** 1. Ed. Londres: George Allen & Unwin Ltd., p. 232, 1985.

OUDENHOVEN, J. F. M.; SHEIJEN, F. J. E; WOLFFS, M. **Fundamentals of Photocatalytic Water Splitting by Visible Light.** Faculteit Sheikundige Technologie, 2004.

PADILHA, A. F. **Microscopia Eletrônica de Transmissão.** Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP, 2008.

PARMON, V. N. **Photocatalysis as a phenomenon: Aspects of terminology.** *Catalysis Today*, 39, 137-144, 1997.

PASCOAL, S. A.; LIMA, C. A. P.; SOUSA, J. T.; LIMA, G. G. C.; VIEIRA, F. F.; **Aplicação de radiação UV artificial e solar no tratamento fotocatalítico de efluentes de curtume.** *Quim. Nova*, Vol. 30, No. 5, 1082-1087, 2007.

PATSOURA, A.; KONDARIDES, D. I.; VERYKIOS, X. E.; **Photocatalytic degradation of organic pollutants with simultaneous production of hydrogen.** *Catalysis Today* 124, 94 – 102, 2007.

STULP, S.; MARMITT, S.; FREIBERGER, G. **Avaliação da Degradação de Corantes por Processos Oxidativos Avançados: Proposta de Tecnologia Limpa.** Revista Destaques Acadêmicos, Ano 1, N. 4, CETEC/UNIVATES, 2009.

POULIOS, I. e AETOPOULOU I. **Photocatalytic degradation of the textile dye reactive orange 16 in the presence of TiO<sub>2</sub> suspensions.** *Environmental Technology*. v. 20. p 479-487, 1999.

POULIOS, I.; MICROPOULOU, E.; PANOU, R.; KOSTOPOULOU, E.; **Photooxidation of eosin Y in the presence of semiconducting oxides.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 41, p. 345-355, 2003.

POZZO, R. L.; BALTANÁS, M. A.; CASSANO, A. E. **Supported Titanium Oxide as Photocatalyst in Water Decontamination: State of the Art.** *Catalysis Today*, v. 39, pp. 219-231, 1997.

PRADO, A. G. S. **Química Verde, os desafios da química do novo milênio.** *Quim. Nova*, Vol. 26, No. 5, 738-744, 2003.

PRESTES, T. H.; GIBBON, D. O.; LANSARIN, M. A.; MORO, C. C. **Degradação fotocatalítica do fungicida tebuconazole em solução aquosa.** *Quim. Nova*, Vol. 33, No. 4, 798-801, 2010.

REIFF, F.M. e WITT, V.M. **Guias para la selección y aplicación de tecnologías de desinfección de la agua para consumo humano en pueblos pequeños y comunidades rurales en América Latina y el Caribe .** Washington: OPAS/OMS, 1995.

REZENDE, C. P.; SILVA, J.B.; MOHALLEM, N. D. S. **Influence of Drying on the characteristics of Zinc Oxide Nanoparticles.** *Brazilian Journal of Physics*, vol. 39, no. 1A, April, 2009. Disponível em: [http://www.sbfisica.org.br/bjp/files/v39\\_248](http://www.sbfisica.org.br/bjp/files/v39_248). Consultado em: 21/10/2009.

RICHARD C, BOSQUET F, PILICHOWSKI J F. **Photocatalytic transformation of aromatic compounds in aqueous zinc oxide suspensions: effect of substrate concentration on the distribution of products.** *J Photochem Photobiol A*, 108, 1997.

RIGONI, R. E. **Degradação de corante alimentício amarelo crepúsculo utilizando fotocatalise.** Dissertação de Mestrado – Programa de Engenharia de Alimentos da URI-Campus de Erechim-RS, 2006.

RINCON, A. G.; PULGARIN, C.; **Field solar E-coli inactivation in the absence and presence of TiO<sub>2</sub>: is UV solar dose an appropriate parameter for standardization of water solar disinfection.** *Solar Energy*, 778 (5), p. 635, 2004.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H. **Substâncias Húmicas Aquáticas: Interação com espécies metálicas.** São Paulo: Editora UNESP, 2003.

ROCHA, J. C.; ZARA, L. F.; ROSA, A. H.; JÚNIOR, E. S.; BURBA, P.; **Substâncias Húmicas: Sistema de fracionamento sequencial por ultrafiltração com base no tamanho molecular.** *Quim. Nova*, 23(3), 2000.

ROY, S. C.; VARGHESE, O. K.; PAULOSE, M.; GRIMES, C. A. **Toward Solar Fuels: Photocatalytic Conversion of Carbon Dioxide to Hydrocarbons.** American Chemical Society, 2010.

SAARI, J.; MULLER, N. **Photocatalysts for Water Treatment.** Observatory NANO Briefing No. 2, August, 2010.

SAKTHIVEL, S; NEPPOLIAN, B; PALANICHAMY, M; ARABINDOO, B;

MURUGESAN, V; **Photocatalytic degradation of leather dye, Acid Green 16 using ZnO in the slurry and thin film forms.** *Indian Journal of Chemical Technology*, 6(3): 161–165, 1999.

SAKTHIVEL, S.; NEPPOLIAN, B.; SHANKAR, M.V. ARABINDOO, B.; PALANICHAMY, M.; MURUGESAN, V. **Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO<sub>2</sub>.** *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 77, p. 65-82, 2003.

SANCHEZ, P. S. **Atualização em técnicas para o controle microbiológico de águas minerais.** Pós Graduação em Ciências Ambientais, Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 1999.

SANTOS, S. K. **Processo fotocatalítico acoplado à microfiltração para degradação de poluentes orgânicos recalcitrantes.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, 2007.

SAUER, T. **Degradação fotocatalítica de corante e efluente têxtil.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, UFSC, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2002.

SAUER, T; **Tratamento de efluentes de curtume através do processo combinado de degradação fotocatalítica seguida por adsorção em carvão ativado.** Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis – SC, 2006.

SCHRANK S. G., **Tratamento de efluentes de curtumes através de processos avançados de oxidação.** *Tese de Doutorado.* Universidade Federal de Santa Catarina, 205pp. 2003.

SILVA, S. S., MAGALHÃES, F. e SANSIVIERO, M. T. C. Nanocompósitos semicondutores ZnO/TiO<sub>2</sub>. Testes fotocatalíticos *Quim. Nova*, Vol. 33, No. 1, 85-89, 2010.

SHOUQIANG, W; ZHONGCAI, S; XUDONG, L; YING, L; LINLIN, C; YAN, H. **Photocatalytic degradation of methyl orange over ITO/CdS/ZnO interface composite films.** School of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110168, China, 2008.

SILVA, S. S.; MAGALHÃES, F.; SANSIVIERO, M. T. C. **Nanocompósitos Semicondutores ZnO/TiO<sub>2</sub>. Testes Fotocatalíticos.** *Quim. Nova*, Vol. 33, No. 1, 85-89, 2010.

SODIS, **Climatic Conditions: Solar Radiation**, disponível em: <http://www.sodis.ch>, Technical Note 5, 2003.

STEVENSON, F. **Cycles of soil carbon, nitrogen, phosphorus, sulfur and micronutrients.** New York: John Willey, 380 p., 1985.

TAUK, S. M.; **Biodegradação de Resíduos Orgânicos no Solo.** *Revista Brasileira de Geociência*. 20(1-4):299-301, 1990.

TAFFAREL, S. R. **Degradação fotocatalítica de estireno em solução aquosa**. Dissertação – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2007.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F.; **Processos Oxidativos Avançados**. Caderno Temático, Vol. 03. Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP. Campinas, 2004.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. **Principais Métodos de Caracterização da Porosidade de Resinas à Base de Divinilbenzeno**. *Quim. Nova*, Vol. 24, No. 6, 808-818, 2001.

VALENTE, J. P. S.; ARAÚJO, A. B.; BOZANO, D. F.; PADILHA, P.M.; FLORENTINO, A. O.; **Síntese e caracterização textural do catalisador CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> obtido via sol-gel: fotocatalise do composto modelo hidrogenoftalato de potássio**. *Eclética Química*, São Paulo, 30(3): 7-13, 2005.

VARGHESE, O. K.; PAULOSE, M.; LATEMPA, T. J.; GRIMES, C. A. **High-Rate Solar Photocatalytic Conversion of CO<sub>2</sub> and Water Vapor to Hydrocarbon Fuels**. *Nano Letters*, Vol. 9, N. 2, 2009.

VOHRA, M. S.; DAVIS, A. P. **Photocatalytic oxidation: the process and its practical applications**. Proceedings of the twenty-fifth Mid-Atlantic Industrial Waste Conference. Edited by Allen P. Davis – University of Maryland, 1993.

WEI, T-Y.; WAN, C-C. **Heterogeneous photocatalytic oxidation of phenol with titanium dioxide powders**. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.30, n.6, p.1293-1300, 1991.

WHO. **Guidelines for Drinking Water Quality**, 2 ed. Vol. 1, Geneva: World Health Organization, 1993.

YAMAGUCHI T, TAKAMURA H, MATOBA T & TERAJO J. **HPLC method for evaluation of the free radical-scavenging activity of foods by using 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl**. *Biosci Biotechnol Biochem* 62: 1201-1204, 1998.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F.; **Mecanismo de Fotodegradação de Compostos Orgânicos Catalisada por TiO<sub>2</sub>**. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas – SP, 1997.

## ANEXO I

**A1-** Cálculo do volume dos reagentes utilizado no processo de preparação do catalisador óxido de zinco:

$$V(\text{mL})_{\text{Nitrato}} = ((MM_{\text{Nitrato}} \times X_{\text{óxido}} (\text{g}) / MM_{\text{M-}}) \times 1000) / C(\text{g/L})_{\text{Nitrato}} \times MM_{\text{Nitrato}}$$

Onde:

$V(\text{mL})_{\text{Nitrato}}$  = Volume da solução do nitrato do metal,

$MM_{\text{Nitrato}}$  = Massa molecular do nitrato do metal,

$X_{\text{catalisador}} (\text{g})$  = Massa desejada do catalisador,

$MM_{\text{M}}$  = Massa molecular do metal,

$C(\text{g/L})_{\text{Nitrato}}$  = Concentração da solução de nitrato do metal.

$$V(\text{mL})_{\text{Carbonato}} = (2(MM_{\text{Nitrato}} \times X_{\text{óxido}} (\text{g}) / MM_{\text{M-}}) \times MM_{\text{Carbonato}}) \times 1000 / C(\text{g/L})_{\text{Carbonato}} \times MM_{\text{Carbonato}}$$

Onde:

$V(\text{mL})_{\text{Carbonato}}$  = Volume da solução de carbonato de sódio,

$MM_{\text{Carbonato}}$  = Massa molecular do carbonato de sódio,

$C(\text{g/L})_{\text{Carbonato}}$  = Concentração da solução do carbonato de sódio.