

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

**IMOBILIZAÇÃO DE NAFION/TiO₂ EM FILTRO DE POLIÉSTER
PARA A DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE POLUENTES
ORGÂNICOS**

Autora: Mychelli Andrade Santos

Orientadores: Prof^a. Silvia Maria Egues Dariva, D.Sc.

Prof. Giancarlo Richard Salazar Banda, D.Sc.

ARACAJU, SE - BRASIL

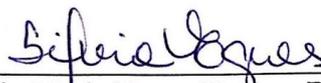
FEVEREIRO DE 2018

IMOBILIZAÇÃO DE NAFION/TiO₂ EM FILTRO DE POLIÉSTER PARA A
DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE POLUENTES ORGÂNICOS

Mychelli Andrade Santos

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA 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

Aprovada por:



Silvia Maria Egues Dariva, D.Sc

Giancarlo Richard Salazar Banda, D.Sc.



Eliane Bezerra Cavalcanti, D.Sc.



Luciano Costa Almeida, D.Sc.

ARACAJU, SE - BRASIL

FEVEREIRO DE 2018

SIB- Sistema Integrado de Bibliotecas

S237i Santos, Mychelli Andrade
Imobilização de Nafion/TiO₂ em filtro de poliéster para a degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos / Mychelli Andrade Santos; orientação [de] Prof.^a Dr.^a Sílvia Maria Eques Dariva, Prof.^o Dr.^o Giancarlo Richard Salazar Banda – Aracaju: UNIT, 2018.

93 f. il.: 30cm

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) - Universidade Tiradentes, 2018

Inclui bibliografia.

1. Nafion/TiO₂. 2. Imobilização. 3. Poliéster. 4. Fotocatálise heterogênea. I. Santos, Mychelli Andrade. II. Dariva, Sílvia Maria Eques. (orient.). III. Banda, Giancarlo Richard Salazar (orient.). IV. Universidade Tiradentes. V. Título.

CDU: 549. 514.6: 544. 526.5

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor,
mas lutei para que o melhor fosse feito.
Não sou o que deveria ser,
mas Graças a Deus,
não sou o que era antes”.
(Marthin Luther King)

Agradecimentos

Quando iniciei o mestrado não tinha certeza se era o melhor a escolher. Hoje, posso dizer que sim, é o que quero para o resto da minha vida. Agora sou Mestre em Engenharia de Processos. Esses dois anos foram árduos, cheio de desafios, mas também foram felizes, de amadurecimento, conhecimento, vitórias e muitas amizades.

Quero então, agradecer aqueles que compartilharam comigo essa conquista, afinal, eu não teria conseguido sozinha. A Deus agradeço por transformar minha fragilidade em coragem, firmeza e forças para chegar até aqui. Mainha e painho (Givanda e Valter) agradeço por estarem sempre comigo, torcendo pelo meu sucesso. Pelas palavras confiantes que me fizeram sentir tão segura mesmo distante, e pela confiança depositada. Sem vocês nada disso seria possível, e por isso dedico-lhes o mérito dessa conquista. Amo vocês! Myka, minha irmã obrigada por contribuir com sua força e coragem, por ser paciente, amiga e por entender meus momentos de estresse. Te amo incondicionalmente. Agradeço de coração a toda minha família: avós, avôs, bisavô, bisavó, tios, tias, primos e primas. E as minhas Lulus agradeço por toda amizade, carinho e compreensão.

As minhas amigas que desde a graduação estão comigo Kátillis, Marilis, Momis e Thau, obrigada por me compreenderem, por cada abraço, conselho, pelos momentos especiais e por transformarem esses dois anos árduos em felizes. Não esquecendo nossa frase de sempre: *Vai dar certo, afinal sempre deu!* Amo vocês.

Ao melhor grupo Sem Limites (SL): Elvio, Iago, Brendha, Ronney, Kelvis, Marcela, Matheus, Denisson as outras quatro já foram citadas acima, vocês são peças fundamentais desse momento. Obrigada por proporcionarem os melhores dois anos da minha vida. Com vocês, essa jornada tornou-se muito mais gratificante. Obrigada, por tudo! Amo vocês.

A família LSINCROM em especial a Daiane, Jamilly e Pedro agradeço por me acolherem tão bem e por todos momentos compartilhados. Aos meus amigos do NUESC por toda ajuda e carinho. Aos companheiros de turma desse mestrado: Arley, Paulo Alexandre, Jaislan, Thiara, Yago Veloso e Isabela muito obrigado, nossa turma sem dúvidas é a melhor.

Aos professores do NUESC Dariva, Elton e Gustavo por todo apoio. A Juliana (*team forever*) agradeço pelo carinho, paciência, suporte, sempre disposta a me ajudar, incentivo e principalmente pela sua amizade. A minha orientadora e segunda mãe na vida de pesquisa Silvia, pela oportunidade, por todo o conhecimento proporcionado, pela confiança, por sua

calma, palavras sábias e serenidade. Enfim, por tudo, a senhora é sensacional. Enfatizo seu grande valor como profissional e também como amiga. Ao meu co-orientador Giancarlo obrigada por todo aprendizado, apoio, e por estar presente desde meu período de Iniciação Científica.

Ao Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais (NUESC), ao Departamento de Química da Universidade Estadual de Maringá (UEM) pela realização das caracterizações dos materiais. Ao Laboratório de Pesquisa em Alimentos (LPA) pelas análises de FT-IR, ao Laboratório de Tratamento de Resíduos e Efluentes (LTRE/ITP/UNIT) pela análise dos subprodutos e o teste de toxicidade. Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), a Fundação de Apoio à Pesquisa e a Inovação Tecnológica (FAPITEC) e a Universidade Tiradentes (UNIT) pelo apoio financeiro.

Por fim, minha eterna gratidão a todos que contribuíram de forma direta e indireta na realização desse sonho. **MUITO OBRIGADO!**

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.

IMOBILIZAÇÃO DE NAFION/TiO₂ EM FILTRO DE POLIÉSTER PARA A DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE POLUENTES ORGÂNICOS

Mychelli Andrade Santos

A utilização de fotocatalisadores imobilizados é um desafio, mas também uma necessidade para o uso comercial do processo de fotocatalise heterogênea, uma vez que os fotocatalisadores, de modo geral, tais como o TiO₂, é um pó fino, difícil de ser recuperado. Assim, neste trabalho, foram desenvolvidos compósitos Nafion/TiO₂ imobilizados em um filtro comercial de poliéster para avaliar seu comportamento frente à degradação fotocatalítica de dois poluentes orgânicos em água: azul de metileno (AM) e atrazina (ATZ). O polímero Nafion[®] foi usado como *binder* do TiO₂ na superfície da fibra polimérica, utilizando-se para a imobilização três ciclos de imersão-secagem dos filtros em uma suspensão contendo o Nafion/TiO₂. Os resultados de caracterização física indicaram que a adição do Nafion promoveu melhor adesão do dióxido de titânio no filtro, além de aumentar a espessura, a rugosidade e a hidrofobicidade dos filmes. A cinética de fotodescoloração do azul de metileno sob radiação ultravioleta para os compósitos imobilizados foi mais lenta em comparação aos fotocatalisadores em suspensão. Na descoloração do AM sob radiação visível, os compósitos contendo Nafion mostraram-se ativos. Já na degradação fotocatalítica de atrazina, os compósitos apresentaram comportamento similar à fotólise em todas as condições de pH estudados. Verificou-se a formação dos subprodutos deoisopropilatrazina e deetildeoisopropilatrazina oriundos da degradação da ATZ. Após a degradação da ATZ na presença do compósito, a solução final mostrou-se menos tóxica. Além disso, o compósito imobilizado pôde ser reutilizado durante três ciclos, sem perder eficiência, tanto na descoloração do AM quanto na degradação da ATZ.

Palavras-chave: Nafion/TiO₂, imobilização, poliéster, fotocatalise heterogênea.

Abstract of Dissertation presented to the Process Engineering Graduate Program of Universidade Tiradentes as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

IMMOBILIZATION NAFION/TiO₂ IN POLYESTER FILTER FOR THE PHOTOCATALITIC DEGRADATION OF ORGANIC POLLUTANTS

Mychelli Andrade Santos

The use of immobilized photocatalysts is a challenge, but also a necessity for commercial use of the heterogeneous photocatalysis process, since; in general, photocatalysts such as TiO₂ is a fine powder, difficult to recover. Thus, in this work, Nafion/TiO₂ composites were developed and immobilized in a commercial polyester filter to evaluate their behavior towards the photocatalytic degradation of two organic pollutants in water: methylene blue (MB) and atrazine (ATZ). Nafion® polymer was used as a binder of TiO₂ on the polymer fiber surface, using three cycles of immersion-drying of the filters in a suspension containing the Nafion/TiO₂. The results of physical characterization indicated that the addition of Nafion promoted a better adhesion of the titanium dioxide in the filter, besides increasing the thickness, roughness and hydrophobicity of the films. The kinetics of photodiscoloration of methylene blue under ultraviolet radiation for the immobilized composites was slower compared to the photocatalysts in suspension. In the discoloration of the MB under visible radiation the composites containing Nafion were active. In the photocatalytic degradation of atrazine, the composites presented similar behavior to photolysis in all pH conditions studied. The formation of the byproducts Deiosopropylatrazine and Deetildeisopropylatrazine from degradation of ATZ was verified. After degradation of ATZ in presence of the composite, the end solution was less toxic. In addition, the immobilized composite can be reused for three cycles without losing efficiency, both in MB discoloration and in ATZ degradation.

Keywords: Nafion/TiO₂, immobilization, polyester, heterogeneous photocatalysis.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO..... 1

- 1.1 OBJETIVO GERAL 2
- 1.1.2 Objetivos específicos 2

CAPÍTULO 2

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... 5

- 2.1 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS..... 5
 - 2.1.1 Fotocatálise heterogênea..... 6
 - 2.1.2 Mecanismo da fotocatalise heterogênea..... 7
 - 2.1.3 Dióxido de titânio 9
 - 2.1.4 Compósitos Nafion/TiO₂..... 11
- 2.2 IMOBILIZAÇÃO DO CATALISADOR EM SUPORTES..... 14
 - 2.2.1 Tipos de suportes 14
- 2.3 DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE POLUENTES ORGÂNICOS 18
 - 2.3.1 Atrazina 19
 - 2.3.2 Azul de metileno..... 22
- 2.4 ESTADO DA ARTE 25

CAPÍTULO 3

3. IMOBILIZAÇÃO DE NAFION/TiO₂ EM FILTRO DE POLIÉSTER..... 26

- 3.1 METODOLOGIA..... 26
 - 3.1.1 Preparação dos compósitos..... 26
 - 3.1.1.1 Pré-tratamento do filtro de poliéster..... 26
 - 3.1.1.2 Imobilização de TiO₂ e Nafion/TiO₂ no filtro de poliéster 26
 - 3.1.2 Caracterização 28
 - 3.1.2.1 Teste de Aderência 28
 - 3.1.2.2 Microscopia óptica..... 29
 - 3.1.2.3 Microscopia eletrônica de varredura 29
 - 3.1.2.4 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier 29
 - 3.1.2.5 Microscopia de força atômica 29
 - 3.1.2.6 Medidas de ângulo de contato 30
 - 3.1.2.7 Espectroscopia no UV-visível com refletância difusa 30
- 3.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO 30
 - 3.2.1 Imobilização de TiO₂ e Nafion/TiO₂ no filtro de poliéster 30
 - 3.2.2 Caracterização 32
 - 3.2.2.1 Aderência 32
 - 3.2.2.2 Microscopia óptica..... 34
 - 3.2.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) 36
 - 3.2.2.4 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier – FTIR..... 36
 - 3.2.2.5 Microscopia de força atômica 37
 - 3.2.2.6 Medidas de ângulo de contato 39
 - 3.2.2.7 Espectroscopia com refletância difusa no UV-visível 41
- 3.3 CONCLUSÃO PARCIAL 43

CAPÍTULO 4

4. DESCOLORAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO AZUL DE METILENO SOB RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA E VISÍVEL 44

- 4.1 METODOLOGIA..... 44
 - 4.1.1 Descoloração Fotocatalítica de Azul de Metileno..... 44
- 4.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO 46
 - 4.2.1 Descoloração Fotocatalítica de Azul de Metileno..... 46
 - 4.2.1.1 Efeito do pH inicial 46
 - 4.2.1.2 Estudo cinético 49
 - 4.2.1.3 Descoloração do azul de metileno sob irradiação visível 51
 - 4.2.1.4 Reutilização do fotocatalisador..... 52

4.3 CONCLUSÃO PARCIAL	53
CAPÍTULO 5	
5. DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE ATRAZINA SOB RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA.....	54
5.1 METODOLOGIA.....	54
5.1.1 Degradação fotocatalítica de atrazina	54
5.1.1.1 Análise de degradação de ATZ por Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).....	55
5.1.1.2 Análise dos subprodutos da degradação de ATZ por Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) acoplado com um espectrômetro de massas.....	55
5.1.1.3 Teste de toxicidade	56
5.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56
5.2.1 Degradação fotocatalítica	56
5.2.1.1 Efeito do pH	56
5.2.1.2 Estudo cinético	59
5.2.1.3 Subprodutos da degradação de ATZ	60
5.2.1.4 Teste de toxicidade	62
5.2.1.5 Reutilização das amostras	64
5.3 CONCLUSÃO PARCIAL	65
CAPÍTULO 6	
6. CONCLUSÃO.....	66
6.1 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	67
CAPÍTULO 7	
7. REFERÊNCIAS	68
CAPÍTULO 8	
8. ANEXO.....	77

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: MECANISMO DA FOTOCATÁLISE, ADAPTADO DE NOGUEIRA E JARDIM (1998).	7
FIGURA 2: ESTRUTURAS CRISTALINAS DA (A) ANATÁSIO, (B) RUTILO E (C) BRUQUITA, ADAPTADO DE LANDMANN ET AL. (2012).	9
FIGURA 3: ADSORÇÃO DO NAFION NA SUPERFÍCIE DO TIO ₂ , ADAPTADO DE WANG ET AL. (2007). .	11
FIGURA 4: DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE PARAQUAT E FENOL NA SUA MISTURA. COM TIO ₂ : ● PARAQUAT, ▲ FENOL. COM NAFION-TIO ₂ : ○ PARAQUAT, ▲ FENOL.....	12
FIGURA 5: (A) ESPECTRO DE ABSORÇÃO UV-VIS DE AZUL DE METILENO SOB LUZ VISÍVEL NO NF/TIO ₂ . (B) ESPECTRO DE ABSORÇÃO UV-VIS DE RODAMINA B SOB LUZ VISÍVEL NO NF/TIO ₂	13
FIGURA 6: ESTRUTURA DO POLIÉSTER, CÁMARA ET AL. (2016).	15
FIGURA 7: MASSA DE TIO ₂ IMOBILIZADO POR ÁREA DE PET, BARROS ET AL. (2014).	17
FIGURA 8: PRINCIPAIS PRODUTOS DA DEGRADAÇÃO DA ATRAZINA, OTURAN ET AL. (2009).	21
FIGURA 9: ESTRUTURA AM. OS GRUPOS METILO (EM AZUL) PODEM SER SUBSTITUÍDOS POR ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO PARA FORMAR OS CORANTES DESMETILADOS: AZURE A, AZURE B, AZURE C E THIONIN, SANDOVAL ET AL. (2016).	23
FIGURA 10: PROPOSTA DE PRODUTOS DA DEGRADAÇÃO DO AZUL DE METILENO, HOUAS ET AL. (2001).	24
FIGURA 11: PROCESSO DE PREPARAÇÃO DA SUSPENSÃO E IMOBILIZAÇÃO DO NAFION/TIO ₂ NO FILTRO DE POLIÉSTER.	28
FIGURA 12: ESQUEMA IDEALIZADO DA FORMA DE ADESÃO DAS PARTÍCULAS DE TIO ₂ NA PRESENÇA E NA AUSÊNCIA DE NAFION. (A) FP_TIO ₂ (1 OU 2 G), (B) FP_NF/TIO ₂ (1G), (C) FP_NF/TIO ₂ (2G).....	33
FIGURA 13: IMAGENS DE MICROSCOPIA DOS COMPÓSITOS.....	35
FIGURA 14: IMAGENS DE MEV DOS COMPÓSITOS (A) FP_NF/TIO ₂ (50:1) E (B) FP_NF/TIO ₂ (100:1).	36
FIGURA 15: ESPECTROS DE FTIR DO FILTRO DE POLIÉSTER E DOS COMPÓSITOS FP_TIO ₂ (2), FP_NF/TIO ₂ (50:1), FP_NF/TIO ₂ (100:1), FP_NF/TIO ₂ (50:2) E FP_NF/TIO ₂ (100:2).	37
FIGURA 16: IMAGENS DE MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA DOS COMPÓSITOS.	38
FIGURA 17: IMAGENS DOS ÂNGULOS DE CONTATO DOS COMPÓSITOS.	40
FIGURA 18: (A) SUPERFÍCIE DO COMPÓSITO HIDROFÍLICO (B) SUPERFÍCIE DO COMPÓSITO HIDROFÓBICO.....	41
FIGURA 19: (A) ESPECTROS DE UV-VIS DOS MATERIAIS: FILTRO DE POLIÉSTER, FP_TIO ₂ (2), FP_NF/TIO ₂ (50:1), FP_NF/TIO ₂ (100:1) FP_NF/TIO ₂ (50:2) E FP_NF/TIO ₂ (100:2). (B) E O GRÁFICO DA FUNÇÃO DE KUBELKA MUNK VERSUS HV DOS COMPÓSITOS FP_TIO ₂ (2), FP_NF/TIO ₂ (50:1), FP_NF/TIO ₂ (100:1), FP_NF/TIO ₂ (50:2) E FP_NF/TIO ₂ (100:2).	42
FIGURA 20: APARATO EXPERIMENTAL UTILIZADO NA FOTODEGRADAÇÃO. 1: LÂMPADA, 2: CHAPA DE AQUECIMENTO, 3: AMOSTRA, 4: HASTE, 5: COLETOR DO POLUENTE, 6: REATOR, 7: AGITADOR MAGNÉTICO, 8: CAIXA DE ISOLAMENTO.	45

FIGURA 21: DESCOLORAÇÃO DO AZUL DE METILENO COM CONCENTRAÇÃO DE 10 PPM DURANTE 180 MIN (A) PH 3 (B) PH 6 (C) PH 9.	47
FIGURA 22: DESCOLORAÇÃO DO AZUL DE METILENO POR FOTÓLISE, $TiO_2(0,03)$ E $NF/TiO_2(0,03)$ EM SUSPENSÃO E DO COMPÓSITO $FP_NF/TiO_2(50:1)$, EM 8 H REAÇÃO.	52
FIGURA 23: EFEITO DO NÚMERO DE CICLOS DE REUTILIZAÇÃO NA EFICIÊNCIA DE DESCOLORAÇÃO DO AM APÓS 180 MIN DE IRRADIAÇÃO ULTRAVIOLETA NA PRESENÇA DO COMPÓSITO $FP_NF/TiO_2(50:1)$	53
FIGURA 24: DEGRADAÇÃO DE ATRAZINA COM CONCENTRAÇÃO DE 10 PPM DURANTE 60 MIN (A) PH 3 (B) PH 6 (C) PH 9.	58
FIGURA 25: (A) CROMATOGRAMA DO PICO PRINCIPAL DE ATZ. (B) CROMATOGRAMA DOS SUBPRODUTOS FORMADOS PELA DEGRADAÇÃO DE ATZ.	61
FIGURA 26: ROTA DE DEGRADAÇÃO DE ATZ.	62
FIGURA 27: GERMINAÇÃO DAS SEMENTES DE ALFACE COM ATZ EM CONCENTRAÇÃO DE 10 PPM.	62
FIGURA 28: EFEITO DO NÚMERO DE CICLOS DE REUTILIZAÇÃO NA EFICIÊNCIA DA DEGRADAÇÃO DE ATZ APÓS 30 MIN DE IRRADIAÇÃO UV NA PRESENÇA DO COMPÓSITO $FP_NF/TiO_2(50:1)$	64

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: SISTEMAS TÍPICOS DE POA, ADAPTADO DE HUANG ET AL. (1993).	5
TABELA 2: ESTUDOS REALIZADOS COM NAFION/TIO ₂ EM SUSPENSÃO PARA FOTOCATÁLISE DE POLUENTES.	12
TABELA 3: LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO DE ALGUNS TRABALHOS QUE UTILIZARAM MATERIAIS A BASE DE POLIÉSTER COMO SUPORTE PARA IMOBILIZAÇÃO DO TIO ₂ .	16
TABELA 4: PROPRIEDADES FÍSICO-QUIMÍCAS DA ATRAZINA, ADAPTADO DE JAVARONI ET AL. (1999).	19
TABELA 5: PROPRIEDADES FÍSICO-QUIMÍCAS DO AZUL DE METILENO (ADAPTADO DE CHEMSPIDER).	22
TABELA 6: COMPÓSITOS COM AS PROPORÇÕES DE TIO ₂ E NAFION:TIO ₂ .	27
TABELA 7: MASSA DO TIO ₂ E DO NAFION/TIO ₂ IMOBILIZADO NO FILTRO DE POLIÉSTER.	30
TABELA 8: ANÁLISE DE VARIÂNCIA POR TESTE DE TUKEY DAS MÉDIAS DAS MASSAS IMOBILIZADAS OBTIDAS PELAS VARIAÇÕES DE CONCENTRAÇÃO DE NAFION E TIO ₂ NA SUSPENSÃO DE PREPARO.	31
TABELA 9: PORCENTAGEM DE ADERÊNCIA MÉDIA DE TIO ₂ E DE NAFION/TIO ₂ LIXIVIADO.	32
TABELA 10: ANÁLISE DE VARIÂNCIA POR TESTE DE TUKEY DAS MÉDIAS DAS PORCENTAGENS DE ADERÊNCIAS (ADR) OBTIDAS PELAS VARIAÇÕES DE CONCENTRAÇÃO DE NAFION E TIO ₂ NA SUSPENSÃO DE PREPARO.	34
TABELA 11: RUGOSIDADE (R _A) E ALTURA (R _Z) DOS COMPÓSITOS.	38
TABELA 12: VALORES DOS ÂNGULOS DE CONTATO DOS COMPÓSITOS E SEUS RESPECTIVOS DESVIOS.	40
TABELA 13: CONSTANTES DE VELOCIDADE APARENTE INICIAL (K _{APP}) E COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO (R ²) PARA A REAÇÃO COM PH 3.	50
TABELA 14: CONSTANTES DE VELOCIDADE APARENTE INICIAL (K _{APP}) E COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO (R ²) PARA A REAÇÃO COM PH 6.	50
TABELA 15: CONSTANTES DE VELOCIDADE APARENTE INICIAL (K _{APP}) E COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO (R ²) PARA A REAÇÃO COM PH 9.	50
TABELA 16: CONSTANTES DE VELOCIDADE APARENTE INICIAL (K _{APP}) E COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO (R ²) PARA A REAÇÃO COM PH 3.	59
TABELA 17: CONSTANTES DE VELOCIDADE APARENTE INICIAL (K _{APP}) E COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO (R ²) PARA A REAÇÃO COM PH 6.	60
TABELA 18: CONSTANTES DE VELOCIDADE APARENTE INICIAL (K _{APP}) E COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO (R ²) PARA A REAÇÃO COM PH 9.	60
TABELA 19: RESULTADOS DOS ENSAIOS DE TOXICIDADE DE RAIZ DE ALFACE: PORCENTAGEM DE GERMINAÇÃO, CRESCIMENTO MÉDIO (C _M) DAS SEMENTES GERMINADAS E PORCENTAGEM DE VARIAÇÃO DO CRESCIMENTO DA RAIZ EM PRESENÇA DE SOLUÇÕES DE ATRAZINA (C ₀ =10 PPM).	63

LISTA DE SIGLAS

- AFM:** *Atomic force microscope* (microscopia de força atômica)
- AM:** Azul de metileno
- ATZ:** Atrazina
- ATR:** *Attenuated total reflectance* (refletância total atenuada)
- BV:** Banda de valência
- BC:** Banda de condução
- CLAE:** Cromatografia líquida de alta eficiência
- CONAMA:** Conselho Nacional do Meio Ambiente
- CDAT:** 4-acetamido-6-amino-2-cloro-s-triazina
- CDET:** 4-acetoamido-2-cloro-6-etilamino-s-triazina
- CDIT:** 4-acetamido-2-cloro-6-isopropilamino-s-triazina
- DEA:** 2-cloro-4-amino-6-isopropilamino-s-triazina
- DEDIA:** 2-cloro-4,6-amino-s-triazina
- DEHA:** 2-hidroxi-4-amino-6-isopropilamino-s-triazina
- DIA:** 2-cloro-4-etilamino-6-amino-s-triazina
- DIHA:** 2-hidroxi-4-etilamino-6-amino-s-triazina
- DRS:** *Diffuse reflectance spectroscopy* (espectroscopia de refletância difusa)
- DRX:** Difratometria de raio X
- EPA:** *Environmental Protection Agency* (agência de proteção ambiental)
- EVA:** Etileno acetato de vinila
- FTIR:** *Fourier transform infra-red* (espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier)
- HA:** 2-hidroxi-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina
- IUPAC:** *International Union of Pure and Applied Chemistry* (União Internacional de Química Pura)
- MB:** *Methylene blue* (azul de metileno)
- MEV:** Microscopia eletrônica de varredura
- PC:** Policarbonato

PEBD: Polietileno de baixa densidade

PET: polietileno tereftalato

PETG: Politereftalato de etileno-glicol

PMMA: Polimetilmetacrilato

POA: Processos oxidativos avançados

POP: Poluentes orgânicos persistentes

PP: Polipropileno

PS: Poliestireno

PVC: Cloreto de polivinil

TOC: *Total organic carbon* (carbono orgânico total)

US: Ultra-som

U.S. EPA: *United States Environmental Protection Agency* (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos)

UV: Ultravioleta

Vis: Visível

Capítulo 1

1. INTRODUÇÃO

O dióxido de titânio (TiO_2) é um dos semicondutores mais estudados como fotocatalisador, cujas aplicações, propriedades, características estruturais e morfológicas são bem conhecidas (KRIVTSOV *et al.*, 2015). O TiO_2 é um óxido versátil e pode ser aplicado em várias reações químicas sob irradiação adequada como: purificação de ar (TASBIHI *et al.*, 2017), superfícies autolimpantes (SHEN *et al.*, 2015), tratamento de águas residuais e de abastecimento (BOUARIOUA *et al.*, 2017), bactericida (KUO *et al.*, 2016), produção de hidrogênio (KUMARI *et al.*, 2015), entre outros.

O TiO_2 pode ser usado em suspensão no meio reacional ou imobilizado em um suporte adequado. A forma suspensa é mais eficiente no processo de degradação fotocatalítica por propiciar maior área de contato do efluente com as partículas do óxido. Entretanto, o catalisador em suspensão precisa ser agitado ou mantido em fluxo turbulento e, ao final do processo, precisa ser recuperado. O TiO_2 é um pó muito fino, dificultando a separação do óxido da solução tratada. Assim, ocorre uma elevação nos custos operacionais ao realizar esse processo, uma vez que pode ocorrer a deposição das partículas na superfície interna do reator, ocasionando a perda contínua do catalisador. Dessa forma, a sua fixação em um suporte adequado é uma alternativa para contornar estes problemas, eliminando subseqüentes etapas de filtração, além de maior facilidade de implantação de um sistema de reação contínuo e da reutilização do catalisador, tornando o processo mais prático, facilitando a sua inserção comercial (SRIKANTH *et al.*, 2017; LUGO-VEGA *et al.*, 2016).

A associação do TiO_2 com surfactantes e *binders* poliméricos, com intuito de promover melhor adesão em suportes no processo de imobilização, tem sido bastante estudada. Os *binders* poliméricos apresentam maior vantagem, pois são – geralmente – materiais quimicamente inertes e mecanicamente estáveis (HEGEDUS *et al.*, 2017). O Nafion®, um polímero condutor de prótons, normalmente utilizado como um auxiliar na fixação de catalisadores metálicos em células a combustível, tem sido estudado para melhorar a atividade fotocatalítica do TiO_2 sob luz UV (XU *et al.*, 2015; VOHRA e TANAKA 2001). Entretanto, o seu uso como *binder* de TiO_2 em superfícies ainda não foi relatado na literatura.

A seleção do material de suporte é outro fator importante. O suporte ideal deve promover boa adesão do fotocatalisador, ter resistência química e mecânica, de fácil manuseio, baixo custo, e a atividade fotocatalítica não deve ser afetada pelo método de fixação escolhido (BORGES *et al.* 2016). Dentre os suportes, a utilização de materiais poliméricos tem sido considerada. O poliéster atrai um grande interesse para aplicações fotocatalíticas, pois é um polímero flexível que apresenta resistência mecânica, alta durabilidade, alto ponto de fusão, é resistente à absorção de gás, é barato, é fácil de manusear e é facilmente encontrado (SINGH *et al.*, 2013; THREEPOP NATKUL *et al.*, 2014). Entretanto, ainda há uma escassez no mercado nacional de um material compósito imobilizado em filtro de poliéster para emprego em dispositivo ou em equipamento de descontaminação do ar ou da água por fotocatalise heterogênea.

Nesse contexto, o uso de técnicas que facilitem a reutilização do fotocatalisador ajudará tornar o processo de fotocatalise mais ecológico, mais barato e, comercialmente, atraente. Além disso, esses materiais – contendo TiO_2 – são promissores para a completa destruição e eliminação de contaminantes orgânicos no ambiente. Assim, este estudo visa imobilizar o TiO_2 em um filtro de ar condicionado de poliéster, empregando o Nafion como *binder* na fixação. O compósito, assim obtido, será aplicado na remoção de poluentes modelos o azul de metileno (AM) e a atrazina (ATZ) por fotocatalise heterogênea.

1.1 Objetivo geral

Imobilizar nanopartículas de TiO_2 em um filtro comercial de ar condicionado de poliéster, utilizando Nafion como *binder* na fixação e aplicar os compósitos desenvolvidos na degradação fotocatalítica de azul de metileno e atrazina em meio aquoso sob radiação UV e Vis.

1.1.2 Objetivos específicos

- Imobilizar o Nafion/ TiO_2 em um filtro comercial de ar condicionado de poliéster, empregando a técnica de imersão em suspensão;
- Caracterizar os compósitos desenvolvidos, empregando: testes de aderência, imagens de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia de força atômica (AFM), ângulo de contato, espectroscopia no UV-visível com refletância difusa (DRS);

- Realizar descoloração fotocatalítica de azul de metileno com os fotocatalisadores imobilizados em filtro de poliéster em um reator batelada de quartzo, sob radiação ultravioleta e visível;
- Avaliar a descoloração de azul de metileno por espectrofotometria UV-Vis.
- Realizar degradação fotocatalítica de atrazina com os fotocatalisadores imobilizados em filtro de poliéster em um reator batelada de quartzo, sob radiação ultravioleta;
- Analisar a degradação fotocatalítica de atrazina por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), analisar a formação dos subprodutos oriundos da degradação, verificar a toxicidade de soluções de atrazina.
- Observar a reutilização do compósito frente à descoloração do azul de metileno e à degradação de atrazina.

Estrutura da dissertação

Além desse capítulo 1, essa dissertação está estruturada da seguinte forma:

- No capítulo 2, encontra-se uma revisão bibliográfica dos princípios gerais da fotocatalise heterogênea, dióxido de titânio, compósitos Nafion/TiO₂ e imobilização.

- O capítulo 3 relata o tema: *Imobilização de Nafion/TiO₂ em filtro de poliéster*. Este capítulo apresenta a metodologia da etapa de preparo da suspensão, a imobilização de Nafion/TiO₂ sobre filtro de poliéster e as caracterizações por diferentes técnicas. Em seguida, são apresentados os resultados e a discussão e uma conclusão parcial.

- No capítulo 4, disserta-se o tema: *Descoloração fotocatalítica do azul metileno sob radiação UV e visível*. Neste capítulo, é apresentada a metodologia para descoloração fotocatalítica do AM. Posteriormente, são apresentados os resultados, a discussão, finalizando com uma conclusão parcial.

- No capítulo 5, é apresentado o tema: *Degradação fotocatalítica de atrazina sob radiação UV*. Neste capítulo, é abordada a metodologia para degradação fotocatalítica de ATZ, de análise da degradação e dos subprodutos e o teste de toxicidade. Em seguida, são apresentados os resultados, a discussão, finalizando também com uma conclusão parcial.

- No capítulo 6, discorrem-se a conclusão final sobre o trabalho e as sugestões de trabalhos futuros.

Capítulo 2

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Processos oxidativos avançados

Os processos oxidativos avançados são baseados na formação de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), agente altamente oxidante. Os radicais hidroxila são extremamente instáveis, reativos, e não seletivos. Com isso, permitem a completa mineralização (oxidação total) de inúmeras espécies químicas de relevância ambiental em tempos relativamente curtos (ETAIW e EL-BENDARY, 2012).

Os POA dividem-se em sistemas homogêneos e heterogêneos em que os radicais hidroxila são gerados com incidência de radiação (processo fotoquímico) e sem irradiação (processo não fotoquímico). Os processos homogêneos envolvem a utilização de: ozônio, peróxido de hidrogênio, ultrassom, radiação ultravioleta e reagente de Fenton, enquanto os processos heterogêneos utilizam semicondutores como dióxido de titânio (fotocatálise heterogênea) sob radiação UV (NOGUEIRA e JARDIM, 1998). A Tabela 1 apresenta sistemas típicos de POA.

Tabela 1: Sistemas típicos de POA, adaptado de HUANG *et al.* (1993).

Sistema Homogêneo		Sistema Heterogêneo	
Fotoquímico	Não fotoquímico	Fotoquímico	Não fotoquímico
O_3/UV	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{TiO}_2/\text{O}_2/\text{UV}$	Eletro-Fenton
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	O_3/OH^-	$\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	
Feixe de elétrons	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (Fenton)		
US (Ultra-som)	Fenton-Like		
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{US}$			
UV/US			
UV (fotólise)			
Foton-Fenton			

Os POA têm sido amplamente estudados por serem sustentáveis em longo prazo, além de sua capacidade de degradar um grande número de substâncias persistentes através de procedimentos de custo relativamente baixo e de simples operação. Dentre os POA, a

fotocatálise heterogênea chama muita atenção em vista de sua facilidade de operação, da possibilidade de utilização da energia solar como fonte de radiação UV e por ser promissora na destruição de uma grande variedade de compostos orgânicos (WANG *et al.*, 2016).

2.1.1 Fotocatálise heterogênea

No passado, algumas tentativas foram feitas para definir o termo fotocatalise. A IUPAC (União Internacional de Química Pura) define a fotocatalise como uma reação catalítica que envolve a absorção de luz por um catalisador ou por um substrato (BRASLAVSKY e HOUK, 1988). Em um estudo posterior, a fotocatalise foi definida como uma reação catalítica que envolve ativação de um catalisador por absorção da luz (VERHOEVEN, 1996). Desde então, representa a divisão da química que estuda as reações catalíticas que ocorrem sob o efeito da luz (PARMON *et al.*, 2002). A fotocatalise teve suas origens na década de setenta e início da década de oitenta quando foram desenvolvidas pesquisas em sistemas fotoeletroquímicos foram desenvolvidas para conversão de energia solar em química (HITCHMAN *et al.*, 1996).

A fotocatalise heterogênea inclui uma grande variedade de reações: oxidação leve ou total, desidrogenação – dissociação da água, dentre outras. Do ponto de vista reacional, a mesma pode ocorrer em fase gasosa, em fase líquida orgânica ou em soluções aquosas. Dessa forma, o processo é composto por cinco fases independentes (HERRMANN *et al.*, 1999).

- 1- Transferência dos reagentes da fase do fluido para a superfície do semicondutor;
- 2- Adsorção dos reagentes à superfície do semicondutor;
- 3- Reação na fase adsorvida sob irradiação;
- 4- Dessorção dos produtos;
- 5- Remoção dos produtos da região de interface;

A fotocatalise heterogênea tem diversas aplicações como: desodorização de ambientes (JO *et al.*, 2015), vidros auto limpantes e antiembaçantes (SHEN *et al.*, 2015) degradação de compostos orgânicos voláteis (ZHENG *et al.*, 2015), remoção de poluentes orgânicos (SANDOVAL *et al.*, 2016), produção de hidrogênio (LANESE *et al.*, 2013), tintas fotocatalíticas (BOGATU *et al.*, 2016), entre outros.

O processo heterogêneo emprega um catalisador sólido, geralmente um semicondutor como TiO₂, ZnO, Fe₂O₃, CdS e ZnS. Os semicondutores são considerados os fotocatalisadores mais adequados por apresentarem as seguintes características: energia do *band gap* adequada,

estabilidade frente à fotocorrosão, natureza não tóxica, baixo custo e características físicas que o possibilitem atuar como catalisador. Dentre os semicondutores, o dióxido de titânio destaca-se como um dos mais fotoativos, sendo o fotocatalisador mais aplicado (De LASA *et al.*, 2005).

2.1.2 Mecanismo da fotocatalise heterogênea

O princípio da fotocatalise heterogênea está relacionado à excitação de um sólido semicondutor por irradiação ultravioleta, visando a geração de reações de oxidação e a redução na interface sólido/fluido. Os semicondutores podem atuar como sensibilizadores para processos redox induzidos pela luz, devido à sua estrutura eletrônica, que é caracterizada por uma banda de valência (BV) preenchida e uma banda de condução (BC) vazia, sendo a região entre elas chamada de *band gap* (Figura 1). A absorção de fótons com energia superior à energia de *band gap* resulta na promoção de um elétron (e^-) da banda de valência para a banda de condução com geração concomitante de uma lacuna (h^+) na banda de valência. Esta lacuna pode oxidar água adsorvida na superfície do catalisador, formando radicais hidroxila, enquanto o elétron na BC reage com o O_2 , formando espécies de oxigênio reativas como ânions superóxidos. Há uma alta probabilidade da recombinação elétron/lacuna no interior da estrutura do fotocatalisador ou na superfície, desativando-o através da liberação de energia térmica, prejudicando dessa forma, a atividade fotocatalítica do semicondutor (HOFFMANN *et al.*, 1995; LOPES *et al.*, 2015).

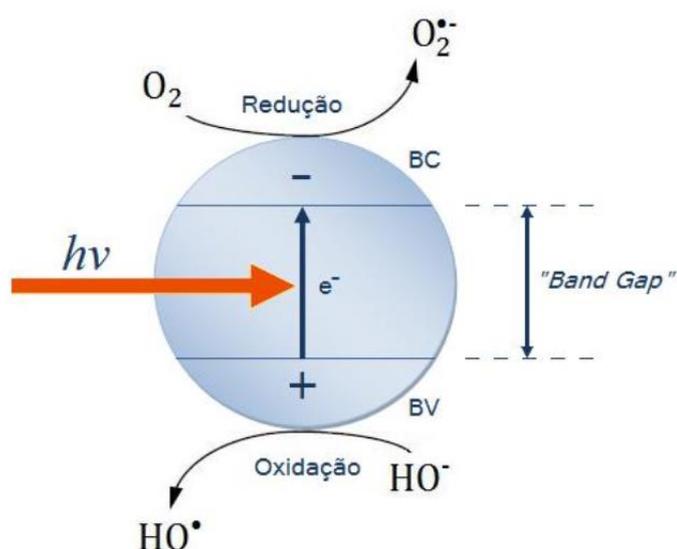


Figura 1: Mecanismo da fotocatalise, adaptado de NOGUEIRA e JARDIM (1998).

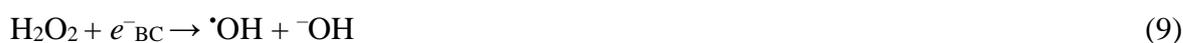
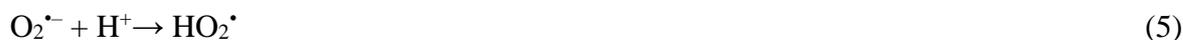
Segundo o mecanismo apresentado na Figura 1, as reações (1) a (10) a seguir exemplificam de forma simplificada as reações de geração dos radicais hidroxila que ocorrem em contato com o fotocatalisador. A reação 1 representa a excitação do catalisador pela energia de fótons maior do que o *band gap*, gerando os pares elétron/lacuna.



Uma vez na superfície do semicondutor, na ausência de qualquer acceptor adequado (por e^-_{BC}) e do doador (por h^+_{BV}), irá ocorrer a recombinação em questão de nanosegundos, evitando qualquer reação subsequente (IBHADON e FITZPATRICK, 2013). Os ânions hidroxila e as moléculas de água adsorvidas sobre a superfície do semicondutor agem como doadores de elétrons, enquanto o oxigênio molecular atua como acceptor de elétrons, conduzindo à formação de radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) e de radical superóxido $\text{O}_2^{\cdot-}$ (reações 2-4, respectivamente).



Segundo OKAMOTO *et al.* (1985), o oxigênio tem um papel importante nas reações mediadas por semicondutores, aprisionando o elétron da banda de condução como íon radical superóxido $\text{O}_2^{\cdot-}$, evitando assim o processo de recombinação elétron-lacuna, pois consome o elétron (e^-_{BC}). Dessa forma, esse íon pode promover uma série de reações em cadeia, levando à formação e à quebra do H_2O_2 , quebra essa que resulta na geração de mais radicais ($\cdot\text{OH}$) (reações 5-10).



2.1.3 Dióxido de titânio

O dióxido de titânio tem sido amplamente estudado como um fotocatalisador semicondutor por apresentar alta fotoatividade, boa estabilidade química e térmica, baixo custo, baixa toxicidade, ativação por luz ultravioleta e possibilidade de imobilização sobre sólidos (PELAEZ *et al.*, 2012). FUJISHIMA e HONDA (1972) relataram o primeiro avanço: a divisão da água em hidrogênio e oxigênio em uma célula fotoeletroquímica usando um ânodo de TiO_2 e um contra eletrodo de Pt. Já FRANK e BARD (1977) utilizaram pela primeira vez, a fotocatalise de dióxido de titânio para remoção de poluentes ambientais.

O TiO_2 apresenta-se, principalmente, em três formas polimorfas: anatásio (tetragonal, grupo espacial $I4_1/amd$), rutilo (tetragonal, grupo espacial $P4_2/mnm$), e bruquita, (ortorrômbica, grupo espacial $Pbca$), tal como representado na Figura 2. O *band gap* para o anatásio é de 3,2 eV, para o rutilo 3,0 eV e para a bruquita 3,2 eV. A fase anatásio tem usualmente os melhores desempenhos fotocatalíticos, enquanto a fase rutilo é a fase mais estável, com tamanhos de cristalitos superiores. No entanto, verificou-se que os pós de TiO_2 , consistindo em nanocristais misturados de anatásio e de rutilo, exibem uma fotoatividade melhor do que o anatase puro em muitos sistemas de reação. Um exemplo bem conhecido é o TiO_2 -P25 da DEGUSSA, que é um pó fino de TiO_2 , com uma proporção de nanocristais de anatásio para rutilo de 4:1 em massa, superfície específica de $50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e tamanho médio de partícula de 21 nm. A unidade base da estrutura cristalina de TiO_2 é um octaedro baseado em átomos de oxigênio centrado num átomo de titânio, resultando na fórmula molecular de $(\text{TiO}_6)^{2-}$ (ZHENG *et al.*, 2010).

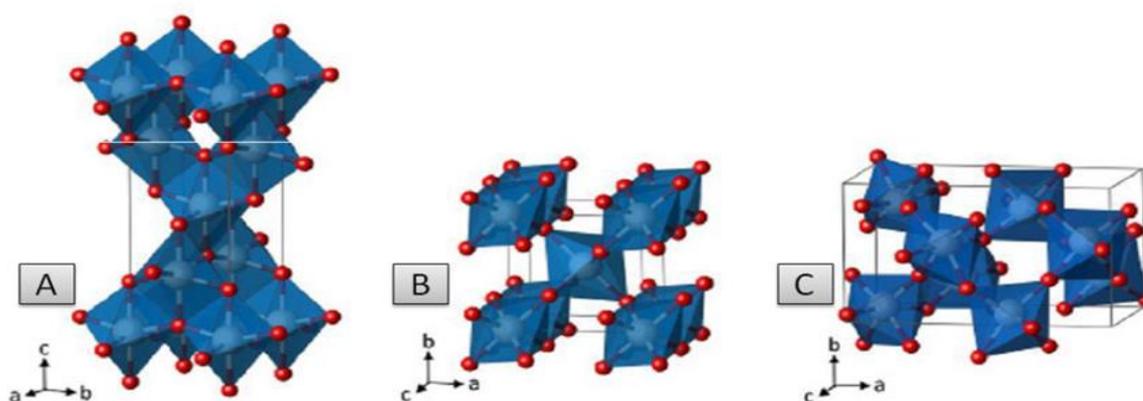


Figura 2: Estruturas cristalinas da (a) anatásio, (b) rutilo e (c) bruquita, adaptado de LANDMANN *et al.* (2012).

Devido à sua versatilidade, o dióxido de titânio tem sido utilizado em diversas aplicações, tais como: células a combustível, células fotovoltaicas, fotocatalisadores, anticorrosivos, sensores de gás, óxido semiconductor, ótica de alta refração, área médica e biológica dentre outras (SUNG *et al.*, 2006; DAHL *et al.*, 2014).

A maioria das aplicações utilizam o dióxido de titânio em suspensão e sob mistura completa, o que confere vantagens como maior eficiência fotocatalítica devido à maior área superficial disponível para reação. No entanto, a separação do pó do estado líquido utilizado nos processos de tratamento e a reciclagem de água são problemáticas devido às partículas nanométricas do TiO₂, e também à profundidade de penetração da luz UV, que é limitada, devido à forte absorção por ambas as partículas de catalisador e pelas espécies orgânicas dissolvidas. Assim, essas dificuldades podem ser superadas, utilizando o fotocatalisador imobilizado em suportes estáveis, o que simplifica seu manuseio, possibilita sua modificação catalítica e otimiza o processo (GUPTA e TRIPATHI, 2011).

Com o propósito de melhorar a adesão de filmes de TiO₂ em suportes, a utilização de *binders* poliméricos e surfactantes tem sido considerada (CALDERON-MORENO *et al.*, 2014; MARIQUIT *et al.*, 2015). O uso dos surfactantes apresenta limitações, pois ele é decomposto por TiO₂ sob iluminação UV. Dessa forma deve ser aplicado somente em sistemas de utilização de luz visível. Além disso, as soluções de surfactantes facilmente espumam, o que dificulta a manipulação (KHAN *et al.*, 2017). Já os *binders* poliméricos destacam-se, pois são materiais não tóxicos, quimicamente inertes, apresentam alta resistência à radiação UV e não sofrem facilmente oxidação (SINGH *et al.*, 2013).

A utilização de polímeros condutores como *binder* é interessante, pois eles facilitam a transferência de elétrons entre as nanopartículas e o meio reacional. Dentre os diversos polímeros condutores, o Nafion® chama atenção, pois seu uso como *binder* em sistemas eletroquímicos promove a formação de filmes finos, alta condutividade protônica, além de estabilidade (WANG *et al.*, 2014). O Nafion® é um polímero condutor utilizado como *binder* de catalisadores metálicos na superfície de cátodos em células a combustível (ZHANG *et al.*, 2012). Estudos têm investigado a modificação do TiO₂ dopado com Nafion em reações fotocatalíticas, com o intuito de minimizar a taxa de recombinação elétron/lacuna e maximizar a eficiência da fotocatalise (LEE *et al.*, 2005; DING *et al.* 2011; CHOWDHRY e VOHRA 2016). Porém, o seu uso como *binder* para a imobilização de TiO₂ em superfícies não foi encontrado na literatura.

2.1.4 Compósitos Nafion/TiO₂

O Nafion® é um polímero aniônico perfluorado com grupo sulfonato, química e fotoquimicamente inerte em ambos os ambientes, oxidativo e redutor, mesmo sob iluminação UV (PARK e CHOI, 2005). O Nafion® apresenta estrutura nanoporosa, alta estabilidade química e resistência mecânica e, quando utilizado para modificação da superfície do TiO₂, minimiza a taxa de recombinação elétron/lacuna e melhora a eficiência da fotocatalise (CHEN *et al.*, 2010).

A adição do Nafion® sobre a partícula do TiO₂ altera a carga superficial do TiO₂ para negativo. Tal fato é atribuído à presença dos grupos sulfonados aniônicos (SO₃⁻) na camada do Nafion que excedem os grupos de superfície carregados positivamente em TiO₂. A carga superficial modificada pelas camadas adsorvidas de Nafion influencia diretamente a interação eletrostática entre substratos carregados e a superfície do catalisador. As moléculas reagentes carregadas negativamente devem ser repelidas da superfície do Nafion/TiO₂, enquanto que as carregadas positivamente devem ser atraídas (PARK e CHOI, 2005). Assim, a Figura 3 apresenta uma representação da adsorção do Nafion na superfície do TiO₂ proposto por WANG *et al.* (2007).

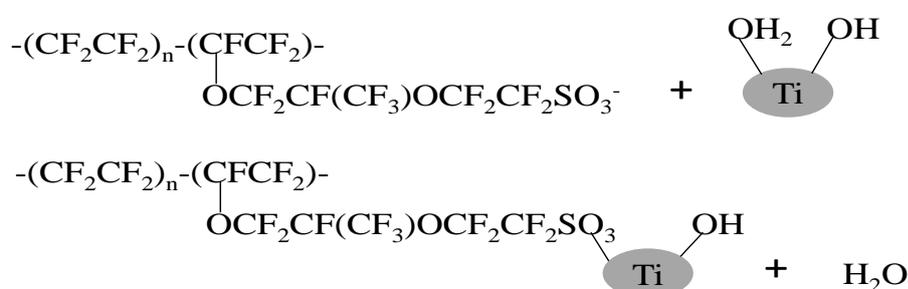


Figura 3: Adsorção do Nafion na superfície do TiO₂, adaptado de WANG *et al.* (2007).

VOHRA e TANAKA (2001) analisaram a degradação fotocatalítica de uma mistura de paraquat e fenol sobre partículas Nafion-TiO₂ (4,5 mg/g) sob luz negra. E verificaram que a degradação do fenol não é afetada pela presença de paraquat, mas a presença do paraquat é suprimida, uma vez que começou apenas após a degradação completa do fenol. No entanto, quando utilizado o TiO₂ revestido com Nafion, a degradação do paraquat foi menos afetada pelo fenol. Assim, os dois compostos começaram a degradar simultaneamente, pois o paraquat tem fortes ligações com Nafion-TiO₂ por ele ser um herbicida catiônico. (Figura 4). Os autores

sugeriram que o fenol ocupe os sítios ativos do TiO₂ puro, evitando, portanto, que o paraquat seja adsorvido na superfície do TiO₂. A Tabela 2 a seguir, apresenta alguns estudos realizados com Nafion/TiO₂ em suspensão para fotocatalise de poluentes.

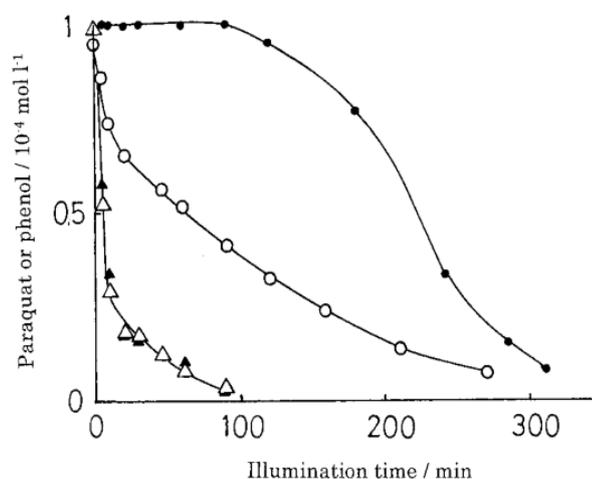


Figura 4: Degradação fotocatalítica de paraquat e fenol na sua mistura. Com TiO₂: ● paraquat, ▲ fenol. Com Nafion-TiO₂: ○ paraquat, △fenol.

Tabela 2: Estudos realizados com Nafion/TiO₂ em suspensão para fotocatalise de poluentes.

Dióxido de titânio (g)	Nafion	Radiação	Poluente	Autor
Fujititan TT-2 2 g	2,25; 4,5; 45; 67,5 mg/g	Luz negra	Paraquat e fenol	VOHRA e TANAKA (2001)
Degussa P-25 0,5 g	45 mg/g	Visível	Azul de metileno Rodamina B Dicloroacetato e laranja ácido 7	PARK e CHOI (2005)
Degussa P-25 0,1 g	100 µL	UV	N-Nitrosodimetilamina	LEE e CHOI (2005)
Degussa P-25 0,143 g	2,5×10 ⁻³ - 2 g/g	UV	Reactive Red 22 Basic Red 2	WANG <i>et al.</i> (2007)
Degussa P-25 1 g	0,5 - 2 mL	UV	Victoria Blue Red	CHEN <i>et al.</i> (2010)
Butóxido de titânio (5, 10, 15, 20 e 30%)	15 mL	UV	Alaranjado de metila	DING <i>et al.</i> (2011)
np-TiO ₂	-	Visível	Azul de metileno Alaranjado de metila	D'ANGELO <i>et al.</i> (2014)
Degussa P-25 1 g	0,1 - 2,0 mL	UV e visível	Amônia	CHOWDHRY e VOHRA (2016)

PARK e CHOI (2005) observaram a degradação fotocatalítica de alguns compostos catiônicos e aniônicos sobre partículas de TiO_2 cobertas com Nafion (Nafion/ TiO_2) numa proporção de 45 mg/g de Nafion/ TiO_2 . A presença da camada de Nafion alterou a carga superficial positiva do TiO_2 ($\equiv\text{TiOH}_2^+$) e, portanto, melhorou a interação eletrostática entre corantes catiônicos (azul de metileno e rodamina B) e a superfície, além disso, os corantes sensibilizaram a superfície do fotocatalisador. Dessa forma, o material mostrou desempenho fotocatalítico sob luz visível. A concentração inicial de 40 μmol de azul de metileno foi reduzida a quase zero em 11 h de reação (Figura 5a), e a rodamina B foi reduzida a quase zero em 2 h de reação (Figura 5b). De modo interessante, a despeito da interação eletrostática desfavorável, a degradação fotocatalítica de compostos aniônicos (dicloroacetato e laranja ácido 7) sob radiação ultravioleta não foi impedida, o que os autores atribuem à eficiência da camada de Nafion em retardar a recombinação de cargas no mecanismo fotocatalítico.

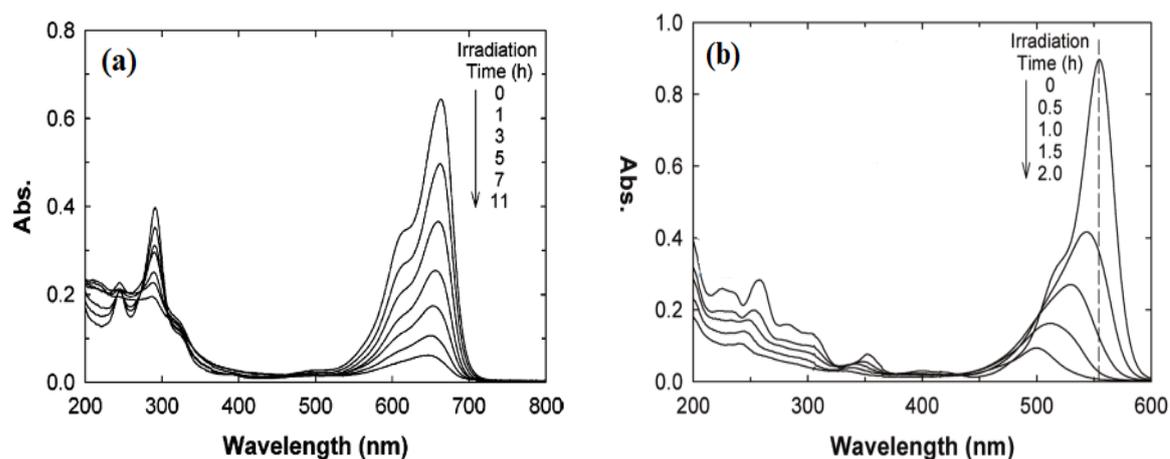


Figura 5: (a) Espectro de absorção UV-vis de azul de metileno sob luz visível no Nf/ TiO_2 . (b) Espectro de absorção UV-vis de rodamina B sob luz visível no Nf/ TiO_2 .

D'ANGELO *et al.* (2014) sintetizaram membranas de Nafion contendo flocos de óxido de grafeno (Nafion-GO) ou nanopartículas de TiO_2 (Nafion- TiO_2) e, sob radiação visível, investigaram a descoloração fotocatalítica de dois poluentes: o corante catiônico azul de metileno e o corante aniônico alaranjado de metila. Eles verificaram que os melhores resultados foram alcançados para a membrana Nafion-GO na descoloração de azul de metileno com velocidade de reação $K_{app} = 13,8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ e para Nafion- TiO_2 na degradação de alaranjado de metila com velocidade de reação $K_{app} = 6,7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. O melhor desempenho da membrana Nafion-GO, na descoloração de azul de metileno, está relacionado, principalmente, com os fenômenos de adsorção devido à presença de flocos de óxido de grafeno, que possuem

individualmente uma alta capacidade de adsorção de azul de metileno, e o polímero Nafion, que mostra uma forte adsorção com corantes catiônicos.

2.2 Imobilização do Catalisador em Suportes

A imobilização de fotocatalisadores sobre um suporte adequado é importante na fotocatalise heterogênea, devido aos problemas de separação e de recuperação associados com o catalisador. No entanto, o aumento da dificuldade na preparação do catalisador e a diminuição da eficiência fotocatalítica, principalmente devido a uma área menos exposta por unidade de peso do catalisador, são desvantagens típicas resultantes (SHAN *et al.*, 2010).

O método de imobilização envolve quatro etapas: (1) preparação do suporte, (2) o contato do suporte com a solução de imobilização por um determinado período de tempo, (3) a secagem do suporte para remoção dos solventes e (4) a ativação do catalisador, por calcinação, por redução ou por outro tratamento adequado a depender do material (PEREGO e VILLA, 1997). Deste modo, diversas técnicas têm sido utilizadas para executar a imobilização de maneira que o catalisador tenha uma distribuição uniforme nos diferentes tipos de suporte. Os métodos de imobilização podem ser físicos, como: o tratamento térmico (RAMASUNDARAM *et al.*, 2016), imersões (*dip coating*) (BRANCHER *et al.*, 2016) e centrifugação (*spin coating*) (WANG *et al.*, 2013) ou químicos como a deposição a vapor (SHAN *et al.*, 2010), eletrodeposição (ZHANG *et al.*, 2011), sol-gel e hidrotérmico (KHATAEE *et al.*, 2012) entre outros. Dentre esses métodos, a técnica por imersão *dip coating* é uma metodologia bastante utilizada para a produção de filmes catalíticos, devido à sua simplicidade e aos baixos custos de síntese associados (LOPES *et al.*, 2013).

2.2.1 Tipos de suportes

A escolha de um suporte, a estrutura do material, a dimensão e as propriedades ópticas são fatores importantes quando se quer atingir uma elevada eficiência na atividade fotocatalítica. Segundo BORGES *et al.* (2016), o suporte ideal deve ter as seguintes propriedades: promover boa adesão no fotocatalisador; ser quimicamente inerte, ter resistência química e mecânica, transparente à radiação UV, elevada área de superfície, apresentar peso leve e de fácil manuseio, ter baixo custo, e a atividade fotocatalítica não ser afetada pelo método de fixação escolhido. Assim, vários estudos foram realizados sobre imobilização de partículas em diversos tipos de suportes. Dentre eles, podem-se citar: vidro (KIM *et al.*, 2016), sílica

(HUSSAIN *et al.*, 2017), celulose (KALE *et al.*, 2016), argila (SEFTEL *et al.*, 2015), zeólitas (JANSSON *et al.*, 2016), polímeros (HEGEDUS *et al.*, 2017), materiais cerâmicos (ZHANG *et al.*, 2017), carvão ativado (KIM e KAN 2016) entre outros.

Dentre esses suportes, os polímeros são uma opção eficaz devido ao seu baixo custo, à inércia química, à resistência mecânica, à alta durabilidade e à baixa densidade. Além disso, os polímeros são relativamente fáceis de sintetizar e de fabricar (SRIKANTH *et al.*, 2017). Muitos trabalhos têm sido desenvolvidos utilizando polímeros como: polietileno tereftalato (PET), policarbonato (PC), polimetilmetacrilato (PMMA), polipropileno (PP), etileno acetato de vinila (EVA), polietileno de baixa densidade (PEBD), politereftalato de etileno-glicol (PETG), cloreto de polivinil (PVC) e poliestireno (PS) (CÁMARA *et al.*, 2016).

O polietileno tereftalato conhecido como poliéster vem ganhando destaque como suporte, pois apresenta propriedades favoráveis como: flexibilidade, estabilidade dimensional durante o ajuste de calor, resistência à abrasão e à luz solar (MEJIA *et al.*, 2010; FAKIN *et al.*, 2014). O poliéster é uma fibra altamente cristalina que consiste em moléculas de polímero altamente ordenadas e compactadas. É um plástico de engenharia bem conhecido, e suas aplicações são expandidas em diferentes áreas como: eletrodomésticos, cosméticos, roupas entre outros (REHAN *et al.*, 2013). A Figura 6 apresenta a estrutura do poliéster. E a Tabela 3 apresenta um levantamento bibliográfico de alguns trabalhos que utilizaram materiais à base de poliéster como suporte para imobilização do TiO₂.

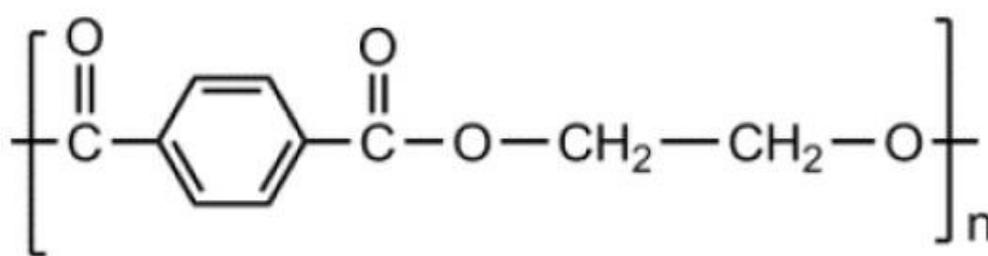


Figura 6: Estrutura do poliéster, CÁMARA *et al.* (2016).

Tabela 3: Levantamento bibliográfico de alguns trabalhos que utilizaram materiais a base de poliéster como suporte para imobilização do TiO₂.

Suporte	Método de imobilização	Aplicação	Radiação	Autor	Ano
Tecido	Imersão	Oxidação fotocatalítica do metanol	UV	MEJIA <i>et al.</i>	2010
Tecido	Imersão	Descoloração fotocatalítica do Acid Blue 113	UV	MONTAZER <i>et al.</i>	2011
Filtro	<i>Spray coating</i>	Oxidação fotocatalítica de formaldeído	UV	HAN <i>et al.</i>	2012
Tecido	Imersão	Descoloração fotocatalítica do azul de metileno e atividade antibactericida	UV e visível	REHAN <i>et al.</i>	2013
Tecido	Imersão	Descoloração fotocatalítica do Amarelo W-6GS, Vermelho W-4BS e Marinha W-RS	UV	FAKIN <i>et al.</i>	2014
Garrafa	Imersão	Degradação fotocatalítica do paracetamol	UV	BARROS <i>et al.</i>	2014
Tecido	Imersão e Hidrotérmico	Descoloração fotocatalítica do Reactive Red 45	UV	KHAN <i>et al.</i>	2015
Tecido	Imersão	Descoloração fotocatalítica do azul de metileno e atividade antibactericida	Solar	HASHEMIZAD <i>et al.</i>	2016
Filtro	<i>Spray coating</i>	Oxidação fotocatalítica de tolueno	Visível	ZHANG <i>et al.</i>	2016
Tecido	Imersão	Teste de auto-limpeza de corantes: azul de toluidina, amido black e vermelho remazol.	Solar	GHOBASHY	2017
Tecido	Imersão	Descoloração fotocatalítica da Rodamina B, oxidação fotocatalítica de tolueno e atividade antibactericida	UV e visível	XU <i>et al.</i>	2018

HAN e colaboradores (2012) imobilizaram nanopartículas de TiO_2 em um filtro de fibra de poliéster através da técnica de *spray coating*, utilizando sílica coloidal como *binder* e aplicaram na oxidação fotocatalítica de formaldeído. Quatro suspensões de revestimento com TiO_2 :*binder* foram preparadas, e a relação de massa utilizada foi: 2:1, 1:1, 1:2, 1:4 (identificadas como amostras: S-1, S-2, S-3 e S-4, respectivamente). Com intuito de comparação do processo de imobilização foi realizada a imobilização utilizando a técnica de *dip-coating*. Os resultados de oxidação fotocatalítica de formaldeído indicaram que a amostra imobilizada através da técnica de *spray coating* apresentou maior eficiência e estabilidade em torno de 92,86 % em comparação com a amostra imobilizada através da técnica *dip-coating* que apresentou eficiência de 75,28 %. Eles sugeriram que a técnica de *spray coating* promoveu uma dispersão mais uniforme do catalisador e uma ligação mais forte formada durante o revestimento por *spray coating* à alta pressão. Além disso, a maior atividade catalítica alcançada foi utilizando o revestimento S-2.

BARROS *et al.* (2014) através da técnica de imersão imobilizaram diferentes quantidades de TiO_2 em pedaços de garrafa de PET, avaliando a atividade fotocatalítica dos filmes na degradação do paracetamol sob radiação UV. Após o processo de imobilização a quantidade de fotocatalisador imobilizado variou pelo número de vezes que a etapa de imobilização foi realizada, obtendo valores de 0,036 a 0,202 mg de TiO_2 por cm^2 de PET, conforme ilustrado na Figura 7. As análises de MEV indicaram que 0,15 mg de TiO_2 por cm^2 de PET foi suficiente para fornecer uma cobertura completa do suporte. As constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem da degradação do paracetamol aumentaram com o aumento do filme de TiO_2 imobilizado na superfície de PET. As maiores constantes cinéticas foram observadas para o filme que continha 0,091 mg de TiO_2 por cm^2 de PET.

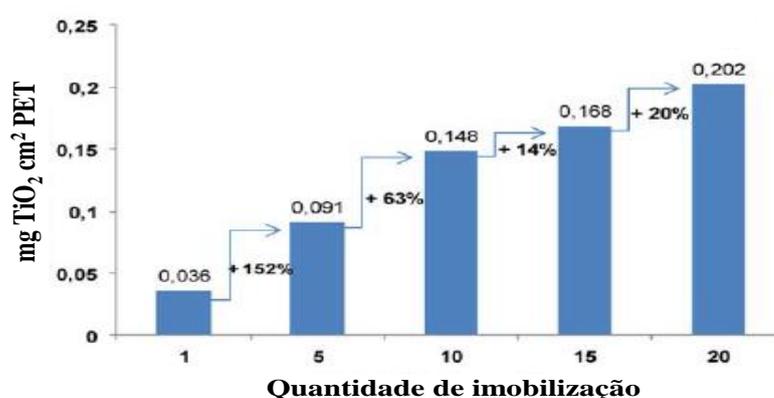


Figura 7: Massa de TiO_2 imobilizado por área de PET, BARROS *et al.* (2014).

XU *et al.* (2018), em seu estudo, revestiram tecidos de poliéster com nanoestruturas de TiO₂. Depois de obter o compósito TiO₂/PET, eles verificaram sua eficiência na descoloração fotocatalítica da Rodamina B, oxidação fotocatalítica de tolueno e atividade antibactericida. Foram obtidos nanofios de TiO₂ anatase mesoporosos e nanotubos de TiO₂ de rutilo monocristalino. Os nanofios de TiO₂ em tecidos de PET apresentaram maior atividade fotocatalítica na descoloração de rodamina B em água e na oxidação do tolueno sob radiação UV, quando comparados com nanotubos de TiO₂/PET ou em filmes nanoparticulados comerciais de P25 Degussa em substratos metálicos. Quando utilizado nanofios de TiO₂/PET sob luz visível a atividade antibacteriana foi alta em torno de 100% de taxa de esterilização de *E. coli* e *S. epidermidis* em apenas 15 min. Os excelentes desempenhos fotocatalítico e antibacteriano podem ser atribuídos aos abundantes grupos hidroxila de superfície, às junções de fase de anatásio/rutilo e de rutilo/broquita, às nanoestruturas 1D mistas e ao *band gap* de 2,5 eV devido à dopagem com nitrogênio.

2.3 Degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos

A industrialização levou consideravelmente ao aumento da geração de efluentes tais como: pesticidas, corantes, fenóis, solventes e outros poluentes orgânicos com intermediários potencialmente cancerígenos em recursos naturais (MOREIRA *et al.*, 2017). Esses poluentes são despejados em corpos d' água sem nenhum tratamento causando graves prejuízos à saúde pública e ao meio ambiente. Com o intuito de minimizar o problema no Brasil – segundo a Resolução nº 430/2011 do CONAMA, os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores, após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, aos padrões e às exigências propostas. Assim, a fotocatalise heterogênea tem sido amplamente estudada para a degradação desses poluentes orgânicos em moléculas não tóxicas.

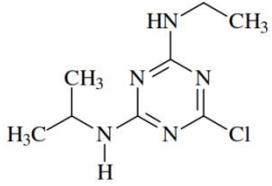
Dentre esses poluentes os herbicidas representam um dos produtos mais amplamente encontrados em águas superficiais e subterrâneas do mundo todo. Tal fato é justificado pela utilização – em larga escala – em áreas agrícolas e urbanas. Dentre os herbicidas, a atrazina (ATZ) se destaca por ser bastante utilizada, principalmente no controle de ervas daninhas associados ao cultivo do milho e que, frequentemente, contamina os recursos hídricos (WIRBISKY *et al.*, 2017).

Os corantes também são uma classe importante de compostos orgânicos sintéticos e compreendem cerca de metade do mercado mundial total de tintas lançado nas águas por muitas indústrias, como: papel, plástico, couro, alimentos, cosméticos e farmacêutico. Entre os corantes, o azul de metileno é um dos mais encontrados em águas residuais (TRANDAFILOVIC *et al.*, 2017).

2.3.1 Atrazina

Segundo a EPA (*Environmental Protection Agency*), a atrazina faz parte da classe química da triazina devido ao seu mecanismo comum de toxicidade. É utilizada, principalmente, na agricultura do milho, do sorgo e da cana-de-açúcar. O mecanismo de ação dessa molécula consiste em inibir o crescimento de plantas daninhas pela interferência no funcionamento normal da fotossíntese. A atrazina quando aplicada ao solo, penetra pelas raízes, transloca-se até as folhas e, aí, atinge e penetra nos cloroplastos, onde atua, destruindo-os (OLIVEIRA *et al.*, 2011). O conhecimento das propriedades físico-químicas da atrazina é muito importante, pois através delas é possível prever o comportamento do mesmo no meio ambiente. Assim, a Tabela 4 apresenta algumas propriedades físico-químicas da atrazina.

Tabela 4: Propriedades físico-químicas da atrazina, adaptado de JAVARONI *et al.* (1999).

Características	
Fórmula molecular	$C_8H_{14}ClN_5$
Estrutura Química	
Nomenclatura	2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina
Massa molecular	215,69 g mol ⁻¹
Ponto de fusão	175 - 177 °C
Ponto de ebulição	205 °C
Densidade	1,187 g cm ³ a 20 °C
Solubilidade em água	33 mg L ⁻¹ a 27 °C
Pressão de vapor	2,89 × 10 ⁻⁷ mmHg 25 °C
pK _a	1,7 a 21 °C

A atrazina é um composto polar, incolor, solúvel em alguns solventes orgânicos como éter, acetona, benzeno, clorofórmio, metanol e acetato de etila, fracamente básico, e sua estabilidade pode ser explicada pela configuração eletrônica de seu anel heterocíclico (WORTHING & HANCE, 1991; ESSER *et al.*, 1985). Devido à sua solubilidade em água, a atrazina não se adsorve substancialmente ao solo, sendo frequentemente encontrada acima dos níveis toleráveis pelas agências de controle ambiental em águas superficiais e em lençóis freáticos. A permanência deste composto no solo é variável, com valores de meia-vida entre 37 dias até 3-5 anos (WIRBISKY *et al.*, 2017).

A utilização da atrazina foi proibida na Europa desde 2004, mas ainda é utilizada em 70 países, como: Brasil, Estados Unidos, Canadá, Argentina e México (KOMSKY-ELBAZ e ROTH, 2017). De acordo com CHEN *et al.* (2011) a atrazina é considerada como um possível carcinógeno humano, uma perigosa substância e, prioritariamente, um composto perturbador endócrino. Em geral, a contaminação da água por atrazina atinge níveis acima do máximo estabelecido pelas legislações ambientais. A União Européia e as autoridades espanholas fixaram um limite de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$, enquanto a U.S. EPA estabeleceu um limite de $3,0 \mu\text{g L}^{-1}$ para a atrazina na água potável (KHAN *et al.*, 2015). Já no Brasil, segundo a Resolução nº 357 de 17 de março de 2005 do CONAMA, a concentração máxima é de $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$.

A ATZ pode se degradar no meio ambiente, e os principais produtos dessa degradação incluem os compostos hidroxilados e clorados. São eles: Deetilatraxina (2-cloro-4-amino-6-isopropilamino-s-triazina - DEA), Deisopropilatraxina (2-cloro-4-etilamino-6-amino-s-triazina - DIA), Deetildeisopropilatraxina (2-cloro-4,6-diamino-s-triazina - DEDIA), Desetilhidroxiatraxina (2-hidroxi-4-amino-6-isopropilamino-s-triazina - DEHA), Deisopropilhidroxiatraxina (2-hidroxi-4-etilamino-6-amino-s-triazina - DIHA) e Hidroxiatraxina (2-hidroxi-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina - HA) (CAMPOS *et al.*, 2017). Segundo, ACERO *et al.* (2000) na degradação via processos que incluem geração de radicais hidroxila, há formação de mais alguns subprodutos: 4-acetamido-2-cloro-6-isopropilamino-s-triazina (CDIT), 4-acetoamido-2-cloro-6-etilamino-s-triazina (CDET), 4-acetamido-6-amino-2-cloro-s-triazina (CDAT). A Figura 8 apresenta os principais produtos da degradação da atrazina.

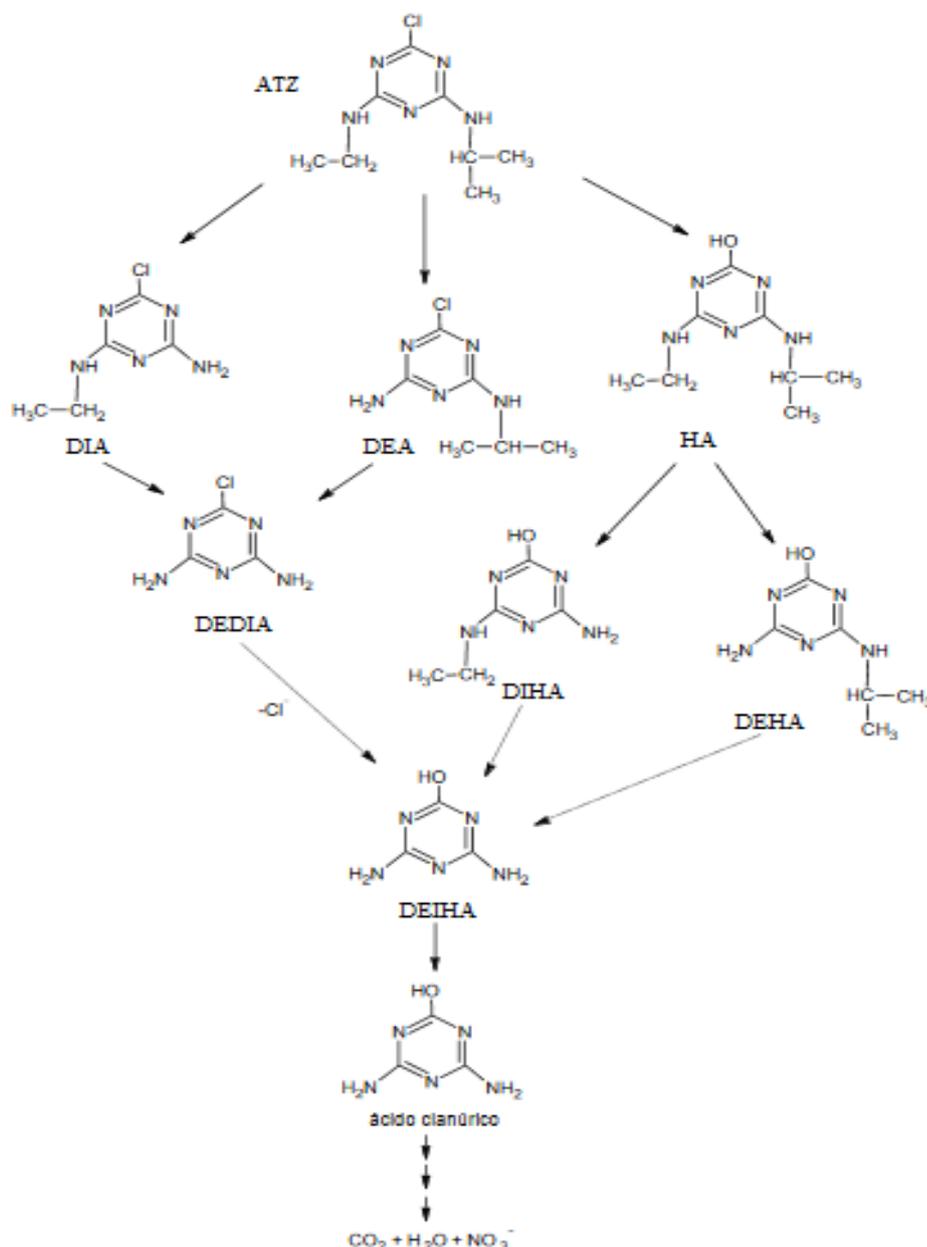


Figura 8: Principais produtos da degradação da atrazina, OTURAN *et al.* (2009).

SANTACRUZ-CHÁVEZ *et al.* (2015) modificaram a carga de TiO_2 P25 DEGUSSA com diferentes nanopartículas metálicas (Au, Ni, Cu), e observaram a degradação fotocatalítica da atrazina na presença de luz UV. Após 300 min de reação, o TiO_2 P25 DEGUSSA sem dopante mineralizou 48% do composto orgânico, enquanto que o catalisador dopado com ouro obteve uma mineralização maior que 60% no mesmo tempo e condições de reação.

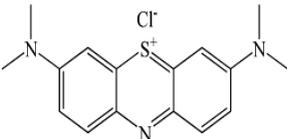
AVILES *et al.* (2017) imobilizaram TiO_2 em vidro reciclado, utilizando a técnica de deposição gravitacional seguido de tratamento térmico e a aplicaram na degradação fotocatalítica da atrazina sob irradiação UV. Durante o processo de imobilização, eles

verificaram que a quantidade de nanopartículas imobilizadas no substrato de vidro aumentou com a temperatura (900 °C) e com tempo de aquecimento (2 h) sem alteração na estrutura polimórfica das nanopartículas. Para os ensaios fotocatalíticos, a degradação completa da atrazina, usando TiO₂ em suspensão, foi observada aos 120 min exposta à luz UV. Já para os materiais imobilizados, a melhor capacidade de degradação foi obtida utilizando partículas de TiO₂ de 16 nm, imobilizadas no vidro com 95% de degradação da atrazina, durante 360 min sob luz UV.

2.3.2 Azul de metileno

O azul de metileno é um membro do grupo tiazina, geralmente utilizado na indústria têxtil. Segundo o Banco Mundial, os países asiáticos como China – por concentrarem a maior produção têxtil do mundo – contribuem cerca de 20% da poluição da água no mundo. A presença deste poluente na água diminui a transparência, impedindo a penetração da luz, diminuindo assim a eficiência da fotossíntese, prejudicando o ecossistema natural (LEE e MILLS *et al.*, 2003). A Tabela 5 apresenta algumas propriedades físico-químicas do azul de metileno.

Tabela 5: Propriedades físico-químicas do azul de metileno (adaptado de ChemSpider).

Características	
Fórmula molecular	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S
Estrutura Química	
Nomenclatura	Cloreto de 3,7-Bis (dimetialamino) fenilatanium
Massa molecular	319,85 g mol ⁻¹
Ponto de fusão	100 - 110 °C
Ponto de ebulição	Decompõe-se
Solubilidade em água	43,6 mg L ⁻¹ a 25 °C
Pressão de vapor	1,3 × 10 ⁻⁷ mmHg 25 °C
pK _a	5,6 a 21 °C

O azul de metileno é um composto aromático heterocíclico, corante catiônico básico, solúvel em água ou em álcool, inodoro, sólido verde escuro e, quando dissolvido em água, torna-se azul (LAYSANDRA *et al.*, 2017). Esse corante por apresentar estabilidade química e ter baixa biodegradabilidade nas águas residuais, pode causar graves problemas de poluição ambiental e para saúde humana. A intoxicação por azul de metileno pode causar queimaduras em contato direto com os olhos, além de náuseas, de vômitos, de transpiração profusa, de confusão mental e de ser cancerígeno (MITTAL e RAY 2016). Devido aos impactos ecológicos adversos da presença de azul de metileno em águas residuais, foram criados limites de detecção desses poluentes na água. No Brasil, segundo a Resolução nº 357 de 17 de março de 2005 do CONAMA, a concentração máxima na água potável é de 0,5 mg L⁻¹.

O AM pode se degradar e os seus subprodutos dependem da técnica utilizada. Inicialmente, ocorre o processo de desmetilação dos grupos auxocromáticos de AM (marcado em círculos Figura 9), que produzem os corantes desmetilados: Azure A, Azure B, Azure C e Thionin (HISAINDEE *et al.*, 2013). HOUAS *et al.* (2001) propôs um mecanismo com TiO₂ que formam outros intermediários, confirmados por cromatografia líquida e gasosa, ambas acopladas a espectrômetro de massas. Esses intermediários estão apresentados na Figura 10.

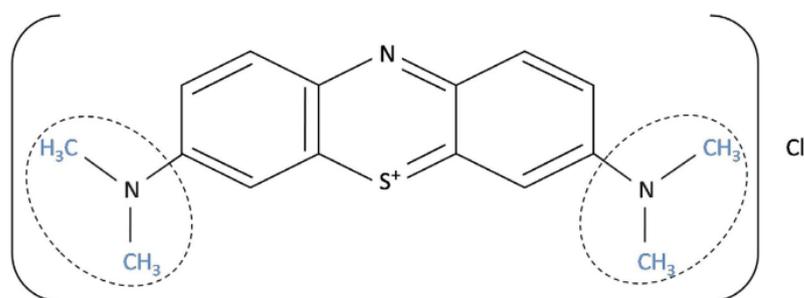


Figura 9: Estrutura AM. Os grupos metilo (em azul) podem ser substituídos por átomos de hidrogênio para formar os corantes desmetilados: Azure A, Azure B, Azure C e Thionin, SANDOVAL *et al.* (2016).

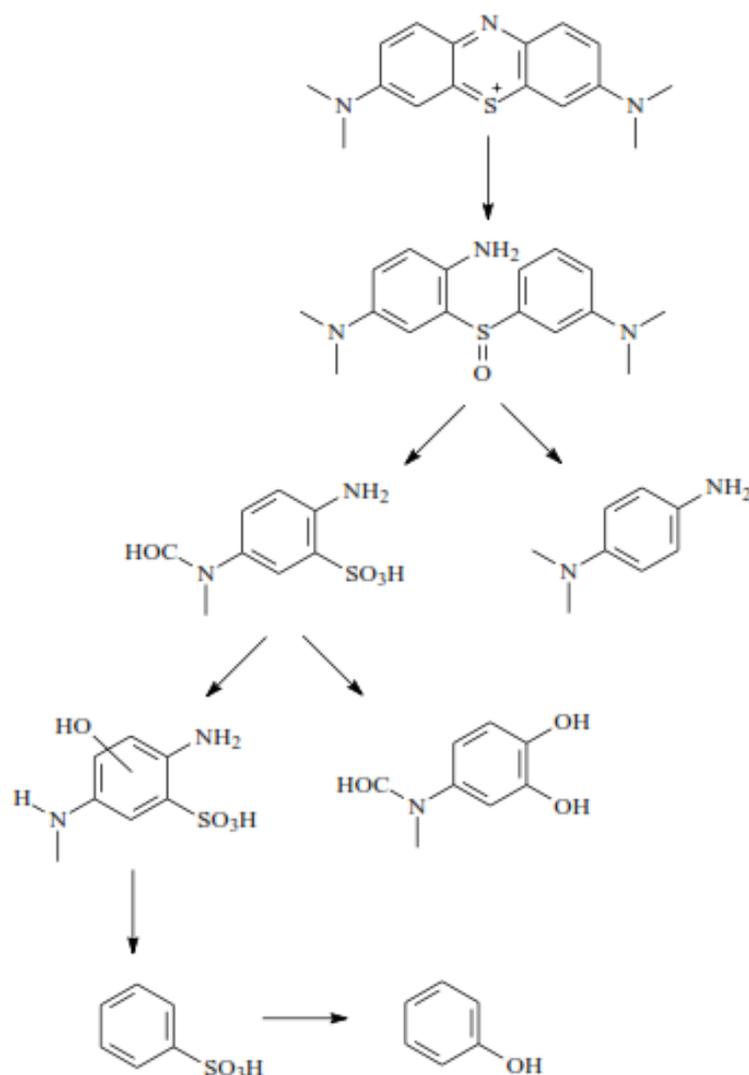


Figura 10: Proposta de produtos da degradação do azul de metileno, HOUAS *et al.* (2001).

SANDOVAL *et al.* (2016) prepararam nanotubos de titânio com diferentes teores de sódio (titanatos de sódio) e aplicaram na adsorção e na descoloração do azul de metileno. Com alto teor de sódio nos nanotubos de titânio, observou-se uma elevada capacidade de adsorção do corante. No entanto, uma descoloração da solução aquosa não foi acompanhada pela mineralização completa do corante (TOC = 29 %). Por outro lado, os nanotubos de titânio com pouco teor de sódio mostrou uma baixa capacidade de adsorção, mas um alto grau de mineralização do corante AM (TOC = 65 %). Nas mesmas condições de reação, o TiO₂ Degussa P-25 teve apenas 41 % de mineralização.

BYBERG *et al.* (2013) utilizaram TiO₂ imobilizado em fibra de celulose sob radiação UV para o tratamento dos corantes ácidos vermelho 80, 81 e 23, violeta 51, amarelo 27 e 50,

todos a 25 mg/L e avaliariam a toxicidade no ensaio de germinação de sementes de *Lactuca sativa* (alface). A toxicidade relativa diminuiu somente para os corantes ácido vermelho 80, 81 e 23 e amarelo 50. Para os outros corantes violeta 51 e amarelo 27, a toxicidade aumentou devido à formação dos subprodutos da reação, que não são totalmente mineralizados.

2.4 Estado da Arte

Após realizada a revisão da literatura ficou evidenciado que não existem trabalhos que utilizam fotocatalisadores Nafion/TiO₂ imobilizados em filtro de poliéster para degradação de atrazina e azul metileno. Recentemente, alguns trabalhos utilizaram polímeros como *binders* do TiO₂ em superfícies, mas o polímero Nafion não foi relatado (SINGH *et al.*, 2013). O compósito Nafion/TiO₂ em suspensão já foi aplicado na degradação do azul de metileno (PARK e CHOI, 2005 e D'ANGELO *et al.*, 2014), no entanto não foram encontrados trabalhos para degradação de atrazina. Além disso, poucos autores estudaram o TiO₂ imobilizado em suportes para fotodegradação da atrazina (AVILES *et al.*, 2017).

Assim, com o intuito de preencher essa lacuna, busca-se desenvolver um compósito Nafion/TiO₂, imobilizado em um filtro de poliéster capaz de realizar a degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos.

Capítulo 3

3. IMOBILIZAÇÃO DE NAFION/TiO₂ EM FILTRO DE POLIÉSTER

Este capítulo apresenta a metodologia da etapa de preparo da suspensão, da imobilização de Nafion/TiO₂ sobre o filtro de poliéster e as caracterizações por diferentes técnicas. Em seguida, é apresentada a discussão dos resultados da etapa de imobilização e das caracterizações. Pôr fim, apresenta uma conclusão parcial. A etapa de preparação dos compósitos e as caracterizações por: teste de aderência, microscopia óptica, microscopia de força atômica (AFM) e espectroscopia de refletância difusa (DRS) foram realizados no Laboratório de Síntese de Materiais e Cromatografia (LSINCROM/ITP/UNIT). A análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizada no Laboratório de Pesquisa em Alimentos (LPA/ITP/UNIT). A análise de ângulo de contato foi realizada no Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais (NUESC/ITP/UNIT). A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada no Departamento de Química da Universidade Estadual de Maringá (UEM).

3.1 Metodologia

3.1.1 Preparação dos compósitos

3.1.1.1 Pré-tratamento do filtro de poliéster

Antes da imobilização do Nafion/TiO₂, o filtro comercial de poliéster (MAHLE LA11 Filtro de cabine) foi pré-tratado para limpeza da sua superfície. Os filtros foram imersos numa solução, contendo água destilada e detergente comum durante 30 min em banho de ultrassom (Ultronique, modelo Q5.9/40A), sendo em seguida exaustivamente lavados com água destilada. Posteriormente, os filtros foram imersos em água destilada por 10 min no ultrassom e, por fim, imersos em álcool isopropílico por mais 30 min no ultrassom para, finalmente, serem secos a temperatura ambiente.

3.1.1.2 Imobilização de TiO₂ e Nafion/TiO₂ no filtro de poliéster

A proporção de Nafion:TiO₂ e a preparação da suspensão utilizadas neste trabalho foram adaptadas do artigo de CHEN *et al.* (2010). Nesta etapa de preparação da suspensão, foram utilizados: nanopartículas de TiO₂ Degussa P-25 (Evonik) com uma proporção em massa de

nanocristais de anatase para rutilo de 4:1, superfície específica de 50 m²g⁻¹ e tamanho médio de partícula de 21 nm; Nafion® 5% (Sigma Aldrich) e álcool isopropílico (Vetec 99,5%).

A Tabela 6 apresenta as proporções de Nafion:TiO₂ estudadas. Para a identificação dos compósitos, criou-se a seguinte nomenclatura: FP_Nf/TiO₂(x:y), em que FP se refere ao filtro de poliéster, Nf/TiO₂, ao Nafion ligado ao TiO₂, *x* representa a massa de Nafion (mg) e *y* representa a massa de TiO₂ em (g) na suspensão de preparo.

Tabela 6: Compósitos com as proporções de TiO₂ e Nafion:TiO₂.

Compósitos	Nafion® 5%		TiO ₂ (g)	Nafion/TiO ₂ (mg/g)
	(mL)	(mg)		
FP_TiO ₂ (1)	-	-	1	-
FP_TiO ₂ (2)	-	-	2	-
FP_Nf/TiO ₂ (50:1)	1	50	1	50
FP_Nf/TiO ₂ (50:2)	1	50	2	25
FP_Nf/TiO ₂ (100:1)	2	100	1	100
FP_Nf/TiO ₂ (100:2)	2	100	2	50

Preparou-se uma suspensão de TiO₂ em 25 mL de álcool isopropílico e submeteu-se à sonicação por meia hora para dispersar os aglomerados de partículas. Sob agitação vigorosa, adicionou-se o volume da solução de Nafion® 5%. Em seguida foi realizada a etapa de imobilização do Nafion/TiO₂ no filtro de poliéster. Foram utilizados pedaços de filtros de poliéster (2,2 × 1,5 cm), com aproximadamente 0,04 g cada. O método de imobilização foi por imersão do substrato na suspensão. Os filtros foram imersos na suspensão Nafion/TiO₂ durante 1 h sob agitação constante em temperatura ambiente. Logo depois, o compósito imobilizado foi levado à estufa para a evaporação do solvente, permanecendo por 30 min a 100 °C. Este procedimento foi repetido mais duas vezes, totalizando três imobilizações. O ganho de massa no suporte de poliéster foi monitorado a cada imersão. Quando utilizado apenas TiO₂ na suspensão de preparo o procedimento foi o mesmo. A Figura 11 apresenta um fluxograma do preparo da suspensão e da etapa de imobilização do Nafion/TiO₂ no filtro de poliéster.

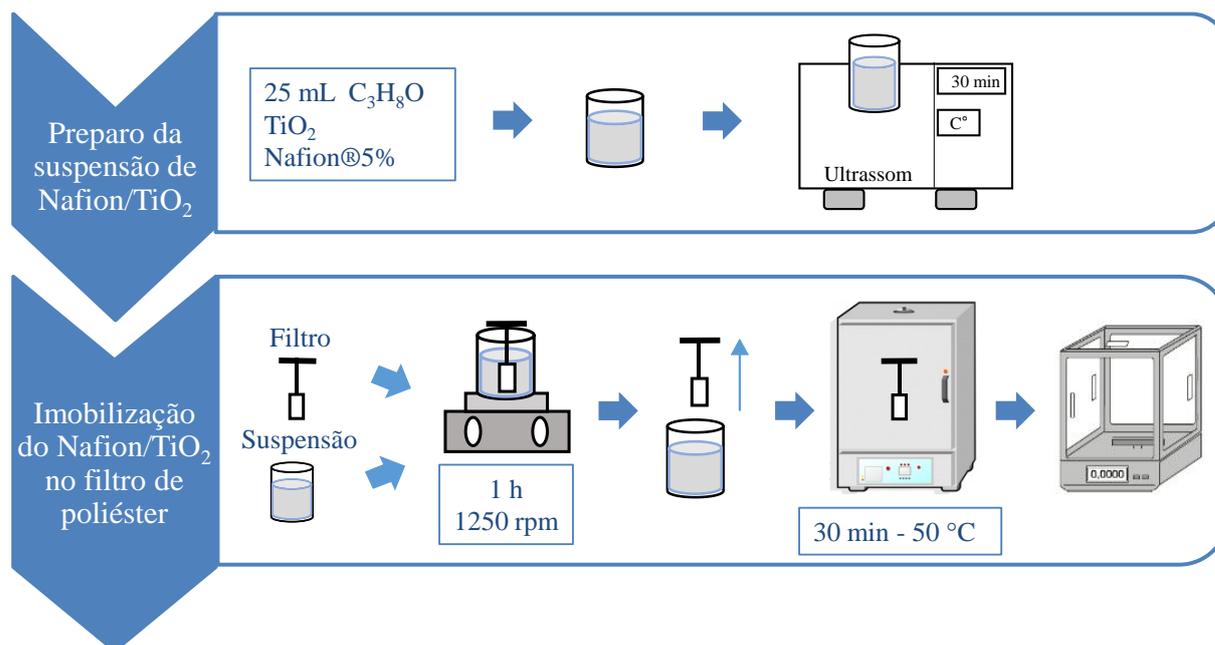


Figura 11: Processo de preparação da suspensão e imobilização do Nafion/TiO₂ no filtro de poliéster.

Uma análise de variância foi realizada no software Statistic versão 12.5, em que o teste de Tukey foi adotado, considerando o nível de significância de $p < 0,05$, com o intuito de avaliar se as quantidades de Nafion e de TiO₂ – utilizadas na suspensão de preparo – apresentam diferenças significativas nos valores das massas dos compósitos após os ensaios de imobilização e de aderência.

Para comparar a atividade fotocatalítica dos fotocatalisadores imobilizados com o desempenho de fotocatalisadores em suspensão, foi preparado um fotocatalisador Nafion/TiO₂ na proporção (50:1), utilizando o mesmo procedimento de preparo da suspensão, detalhado na Figura 10. Na reação fotocatalítica, este fotocatalisador foi usado em 0,03 g e por isso chamado Nf/TiO₂(0,03). Além disso o TiO₂ da Degussa-P25 também foi utilizado em 0,03 g e, por isso, chamado TiO₂(0,03).

3.1.2 Caracterização

3.1.2.1 Teste de Aderência

A aderência do TiO₂ e do Nafion/TiO₂ sobre o filtro de poliéster foi analisada por imersão dos materiais em um becker contendo 25 mL de água mantido em um banho de ultrassom

durante 2 h. A cada 30 min os materiais foram secos em uma estufa a 100 °C durante 1 h e a massa foi analisada. A porcentagem de aderência foi obtida a partir da Equação 1.

$$\text{Porcentagem de aderência} = \frac{M_0 - M_f}{M_0} \times 100 \quad (1)$$

onde, M_0 é a massa inicial e M_f é a massa final após duas h.

3.1.2.2 Microscopia óptica

A distribuição do TiO₂ e do Nafion/TiO₂ sobre o filtro de poliéster foi observada através de imagens de microscopia óptica, utilizando um microscópio SPM-9700 (SHIMADZU) com um scanner de 30 µm.

3.1.2.3 Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia dos compósitos foi observada por microscopia eletrônica de varredura, utilizando um microscópio com canhão de emissão de campo (QUANTA, modelo 250-SEM). Os compósitos foram metalizados com ouro e sobrepostos em um filtro de carbono sobre o suporte metálico.

3.1.2.4 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

A identificação das composições químicas foi realizada utilizando espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Os compósitos foram analisados em um espectrômetro de refletância total atenuada (ATR) (Marca PERKIN ELMER, modelo Frontier FTIR). Os espectros foram coletados entre 4000 e 650 cm⁻¹ de número de onda, com 32 acumulações e resolução máxima de 2 cm⁻¹.

3.1.2.5 Microscopia de força atômica

A obtenção de imagens topográficas, de valores, de rugosidade (R_a) e de altura (R_z) dos compósitos foram obtidos através da técnica de microscopia de força atômica (AFM) em um microscópio SPM-9700 (SHIMADZU). O modo dinâmico foi adotado, e as ponteiros utilizadas foram do tipo Tap 150-G com uma frequência de ressonância de 320 kHz e uma constante de mola de 42 N/m, fornecida por Nano World.

3.1.2.6 Medidas de ângulo de contato

Para verificar a molhabilidade da superfície sólida por um líquido foram realizadas medidas do ângulo de contato por um tensiômetro (Teclis Traker, IT Concept) em temperatura ambiente e com volume da gota de água de 5 µL. A medida foi realizada após a estabilização do valor de ângulo de contato da gota sobre a superfície dos compósitos.

3.1.2.7 Espectroscopia no UV-visível com refletância difusa

As propriedades ópticas foram analisadas pela técnica de espectroscopia no UV-visível com refletância difusa (DRS) na faixa espectral de 200–800 nm. O equipamento empregado foi um espectrofotômetro SHIMADZU – UV 2600 acoplado com esfera de integração ISR-2600 plus tendo como referência o BaSO₃. Os valores de energia de *band gap* foram calculados a partir da inclinação do gráfico da função de Kubelka-Munk (KM) modificada $[(F(R) \cdot hv)^{1/2}]$ versus hv (ZHANG *et al.*, 2015).

3.2 Resultados e Discussão

3.2.1 Imobilização de TiO₂ e Nafion/TiO₂ no filtro de poliéster

A Tabela 7 apresenta a massa do TiO₂ e do Nafion/TiO₂ imobilizado no filtro de poliéster.

Tabela 7: Massa do TiO₂ e do Nafion/TiO₂ imobilizado no filtro de poliéster.

Compósitos	Nafion (mg)	Suspensão TiO ₂ (g)	Nafion/TiO ₂ suportado (g)
FP_TiO ₂ (1)	-	1	0,033 ± 0,002
FP_TiO ₂ (2)	-	2	0,053 ± 0,004
FP_Nf/TiO ₂ (50:1)	50	1	0,032 ± 0,001
FP_Nf/TiO ₂ (100:1)	100	1	0,041 ± 0,001
FP_Nf/TiO ₂ (50:2)	50	2	0,112 ± 0,001
FP_Nf/TiO ₂ (100:2)	100	2	0,083 ± 0,002

Observa-se que, quanto maior a quantidade de TiO₂ utilizada na suspensão de preparo, maior a quantidade de TiO₂ e do Nafion/TiO₂ imobilizados. Os compósitos FP_TiO₂(1) e FP_TiO₂(2) mostraram aumento da massa imobilizada de 0,033 g para 0,053 g. Os compósitos FP_Nf/TiO₂(50:1) e FP_Nf/TiO₂(50:2) aumentaram suas massas de 0,032 g para 0,112 g. Os

compósitos FP_Nf/TiO₂(100:1) e FP_Nf/TiO₂(100:2) também apresentaram aumento significativo de massa de 0,041 g para 0,083 g.

O efeito positivo da adição de Nafion no ganho de massa destes compósitos não é facilmente observado, principalmente, para os compósitos com menor massa de TiO₂ na suspensão de preparo. Note-se que, quando utilizado 1 g de TiO₂ na suspensão, sem a adição de Nafion, obteve-se uma massa imobilizada de 0,033 g, amostra FP_TiO₂(1), massa similar à do compósito FP_Nf/TiO₂(50:1), quando foi utilizado 1 g de TiO₂ e 50 mg de Nafion. O mesmo comportamento foi observado para os compósitos, FP_Nf/TiO₂(50:1) e FP_Nf/TiO₂(100:1), que ganharam massas similares de 0,032 g e 0,041 g, respectivamente, apesar da razão de Nafion ter dobrado de 50 mg para 100 mg.

Sendo assim, foi realizado um teste estatístico para verificar se a quantidade de Nafion e de TiO₂ – utilizados na suspensão de preparo – apresentam diferenças significativas no ganho de massa após o processo de imobilização. A Tabela 8 apresenta a análise de variância por teste de Tukey das médias das massas imobilizadas.

Tabela 8: Análise de variância por teste de Tukey das médias das massas imobilizadas obtidas pelas variações de concentração de Nafion e TiO₂ na suspensão de preparo.

	Variação da concentração de Nafion			Variação da concentração de TiO ₂	
	0	50	100	1	2
Massa	0,043 ^b	0,072 ^a	0,063 ^a	0,035 ^b	0,083 ^a

*Letras iguais indicam que as médias não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ao nível de significância de $p < 0,05$.

De acordo com análise estatística pelo teste de Tukey, ao nível de significância de $p < 0,05$, percebe-se que a adição do Nafion tem influência no ganho de massa imobilizada, uma vez que existe diferença significativa entre a massa média imobilizada sem Nafion, 0,043 g e a massa média imobilizada na presença de Nafion (50 e 100 mg), 0,072-0,063 g. No entanto, o aumento da quantidade de Nafion na suspensão de 50 para 100 mg não apresentou diferença significativa no ganho de massa média de 0,072 g e de 0,063 g após o processo de imobilização. Em relação ao teor de TiO₂, nota-se que o aumento da massa de TiO₂ – na suspensão de preparo

– apresenta diferença significativa no ganho de massa média imobilizada, sendo esta aumentada de 0,035 g para 0,083 g.

3.2.2 Caracterização

3.2.2.1 Aderência

A aderência do TiO₂ e do Nafion/TiO₂ nas fibras de poliéster foi avaliada pela perda de massa dos compósitos após submetê-los à agitação em uma solução aquosa durante 2 h, sendo os valores apresentados na Tabela 9. Observou-se que os compósitos FP_TiO₂(1) e FP_TiO₂(2), que não contêm Nafion, apresentaram aderência de apenas 43 %, independentemente da massa de TiO₂ adicionada à suspensão de imobilização. Nos outros compósitos, a presença do Nafion na suspensão de imobilização levou a uma maior aderência do TiO₂ na superfície da fibra de poliéster, variando entre ~65% e ~96%. Este efeito foi reportado na literatura, SINGH *et al.* (2013) e CAMARA *et al.* (2016) afirmaram que o uso de polímeros e de surfactantes e melhoraram a adesão de filmes de TiO₂ nos suportes.

Tabela 9: Porcentagem de aderência média de TiO₂ e de Nafion/TiO₂ lixiviado.

Compósitos	Aderência %
FP_TiO ₂ (1)	43,2 ± 0,28
FP_TiO ₂ (2)	44,5 ± 0,70
FP_Nf/TiO ₂ (50:1)	91,3 ± 1,06
FP_Nf/TiO ₂ (100:1)	95,5 ± 0,71
FP_Nf/TiO ₂ (50:2)	64,4 ± 0,88
FP_Nf/TiO ₂ (100:2)	74,1 ± 0,57

Em relação ao aumento da quantidade de Nafion nos compósitos com mesma quantidade de TiO₂, observa-se que os compósitos que contêm maior quantidade de Nafion, como FP_Nf/TiO₂(100:1), mostraram uma melhor adesão ao filtro quando comparadas com o compósito FP_Nf/TiO₂(50:1) que contém menor quantidade de Nafion.

Quando se tem apenas TiO₂ na suspensão de preparo, o óxido não fica completamente imobilizado na superfície da fibra e, dessa forma, ocorrerá lixiviação do mesmo (Figura 21a), ZEGHIOUD *et al.* (2017) afirmaram que a baixa energia superficial do poliéster leva a uma fraca adesão de nanopartículas TiO₂. Nos compósitos com menor massa de TiO₂ (1 g), a aderência é maior, provavelmente devido à maior interação do polímero Nafion com o óxido e com a fibra de poliéster, formando uma rede de fixação (Figura 12b). Nos compósitos com maior massa de TiO₂ (2 g), algumas partículas podem ficar fracamente ligadas à rede polimérica do Nafion, facilitando a sua lixiviação em meio aquoso agitado (Figura 12c).

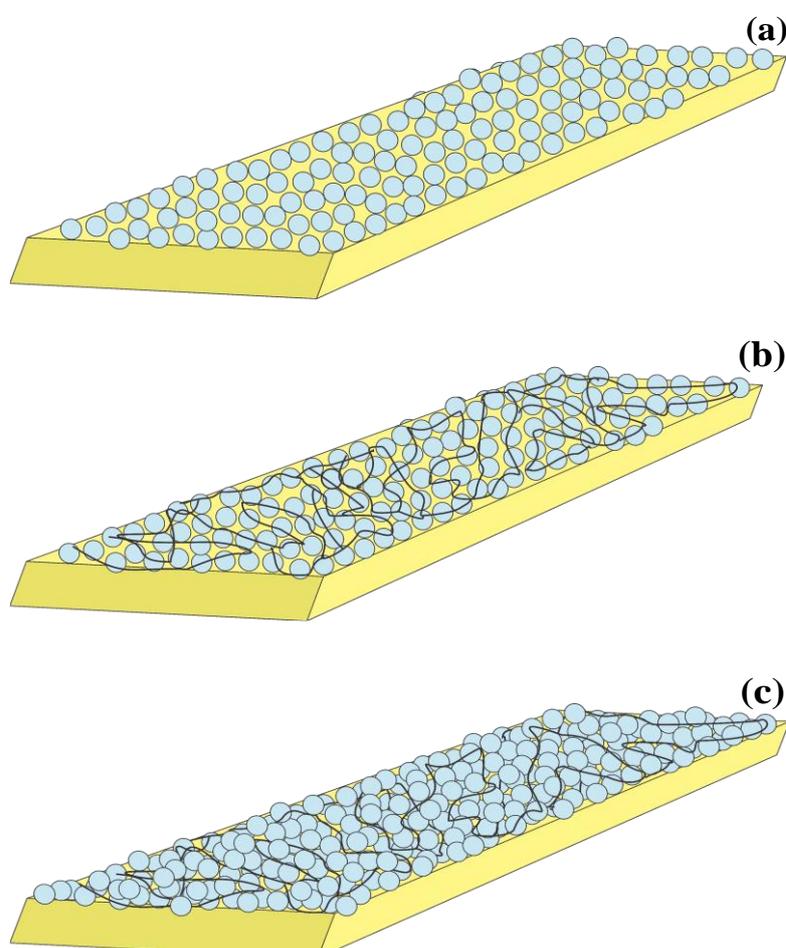


Figura 12: Esquema idealizado da forma de adesão das partículas de TiO₂ na presença e na ausência de Nafion. (a) FP_TiO₂ (1 ou 2 g), (b) FP_Nf/TiO₂(1g), (c) FP_Nf/TiO₂(2g).

Para validação dessas suposições, foi realizada uma análise de variância para verificar se a quantidade de Nafion e de TiO₂ – utilizadas na suspensão de preparo – apresentam diferenças

significativas na porcentagem de aderência. A Tabela 10 apresenta a análise de variância por teste de Tukey das médias das porcentagens de aderência.

Tabela 10: Análise de variância por teste de Tukey das médias das porcentagens de aderências (Adr) obtidas pelas variações de concentração de Nafion e TiO₂ na suspensão de preparo.

	Variação da concentração de Nafion			Variação da concentração de TiO ₂	
	0	50	100	1	2
Adr (%)	43,9 ^b	77,8 ^a	84,8 ^a	76,6 ^b	60,9 ^a

*Letras iguais indicam que as médias não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ao nível de significância de $p < 0,05$.

A partir da análise estatística pelo teste de Tukey ao nível de confiança de 95 %, observa-se que a presença do Nafion, na suspensão de preparo, modifica significativamente a porcentagem de aderência, aumentando de 43,9 % para 77,8 %. Entretanto, dobrar a quantidade de Nafion de 50 para 100 não apresenta diferença significativa, como sugerido anteriormente. Assim, isto indica que o Nafion serviu como *binder* do TiO₂ no filtro de poliéster, promovendo maior aderência do Nafion/TiO₂ na fibra de poliéster. Já para a variação na massa de TiO₂, verifica-se que o aumento da concentração de TiO₂ na suspensão de preparo apresenta diminuição significativa na porcentagem de aderência de 76,6 % para 60,9 %.

3.2.2.2 Microscopia óptica

Para verificar a distribuição do TiO₂ e do Nafion/TiO₂ sobre o filtro de poliéster, após três imersões na suspensão de imobilização, foram realizadas imagens de microscopia óptica que estão apresentadas na Figura 13. Percebe-se que o filtro comercial de poliéster apresenta em sua estrutura as fibras do polímero como observado também por HAN *et al.* (2012). O compósito FP_TiO₂(2) apresenta uma camada do TiO₂ aderida ao filtro, sendo ainda possível a visibilidade do filtro de poliéster. Os compostos que contêm Nafion – FP_Nf/TiO₂(50:1), FP_Nf/TiO₂(100:1), FP_Nf/TiO₂(50:2) e FP_Nf/TiO₂(100:2) – apresentaram uma camada mais espessa de Nafion/TiO₂, indicando que o polímero propicia uma maior dispersão da fase sólida sobre o filtro.

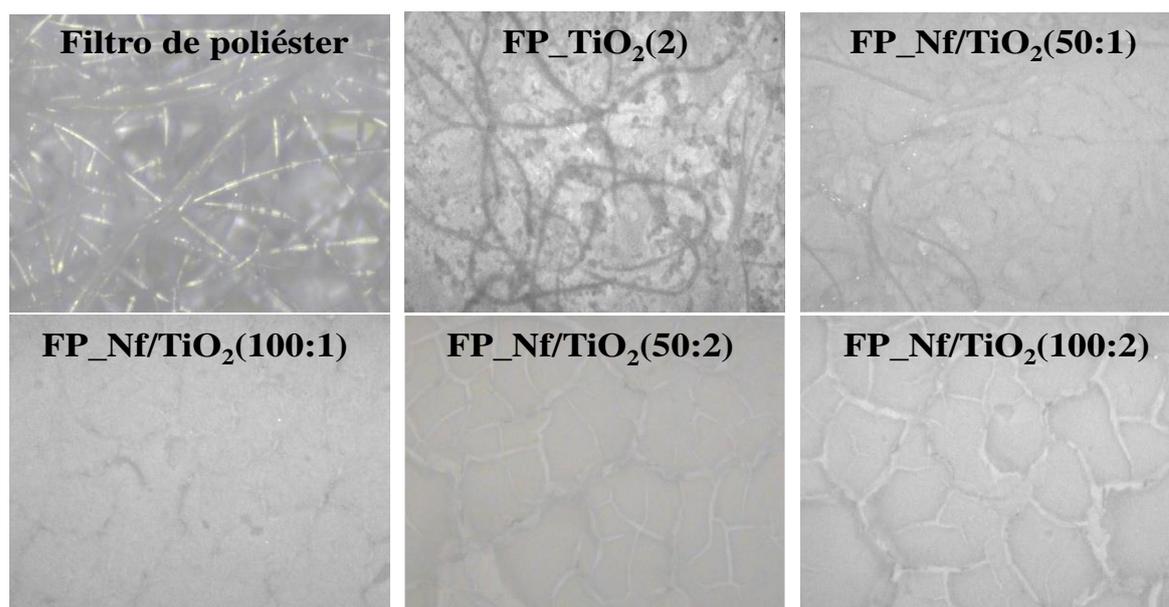


Figura 13: Imagens de microscopia dos compósitos.

Nota-se que o compósito FP_TiO₂(2) tem massa próxima à do FP_Nf/TiO₂(50:1), entretanto as fibras de poliéster são menos visíveis nesta última. MARIQUIT *et al.* (2015) também verificaram que a adição de surfactante resultou na formação de uma película mais espessa de TiO₂ depositado sobre vidro. Na ausência de surfactante, a espessura do filme de TiO₂ foi de 60 nm, já na presença do surfactante CTAB, os filmes apresentaram espessura de 85 nm.

Percebe-se, nos compósitos FP_Nf/TiO₂(50:1) e FP_Nf/TiO₂(100:1), uma cobertura homogênea do Nafion/TiO₂ sobre o filtro de poliéster, e o aumento do conteúdo de Nafion na suspensão (FP_Nf/TiO₂(100:1)) leva a uma maior distribuição das partículas de Nafion/TiO₂. Justamente estes compósitos foram os que apresentaram maior aderência de Nafion/TiO₂ às fibras do filtro de poliéster. Nos compósitos FP_Nf/TiO₂(50:2) e FP_Nf/TiO₂(100:2), contendo uma maior quantidade de TiO₂, observaram-se fissuras na camada de Nafion/TiO₂ depositada, comuns em filmes com alto teor de sólidos. Segundo SAKKA (1994), essas fissuras estão relacionadas ao revestimento não uniforme do compósito depositado, podendo ocasionar desprendimento do material. De fato, foi observado um maior desprendimento do Nafion/TiO₂ nestes compósitos preparados com 2 g de TiO₂ do que naqueles com 1 g de TiO₂.

3.2.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 14 apresenta as imagens de MEV dos compósitos FP_Nf/TiO₂(50:1) e FP_Nf/TiO₂(100:1). As imagens de MEV revelaram que os compósitos FP_Nf/TiO₂(50:1) e FP_Nf/TiO₂(100:1) apresentam rachaduras, porém sua estabilidade foi confirmada no teste de aderência. VELASCO *et al.* (2016) imobilizaram TiO₂-SiO₂ em tecidos de poliéster e verificaram que o filme apresentava rachaduras, no entanto, independentemente das fissuras na superfície, o teste de estabilidade da atividade antibactericida da *E. coli*. indicou que o filme é estável até o terceiro uso.

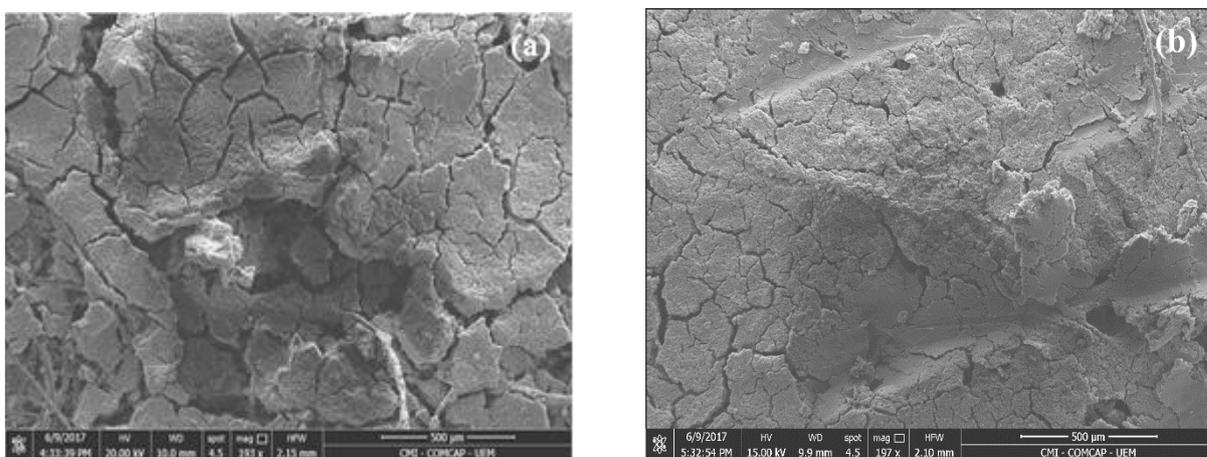


Figura 14: Imagens de MEV dos compósitos (a) FP_Nf/TiO₂(50:1) e (b) FP_Nf/TiO₂(100:1).

3.2.2.4 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier – FTIR

As composições químicas identificadas dos compósitos estudados estão destacadas na Figura 15. As intensidades das bandas referentes ao filtro de poliéster diminuem com a impregnação do TiO₂ e do Nafion/TiO₂ na superfície, confirmando, assim, o recobrimento da superfície do filtro em todos os compósitos. A banda intensa em 1722 cm⁻¹ é atribuída a vibrações de estiramento do grupo carbonila éster C=O do poliéster e para os compósitos essa banda diminui de intensidade gradativamente. A banda em 1453 cm⁻¹ é atribuída à deformação angular assimétrica de CH₃. A banda intensa em 1240 cm⁻¹ é atribuída ao estiramento assimétrico da ligação C–O–C, e a banda suave em 1160 cm⁻¹ refere-se ao estiramento simétrico dessa ligação. A banda em 1090 cm⁻¹ refere-se às vibrações axiais da ligação C–C (SILVERTEIN *et al.*, 2007; LIU *et al.*, 2012). Com a adição do TiO₂ e do Nafion/TiO₂, percebe-

se a formação da banda larga e intensa na faixa de 800 cm⁻¹ atribuída aos grupos Ti-O-Ti (KAPARATI *et al.*, 2014). Bandas relativas ao Nafion foram observadas em 1156 cm⁻¹ e 1129 cm⁻¹, atribuídas ao estiramento simétrico e assimétrico da ligação C-F, respectivamente.

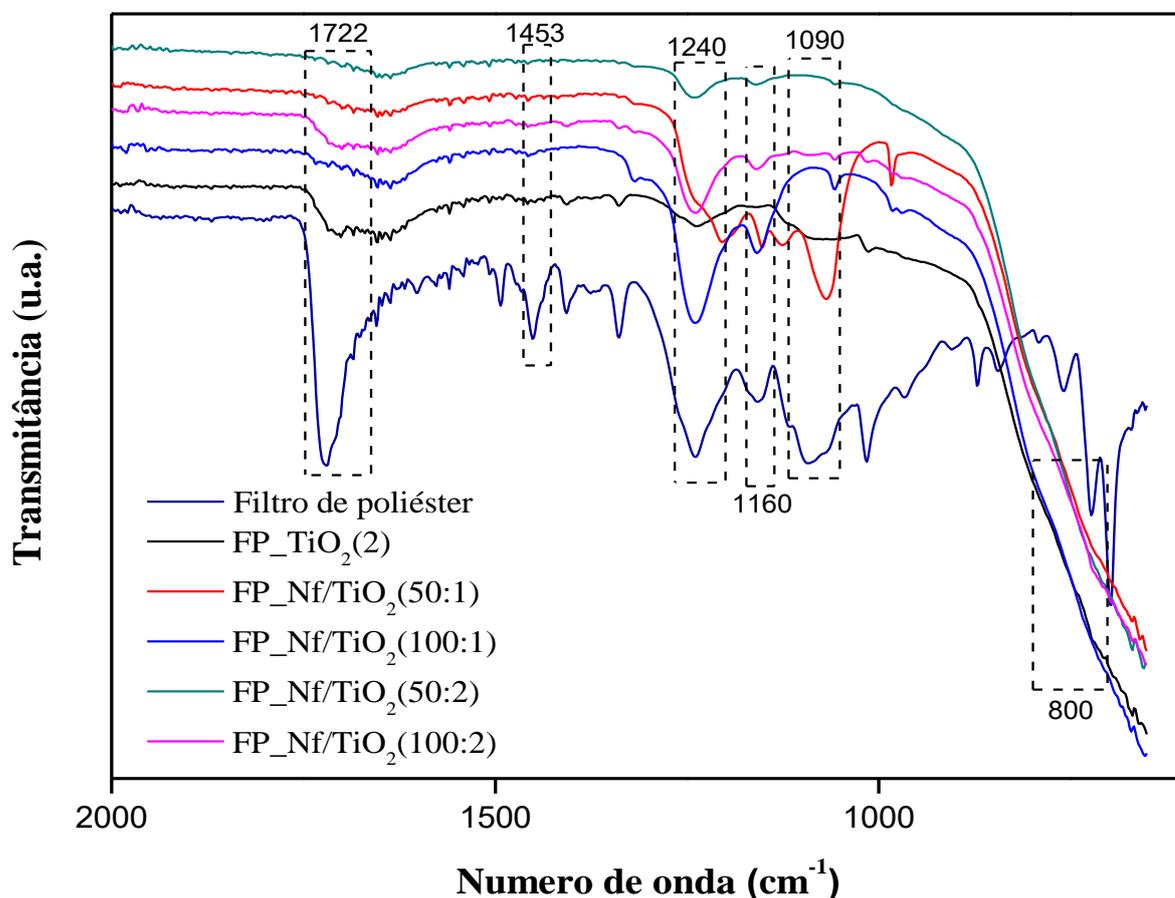


Figura 15: Espectros de FTIR do filtro de poliéster e dos compósitos FP_TiO₂(2), FP_Nf/TiO₂(50:1), FP_Nf/TiO₂(100:1), FP_Nf/TiO₂(50:2) e FP_Nf/TiO₂(100:2).

A banda em 1057 cm⁻¹ atribuída ao estiramento simétrico da ligação S-O e a banda entre 1304–1319, que são referentes ao estiramento assimétrico da ligação -SO₃⁻, respectivamente, (LAPORTA *et al.*, 1999) não foram observadas nos espectros de FTIR, provavelmente devido à baixa quantidade de Nafion presente nos materiais.

3.2.2.5 Microscopia de força atômica

A topografia da superfície dos compósitos em 3D está ilustrada na Figura 16 e os valores de rugosidade e de altura estão apresentados na Tabela 11. As imagens foram obtidas com áreas de varredura diferentes (5 × 5 ou 3 × 3 μm), pois os materiais possuem superfícies irregulares,

dificultando a análise por AFM. Observa-se, na Figura 14, que o filtro de poliéster apresenta um relevo homogêneo com pequenas protuberâncias. Já a adição de TiO₂ e do Nafion/TiO₂ resultou em superfícies mais irregulares.

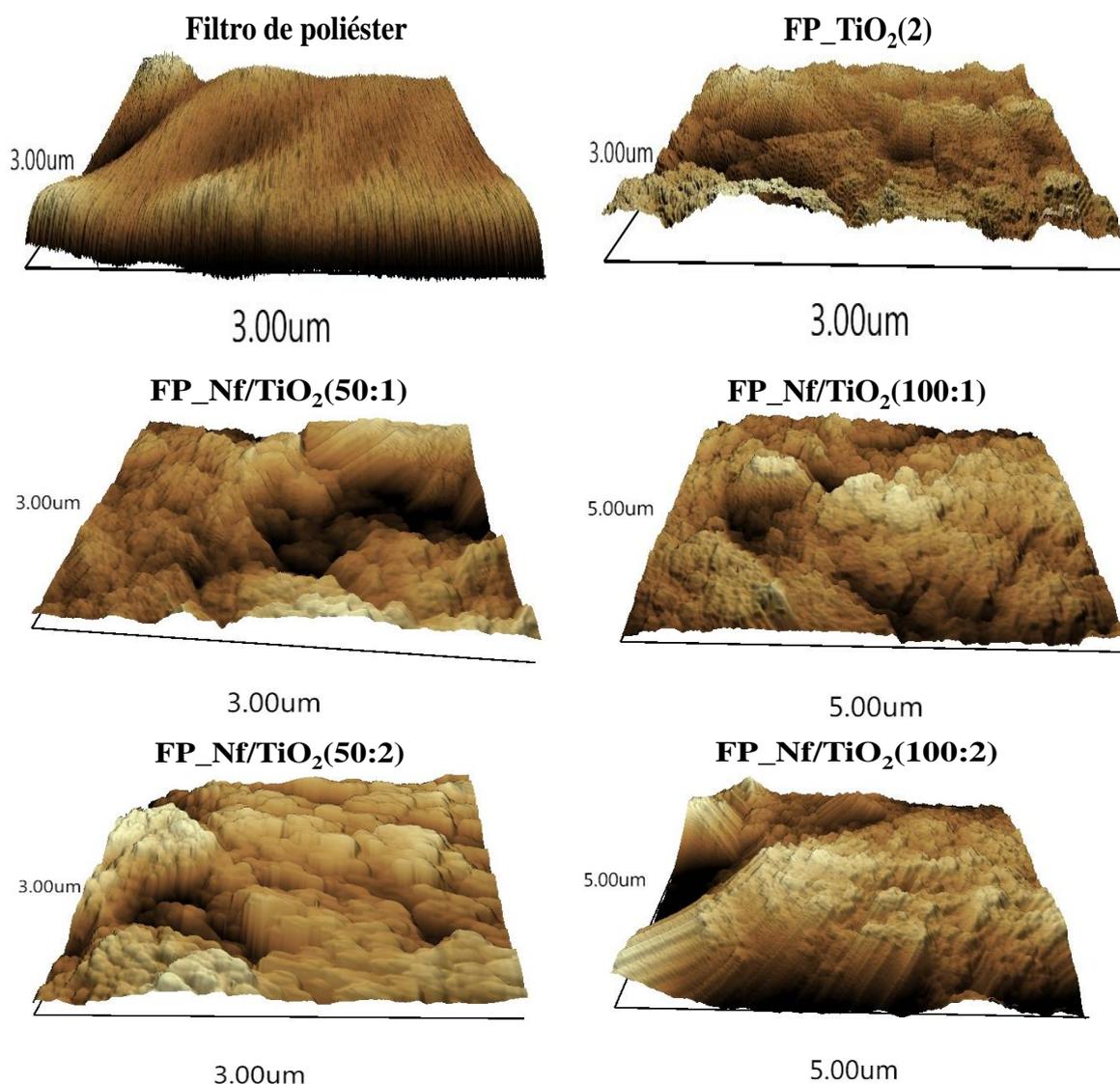


Figura 16: Imagens de microscopia de força atômica dos compósitos.

Tabela 11: Rugosidade (R_a) e altura (R_z) dos compósitos.

Compósitos	R_a (nm)	R_z (nm)
Filtro de poliéster	13	183
FP_TiO ₂ (2)	137	1284

FP_Nf/TiO ₂ (50:1)	208	1630
FP_Nf/TiO ₂ (100:1)	220	1638
FP_Nf/TiO ₂ (100:2)	240	1713
FP_Nf/TiO ₂ (50:2)	247	1735

As diferenças nos valores de R_a e R_z demonstram que a modificação da superfície do filtro de poliéster com TiO₂ e com Nafion/TiO₂ aumenta a rugosidade e a altura da superfície. A rugosidade aumentou em torno de 100x com a adição do TiO₂ e do Nafion/TiO₂, e a altura aumentou em torno de 7x. TERRIZA *et al.* (2013) destacaram que a rugosidade superficial da placa de PET aumentou após a imobilização das partículas de TiO₂. A placa de PET apresentou rugosidade de 0,94 nm e, com a adição do TiO₂, a rugosidade aumentou para 2,46 nm. O aumento da rugosidade e da altura comprovam o que foi citado acima no item referente à microscopia óptica que, quando utilizado o polímero condutor Nafion, os compósitos apresentaram uma película mais espessa, conseqüentemente, aumentando assim a rugosidade e a altura dos compósitos depositados.

3.2.2.6 Medidas de ângulo de contato

A Figura 17 apresenta as imagens obtidas por meio da análise de ângulo de contato e, na Tabela 12, são apresentados os resultados de molhabilidade e seus respectivos desvios. Segundo CHOI *et al.* (2005), devido à sua composição, o Nafion apresenta duas regiões distintas: uma região hidrofóbica – inerente à estrutura apolar do polímero composta de grupamentos de tetrafluoretileno e, uma região hidrofílica – inerente aos grupos laterais sulfonados, responsável pela alta absorção de água e também pela condução protônica. Estes resultados indicam que a interação do Nafion com o TiO₂ envolve os grupos sulfonados ligados às hidroxilas do óxido, conforme o modelo de superfície apresentado por WANG *et al.* (2007) na Figura 3.

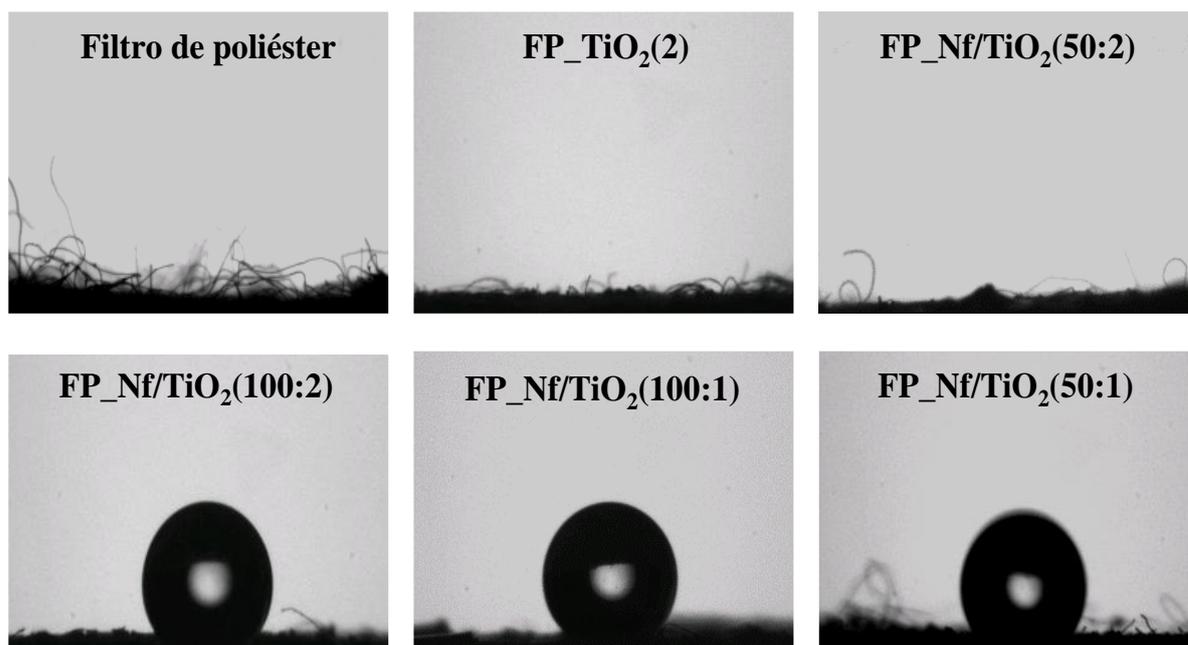


Figura 17: Imagens dos ângulos de contato dos compósitos.

Assim, na Tabela 12, observa-se que o filtro de poliéster e o compósito FP_TiO₂(2) são hidrofílicos, uma vez que eles não têm a presença de Nafion para modificar a superfície. Observa-se que quando a massa (g) de TiO₂ é aumentada e a de Nafion diminuída como no compósito FP_Nf/TiO₂(50:2), o ângulo é 0 ° devido à presença de mais hidroxilas do TiO₂, tornando a superfície hidrofílica, conforme Figura 18(a). Já os compósitos FP_Nf/TiO₂(50:1), FP_Nf/TiO₂(100:1) e FP_Nf/TiO₂(100:2) obtiveram ângulos de contato superiores a 90 °, indicando que as superfícies destes materiais estão hidrofóbicas.

Tabela 12: Valores dos ângulos de contato dos compósitos e seus respectivos desvios.

Compósitos	Ângulo de Contato (θ)
Filtro de poliéster	0 °
FP_TiO ₂ (2)	0 °
FP_Nf/TiO ₂ (50:2)	0 °
FP_Nf/TiO ₂ (100:2)	104,27 ° ± 1,02
FP_Nf/TiO ₂ (100:1)	124,27 ° ± 0,49
FP_Nf/TiO ₂ (50:1)	130,43 ° ± 0,45

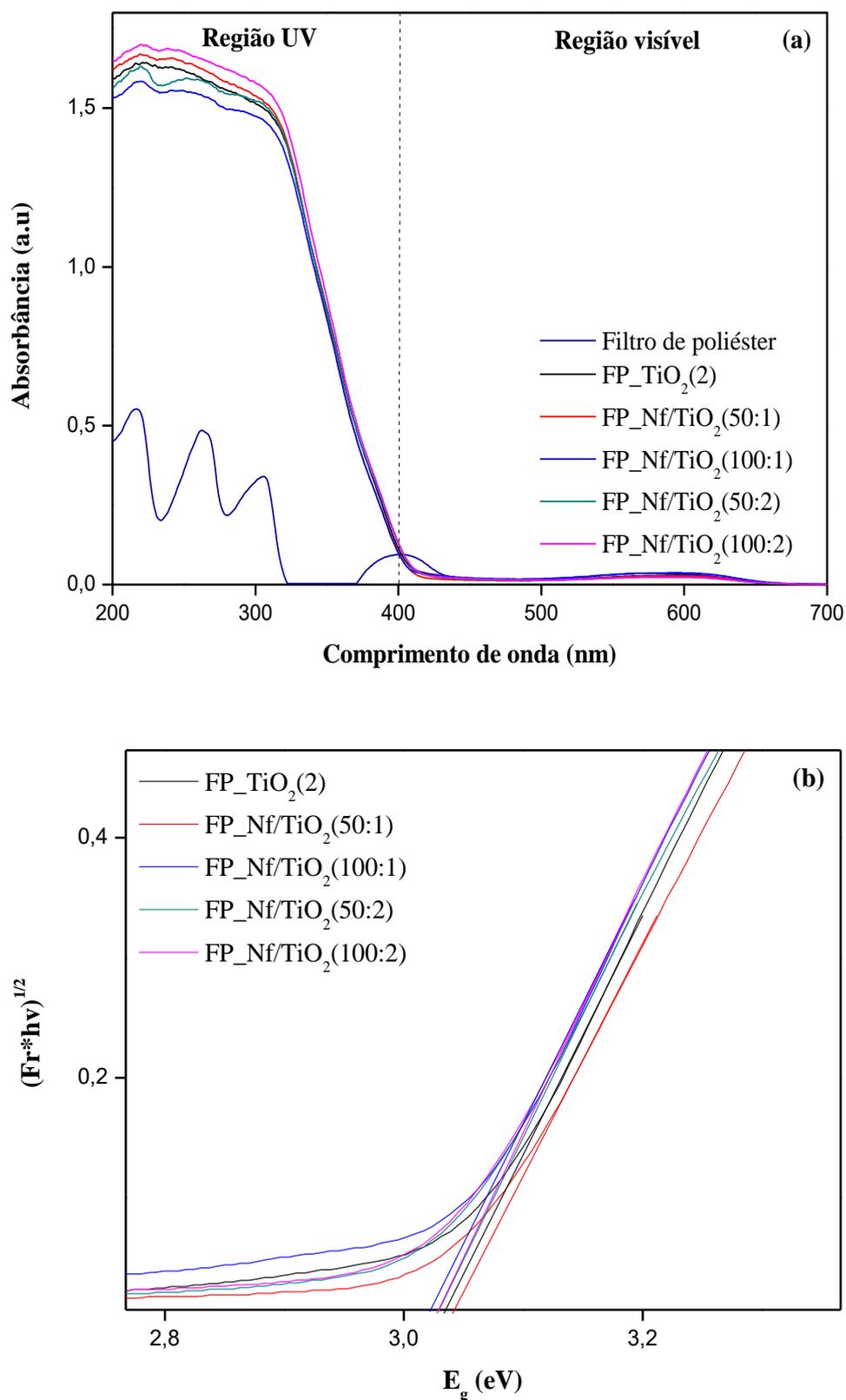


Figura 19: (a) Espectros de UV-vis dos materiais: Filtro de poliéster, FP_TiO₂(2), FP_Nf/TiO₂(50:1), FP_Nf/TiO₂(100:1) FP_Nf/TiO₂(50:2) e FP_Nf/TiO₂(100:2). (b) e o gráfico da função de Kubelka Munk *versus* hv dos compósitos FP_TiO₂(2), FP_Nf/TiO₂(50:1), FP_Nf/TiO₂(100:1), FP_Nf/TiO₂(50:2) e FP_Nf/TiO₂(100:2).

Na Figura 19(b), foi estimado o *band gap* dos compósitos usando relações de Kubelka-Munk. Percebe-se que a diferença no valor do *band gap* de um compósito para outro foi pequeno: 3,03; 3,04; 3,01; 3,02 e 3,02 eV para os compósitos FP_TiO₂(2), FP_Nf/TiO₂(50:1), FP_Nf/TiO₂(100:1), FP_Nf/TiO₂(50:2), FP_Nf/TiO₂(100:2), respectivamente.

3.3 Conclusão parcial

Neste estudo foram imobilizadas diferentes proporções de Nafion/TiO₂ em filtro de poliéster através da técnica de imersão, assim como TiO₂ para fins de comparação. O teste estatístico comprovou que o polímero condutor Nafion serviu como *binder* na fixação do TiO₂ sobre a superfície do filtro de poliéster. Além disso, a proporção de Nafion e das nanopartículas de TiO₂ são o parâmetro mais importante durante a imobilização deste tipo de compósito catalítico. A incorporação do TiO₂ e do Nafion/TiO₂ diminuiu as bandas relativas ao poliéster, confirmando o recobrimento da superfície do filtro em todos os compósitos. O uso de Nafion promoveu algumas modificações como: aumento da espessura, a rugosidade e a hidrofobicidade. E os compósitos não apresentaram absorção na região do visível.

Capítulo 4

4. DESCOLORAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO AZUL DE METILENO SOB RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA E VISÍVEL

Neste capítulo, é apresentada a metodologia aplicada no procedimento de descoloração de azul de metileno, os resultados, a discussão do comportamento fotocatalítico dos compósitos desenvolvidos e, ao final, uma conclusão parcial. A descoloração e a análise de descoloração por UV-Vis de azul de metileno foram realizadas no Laboratório de Síntese de Materiais e Cromatografia (LSINCROM/ITP/UNIT).

4.1 Metodologia

4.1.1 Descoloração Fotocatalítica de Azul de Metileno

Para os ensaios de fotocatalise heterogênea, foi preparada uma solução de azul de metileno (Fmaia) com concentração de 10 ppm em água ultrapura. Os testes para a determinação da atividade fotocatalítica foram realizados a 25 °C em um tubo de quartzo com volume de 130 mL, contendo 50 mL da solução de azul de metileno, variando o pH entre 3, 6 e 9 (o ajuste do pH foi realizado usando soluções de HCl ou NaOH 1 mol L⁻¹) sob agitação magnética constante. O compósito foi fixado em uma haste e mergulhado no seio da solução de azul de metileno, sendo mantido no escuro durante 30 min para o equilíbrio adsorção-dessorção do corante na superfície do material. Em seguida, o reator foi exposto à radiação UV de uma lâmpada germicida (PHILIPS *ultraviolet lamp* TUV 11 W 4P SE UV 254 nm) ou à radiação visível de uma lâmpada fluorescente (PHILIPS 23 W), posicionada longitudinalmente ao lado do reator. Quando utilizada a radiação visível, a lâmpada fluorescente foi envolta por um filtro para conter a radiação ultravioleta. Para os testes com radiação ultravioleta, a reação foi monitorada durante 180 min e, para os testes com radiação visível, a reação foi monitorada durante 480 min. Com o intuito de comparação dos resultados, foi realizado ensaio de fotólise do corante, ou seja, sem a presença de fotocatalisador. Também foram conduzidos ensaios, utilizando fotocatalisadores em suspensão. Os testes fotocatalíticos foram realizados em duplicata. A Figura 20 apresenta o aparato experimental utilizado na descoloração fotocatalítica de azul de metileno.

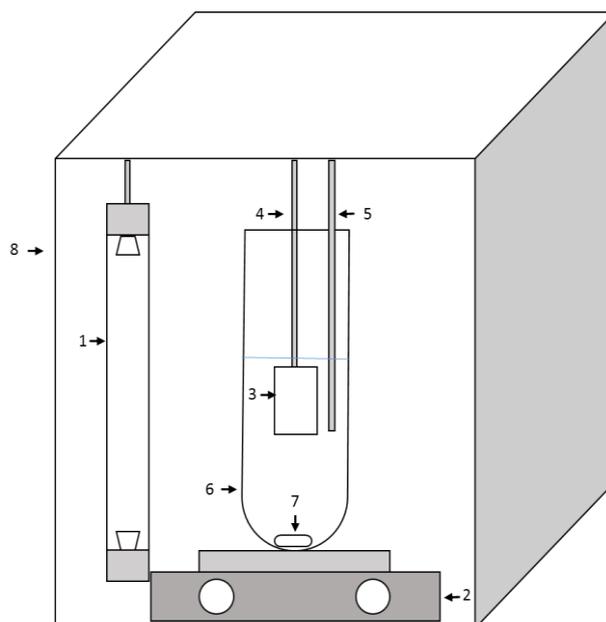


Figura 20: Aparato experimental utilizado na fotodegradação. 1: Lâmpada, 2: Chapa de aquecimento, 3: Amostra, 4: Haste, 5: Coletor do poluente, 6: Reator, 7: Agitador magnético, 8: Caixa de isolamento.

A concentração do corante na solução foi determinada utilizando um espectrofotômetro de UV-Vis (UV-2600 Shimadzu) com leitura no comprimento de onda de 664 nm. Para os fotocatalisadores em suspensão, todas as alíquotas foram centrifugadas a 4000 rpm durante 10 min e filtradas em membrana de 0,45 μm antes das análises.

A adsorção do corante na superfície do TiO_2 e dos compósitos foi expressa em porcentagem conforme a Equação 2. A atividade fotocatalítica foi expressa em porcentagem de descoloração do azul de metileno de acordo com a Equação 3:

$$\text{Adsorção} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{Descoloração do azul de metileno} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (3)$$

em que C_0 é a concentração inicial no tempo $t = 0$ e C_t é a concentração no intervalo de tempo. Para obtenção de dados cinéticos da reação de descoloração, foram utilizados os modelos cinéticos de ordem zero, de primeira e de segunda ordem, a seguir:

$$\text{Ordem zero: } C_0 - C_t = k_{app}t \quad (4)$$

$$\text{Primeira ordem: } \ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = k_{app}t \quad (5)$$

$$\text{Segunda ordem: } \frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0} = k_{app}t \quad (6)$$

em que C_0 como concentração inicial no tempo $t = 0$ da fotocatalise, C_t como concentração no intervalo de tempo e k_{app} a constante de velocidade aparente. Assim, as constantes cinéticas de descoloração do azul de metileno foram obtidas a partir das inclinações fornecidas pelo *plot* dessas equações (4-6) vs tempo para radiação UV nos 30 min iniciais de reação.

4.2 Resultados e discussão

4.2.1 Descoloração Fotocatalítica de Azul de Metileno

Diante dos resultados de caracterização apresentados no capítulo anterior, foram escolhidos três compósitos FP_TiO₂(2), FP_Nf/TiO₂(50:1) e FP_Nf/TiO₂(100:1) para os ensaios fotocatalíticos, em virtude de sua maior aderência ao filtro de poliéster. Com o intuito de comparação dos resultados, foram utilizados os materiais não imobilizados TiO₂(0,03) e Nf/TiO₂(0,03) em suspensão.

4.2.1.1 Efeito do pH inicial

O efeito do pH inicial na descoloração fotocatalítica do azul de metileno foi investigado, variando o pH inicial em 3, 6 e 9 para todos os materiais com concentração inicial constante do azul de metileno de 10 ppm. A mudança da concentração do corante – em função do tempo, observada durante a descoloração fotocatalítica do azul de metileno sob irradiação ultravioleta, é mostrada na Figura 21.

Percebe-se, na Figura 21(a-c), que o corante sofre fotólise sob radiação ultravioleta, com descoloração em torno de 40 %, em todas as condições de pH. SANDOVAL *et al.* (2016) estudaram a fotólise do AM e notaram que em 120 min o corante atingiu descoloração de 30 %.

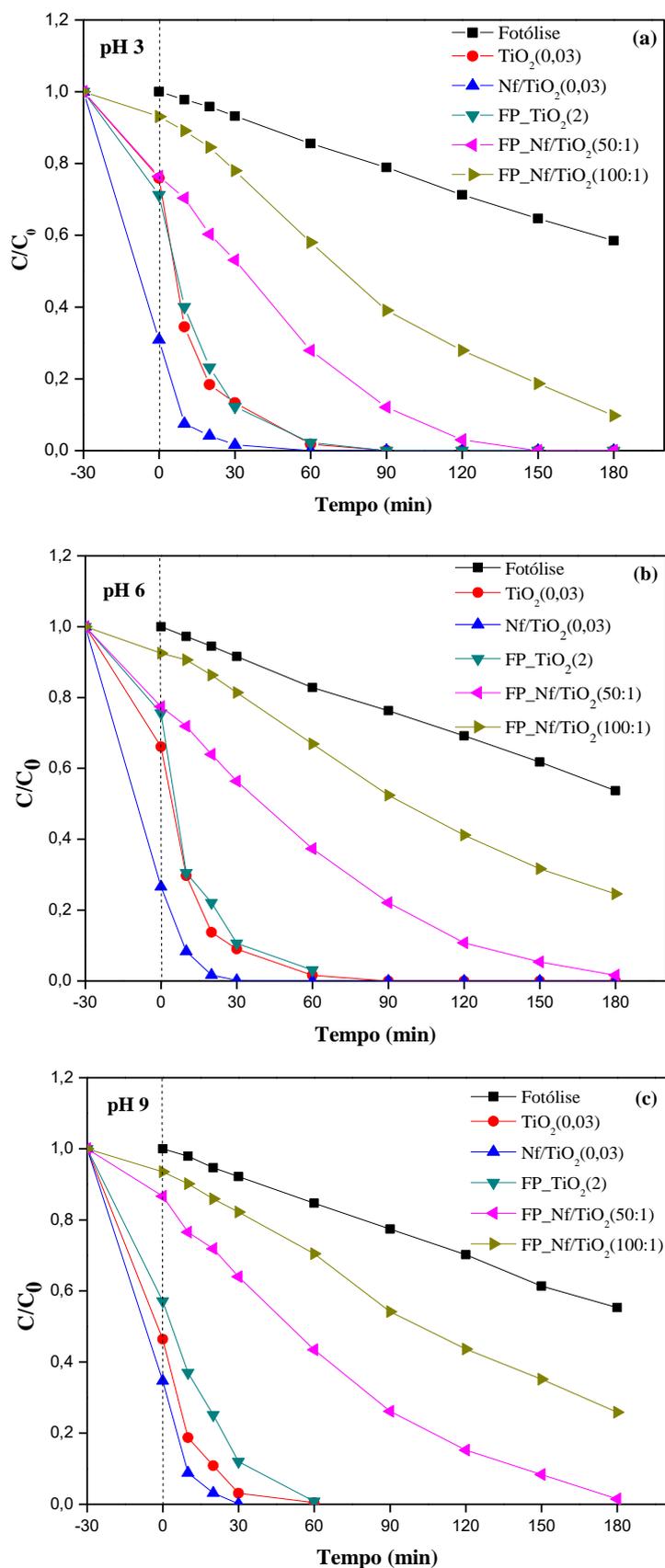


Figura 21: Descoloração do azul de metileno com concentração de 10 ppm durante 180 min (a) pH 3 (b) pH 6 (c) pH 9.

O fotocatalisador $\text{TiO}_2(0,03)$ em suspensão e o compósito $\text{FP_TiO}_2(2)$ tiveram comportamento similar, apresentaram uma adsorção de 25 a 30 % em pH 3 e 6, e remoção de quase 100 % do corante em 60 min para pH de ambos. Essa similaridade está relacionada à lixiviação do TiO_2 no compósito $\text{FP_TiO}_2(2)$, uma vez que o TiO_2 não teve boa adesão ao filtro, deixando assim uma massa de TiO_2 em solução comparável àquela do fotocatalisador $\text{TiO}_2(0,03)$. Já em pH 9, observa-se uma maior adsorção do corante catiônico; pois nessa condição, o TiO_2 está carregado negativamente e aumenta a atração pelo corante. Isto resultou numa maior atividade de descoloração com remoção de quase 100 % do corante em 30 min de reação.

BUBACZ *et al.* (2010) relataram o efeito do pH na descoloração do azul de metileno por nanopartículas de TiO_2 . Verificaram também que a descoloração do corante ocorreu em ordem decrescente $\text{pH } 9 > \text{pH } 5,8 > \text{pH } 3$. O maior grau de descoloração fotocatalítica do azul de metileno ocorreu na presença da solução básica, acima de 96 % após 6 h de radiação UV e remoção de quase 100 % no TOC. A remoção do corante orgânico foi de 50 % em pH 5,8 e 48 % em pH 3.

O compósito em suspensão $\text{Nf/TiO}_2(0,03)$ adsorveu em torno de 70 % do corante em todas as condições de pH. Também apresentou a descoloração mais rápida, com 100 % em apenas 30 min de reação fotocatalítica. PARK e CHOI (2005) relataram em seu trabalho que, na presença do compósito Nf/TiO_2 em suspensão uma grande fração de AM foi inicialmente adsorvida cerca de 50 % a pH 3. Estes autores também estudaram o potencial zeta dos compósitos em diferentes pH e concentrações de Nafion, relatando que os materiais apresentaram carga negativa em toda a faixa de pH. Os potenciais tornaram-se mais negativos para maiores concentrações de Nafion. Este comportamento deve-se ao fato de que, os grupos sulfônicos aniônicos (SO_3^-) na camada do Nafion, sobrepõem-se aos grupos positivamente carregados na superfície do TiO_2 ($\equiv\text{TiOH}_2^+$) e, portanto, melhora a interação eletrostática entre o corante catiônico azul de metileno e a superfície do compósito, aumentando, assim, a taxa de degradação.

Os compósitos $\text{FP_Nf/TiO}_2(50:1)$ e $\text{FP_Nf/TiO}_2(100:1)$ apresentaram uma cinética de descoloração mais lenta do que os compósitos em suspensão, embora as massas de Nafion/ TiO_2 fossem equivalentes, 0,03 e 0,04 g, respectivamente. Este fato evidencia a perda de atividade devido ao material estar imobilizado. A imobilização do TiO_2 diminuiu a área superficial de

contato com o azul de metileno em solução e, conseqüentemente, reduziu o seu desempenho fotocatalítico.

Esses compósitos apresentaram pouca diferença na atividade fotocatalítica com a mudança do pH. Em pH 3, o compósito FP_Nf/TiO₂(50:1) alcançou 96 % de descoloração em 2 h, enquanto em pH 6 e 9 obteve-se descoloração de 86 e 81 %, respectivamente. A mesma tendência foi observada para o compósito FP_Nf/TiO₂(100:1) que teve uma descoloração maior a pH 3 em torno de 70 % em 2 h, enquanto em pH 6 e 9 obteve-se descoloração de 55 e 52 %, respectivamente.

Verificou-se que a quantidade de Nafion nos compósitos FP_Nf/TiO₂(50:1) e FP_Nf/TiO₂(100:1) teve influência no seu desempenho fotocatalítico, sendo a fotoatividade reduzida com o aumento do teor de Nafion. CHEN *et al.* (2010) observaram este comportamento na descoloração do corante VBR com compósitos Nafion/TiO₂, variando o Nafion entre 0,5-2 mL. CHOWDHURY e VOHRA (2016) variaram a quantidade de Nafion 5% entre 0,1-2 mL para 1 g TiO₂, e aplicou na degradação da amônia (NH₄⁺/NH₃) durante 6 h sob radiação UV. Quando utilizado 1 mL de Nafion, obteve-se uma remoção de amônia em torno de 69 % e ao usar 2 mL a eficiência foi de 40 %. Nenhum dos autores justificou o porquê desse comportamento.

Supõe-se aqui que o aumento da quantidade de Nafion leva a um maior recobrimento do polímero sobre as partículas de TiO₂, levando ao isolamento do óxido e impedindo a troca de elétrons com o meio reacional. Como foi visto nas caracterizações por microscopia óptica, o compósito FP_Nf/TiO₂(100:1) apresentou uma camada mais espessa de Nafion/TiO₂.

4.2.1.2 Estudo cinético

Para determinar as velocidades de reação, os dados experimentais de descoloração do azul de metileno com concentração de 10 ppm foram ajustados com equações de zero, primeira e segunda ordem. Utilizou-se o método das velocidades iniciais, tomando os dados de concentração nos primeiros 30 min de reação, evitando assim a influência dos produtos de reação. As Tabelas 13-15 apresentam as constantes de velocidade aparente iniciais (k_{app}) e os coeficientes de correlação (R^2) nos diferentes pH obtidos pelo *plot* das Eq. (4-6) vs tempo.

Tabela 13: Constantes de velocidade aparente inicial (k_{app}) e coeficientes de correlação (R^2) para a reação com pH 3.

Amostras	Ordem Zero		Primeira Ordem		Segunda ordem	
	k_{app} (min^{-1})	R^2	k_{app} (min^{-1})	R^2	k_{app} (min^{-1})	R^2
Fotólise	0,0205	0,99	-	-	-	-
TiO ₂ (0,03)	0,1869	0,86	0,0586	0,97	0,0231	0,99
Nf/TiO ₂ (0,03)	0,0838	0,76	0,094	0,97	0,1998	0,89
FP_TiO ₂ (2)	0,1796	0,95	0,0505	0,99	0,024	0,92
FP_Nf/TiO ₂ (50:1)	0,073	0,99	0,0125	0,99	0,0022	0,98
FP_Nf/TiO ₂ (100:1)	0,0463	0,99	0,0058	0,98	0,0007	0,97

Tabela 14: Constantes de velocidade aparente inicial (k_{app}) e coeficientes de correlação (R^2) para a reação com pH 6.

Amostras	Ordem Zero		Primeira Ordem		Segunda ordem	
	k_{app} (min^{-1})	R^2	k_{app} (min^{-1})	R^2	k_{app} (min^{-1})	R^2
Fotólise	0,0265	0,99	-	-	-	-
TiO ₂ (0,03)	0,1691	0,87	0,0674	0,98	0,036	0,98
Nf/TiO ₂ (0,03)	0,0786	0,84	0,1694	0,98	2,0774	0,67
FP_TiO ₂ (2)	0,1885	0,85	0,0515	0,98	0,0275	0,91
FP_Nf/TiO ₂ (50:1)	0,0678	0,99	0,0107	0,99	0,0017	0,98
FP_Nf/TiO ₂ (100:1)	0,0371	0,97	0,0056	0,98	0,0005	0,96

Tabela 15: Constantes de velocidade aparente inicial (k_{app}) e coeficientes de correlação (R^2) para a reação com pH 9.

Amostras	Ordem Zero		Primeira Ordem		Segunda ordem	
	k_{app} (min^{-1})	R^2	k_{app} (min^{-1})	R^2	k_{app} (min^{-1})	R^2
Fotólise	0,0238	0,99	-	-	-	-
TiO ₂ (0,03)	0,1272	0,89	0,0866	0,98	0,0543	0,98
Nf/TiO ₂ (0,03)	0,0995	0,8	0,1439	0,98	0,8335	0,69
FP_TiO ₂ (2)	0,1997	0,98	0,0524	0,98	0,0321	0,9
FP_Nf/TiO ₂ (50:1)	0,0235	0,97	0,0097	0,99	0,0015	0,98
FP_Nf/TiO ₂ (100:1)	0,0128	0,95	0,0043	0,99	0,0005	0,99

Percebe-se que a fotólise seguiu uma lei de velocidade de ordem zero, pois o *plot* original de C/C_0 vs tempo foi linear. Os valores da constante cinética foram similares independentemente do pH ser entre 0,0205 e 0,0265 min^{-1} . Para as reações fotocatalíticas, de acordo com os valores dos coeficientes de correlação apresentados nas Tabelas 13–15, verifica-se que o modelo que mais se ajustou aos dados cinéticos foi o de pseudo-primeira ordem, uma vez que os valores do R^2 ficaram mais próximos a 1,0 para todas os materiais e pela correção linear observada na Figura A1 (Anexo). Em todos os pH os materiais em suspensão $\text{TiO}_2(0,03)$ e $\text{Nf/TiO}_2(0,03)$ e o compósito $\text{FP_TiO}_2(2)$ apresentaram uma velocidade de reação 5x mais rápida que o compósito $\text{FP_Nf/TiO}_2(50:1)$. As constantes cinéticas foram similares para cada fotocatalisador em todos os pH.

4.2.1.3 Descoloração do azul de metileno sob irradiação visível

Neste estudo, foi utilizado apenas o compósito $\text{FP_Nf/TiO}_2(50:1)$ por apresentar o melhor desempenho fotocatalítico sob radiação UV. Os materiais em suspensão $\text{TiO}_2(0,03)$ e $\text{Nf/TiO}_2(0,03)$ foram utilizados para efeito de comparação. Além disso, as reações foram realizadas em pH 3, visto que não houve diferença significativa nas constantes cinéticas obtidas em pH 6 e 9. A Figura 22 apresenta o decaimento da concentração do corante em função do tempo durante a descoloração fotocatalítica do azul de metileno sob radiação visível.

Na Figura 22, percebe-se que a fotólise do AM foi pouco reativa sob irradiação na região do visível, com descoloração por volta de 7,5 % em 8 h de reação. Como seria esperado, o AM não foi degradado pelo $\text{TiO}_2(0,03)$ sob luz visível, já que esta faixa de radiação tem menor energia que a necessária (3,2 eV) para vencer o *band gap* do TiO_2 . Houve apenas adsorção de 19 %. O $\text{Nf/TiO}_2(0,03)$ adsorveu em torno de 68 % do corante antes da exposição à luz visível. Após 8 h de reação fotocatalítica, a descoloração do corante foi de 78 %. Já o compósito $\text{FP_Nf/TiO}_2(50:1)$ obteve adsorção de 24 % e descoloração em torno de 62 %.

PARK e CHOI (2005) relataram que os corantes podem ser degradados por TiO_2 sob radiação visível através de um caminho sensitizado. A adsorção de corantes na superfície do TiO_2 é um pré-requisito para essa sensitização. Assim, justificam-se os compostos $\text{Nf/TiO}_2(0,03)$ e $\text{FP_Nf/TiO}_2(50:1)$ terem sido ativos no visível. Os compostos estão carregados negativamente, portanto têm uma maior interação com o corante catiônico,

favorecendo a adsorção do corante em sua superfície. Assim, as moléculas do corante ficam em contato direto com a superfície de TiO_2 , facilitando a injeção de elétrons.

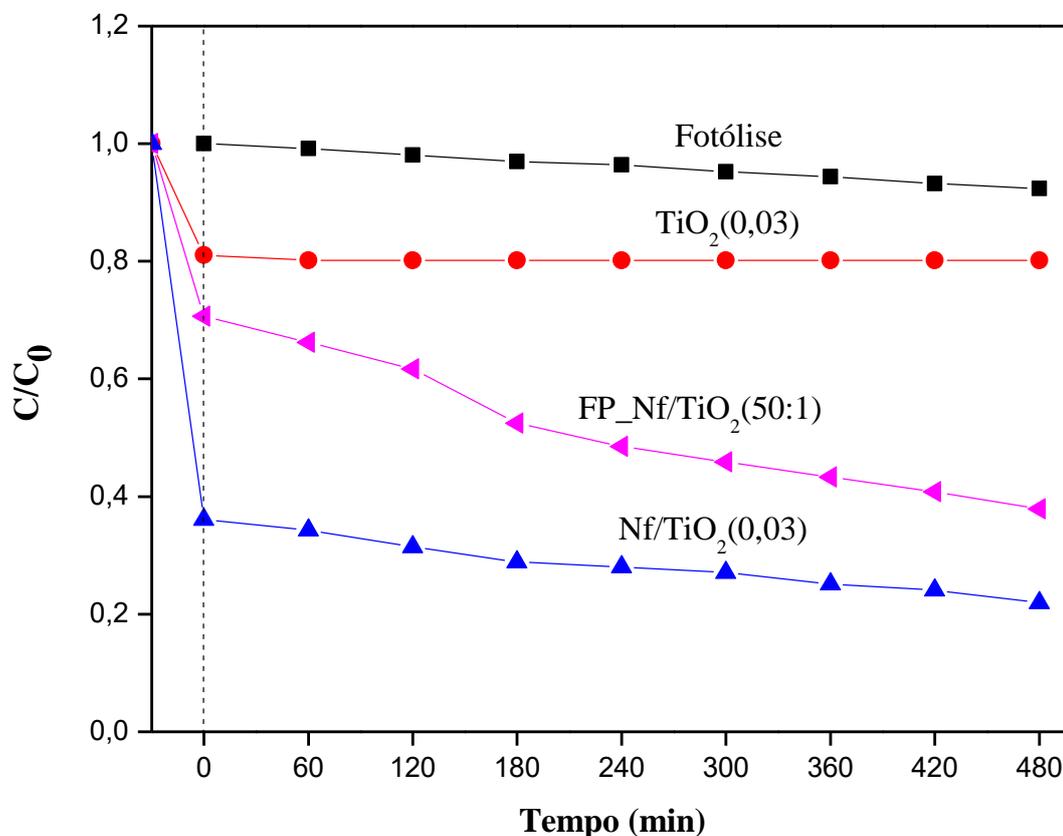


Figura 22: Descoloração do azul de metileno por fotólise, $\text{TiO}_2(0,03)$ e $\text{Nf}/\text{TiO}_2(0,03)$ em suspensão e do composto $\text{FP_Nf}/\text{TiO}_2(50:1)$, em 8 h reação.

4.2.1.4 Reutilização do fotocatalisador

O composto $\text{FP_Nf}/\text{TiO}_2(50:1)$ foi testado 3 vezes consecutivas na descoloração do AM sob irradiação ultravioleta a pH 3. Depois de cada utilização, esperou-se que o composto secasse para iniciar um novo experimento. Como mostrado na Figura 23, o desempenho fotocatalítico de $\text{FP_Nf}/\text{TiO}_2(50:1)$ na descoloração diminuiu um pouco após cada corrida, mas ainda foi superior a 90 % após três ciclos. Essa diminuição está relacionada primeiro à forte adsorção do azul de metileno na superfície do material e, segundo devido à perda de uma certa quantidade de fotocatalisador da superfície do filtro de poliéster.

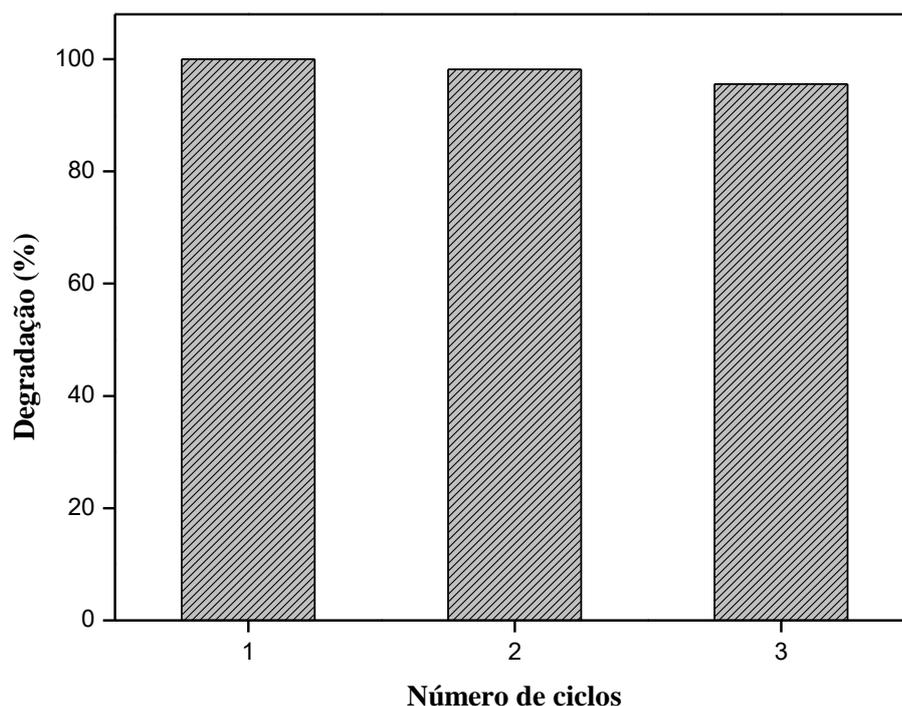


Figura 23: Efeito do número de ciclos de reutilização na eficiência de descoloração do AM após 180 min de irradiação ultravioleta na presença do compósito FP_Nf/TiO₂(50:1).

4.3 Conclusão parcial

Os fotocatalisadores em suspensão (Nf/TiO₂(0,03) e TiO₂(0,03)) foram mais eficientes na descoloração do corante azul de metileno sob radiação ultravioleta do que os compósitos imobilizados FP_Nf/TiO₂(50:1) e FP_Nf/TiO₂(100:1). No entanto, para separação dos catalisadores, a necessidade de centrifugação e de filtração pode tornar o processo dispendioso. Já sob radiação visível, o compósito catalítico imobilizado – contendo 50 mg de Nafion e 1 g de TiO₂ (FP_Nf/TiO₂(50:1)) e Nf/TiO₂(0,03) em suspensão – mostram-se ativos na descoloração do AM. Adicionalmente, o compósito FP_Nf/TiO₂(50:1) não perdeu sua eficiência ao ser reutilizado em três ciclos de descoloração, mostrando que o efeito *binder* do Nafion produz catalisadores estáveis. Os resultados obtidos sugerem que os compósitos catalíticos desenvolvidos podem ser usados eficientemente no tratamento de águas residuais em uma ampla faixa de espectro de luz, isto é, desde ultravioleta até luz visível.

Capítulo 5

5. DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE ATRAZINA SOB RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA

Neste capítulo, foi relatada a metodologia aplicada no procedimento de degradação fotocatalítica de atrazina, a análise da degradação e dos subprodutos, e a toxicidade. Posteriormente, os resultados, a discussão e, ao fim, uma conclusão parcial. A degradação fotocatalítica de atrazina foi realizada no Laboratório de Síntese de Materiais e Cromatografia (LSINCROM/ITP/UNIT). A degradação foi analisada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) no Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais (NUESC/ITP/UNIT). A análise dos subprodutos e os testes de toxicidade foram realizados no Laboratório de Tratamento Resíduos e Efluentes (LTRE/ITP/UNIT).

5.1 Metodologia

5.1.1 Degradação fotocatalítica de atrazina

A solução de atrazina (Sigma-Aldrich, 99,9 %) – com concentração de 10 ppm – foi preparada pela dissolução de atrazina, em água ultrapura e homogeneizada por 5 h em um agitador magnético e mantida a uma temperatura de 40 °C. Os testes para a determinação da atividade fotocatalítica foram realizados a 25 °C em um tubo de quartzo com volume de 130 mL, contendo 50 mL da solução de ATZ, variando o pH 3, 6 e 9 (o ajuste do pH foi realizado com as soluções de HCl ou NaOH 1 molL⁻¹) sob agitação magnética constante. O compósito foi fixado em uma haste e mergulhado no seio da solução de ATZ, sendo mantido no escuro durante 30 min para o equilíbrio adsorção-dessorção. Em seguida, o reator foi exposto à radiação UV, proveniente de uma lâmpada germicida (PHILIPS *ultraviolet lamp* TUV 11 W 4P SE UV 254 nm), posicionada longitudinalmente ao lado do reator. A reação foi monitorada durante 60 min. Com o intuito de comparação dos resultados, foi realizada a fotólise de ATZ, ou seja, sem a presença de fotocatalisador. Os testes fotocatalíticos foram realizados em duplicata.

A adsorção de ATZ na superfície dos compósitos e a atividade fotocatalítica foram obtidas através das Equações 2 e 3 citadas no capítulo anterior. As constantes cinéticas de

degradação foram obtidas a partir das inclinações fornecidas pelo *plot* das Equações (4-6) vs tempo, nos 15 min iniciais de reação.

5.1.1.1 *Análise de degradação de ATZ por Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)*

A degradação de atrazina foi analisada por Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE/UV-vis). Para a CLAE, foi utilizada a metodologia descrita por SACCO *et al.* (2015), com adaptações. As análises foram realizadas em um cromatógrafo líquido Shimadzu ® (LC-20AT, com detector UV-vis). Foi utilizada uma coluna analítica VP-ODS C8 de fase reversa 150 x 4,6 mm (4,6 +/- 0.3 µm de tamanho de partícula). A taxa de fluxo foi de 1,0 mL/min, com um tempo de corrida de 5 minutos e um comprimento de onda de 221 nm. Um sistema isocrático foi utilizado com uma fase móvel constituída de acetonitrila (grau HPLC 99,9%) /água 60:40 v/v. O volume da amostra coletado foi de aproximadamente 40 µL, mas para injeção foi utilizado 20 µL, a partir de uma solução de atrazina resultante da fotodegradação. Todos as alíquotas foram previamente filtradas em membrana de 0,45 µm.

5.1.1.2 *Análise dos subprodutos da degradação de ATZ por Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) acoplado com um espectrômetro de massas*

A análise dos subprodutos foi realizada por Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), utilizando um cromatógrafo Shimadzu ® (modelo UFLC-20) acoplado com um espectrômetro de massas Bruker (modelo micrOTOF II). Foi utilizada uma coluna analítica VP-ODS C8 de fase reversa 150 x 4,6 mm (4,6 +/- 0.3 µm de tamanho de partícula). Com fase móvel acetonitrila:água em modo gradiente, na seguinte programação: 0,00-0,5 min (2:98), de 0,6-6,0 min muda de (2:98) para (90:10), de 6,0-13,0 min mantém-se em (90:10), de 13,1-15 min muda (90:10) para (2:98) e se mantém em (2:98) para estabilizar. O fluxo da fase móvel foi de 0,2 mL/min, a temperatura do forno da coluna foi 30 °C, e o volume de injeção de 5 µL.

5.1.1.3 Teste de toxicidade

Os bioensaios das sementes de alface (*Lactuca sativa*) foram realizados de acordo com a metodologia proposta por VILLAR *et al.* (2018) com adaptações. Em placas de Petri, 20 sementes de alface foram colocadas sobre um filtro. As soluções de atrazina sem tratamento e após tratamento foram diluídas em 5 concentrações diferentes: 0,5; 1,0; 2,5; 5 e 10 ppm. Para cada diluição foram preparadas três repetições. Os controles negativos (NaCl) e positivos (água destilada) também foram preparados em triplicata. O papel de filtro foi saturado com 3 mL da solução de diluição e as placas foram colocados em escuro, durante 5 dias (120 h), a 22 °C.

Os resultados fitotóxicos foram avaliados quanto à porcentagem de variação da germinação (Equação 6), ao comprimento médio (C_m) (Equação 7), e à porcentagem de variação do crescimento da raiz (Equação 8).

$$\text{Porcentagem de variação da germinação} = \frac{\text{Número de sementes germinadas} \times 100}{20} \quad (6)$$

$$\text{Comprimento médio} = \frac{\text{Comprimento total}}{\text{Número de sementes germinadas}} \quad (7)$$

$$\text{Porcentagem de variação do crescimento da raiz} = \frac{C_m - C_m^-}{C_m^+} \times 100 \quad (8)$$

Onde:

C_m = comprimento médio das sementes

C_m^- = comprimento médio normal (controle negativo)

C_m^+ = comprimento médio do controle normal

5.2 Resultados e Discussão

5.2.1 Degradação fotocatalítica

5.2.1.1 Efeito do pH

O efeito do pH inicial na degradação fotocatalítica de atrazina foi investigado, variando o pH inicial em 3, 6 e 9 para todos os compósitos com concentração inicial constante de 10

ppm. A mudança da concentração de atrazina em função do tempo – observada durante a degradação sob irradiação UV – é mostrada na Figura 24.

Na Figura 24(a-c), observa-se que os compósitos FP_Nf/TiO₂(50:1) e FP_Nf/TiO₂(100:1), em todos os pH, mostraram desempenho semelhante à fotólise na degradação de ATZ. Essa semelhança pode estar relacionada à menor afinidade entre a ATZ e o Nafion/TiO₂ com a superfície hidrofóbica. Nota-se que, no pH 6 (Figura 24b), o compósito FP_Nf/TiO₂(50:1) obteve degradação de 97% em 30 min de reação, já a fotólise e o compósito FP_Nf/TiO₂(100:1) obtiveram degradação de 94 e 95 %, respectivamente. Verifica-se também que a variação do pH não interferiu na interação do compósito com o poluente, uma vez que a variação da adsorção foi baixa e todos os materiais obtiveram degradação de 100 % em 1 h de reação.

Assim, é importante destacar que a atrazina sofre fotólise sobre radiação UV. XU *et al.* (2014) investigaram a eficiência dos processos e sonólise (400 Hz), fotólise UV em 254 nm e sono-fotólise na degradação de ATZ. Os autores relataram 97 % de remoção de ATZ após 60 min de irradiação UV, porém as maiores remoções de TOC (60 %) foram obtidas através da sono-fotólise.

WANG e colaboradores (2007) também verificaram um efeito similar. Eles estudaram o efeito do pH da solução do corante aniônico Reactive Red 22 sobre as propriedades fotoeletroquímicas do fotoeletrodo Nf/TiO₂. E observaram que as taxas de decomposição fotocatalítica de R22 com Nf/TiO₂ foram consideradas mínimas para os experimentos realizados, variando o pH de 2 a 12. Eles sugeriram que essas taxas baixas poderiam ser resultado de um efeito combinado de três razões: a repulsão entre R22 carregado negativamente e Nf/TiO₂; a menor afinidade entre R22 dissolvido e Nf/TiO₂ com a superfície hidrofóbica; e o isolamento de Nafion entre TiO₂ e eletrólito.

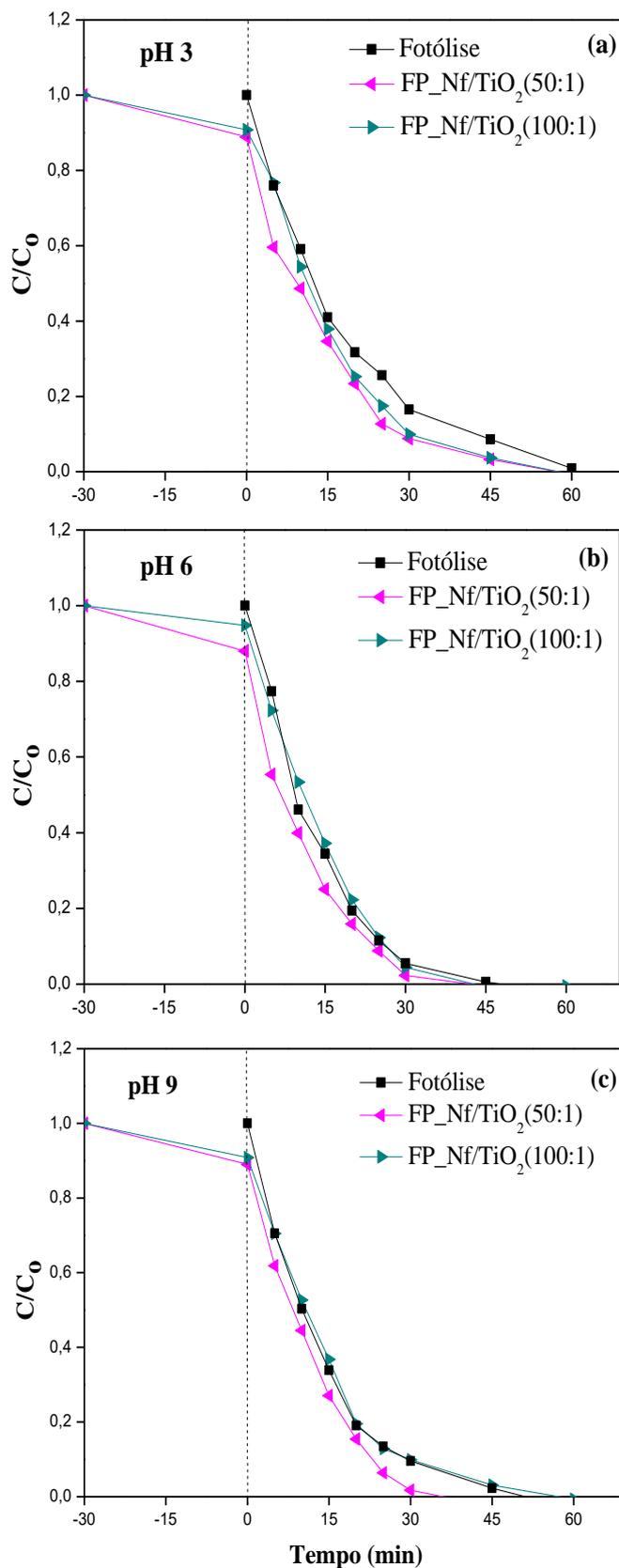


Figura 24: Degradação de atrazina com concentração de 10 ppm durante 60 min (a) pH 3 (b) pH 6 (c) pH 9.

5.2.1.2 Estudo cinético

Para determinar as velocidades de reação, os dados experimentais de descoloração do azul de metileno com concentração de 10 ppm foram ajustados com equações de zero, primeira e segunda ordem. Utilizou-se o método das velocidades iniciais, tomando os dados de concentração nos primeiros 30 min de reação, evitando assim a influência dos produtos de reação. As Tabelas 16-18 apresentam as constantes de velocidade aparente iniciais (k_{app}) e os coeficientes de correlação (R^2) nos diferentes pH obtidos pelo *plot* das Eq. (3-5) vs tempo.

Percebe-se que as reações seguiram uma cinética de pseudo-primeira ordem em todos os pH estudados, verificado através dos valores do R^2 que ficaram mais próximos a 1,0 para todas as amostras, e pela correção linear observada na Figura A2 (Anexo). Notou-se que a pH 3 e 9 ocorre uma diminuição da velocidade da reação, provavelmente devido às reações competitivas por radicais hidroxila na presença de íons de cloreto (pH 3) e íons de sódio (pH 9). A velocidade da reação é mais rápida contendo o compósito FP_Nf/TiO₂(50:1) em todos os pH. Dessa forma, o compósito FP_Nf/TiO₂(50:1) foi escolhido para a análise dos subprodutos da degradação de ATZ a seguir, pois foi o material que mostrou um melhor desempenho. Além disso, o pH 6 foi escolhido, pois, nessa condição, obteve-se uma maior velocidade de reação.

Tabela 16: Constantes de velocidade aparente inicial (k_{app}) e coeficientes de correlação (R^2) para a reação com pH 3.

Amostras	Ordem Zero		Primeira Ordem		Segunda ordem	
	k_{app} (min ⁻¹)	R^2	k_{app} (min ⁻¹)	R^2	k_{app} (min ⁻¹)	R^2
Fotólise	0,3626	0,98	0,0585	0,99	0,01	0,96
FP_Nf/TiO ₂ (50:1)	0,3217	0,95	0,0606	0,99	0,0122	0,98
FP_Nf/TiO ₂ (100:1)	0,328	0,98	0,0593	0,98	0,0114	0,94

Tabela 17: Constantes de velocidade aparente inicial (k_{app}) e coeficientes de correlação (R^2) para a reação com pH 6.

Amostras	Ordem Zero		Primeira Ordem		Segunda ordem	
	k_{app} (min ⁻¹)	R^2	k_{app} (min ⁻¹)	R^2	k_{app} (min ⁻¹)	R^2
Fotólise	0,4304	0,97	0,0744	0,98	0,014	0,97
FP_Nf/TiO ₂ (50:1)	0,3706	0,96	0,082	0,99	0,0205	0,96
FP_Nf/TiO ₂ (100:1)	0,3462	0,98	0,0647	0,99	0,0119	0,96

Tabela 18: Constantes de velocidade aparente inicial (k_{app}) e coeficientes de correlação (R^2) para a reação com pH 9.

Amostras	Ordem Zero		Primeira Ordem		Segunda ordem	
	k_{app} (min ⁻¹)	R^2	k_{app} (min ⁻¹)	R^2	k_{app} (min ⁻¹)	R^2
Fotólise	0,3993	0,98	0,0714	0,99	0,0141	0,96
FP_Nf/TiO ₂ (50:1)	0,4117	0,98	0,0779	0,99	0,0164	0,93
FP_Nf/TiO ₂ (100:1)	0,3382	0,98	0,0604	0,99	0,0115	0,92

5.2.1.3 Subprodutos da degradação de ATZ

Pelos cromatogramas da Figura 25(a), é possível observar que o pico principal do herbicida ATZ aparece no tempo de retenção de 3 min e, após 60 min de irradiação (Figura 25 (b)) o pico não desaparece, mas apresenta intensidade bem menor à observada inicialmente, constatando a degradação de ATZ. Observa-se também, na Figura 25(b), a formação de picos distintos em tempos de retenção anteriores ao pico referente a ATZ, esses picos indicam a formação de subprodutos da degradação de ATZ.

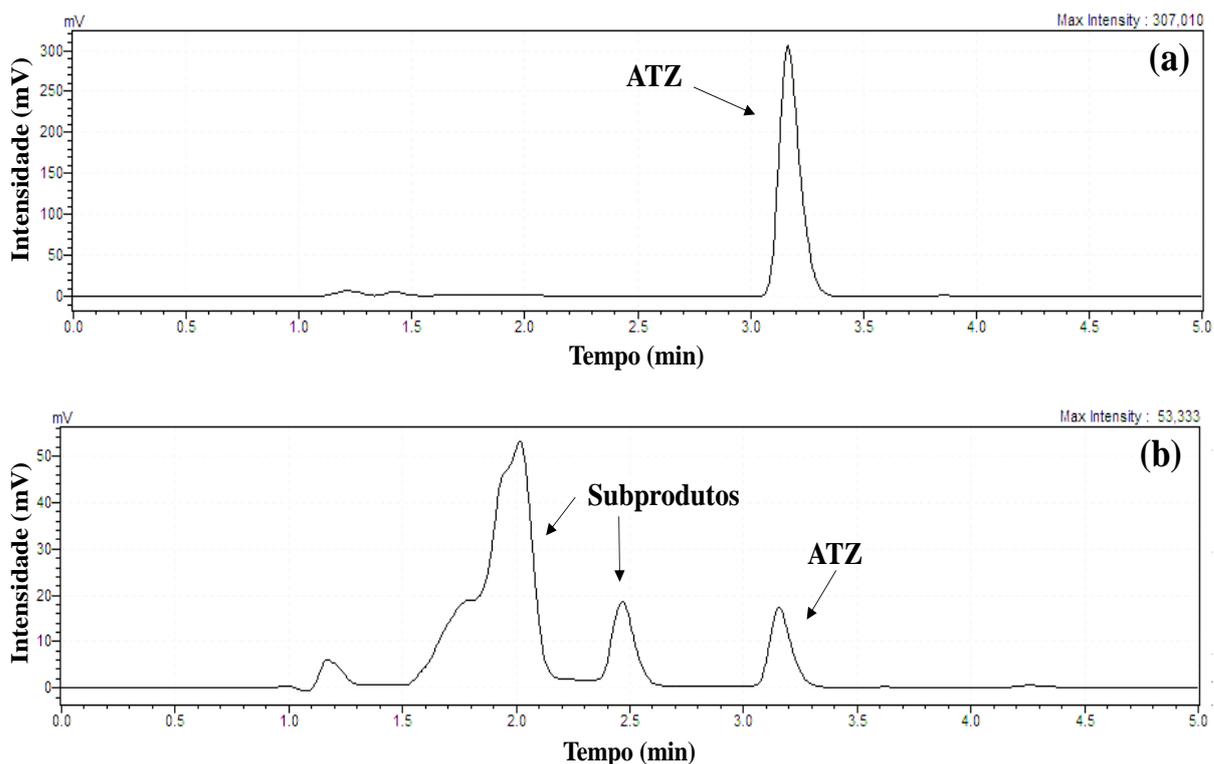


Figura 25: (a) Cromatograma do pico principal de ATZ. (b) Cromatograma dos subprodutos formados pela degradação de ATZ.

Pelo espectro de massas, foi possível observar a formação dos subprodutos Deiosopropilatrazina ($m/z = 174$, DIA) e Deetilaisopropilatrazina ($m/z = 146$, DEDIA) (KHAN *et al.*, 2014). Este resultado sugere que a rota de degradação de ATZ foi iniciada pela desalquilação (clivagem da cadeia lateral alquílica). Inicialmente, ocorreu a reação de desalquilação do grupo isopropilamino seguido de outra reação de desalquilação ao grupo etilamino, conforme ilustrado na Figura 26. TORRENTS *et al.* (1997) também destacaram que a degradação mediada por radicais OH da atrazina conduziu principalmente à remoção de grupos alquila laterais, resultando na formação de 20% de Deetilatrazina (DEA) e 10% de Deiosopropilatrazina (DIA) com 87% de degradação de atrazina. Vale ressaltar que a degradação de atrazina por fotólise também apresentou a formação de subprodutos, no entanto não foram analisados.

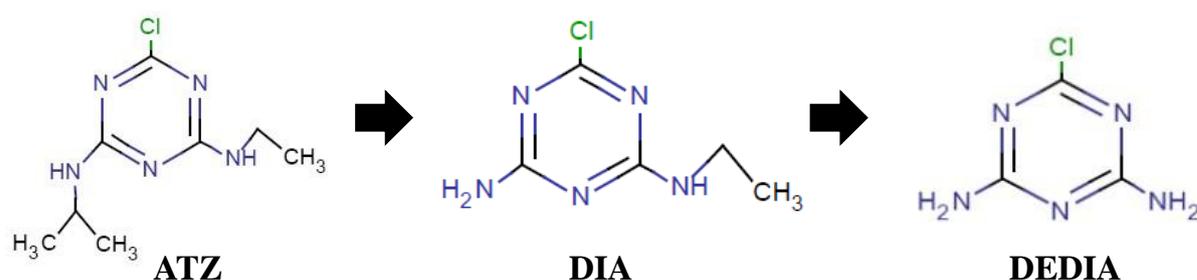


Figura 26: Rota de degradação de ATZ.

5.2.1.4 Teste de toxicidade

Para os testes de toxicidade, foram analisadas soluções de atrazina sem tratamento e após tratamento por fotólise (apenas luz UV) e após fotocatalise em presença do compósito FP_Nf/TiO₂(50:1). Os resultados dos ensaios de toxicidade revelaram que o herbicida atrazina, mesmo com uma concentração inicial de 10 ppm sem tratamento, apresentou efeito positivo para a germinação das sementes de alface como ilustrado na Figura 27. Mesmo variando a concentração 10 a 0,5 ppm, o processo de germinação foi similar não sendo possível calcular o EC₅₀.

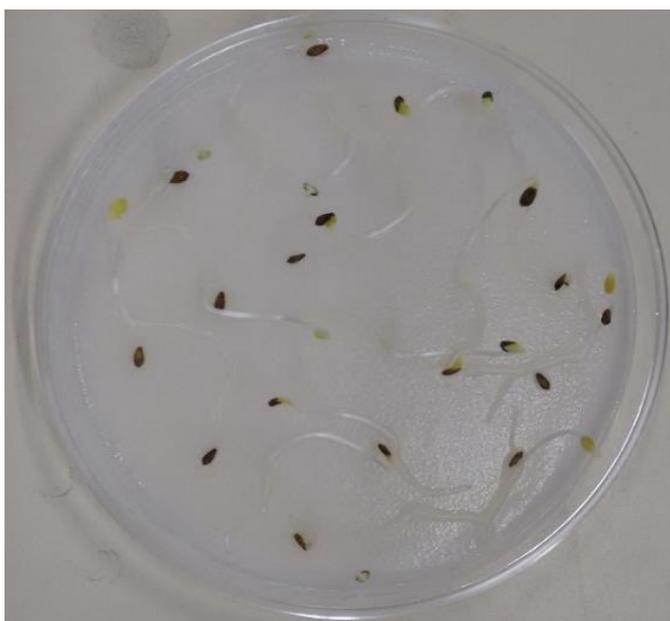


Figura 27: Germinação das sementes de alface com ATZ em concentração de 10 ppm.

Dessa forma, para verificar o efeito desse crescimento na concentração inicial (10 ppm) e depois, dos seus tratamentos, foram analisados: a porcentagem de germinação (Equação 6), o crescimento médio das sementes germinadas (Equação 7) e a porcentagem de variação do crescimento da raiz (Equação 8), sendo esses valores apresentados na Tabela 19.

Tabela 19: Resultados dos ensaios de toxicidade de raiz de alface: porcentagem de germinação, crescimento médio (C_M) das sementes germinadas e porcentagem de variação do crescimento da raiz em presença de soluções de atrazina ($C_0=10$ ppm).

Experimentos	% Germinação	C_M (cm)	% Crescimento da raiz
Sem tratamento	83	0,34	99
Após fotólise	95	0,23	67
Após fotocatalise	87	0,27	79

Nota-se que, antes do tratamento e após tratamento a ATZ, os seus subprodutos podem ser considerados levemente tóxicos uma vez que, de 20 sementes, mais de 80 % destas sementes germinaram. Após os tratamentos, verifica-se que ocorreu uma diminuição dos valores do C_M e da % de crescimento da raiz. Esse fato pode estar atribuído aos subprodutos formados após a degradação de ATZ, como mostrado no item anterior. SILVA *et al.* (2014) também observaram esse efeito. Eles realizaram a degradação de ATZ sob radiação UV durante 1 h de reação nas concentrações de 5 e 20 ppm e verificaram que, na concentração de 5 ppm, as amostras tratadas e as não tratadas foram consideradas não tóxicas. O EC_{50} para a concentração de 5 ppm foi 100 %, e após o tratamento foi 75,7 %. Eles atribuíram essa diminuição à presença de produtos de degradação persistentes e sugeridos pela evolução do TOC. Já, para a concentração de 20 ppm a ATZ, foi considerada tóxica com $EC_{50} = 47,6$ % e, após 1 h de reação, foi classificada como levemente tóxica com $EC_{50} = 76,7$ %.

Assim, verifica-se que a utilização do compósito FP_Nf/TiO₂(50:1) na fotodegradação de ATZ, mesmo tendo uma porcentagem de germinação mais baixa, que realizando a fotólise, as

sementes que germinaram conseguiram um comprimento médio maior e uma maior porcentagem de crescimento da raiz, podendo, assim, considerar que – ao utilizar tal compósito – a solução final é menos tóxica.

5.2.1.5 Reutilização das amostras

O compósito FP_Nf/TiO₂(50:1) foi testado repetidamente 3 vezes na degradação de ATZ sob irradiação UV a pH 6. Depois de cada utilização, foi esperado que o material secasse para iniciar um novo experimento. O desempenho fotocatalítico continuou sendo 100 % após 1 h de reação. Dessa forma, a Figura 28 apresenta a eficiência durante 30 min de reação. O desempenho fotocatalítico do compósito FP_Nf/TiO₂(50:1) – na degradação – diminuiu um pouco após cada corrida, mas ainda foi superior a 94 % após três ciclos. Assim, o compósito FP_Nf/TiO₂(50:1) é considerado reutilizável e com bom desempenho.

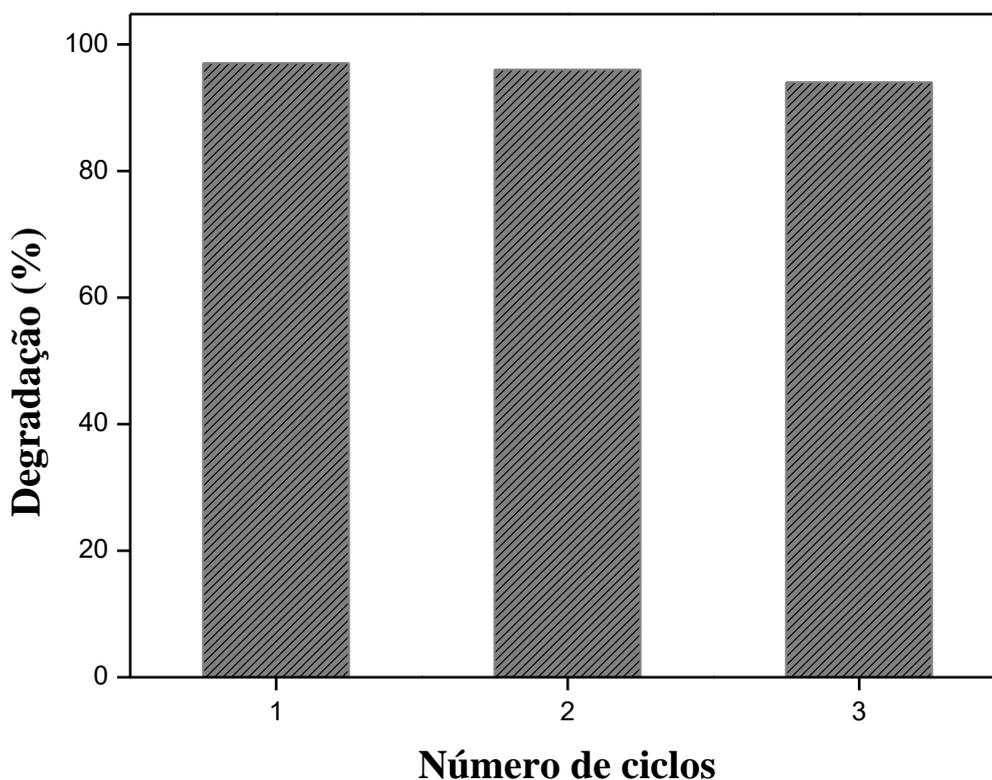


Figura 28: Efeito do número de ciclos de reutilização na eficiência da degradação de ATZ após 30 min de irradiação UV na presença do compósito FP_Nf/TiO₂(50:1).

5.3 Conclusão parcial

Os compósitos apresentaram atividade catalítica semelhante à fotólise na degradação de ATZ. Sugere-se, pois, que essa semelhança pode estar relacionada à menor afinidade entre a ATZ e o Nafion/TiO₂ com a superfície hidrofóbica. As reações apresentaram cinética de pseudo-primera ordem em toda as condições de pH. O compósito FP_Nf/TiO₂(50:1) obteve maior velocidade de reação em todos pH, e a velocidade da reação diminuiu com o aumento da quantidade de Nafion. Notou-se a formação de subprodutos DIA e DEDIA na degradação de ATZ, tanto que esses subprodutos é que foram responsáveis por diminuir o comprimento médio e a porcentagem de variação de crescimento da raíz. Após a degradação de ATZ na presença do compósito FP_Nf/TiO₂(50:1), a solução mostrou-se menos tóxica. Além disso, esse compósito mostrou-se eficiente após três ciclos de reutilização.

Capítulo 6

6. CONCLUSÃO

Ao final do trabalho apresentado, pode-se concluir:

- O método de imobilização por imersão utilizando o Nafion como *binder* do TiO₂ no filtro de poliéster foi eficiente. O teste estatístico revelou que o Nafion auxiliou na fixação do TiO₂ sobre a fibra polimérica. A adição do TiO₂ e do Nafion/TiO₂ diminuiu a intensidade das bandas relativas ao poliéster, confirmando o recobrimento da superfície.
- Os compósitos FP_Nf/TiO₂(50:1) e FP_Nf/TiO₂(100:1) apresentaram, em seu revestimento, uma película fina e uniforme com algumas rachaduras, mas suas estabilidades foram garantidas pelo teste de aderência. Os demais compósitos FP_TiO₂(1), FP_TiO₂(2), FP_Nf/TiO₂(50:2), FP_Nf/TiO₂(100:2) sofrem lixiviação.
- A incorporação do Nafion resultou na formação de uma película mais densa de Nafion/TiO₂ sobre a superfície, além de promover o aumento da altura, a rugosidade e a hidrofobicidade. Além disso, os compósitos não apresentaram absorção na região do visível.
- Na descoloração do azul de metileno sob radiação ultravioleta, o TiO₂(0,03) e o compósito Nf/TiO₂(0,03) em suspensão, respectivamente, e o compósito FP_TiO₂(2) imobilizado atingiram uma descoloração mais rápida que os compósitos imobilizados FP_Nf/TiO₂(50:1) e FP_Nf/TiO₂(100:1).
- Para a descoloração do azul de metileno sob radiação visível, o compósito imobilizado FP_Nf/TiO₂(50:1) e o compósito em suspensão Nf/TiO₂(0,03) mostraram-se ativos uma vez que o corante sensitizou a superfície do catalisador.
- O comportamento dos compósitos FP_Nf/TiO₂(50:1) e FP_Nf/TiO₂(100:1), frente à degradação de atrazina, indicam que esses materiais apresentam atividade catalítica similar à fotólise quando se trata em degradação de ATZ. Mas, no estudo de toxicidade, percebeu-se que a fotodegradação, na presença do compósito FP_Nf/TiO₂(50:1) a solução

de ATZ revelou-se menos tóxica. Além disso, observou-se a formação de subprodutos como DIA e DEDIA.

- O compósito FP_Nf/TiO₂(50:1) mostrou-se eficiente e reutilizável na descoloração do azul de metileno e na degradação de atrazina mesmo após de três ciclos.

6.1 Sugestões de trabalhos futuros

- Compreender melhor a interação do Nafion com TiO₂.
- Variar a concentração dos poluentes orgânicos – atrazina e azul de metileno – para observar a atividade fotocatalítica dos compósitos.
- Propor um mecanismo de degradação fotocatalítica para a atrazina.
- Testar a formulação de Nf/TiO₂(50:1) em outros suportes.

Capítulo 7

7. REFERÊNCIAS

- ACERO, J. L.; STEMMLER, K.; VON-GUNTER, U. Degradation kinetics of atrazine and its degradation products with ozone and OH radicals: A predictive tool for drinking water treatment, *Environmental Science Technology*, 34, p. 591–597, 2000.
- AVILES, M.; HERNANDEZ, C.; AMBROSE, J.; SUÁREZ, O. M.; TARAFA, P. J. Degradation of atrazine with titanium dioxide immobilized in compact recycled glass, *Journal of Environmental Engineering and Science*, 12, p. 79–85, 2017.
- BARROS, A. L.; DOMINGOS, A. A. Q.; FECHINE, P. B. A.; KEUKELEIRE, D.; NASCIMENTO, R. F. PET as a Support Material for TiO₂ in Advanced Oxidation Processes, *Journal of Applied Polymer Science*, 40175, p. 1–9, 2014.
- BRANCHER, M.; FRANCO, D.; LISBOA, H. M. Photocatalytic Oxidation of H₂S in Gas Phase Over TiO₂-coated Glass Fiber Filter, *Environmental Technology*, 37, p. 2852–2864, 2016.
- BOGATU, C.; PERNIU, D.; DUTA, A. Challenges in developing photocatalytic inks, *Powder Technology*, 287, p. 82–95, 2016.
- BORGES, S. S.; XAVIER, L. P. S.; DA SILVA, A. C.; DE AQUINO, S. F. Imobilização de dióxido de titânio em diferentes materiais suporte para o emprego em fotocatalise heterogênea, *Química Nova*, 39, p. 836–844, 2016.
- BOUARIOUA, A.; ZERDAOUI, M. Photocatalytic activities of TiO₂ layers immobilized on glass substrates by dip-coating technique toward the decolorization of methyl Orange as a model organic pollutant, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5, p. 1565–1574, 2017.
- BRASLAVSKY, S. E.; HOUK, K. N. Glossary of terms used in photochemistry, *Pure and Applied Chemistry*, 60, p. 1055–1106, 1988.
- BUBACZ, K.; CHOINA, J.; DOLAT, D.; MORAWSKI, A. W. Methylene Blue and Phenol Photocatalytic Degradation on Nanoparticles of Anatase TiO₂, *Polish Journal of Environmental Studies*, 19, p. 685–691, 2010.
- BYBERG R.; COBB, J.; MARTIN, L. D.; THOMPSON, R. W.; CAMESANO, T. A.; ZAHRAA, O.; PONS, M. N. Comparison of photocatalytic degradation of dyes in relation to their structure, *Environmental Science Pollution Research*, 20, p. 3570–3581 2013.
- CALDERON-MORENO, J. M.; PREDA, S.; PREDOANA, L.; ZAHARESCU, M.; ANASTASESCU, M.; NICOLESCU, M.; STOICA, M.; STROESCU, H.; GARTNER, M.; BUIU, O.; MIHAILA, M.; SERBAN, B. Effect of polyethylene glycol on porous transparent TiO₂ films prepared by sol–gel method, *Ceramics Internacional*, 40, p. 2209–2220, 2014.
- CÁMARA, R.M; PORTELA, R. F; SÁNCHEZ, G-M. B. Photocatalytic activity of TiO₂ films prepared by surfactant-mediated sol–gel methods over commercial polymer substrates, *Chemical Engineering Journal*, 283, p. 535–543, 2016.

-
- CAMPOS, F. A.; AGUIAR, A. C. R.; MEDEIROS, V. S.; BRANQUINHO, A. C.; SILVA, F. C. B.; ANDRADE, R. D. A.; CHAVES, A. R. Degradação fotocatalítica de atrazina na presença de catalisadores nanoparticulados, *Química Nova*, 40, p. 36–41, 2017.
- CHEN, K. T.; LU, C. S.; CHANG, T. H.; LAI, Y. Y.; CHANG, T. H.; WU, C. W.; CHEN, C. C. Comparison of photodegradative efficiencies and mechanisms of Victoria Blue R assisted by Nafion-coated and fluorinated TiO₂ photocatalysts, *Journal of Hazardous Materials*, 174, p. 598–609, 2010.
- CHEN, H.; BRAMANTI, E.; LONGO, I.; ONOR, M.; FERRARI, C. Oxidative decomposition of atrazine in water in the presence of hydrogen peroxide using an innovative microwave photochemical reactor, *Journal of Hazardous Materials*, 186 p. 1808–1815, 2011.
- CHOI, P., JALANI, N. H. DATTA, R. Thermodynamics and Proton Transport in Nafion II. Proton Diffusion Mechanisms and Conductivity, *Journal of the Electrochemical Society*, 152, p. 123–130, 2005.
- CHOWDHURY, M. M. I.; VOHRA, M. S. Photocatalytic Degradation of Some Charges Aqueous Phase Pollutants using Nafion and Silica Modified TiO₂, *Sains Malaysiana*, 45, p. 477–487, 2016.
- CONAMA, Resolução nº 357/2005, disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>, consultado em 05/04/2017.
- CONAMA, Resolução nº 430/2011, disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>, consultado em 05/04/2017.
- DAHL, M.; LIU, Y.; YIN, Y. Composite Titanium Dioxide Nanomaterials, *Chemical Reviews*, 114, p. 9853–9889, 2014.
- D'ANGELO, D.; FILICE, S.; LIBERTINOL, S.; KOSMA, V.; NICOTERA, I.; PRIVITERA, V.; SCALESE, S. Photocatalytic properties of Nafion membranes containing graphene oxide/titania nanocomposites, *Nanotechnology Materials and Devices Conference*, 9, p. 54–57, 2014.
- DE LASA, H; SERRANO, B; SALAICES, M. Photocatalytic Reaction Engineering, 1^a ed., New York, Springer Science, 2005.
- DING, X.; ZHOU, S.; JIANG, L.; YANG, H. Preparation, photocatalytic activity and mechanism of nano-Titania/Nafion hybrid membrane, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 58, p. 345–354, 2011.
- EPA, disponível em: <https://www.epa.gov/ingredients-used-pesticide-products/atrazine-background-and-updates#registration>, consultado em março de 07/03/2017.
- ESSER, H. O.; DUPUIS, G.; EBERT, E.; MARCO, G.; VOGEL, C. In *Herbicides: Chemistry, degradation and mode of action*, 1^a ed., New York, 1985.
- ETAIW, S. E. H.; EL-BENDARY, M. M. Degradation of methylene blue by catalytic and photo-catalytic processes Catalyzed by the organotin-polymer ³∞[(Me₃Sn)₄Fe(CN)₆], *Applied Catalysis B: Environmental*, 126, p. 326–333, 2012.
- FAKIN, D.; KLEINSCHEK, K. S.; KURECIC, M.; OJSTRSEK, A. Effects of nano TiO₂–SiO₂ on the hydrophilicity/dyeability of polyester fabric and photostability of disperse dyes under UV irradiation, *Surface & Coatings Technology*, 253, p. 185–193, 2014.
-

- FRANK, S. N.; BARD, A. J. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at titanium dioxide powder, *Journal of the American Chemical Society*, 99, p. 303–304, 1977.
- FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, 238, p. 37, 1972.
- GHOBASHY, M. M.; Combined ultrasonic and gamma-irradiation to prepare TiO₂@PET-g-PAAc fabric composite for self-cleaning application, *Ultrasonics Sonochemistry*, 37, p. 529–535, 2017.
- GUPTA, S. M.; TRIPATHI, M. A review of TiO₂ nanoparticles, *Chinese Science Bulletin*, 56, p. 1639–1657, 2011.
- HAN, Z.; CHANG, V. W. C.; ZHANG, L.; TSE, M. S.; TAN, O. K.; HILDEMANN, L. M. Preparation of TiO₂-Coated Polyester Fiber Filter by Spray-Coating and Its Photocatalytic Degradation of Gaseous Formaldehyde, *Aerosol and Air Quality Research*, 12, p. 1327–1335, 2012.
- HASHEMIZAD, S.; MONTAZER, M.; MIRESHGHI, S. S. Sonoloading of nano-TiO₂ on sono-alkali hydrolyzed polyester fabric, *The Journal of The Textile Institut*, 108, p. 117–122, 2016.
- HEGEDUS, P.; SZABÓ-BÁRDOSA, E.; HORVÁTHA, O.; SZABÓB, P.; HORVÁTHB, K. Investigation of a TiO₂ photocatalyst immobilized with poly(vinyl alcohol), *Catalysis Today*, 284, p. 179–186, 2017.
- HERRMANN, J-M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis Today*, 53, p. 115–129, 1999.
- HISAINDEE, S.; MEETANI, M. A.; RAUF, M. A. Application of LC-MS to the analysis of advanced oxidation process (AOP) degradation of dye products and reaction mechanisms, *Trends in Analytical Chemistry*, 49, p. 31–44, 2013.
- HITCHMAN, M. L.; SPACKMAN, R. A.; AGRA, C. Photoelectrochemical study of titanium dioxide films prepared by anodisation of titanium metal in sulfuric acid, *Journal of the Chemical Society*, 92, p. 4049–4052, 1996.
- HOFFMANN, M.R.; MARTIN, S.T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D.W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chemical Review*, 95, p. 69–96, 1995.
- HOUAS, A.; LACHHEB, H.; KSIBI, M.; ELALOUI, E.; GUILLARD, C.; HERRMANN, J-M. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water, *Applied Catalysis B: Environmental*, 31, p. 145–157, 2001.
- HUANG, C.P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment, *Waste Management*, 13, p. 361–377, 1993.
- HUSSAIN, M.; AKHTER, P.; IQBAL, J.; ALI, Z.; YANG, W.; SHEHZAD, N.; MAJEED, K.; SHEIKH, R.; AMJAD, U-S.; RUSSO, N. VOCs photocatalytic abatement using nanostructured titania-silica catalysts, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5, p. 3100–3107, 2017.
- IBHADON, A. O.; FITZPATRICK, P. Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications, *Catalysts*, 3, 189–218, 2013.
- JANSSON, I.; YOSHIIRI, K.; HORI, H.; GARCÍA-GARCÍA, F. J.; ROJAS, S.; SANCHEZ, B.; OHTANI, B.; SUÁREZ, S. Visible light responsive Zeolite/WO₃-Pt hybrid

- photocatalysts for degradation of pollutants in air, *Applied Catalysis A: General*, 521, p. 208–219, 2016.
- JAVARONI, R. C. A.; LANDGRAF, M. D.; REZENDE, M. O. O.; Comportamento dos herbicidas atrazina e alaclor aplicados em solo preparado para o cultivo de cana-de-açúcar, *Química Nova*, 22, p. 58–64, 1999.
- JO, S-H.; KIM, K-H.; KIM, Y. H.; LEE, M. H.; KIM, B. W.; AHM, J. H. Deodorization of food-related nuisances from a refrigerator: The feasibility test of photocatalytic system, *Chemical Engineering Journal*, 277, p. 260–268, 2015.
- KALE, B. M.; WIENER, J.; MILITKY, J.; RWAWIIRE, S.; MISHRA, R.; JACOB, KI.; WANG, Y. Coating of Cellulose-TiO₂ nanoparticles on cotton fabric for durable Photocatalytic self-cleaning and stiffness, *Carbohydrate Polymers*, 150, p. 107–113, 2016.
- KAPARATI, S.; GIANNAKOPOULOU, T.; TODOROVA, N.; BOUKOS, N.; ANTIOHOS, S.; PAPAGEPRGIU, D.; CHANIOTAKIS, E.; DIMOTIKALI, D.; TRAPALIS, C. TiO₂ functionalization for efficient NO_x removal in photoactive cement, *Applied Surface Science*, 319, p. 29–36, 2014.
- KHAN, J. A.; HE, X.; SHAH, N. S.; KHAN, H. M.; HAPESHI, E.; FATTA-KASSINOS, D.; DIONYSIOU, D. D. Kinetic and Mechanism Investigation on the Photochemical Degradation of Atrazine with Activated H₂O₂, S₂O₈²⁻ and HSO⁵⁻, *Chemical Engineering Journal*, 252, p. 393–403, 2014.
- KHAN, J. A.; SHAH, N. S.; KHAN, H. M.; Decomposition of atrazine by ionizing radiation: Kinetics, degradation pathways and influence of radical scavengers, *Separation and Purification Technology*, 156, p. 140–147, 2015.
- KHAN, A. M.; MEHMOOD, A.; SAYED, M.; NAZAR, M. F.; ISMAIL, B.; KHAN, R. A.; ULLAH, I.; REHMAN, H. M. A.; KHAN, A. Y.; KHAN, A. R. Influence of acids, bases and surfactants on the photocatalytic degradation of a model dye rhodamine B, *Journal of Molecular Liquids*, 236, p. 395–403, 2017.
- KHATAEE, A.; MANSOORI, G. A. Nanostructured titanium dioxide materials: properties, preparation and application, 1^a ed., World Scientific, Singapore, New Jersey, 2012.
- KIM, S. M.; IN, I.; PARK, S. Y. Study of photo-induced hydrophilicity and self-cleaning property of glass surfaces immobilized with TiO₂ nanoparticles using catechol chemistry, *Surface and Coatings Technology*, 294, p. 75–82, 2016.
- KIM, J. R.; KAN, E. Heterogeneous photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in water using a biochar-supported TiO₂ photocatalyst, *Journal Environmental Management*, 180, p. 94–101, 2016.
- KOMSKY-ELBAZ, A.; ROTH, Z. Effect of the herbicide atrazine and its metabolite DACT on bovine sperm quality, *Reproductive Toxicology*, 67, p. 15–25, 2017.
- KRIVTSOV, I.; ILKAEVA, M.; AVDIN, V.; KHAINAKOV, S.; GARCIA, J. R.; ORDONEZD, S.; DIAZ, E.; FABIA, L.; A hydrothermal peroxo method for preparation of highly crystalline silica–titania photocatalysts, *Journal of Colloid and Interface Science*, 444, p. 87–96, 2015.
- KUMARI, A. MONDAL, I.; PAL, U. A simple carbazole based sensitizer attached to a Nafion-coated-TiO₂ photocatalyst: the impact of controlling parameters towards visible light driven H₂ production, *New Journal of Chemistry*, 39, p. 713–720, 2015.

- KUO, D-H.; HSU, W-T.; YANG, Y-Y. From the fluorescent lamp-induced bactericidal performance of sputtered Ag/TiO₂ films to re-explore the photocatalytic mechanism, *Applied Catalysis B: Environmental*, 184, p. 191–200, 2016.
- LANDMMAN, M.; RAULS, E.; SCHMIDT, W. G. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 24, p. 1–6, 2012.
- LANESE, V.; SPASIANO, D.; MAROTTA, R.; SOMMA, I.; LISI, L.; CIMINO, S.; ANDREOZZI, R. Hydrogen production by photoreforming of formic acid in aqueous copper/TiO₂ suspensions under UV-simulated solar radiation at room temperature, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, p. 9644–9654, 2013.
- LAPORTA, M.; PEGARARO, M.; ZANDERIGHI, L. Perfluorosulfonated membrane (Nafion): FT-IR study of the state of water with increasing humidity, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1, p. 4619–4628, 1999.
- LAYSANDRA, L.; SARI, M. W. M. K.; SOETAREDJO, E.; FOE, K.; PUTRO, J. N.; KURNIAWAN, A.; ISMADJI, S. Adsorption and photocatalytic performance of bentonite-titanium dioxide composites for methylene blue and rhodamine B decoloration, *Heliyon*, 3, p. 488–510, 2017.
- LEE, S-K.; MILLS, A. Novel photochemistry of *leuco*-Methylene Blue, *Chemical Communications*, 18, p. 2366–2367, 2003.
- LEE, J.; CHOI, W.; YOON, J. Photocatalytic Degradation of N-Nitrosodimethylamine: Mechanism, Product Distribution, and TiO₂ Surface Modification, *Environmental Science e Technology*, 39, p. 6800–6807, 2005.
- LIU, L.; ZHAO, C.; YANG, F. TiO₂ and polyvinyl alcohol (PVA) coated polyester filter in bioreactor for wastewater treatment, *Water research*, 46, p. 1969–1978, 2012.
- LOPES, F. V. S.; MIRANDA, S. M.; MONTEIRO, R. A. R.; MARTINS, S. D.S.; SILVA, A. M.T.; FARIA, J. L.; BOAVENTURAA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Perchloroethylene gas-phase degradation over titania-coated transparent monoliths, *Applied Catalysis B: Environmental*, 140, p. 444–456, 2013.
- LOPES, O. F.; MENDONÇA, V. R.; SILVA, F. B. F.; PARIS, E. C.; RIBEIRO, C. Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb₂O₅ e sua aplicação em fotocatalise heterogênea, *Química Nova*, 38, p. 106–117, 2015.
- LUGO-VEGA, C. S.; SERRANO-ROSALES, B.; DE LASA, H. Immobilized particle coating for optimum photon and TiO₂ utilization in scaled air treatment photo reactors, *Applied Catalysis B: Environmental*, 198, p. 211–223, 2016.
- MARIQUIT, E. G.; KURNIAWAN, W.; MIYAUCHI, M.; HINODE, H. Effect of addition of surfactant to the surface hydrophilicity and photocatalytic activity of immobilized nano-TiO₂ thin films, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 48, p. 856–861, 2015.
- MEJIA, M. I.; MARIN, J. M.; RESTREPO, G.; RIOS, L. A.; PULGARIN, C.; KIWI, J. Preparation, testing and performance of a TiO₂/polyester photocatalyst for the degradation of gaseous metanol, *Applied Catalysis B: Environmental*, 94, p. 166–172, 2010.
- METHYLENE BLUE, disponível em: http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.5874.html?rid=f843c1a8-18d8-4f06-a765-74d55122666b&page_num=0, consultado em 18/01/2017.

- MITTAL, H.; RAY, S. S. A study on the adsorption of methylene blue onto gum ghatti/TiO₂ nanoparticles-based hydrogel nanocomposite, *International Journal of Biological Macromolecules*, 88, p. 66–80, 2016.
- MONTAZER, M.; SEIFOLLAHZADEH, S. Enhanced Self-cleaning, Antibacterial and UV Protection Properties of Nano TiO₂ Treated Textile through Enzymatic Pretreatment, *Photochemistry and Photobiology*, 87, p. 877–883, 2011.
- MOREIRA, F. C.; BOAVENTURA, R. A. R.; BRILLAS, E.; VILAR, V. J. P. Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters, *Applied Catalysis B: Environmental*, 202, p. 217–261, 2017.
- NOGUEIRA, R.F. P.; JARDIM, W. F. Heterogeneous photocatalysis and its environmental applications, *Química Nova*, 21, p. 69–72, 1998.
- OJSTRSEK, A.; KLEINSCHKE, K. S.; FAKIN, D. Characterization of nano-sized TiO₂ suspensions for functional modification of polyester fabric, *Surface & Coatings Technology*, 226, p. 68–74, 2013.
- OKAMOTO, K.; YAMAMOTO, Y.; TANAKA, H.; TANAKA, M.; ITAYA, A. Heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over TiO₂ powder, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 58, p. 2015–2022, 1985.
- OLIVEIRA, R. S.; CONSTANTIN, J.; INOUE, M. H. *Biologia e manejo de plantas daninhas*, 22^a ed., Curitiba-PR, Ompix, 2011.
- OTURAN, N.; SIRÉS, I.; OTURAN, M. A.; BRILLAS, E. Degradation of pesticides in aqueous medium by electro-Fenton and related methods. A review, *Journal Environmental Engineering Management*, 19, p. 235–255, 2009.
- PARK, H.; CHOI, W. Photocatalytic Reactivities of Nafion-Coated TiO₂ for the Degradation of Charged Organic Compounds under UV or Visible Light, *Journal Physical Chemistry. B*, 109, p. 11667–11674, 2005.
- PARMON, V.; EMELINE, A. V.; SERPONE, N. Glossary of terms in photocatalysis and radiocatalysis, *International Journal of Photoenergy*, 5941, p. 1–39, 2002.
- PATHAK, P.; MEZIANI, M. J.; CASTILLO, L.; SUN, Y-P. Metal-coated nanoscale TiO₂ catalysts for enhanced CO₂ photoreduction, *Green Chemical*. 7, p. 667–670, 2005.
- PELAEZ, M.; NOLAN, N. M.; PILLAI, S. C.; SEERY, M. K.; FALARAS, P.; KONTOS, A. G.; DUNLOP, P. S. M.; HAMILTON, J. W. J.; BYRNE, J. A.; O'SHEA, K.; ENTEZARI, M. H.; DIONYSIOU, D. D. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications, *Applied Catalysis B: Environmental*, 125, p. 331–349, 2012.
- PEREGO, C.; VILLA, P. Catalyst preparation methods, *Catalysis Today*, 34, p. 281–305, 1997.
- RAMASUDARAM, S.; SEID, M. G.; CHOE, J. W.; KIM, E-J.; CHUNG, Y. C.; CHO, K.; LEE, C.; HONG, S. W. Highly reusable TiO₂ nanoparticle photocatalyst by direct immobilization on steel mesh via PVDF coating, electrospinning, and thermal fixation, *Chemical Engineering Journal*, 306, p. 344–351, 2016.
- REHAN, M.; HARTWIG, A.; OTT, M.; GATJEN, L.; WILKEN, R. Enhancement of photocatalytic self-cleaning activity and antimicrobial properties of poly(ethylene terephthalate) fabrics, *Surface & Coatings Technology*, 219, p. 50–58, 2013.

-
- SAKKA, S. Preparation and Properties of Sol-gel Coating Films, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2, 451–455, 1994.
- SANDOVAL, A.; HERNÁNDEZ-VENTURA, C.; KLIMOVA, T. E. Titanate nanotubes for removal of methylene blue dye by combined adsorption and photocatalysis, *Fuel*, 198, p. 22–30, 2016.
- SACCO, O.; VAIANO, V.; HAN, C.; SANNINO, D.; DIONYSIOU, D. D. Photocatalytic removal of atrazine using N-doped TiO₂ supported on phosphors, *Applied Catalysis B: Environmental*, 164, p. 462–474, 2015.
- SANTACRUZ-CHÁVEZ, J. A.; OROS-RUIZ, S.; PRADO, B.; ZANELLA, R. Photocatalytic degradation of atrazine using TiO₂ superficially modified with metallic nanoparticles, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3, p. 3055–3061, 2015.
- SEFTEL, E. M.; NIARCHOS, M.; MITROPOULOS, CH.; M. MERTENS.; VANSANT, E. F.; COOL, P. Photocatalytic removal of phenol and methylene-blue in aqueous media using TiO₂@LDH clay nanocomposites, *Catalysis Today*, 252 120–127, 2015.
- SHAN, A. Y.; GHAZI, T. I. M.; RASHID, S. A., SHAN, A. Y.; GHAZI, T. I. M.; RASHID, S. A., Immobilization of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review, *Applied Catalysis A-General*, 389, p. 1–8, 2010.
- SHEN, W; ZHANG , C; LI, Q; ZHANG, W; CAO, L; YE, J. Preparation of titanium dioxide nano particle modified photocatalytic self-cleaning concrete, *Journal of Cleaner Production*, 87, p. 762–765, 2015.
- SINGH, S.; MAHALINGAM, H.; SINGH, P. K. Polymer-supported titanium dioxide photocatalysts for environmental remediation: A review, *Applied Catalysis. A: General*. 462, p. 178–195, 2013.
- SILVA, M. P.; BATISTA, A. P. S.; BORRELY, S. I.; SILVA, V. H. O.; TEIXEIRA, A. C. S. C. Photolysis of atrazine in aqueous solution: role of process variables and reactive oxygen species, *Environmental Science and Pollution Research*, 21, p. 12135–12142, 2014.
- SILVERTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos, primeira ed., LTC, Rio de Janeiro, 2007.
- SRIKANTH, B.; GOUTHAM, R.; NARAYAN, R. B.; RAMPRASATH, A.; GOPINATH, K. P.; SANKARANARAYANAN, A. R. Recent advancements in supporting materials for immobilized photocatalytic applications in waste water treatment, *Journal Environment Management*, 200, p. 60–78, 2017.
- SUNG, Y-M.; PARK, K-S.; PARK, S. M.; ANILKUMAR, G. M. Formation of nanoporous and nanocrystalline anatase films by pyrolysis of PEO–TiO₂ hybrid films, *Journal of Crystal Growth*, 286, p. 173–177, 2006.
- TASBIHI, M.; CALINB, I.; SULIGOJA, A.; FANETTIC, M.; STANGAR, U. L. Photocatalytic degradation of gaseous toluene by using TiO₂ nanoparticles immobilized on fiberglass cloth, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 336, p. 89–97, 2017.
- TERRIZA, A.; DIAZ-CUENCA, A.; YUBERO, F.; BARRANCO, A.; GONZALEZ-ELIPE, A. R.; CABALLERO, J. L. G.; VILCHES, J.; SALIDO, M. Light induced hydrophilicity and osteoblast adhesion promotion on amorphous TiO₂, *Journal of Biomedical Materials Research*, 101, p. 1026–1035, 2013.
-

-
- THREEPOPNATKUL, P.; WONGNARAT, C.; INTOLO, W.; SUATO, S.; KULSETTHANCHALEE, C. Effect of TiO₂ and ZnO on Thin Film Properties of PET/PBS Blend for Food Packaging Applications, *Energy Procedia*, 56, 102–111, 2014.
- TORRENTS, A.; ANDERSON, B.; BILBOULIAN, S.; JOHNSON, W. E.; HAPEMAN, C. J. Atrazine Photolysis: Mechanistic Investigations of Direct and Nitrate-Mediated Hydroxy Radical Processes and the Influence of Dissolved Organic Carbon from the Chesapeake Bay, *Environmental Science Technology*, 31, p. 1476–1482, 1997.
- TRANDAFILOVIC, L. V.; JOVANOVIC, D. J.; ZHANG, X.; PTASINSKA, S.; DRAMICANIN, M. D. Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue and methyl orange by ZnO:Eu nanoparticles, *Applied Catalysis B: Environmental*, 203, p. 740–752, 2017.
- TURNING DIRTY DYES GREEN, disponível em: <https://www.worldwildlife.org/stories/turning-dirty-dyes-green>, consultado em 20/12/2017.
- VELASCO, E.; CASTRO, C. A.; GIRALDO, S. A. Synthesis variables effect on TiO₂/polyester fabrics photoactivity and stability, *Revista ION*, 29, p. 51–59, 2016.
- VERHOEVEN, J. W. Glossary of terms used in photochemistry, *Pure and Applied Chemistry*, 68, p. 2223–2286, 1996.
- VILAR, D. S.; CARVALHO, G. O.; PUPO, M. M. S.; AGUIAR, M. A.; TORRES, N. H.; AMÉRICO, J. H.P.; CAVALCANTI, E. B.; EGUILUZ, K. I.B.; SALAZAR-BANDA, R. G.; LEITE, M. S.; FERREIRA, L. F. R. Vinasse degradation using Pleurotus sajor-caju in a combined biological – Electrochemical oxidation treatment, *Separation and Purification Technology*, 192, p. 287–296, 2018.
- VOHRA, M. S.; TANAKA, K. Enhanced Photocatalytic Activity of Nafion-Coated TiO₂, *Environmental Science Technology*, 35, p. 411–415, 2001.
- WANG, W-Y.; KU, Y. Effect of solution pH on the adsorption and photocatalytic reaction behaviors of dyes using TiO₂ and Nafion-coated TiO₂, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 302, p. 261–268, 2007.
- WANG, X.; SHI, F.; GAO, X.; FAN, C.; HUANG, W.; FENG, X. A sol–gel dip/spin coating method to prepare titanium oxide films, *Thin Solid Films*, 548, p. 34–39, 2013.
- WANG, H-Q.; YIN, J.; LI, Q.; YIN, P. Current Progress on the Preparation of Binders for Electrochemical Supercapacitors, *A Journal Postdoctoral Research*, 2, p. 28–31, 2014.
- WANG, W-K.; CHEN, J-J.; GAO, M.; HUANG, Y-K.; ZHANG, X.; YU, H. Q. Photocatalytic degradation of atrazine by boron-doped TiO₂ with a tunable rutile/anatase ratio, *Applied Catalysis B: Environmental*, 195, p. 69–76, 2016.
- WIRBISKY, S. E.; FREEMAN, J. L. Atrazine exposure elicits copy number alterations in the zebrafish genome, *Comparative Biochemistry and Physiology, Part C*, 194, p. 1–8, 2017.
- WORTHING, C.R.; HANCE, R.J. The pesticide manual, 9^a ed., United Kingdom, Surrey: The British Crop Protection Council, 1991.
- XU, L. J.; CHU, W.; GRAHAM, N. Atrazine degradation using chemical-free process of USUV: analysis of the micro-heterogeneous environments and the degradation mechanisms, *Journal of Hazardous Materials*, 275, p. 166–174, 2014.
-

- XU, J.; ZHANG, Q.; CHENG, Y-T. High Capacity Silicon Electrodes with Nafion as Binders for Lithium-Ion Batteries, *Journal of The Electrochemical Society*, 163, p. 401–405, 2016.
- XU, Y.; WEN, W.; WU, J-M. Titania Nanowires Functionalized Polyester Fabrics with Enhanced Photocatalytic and Antibacterial Performances, *Journal of Hazardous Materials*, 343, p. 285–297, 2018.
- ZEGHIOUD, H.; KHELLAF, N.; AMRANE, A.; DJELAL, H.; ELFALLEH, W.; ASSADI, A. A.; RTIMI, S. Photocatalytic performance of TiO₂ impregnated polyester for the degradation of Reactive Green 12: implications of the surface pretreatment and the microstructure, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 346, p. 493–501, 2017.
- ZHANG, S.; PENG, F.; WANG, H.; YU, H.; ZHANG, S.; YANG, J.; ZHAO, H. Electrodeposition preparation of Ag loaded N-doped TiO₂ nanotube arrays with enhanced visible light photocatalytic performance, *Catalysis Communications*, 12, p. 689–693, 2011.
- ZHANG, F.; CHEN, G.; HICKNER, M. A.; LOGAN, B. E. Novel anti-flooding poly (dimethylsiloxane) (PDMS) catalyst binder for microbial fuel cell cathodes, *Journal Power Sources*, 218, p. 100–105, 2012.
- ZHANG, X.; JI, G.; LIU, Y.; ZHOU, X.; ZHU, Y.; SHI, D.; ZHANG, P.; CAO, X.; WANG, B. The role of Sn in enhancing the visible-light photocatalytic activity of hollow hierarchical microspheres of the Bi/BiOBr heterojunction, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17, p. 8078–8086, 2015.
- ZHANG, L.; TAN, P. Y.; LIM, C. K.; GUO, X.; TSE, M. S.; TAN, O. K.; CHANG, V. W. C. N–TiO₂-coated polyester filters for visible light—Photocatalytic removal of gaseous toluene under static and dynamic flow conditions, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4, p. 357–364, 2016.
- ZHANG, S.; DU, Y.; JIANG, H.; LIU, Y.; CHEN, R. Controlled synthesis of TiO₂ nanorod arrays immobilized on ceramic membranes with enhanced photocatalytic performance, *Ceramics International*, 43, p. 7261–7270, 2017.
- ZHENG, Z.; LIU, H.; YE, J.; ZHAO, J.; WACLAWIK, E. R.; ZHU, H. Structure and contribution to photocatalytic activity of the interfaces in nanofibers with mixed anatase and TiO₂(B) phases, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 316, p. 75–82, 2010.
- ZHENG, J.; LIU, P.; HUANG, F. Photocatalytic Degradation of Volatile Organic Compounds in an Annular Reactor Under Realistic Indoor Conditions, *Environmental Engineering Science*, 32, p. 331–339, 2015.

Capítulo 8

8. ANEXO

- Gráficos lineares de pseudo-primeira ordem de $\ln(C_0/C)$ para descoloração do azul de metileno nos diferentes pH.

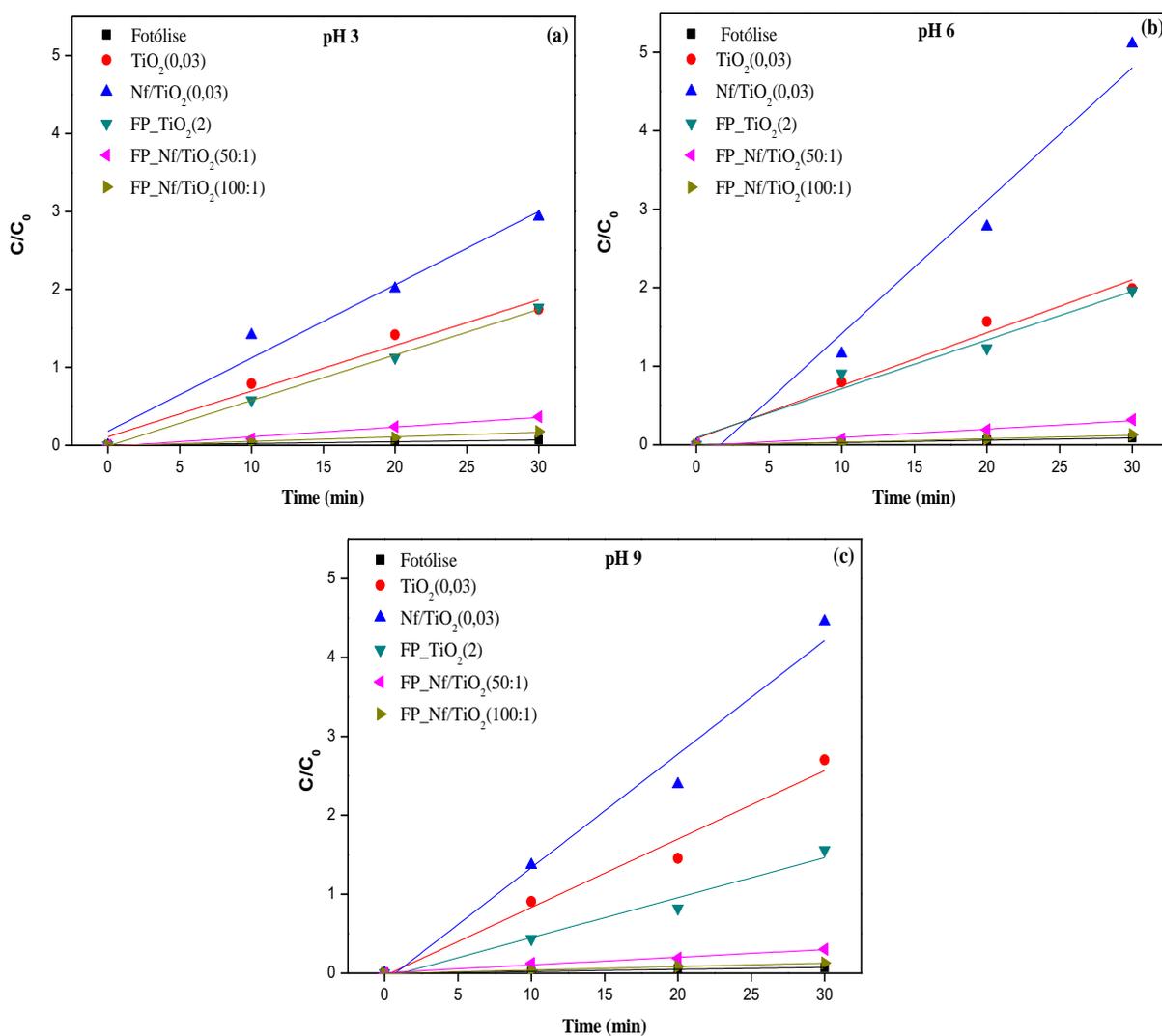


Figura A1: Transformada linear de pseudo-primeira ordem $\ln(C_0/C)$ vs tempo para descoloração do azul de metileno com concentração de 10 ppm durante 180 min, (a) pH 3 (b) pH 6 e (c) pH 9.

- Gráficos lineares de pseudo-primeira ordem de $\ln(C_0/C)$ para degradação de atrazina nos diferentes pH.

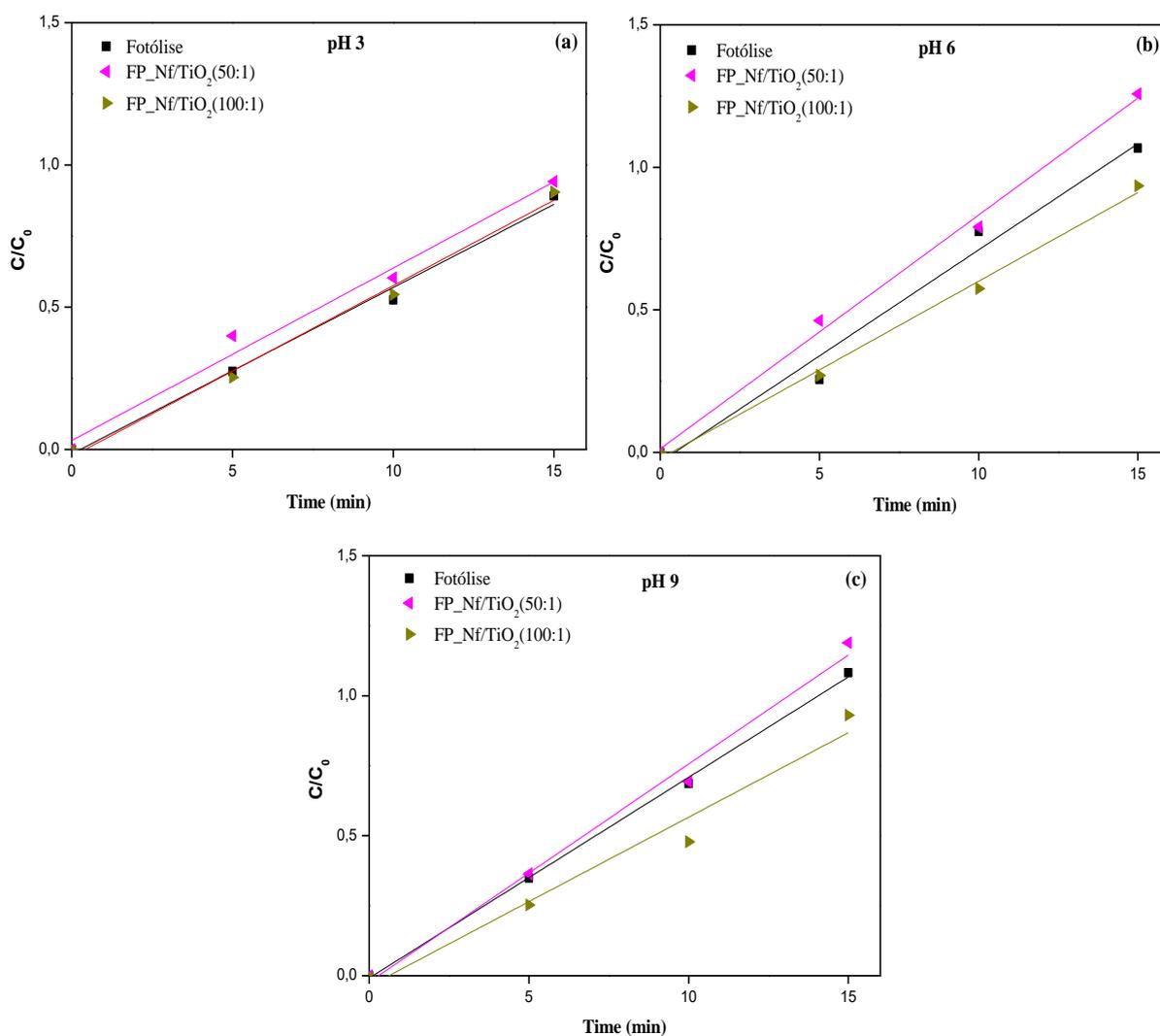


Figura A2: Transformada linear de pseudo-primeira ordem $\ln(C_0/C)$ vs tempo para degradação de atrazina com concentração de 10 ppm durante 180 min, (a) pH 3 (b) pH 6 e (c) pH 9.