

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

JAVIER MORATO CERVANTES

**FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA NAS REGIÕES DO UV-Vis: PREPARAÇÃO,  
CARACTERIZAÇÃO E IMOBILIZAÇÃO DE FOTOCATALISADORES DE  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$  E  
ANÁLISE DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DO *REMAZOL BLACK 5***

Recife

2018

**JAVIER MORATO CERVANTES**

**FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA NAS REGIÕES DO UV-Vis: PREPARAÇÃO,  
CARACTERIZAÇÃO E IMOBILIZAÇÃO DE FOTOCATALISADORES DE TiO<sub>2</sub>/CuO E  
ANÁLISE DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DO *REMAZOL BLACK 5***

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos

Orientador: Prof. Dr. Luciano Costa Almeida

Coorientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Sandra Maria Sarmiento

Recife

2018

Catálogo na fonte  
Bibliotecária: Rosineide Mesquita Gonçalves Luz / CRB4-1361 (BCTG)

M831f Morato Cervantes, Javier.

Fotocatálise heterogênea nas regiões do UV-Vis: preparação, caracterização e imobilização de fotocatalisadores de  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$  e análise do processo de degradação do *Remazol Black 5* / Javier Morato Cervantes. – Recife, 2018.

131 folhas, il., fig. tab.

Orientador: Prof. Dr. Luciano Costa Almeida.

Coorientadora: Profa. Dra. Sandra Maria Sarmento.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, 2018.

Inclui Referências e Apêndices.

1. Engenharia Química. 2.  $\text{TiO}_2$ . 3. Óxido de cobre. 4. RB5. 5. Fotodegradação. 6. UV-Vis. 7. PET. I. Almeida, Luciano Costa (Orientador). II. Sarmento, Sandra Maria (Coorientadora). III. Título.

660.2 CDD (22.ed)

UFPE/BCTG-2018 - 218

**JAVIER MORATO CERVANTES**

**FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA NAS REGIÕES DO UV-Vis: PREPARAÇÃO,  
CARACTERIZAÇÃO E IMOBILIZAÇÃO DE FOTOCATALISADORES DE TiO<sub>2</sub>/CuO E  
ANÁLISE DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DO *REMAZOL BLACK 5***

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovada em: 18/01/2018

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Luciano Costa Almeida – UFPE (Orientador)

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Sandra Maria Sarmiento – UFPE (Coorientadora)

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Eliane Bezerra de Moraes Medeiros – UFPE

---

Prof. Dr. Jorge Vinicius Fernandes L. Cavalcanti – UFPE

---

Prof. Dr. Mauricio Alves da Motta Sobrinho – UFPE

## RESUMO

A industrialização e o crescimento populacional aumentaram consideravelmente a quantidade de compostos orgânicos poluentes presentes no meio ambiente. Uma das maiores indústrias responsáveis pela contaminação de recursos hídricos no Brasil é a indústria têxtil, devido ao uso de diferentes materiais utilizados para a confecção de roupas. Diante do exposto, este trabalho teve como objetivo principal o uso da fotocatalise heterogênea para degradar e/ou mineralizar um dos principais corantes têxteis, o remazol black 5 (RB5). Para tanto, foi utilizado nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{CuO/TiO}_2$ . Entretanto, a utilização deste fotocatalisador apresenta algumas limitações: a fotoativação na região visível; e a dificuldade de recuperação destas nanopartículas ao final do processo. Visando superar esses problemas, foram analisados a impregnação de óxido de cobre sobre o  $\text{TiO}_2$  e a imobilização destas nanopartículas em suportes de Politereftalato de etileno (PET). Os fotocatalisadores a base de  $\text{CuO/TiO}_2$  foram impregnados pelo método de impregnação incipiente. E a técnica de *washcoating* foi utilizada para impregnar as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  sobre o PET. Além disso, também foi investigado o efeito da temperatura de calcinação do  $\text{TiO}_2$ . Todos os fotocatalisadores foram caracterizados por análise termogravimétrica, espectrofotometria UV-vis – Reflectância Difusa, absorção atômica, difração de raios-X, adsorção e dessorção de nitrogênio e espectroscopia de Raman. Os testes de fotodegradação, com duração de 180 minutos com 30 minutos iniciais com ausência de luz, foram realizados com uma irradiação equivalente a 1 SOL, a concentração inicial do corante foi de 25ppm e pH ajustado a 4 no início da reação. Os testes de fotodegradação do RB5 foram analisados pelas técnicas de espectrometria de UV-Vis e Carbono Orgânico Total (COT). Obtendo degradações superiores ao 90% para o  $\text{TiO}_2$  sem tratamento.

Palavras-chave:  $\text{TiO}_2$ . Óxido de cobre. RB5. Fotodegradação. UV-Vis. PET

## ABSTRACT

Industrialization and population growth have greatly increased the amount of organic pollutants in the environment. One of the largest industries responsible for the contamination of water resources in Brazil is the textile industry, this is due to the use of different materials used to make clothes. In view of the above, this work had as main objective the use of heterogeneous photocatalysis to degrade and / or mineralize one of the main textile dye, remazol black 5 (RB5). For this, nanoparticles of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{CuO} / \text{TiO}_2$  were used. However, the use of this photocatalyst has some limitations: photoactivation in the visible region; and the difficulty of recovering these nanoparticles at the end of the process. Aiming to overcome these problems, some of the specific objectives were the impregnation of copper oxide on the  $\text{TiO}_2$  and immobilization of these nanoparticles in polyethylene terephthalate (PET) substrates. The  $\text{CuO} / \text{TiO}_2$  based photocatalysts were impregnated by the incipient impregnation method. And the washcoating technique was used to impregnate the  $\text{TiO}_2$  nanoparticles on PET. In addition, the effect of the calcination temperature of  $\text{TiO}_2$  was also investigated. All photocatalysts were characterized by thermogravimetric analysis, UV-vis spectrophotometry, diffuse reflectance, atomic absorption, X-ray diffraction, nitrogen adsorption and desorption and Raman spectroscopy. The photodegradation tests has a duration of 180 minutes with initial 30 minutes with absence of light, were performed with an irradiation equivalent to 1 SOL, the initial concentration of the dye was 25ppm and pH adjusted to 4 at the beginning of the reaction. The RB5 photodegradation tests were analyzed by UV-Vis and Total Organic Carbon (TOC) spectrometry techniques. Degradations above 90% were obtained for untreated  $\text{TiO}_2$ .

Keywords:  $\text{TiO}_2$ . Copper oxide. RB5. Fotodegradation. UV-Vis. PET

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química de um azo corante. ....	24
Figura 2 - Estrutura Química do Reative Black 5 (RB5) .....	25
Figura 3 - Processo fotocatalítico $TiO_2$ . Esquema mostrando alguns eventos fotoquímicos e fotofísicos que podem ter lugar na partícula de semicondutor irradiada.....	28
Figura 4 - Bandas de energia de diferentes semicondutores relativo ao potencial redox da água. ....	29
Figura 5 - Células unitária de $TiO_2$ : rutilo (a), anatase (b) broquita (c). ....	34
Figura 6 - Fluxograma do processo de síntese das nanopartículas de $CuO$ .....	44
Figura 7 - Esquema da unidade experimental de síntese de nanopartículas de $CuO$ ..	46
Figura 8 - Desenho esquemático do sistema experimental de fotodegradação.1- Fonte de alimentação, 2- lâmpada de xenônio, 3- reator tipo batelada, 4- chiller, 5- agitador magnético .....	53
Figura 9 - Espectro de DRX dos fotocatalisadores (a) $TiO_2$ , (b) $TiO_2$ 300°C, (c) $TiO_2$ 400°C, (d) $TiO_2$ 500°C .....	62
Figura 10 - Espectro de DRX dos fotocatalisadores (a) $TiO_2$ , (b) $TiO_2$ 700°C, (c) $TiO_2$ 900° .....	62
Figura 11 - Espectro de DRX dos fotocatalisadores (a) $TiO_2$ , (b) $TiO_2/CuO$ (II) 300°C, (c) $TiO_2/CuO$ (II) 400°C, (d) $TiO_2/CuO$ (II) 500°C com 0,1% de cobre.....	63
Figura 12 - Espectro de DRX dos fotocatalisadores (a) $TiO_2$ , (b) $TiO_2/CuO$ (II) 300°C, (c) $TiO_2/CuO$ (II) 400°C, (d) $TiO_2/CuO$ (II) 500°C com 0,55% de cobre.....	63
Figura 13 - Espectro de DRX dos fotocatalisadores (a) $TiO_2$ , (b) $TiO_2/CuO$ (II) 300°C, (c) $TiO_2/CuO$ (II) 400°C, (d) $TiO_2/CuO$ (II) 500°C com 1% de cobre.....	64

Figura 14 - Espectro de DRX dos fotocatalisadores (a) TiO <sub>2</sub> , (b) TiO <sub>2</sub> /CuO (II) 700°C, (c) TiO <sub>2</sub> /CuO (II) 900°C com 1% de cobre.....	65
Figura 15 - Espectro de DRX dos fotocatalisadores (a) CuO (N) 300°C, (b) CuO (N) 400°C, (d) CuO (N) 500°C.....	66
Figura 16 - Espectro de DRX dos fotocatalisadores (a) CuO (S) 300°C, (b) CuO (S) 400°C, (d) CuO (S) 500°C.....	66
Figura 17 - Espectro de Raman dos fotocatalisadores (a) TiO <sub>2</sub> , (b) TiO <sub>2</sub> 300°C, (c) TiO <sub>2</sub> 400°C, (d) TiO <sub>2</sub> 500°C.....	70
Figura 18 - Espectro de Raman dos fotocatalisadores (a) TiO <sub>2</sub> , (b) TiO <sub>2</sub> 700°C, (c) TiO <sub>2</sub> 900°C.....	71
Figura 19 - Espectro de Raman dos fotocatalisadores (a) TiO <sub>2</sub> , (b) TiO <sub>2</sub> /CuO (II) 300°C, (c) TiO <sub>2</sub> /CuO (II) 400°C, (d) TiO <sub>2</sub> /CuO (II) 500°C com 0,1% de cobre.....	72
Figura 20 - Espectro de Raman dos fotocatalisadores (a) TiO <sub>2</sub> , (b) TiO <sub>2</sub> /CuO (II) 300°C, (c) TiO <sub>2</sub> /CuO (II) 400°C, (d) TiO <sub>2</sub> /CuO (II) 500°C com 0,55% de cobre.....	72
Figura 21 - Espectro de Raman dos fotocatalisadores (a) TiO <sub>2</sub> , (b) TiO <sub>2</sub> /CuO (II) 300°C, (c) TiO <sub>2</sub> /CuO (II) 400°C, (d) TiO <sub>2</sub> /CuO (II) 500°C com 1% de cobre.....	73
Figura 22 - Espectro de Raman dos fotocatalisadores (a) TiO <sub>2</sub> , (b) TiO <sub>2</sub> /CuO (II) 700°C, (c) TiO <sub>2</sub> /CuO (II) 900°C com 1% de cobre.....	74
Figura 23 - Espectro de Raman dos fotocatalisadores (a) CuO (N) 300°C, (b) CuO (N) 400°C, (d) CuO (N) 500°C.....	75
Figura 24 - Espectro de Raman dos fotocatalisadores (a) CuO (S) 300°C, (b) CuO (S) 400°C, (d) CuO (S) 500°C.....	75

Figura 25 - Espectro de Raman dos fotocatalisadores (a) CuO (N) 300°C, (b) CuO (N) 400°C, (d) CuO (N) 500°C ampliado .....	76
Figura 26 - Espectro de Raman dos fotocatalisadores (a) CuO (S) 300°C, (b) CuO (S) 400°C, (d) CuO (S) 500°C ampliado.....	77
Figura 27 - Espectro de absorção do RB5 .....	78
Figura 28 - Evolução da degradação do corante com o tempo em presença e ausência de PET, sem catalisador (Condições operacionais: $C_{RB5} = 25\text{ppm}$ , $\text{pH} = 4$ , $T = 25^\circ\text{C}$ ) .....	79
Figura 29 - Efeito da fase cristalina no $\text{TiO}_2$ (Condições operacionais: $C_{RB5} = 25\text{ppm}$ , $m_c = 0.055\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , $\text{pH} = 4$ , $T = 25^\circ\text{C}$ ).....	80
Figura 30 - Efeito da fase cristalina no $\text{TiO}_2/\text{CuO}$ (II) 1%(Condições operacionais: $C_{RB5} = 25\text{ppm}$ , $m_c = 0.055\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , $\text{pH} = 4$ , $T = 25^\circ\text{C}$ ).....	81
Figura 31 - Conversão para o estudo da fase cristalina .....	82
Figura 32 - Efeito da concentração de cobre no $\text{TiO}_2/\text{CuO}$ (II) a 300°C (Condições operacionais: $C_{RB5} = 25\text{ppm}$ , $m_c = 0.055\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , $\text{pH} = 4$ , $T = 25^\circ\text{C}$ ) .....	83
Figura 33 - Efeito da concentração de cobre $\text{TiO}_2/\text{CuO}$ (II) a 400°C (Condições operacionais: $C_{RB5} = 25\text{ppm}$ , $m_c = 0.055\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , $\text{pH} = 4$ , $T = 25^\circ\text{C}$ ) .....	83
Figura 34 - Efeito da concentração de cobre $\text{TiO}_2/\text{CuO}$ (II) a 500°C (Condições operacionais: $C_{RB5} = 25\text{ppm}$ , $m_c = 0.055\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , $\text{pH} = 4$ , $T = 25^\circ\text{C}$ ) .....	84
Figura 35 - Efeito da temperatura no $\text{TiO}_2$ (Condições operacionais: $C_{RB5} = 25\text{ppm}$ , $m_c = 0.055\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , $\text{pH} = 4$ , $T = 25^\circ\text{C}$ ).....	85
Figura 36 - Efeito da temperatura no $\text{TiO}_2/\text{CuO}$ (II) a 0,1% (Condições operacionais: $C_{RB5} = 25\text{ppm}$ , $m_c = 0.055\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , $\text{pH} = 4$ , $T = 25^\circ\text{C}$ ).....	85

Figura 37 - Efeito da temperatura no $\text{TiO}_2/\text{CuO}$ (II) a 0,55% (Condições operacionais: $C_{\text{RB5}} = 25\text{ppm}$ , $m_c = 0.055\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , $\text{pH} = 4$ , $T = 25^\circ\text{C}$ ) .....	86
Figura 38 - Efeito da temperatura no $\text{TiO}_2/\text{CuO}$ (II) a 1% (Condições operacionais: $C_{\text{RB5}} = 25\text{ppm}$ , $m_c = 0.055\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , $\text{pH} = 4$ , $T = 25^\circ\text{C}$ ).....	86
Figura 39 - Efeito da massa de fotocatalisador no $\text{TiO}_2$ (Condições operacionais: $C_{\text{RB5}} = 25\text{ppm}$ , $\text{pH} = 4$ , $T = 25^\circ\text{C}$ ) .....	89
Figura 40 - Efeito da massa de fotocatalisador $\text{TiO}_2$ a $400^\circ\text{C}$ (Condições operacionais: $C_{\text{RB5}} = 25\text{ppm}$ , $\text{pH} = 4$ , $T = 25^\circ\text{C}$ ).....	90
Figura 41 - Efeito da massa de fotocatalisador no $\text{TiO}_2/\text{CuO}$ (II) a 0,55% e $400^\circ\text{C}$ (Condições operacionais: $C_{\text{RB5}} = 25\text{ppm}$ , $\text{pH} = 4$ , $T = 25^\circ\text{C}$ ).....	90
Figura 42 - Comparativa melhores fotocatalisadores com base de $\text{TiO}_2$ usando $0,095\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (Condições operacionais: $C_{\text{RB5}} = 25\text{ppm}$ , $m_c = 0,095\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , $\text{pH} = 4$ , $T = 25^\circ\text{C}$ ).....	91
Figura 43 - Efeito da concentração de corante RB5 (Condições operacionais: $M_c = 0,095\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , $\text{pH} = 4$ , $T = 25^\circ\text{C}$ ) .....	93
Figura 44 - Efeito da temperatura de calcinação na degradação de $\text{CuO}$ (II) (N) (Condições operacionais: $C_{\text{RB5}} = 25\text{ppm}$ , $M_c = 0,055\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , $\text{pH} = 4$ , $T = 25^\circ\text{C}$ ) .....	94
Figura 45 - Efeito da temperatura de calcinação na degradação de $\text{CuO}$ (II) (S) (Condições operacionais: $C_{\text{RB5}} = 25\text{ppm}$ , $M_c = 0,055\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , $\text{pH} = 4$ , $T = 25^\circ\text{C}$ ) .....	95
Figura 46 - Efeito do precursor a $300^\circ\text{C}$ (Condições operacionais: $C_{\text{RB5}} = 25\text{ppm}$ , $M_c = 0,055\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , $\text{pH} = 4$ , $T = 25^\circ\text{C}$ ).....	96
Figura 47 - Efeito da precursor a $400^\circ\text{C}$ (Condições operacionais: $C_{\text{RB5}} = 25\text{ppm}$ , $M_c = 0,055\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , $\text{pH} = 4$ , $T = 25^\circ\text{C}$ ).....	96

Figura 48 - Efeito do precursor a 500°C (Condições operacionais: $C_{RB5} = 25\text{ppm}$ , $M_c = 0,055 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , $\text{pH} = 4$ , $T = 25^\circ\text{C}$ ) .....	97
Figura 49 - Efeito das condições de impregnação .....	99
Figura 50 - Efeito imobilização em suporte de PET (Condições operacionais: $C_{RB5} = 25\text{ppm}$ , $M_c = 0,095 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , $\text{pH} = 4$ , $T = 25^\circ\text{C}$ ) .....	100
Figura 51 - Testes de reprodutibilidade (Condições operacionais: $C_{RB5} = 25\text{ppm}$ , $M_c = 0,095 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , $\text{pH} = 4$ , $T = 25^\circ\text{C}$ ) .....	101

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características típicas de efluentes têxteis. ....	22
Tabela 2 - Vantagens e desvantagens dos principais POA. ....	27
Tabela 3 - Informação sobre alguns artigos publicados nos últimos anos em relação à melhoria das propriedades fotocatalíticas do TiO <sub>2</sub> mediante deposição de Cu. ....	37
Tabela 4 - Resultados obtidos experimentalmente na análise térmica. ....	58
Tabela 5 - Valores de <i>Band Gap</i> (eV) para os fotocatalisadores com base TiO <sub>2</sub> .....	59
Tabela 6 - Valores de <i>Band Gap</i> (eV) para as nanopartículas de óxido de cobre.....	59
Tabela 7 - Concentração real de cobre sensibilizada nos fotocatalisadores.....	60
Tabela 8 - Resultados área específica, volume de poro e tamanho de poro dos fotocatalisadores com base de TiO <sub>2</sub> .....	68
Tabela 9 - Resultados área específica, volume de poro e tamanho de poro das nanopartículas de CuO .....	69
Tabela 10 - Resultados conversão e TOC I .....	87
Tabela 11 - Resultados dados cinéticos I.....	88
Tabela 12 - Resultados conversão e TOC II .....	91
Tabela 13 - Resultados dados cinéticos II.....	92
Tabela 14 - Resultados conversão.....	93
Tabela 15 - Resultados dados cinéticos III.....	93
Tabela 16 - Resultados conversão e TOC das nanopartículas de cobre .....	97

Tabela 17 - Resultados dados cinéticos das nanopartículas de cobre.....	98
---	----

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA	Absorção Atômica
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
CETENE	Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
COT	Carbono Orgânico Total
DRX	Difração de Raios-X
DTG	Análise Derivada Termogravimétrica
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LAMSA	Laboratório de Análises Minerais, Solos e Água
PET	Poli(tereftalato de etileno)
POA	Processos de Oxidação Avançada
PZC	Ponto de Carga Zero
RB5	Remazol Black 5
TG	Análise Termogravimétrica

## LISTA DE SIMBOLOS

T (°C)	Temperatura
r (°C.min-1)	Taxa de aquecimento
C	Concentração
C <sub>RB5</sub> (ppm)	Concentração RB5
cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup>	Unidade de volume específico
E <sub>BG</sub>	Energia de Band Gap
H	Constante de Plank
k	Atividade catalítica
M	Molar
g.L <sup>-1</sup>	Concentração de fotocatalisador
mg.s <sup>-1</sup>	Unidade de DTG
R <sub>∞</sub>	Reflectância difusa
S	Coeficiente de espalhamento
S <sub>BET</sub>	Área superficial específica
T (min)	Tempo
V <sub>p</sub>	Volume de poros
X <sub>A</sub> (%)	Conversão da fotodegradação
λ (nm)	Comprimento de onda

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>18</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>21</b>
2.1	INDÚSTRIA TÊXTIL .....	21
2.2	CORANTES AZO .....	23
<b>2.2.1</b>	<b>Reactive Black 5 (RB5)</b> .....	<b>25</b>
2.3	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA) .....	25
2.4	FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA .....	27
2.5	FOTOCATALISADORES .....	32
2.6	DIOXIDO DE TITÂNIO (TiO <sub>2</sub> ) .....	33
2.7	SÍNTESES DE FOTOCATALISADORES SENSIBILIZADOS .....	35
2.8	IMOBILIZAÇÃO EM SUPORTES .....	39
2.9	CINÉTICA DA REAÇÃO .....	40
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	<b>42</b>
3.1	MATERIAIS .....	42
3.2	FOTOCATALISADORES .....	42
<b>3.2.1</b>	<b>Nanopartículas de TiO<sub>2</sub></b> .....	<b>42</b>
<b>3.2.2</b>	<b>Nanopartículas de TiO<sub>2</sub> sensibilizadas com CuO</b> .....	<b>43</b>
<b>3.2.3</b>	<b>Nanopartículas de CuO</b> .....	<b>44</b>

<b>3.2.4</b>	<b>Imobilização de TiO<sub>2</sub> sobre PET .....</b>	<b>47</b>
<b>3.3</b>	<b>CARACTERIZAÇÕES .....</b>	<b>49</b>
<b>3.3.1</b>	<b>Análise termogravimétrica (TG-DTG).....</b>	<b>50</b>
<b>3.3.2</b>	<b>Espectofotometria UV-Vis – Reflectância Difusa .....</b>	<b>50</b>
<b>3.3.3</b>	<b>Absorção Atômica (AA).....</b>	<b>51</b>
<b>3.3.4</b>	<b>Difração de Raios X (DRX) .....</b>	<b>51</b>
<b>3.3.5</b>	<b>Adsorção e dessorção de nitrogênio.....</b>	<b>52</b>
<b>3.3.6</b>	<b>Espectroscopia de Raman .....</b>	<b>52</b>
<b>3.4</b>	<b>TESTES DE ATIVIDADE FOTOCATALITICA .....</b>	<b>52</b>
<b>3.4.1</b>	<b>Espectofotometria .....</b>	<b>54</b>
<b>3.4.2</b>	<b>Análise de Carbono Orgânico Total (COT).....</b>	<b>55</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS .....</b>	<b>56</b>
<b>4.1</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES .....</b>	<b>56</b>
<b>4.1.1</b>	<b>Análise Termogravimétrica (TG-DTG).....</b>	<b>56</b>
<b>4.1.2</b>	<b>Espectofotometria UV-Vis – Reflectância Difusa .....</b>	<b>59</b>
<b>4.1.3</b>	<b>Espectroscopia de Absorbância Atômica (AA).....</b>	<b>60</b>
<b>4.1.4</b>	<b>Difração de Raios X (DRX) .....</b>	<b>61</b>
<b>4.1.5</b>	<b>Adsorção e Dessorção de Nitrogênio .....</b>	<b>67</b>
<b>4.1.6</b>	<b>Espectroscopia de Raman .....</b>	<b>69</b>
<b>4.2</b>	<b>FOTODEGRADAÇÃO DO REMAZOL BLACK 5.....</b>	<b>77</b>

<b>4.2.1</b>	<b>Fotólise</b> .....	<b>78</b>
<b>4.2.2</b>	<b>Atividade Fotocatalítica dos Fotocatalisadores em Pó</b> .....	<b>79</b>
4.2.2.1	<i>Efeito fase cristalina TiO<sub>2</sub></i> .....	79
4.2.2.2	<i>Efeito da concentração de cobre e da temperatura</i> .....	82
4.2.2.3	<i>Efeito da massa de fotocatalisador</i> .....	88
4.2.2.4	<i>Efeito da Concentração do RB5</i> .....	92
4.2.2.5	<i>Efeito das Nanopartículas de Cobre</i> .....	94
<b>4.2.3</b>	<b>Efeito de fotocatalisador imobilizados na degradação de RB5</b> .....	<b>98</b>
4.2.3.1	<i>Estudo método de impregnação</i> .....	98
4.2.3.2	<i>Fotodegradação com suporte PET</i> .....	100
4.2.3.3	<i>Testes de reprodutibilidade</i> .....	101
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES E PESPPECTIVAS</b> .....	<b>102</b>
5.1	CONCLUSÕES .....	102
5.2	PESPPECTIVAS .....	102
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>104</b>
	<b>APÊNDICE A – GRAFICOS TG E DTG</b> .....	<b>116</b>
	<b>APÊNDICE B – ISOTERMAS BET</b> .....	<b>119</b>
	<b>APÊNDICE C – CURVA CALIBRAÇÃO RB5</b> .....	<b>131</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Desde o final dos anos 80, as políticas de controle de poluição ambiental se modificam, e a partir de então se desenvolve investigação na tentativa de minimizar os seus efeitos. Estes esforços foram determinantes para reduzir a poluição ambiental em processos industriais, resultando na substituição do controle da poluição no final dos processos por metodologias mais completas e voltadas à preservação do meio ambiente, reduzindo consideravelmente a produção de poluentes. No entanto, o Programa Mundial de Avaliação de Recursos Hídricos estima que nos países em desenvolvimento cerca de 70% dos resíduos industriais são descartados sem tratamento, contaminando o abastecimento de água apta para uso (água potável). (GLOBAL HEALTH AND EDUCATION FOUNDATION, 2007).

Devido a isso, é necessário o desenvolvimento de métodos de tratamento de águas alternativos, de baixo custo, mais eficientes e com maior facilidade de implantação com a finalidade de diminuir a porcentagem de resíduos descartados sem tratamento nesses países. Algumas das tecnologias de tratamento de água, são: adsorção, precipitação, degradação química, eletroquímica, biodegradação e a mais promissora nesta área: os processos de oxidação avançada (POA) (GOUVÊA *et al*, 2000). Os POA são processos em que poluentes orgânicos são oxidados pelo ataque de radicais livres formados “in-situ”, em especial, os radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) que possuem elevado potencial de oxidação ( $E_0=2,80\text{V}$ ) (PERA-TITUS *et al*, 2004). Dentro dos POA clássicos, a fotocatalise heterogênea em presença do semiconductor,  $\text{TiO}_2$ , tem sido o objeto de numerosas investigações nos últimos anos, porque é uma técnica atraente para a destruição completa de contaminantes indesejáveis, tanto em fase líquida como gasosa, utilizando luz natural e artificial, também pelas características do  $\text{TiO}_2$  (baixo custo, não precisa de temperaturas elevadas, não é tóxica) (ARABATZIS *et al*, 2003).

Dentre as vantagens de  $\text{TiO}_2$ , destaca-se o seu baixo preço, ser uma substância não tóxica e que não exige temperaturas de operação elevadas, como acontece, geralmente, com outros catalisadores. Isto significa um menor consumo de energia e, conseqüentemente, custos de processamento mais baixos. As reações fotocatalíticas

em presença do  $\text{TiO}_2$  podem ser realizadas com o fotocatalisador disperso no meio aquoso ou imobilizado em suportes; quando disperso, este apresenta uma alta eficiência, porém, há a necessidade da etapa de separação destas nanopartículas da suspensão no pós-tratamento, o que pode inviabilizar economicamente o processo. Quando o  $\text{TiO}_2$  é suportado, a eficiência é menor, devido a diminuição da área superficial (BARROS *et al*, 2014; MIRANDA *et al*, 2015, CÂMARA *et al*, 2016). Desenvolver fotocatalisadores com absorção na região do espectro solar do visível, bem como utilizar tecnologias mais eficientes para imobilizar fotocatalisadores em suportes é uma alternativa promissora para o desenvolvimento de processos de fotodegradação de compostos orgânicos.

Com a finalidade de melhorar a atividade fotocatalítica dos fotocatalisadores, uma das técnicas mais promissoras é a adição de metais de transição, que aceleraram a fotoexcitação e a formação de espécies oxidantes. A adição destes metais também evita a recombinação dos elétrons, uma vez produzido o efeito elétron/lacuna (ARABATZIS *et al*, 2003; KHATAEE; MANSOORI, 2012). Entretanto, a adição destes cátions também pode causar problemas na atividade fotocatalítica, porque tendo partículas deste metal no catalisador, este fica menos transparente, afetando a incidência da luz no poluente. Assim, é necessário encontrar as condições ótimas de metal, que permitirá evitar a recombinação do efeito elétron-lacuna e de forma simultânea não comprometer a fotodegradação dos poluentes (ARABATZIS *et al*, 2003).

Diferentes metais foram dopados em  $\text{TiO}_2$  por Choi *et al*. (1994). Eles estudaram a utilização de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  dopadas com vinte e um íons metálicos utilizando a técnica de sol-gel. Esses pesquisadores verificaram que a presença de íons metálicos dopantes influenciam de uma forma significativa a fotoreatividade, taxa de recombinação de portadores de carga e velocidades de transferência de elétrons interfaciais. Outros, não metais (B, C, N, F, S, Cl e Br) foram testados com sucesso (CHEN; MAO, 2007).

Portanto, esta dissertação tem por objetivo geral verificar a adição de metais e imobilizar o  $\text{TiO}_2$  comercial (P25) dopado com óxido de cobre sobre um substrato

polimérico de PET para a fotodegração do corante textil *Remazol Black 5* (RB5). Tendo os seguintes objetivos específicos:

- 1) Estudar o efeito da temperatura de calcinação do  $\text{TiO}_2$ , e avaliar estes mediante caracterizações (análise termogravimétrica, espectrofotometria UV-vis – Reflectância Difusa, absorção atômica, difração de raios-X, adsorção e dessorção de nitrogênio e espectroscopia de raman) e por fotodegradação.
- 2) Dopar com óxido de cobre a diferentes concentrações o  $\text{TiO}_2$  com melhor desempenho do item 1.
- 3) Produzir nanopartículas de óxido de cobre a partir de diferentes sais e trata-las termicamente com o fim de obter nanopartículas de diferentes tamanhos.
- 4) Caracterizar os materiais preparados através das técnicas de: difração de raios-X (DRX), área de superfície medida (BET), espectroscopia por refletância difusa (DRS), espectroscopia de Raman, absorção atômica (AA), análise termogravimétrica (TG) e térmico diferencial (DTG).
- 5) Avaliar a atividade fotocatalítica dos materiais preparados nas regiões UV-Vis usando o corante têxtil RB5.
- 6) Estudar efeitos da impregnação dos fotocatalisadores em filmes de PET através da atividade fotocatalítica do RB5.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Devido a ação humana e aos múltiplos usos da água pelo homem, a qualidade dos ecossistemas aquáticos tem sido gravemente alterada, ao ponto de provocar uma degradação ambiental importante e uma considerável diminuição da disponibilidade de água de qualidade (PEREIRA, 2004). Diante deste cenário, tornam-se imprescindíveis a existência de leis mais específicas para o controle do destino dos resíduos (domésticos, industriais, mineração, agricultura, etc.), assim como, a criação de novas tecnologias que possam degradar esses contaminantes, com procedimentos mais simples e menos onerosos. Neste sentido, vêm-se desenvolvendo estudos para a remoção de corantes, mediante processos oxidativos avançados, destacando-se o processo de fotocátalise heterogênea. A fotocátalise é uma técnica promissora, mais econômica e cada vez mais efetiva na eliminação destes contaminantes (KAUR; UMAR; KANSAL, 2016).

### 2.1 INDÚSTRIA TÊXTIL

A indústria têxtil na fabricação de roupa e vestimenta desempenha um papel muito relevante nos dias atuais, no entanto, sua existência representa um problema ambiental muito significativo, especialmente nas descargas de águas residuais (FAGBENRO; HAMIDI, 2014). A indústria têxtil é considerada uma das maiores fontes de poluição do mundo (TANG; CHEN, 2004; LUCERO; GONZALEZ, 2013).

Os resíduos têxteis são caracterizados por um alto volume e variabilidade extrema na composição, que pode incluir corantes não biodegradáveis e substâncias tóxicas (CORREIA; STEPHENSON; JUDD, 1994; FAGBENRO; HAMIDI, 2014). A variabilidade decorre tanto da diversidade nos tipos de processos industriais utilizados quanto da imensa gama de produtos e materiais químicos envolvidos em cada categoria industrial. Este problema é agravado porque o uso de produtos químicos usados, especialmente corantes, está relacionado as tendências da moda e desta forma variam constantemente (CORREIA; STEPHENSON; JUDD, 1994).

Embora tenha sido constatado que vários corantes sintéticos, especialmente os corantes azoicos, são tóxicos, cancerígenos e mutagênicos, o uso destes pela indústria têxtil tem crescido de forma constante, porque reagem bem com as fibras, sua cor é estável (FAGBENRO; HAMIDI, 2014), apresenta baixo custo, facilidade de síntese e outras propriedades desejáveis (SHAH *et al*, 2013; FAGBENRO; HAMIDI, 2014). Na Tabela 1, mostram-se algumas características típicas de efluentes têxteis.

Tabela 1 - Características típicas de efluentes têxteis.

pH	6,0-10,0
Temperatura	35-45°C
Demanda bioquímica de oxigênio (mg O <sub>2</sub> /L)	100-4000
Demanda química de oxigênio (mg O <sub>2</sub> / L)	150-10000
Sólidos totais suspêndidos (mg/ L)	100-5000
Sólidos totais dissolvidos (mg/ L)	1800-6000
Cloretos (mg/ L)	1000-6000
Alcalinidade total (mg/ L)	500-800
Sódio (mg/ L)	600-2175
Nitrogênio total kjeldahl(mg/ L)	70-80
Coloração (mg/ L)	50-2500

Fonte: Suchi; Bajpai; Bhumia, 2012

Um problema que surge ao identificar um processo adequado para o tratamento das águas residuais no final de um processo é a combinação de fluxos de efluentes de operações individuais, resultando em grandes variações na composição química. Devido à esta variabilidade da composição das águas residuais têxteis, os métodos tradicionais tornam-se inadequados. Vários métodos foram desenvolvidos para o tratamento de águas residuais têxteis, mas a maioria não pode ser utilizada individualmente em escala total devido às características das águas residuais têxteis (BAZRAFESHAN; REZA; HOSSEIN, 2015).

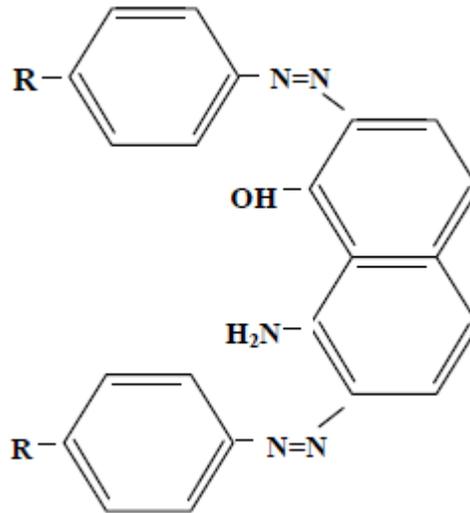
## 2.2 CORANTES AZO

Entre os 10.000 corantes e pigmentos disponíveis, os corantes azoicos são considerados o maior grupo de corantes que atualmente representam uma participação de 60-70% no mercado global de tintas, utilizados por um grande número de indústrias, como têxteis, papel, alimentos e cosméticos (TANG; CHEN, 2004; SINGH; ARORA, 2011; MAHNE *et al*, 2012). Estes contaminantes apresentam grande impacto ambiental, pois as ligações são resistentes à decomposição, mantendo-se estáveis no ambiente (SHAH *et al*, 2013).

A indústria têxtil utiliza dois terços do mercado mundial de corantes, consumindo uma grande quantidade destes devido à alta demanda de têxteis com cores brilhantes (MAHNE *et al*, 2012).

Os corantes azoicos (Figura 1) são compostos orgânicos sintéticos caracterizados pela presença do grupo azo de cromóforos ( $N = N$ , que dá a cor), grupos aux-cromo (cloro, Cl, metilo,  $CH_3$ , nitro,  $NO_2$ , amino,  $NH_2$ , hidroxilo, OH, ácido sulfônico,  $HSO_3$  e carboxilo,  $COOH$ , grupos incolores) e anéis aromáticos.

Figura 1 - Estrutura química de um azo corante.



Fonte: Lucero; Gonzalez, 2013

Os corantes azoicos são considerados o grupo mais importante de corantes principalmente devido a: 1) síntese relativamente simples, 2) versatilidade de estrutura, 3) capacidade de se ligar à maioria das fibras sintéticas e naturais e 4) grande potencial para cobrir o espectro visível. Eles são classificados de acordo com o número de ligações azo (-N = N-) contidas em: monoazo, diazo, triazo e poliazo ou de acordo com o método de aplicação em: aniônico (básico e ácido), direto, reativo, disperso e pigmentos (BANAT *et al*, 1996).

Dependendo do tipo de corante azo utilizado, estima-se que a quantidade de corante que não esteja fixa a fibra varia entre 2% e 50% e acaba sendo descarregado nas águas residuais. Todavia não pode ser reutilizado porque a sua estrutura foi modificada quimicamente após o processo (LUCERO; GONZALEZ, 2013).

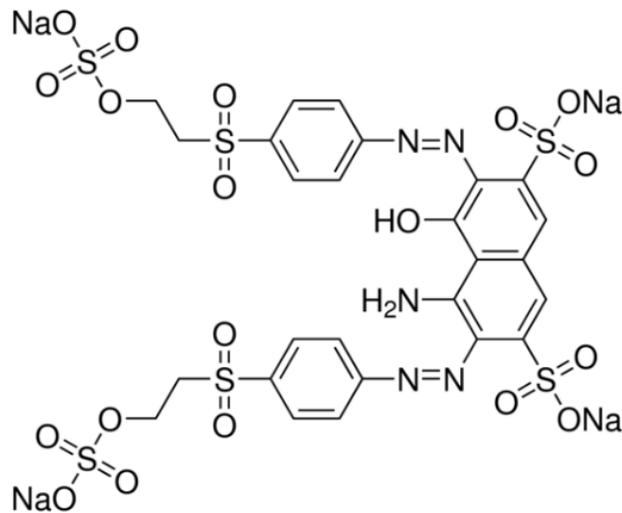
Os corantes azoicos não são tóxicos quando utilizados durante o processo de tecer; No entanto, a toxicidade dos corantes azoicos está associada a altas concentrações de corantes, a presença de metais pesados e a presença de grupos reativos não hidrolisados quando submetidos a condições de redução (anaeróbica) (VAN DER ZEE; VILLAVARDE, 2005).

A taxa de descoloração depende da presença de uma fonte doadora de elétrons, da estrutura do corante azo, do potencial redox e da participação de mediadores redox no transporte de elétrons (LUCERO; GONZALEZ, 2013).

### 2.2.1 Reative Black 5 (RB5)

O *Reative Black 5* é um corante diazo com comprimento de onda máxima de 597 nm (SUCHI; BAJPAI; BHUMIA, 2012), que tem como uma de suas vantagens não ser sensível em presença de luz (como acontece com outros tipos), então, uma vez degradado garante-se que foi devido a produção de radicais pelo catalisador e não por sensibilização de corantes, que é um erro clássico na área (CELIK *et al*, 2006). Este corante apresenta estrutura mostrada na Figura 2.

Figura 2 - Estrutura Química do Reative Black 5 (RB5)



Fonte: (Chong *et al*, 2015).

### 2.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA)

Os processos oxidativos avançados que utilizam agentes oxidantes tais como o ozônio ( $O_3$ ),  $H_2O_2$ ,  $O_3/H_2O_2$ ,  $O_3$ /catalisador, ultravioleta (UV), UV/ $O_3$ , UV/ $H_2O_2$ ,  $O_3$ /UV/ $H_2O_2$  e fotocatalise baseiam-se em processos físico-químicos não convencionais

que são capazes de degradar e remover os elementos presentes nos resíduos industriais líquidos, os quais não podem ser removidos por tratamentos convencionais químicos ou biológicos. Os POA não geram resíduos sólidos, então não é preciso de uma etapa de pós-tratamento com lodo ou outros resíduos comumente gerados nos tratamentos convencionais (BAZANELLA; MARQUES; SILVA, 2010). Na Tabela 2 se apresentam as vantagens e desvantagens dos principais POAs.

Nos POA são gerados radicais livres ( $\text{HO}_2\cdot$  e  $\cdot\text{OH}$ ), sendo o mais importante o radical hidroxila devido a seu alto potencial de oxidação e por não ser seletivo, que oxidam os compostos orgânicos com potencial de oxidação muito alto (PERA-TITUS *et al*, 2004). Os POA são classificados como sistemas homogêneos e heterogêneos. (HUANG *et al*, 2010).

Com os POA é possível obter uma eficiência de remoção de 90-100% de compostos orgânicos, índice de fenol, precursores THM, AOX e corantes, mesmo em alguns processos é possível a eliminação de DBO (SINIA, 2017).

Tabela 2 - Vantagens e desvantagens dos principais POA.

SISTEMA	VANTAGEM	DESvantAGEM
UV	Fonte de radicais hidroxila é a própria água; Nenhum reagente é adicionado ao sistema; Não necessita de posterior separação.	Necessidade de curtos comprimentos de onda; Maior energia requerida; Emprega lâmpadas específicas e filtros de quartzo; Não pode empregar radiação solar; Elevado custo total do processo.
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	Oxidante simples de manusear; Grande solubilidade em água; Não necessita separação após tratamento; Reator de simples construção.	Coefficiente de absorção de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e o rendimento quântico são baixos; Lâmpada específica e filtro de quartzo; Não pode empregar radiação solar; Elevado custo total do processo.
O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	Capaz de mineralizar partículas e efluentes coloridos; Alto potencial de oxidação; Baixas concentrações são suficientes; Eficiência pouco alterada por mudanças de temperatura.	Requer comprimento de onda mais curto; Gerador de O <sub>3</sub> ; Equipamentos adicionais: sistema pré-tratamento (secagem do ar para gerador de ozônio) e pós tratamento (remoção de ozônio residual).
FENTON	Reagentes simples; Sistema homogêneo; Não necessita de radiação luminosa.	Adição de íons Fe <sup>2+</sup> ao efluente; Sensível ao pH; Após a total oxidação dos íons Fe <sup>2+</sup> , o processo é interrompido
FOTO-FENTON	Sensível à radiação até 600nm (35% da radiação solar); Pode empregar a radiação solar com eficiência; Solução homogênea.	Sensível ao pH; Necessita acidificar o efluente antes do processo; Separação do ferro deve ser considerada após o tratamento.
TiO <sub>2</sub> /UV	TiO <sub>2</sub> é estável; Baixa toxicidade do TiO <sub>2</sub> ; Baixa solubilidade em água; Pode operar na região UV/visível.	Necessita de um processo posterior para remoção; Resistência à transferência de massa.

Fonte: Barone; Sarmento; Menezes, 2010.

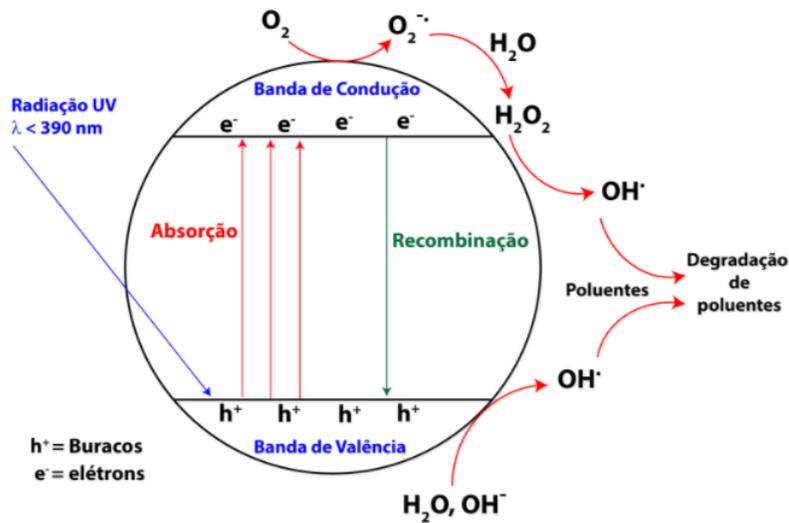
## 2.4 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

A fotocatalise heterogênea é um processo onde o poluente é oxidado/reduzido em presença de um fotocatalisador sobre a ação da luz (ultravioleta ou visível). O

fotocatalisador é ativado ao absorver radiação e este acelera o processo quando interage com o reagente devido ao efeito de elétron/lacuna, que leva a geração de radicais livres *in situ*.

Este efeito elétron-lacuna (Figura 3) acontece quando um elétron se excita para fora do seu nível de energia e, conseqüentemente, deixa uma lacunua na banda de valência. Então esses elétrons são promovidos da banda de valência para a banda de condução, gerando pares elétron-lacuna, para que estes elétrons não voltem a banda de valência são adicionados cátions de metais nobres. Alguns deles ja foram testados (Fe, Cu, Ag, Zn) (ARABATZIS ET AL, 2003; KHATAEE; MANSOORI, 2012).

Figura 3 - Processo fotocatalítico  $\text{TiO}_2$ . Esquema mostrando alguns eventos fotoquímicos e fotofísicos que podem ter lugar na partícula de semiconductor irradiada.



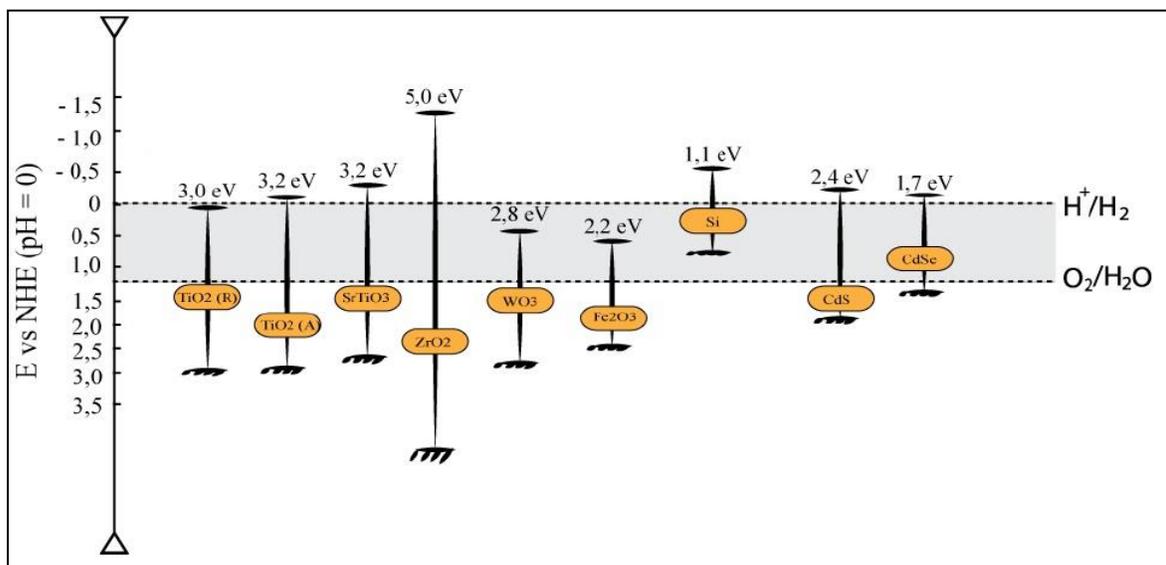
Fonte: Modificada de Khataee; Mansoori, 2012

No caso da fotocatalise heterogênea, semicondutores são utilizados em suspensão aquosa ou suportados. Existem muitos destes fotocatalisadores como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Quando um semiconductor está em contato com um eletrólito

contendo um par redox, ocorre transferência de carga por meio da interface sólido/líquido (heterogênea), como resultado da diferença de potencial entre as duas fases. Um campo elétrico é formado sobre a superfície do semicondutor e as bandas são curvadas com a forma do campo elétrico desde o interior do semicondutor até à superfície. Durante a fotoexcitação, quando um fóton de energia suficiente é absorvido, as bandas curvadas adquirem as condições necessárias para a separação das cargas (par  $e^-/h^+$ ) (GARCÉS GIRALDO; MEJÍA; SANTAMARÍA, 2004).

A Figura 4 apresenta a posição das bandas de energia de diferentes semicondutores relativo aos potenciais redox da água. Como se pode observar existem diferentes compostos, tais como o  $\text{TiO}_2$  (Anatase),  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdS}$  e  $\text{CdSe}$  que possuem estruturas de bandas apropriadas para a reação de dissociação da água. Especificamente o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) apresenta excelente estabilidade química em meio aquoso e posicionamento adequado das bandas de valência e condução, o que o torna um fotocatalisador promissor para a reação de oxidação de compostos orgânicos.

Figura 4 - Bandas de energia de diferentes semicondutores relativo ao potencial redox da água.



Fonte: Adaptado de Razykov, 2011

Nas Equações (1, 2, 3) mostradas abaixo, observa-se que a molécula de H<sub>2</sub>O reage com o sitio oxidante da banda de valência, com isto forma-se o radical hidroxila (<sup>•</sup>OH), poderoso agente oxidante de compostos orgânicos: (NI *et al*, 2007):



Existem vários parâmetros que influenciam qualitativamente e quantitativamente no processo de oxidação-redução fotocatalítico. Seguem abaixo os mais importantes (GARCÉS GIRALDO; MEJÍA; SANTAMARÍA, 2004)

- Comprimento de onda: O Dióxido de titânio absorve no espectro ultravioleta (comprimentos de onda inferiores a 400 nm). Portanto qualquer radiação com estas características gerará pares elétron-lacuna no semiconductor. Para reduzir as possibilidades da recombinação dos pares elétron-lacuna antes que se produzam na superfície da partícula as reações com as espécies químicas presentes na água se utilizam comprimentos de onda mais curtos (UVC), que geram pares elétron-lacuna mais próximo da superfície, sendo menor o tempo empregado para a migração destes pares elétron-lacuna até a superfície da partícula. Isto se deve ao fato de que quanto menor o comprimento de onda, maior a força de absorção dessas moléculas no semiconductor. Para concluir, o aproveitamento da energia absorvida é maior quanto menor for o comprimento de onda.
- Concentração de catalisador: quanto maior a concentração do catalisador, uma maior eficiência será obtida em princípio, embora com este aumento de concentração há um aumento do espalhamento de luz no espaço reacional o que dificulta a difusão da luz ultravioleta, traduzindo-se em perda de eficiência de processo;

- Efeito de oxigênio dissolvido: foi comprovado que ao eliminar o oxigênio dissolvido na água, se não existir nenhuma outra espécie oxidante, o processo fotocatalítico é detido totalmente.
- Temperatura da reação: a temperatura na qual ocorre reação não tem uma influência significativa na remoção de contaminantes (GARCÉS GIRALDO; MEJÍA; SANTAMARÍA, 2004; SAMIEE; GOHARSHADI; NANCARROW, 2016).
- pH: o pH da solução é um dos fatores mais importantes no tratamento de águas e nos estudos prévios se sabe que o pH de uma solução influi nas cargas superficiais do  $\text{TiO}_2$  que afetam a transferência interfacial dos elétrons e no processo de fotoredox. O pKa dos grupos sulfônicos do RB5 é aproximadamente -1,2, por tanto, quando o pH é maior que -1,2 os grupos sulfônicos do RB5 são aniônicos (CHONG *et al*, 2015; SAMIEE; GOHARSHADI; NANCARROW, 2016). Então, para todos os pH utilizados, o RB5 está na forma aniônica na solução.

O ponto de carga zero (PZC) do  $\text{TiO}_2$  é 6,25, portanto, abaixo desse PZC sua superfície esta carregada positivamente e acima desse PZC está carregada negativamente. As atrações eletrostáticas entre a superfície do catalisador e o corante ajudam a adsorção do RB5 na superfície do catalisador. Para baixos valores de pH,  $\text{H}^+$  está em excesso e compete com o catalisador para a adsorção do corante. Nesta competição o  $\text{H}^+$  ganharia devido a seu pequeno tamanho e a taxa de degradação diminuiria. Para valores de  $\text{pH} > \text{PZC}$  os grupos sulfônicos do corante repelem o catalisador. Portanto, diminui a taxa de adsorção e degradação do corante (SAMIEE; GOHARSHADI; NANCARROW, 2016). Embora alguns estudos demonstram que o uso de pH alcalinos aumenta a fotodegradação, o que poderia dever-se ao aumento do número de íons  $\text{OH}^-$  na superfície do  $\text{TiO}_2$  (RIAZ *et al*, 2014).

- Concentração inicial do poluente: uma maior concentração inicial de corante aumentaria a quantidade de substâncias orgânicas sendo absorvidas na superfície do  $\text{TiO}_2$  e reduziria o numero de fótons disponíveis para alcançar a superfície do catalisador e portanto menos radicais  $^*\text{OH}$  serão formados,

causando uma inibição na porcentagem de degradação. Vários autores confirmaram que o aumento da concentração inicial tanto de RB5 como de outros contaminantes afetam negativamente os parâmetros cinéticos de fotodegradação usando o  $\text{TiO}_2$  como catalisador (RIAZ *et al*, 2014; CHONG *et al*, 2015; SAMIEE; GOHARSHADI; NANCARROW, 2016).

- Qualidade da água para ser tratada: a turbidez interfere com a interação da luz ultravioleta e do catalisador, reduzindo a eficiência da reação de degradação.

## 2.5 FOTOCATALISADORES

De um modo geral, a escolha de um ótimo fotocatalisador está intrinsecamente relacionada com parâmetros importantes como: apresentar resistência a fotocorrosão, baixa toxicidade, alta área ativa e um adequado potencial redox da banda de valência, de modo que seja positivo o suficiente para viabilizar a degradação da matéria orgânica. Para aproveitar o intervalo da luz solar, a sua fotoativação deve ser menor de 4,1 e V (RODRIGUEZ *et al*, 2005).

Quando os fotocatalisadores são usados em suspensão no meio a ser descontaminado, podem sofrer agregação de suas partículas, o que pode afetar negativamente a eficiência do processo, devido ao fato de que ocorre a diminuição da área superficial disponível definida pelo tamanho da partícula. A sua utilização requer também a incorporação de etapa de separação/recuperação do fotocatalisador na planta industrial destinada ao processo de descontaminação de águas. Uma alternativa para o fotocatalisador em suspensão é o uso deste imobilizado sobre uma película delgada, um dos objetivos de estudo desta proposta. No entanto, surgem problemas adicionais, tais como a redução da área superficial exposta à solução em comparação com as suspensões.

Geralmente, estes processos de fotodegradação ocorrem em reatores de mistura contendo o  $\text{TiO}_2$  em suspensão no efluente contaminado. Entretanto, após o tratamento, faz-se necessário a separação do fotocatalisador, havendo um processo de

separação, aumentando seu custo. Diante do exposto, inúmeros pesquisadores vêm estudando a impregnação de fotocatalisadores em diferentes substratos (LUENLOI *et al*, 2011; BARROS *et al*, 2014; MIRANDA *et al*, 2015; CÁMARA *et al*, 2016). Os polímeros orgânicos têm uma vasta aplicabilidade como substratos para deposição de finas capas de fotocatalisadores (SINGH; ARORA, 2013). Estes materiais são de baixo custo e fácil de moldar em diversas geometrias devido a sua flexibilidade, o que os torna uma solução ideal para os mais diferentes usos (CÁMARA *et al*, 2016). A escolha do polímero é geralmente direcionada observando-se as propriedades térmicas, químicas, e mecânicas (WALLNER; LANG, 2005; DELBREILH *et al*, 2005). Entretanto, neste trabalho, a escolha do substrato foi motivada pela sustentabilidade, onde foram reutilizadas garrafas de água mineral fabricadas a partir do PET (Poli(tereftalato de etileno)). Nesta linha de investigação, diversos autores vêm estudando a degradação de contaminantes (MURUGANANDHAM; SOBANA; SWAMINATHAN, 2006; BARROS *et al*, 2014). Barros *et al*. (2014) estudaram a fotoatividade destes na degradação de paracetamol sob radiação UV depositando filmes de  $\text{TiO}_2$  sobre PET obtendo resultados satisfatórios.

## 2.6 DIOXIDO DE TITÂNIO ( $\text{TiO}_2$ )

A produção comercial de  $\text{TiO}_2$  começou no início do Século 20 na Noruega, EUA e Alemanha. O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), conhecido também como óxido de titânio (IV), tem massa molar de  $79,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . O  $\text{TiO}_2$  é obtido a partir de uma variedade de minerais localizados por todo o mundo: iluminite, rútilo, anatase e leucóxene (KHATAEE; MANSOORI, 2012).

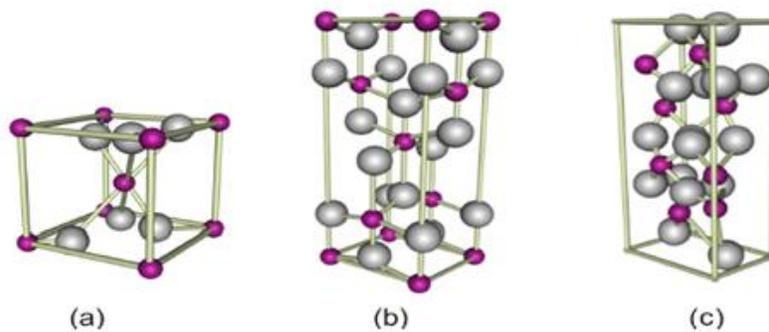
Atualmente, é o semicondutor mais amplamente utilizado, suas principais características são: preço baixo, resistência à fotocorrosão, insolúvel em água, não tóxico, fotoestável, biologicamente e quimicamente inerte entre outros.

Existem cristais de dióxido de titânio em três formas cristalinas: rútilo, anatase e broquita. Os três são produzidos a partir de minerais de titânio concentrados, através de um processo de sulfato ou cloreto. Tanto o rútilo como a anatase têm boas propriedades

de pigmentação, no entanto, o rutilo é termicamente mais estável (aproximadamente  $1,2-2,8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  mais estável que o anatase) (KHATAEE; MANSOORI, 2012).

As células unitárias de  $\text{TiO}_2$  são mostradas na Figura 5, onde as esferas cinza representam o oxigênio e as vermelhas o titânio. Um bloco básico de um átomo de titânio encontra-se rodeado por seis átomos de oxigênio, numa configuração octaédrica. (KHATAEE; MANSOORI, 2012).

Figura 5 - Células unitária de  $\text{TiO}_2$ : rutilo (a), anatase (b) broquita (c).



Fonte: Khataee; Mansoori (2012)

A faixa do *band gap* do  $\text{TiO}_2$  está entorno de 3,2 eV, pelo qual é capaz de promover os elétrons que estiverem excitados por luz com um comprimento de onda menor de 387 nm. Portanto, é possível usar este catalisador sob luz solar, já que esse comprimento inclui a porção de UV que representa o 5% do espectro solar total. Além disso, os potenciais redox dos pares  $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^*$ ,  $\text{O}_2/\text{O}_2^*$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OH}^*$  estão dentro da faixa do  $\text{TiO}_2$ .

$\text{TiO}_2$  provou ser um catalisador adequado para aplicações ambientais generalizadas devido as suas propriedades. A forma alotrópica da anatase faz com que seja a melhor escolha para absorver a radiação UV, embora a forma mais amplamente utilizada é Degussa P25 (75% anatase, 25% rutilo) . De fato, demonstrou ser um

excelente catalisador (sua atividade fotocatalítica é substancialmente maior do que a maioria das outras amostras facilmente disponíveis) e suas propriedades estruturais são bem conhecidas. Em geral, possui uma estrutura não porosa que contém uma relação de 7:3 anatase: rutilo (AUSTIN; LIM, 2008).

O  $\text{TiO}_2$  é amplamente utilizado como fotocatalisador no tratamento de águas residuais com corantes, no entanto, o grande intervalo de banda de energia (por exemplo, > 3,2 eV) na anatase pode limitar o seu potencial porque apenas a luz ultravioleta com comprimentos de onda inferiores a 387 nm podem iniciar o processo de separação do elétron/lacuna. Consequentemente, é um grande desafio adatar um bom fotocatalisador de  $\text{TiO}_2$  que possa explorar de forma eficiente a energia da luz solar natural, que consiste em não mais de 5% de luz UV e 45% de luz visível.

A fim de resolver este problema, há muitos estudos orientados para a impregnação de metais de transição no P25 a fim de acelerar a fotoexcitação e formação de espécies oxidantes e evitar a recombinação elétron/lacuna.

## 2.7 SÍNTESES DE FOTOCATALISADORES SENSIBILIZADOS

As propriedades óticas de um material são determinados pela sua estrutura eletrônica, e esta por sua vez, está relacionada com a composição química, a organização dos átomos e a dimensão física (quando se trata de materiais em nanoescala). Portanto, para se mudar qualquer propriedade ótica do  $\text{TiO}_2$ , pode-se alterar a sua composição química por meio do processo de dopagem. No entanto, é desejável manter a estrutura cristalina do  $\text{TiO}_2$  e fazer as alterações apropriadas na sua estrutura eletrônica. Por exemplo, é mais fácil substituir o cátion  $\text{Ti}^{4+}$  no  $\text{TiO}_2$  por outro metal que substituir o  $\text{O}^{2-}$ . Quando uma corrente fotoelétrica é gerada com menos energia luminosa do que a lacuna da banda do semicondutor, o processo é chamado de sensibilização. Qualquer material com uma lacuna de banda mais estreita do que a do  $\text{TiO}_2$  pode ser usado como sensibilizador do  $\text{TiO}_2$  (CHEN; MAO, 2007).

Quando o nível de energia de Fermi do metal sensibilizado é menor que o da banda de condução do semicondutor, os elétrons da banda de condução e os que chegam na superfície do fotocatalisador migram para a interface com o sensibilizante e são armadilhados na banda do componente metálico (RIAZ; ELA; KHAN, 2011; VINICIUS; COSTA; MACHADO, 2016; SHENG *et al*,2016; AMIRHOSSEIN *et al*, 2017).

As vantagens que apresenta a sensibilização de nanopartículas metálicas na superfície de fotocatalisadores é a diminuição do rendimento de recombinação do efeito elétron/lacuna e o aumento das velocidades das reações redox (RIAZ; ELA; KHAN, 2011; VINICIUS; COSTA; MACHADO, 2016; SHENG *et al*,2016;AMIRHOSSEIN *et al*, 2017).

Os métodos mais utilizados para a sensibilização de metais são a deposição fotoquímica, eletrodeposição, rota química, coprecipitação, impregnação seca ou úmida, métodos coloidais e impregnações convencionais(RIAZ; ELA; KHAN, 2011; VINICIUS; COSTA; MACHADO, 2016; SHENG *et al*, 2016;AMIRHOSSEIN *et al*, 2017).

Nos últimos anos tem havido numerosos estudos sobre a dopagem do  $\text{TiO}_2$  com metais, a fim de aumentar a atividade fotocatalítica na degradação de compostos orgânicos sob irradiação de luz visível. No entanto, nem todos os metais a serem dopados com  $\text{TiO}_2$  apresentam uma atividade fotocatalítica superior (CHEN; MAO, 2007; OU; LO, 2007). Em seguida são mostrados alguns dos trabalhos de impregnação do  $\text{TiO}_2$  com Cu na Tabela 3.

Tabela 3 - Informação sobre alguns artigos publicados nos últimos anos em relação à melhoria das propriedades fotocatalíticas do TiO<sub>2</sub> mediante deposição de Cu.

Material degradado	Catalisador	Método de impregnação	Condições de impregnação		% Cu/Ti	Autores
Azul de metileno	Ixopropoxido de titânio (precursor) suportado em filme de vidro	Sol-gel	60 min	25°C	0.07-0.18-0.73 % em peso	CELIK <i>et al</i> 2006
	Degussa P25	Procedimento modificado de kasuga's	90 min	250°C	pH: 3 e 5 0,29-1.03 % em peso	Vranjes <i>et al</i> 2016
RhB	Placas de titânio	Electrodeposição	60 min	400°C	10 <sup>-3</sup> M	SHENG <i>et al</i> 2016
	Nanotubos de TiO <sub>2</sub> em filmes de titânio	Rota química	120 min	400°C	1,2*10 <sup>-3</sup> M	Testes feitos no laboratório
Fenol e 4-clorofenol	Ixopropoxido de titânio (precursor) suportado em filme de vidro	Recobrimento por imersão	60 min	400°C	0,017M	Janczarek <i>et al</i> 2015
Methyl blue	Tetrabutyl titânio (precursor) formando um filme	Sol-gel	120 min	500°C	2% em peso	Wang <i>et al</i> 2013
	Titânio puro em pó	Sinterização	60 min	800°C	1-3% em peso	AMIRHOSSEIN <i>et al</i> 2017
NO	Tetrabutyl de titânio (precursor) em bolachas de silicone	Sol gel	60 min	450°C	1-10% em peso	Xu 2015
Methyl blue	Ortotitanato de tetraetilo (precursor) suportando em filmes de vidro	Sol gel	60 min	450°C	0.1-10% em mol	Bensouici <i>et al</i> 2017

Tabela 3 - Informação sobre alguns artigos publicados nos últimos anos em relação à melhora das propriedades fotocatalíticas do TiO<sub>2</sub> mediante deposição de Cu. (Continuação)

Material degradado	Catalisador	Método de impregnação	Condições de impregnação		% Cu/Ti	Autores
Azul de metileno	Filmes de TiO <sub>2</sub> depositados em vidro	Método de Doctor Blade	60 min	50°C	8,87% em mol	Vallejo <i>et al</i> , 2015
-	Degussa P25	Método deposição-precipitação	240 min	200-300-400°C	2% em peso	Ou; Chang; Roseli, 2008
Glicerol	Degussa P25	Impregnação húmida	300min	350°C	0,2-5% em peso	Lalitha <i>et al</i> , 2010
Azul de metileno/Tricloroetileno	Tetraisopropoxido de titânio	Sol gel	120 min	500°C	0,1-1-10% em mol	Nishikiori <i>et al</i> , 2012
-	Butoxido de titânio	Impregnação seca	---	----	1-10% em peso	Rathe; Singh; Palr, 2017
Laranja de metilo	Titanato de tetrabutyl	Electrospining	120min	300-600°C	0,6-4,5% em peso	Zhu; Hong; Wei, 2015
Tricloroetileno	Butoxido de titânio	Dip-coating	60min	500°C	0,1-0,5-1% em peso	Vargas, 2013
Laranja acido 7	Tetraisopropoxido de titânio	Sol gel	180 min	450°C	0,01-0,15 em mol	Behnajady, Ekandarlo, 2013
-	Isopropoxido de titânio	Sol gel	90 min	300-600°C		Leyland <i>et al</i> , 2016
-	Placas de Ti	Oxidação micro-arc			0,67-1,93%	Zhang <i>et al</i> , 2016

## 2.8 IMOBILIZAÇÃO EM SUPORTES

Como foi dito anteriormente é necessário separar as partículas de  $\text{TiO}_2$  das águas tratadas antes de ser vertidas ou reutilizadas. Os processos de separação, como a filtração, termina elevando o custo e a complexidade do processo (HEDEGUS *et al*, 2017); os processos como decantação requer tempos de residência excessivos (dependendo do efluente) para que o processo resulte econômico, devido a baixa massa específica e tamanho das partículas de  $\text{TiO}_2$ . (GARÉS GIRALDO, MEJÍA; SANTAMARÍA 2004). Para solucionar este problema existem duas possibilidades: aumentar o tamanho das partículas, o que resultaria em problemas no espalhamento da luz, e portanto afetaria a fotodegradação, a outra possibilidade é o uso do catalisador imobilizado na superfície de um suporte transparente a radiação. Porém, a área disponível para reação é reduzida (a eficiência é menor)(GARÉS GIRALDO, MEJÍA; SANTAMARÍA, 2004; BARROS *et al*, 2014; MIRANDA *et al*, 2015; CAMARA *et al*, 2016).

Escolher o melhor suporte não é tarefa fácil, já que este deve ser resistente à ambientes oxidantes, transparente ao UV, gerar baixa queda de pressão, facilitar o contato com o poluente, não mudar a atividade do fotocatalisador e o fotocatalisador deve ser fortemente aderido à superfície. (SANCHEZ *et al*, 2006; PORTELA *et al*, 2007; HEDEGUS *et al*, 2017)

Nos últimos anos, o uso de  $\text{TiO}_2$  imobilizado em PET ( Poli(tereftalato de etileno)) tem sido estudado, e resultados satisfatórios (>80%) foram obtidos ao expor água potável a luz solar para desinfecção microbiana e para remoção de arsênico (FOSTIER *et al*, 2008; BARROS *et al*, 2014)

Além disso, o uso de PET como material de suporte é interessante tanto no quesito econômico como do meioambiental, já que o PET é um material barato, reciclável e presente em uma grande quantidade variada de resíduos. BARROS *et al*. (2014) apontam outras vantagens relacionadas com as propriedades mecânicas, como por exemplo, sua flexibilidade, que permite ajustar sua forma a diferentes configurações.

A impregnação no filme é um dos maiores desafios dos fotocatalisadores imobilizados em polímeros, já que a maioria das resinas e polímeros possuem baixas energias livres de superfície e não possuem grupos funcionais polares, o que resulta em propriedades de adesão fracas. Para conseguir uma maior e melhor fixação dos revestimentos de TiO<sub>2</sub> em polímero, foram relatados vários pré-tratamentos de superfície, como a funcionalização por plasma, abrasão química ou deposição de SiO<sub>2</sub>. O uso de surfactantes para melhorar a molhabilidade dos polímeros também foi investigado (SANCHEZ *et al*, 2006; CAMARA *et al*, 2016).

Dessa forma, se faz relevante a procura de novas técnicas e melhorias na aplicação de filmes TiO<sub>2</sub>/PET.

## 2.9 CINÉTICA DA REAÇÃO

O modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood pode ser aplicado à cinética de degradação fotocatalítica de vários compostos orgânicos quando o TiO<sub>2</sub> for empregado como catalisador (SAHEL *et al*, 2007). A Equação 4 modela um mecanismo de reação onde se dá um pré-equilíbrio de adsorção e uma reação superficial lenta.

$$r = \frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{1 + KC} \quad (4)$$

Onde C é a concentração do corante, k e K são as constantes cinéticas dC a variação da concentração de corante e dt a variação do tempo.

Este modelo pode ser simplificado a uma equação cinética de fotodegradação de pseudo primeira ordem. Segundo Levenspiel (1999) as reações de primeira ordem são aquelas nas quais a velocidade da reação química é proporcional à concentração de um reagente.

Para uma reação geral:



A lei de velocidade de primeira ordem segue a Equação 5:

$$\frac{-d[A]}{dt} = k[A] \quad (5)$$

$$\frac{d[A]}{[A]} = -kdt \quad (6)$$

Integrando ambos os lados obtém-se a Equação 7:

$$\ln \left[ \frac{[A]}{[A]_0} \right] = -kt \quad (7)$$

Em que  $[A]_0$  é a concentração inicial no tempo  $t=0$

Por tanto, simplificando a equação de Langmuir-Hinshelwood a uma equação de primeira ordem:

$$\ln \left[ \frac{[C]}{[C]_0} \right] = -kKt = -k't \quad (8)$$

No qual C é a concentração do corante azo RB5, em ppm,  $C_0$  é a concentração inicial do corante azo RB5, em ppm, k é a constante da taxa de reação, em ppm\*min, K é o coeficiente de adsorção, em ppm<sup>-1</sup>, e k' é a constante da taxa aparente, em min<sup>-1</sup>, e t é o tempo de irradiação do catalisador pelo simulador solar, em min.

A inclinação da reta obtida da representação gráfica dos valores  $\ln \left[ \frac{[C]}{[C]_0} \right]$  frente ao tempo de irradiação será a constante de velocidade de primeira ordem da taxa aparente k'.

### 3 METODOLOGIA

Neste capítulo estão apresentados as metodologias e os materiais e equipamentos utilizados no desenvolvimento desta pesquisa. Inicialmente são detalhadas as metodologias aplicadas na síntese e caracterização de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , síntese e caracterização de nanopartículas de  $\text{CuO}$ , preparação e imobilização de nanopartículas sobre filmes de PET. Em seguida, são apresentados os procedimentos dos testes fotocatalíticos no reator em batelada para a fotodegradação de uma solução sintética do corante. Todas as etapas experimentais foram realizadas nos Laboratórios de Nanotecnologia do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE).

#### 3.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados durante a pesquisa foram: o azocorante Remazol Black B (Colour Index CI: RB5).; o  $\text{TiO}_2$  P25 da empresa Degussa, utilizado como catalisador; sais de nitrato de cobre trihidratado ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), 99% pureza, e sulfato de cobre pentahidratado ( $\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), 99% pureza, foram utilizados para as sínteses de nanopartículas de  $\text{CuO}$ . Para os ajustes de pH utilizou-se hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) (0.2M e 97% de pureza) e ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) (0.5M e 95%-98% de pureza). Preparou-se as soluções usando água destilada, e etanol de grau analítico (99% pureza) para preparação das suspensões para recobrimento dos filmes de PET. Os filmes de PET são oriundos de garrafas de água mineral da marca Skin sem gás.

#### 3.2 FOTOCATALISADORES

##### 3.2.1 Nanopartículas de $\text{TiO}_2$

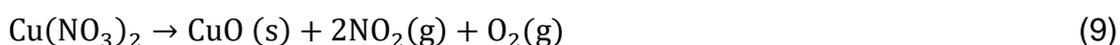
A metodologia teve como foco principal avaliar a influência da temperatura e da fase cristalina do  $\text{TiO}_2$  (anatase  $< 500^\circ\text{C}$  ou rutilo  $> 500^\circ\text{C}$ ) no desempenho e nas propriedades do catalisador de  $\text{TiO}_2$ . O  $\text{TiO}_2$  foi calcinado nas temperaturas de  $300^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$  e  $900^\circ\text{C}$ . A calcinação foi

realizada numa mufla situada no CETENE durante duas horas, com uma rampa de aquecimento de 2°C/min, de acordo com uma adaptação de WANG *et al.*, 2013.

### 3.2.2 Nanopartículas de TiO<sub>2</sub> sensibilizadas com CuO

Os catalisadores foram preparados pelo método da impregnação incipiente (também conhecida como seca ou a volume de poro), variando o teor de cobre (0,1%; 0,55%; 1% em massa). O sal precursor utilizado foi nitrato de cobre trihidratado (Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O) (99% pureza).

De acordo com Yoong (2009), o processo de síntese de nanopartículas de óxido de cobre ocorre de acordo com o seguinte ensaio:



Sabendo-se que o volume de poro do TiO<sub>2</sub> é igual a 0,55 mL·g<sup>-1</sup> (valor obtido na caracterização da área superficial), calcula-se o volume da solução que conterá o sal precursor, e segundo a concentração de cobre requerida se preparou-se as soluções para cada massa de óxido de cobre. A massa de TiO<sub>2</sub> é transferida para um becker (150mL) e a solução previamente preparada foi adicionada lentamente (gota a gota) com agitação manual normal. Uma vez concluída a etapa de impregnação, uma pasta umida de sal precursor e TiO<sub>2</sub> é formada, que posteriormente foi seca a 120 °C em uma estufa com uma rampa de aquecimento de 2°C/min durante duas horas. A cada 15 minutos, esse material é retirado da estufa e macerando. Finalmente, o fotocatalisador contendo 1% de cobre em peso, foi calcinado a 300°C, 400°C, 500°C, 700°C e 900°C durante duas horas, com uma rampa de aquecimento de 2°C/min, e se deixou esfriar ao final do processo até alcançar temperatura ambiente, como feito anteriormente.

Posteriormente, uma vez avaliada a melhor fase cristalina que favorece a fotodegradação (anatase < 500°C ou rutilo > 500°C) são calcinados os

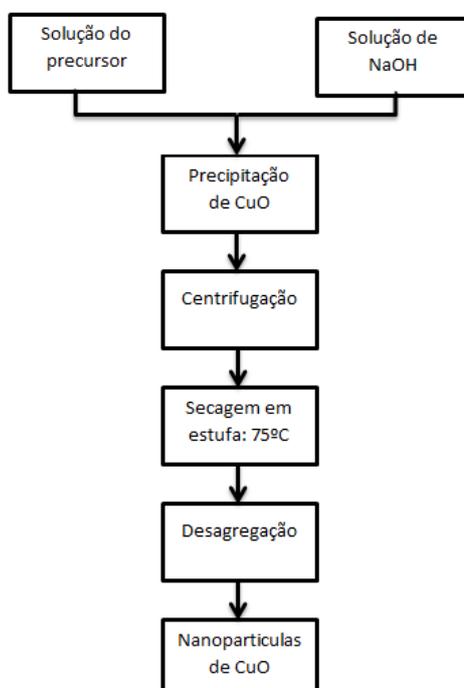
fotocatalisadores restantes (0,1% e 0,55% em peso) nas mesmas condições de calcinação anteriores.

No total, foram preparados onze catalisadores diferentes sensibilizados com cobre.

### 3.2.3 Nanopartículas de CuO

As nanopartículas de CuO foram sintetizadas a partir de dois precursores, nitrato de cobre trihidratado ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) e sulfato de cobre pentahidratado ( $\text{Cu}(\text{SO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), utilizando o método de coprecipitação química, onde o agente de precipitação foi o hidróxido e sódio (NaOH). O fluxograma do processo de síntese das nanopartículas de CuO é mostrado na Figura 6:

Figura 6 - Fluxograma do processo de síntese das nanopartículas de CuO



Fonte: Marques, W. 2014

De acordo com Gnanasekaran *et al* (2017), o processo de síntese de nanopartículas de óxido de cobre ocorre de acordo com a Equação 10:



O precipitado é lavado com água miliQ três vezes para remover o  $\text{NaNO}_3$ :



Em seguida, o precipitado seco é calcinado a diferentes temperaturas (300°C, 400°C e 500°C), sendo transformados em óxido de cobre de acordo com a Equação 12:

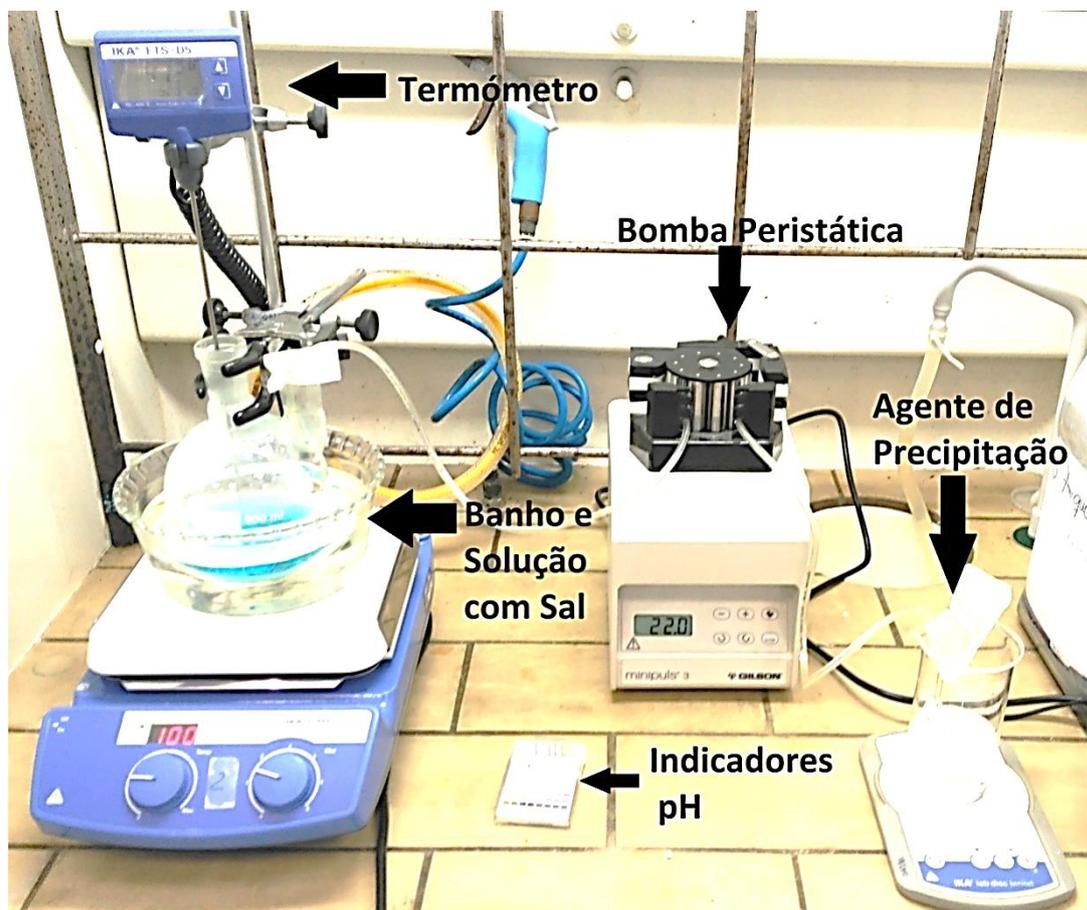


O sistema utilizado no processo de sínteses é mostrado na Figura 7. É composto por um balão de duas bocas, um agitador magnético com controle de temperatura e nível de agitação, um termômetro e uma bomba peristáltica. As medidas de pH foram realizadas com fitas indicadoras, da empresa Merck.

Para a síntese das nanopartículas de CuO a partir do precursor de  $\text{Cu}(\text{SO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  foi seguido o procedimento descrito em Marques, W. (2014). Em um balão de 500 mL foi adicionado um volume de 150 mL da solução 0,2M do precursor que foi aquecida até a temperatura de 50°C. Na sequência adiciona-se 150 mL de uma solução de NaOH 1M em gotejamento ( $5\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ) na mistura que se encontra sob agitação (1000rpm). No final obtém-se uma mistura com pH básico. Uma vez que todo o agente de precipitação encontra-se no balão, a mistura é deixada em agitação por mais 30 minutos na mesma temperatura. O precipitado resultante é extraído do balão, lavado com água miliQ na temperatura ambiente e levado a centrifuga (3000 rpm) durante 10 minutos. Novamente, o precipitado é separado e lavado. Este procedimento é

repetido mais duas vezes. Depois disso o precipitado é seco a 75°C durante 48 horas.

Figura 7 - Esquema da unidade experimental de síntese de nanopartículas de CuO



Fonte: O Autor

Um procedimento similar anterior foi realizado para sintetizar as nanopartículas de CuO a partir do sal precursor de nitrato de cobre ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) num balão de 500 mL. Um volume de 150 mL da solução 0,2M do sal foi aquecida até a temperatura de 50°C. Em seguida, uma solução de NaOH 1M foi adicionada lentamente ( $5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ) até a solução alcançar pH 14. Uma vez atingido o pH desejado, a mistura foi mantida em agitação (1000rpm) por mais 30 minutos na mesma temperatura. O precipitado resultante foi extraído do balão, lavado com água miliQ a temperatura ambiente e

centrifugado durante 10 minutos a 3000 rpm. O precipitado é recolhido, e se repetiu o procedimento acima por mais duas vezes. Finalmente, o precipitado foi seco a 75°C durante 48 horas em estufa.

### 3.2.4 Imobilização de TiO<sub>2</sub> sobre PET

Filmes de Poli(tereftalato de etileno) (PET), a partir da reciclagem de garrafas de água da marca Skin sem gás, foram usados como um suporte para depositar as nanopartículas dos fotocatalisadores. O PET possui características importantes como baixo custo, transparência, além de ser um material reciclável encontrado em uma grande quantidade de resíduos. Suas propriedades mecânicas, como por exemplo a flexibilidade, que permite ajustar sua forma facilmente a um grande número de aplicações em diferentes configurações de reatores (BARROS *et al*, 2014). Os fotocatalisadores foram depositados no filme de PET usando-se o método *washcoating*(VALENTINI *et al*, 2001).

As folhas de PET (5,2x7cm<sup>2</sup>) (este tamanho corresponde com a janela ótica do reator de cuarzo) foram pesadas no início e no final do processo, para determinar a massa de fotocatalisador adicionada. Esse processo pode ser repetido, caso seja necessário atingir uma determinada massa de fotocatalisador. O método *washcoating* é compreendido de quatro etapas (VALENTINI *et al*, 2001), que são: a) pré-tratamento do suporte; b) revestimento do substrato; c) Remoção do excesso de suspensão; d) secagem dos filmes.

A etapa de pré-tratamento de suporte é conhecida como limpeza das folhas de PET, que seguiu os procedimentos descritos no Quadro 1.

Quadro 1 - Etapas do processo de limpeza dos substratos.

<b>Procedimento de limpeza dos substratos</b>	
<b>Etapa</b>	<b>Descrição</b>
1	Remoção de resíduos sólidos
2	Lavagem com Extran (10%)
3	Enxágue com água destilada
4	Lavagem com Extran (10%) no ultrassom por 15 minutos
5	Enxágue com água destilada
6	Secagem a temperatura ambiente

Fonte: Silva 2016

A etapa de imobilização das nanopartículas sobre o substrato consiste na preparação das suspensões que contém o fotocatalisador desejado, e a imersão do filme PET sobre essa suspensão a uma velocidade constante de imersão e emersão. Com a finalidade de conseguir uma aderência adequada das nanopartículas sobre o substrato polimérico foram realizados diferentes testes, tres suspensões contendo o fotocatalisador foram preparados de acordo com as seguintes etapas: uma contendo 2% em peso de fotocatalisador e 98% de água, ajustando o pH a 2,5 com ácido nítrico 1M; outra contendo 2% em peso de catalisador, 10% em volume de etanol e o restante de água, ajustado o pH 2,5 com ácido nítrico 1M; e uma terceira contendo 2% em peso de água, 10% em volume de etanol e o restante de água, com pH 3,5 ajustado com ácido nítrico 1M.

O  $\text{TiO}_2$  é adicionado lentamente a água sobre agitação, permanecendo por 15 minutos em agitação. Depois disso, essa suspensão é submetida a ultrassom por 30 minutos, a qual era agitada com uma espátula em curtos intervalos de tempo. Em seguida, a suspensão foi deixada em agitação por 24 horas. Novamente a suspensão foi submetida ao ultrassom por mais uma hora, e com auxílio de uma espátula a suspensão era agitada a cada 10 minutos.

Com o mesmo fim de obter um método mais rápido de ganho de massa sobre as placas de PET, a impregnação da placa de PET foi realizada seguindo diferentes técnicas:

1. Submergindo a placa de PET durante 30 segundos na solução enquanto a suspensão estava no ultrassom;
2. Submergindo a placa de PET durante 30 segundos na solução sem o uso do ultrassom.

Para ambas técnicas, o filme foi submetido à uma etapa de secagem ao ar livre durante 10 minutos.

Ao terminar a etapa de recobrimento do substrato, o excesso de suspensão do fotocatalisador que recobre o filme de PET, foi removido aplicando uma corrente de  $N_2$  gasoso (Etapa de remoção de excesso).

Os filmes de PET recobertos com o fotocatalisador foram submetidos ao processo de secagem em uma estufa à vácuo. Com o mesmo objetivo de conseguir maior rapidez de massa aderida, esta secagem foi realizada aplicando dois tempos diferentes de secagem: durante 30 minutos e durante 60 minutos. Em ambos casos a temperatura foi de 50 °C. Uma vez alcançada a massa de fotocatalisador desejada sobre o filme PET, as placas passaram por um último processo de secagem, desta vez a 90 °C (Etapa de secagem).

Estes procedimentos foram repetidos sucessivas vezes até se alcançar a massa de  $TiO_2$  desejada sobre o PET.

### 3.3 CARACTERIZAÇÕES

Para identificar e analisar as propriedades químicas e estruturais dos fotocatalisadores foram realizadas caracterizações por meio das seguintes técnicas:

### 3.3.1 Análise termogravimétrica (TG-DTG)

As análises de termogravimetria determina propriedades físicas e químicas em função da temperatura. Foram realizados em um analisador térmico simultâneo STA 449 F3 (instalado no CETENE) com taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , sob fluxo de  $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de  $\text{N}_2$ . A massa de material utilizado nos cadinhos de platina foi fixada em 10 mg e as mesmas foram aquecidas de  $0^{\circ}\text{C}$  a  $1000^{\circ}\text{C}$ . Aplicou-se simultaneamente a análise de Termogravimetria (TG) e de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) com cada amostra.

### 3.3.2 Espectrofotometria UV-Vis – Reflectância Difusa

O band gap dos fotocatalisadores foram determinados pela espectroscopia de reflectância difusa, realizados com o auxílio de uma esfera integradora acoplada à um espectrofotômetro CARY 300 da Agilent Technologies no laboratório LNANO1/CETENE. Os espectros foram obtidos numa faixa de varredura  $200\text{ nm} \leq \lambda \leq 800\text{ nm}$  com passo de 1 nm com uma velocidade de 200 nm por minuto.

Como as amostras obtidas são opacas, os espectros de absorção UV-Vis foram obtidos de maneira indireta por espectroscopia de reflectância difusa. Foi usada a função de Kubelka-Munk, a qual é equivalente à absorbância, obtida pela equação 13:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{S} \quad (13)$$

onde  $R_{\infty}$  é a reflectância difusa,  $k$  é o coeficiente de absorção e  $S$  o coeficiente de espalhamento

A energia de band gap foi estimada pela Equação 14:

$$E_{BG} = \frac{h \cdot c}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda} \quad (14)$$

onde  $h$  é a constante de Plank (eV·s),  $c$  é a velocidade da luz (nm·s<sup>-1</sup>),  $\lambda$  é o comprimento de onda (nm) e  $E_{BG}$  é a energia de band gap (eV).

Ao aplicar o método indireto, representando  $\sqrt{F(R_{\infty}) \cdot E_{BG}}$  vs  $E_{BG}$  obtêm-se os valores de band gap dos fotocatalisadores.

### 3.3.3 Absorção Atômica (AA)

A espectroscopia de absorção atômica foi utilizada para a determinação da quantidade de cobre presente no fotocatalisador sensibilizado.

A absorbância atômica é baseada na ley de Beer-Lambert. Em resumo, os elétrons dos átomos no atomizador podem ser quantidade de energia. Esta quantidade de energia (ou comprimento de onda) é referida especificamente a uma transição de elétrons em um elemento particular, e em geral, cada comprimento de onda corresponde-se somente a um elemento.

Como o comprimento de onda colocado é conhecido, e a quantidade restante ao outro lado do detector pode ser medida, é possível, a partir da lei de Beer-Lambert, calcular quantas transições tem lugar e assim obter um sinal que é proporcional a concentração do elemento medido.

A amostra foi analisada pelo espectrofotômetro de absorção atômica da marca Shimadzu, modelo AA-6300 Series, disponível no Laboratório de Análises Minerais, Solos e Água (LAMSA) do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco - UFPE.

### 3.3.4 Difração de Raios X (DRX)

As fases cristalinas dos fotocatalisadores foram identificadas pela técnica de difração de raios X (DRX), utilizando o difratômetro de Raios X D8

Advance da Bruker (CETENE). Os difratogramas foram obtidos através da radiação  $K\alpha$  do cobre ( $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ ) na faixa de  $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$  com passo de  $0,02^\circ$  e com uma velocidade de varredura de  $0,02^\circ$  por segundo.

### 3.3.5 Adsorção e dessorção de nitrogênio

Aplicou-se o Método BET (Braunauer, Emmet e Teller) para avaliar a área superficial, e o Método BJH para avaliar o volume e tamanho do poro. Estes métodos determinam o volume absorvido por meio das isotermas de adsorção de nitrogênio ( $N_2$ ).

A área superficial dos fotocatalisadores foram determinadas por meio da adsorção-dessorção de  $N_2$  a 77 K em um equipamento da Quantachrome modelo NOVA-2000 do Laboratório de Processos Catalíticos – UFPE. O método utilizado para determinação da área superficial ( $A_s$ ) foi o BET, o volume de poros ( $V_p$ ) por BJH e o diâmetro de poros pela equação  $V_p=4.V_p/A_s$ .

### 3.3.6 Espectroscopia de Raman

Através da informação vibracional dos enlaces químicos presentes nos fotocatalisadores foi possível observar a presença de determinados elementos nos fotocatalisadores. Esta análise foi realizada com um microscópio Raman confocal com AFM Alpha 300 (Witec), situado no laboratório de microscopia do CETENE.

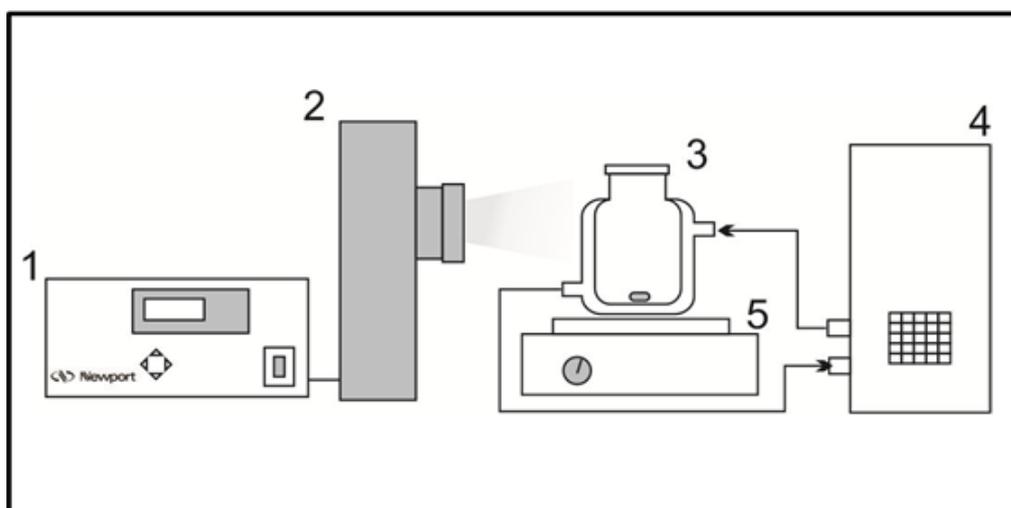
## 3.4 TESTES DE ATIVIDADE FOTOCATALITICA

A fotoatividade nas regiões UV-VIS dos fotocatalisadores e dos filmes de PET impregnados foram avaliadas através da investigação da degradação do corante Reactive Black 5 (RB5) para as seguintes condições experimentais  $C_{RB5}= 25\text{ppm}$ ,  $50\text{ppm}$  e  $75\text{ppm}$ ,  $\text{pH} = 4$ , velocidade de agitação constante

(1500rpm) e tempo de processo de 210 minutos (30 minutos no escuro (adsorção) e 180 minutos fotoirradiado).

O proceso de degradação do RB5 por fotocatalise heterogênea as regiões do UVVIS foi desenvolvido em um fotoreator tipo batelada, confeccionado em vidro com uma janela de quartzo na qual incide a radiação, encamisado com circulação de água constante por um sistema de resfriamento tipo chiller acoplado ao reator, com intuito de filtrar a radiação infravermelha. Dentro do reator batelada havia um bastão magnético colocado para obter uma homogeneidade no meio reacional. Um simulador solar da marca NEWPORT modelo 67005 com uma lâmpada de Xenônio-Mercúrio foi utilizada com uma irradiância de 1 sol ( $100 \text{ mW/cm}^2$ ). O mesmo foi calibrado com uma célula solar padrão de Silício na mesma distância de trabalho. É importante o uso de condições padrões de irradiância definidas pela comunidade científica internacional para comparar os resultados obtidos no presente trabalho com materiais similares na literatura. Mediante a utilização deluxímetro digital MRU-201 da marca Instrutherm foi possível quantificar a calibrar quantidade de energia UV de cada experimento. Na Figura 8 está apresentado um esquema do sistema experimental.

Figura 8 - Desenho esquemático do sistema experimental de fotodegradação. 1- Fonte de alimentação, 2- lâmpada de xenônio, 3- reator tipo batelada, 4- chiller, 5- agitador magnético



Fonte: Silva 2016

Os experimentos foram realizados a  $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$  (temperatura da água de circulação na camisa do reator), um volume reacional de 100mL, antes de ligar o simulador o meio reacional ficou sob agitação no escuro por 30 min (para atingir o equilíbrio de adsorção entre o RB5 e o fotocatalisador). No sistema fotocatalítico com o reator batelada foram executadas as reações de reações de fotólise (sem  $\text{TiO}_2$  e com placa PET sem impregnar), reações com o  $\text{TiO}_2$  em suspensão no meio (pó), reações com o  $\text{TiO}_2$  sensibilizado com cobre em suspensão no meio (pó), reações com nanoparticulas de  $\text{CuO}$  e reações com o  $\text{TiO}_2$  suportado em placas de PET (a placa de PET foi introduzidas no centro do reator).

Foi avaliado nestes testes o efeito da temperatura de calcinação do fotocatalisador, o efeito da concentração de cobre sensibilizada no fotocatalisador, o efeito da massa de catalisador, o efeito da concentração de corante RB5, o efeito do tipo de precursor de nanopartículas de óxido de cobre o efeito do fotocatalisador imobilizado em PET.

O acompanhamento das reações foi realizado pela análise de absorção de UV-Vis das amostras retiradas ao longo das reações. Para tal utilizou-se a curva de padrão com comprimento de onda fixado em 595 nm (Apêndice3).

A análise da concentração de corante RB5 foi efetuada em um espectrofotômetro CARY 300 da Agilent Technologies no laboratório LNANO1/CETENE.

A avaliação da fotodegradação do efluente RB5 no reator contínuo foi feito pela análise de espectrofotometria utilizando a curva de calibração de concentração do RB5 e por mineralização pela análise de Carbono Orgânico Total (COT).

### **3.4.1 Espectrofotometria**

A quantificação da concentração de RB5 foi realizada pela determinação da absorbância no espectrofotômetro de UV-Vis. Com base no espectro de absorção observado, identificou-se o ponto de maior absorbância da luz (595

nm). Depois, fez-se 12 diluições do corante com água destilada de 0 ppm a 40 ppm. Em seguida foi construída uma curva de calibração (padrão) e representado mediante um gráfico da absorbância versus a concentração de RB5 (Apêndice 3). Todos os experimentos foram avaliados com o auxílio da curva de calibração. A partir da diferença entre a concentração de RB5 inicial e a final após fotodegradação, foi possível quantificar a conversão da fotodegradação.

$$X_A = \left(1 - \frac{C_A}{C_{A0}}\right) \quad (15)$$

Em que,  $C_A$  é a concentração do azocorante RB5 (ppm),  $C_{A0}$  é a concentração inicial do corante RB5 (ppm) e  $X_A$  é a conversão da fotodegradação.

Os tempos de coleta das amostras (1 mL) foram 0, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 120, 150, 180 e 210 minutos.

### 3.4.2 Análise de Carbono Orgânico Total (COT)

O grau de mineralização do RB5 foi determinado através das análises de COT (Carbono Orgânico Total) a partir da diferença entre a concentração de carbono orgânico dissolvido da solução de RB5 inicial e a final após fotodegradação, foi possível quantificar a matéria orgânica mineralizada

$$COT = \left(1 - \frac{COT}{COT_0}\right) \quad (16)$$

A análise de mineralização do efluente composto pelo corante RB5 foi efetuada em um analisador de Carbono Orgânico Total, num equipamento de TOC Beckman Coulter's, modelo QbD1200.

## 4 RESULTADOS

Este capítulo apresentará os resultados referentes às caracterizações dos fotocatalisadores, assim como os resultados obtidos na fotodegradação do efluente têxtil.

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES

#### 4.1.1 Análise Termogravimétrica (TG-DTG)

Foram realizadas análises por termogravimetria (TG) e por calorimetria exploratória diferencial (DTG) nos fotocatalisadores preparados de TiO<sub>2</sub>-P25, TiO<sub>2</sub> sensibilizado com CuO (II) com 0,1%, 0,55% e 1% em peso de cobre, assim como nas nanopartículas de CuO sintetizadas a partir dos dois precursores diferentes, num intervalo de temperatura de 0°C a 1000°C. Esta técnica tem como objetivo estudar o comportamento da perda de massa dos fotocatalisadores em função da temperatura.

Na Tabela 4 e Apêndice 1 estão apresentados os resultados das perdas de massa por TG. Neles é possível observar como os fotocatalisadores com base de TiO<sub>2</sub> são os que tem menos perda de massa comparados com as nanopartículas de CuO. Isto é devido a decomposição do CuO em Cu<sub>2</sub>O, haja visto que a temperaturas mais elevadas o Cu<sub>2</sub>O se torna mais estável. Em temperaturas superiores a 800°C a reação química do óxido de cobre segue a Equação 17 (Hu, 2016).



Pode-se observar como nos fotocatalisadores a base TiO<sub>2</sub> aumenta a perda de massa com o aumento da quantidade de cobre sensibilizado. O que já era esperado, já que para impregnar mais quantidade de cobre uma maior

quantidade de nitrato é adicionada, e, portanto, uma maior quantidade de nitratos será posteriormente evaporada.

Nos fotocatalisadores com base  $\text{TiO}_2$  é possível observar três eventos de perda de massa. O primeiro que acontece no intervalo aproximado de 20-140°C corresponde a perda de água por vaporização. O segundo acontece entre 140 e 300°C, que corresponde a eliminação da água cristalina e a eliminação do  $\text{NO}_x$  (g). Neste evento é onde se produzem as maiores diferenças de perda entre os fotocatalisadores como explicado anteriormente. E o terceiro evento, que corresponde com uma pequena perda de massa produzida devido a transição da fase cristalina (formação de anatase, e posteriormente, a formação da fase rutilo) (YUAN, 2015), em seguida, a eliminação dos grupos OH-, o que indica que foi alcançado um enlace entre um óxido metálico estável e uma rede cristalina estável de Ti-O-Ti e/ou Cu-O-Ti (Nankya, 2016).

No fotocatalisador sensibilizado com 1% em peso de cobre, além dos destacados anteriormente, é possível observar uma de perda de massa entre os 800°C e 1000°C, esta perda pode ser relacionada a decomposição do óxido de cobre II a óxido de cobre I. Nos outros fotocatalisadores não é possível observar essa perda devido a quantidade tão pequena de óxido de cobre contida no fotocatalisador. Adicionalmente, as nanopartículas de CuO se produzem os mesmos eventos de perda de massa, porém se evidencia com maior clareza a decomposição do Óxido de cobre II em Óxido de cobre I.

Tabela 4 - Resultados obtidos experimentalmente na análise térmica.

Evento		1	2	3	4
TiO <sub>2</sub>	Intervalo temperatura (°C)	25-140	180-240	260-600	
	Perda de massa (%)	0,4	0,4	0,4	
	Justificativa	Vaporização água	Eliminação da água cristalizada	Transição cristalina	
TiO <sub>2</sub> /Cu O (II) 0,1%	Intervalo temperatura (°C)	25-140	160-300	380-1000	
	Perda de massa (%)	0,5	0,8	0,5	
	Justificativa	Vaporização água	Eliminação da água cristalizada e do NO <sub>3</sub>	Transição cristalina	
TiO <sub>2</sub> /Cu O (II) 0,55%	Intervalo temperatura (°C)	25-140	160-300	380-700	
	Perda de massa (%)	0,55	1,7	0,75	
	Justificativa	Vaporização água	Eliminação da água cristalizada e do NO <sub>3</sub>	Transição cristalina	
TiO <sub>2</sub> /Cu O (II) 1%	Intervalo temperatura (°C)	25-140	160-300	380-820	820-1000
	Perda de massa (%)	0,65	1,85	0,50	0,25
	Justificativa	Vaporização água	Eliminação da água cristalizada e do NO <sub>3</sub>	Transição cristalina	Decomposição CuO em Cu <sub>2</sub> O
CuO (N)	Intervalo temperatura (°C)	25-160	180-210	210-700	800-1000
	Perda de massa (%)	1	2	3	10
	Justificativa	Vaporização água	Eliminação da água cristalizada	Transição cristalina	Decomposição CuO em Cu <sub>2</sub> O
CuO (S)	Intervalo temperatura (°C)	25-160	180-240	260-700	800-1000
	Perda de massa (%)	0,5	1,5	1	10
	Justificativa	Vaporização água	Eliminação da água cristalizada	Transição cristalina	Decomposição CuO em Cu <sub>2</sub> O

Fonte: O Autor

#### 4.1.2 Espectrofotometria UV-Vis – Reflectância Difusa

A informação proporcionada nesta análise resulta principalmente na determinação do *band gap* dos fotocatalisadores.

Os valores obtidos de *band gap* para cada um dos fotocatalisadores é mostrado nas Tabelas 5 e 6.

Tabela 5 - Valores de *Band Gap* (eV) para os fotocatalisadores com base TiO<sub>2</sub>

Fotocatalisador	0°C	300 °C	400 °C	500 °C	700 °C	900 °C
TiO <sub>2</sub>	3,20	3,05	3,06	3,05	3,00	2,95
TiO <sub>2</sub> /Cu 0,1%		2,96	2,87	2,9		
TiO <sub>2</sub> /Cu 0,55%		2,88	2,7	2,68		
TiO <sub>2</sub> /Cu 1%		2,85	2,79	2,84	2,70	2,35
TiO <sub>2</sub> /PET	3,12					

Tabela 6 - Valores de *Band Gap* (eV) para as nanoparticulas de oxido de cobre

Fotocatalisador	300 °C	400 °C	500 °C
CuO (N)	1,36	1,33	1,47
CuO (S)	1,41	1,34	1,3

Fonte: O Autor

Observa-se que o TiO<sub>2</sub> não calcinado apresenta um *band gap* de 3,2eV, que corresponde ao valor do *band gap* da anatase (valor sugerido por diversos autores para TiO<sub>2</sub>-P25 da Evonik, que contém aproximadamente 75% anatase, 25% rutilo). Com o aumento da temperatura este valor diminui até alcançar 2,95 eV. Este valor se aproxima do valor do *band gap* da fase cristalina rutilo, que corresponde a 3,0 eV. Em temperaturas superiores a 800 °C, praticamente, há uma única fase presente de TiO<sub>2</sub> – o rutilo. O que pode ser corroborado com os resultados de DRX na seção 4.1.4.

Para os fotocatalisadores de TiO<sub>2</sub> sensibilizados com óxido de cobre o comportamento é similar, entre 300°C e 500°C há pouca variação no valor do

*band gap*, mas este diminui conforme aumenta a concentração de cobre contida na amostra. O que pode sugerir a dopagem do TiO<sub>2</sub> com o óxido de cobre. Como mostrado por Lalitha et al (2010).

Sabe-se que o *band gap* do óxido de cobre (II) é de 1,2 eV e do Cu<sub>2</sub>O é de 2,1 eV. De acordo com os resultados do *band gap* das nanopartículas de cobre mostrados na Tabela 6 podemos sugerir que a fase predominante nestas nanopartículas foi o óxido de cobre II.

#### 4.1.3 Espectroscopia de Absorbância Atômica (AA)

A espectroscopia de absorção atômica é um método de análise que permite determinar a quantidade de um elemento presente na amostra. Foi realizado uma análise da porcentagem de Cu presente nos fotocatalisadores de TiO<sub>2</sub> sensibilizados.

Tabela 7 - Concentração real de cobre sensibilizada nos fotocatalisadores

Concentração teórica	Concentração real (%)	Erro (%) $\left(\frac{\%teórico - \%real}{\%teórico}\right)$
TiO <sub>2</sub> /Cu 1% 900°C	0,085	-0,915
TiO <sub>2</sub> /Cu 1% 700°C	0,091	-0,909
TiO <sub>2</sub> /Cu 1% 500°C	0,800	-0,200
TiO <sub>2</sub> /Cu 1% 400°C	0,700	-0,300
TiO <sub>2</sub> /Cu 1% 300°C	0,697	-0,303
TiO <sub>2</sub> /Cu 0,55% 500°C	0,430	-0,120
TiO <sub>2</sub> /Cu 0,55% 400°C	0,486	-0,064
TiO <sub>2</sub> /Cu 0,55% 300°C	0,478	-0,072
TiO <sub>2</sub> /Cu 0,1% 500°C	0,114	0,014
TiO <sub>2</sub> /Cu 0,1% 400°C	0,116	0,016
TiO <sub>2</sub> /Cu 0,1% 300°C	0,133	0,033

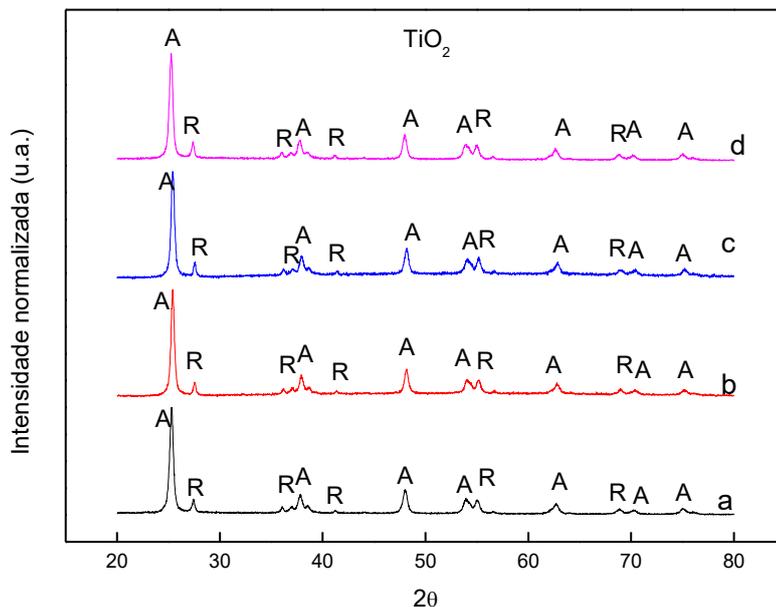
Fonte: O Autor

Na Tabela 7 pode-se observar dois efeitos sobre a quantidade de cobre impregnada e/ou dopada no  $\text{TiO}_2$ : uma devido ao efeito da quantidade de material, e outra mediante a temperatura de calcinação. Quando as concentrações de óxido de cobre nominal são inferiores a 0,5 % em peso, observa-se uma diferença de até 25% entre os valores nominais e o obtido pela técnica de absorção atômica. Por outro lado, para os fotocatalisadores calcinados a alta temperatura ( $>500^\circ\text{C}$ ), os resultados mostram que praticamente não há presença do cobre, a diferença entre a concentração real e a teórica é de até doze vezes menor. Porém não é possível afirmar que não há cobre presente no  $\text{TiO}_2$ . Como é sabido, ao trabalhar a temperaturas elevadas, acima de  $600^\circ\text{C}$ , a fase cristalina do  $\text{TiO}_2$  é transformada de anatase para rutilo, então é possível que a ligação de  $\text{TiO}_2$ -rutilo com cobre seja mais forte que a fase anatase ou que devido as altas temperaturas de calcinação o cobre foi inserido na rede cristalina do  $\text{TiO}_2$  durante a mudança da fase anatase para rutilo. Durante a digestão com água régia e ácido fluorídrico, foi constatada a presença de material remanescente, diferentemente das amostras calcinadas a baixas temperaturas, até  $500^\circ\text{C}$ , em que as amostras após a digestão eram completamente translúcidas. Portanto, pode-se sugerir que o método de digestão não foi eficaz para decompor todo o material presente.

#### 4.1.4 Difração de Raios X (DRX)

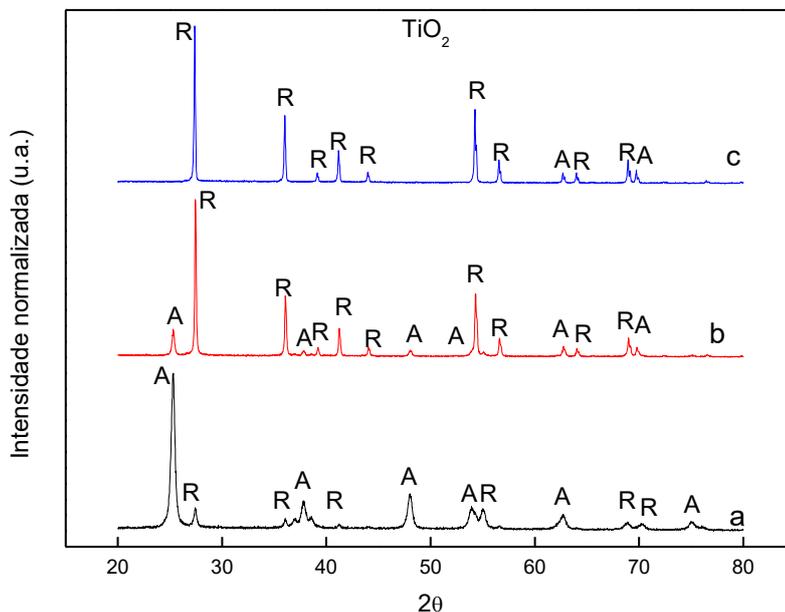
A difração de raios X foi utilizada com o intuito de identificar qualitativamente a composição e as fases cristalinas presentes nos fotocatalisadores. A partir das Figuras 9 e 10 nota-se que à temperaturas elevadas ( $>500^\circ\text{C}$ ), a fase cristalina do fotocatalisador  $\text{TiO}_2$  muda de anatase à rutilo. Na distribuição dos difratogramas expostos nestas figuras identifica-se que os picos em que  $2\theta \approx 25,2^\circ; 37,8^\circ; 48,1^\circ; 53,8^\circ; 62,7^\circ; 70,01^\circ$  e  $75,1^\circ$ , são correspondentes aos planos cristalinos da fase anatase (101), (004), (200), (105), (204), (220) e (215), e os picos em que  $2\theta \approx 27,4^\circ; 36,1^\circ; 41,2^\circ; 56,6^\circ; 69,8^\circ$  correspondentes aos planos cristalinos (110), (101), (111), (220), (218) do rutilo.

Figura 9 - Espectro de DRX dos fotocatalisadores (a)  $\text{TiO}_2$ , (b)  $\text{TiO}_2$  300°C, (c)  $\text{TiO}_2$  400°C, (d)  $\text{TiO}_2$  500°C



Fonte: O Autor

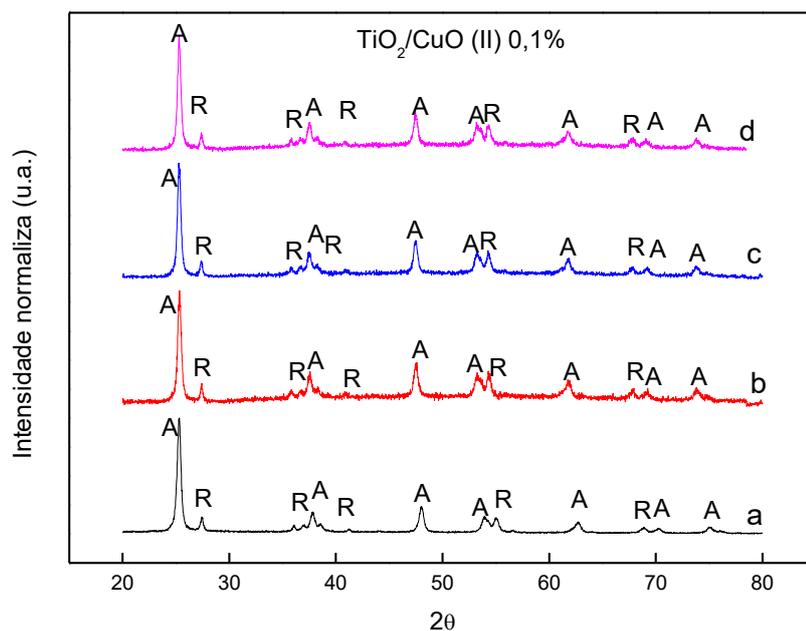
Figura 10 - Espectro de DRX dos fotocatalisadores (a)  $\text{TiO}_2$ , (b)  $\text{TiO}_2$  700°C, (c)  $\text{TiO}_2$  900°C



Fonte: O Autor

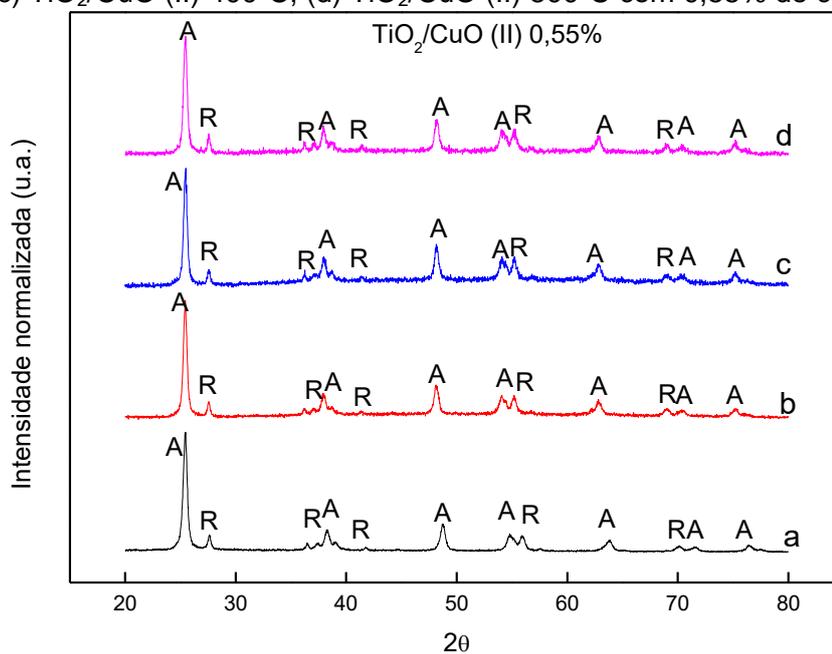
Nas Figuras 11, 12 e 13 não é possível observar o óxido de cobre nos diagramas de DRX, isto se deve a uma boa dispersão do óxido de cobre no  $\text{TiO}_2$  (YOONG, 2009; LALHITA, 2010); além disso, sabe-se, que quando o cobre se encontra em tão baixas concentrações pode não ser detectado pelo DRX (NISHIKIORI *et al*, 2012; BENSOUCL *et al*, 2017).

Figura 11 - Espectro de DRX dos fotocatalisadores (a)  $\text{TiO}_2$ , (b)  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$  (II)  $300^\circ\text{C}$ , (c)  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$  (II)  $400^\circ\text{C}$ , (d)  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$  (II)  $500^\circ\text{C}$  com 0,1% de cobre



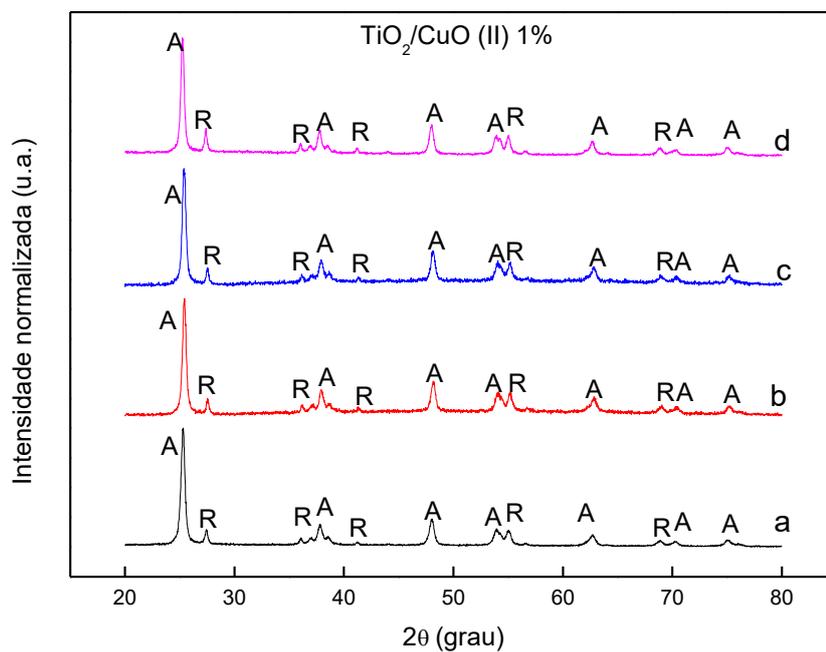
Fonte: O Autor

Figura 12 - Espectro de DRX dos fotocatalisadores (a)  $\text{TiO}_2$ , (b)  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$  (II)  $300^\circ\text{C}$ , (c)  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$  (II)  $400^\circ\text{C}$ , (d)  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$  (II)  $500^\circ\text{C}$  com 0,55% de cobre



Fonte: O Autor

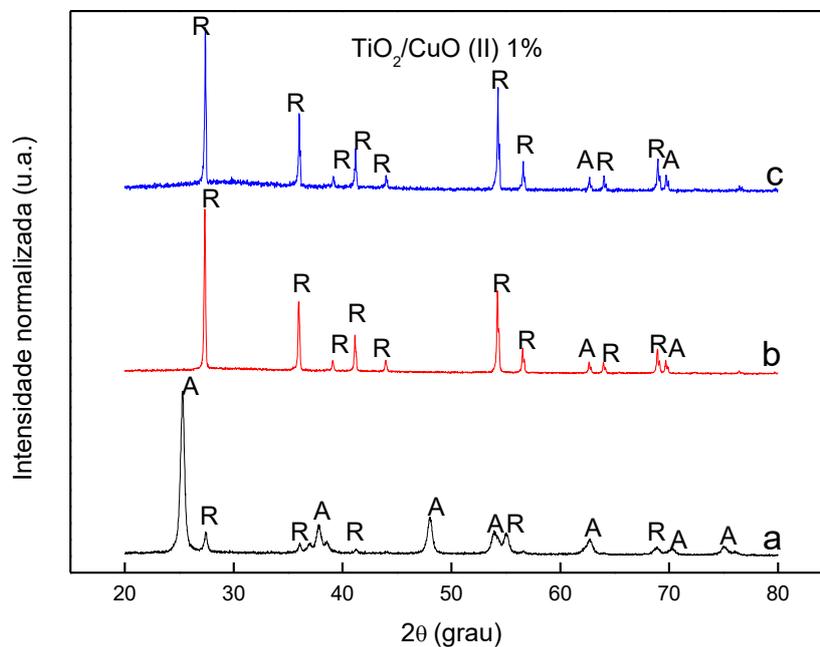
Figura 13 - Espectro de DRX dos fotocatalisadores (a)  $\text{TiO}_2$ , (b)  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$  (II)  $300^\circ\text{C}$ , (c)  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$  (II)  $400^\circ\text{C}$ , (d)  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$  (II)  $500^\circ\text{C}$  com 1% de cobre



Fonte: O Autor

Observa-se na Figura 14, como para temperaturas elevadas ( $>500^\circ$ ) o cobre favorece a transição da fase cristalina anatase a fase rutilo. No fotocatalisador de  $\text{TiO}_2$  calcinado a  $700^\circ\text{C}$  o pico principal da anatase ( $25,2^\circ$ , no plano (101) desaparece por completo.

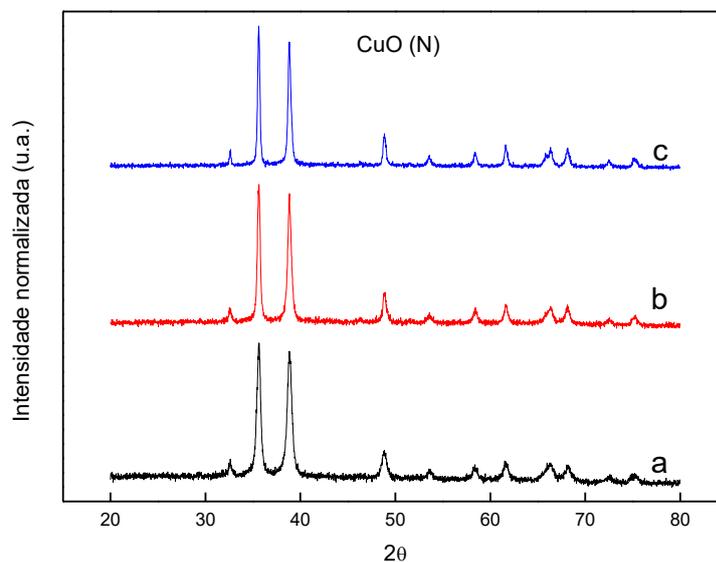
Figura 14 - Espectro de DRX dos fotocatalisadores (a)  $\text{TiO}_2$ , (b)  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$  (II)  $700^\circ\text{C}$ , (c)  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$  (II)  $900^\circ\text{C}$  com 1% de cobre



Fonte: O Autor

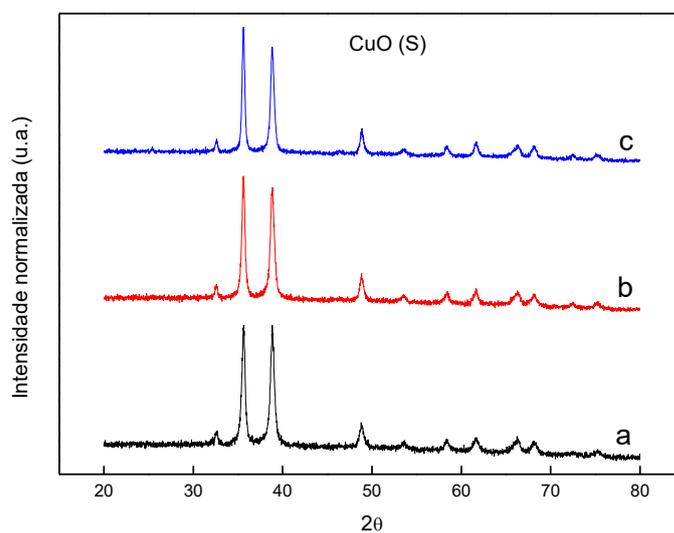
Como no caso dos fotocatalisadores de  $\text{TiO}_2$ , as nanopartículas de  $\text{CuO}$  produzidas a partir dos dois diferentes precursores, não apresentam modificações na sua estrutura cristalina ao ser calcinados até  $500^\circ\text{C}$ , como se pode observar nas Figuras 15 e 16. Na distribuição dos difratogramas expostos podem se identificar os picos correspondentes ao óxido de cobre (II)  $2\theta \approx 32,6^\circ; 35,6^\circ; 38,8^\circ; 48,9^\circ; 53,7^\circ; 58,2^\circ; 61,6^\circ; 66,3^\circ; 68,2^\circ$  e  $72,6^\circ$ ; que correspondem aos planos (110), (-111) ou (002), (111) ou (200), (-202), (020), (202), (-1-13), (0-22), (1-13) e (1-11).

Figura 15 - Espectro de DRX dos fotocatalisadores (a) CuO (N) 300°C, (b) CuO (N) 400°C, (d) CuO (N) 500°C



Fonte: O Autor

Figura 16 - Espectro de DRX dos fotocatalisadores (a) CuO (S) 300°C, (b) CuO (S) 400°C, (d) CuO (S) 500°C



Fonte: O Autor

#### 4.1.5 Adsorção e Dessorção de Nitrogênio

A análise de adsorção e dessorção de nitrogênio foi utilizada para obter informação sobre as propriedades texturais dos fotocatalisadores.

A partir das isotermas obtidas dos fotocatalisadores apresentados no Apêndice 2, calcularam-se as áreas superficiais ( $S_{\text{BET}}$ ) pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), os volumes de poros ( $V_p$ ) e os diâmetros dos poros ( $D_p$ ) pelo método de Barret-Joyner-Halenda (BJH).

As isotermas de adsorção-dessorção dos fotocatalisadores são do tipo IV, segundo a classificação determinada pela *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), que é típica dos materiais mesoporosos (LIU, ZHOU, 2015).

Na Tabela 8 pode-se observar os resultados de área específica, volume de poro e tamanho de poro dos fotocatalisadores.

Tabela 8 - Resultados área específica, volume de poro e tamanho de poro dos fotocatalisadores com base de TiO<sub>2</sub>

	Multipoint BET (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	BJH Volume de poro (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	BJH tamanho de poro (nm)
TiO <sub>2</sub>	56	0,118	5,0
TiO <sub>2</sub> 300°C	57	0,115	3,2
TiO <sub>2</sub> 400°C	55	0,113	3,2
TiO <sub>2</sub> 500°C	51	0,134	3,2
TiO <sub>2</sub> 700°C	21	0,055	3,2
TiO <sub>2</sub> 900°C	2	0,006	3,2
TiO <sub>2</sub> /Cu 1% 300°C	54	0,272	15,8
TiO <sub>2</sub> /Cu 1% 400°C	50	0,266	15,9
TiO <sub>2</sub> /Cu 1% 500°C	44	0,292	15,7
TiO <sub>2</sub> /Cu 1% 700°C	3	0,004	3,2
TiO <sub>2</sub> /Cu 1% 900°C	2	0,003	3,2
TiO <sub>2</sub> /Cu 0,55% 300°C	47	0,300	15,9
TiO <sub>2</sub> /Cu 0,55% 400°C	52	0,284	15,9
TiO <sub>2</sub> /Cu 0,55% 500°C	48	0,262	15,9
TiO <sub>2</sub> /Cu 0,1% 300°C	50	0,280	15,7
TiO <sub>2</sub> /Cu 0,1% 400°C	53	0,274	15,9
TiO <sub>2</sub> /Cu 0,1% 500°C	51	0,248	11,9

Fonte: O Autor

Observa-se que o aumento da temperatura de calcinação diminui drasticamente a área superficial, sugerindo a sinterização do material. Para temperaturas elevadas onde é predominante a fase rutilo a área superficial diminui cerca de 96% (900°C) e de 10% (500°C). Já para temperaturas inferiores a 500 °C praticamente não há perda de área superficial. Nota-se também que a adição de cobre contribui para diminuição da área superficial, porém em menor proporção que o efeito da temperatura. Para temperaturas inferiores a 500°C a diminuição é de cerca 10%, e a 700°C a diminuição chega

a 62% na presença do cobre, já com o cobre incorporado no  $\text{TiO}_2$  essa diminuição de  $S_{\text{BET}}$  chega a 95%.

Na Tabela 9 pode-se observar os resultados de área específica, volume de poro e tamanho de poro das nanopartículas de CuO sintetizadas com nitrato e sulfato de cobre

Tabela 9 - Resultados área específica, volumen de poro e tamanho de poro das nanopartículas de CuO

	Multipoint BET ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	BJH Volume de poro ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	BJH tamanho de poro (nm)
CuO (N) 300°C	12	0,083	4,0
CuO (N) 400°C	8	0,033	3,9
CuO (N) 500°C	11	0,077	3,6
CuO (S) 300°C	14	0,084	3,2
CuO (S) 400°C	18	0,054	3,2
CuO (S) 500°C	8	0,017	3,2

Fonte: O Autor

Nestes resultados observa-se como praticamente não há variação nas propriedades texturais destes fotocatalisadores, apresentando valores muito similares de área específica, volume de poro e tamanho de poro.

#### 4.1.6 Espectroscopia de Raman

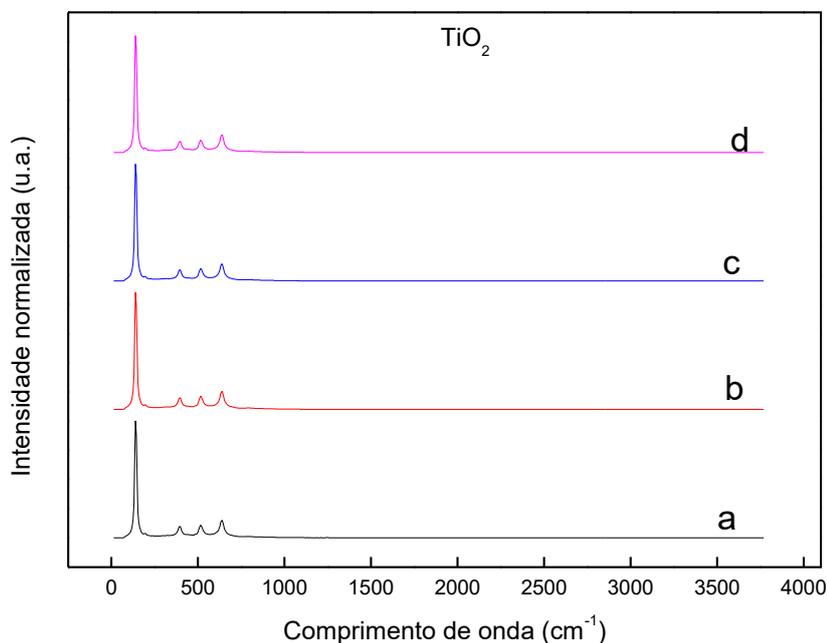
A espectroscopia de Raman foi utilizada com o intuito de identificar a presença de outros compostos nos fotocatalisadores, como restos de nitrogênio, sulfuro ou sódio que não foram eficientemente eliminados durante a preparação dos fotocatalisadores e puderam interferir de alguma forma no desempenho fotocatalítico dos mesmos.

O  $\text{TiO}_2$ -anatase apresenta três modos ativos em Raman ( $A_{1g} + B_{1g} + E_g$ ). As frequências desses modos ativos em Raman são:  $B_{1g} = 143 \text{ cm}^{-1}$ , a largura de banda:  $236 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E_g = 447 \text{ cm}^{-1}$  e  $A_{1g} = 612 \text{ cm}^{-1}$ ; e o  $\text{TiO}_2$ -rutilo apresenta seis

modos ativos em Raman ( $A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$ ), cujas frequências são:  $E_g = 144 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E_g = 197 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B_{1g} = 399 \text{ cm}^{-1}$ ,  $A_{1g} = 513 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B_{1g} = 519 \text{ cm}^{-1}$  e  $E_g = 639 \text{ cm}^{-1}$  (LUBAS, 2014).

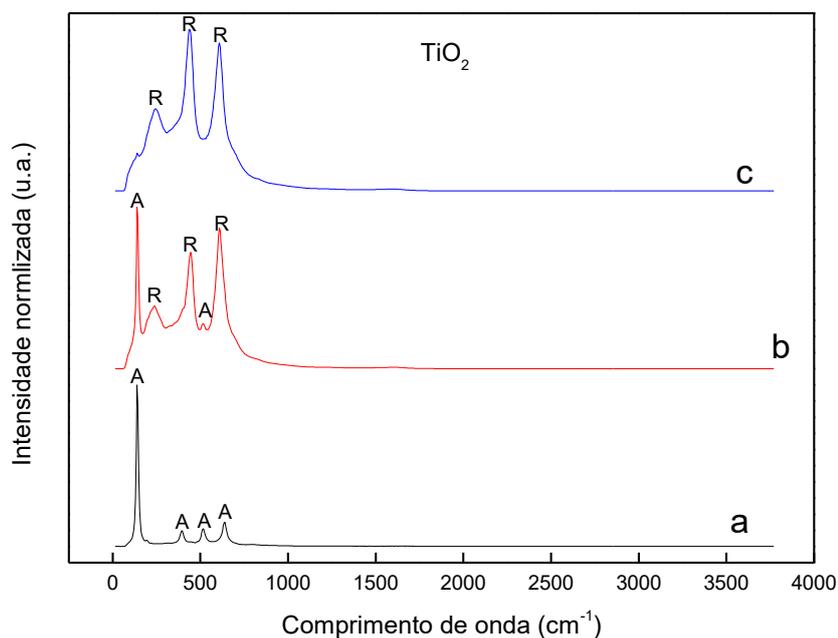
Na Figura 17 observam-se quatro picos de modos vibracionais nos comprimentos de onda:  $139 \text{ cm}^{-1}$ ,  $393,1 \text{ cm}^{-1}$ ,  $517,4 \text{ cm}^{-1}$ , e  $639,99 \text{ cm}^{-1}$ , correspondentes aos modos ativos  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$  e  $2E_g$ . Não observando-se neste caso nenhum modo vibracional pertencente a fase rutilo. Na Figura 18, é possível observar os picos de rutilo para os fotocatalisadores calcinados acima de  $500^\circ\text{C}$ . Aparecem 3 novos picos vibracionais nos comprimentos:  $257 \text{ cm}^{-1}$ ,  $443,9 \text{ cm}^{-1}$  e  $612,9 \text{ cm}^{-1}$ , correspondentes aos modos ativos  $A_{1g}$ ,  $E_g$  e a largura de banda. Ainda no fotocatalisador calcinado a  $700^\circ\text{C}$  pode-se observar dois picos da anatase, já no fotocatalisador calcinado a  $900^\circ\text{C}$  so aparece rutilo.

Figura 17 - Espectro de Raman dos fotocatalisadores (a)  $\text{TiO}_2$ , (b)  $\text{TiO}_2$   $300^\circ\text{C}$ , (c)  $\text{TiO}_2$   $400^\circ\text{C}$ , (d)  $\text{TiO}_2$   $500^\circ\text{C}$



Fonte: O Autor

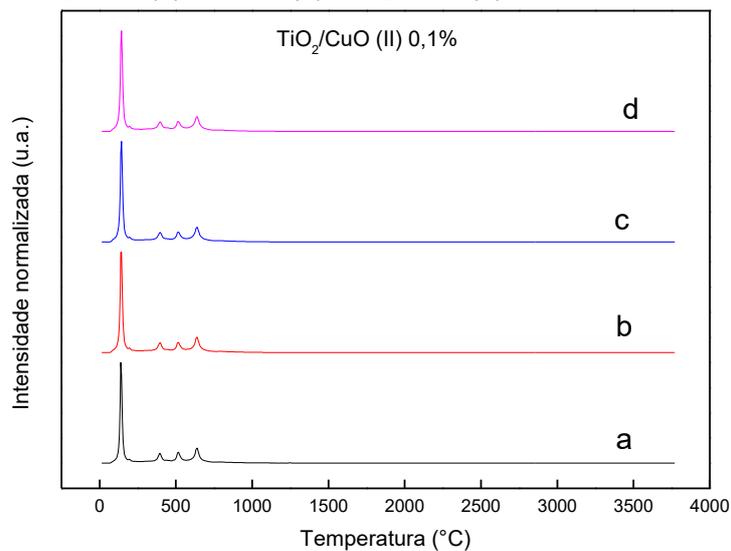
Figura 18 - Espectro de Raman dos fotocatalisadores (a)  $\text{TiO}_2$ , (b)  $\text{TiO}_2$  700°C, (c)  $\text{TiO}_2$  900°C



Fonte: O Autor

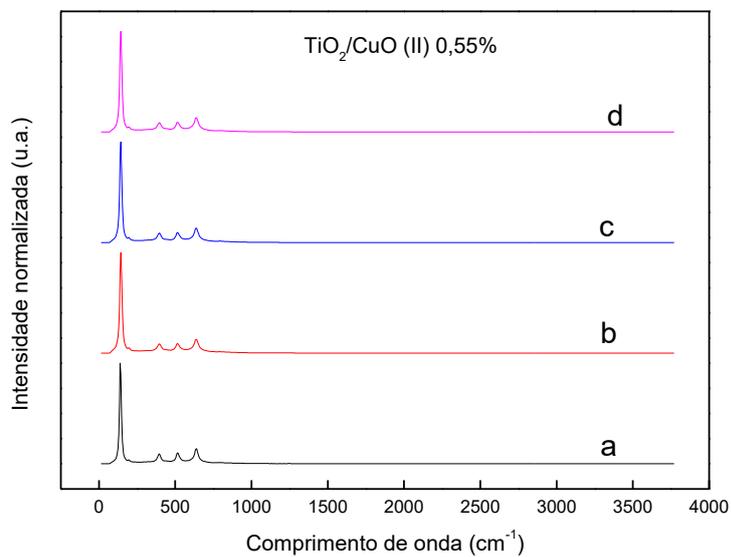
Nas Figuras 19, 20 e 21, não foi possível observar os picos vibratórios de  $\text{CuO}$ , isto pode ter várias explicações. As nanopartículas de cobre não são sensíveis em Raman (ZHANG *et al*, 2017), também acontece que o pico do Raman da antasa em  $639 \text{ cm}^{-1}$  coincide com um pico presente no  $\text{CuO}$ , dificultando a identificação dos picos. Por outro lado, o caráter cristalino provoca o alargamento dos picos e estes variam de posição, e pode originar que não apareçam os picos correspondentes ao  $\text{CuO}$  (FORCADE *et al*, 2015).

Figura 19 - Espectro de Raman dos fotocatalisadores (a)  $\text{TiO}_2$ , (b)  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$  (II)  $300^\circ\text{C}$ , (c)  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$  (II)  $400^\circ\text{C}$ , (d)  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$  (II)  $500^\circ\text{C}$  com 0,1% de cobre



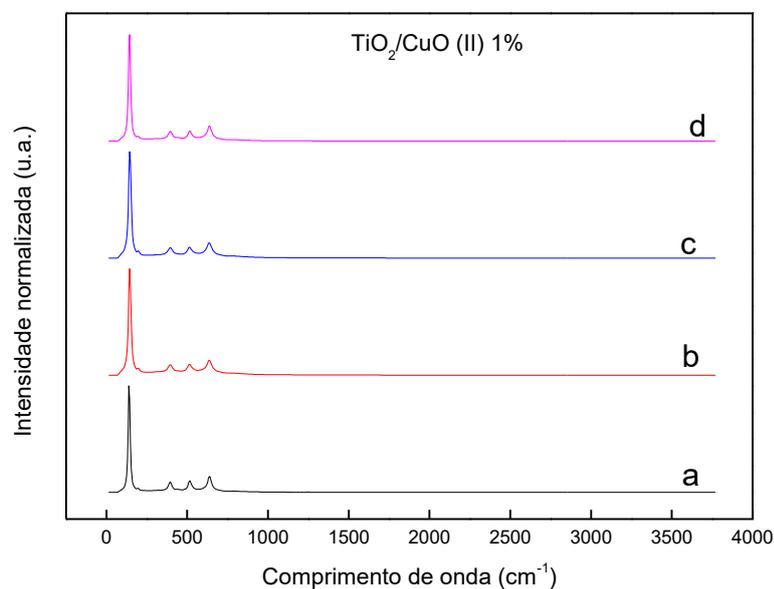
Fonte: O Autor

Figura 20 - Espectro de Raman dos fotocatalisadores (a)  $\text{TiO}_2$ , (b)  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$  (II)  $300^\circ\text{C}$ , (c)  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$  (II)  $400^\circ\text{C}$ , (d)  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$  (II)  $500^\circ\text{C}$  com 0,55% de cobre



Fonte: O Autor

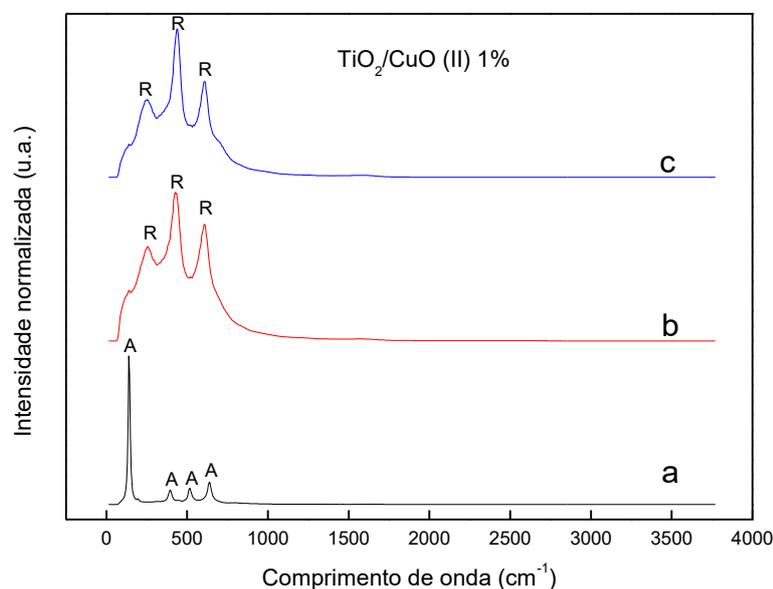
Figura 21 - Espectro de Raman dos fotocatalisadores (a)  $\text{TiO}_2$ , (b)  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$  (II)  $300^\circ\text{C}$ , (c)  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$  (II)  $400^\circ\text{C}$ , (d)  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$  (II)  $500^\circ\text{C}$  com 1% de cobre



Fonte: O Autor

Para temperaturas elevadas ( $>500^\circ\text{C}$ ), como já se observou no DRX a presença de  $\text{CuO}$  segue sem ser detectada, mas se evidencia, já que este acelera a transição de fase anatase a fase rutilo, desaparecendo os picos de anatase no fotocatalisador calcinado a  $700^\circ\text{C}$ , como se observa na Figura 22.

Figura 22 - Espectro de Raman dos fotocatalisadores (a)  $\text{TiO}_2$ , (b)  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$  (II)  $700^\circ\text{C}$ , (c)  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$  (II)  $900^\circ\text{C}$  com 1% de cobre

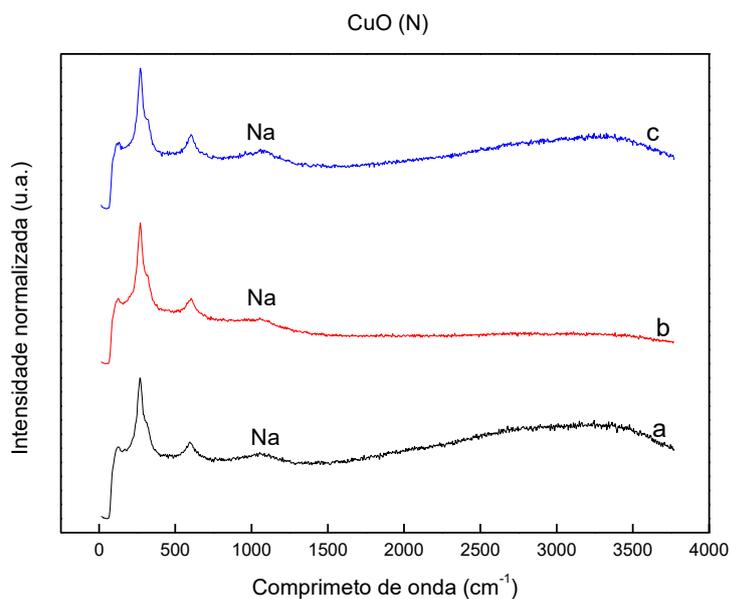


Fonte: O Autor

O  $\text{CuO}$  apresenta três modos ativos em Raman ( $\text{Ag} + 2\text{Bg}$ ). As frequências dos modos ativos em Raman são:  $\text{Ag} = 298 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{B1g} = 345 \text{ cm}^{-1}$  e  $\text{B2g} = 630 \text{ cm}^{-1}$  (LEVITSKII *et al*, 2015; DENG *et al*, 2016; DEBBICHI *et al*, 2012).

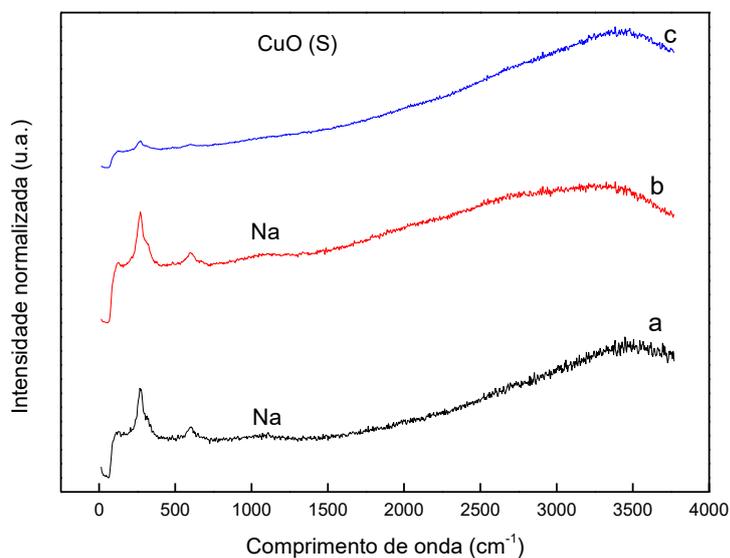
Nas Figuras 23 e 24 observa-se um pico no comprimento de onda:  $1053 \text{ cm}^{-1}$ , que não corresponde a nenhuma das frequências do  $\text{CuO}$ . Segundo Deng (2016) este pico poderia ser devido a vibração de uma ligação  $\text{NaCuO}_2$ . Este composto apresenta 3 modos vibracionais, um forte em  $603 \text{ cm}^{-1}$ , que coincide com o de  $\text{CuO}$ , e dois fracos, um em  $500 \text{ cm}^{-1}$  e outro em  $1145 \text{ cm}^{-1}$ . Este pico pode ter se deslocado a  $1053 \text{ cm}^{-1}$  pelo carácter nanocristalino da amostra como falou-se anteriormente.

Figura 23 - Espectro de Raman dos fotocatalisadores (a) CuO (N) 300°C, (b) CuO (N) 400°C, (d) CuO (N) 500°C



Fonte: O Autor

Figura 24 - Espectro de Raman dos fotocatalisadores (a) CuO (S) 300°C, (b) CuO (S) 400°C, (d) CuO (S) 500°C

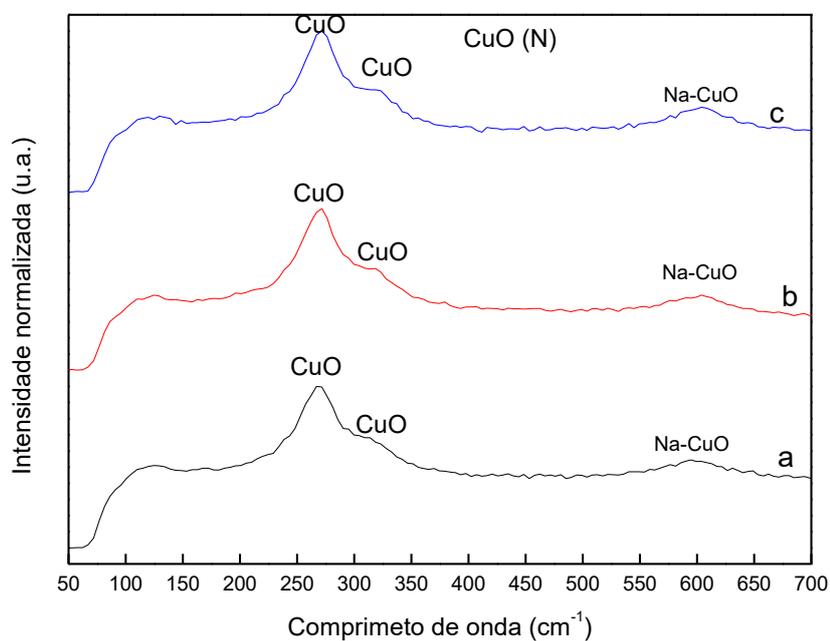


Fonte: O Autor

Nas Figuras 25 e 26 pode-se perceber os três modos vibracionais referente ao CuO nos comprimentos de onda:  $267 \text{ cm}^{-1}$ ,  $319 \text{ cm}^{-1}$  e  $603 \text{ cm}^{-1}$ . Este último modo vibracional como foi fito anteriormente pode ser também o pico do modo vibracional do  $\text{NaCuO}_2$ . Realmente o valor pode estar

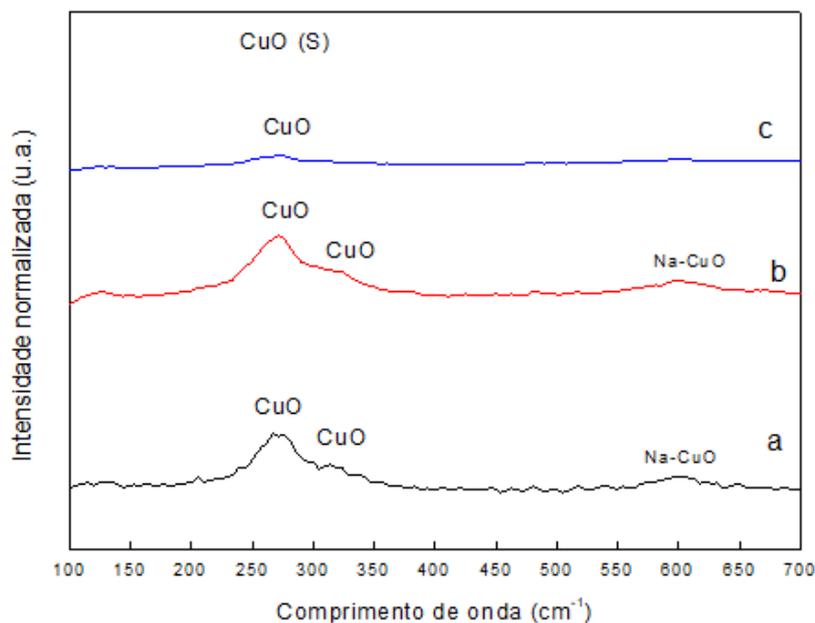
relacionado com a presença deste composto, não obstante não é possível assegurar com certeza a qual dos dois corresponderia esse pico. Na Figura 26, observa-se como para a nanopartícula de CuO calcinada a 500°C desaparecem os picos de CuO e o de NaCuO<sub>2</sub> ou CuO. Isso pode ter ocorrido a temperatura que o material foi calcinado ou a transformação em outra fase, ou como se vê na Figura 24, pode ser devido a esse aumento que é produzido da linha base, que impede o reconhecimento dos picos.

Figura 25 - Espectro de Raman dos fotocatalisadores (a) CuO (N) 300°C, (b) CuO (N) 400°C, (d) CuO (N) 500°C ampliado



Fonte: O Autor

Figura 26 - Espectro de Raman dos fotocatalisadores (a) CuO (S) 300°C, (b) CuO (S) 400°C, (d) CuO (S) 500°C ampliado



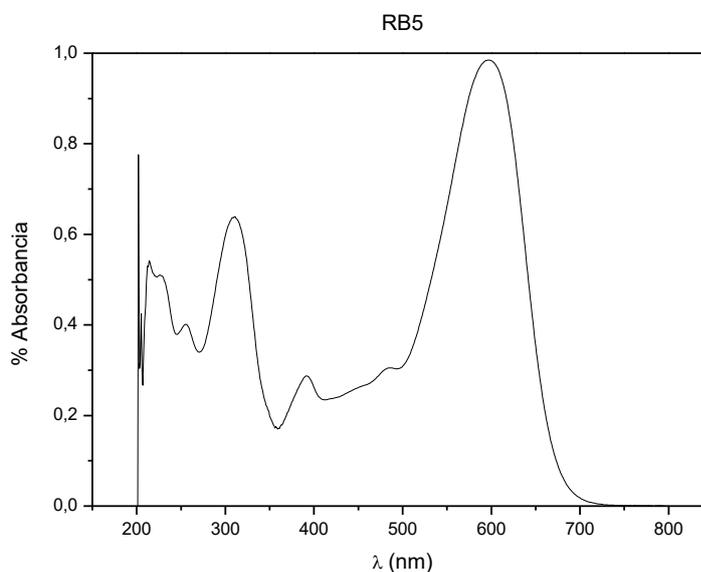
Fonte: O Autor

A aparição do composto  $\text{NaCuO}_2$  evidencia a ineficácia do processo de lavagem das nanopartículas uma vez sintetizadas. Por isso seria recomendável aumentar o número de repetições na limpeza com água miliQ ou aplicar algum outro método de lavagem mais eficaz.

#### 4.2 FOTODEGRADAÇÃO DO *REMAZOL BLACK 5*

O espectro característico de absorção da solução de corante RB5 na região UV-vis (Figura 27) foi obtido por espectrofotometria, onde o comprimento de onda característico foi identificado em  $\lambda = 595 \text{ nm}$ . Este pico corresponde a ligação azo  $-\text{N}=\text{N}-$ , que é a responsável de dar a cor ao RB5.

Figura 27 - Espectro de absorção do RB5

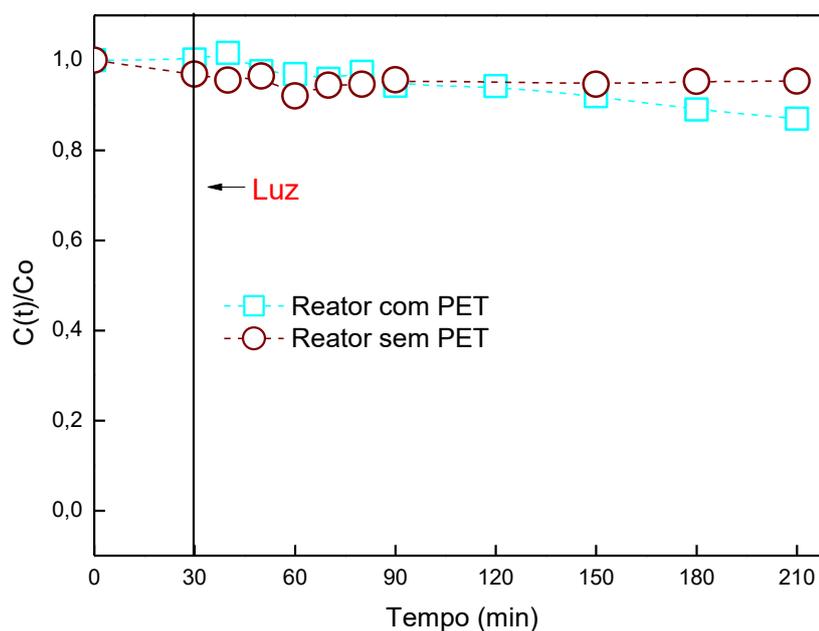


Fonte: O Autor

#### 4.2.1 Fotólise

Realizaram-se experimentos para comprovar que o corante RB5 irradiado na presença de luz na região UV-vis não é fotodegradado. O mesmo ensaio foi realizado para uma placa de PET. A fotólise na reação foi avaliada para a concentração de 25 ppm por 180 minutos a um pH igual a 4. Na Figura 28 observa-se que a concentração de corante decaiu, para as duas situações, menos de 10%. Podendo-se concluir então, que a fotodegradação que sofreu o RB5 foi por ação única dos fotocatalisadores, e não por fotólise.

Figura 28 - Evolução da degradação do corante com o tempo em presença e ausência de PET, sem catalisador (Condições operacionais:  $C_{RB5} = 25\text{ppm}$ ,  $\text{pH} = 4$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ )



Fonte: O Autor

## 4.2.2 Atividade Fotocatalítica dos Fotocatalisadores em Pó

Para avaliar a capacidade de fotodegradação do RB5 foram realizados experimentos, como os descritos na metodologia, com os diferentes fotocatalisadores sintetizados nas mesmas concentrações de massa de  $\text{TiO}_2$ , pH e tempo de reação.

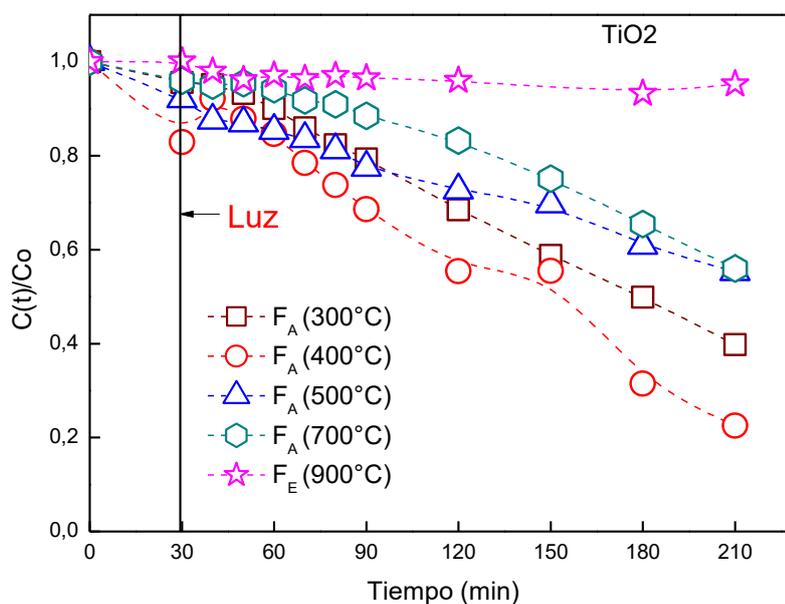
### 4.2.2.1 Efeito fase cristalina $\text{TiO}_2$

Como observado anteriormente, tratamentos térmicos nos fotocatalisadores de  $\text{TiO}_2$  superiores a  $500^\circ\text{C}$  implica uma transição da fase anatase para a fase rutilo. Nestes experimentos foram tratados termicamente os fotocatalisadores em duas faixas de temperatura:  $300^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$  e  $500^\circ\text{C}$  (fase anatase>rutilo) e  $500^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$  e  $900^\circ\text{C}$  (fase rutilo>anatase) com a finalidade de observar o efeito da fase na propriedade de fotodegradação do RB5. Também foi observado o efeito da incorporação do cobre sobre o  $\text{TiO}_2$

(TiO<sub>2</sub>/1% CuO), mas apenas para o fotocatalisador que apresentou a quantidade de cobre de 1%.

Na Figura 29 pode-se observar como o TiO<sub>2</sub> consegue uma maior fotodegradação quando se encontra na fase anatase. A 900°C, que é praticamente rutilo, a degradação é quase nula.

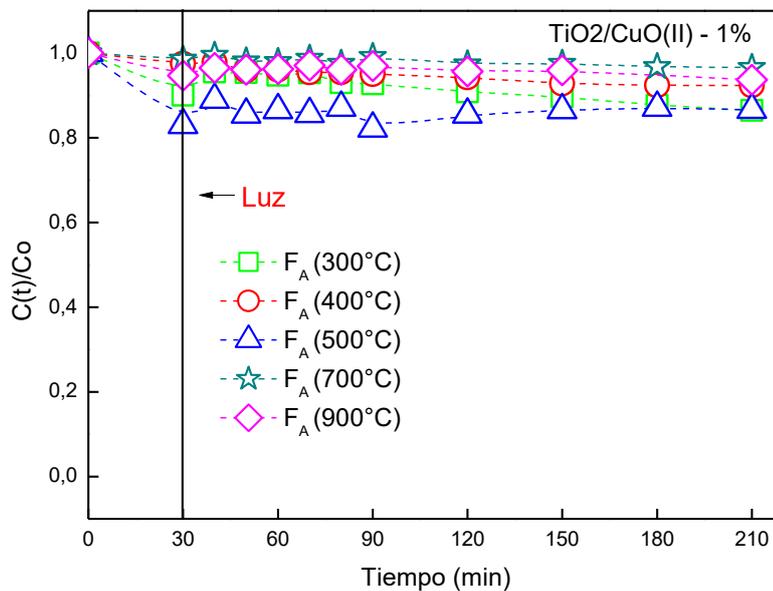
Figura 29 - Efeito da fase cristalina no TiO<sub>2</sub> (Condições operacionais: C<sub>RB5</sub> = 25ppm, m<sub>c</sub> = 0.055g·L<sup>-1</sup>, pH = 4, T = 25°C)



Fonte: O Autor

Na Figura 30 embora em todos os casos a degradação seja insignificante também é possível observar como a fotodegradação é melhor para o fotocatalisador com maior proporção de fase anatase.

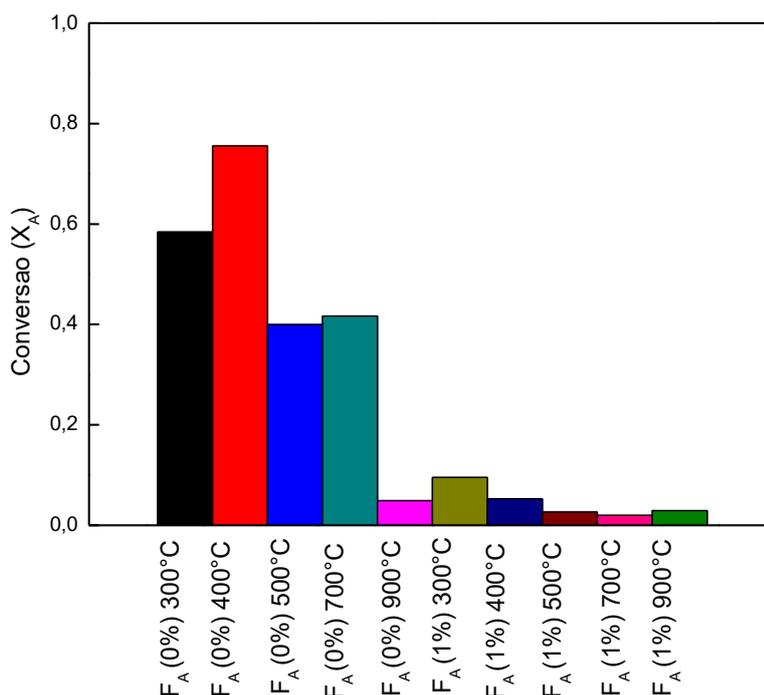
Figura 30 - Efeito da fase cristalina no  $\text{TiO}_2/\text{CuO (II)}$  1% (Condições operacionais:  $C_{\text{RB5}} = 25\text{ppm}$ ,  $m_c = 0.055\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 4$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ )



Fonte: O Autor

Na Figura 31 pode-se observar a conversão das reações para cada um dos fotocatalisadores, na qual é possível identificar maiores conversões para os fotocatalisadores com fase anatase. E como o óxido de cobre (II) interfere negativamente no processo de fotodegradação.

Figura 31 - Conversão para o estudo da fase cristalina



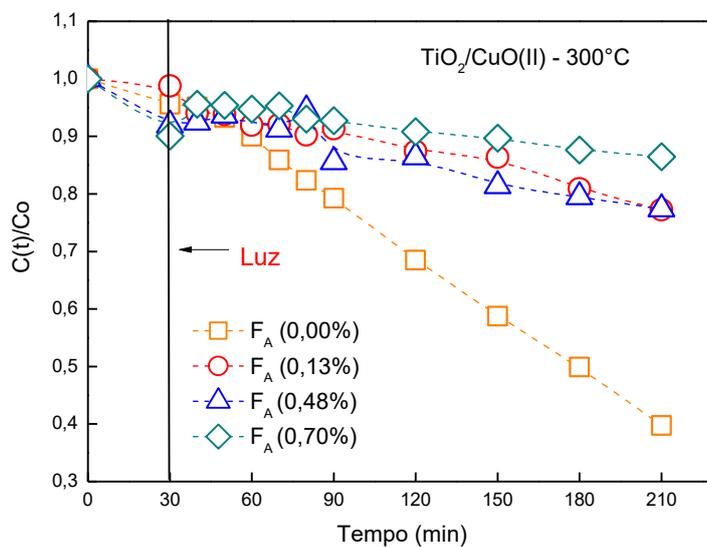
Fonte: O Autor

Os teste referentes a fase anatase apresentaram os melhores resultados para fotodegradação. Desta forma, trabalhar com temperaturas de calcinação no intervalo 300°C-500°C foi definido como modelo de trabalho para os demais experimentos.

#### 4.2.2.2 Efeito da concentração de cobre e da temperatura

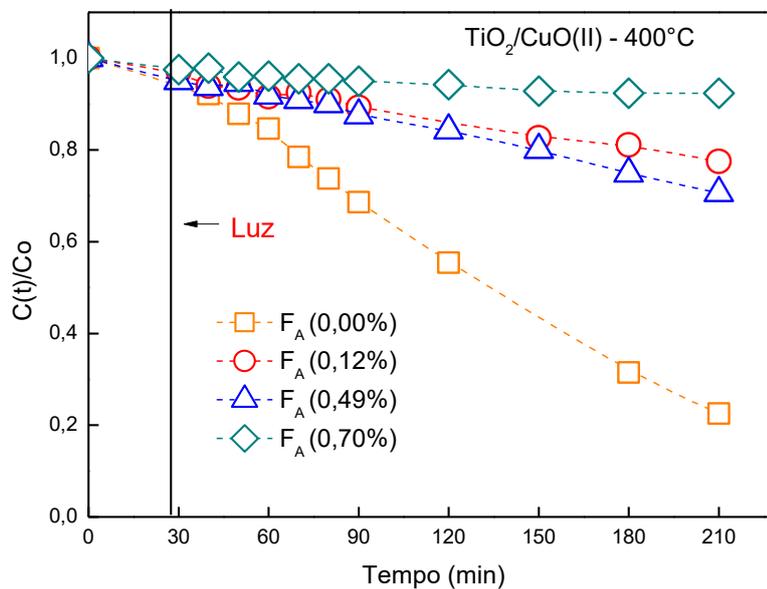
Foi avaliado o efeito da concentração de cobre em TiO<sub>2</sub> para a fotodegradação do RB5. Para esta etapa, foram sintetizados três catalisadores com concentrações de cobre de 0,1%, 0,55% e 1% em peso. Nas Figuras 32, 33 e 34 é possível observar o efeito da concentração de cobre no processo de fotodegradação. Sendo os melhores resultados obtidos para concentrações de 0,55% em peso de cobre, em linha com os resultados apresentados por Bensouici *et al*, 2017 e por Nishikiori *et al*, 2012. Contudo os fotocatalisadores sem cobre alcançam notavelmente maiores porcentagens de fotodegradação. Portanto, pode-se afirmar que o TiO<sub>2</sub> de alguma maneira esta perdendo capacidade de fotodegradação com a adição de cobre.

Figura 32 - Efeito da concentração de cobre no  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$  (II) a  $300^\circ\text{C}$  (Condições operacionais:  $C_{\text{RB5}} = 25\text{ppm}$ ,  $m_c = 0.055\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 4$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ )



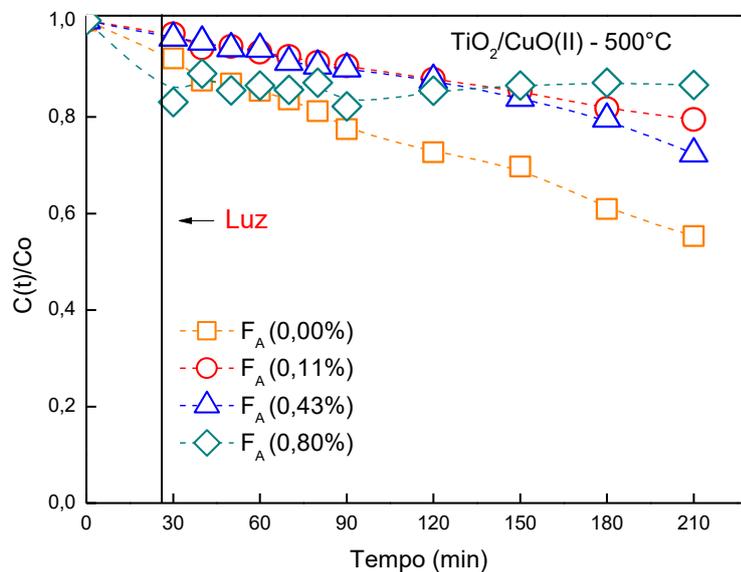
Fonte: O Autor

Figura 33 - Efeito da concentração de cobre  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$  (II) a  $400^\circ\text{C}$  (Condições operacionais:  $C_{\text{RB5}} = 25\text{ppm}$ ,  $m_c = 0.055\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 4$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ )



Fonte: O Autor

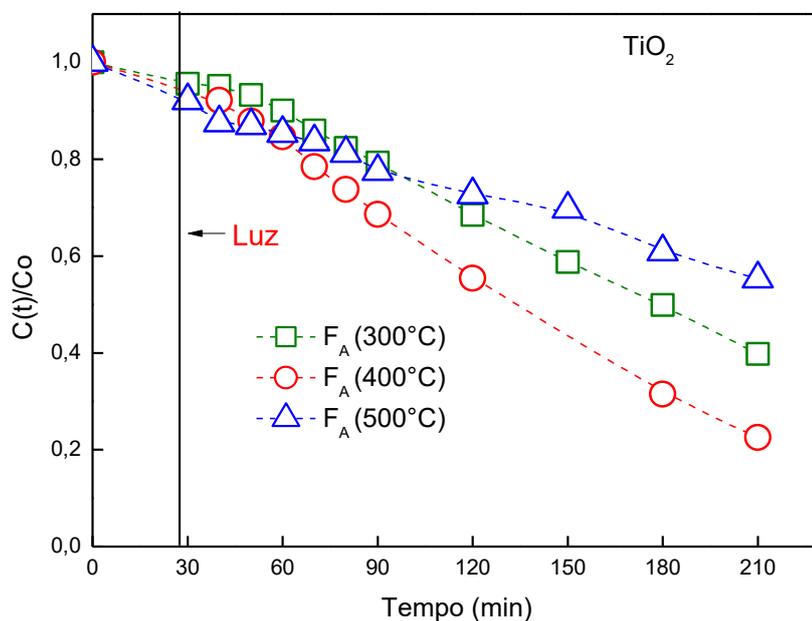
Figura 34 - Efeito da concentração de cobre  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$  (II) a  $500^\circ\text{C}$  (Condições operacionais:  $C_{\text{RB5}} = 25\text{ppm}$ ,  $m_c = 0.055\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 4$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ )



Fonte: O Autor

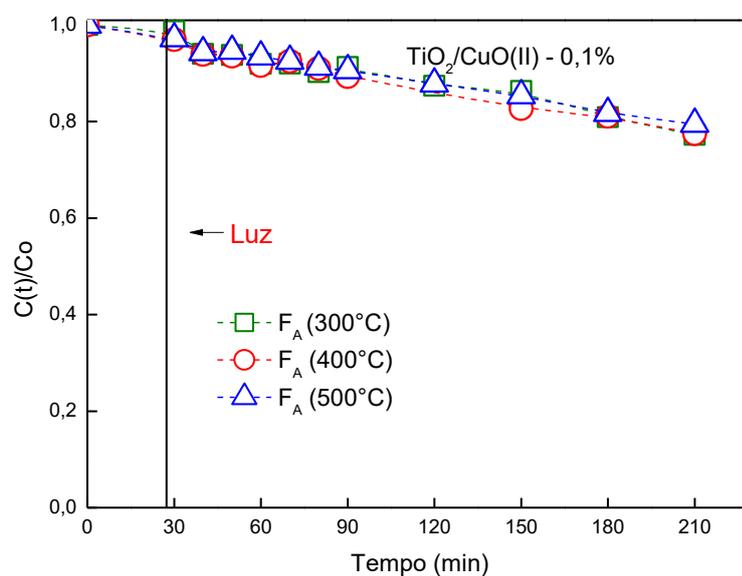
Nas Figuras 35, 36, 37 e 38 são observados os efeitos das temperaturas de calcinação. Evidencia-se em todos que os fotocatalisadores calcinados a  $400^\circ\text{C}$  obtém os melhores resultados de fotodegradação. Exceto para o fotocatalisador com 1% em peso de cobre.

Figura 35 - Efeito da temperatura no  $\text{TiO}_2$  (Condições operacionais:  $C_{\text{RB5}} = 25\text{ppm}$ ,  $m_c = 0.055\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 4$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ )



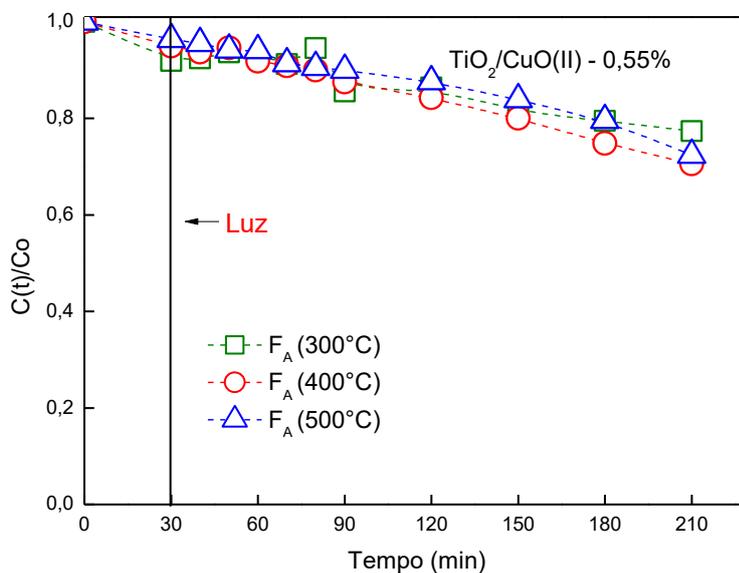
Fonte: O Autor

Figura 36 - Efeito da temperatura no  $\text{TiO}_2/\text{CuO(II)}$  a 0,1% (Condições operacionais:  $C_{\text{RB5}} = 25\text{ppm}$ ,  $m_c = 0.055\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 4$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ )



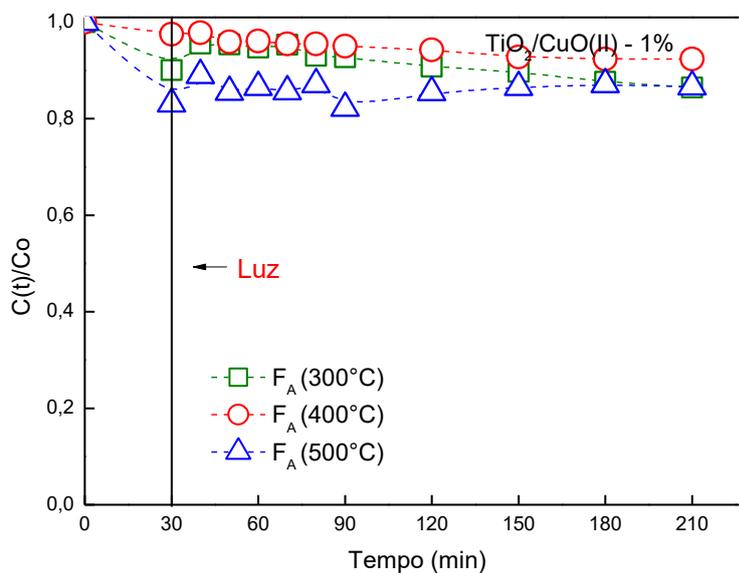
Fonte: O Autor

Figura 37 - Efeito da temperatura no  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$  (II) a 0,55% (Condições operacionais:  $C_{\text{RB5}} = 25\text{ppm}$ ,  $m_c = 0.055\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 4$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ )



Fonte: O Autor

Figura 38 - Efeito da temperatura no  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$  (II) a 1% (Condições operacionais:  $C_{\text{RB5}} = 25\text{ppm}$ ,  $m_c = 0.055\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 4$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ )



Fonte: O Autor

Na Tabela 10 são mostrados os resultados de conversão e TOC, de cada uma das fotodegradações. Observa-se que os melhores resultados de

conversão são obtidos para os fotocatalisadores sem óxido de cobre e para todos os fotocatalisadores a temperatura de 400°C de calcinação.

Os resultados de TOC apresentaram valores inconsistentes, inclusive para o catalisador que obteve melhor desempenho na descoloração (Figura 35), bem como valores com concentrações maiores que a inicial de carbono orgânico na amostra para a mesma concentração. Isso poderia ser justificado pelo fato de que as reações de fotodegradação é um processo de oxidação da matéria orgânica que gera CO<sub>2</sub> e outros compostos. Posteriormente, esses compostos de cadeia menores que o RB5 pode ser mineralizado a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. Uma vez que a análise de TOC é feita a partir da quantidade de CO<sub>2</sub> gerado pela matéria orgânica presente na solução, caso o mesmo não seja purgado efetivamente isso contribuiria para elevar o resultado do TOC final. Entretanto, isto é apenas uma especulação que deverá ser investigada de maneira mais contundente em trabalhos futuros.

Tabela 10 - Resultados conversão e TOC I

	<b>Xa</b>	<b>TOC</b>
TiO <sub>2</sub> -300°C	0,58	0,02
TiO <sub>2</sub> -400°C	0,76	-0,13
TiO <sub>2</sub> -500°C	0,40	0,06
TiO <sub>2</sub> /CuO-0,1%-300°C	0,22	0,16
TiO <sub>2</sub> /CuO-0,1%-400°C	0,20	0,01
TiO <sub>2</sub> /CuO-0,1%-500°C	0,18	-0,16
TiO <sub>2</sub> /CuO-0,55%- 300°C	0,16	0,08
TiO <sub>2</sub> /CuO-0,55%- 400°C	0,26	0,06
TiO <sub>2</sub> /CuO-0,55%- 500°C	0,25	-0,03
TiO <sub>2</sub> /CuO-1%-300°C	0,10	-0,16
TiO <sub>2</sub> /CuO-1%-400°C	0,05	-0,06
TiO <sub>2</sub> /CuO-1%-500°C	0,04	-0,27

Fonte: O Autor

Na Tabela 11 são mostrados os resultados do estudo cinético (a constante da taxa aparente) destas fotodegradações. O fotocatalisador de TiO<sub>2</sub> calcinado a 400°C apresentou o maior valor, como também aconteceu no caso da conversão. Dos fotocatalisadores sensibilizados com óxido de cobre o

fotocatalisador com 0,55% em peso de cobre e calcinado a 400°C apresentou o maior valor da constante da taxa aparente.

Tabela 11 - Resultados dados cinéticos I

	k'	R <sup>2</sup>
TiO <sub>2</sub> -300°C	0,0049	0,9825
TiO <sub>2</sub> -400°C	0,0083	0,9885
TiO <sub>2</sub> -500°C	0,0027	0,9857
TiO <sub>2</sub> /CuO-0,1%-300°C	0,0012	0,9550
TiO <sub>2</sub> /CuO-0,1%-400°C	0,0012	0,9875
TiO <sub>2</sub> /CuO-0,1%-500°C	0,0011	0,9975
TiO <sub>2</sub> /CuO-0,55%-300°C	0,0011	0,9665
TiO <sub>2</sub> /CuO-0,55%-400°C	0,0017	0,9566
TiO <sub>2</sub> /CuO-0,55%-500°C	0,0010	0,9665
TiO <sub>2</sub> /CuO-1%-300°C	0,0006	0,9943
TiO <sub>2</sub> /CuO-1%-400°C	0,0003	0,9866
TiO <sub>2</sub> /CuO-1%-500°C	0,0002	0,7665

Fonte: O Autor

Desta forma, trabalhar com temperaturas de calcinação de 400°C e com os fotocatalisadores de TiO<sub>2</sub> sem impregnar, e impregnado com 0,55% em peso de cobre foi definido como modelo de trabalho para os demais experimentos.

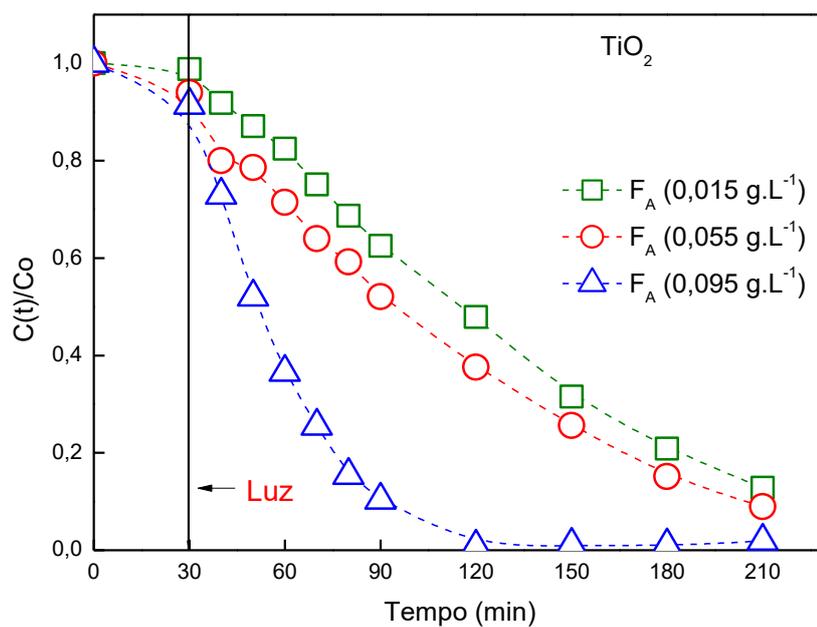
#### 4.2.2.3 Efeito da massa de fotocatalisador

Estudos referentes ao efeito da massa de fotocatalisador utilizada na fotodegradação do RB5 foram realizados com o intuito de obter as melhores condições. Estudou-se o efeito sobre três massas diferentes de fotocatalisador: 0,015g·L<sup>-1</sup>, 0,055g·L<sup>-1</sup> e 0,095g·L<sup>-1</sup>. Estes experimentos foram realizados para os catalisadores que obtiveram melhores resultados: TiO<sub>2</sub> calcinado a 400°C, TiO<sub>2</sub> sensibilizado com um 0,55% em peso de cobre e foram comparados com o TiO<sub>2</sub> *in natura*.

Nas Figuras 39, 40 e 41 pode-se observar que o aumento na quantidade de fotocatalisador utilizado durante a reação de fotodegradação melhora significativamente a fotodegradação, como já demonstrou Chong et al, 2015,

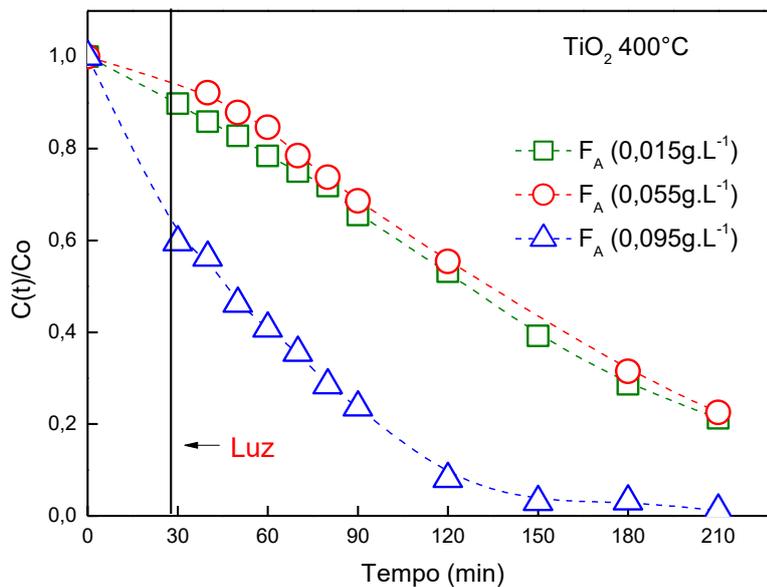
para quantidades de fotocatalisador inferiores a  $0,1 \text{ g.L}^{-1}$ . Isso é explicado, já que ao aumentar a quantidade de fotocatalisador presente, aumentam os sítios ativos, e portanto, melhora a fotodegradação, e, portanto, podemos presumir que não foi observado nenhum efeito de *backscattering*.

Figura 39 - Efeito da massa de fotocatalisador no  $\text{TiO}_2$  (Condições operacionais:  $C_{\text{RB5}} = 25\text{ppm}$ ,  $\text{pH} = 4$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ )



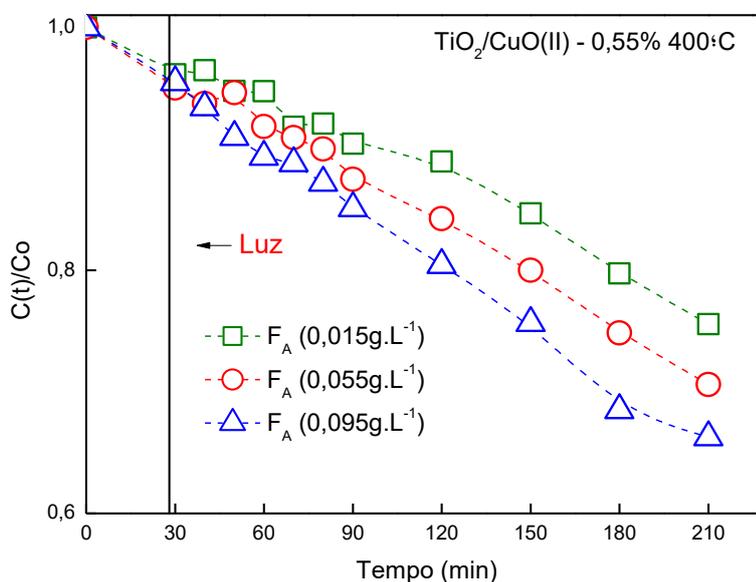
Fonte: O Autor

Figura 40 - Efeito da massa de fotocatalisador  $\text{TiO}_2$  a  $400^\circ\text{C}$  (Condições operacionais:  $C_{\text{RB5}} = 25\text{ppm}$ ,  $\text{pH} = 4$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ )



Fonte: O Autor

Figura 41 - Efeito da massa de fotocatalisador no  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$  (II) a 0,55% e  $400^\circ\text{C}$  (Condições operacionais:  $C_{\text{RB5}} = 25\text{ppm}$ ,  $\text{pH} = 4$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ )

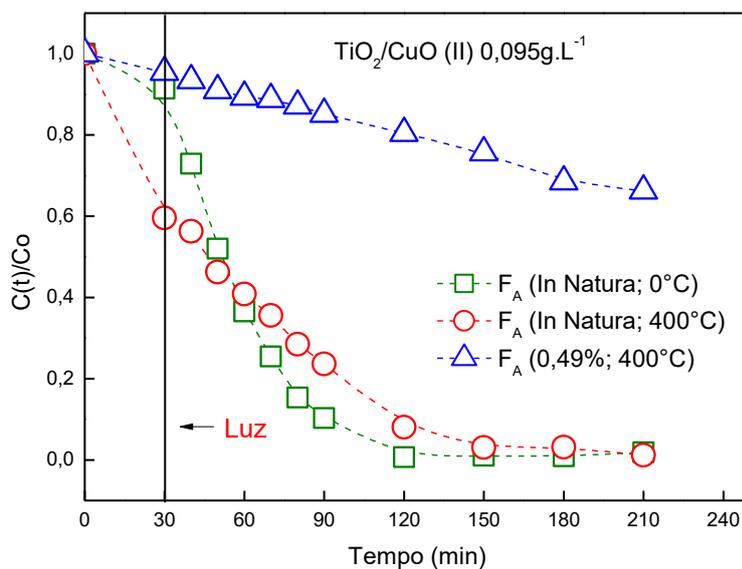


Fonte: O Autor

Com a escolha da melhor massa ( $0,095\text{ g.L}^{-1}$ ), foi a vez de comparar o efeito da temperatura e percentual de cobre nos fotocatalisadores. Na Figura 42 é possível observar que o fotocatalisador de  $\text{TiO}_2$  in natura obtém os melhores

resultados de fotodegradação, chegando a uma conversão máxima em 90 minutos.

Figura 42 - Comparativa melhores fotocatalisadores com base de  $\text{TiO}_2$  usando  $0,095\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  (Condições operacionais:  $C_{\text{RB5}} = 25\text{ppm}$ ,  $m_c = 0,095\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 4$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ )



Fonte: O Autor

Na Tabela 12 são apresentados resultados de conversão e TOC. Os resultados de TOC mostram perdas muito pequenas deste, e em alguns casos aumentos do TOC quando usam-se quantidades de fotocatalisador pequenas. Por outro lado, quando usam-se quantidades maiores este TOC diminui em até 63% para o fotocatalisador de  $\text{TiO}_2$  puro.

Tabela 12 - Resultados conversão e TOC II

	<b>Xa</b>	<b>TOC</b>
$\text{TiO}_2$ -0,015g/L	0,87	0,17
$\text{TiO}_2$ - $400^\circ\text{C}$ -0,015g/L	0,76	0,06
$\text{TiO}_2/\text{CuO}$ - $400^\circ\text{C}$ -0,015g/L	0,21	0,12
$\text{TiO}_2$ -0,055g/L	0,90	-0,16
$\text{TiO}_2$ - $400^\circ\text{C}$ -0,055g/L	0,76	-0,13
$\text{TiO}_2/\text{CuO}$ - $400^\circ\text{C}$ -0,055g/L	0,26	0,06
$\text{TiO}_2$ -0,095g/L	0,98	0,63
$\text{TiO}_2$ - $400^\circ\text{C}$ -0,095g/L	0,99	0,38
$\text{TiO}_2/\text{CuO}$ - $400^\circ\text{C}$ -0,095g/L	0,31	0,10

Fonte: O Autor

Na Tabela 13 são apresentados resultados do estudo cinético (a constante da taxa aparente) para as fotodegradações onde foi estudada a influência da massa de fotocatalisador. O fotocatalisador de  $\text{TiO}_2$  puro apresenta os maiores valores da constante da taxa aparente.

Tabela 13 - Resultados dados cinéticos II

	<b>k'</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
TiO <sub>2</sub> -0,015g/L	0,0112	0,9993
TiO <sub>2</sub> -400°C-0,015g/L	0,0081	0,9793
TiO <sub>2</sub> /CuO-400°C-0,015g/L	0,0013	0,9726
TiO <sub>2</sub> -0,055g/L	0,0126	0,9829
TiO <sub>2</sub> -400°C-0,055g/L	0,0083	0,9885
TiO <sub>2</sub> /CuO-400°C-0,055g/L	0,0017	0,9866
TiO <sub>2</sub> -0,095g/L	0,0522	0,9281
TiO <sub>2</sub> -400°C-0,095g/L	0,0246	0,9872
TiO <sub>2</sub> /CuO-400°C-0,095g/L	0,0021	0,9915

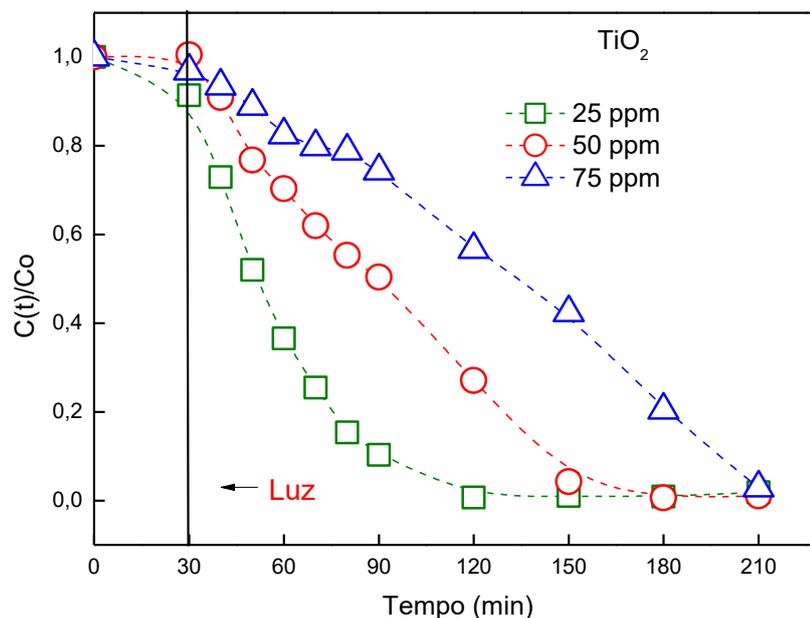
Fonte: O Autor

Dessa forma, trabalhar com o fotocatalisador de  $\text{TiO}_2$  sem impregnar e sem calcinar foi definido como modelo de trabalho para os demais experimentos

#### 4.2.2.4 Efeito da Concentração do RB5

Foi realizado um estudo da influência da concentração do RB5 no efluente. Os resultados são mostrados na Figura 43. Observa-se que o aumento da concentração de RB5 diminui a velocidade de fotodegradação, isto deve-se, como falado anteriormente, que, ao ter uma maior concentração de contaminante, os sítios ativos dos fotocatalisadores se saturam, afetando a fotodegradação (CHONG *et al*, 2015; RIAZ *et al*, 2014).

Figura 43 - Efeito da concentração de corante RB5 (Condições operacionais:  $M_c = 0,095\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 4$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ )



Fonte: O Autor

Na Tabela 14 observe os resultados de conversão.

Tabela 14 - Resultados conversão  
concentração de corante

<b>Xa</b>	
<b>CC: 25ppm</b>	0,99
<b>CC: 50 ppm</b>	0,99
<b>CC: 75ppm</b>	0,92

Fonte: O Autor

Na Tabela 15 observa-se como um aumento na concentração de corante na solução diminui a constante da taxa aparente

Tabela 15 - Resultados dados cinéticos III

	<b>k'</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<b>CC: 25ppm</b>	0,0522	0,9281
<b>CC: 50 ppm</b>	0,0244	0,95
<b>CC: 75ppm</b>	0,0118	0,8634

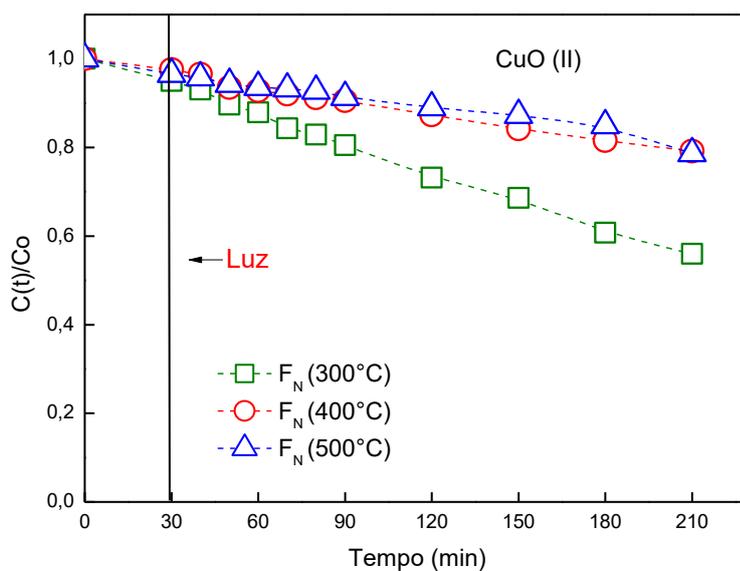
Fonte: O Autor

Por tanto, é conveniente trabalhar com concentrações menores já que tem maiores velocidades de reação.

#### 4.2.2.5 Efeito das Nanopartículas de Cobre

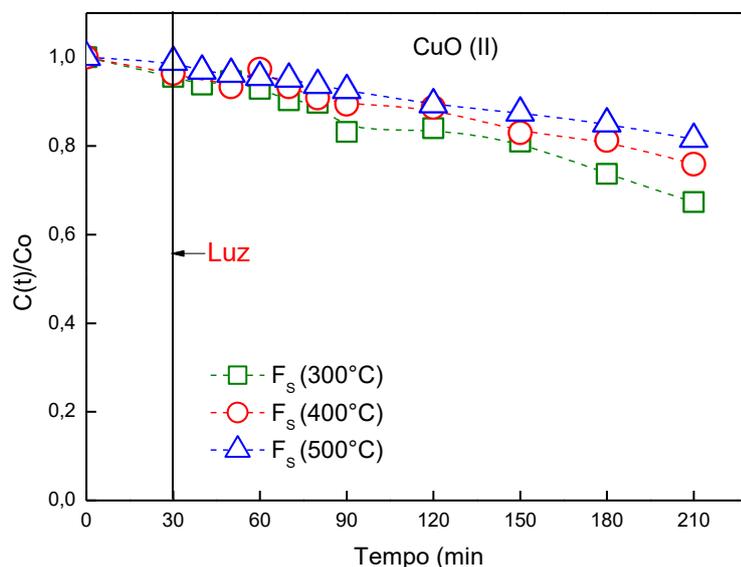
As características das nanopartículas influenciam no processo de fotodegradação. Estas características (como pode ser o tamanho da partícula) dependem do método de síntese utilizado e do precursor utilizado para sintetizar as nanopartículas de CuO. Nos seguintes experimentos foi estudado o efeito na fotodegradação de nanopartículas de CuO sintetizadas a partir de diferentes precursores (Figuras 44 e 45).

Figura 44 - Efeito da temperatura de calcinação na degradação de CuO (II) (N)  
(Condições operacionais:  $C_{RB5} = 25\text{ppm}$ ,  $M_c = 0,055\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 4$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ )



Fonte: O Autor

Figura 45 - Efeito da temperatura de calcinação na degradação de CuO (II) (S)  
(Condições operacionais:  $C_{RB5} = 25\text{ppm}$ ,  $M_c = 0,055\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 4$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ )

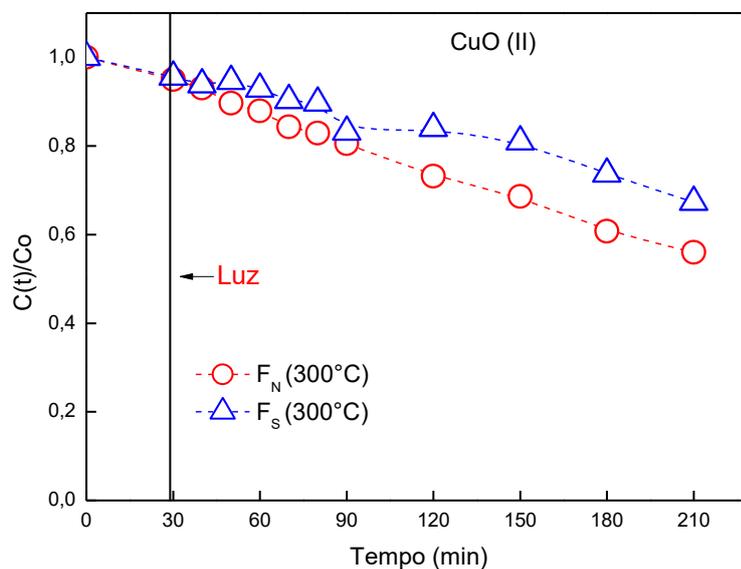


Fonte: O Autor

Nas Figuras 44 e 45 estudou-se o efeito da temperatura nas nanopartículas de CuO, para ambas comprovou-se que um aumento na temperatura de calcinação influencia negativamente no processo de fotodegradação.

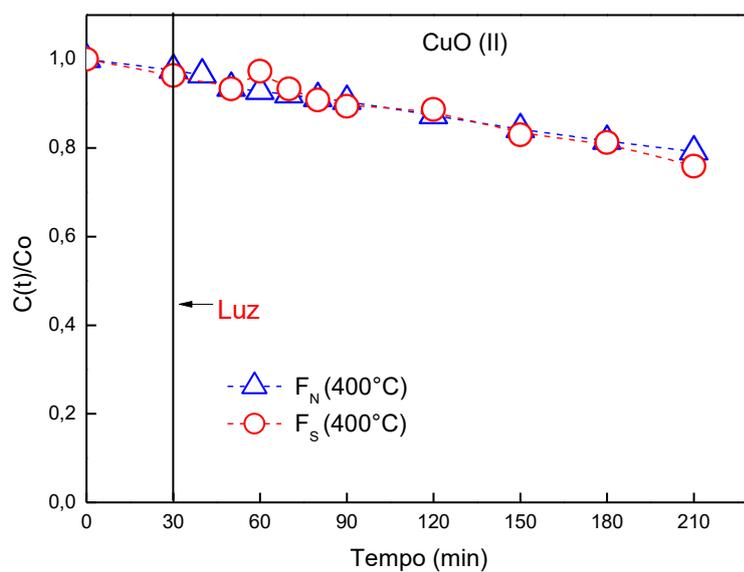
Comparando os resultados nas Figuras 46, 47 e 48, observam-se que com 300°C e 500°C as nanopartículas sintetizadas a partir do precursor de nitrato de cobre obtém melhores resultados que as sintetizadas a partir de sulfato de cobre. Pelo contrário, a 400°C, é a nanopartícula sintetizada a partir do sulfato de cobre a que obtém melhores resultados de fotodegradação. Estes resultados são coerentes com os encontrados na bibliografia (LALITHA, 2017).

Figura 46 - Efeito do precursor a 300°C (Condições operacionais:  $C_{RB5} = 25\text{ppm}$ ,  $M_c = 0,055\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 4$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ )



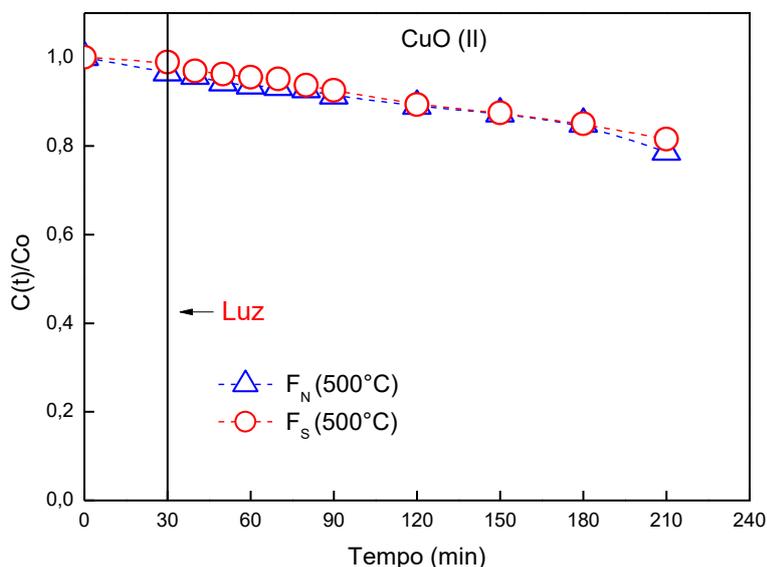
Fonte: O Autor

Figura 47 - Efeito da precursor a 400°C (Condições operacionais:  $C_{RB5} = 25\text{ppm}$ ,  $M_c = 0,055\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 4$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ )



Fonte: O Autor

Figura 48 - Efeito do precursor a 500°C (Condições operacionais:  $C_{RB5} = 25\text{ppm}$ ,  $M_c = 0,055\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 4$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ )



Fonte: O Autor

Na Tabela 16, apresentam-se os resultados de conversão e TOC. Observa-se que os melhores resultados de conversão são obtidos para os fotocatalisadores sintetizados a partir de nitrato de cobre.

Os resultados de TOC mostram-se perdas muito pequenas deste, e em alguns casos aumentos do TOC, como aconteceu e foi explicado anteriormente.

Tabela 16 - Resultados conversão e TOC das nanopartículas de cobre

		<b>Xa</b>	<b>TOC</b>
<b>Sulfato</b>	<b>300°C</b>	0,30	0,15
	<b>400°C</b>	0,19	-0,02
	<b>500°C</b>	0,19	0,02
<b>Nitrato</b>	<b>300°C</b>	0,35	0,17
	<b>400°C</b>	0,21	0,07
	<b>500°C</b>	0,18	0,06

Fonte: O Autor

É interessante observar como as conversões utilizando as nanopartículas de óxido de cobre a partir do precursor de nitrato, são bastantes similares as obtidas com o fotocatalisador de  $\text{TiO}_2$  sensibilizadas com este. Isto pode deixar a ideia de que nestes últimos fotocatalisadores o cobre de alguma maneira esta inibindo as propriedades fotocatalíticas do  $\text{TiO}_2$ , e só as nanopartículas de óxido de cobre estão intervindo no processo de fotodegradação.

Na Tabela 17, apresentam-se os resultados do estudo cinético (a constante da taxa aparente) destas fotodegradações. A constante da taxa aparente apresenta o maior resultado para as nanopartículas calcinadas a  $300^\circ\text{C}$ . Obtendo melhores resultados para as sintetizadas a partir do nitrato de cobre.

Tabela 17 - Resultados dados cinéticos das nanopartículas de cobre

		$(dC/dt)_{t \rightarrow 0}$	$R^2$	$k'$	$R^2$
<b>Sulfato</b>	<b><math>300^\circ\text{C}</math></b>	-0,021	0,9974	0,0019	0,9681
	<b><math>400^\circ\text{C}</math></b>	-0,030	0,9924	0,0011	0,9918
	<b><math>500^\circ\text{C}</math></b>	-0,015	0,9963	0,0010	0,9576
<b>Nitrato</b>	<b><math>300^\circ\text{C}</math></b>	-0,041	0,9989	0,0024	0,9921
	<b><math>400^\circ\text{C}</math></b>	-0,028	0,9813	0,0013	0,9692
	<b><math>500^\circ\text{C}</math></b>	-0,022	0,9941	0,0010	0,9944

Fonte: O Autor

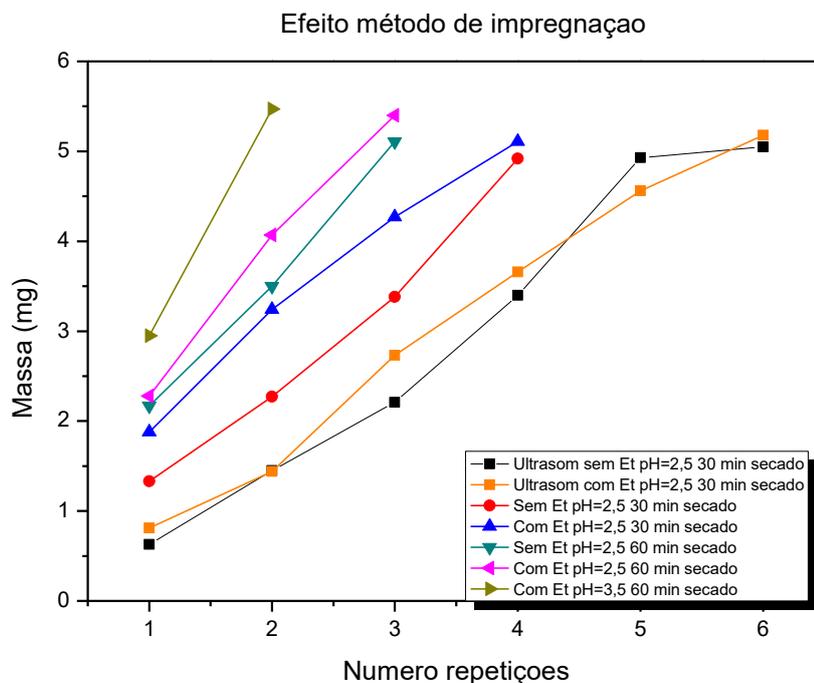
#### 4.2.3 Efeito de fotocatalisador imobilizados na degradação de RB5

##### 4.2.3.1 Estudo método de impregnação

A etapa de impregnação dos PET foi realizada segundo a metodologia descrita no capítulo 3. Foram realizados diferentes experimentos para avaliar as condições que favorecem um maior ganho de massa na placa PET.

Na Figura 49 estão apresentados os resultados dos testes realizados, onde variou-se o pH, o tempo de secagem, a adição ou não de etanol e a impregnação dentro e sem ultrassom.

Figura 49 - Efeito das condições de impregnação



Fonte: O Autor

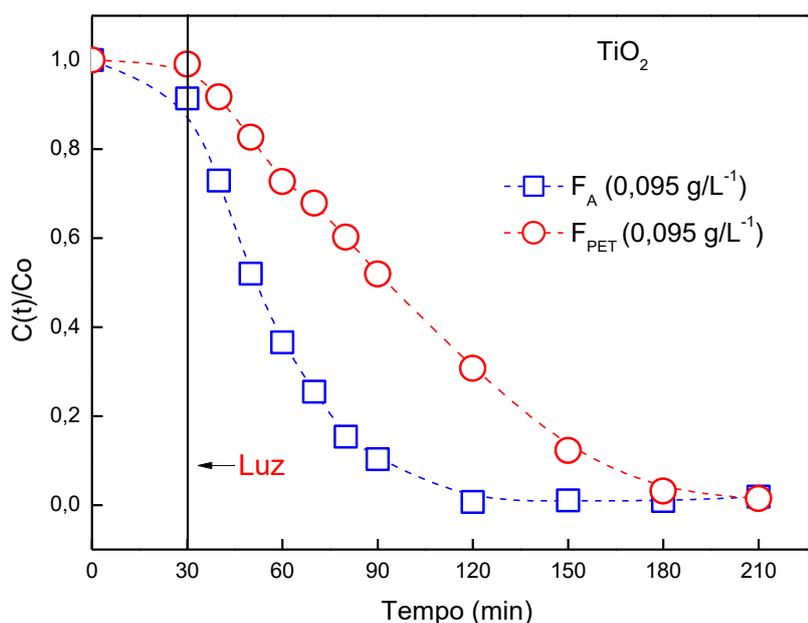
Ao comparar os resultados, observa-se como a adição de etanol e o aumento do tempo de secado aumentam o ganho de massa. Por outro lado, realizar a impregnação no ultrassom demonstrou não ser eficaz. O pH com valor 3,5 demonstrou ser o mais favorável para adição da massa de fotocatalisador.

Desta forma o uso de etanol, ajuste da solução a pH igual a 3,5, um tempo de secagem de 60 minutos entre as etapas de impregnação, e impregnação sem uso de ultrassom foi definida como as condições de trabalho para o recobrimento das placa de PET.

#### 4.2.3.2 Fotodegradação com suporte PET

Na Figura 50 estão apresentados os resultados para fotodegradação do corante RB5 mediante o catalisador  $\text{TiO}_2$  em pó e mediante o uso das placas PET recobertas com o  $\text{TiO}_2$ .

Figura 50 - Efeito imobilização em suporte de PET (Condições operacionais:  $C_{\text{RB5}} = 25\text{ppm}$ ,  $M_c = 0,095\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 4$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ )



Fonte: O Autor

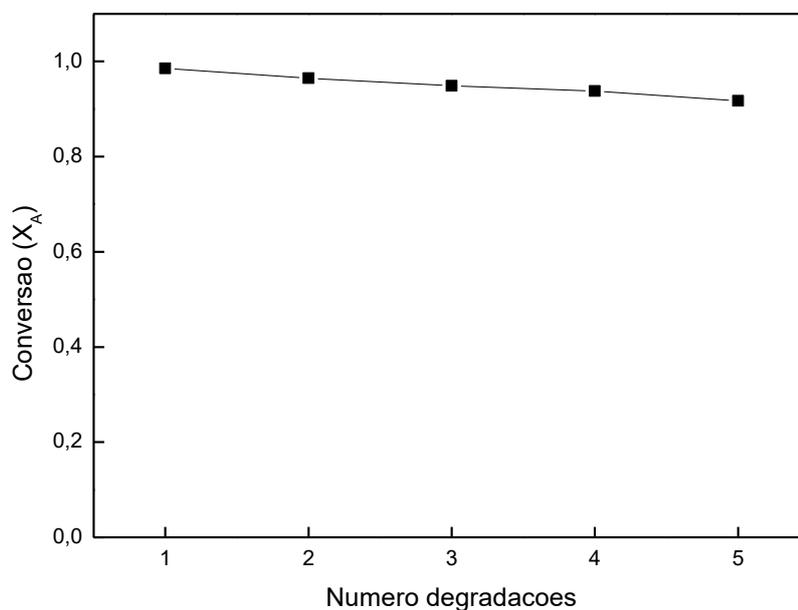
Observa-se que o fotocatalisador em pó apresenta uma maior velocidade de fotodegradação, isto se deve ao fato deste apresentar maior área superficial disponível para irradiação de luz e conseqüentemente fotoativação do catalisador do que os catalisadores imobilizados. Por outro lado, depois de 180 minutos de irradiação ambos chegam a mesma porcentagem de fotodegradação. Podendo sugerir que, a princípio, a quantidade de  $\bullet\text{OH}$  gerando no sistema em pó é bem maior que no imobilizado, porém com o passar do tempo essa concentração de  $\bullet\text{OH}$  para esta concentração de RB5 é suficiente para fotodegradar por completo o corante. Por outro lado, o uso de catalisadores imobilizados, não se faz necessário a recuperação do fotocatalisador, evitando a implementação de mais uma ou várias etapas para

recuperação do catalisador. E portanto, evidenciando a importância dos sistemas suportados.

#### 4.2.3.3 Testes de reprodutibilidade

Na Figura 51 são mostrados os testes de reprodutibilidade no intuito de verificar o desempenho do processo. Pode-se comprovar como depois de reutilizar a placa PET impregnada com  $\text{TiO}_2$  até cinco vezes a conversão dela é ainda superior a 0,9.

Figura 51 - Testes de reprodutibilidade (Condições operacionais:  $C_{\text{RB5}} = 25\text{ppm}$ ,  $M_c = 0,095 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 4$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ )



Fonte: O Autor

## 5 CONCLUSÕES E PESPPECTIVAS

### 5.1 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi estudado o tratamento de efluentes aquosos, através de processo oxidativo avançado pela técnica de fotocatalise heterogênea com  $\text{TiO}_2$ . Foram estudados os efeitos da fase cristalina do  $\text{TiO}_2$  utilizada, temperatura de calcinação, sensibilização com metal a diferentes concentrações, usando o método de impregnação incipiente, bem como foi observado a atividade fotocatalítica das nanopartículas de cobre a partir de dois precursores. Com a finalidade de evitar processos de recuperação de fotocatalisadores, foram realizados testes de impregnação do fotocatalisador.

Os fotocatalisadores foram sintetizados com sucesso, observando-se nas caracterizações que o óxido de cobre (II) foi sensibilizado com sucesso nos fotocatalisadores. Os valores do *band gap* são promissórios, e apontam em melhores propriedades fotocatalíticas no espectro visível.

Em contrapartida, estes fotocatalisadores não alcançaram a atividade fotocatalítica esperada. Tanto o tratamento térmico, quanto a adição de óxido de cobre (II) reduziram a atividade fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$ -P25.

Entretanto, ótimos resultados de atividade fotocatalítica foram encontrados na imobilização do  $\text{TiO}_2$ -P25 nas placas de PET, alcançando conversões superiores a 0,9, após cinco reutilizações do mesmo material.

### 5.2 PESPPECTIVAS

Visando aprimorar o processo de fotodegradação de efluentes têxteis, sugere-se as seguintes metas para trabalhos futuros:

- Desenvolver uma síntese de incorporação de cobre sobre  $\text{TiO}_2$  visando ampliar o espectro na região do visível.

- Construir reatores fotocatalíticos para uso de catalisadores imobilizados.
- Desenvolver um modelo cinético para fotocatalisadores imobilizados.
- Medir e avaliar as propriedades óticas do fotoreator.

## REFERÊNCIAS

AMIRHOSSEIN MOGHANIAN; FARIBORZ SHARIFIANJAZI; PARVIN ABACHI; EHSAN SADEGHI; HASSAN JAFARIKHORAMI; ARMAN SEDGHI. Production and properties of Cu/TiO<sub>2</sub> nano-composites. **Journal of Alloys and Compounds**, v.698, p. 518-524, 2017.

ARABATZIS, I.M.; STERGIOPOULOS, T.; BERNARD, M.C.; LABOU, D.; NEOPHYTIDES, S.G.; FALARAS, F. Silver-modified titanium dioxide thin films for efficient photodegradation of methyl orange. **B Environmental**, v. 42, p. 187-201, 2003.

AUSTIN, R.; LIM, S. "The Sackler Colloquium on Promises and Perils in Nanotechnology for Medicine," **PNAS**, vol. 105, no. 45, p. 17217-17221, 2008.

AZEVEDO, F.A.; CHASIN, A.M. As bases toxicológicas da ecotoxicologia. São Paulo: Editora Intertox, 2003.

BARONE, P.; SARMENTO, S.M.; MENEZES, C.M.B. Dissertação de Mestrado. Desenvolvimento de fotocatalisadores à base de TiO<sub>2</sub> e microfotorreator tubular irradiado através de uma face – Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências – Departamento de Engenharia Química; Recife-PE; 2010.

BAZANELLA, G. C. D. S.; MARQUES, R. G.; SILVA, T. L. D. **Processos Oxidativos Avançados**. Universidade Estadual de Maringá. Maringá, p. 35, 2010.

BAZRAFESHAN, E.; REZA, M.; HOSSEIN, A. Textile wastewater treatment by application of combined chemical coagulation, electrocoagulation, and adsorption processes. **Desalination and Water Treatment**, p. 1-13, 2015.

BARROS ET AL, A.L.; DOMINGOS, A.A.Q.; FECHINE, P.B.A.; KEUKELEIRE, D.; NASCIMENTO, R.F. PET as a Support Material for TiO<sub>2</sub> in Advanced Oxidation Processes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, 2014.

BANAT, I.; NIGAM, P.; SINGH, D.; MARCHANT, R. Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: a review. **Bioresource Technology**, v. 47, p. 217-227, 1996.

BEHNAJADY, M.A.; ESKANDARLOO, H. Characterization and photocatalytic activity of Ag-Cu/TiO<sub>2</sub> nanoparticles prepared by Sol-Gel method. **Jornal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 13, p. 548-553, 2013.

BENSOUICI, F.; BOUOUDINA, M.; DAKHEL, A.A.; TALA-IGHIL, R.; TOUNANE, M.; IRATNI, A.; SOUIER, T.; LIU, S.; CAI, W. Optical, structural and photocatalysis properties of Cu-doped TiO<sub>2</sub> thin films. **Applied Surface Science**, v. 395, p. 110-116, 2017.

BERNABEU, A.; VERCHER, R. F.; SANTOS-JUANES, L.; SIMÓN, P. J. ; LARDÍN, C.; MARTÍNEZ, M. A.; VICENTE, J. A.; GONZÁLEZ, R.; LLOSÁ, C.; ARQUES, A.; AMAT, A. M. Solar photocatalysis as a tertiary treatment to remove emerging pollutants from wastewater treatment plant effluents. **Catalysis Today**, v. 161, p. 235–240, 2011.

CÁMARA, R.M.; PORTELA, R.; GUTIÉRREZ MARTÍN, F.; SÁNCHEZ, B. Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> films prepared by surfactantmediated sol–gel methods over commercial polymer substrates. **Chemical Engineering Journal** 283 (2016) 535–543.

CASSANO, A.E.; ALFANO, O.M.; MARTIN, C.A.; BRANDI, R.J. Photoreactor analysis and desing: Fundamentals and applications. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 34, p. 2155-2201, 1995.

CELIK, E.; GOKCEN, Z.; AK AZEM, N.F.; TANOGLU, M.; EMRULLAHOGLU, O.F. Processing, characterization and photocatalytic properties of Cu doped TiO<sub>2</sub> thin films on glass substrate by sol-gel technique. **Materials Science and Engineering B**, v. 132, p. 258-265, 2006.

CHEN, X.; MAO, S.S. Titanium dioxide nanoaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications. **Chem. Rev**, v. 107, p.2891-2959, 2007.

CHONG, M.N.; CHO, Y.J.; POH, P.E.; JIN, B. Evaluation of titanium dioxide photocatalytic technology for the treatment of reactive Black 5 dye in synthetic and real greywater effluents. **Journal of Cleaner Production**, v. 89, p. 196-202, 2015.

CORREIA, V.M.; STEPHENSON, T.; JUDD, S.J. Characterisation of textile wastewaters – a review. **Environmental Technology**, v. 15, p. 917-929, 1994.

CRUZ, N. D. L.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S.; GRANDJEAN, D.; LENCASTRO, L. F.; PULGARÍN, C. Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge. **Water Research**, v. 46, p. 1947–1957, 2012.

DEBBICHI, L.; MARCO DE LUCAS, M.C.; PIERSON, J.F.; KRÜGER, P. Vibrational properties of CuO and Cu<sub>4</sub>O<sub>3</sub> from first-principles calculations, and raman and infrared spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 116, p. 10232-10237, 2012.

DELBREILH, L.; BERNÈS, A.; LACABANNE, C.; GRENET, J.; SAITER, J.M. Fragility of a thermoplastic polymer. Influence of main chain rigidity in polycarbonate, **Mater. Lett.** 59 p. 2881–2885, 2005.

DENG, Y.; HANDOKO, A.D.; DU, Y.; XI, S.; SIANG, B. In situ raman spectroscopy of copper and copper oxide surfaces during electrochemical oxygen evolution reaction: Identification of Cu oxides as catalytically active species. **ASC Catalysis**, v. 6, p. 2479-2481, 2016.

FAGBENRO OLUWAKEMI, K.; HAMIDI ABDUL, A. Textile waste water and the advanced oxidative treatment process, an overview. **International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology**, v. 3, i. 8, p. 15310-15317, 2014.

FORCADE, F.; GONZÁLEZ, B.; SNYDERS, R.; GUIBBIERS, G.; SANTANA, S.; VIGIL, E. Composito de Cu/TiO<sub>2</sub> obtenido utilizando una nueva y sencilla técnica. **Ver. Cub. Fis.**, v. 32, p. 90-95, 2015.

FOSTIER, A.H.; SILVA, M.S.; RATH, S.; GUIMARÃES, J.R. Arsenic removal from water employing heterogeneous photocatalysis with TiO<sub>2</sub> immobilized in PET bottles. **Chemosphere**, v. 72, p. 319-324, 2008.

GARCÉS GIRALDO, L.F.; MEJÍA FRANCO, E.A.; SANTAMARÍA ARANGO, J.J. La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. **Lasallista de investigación**, v. 1, No 1, 2004.

GNANASEKARAN, L.; HEMAMALINI, R.; SARAVANAN, R.; RAVICHANDRA, K.; GRACIA, F.; AGARWAL, S.; KUUMAR, V. Synthesis and characterization of metal oxides (CeO<sub>2</sub>, CuO, NiO, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, SnO<sub>2</sub> and ZnO) nanoparticles as photo catalysts for degradation of textile dyes. **Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology**, v. 173, p. 43-49, 2017.

GOUVÊA, C. A. K.; WYPYCHA, MORAES, F.; SANDRA, B.; DURÁNB, G.; NAGATAB, N.; ZAMORA, N.; PERALTA-ZAMORA, P., Semiconductor-assisted photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous solution. **Chemosphere**, v. 40, p. 433-440, 2000.

HEGEDUS, P.; SZABÓ-BÁRDOS, E.; HORVÁTH, O.; SZABÓ, P.; HORVÁTH, K. Investigation of a TiO<sub>2</sub> photocatalyst immobilized with poly(vinyl alcohol). **Catalysis Today**, v. 284, p. 179-186, 2017.

HU, W.; DONAT, F.; SCOTT, S.A.; DENNIS, J.S. The interaction between CuO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the reactivity of copper aluminates below 1000°C and their implication on the use of the Cu-Al-O system for oxygen storage and production. **RSC Advances**, v. 6, p. 113016-113024, 2016.

HUANG Y. H., HUANG Y. J., TSAI H. C. e CHEN H. T. Degradation of phenol using low concentration of ferric ions by the photo-Fenton process. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 41, n. 6, p. 699-704, 2010.

JANCZAREK, M.; ZIELINSKA-JUREK, A.; MARKOWSKA, I.; HUPKA, J. Transparent thin films of Cu-TiO<sub>2</sub> with visible light photocatalytic activity. **Photochem. Photobiol. Sci.**, v. 14, p. 591, 2015.

JONES, L.R.; OWEN, S.A.; HORREL, P.; BURNS, R.G. Bacterial inoculation of granular activated carbon filters for the removal of atrazine from surface water.

**Water Research**, v. 32(8), p. 2542-2549, 1998.

KAUR, A.; UMAR, A.; KANSAL, S. K. Heterogeneous photocatalytic studies of analgesic and non-steroidal anti-inflammatory drugs. **Applied Catalysis A: General**, v.510, p. 134–155, 2016.

KHATAEE, A.; MANSOORI, G.A. Nanostructured titanium dioxide materials. **World Scientific**. 2012.

KOROLKOVAS, A. Dicionário Terapêutico. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2003.

LALITHA, K.; SADANANDAM, G.; KUMARI, V.D.; ET AL. Highly stabilized and finely dispersed Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>: A promising visible sensitive photocatalyst for continuous production of hydrogen from glycerol: water mixtures. **J. Phys. Chem. C**, v. 114, p. 22181-22189, 2010.

LALITHA, R.; HERMAMALINI, R.; SARAVANAN, K.; RAVICHANDRAN, F. GRACIA, S.; VINOD KUMAR, G. Synthesis and characterization of metal oxides (CeO<sub>2</sub>, CuO, NiO, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, SnO<sub>2</sub> and ZnO) nanoparticles as photo catalysts for degradation of textile dyes. **Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology**, 2017.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A.M. Photochemical Processes for Water Treatment, **Chem. Rev.**, v. 93(2), p. 671-698, 1993.

LEYLAND, N.S.; PODPORSKA-CARROLL, J.; BROWNE, J.; ET AL. Highly efficient F, Cu doped TiO<sub>2</sub> anti-bacterial visible light active photocatalytic coatings to combat hospital-acquired infections. **Sci. Rep.**, v. 6, 2016.

LEVITSKII, V.S.; SHAPOVALOV, V.I.; KOMLEV, A.E.; ZAV'YALOV, A.V.; VIT'KO, V.V.; KOMLEV, A.A.; SHUTOVA, E.S. Raman spectroscopy of copper oxide films deposited by reactive magnetron sputtering. **Technical Physics Letters**, v. 41, i. 11, p. 1094-1096, 2015.

- LIU, Z.; ZHOU, C. Improved photocatalytic activity of nano CuO-incorporated TiO<sub>2</sub> granules prepared by spray drying. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 25, p. 334-341, 2015.
- LUBAS, M.; JASINSKI, J.J.; SITARZ, M.; KURPASKA, L.; JASINSKI, J. Raman spectroscopy of TiO<sub>2</sub> thin films formed by hybrid treatment for biomedical applications. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 133, p. 867-871, 2014.
- LUCERO, Y.; GONZALEZ, S. Dissertação de doutorado; Filtración biológica de aguas residuales conteniendo colorantes azo – Universidad Nacional Autónoma de México – Departamento de Ingeniería Ambiental – Agua, México; 2013.
- LUENLOI, T.; CHALERMSINSUWAN, B.; SREETHAWONG, T.; HINCHIRANAN, N. Photodegradation of phenol catalyzed by TiO<sub>2</sub> coated on acrylic sheets: Kinetics and factorial design analysis. **Desalination**, v. 274, p. 192–199, 2011.
- MAHNE, D. STANGAR, U.L.; TREBSE, P.; GRIESSLER, T. TiO<sub>2</sub>-Based photocatalytic treatment of raw and constructed-wetland pretreated textile wastewater. **International Journal of Photoenergy**, v. 2012, 2012.
- MARQUES, W.; BOLZAN, A.; GRACHER, H. Dissertação de Mestrado. Síntese de nanopartículas de óxido de cobre (II) pelo método de coprecipitação – Universidade Federal de Santa Catarina – Centro Tecnológico, Florianópolis-SC; 2014.
- MERCADO, E.R.; CASTERLLAR ORTEGA, G.C.; MORALES AVENDAÑO, E.; BARRIOS SOLAO, M.C.; Removal methylene blue by microalgae chlorella sp. Alive. **Prospect**, v. 10, No. 1, p. 53-60, 2012.
- MIRANDA, S.M.; LOPES, F.V.S.; RODRIGUESSILVA, C.; MARTINS, S.D.S.; SILVA, A.M.T.; FARIA, J.L.; BOAVENTURA, R.A.R.; VILAR, V.J.P. Solar photocatalytic gas-phase degradation of n-decane— a comparative study using

cellulose acetate monoliths coated with P25 or sol-gel TiO<sub>2</sub> films. **Environ Sci Pollut Res**, v. 22, p. 820–832, 2015.

MIRANDA, J.T.G.; SARMENTO, S.M.; ALFANO, O.M.; Dissertação de Mestrado; Degradação do Herbicida Atrazina via Processos Oxidativos Avançados – Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências – Departamento de Engenharia Química; Recife-PE; 2003.

MURUGANANDHAM, M.; SOBANA, N.; SWAMINATHAN, M. Solar assisted photocatalytic and photochemical degradation of Reactive Black 5. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 137, 2006.

Murov, S.; Carmichael, I.; Hug, G.; “Handbook of Photochemistry”, 2o ed, Marcel Dekker, New York, 1993.

NANKYA, R.; KIM, K. Sol-gel synthesis and characterization of Cu-TiO<sub>2</sub> nanoparticles with enhanced optical and photocatalytic properties. **Journal of nanoscience and nanotechnology**, v. 16, p. 11631-11634, 2016.

NI, M. et al. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO<sub>2</sub> for hydrogen production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. XI, n. 3, p. 401-425, 2007.

NISHIKIORI, H.; SATO, T.; KUBOTA, S.; TANAKA, N.; SHIMIZU, Y.; FUJII, T. Preparation of Cu-doped TiO<sub>2</sub> via refluxing of alkoxide solution and its photocatalytic properties. **Res Chem Intermed**, v. 38, p. 595-613, 2012.

OAKS, J.L.; GILBERT, M.; VIRANI, M.Z.; WATSON, R.T.; METEYER, C.U.; RIDEOUT, B.A.; SHIVAPRASAD, H.L.; AHMED, S.; CHAUDHRY, M.J.; ARSHAD, M.; MAHMOOD, S.; ALI, A.; KHAN, A.A. Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan. **Nature**, v. 427, p. 630-3, 2004.

OU, H.; LO, S. Effect of Pt/Pd-doped TiO<sub>2</sub> on the photocatalytic degradation of trichloroethylene. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 275, p. 200-205, 2007.

OU, T.C.; CHANG, F.W., ROSELIN, L.S. Production of hydrogen via partial oxidation of methanol over bimetallic Au-Cu/TiO<sub>2</sub> catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 293, p. 8-16, 2008.

PERA-TITUS, M.; GARCIA-MOLINA, V.; BAÑOS, M. A.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review, **applied catalysis B. Environmental**, v. 47, p. 219 – 256, 2004.

PEREIRA, R.S. Identificação e caracterização das fonte de poluição em sistemas hídricos. **Revista Eletrônica de Recursos Hídricos. IPH-UFRGS**. v. 1, n. 1, p. 20-36, 2004.

PORTELA, R.; SANCHEZ, B.; CORONADO, J.M.; CANDAL, R.; SUAREZ, S. Selection of TiO<sub>2</sub>-support: UV-transparent alternatives and long-term use limitations for H<sub>2</sub>S removal. **Catalysis Today**, v. 129, p. 223-230, 2007.

RATHER, R.A.; SINGH, S.; PAL, B. A Cu<sup>+1</sup>/Cu<sup>0</sup>-TiO<sub>2</sub> mesoporous nanocomposite exhibits improved H<sub>2</sub> production from H<sub>2</sub>O under direct solar irradiation. **Journal of Catalysis**, v. 346, p. 1-9, 2017.

RAZYKOV, T. M.; FERKIDES, C. S.; MOREL, D.; STEFANAKOS, E.; ULLAL, H. S.; UPADHYAYA, H. M. **Sol Energy**, v. 85, p. 1580, 2011.

RIAZ, N.; ELA, N.; KHAN, M.S. Effect of photocatalysts preparation methods and light source on orange II photocatalytic degradation. **2nd International Conference on Environmental Science and Technology**, v. 6, 2011.

RIAZ, N.; BUSTAM, M.A.; CHONG, F.K.; MAN, Z.B.; KHAN, M.S.; SHARIFF, A.M. Photocatalytic degradation of DIPA using bimetallic Cu-Ni/TiO<sub>2</sub> photocatalyst under visible light irradiation. **The Scientific World Journal**, v. 2014, 2014.

RODRÍGUEZ, J.; CANDAL, R.J.; SOLIS, J.; ESTRADA, W.; BLESA, M.A.. El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones. **Solar Safe Water**, 2005.

SAMIEE, S.; GOHARSHADI, E.K.; NANCARROW, P. Successful degradation of Reactive Black 5 by engineered Fe/Pd nanoparticle: Mechanism and kinetics aspects. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 67, p. 406-417, 2016.

SANCHEZ, B.; CORONADO, J.M.; CANDAL, R.; PORTELA, R.; TEJEDOR, I.; ANDERSON, M.A.; TOMPKINS, D.; LEE, T. Preparation of TiO<sub>2</sub> coatings on PET monoliths for the photocatalytic elimination of trichloroethylene in the gas phase. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 66, p. 295-301, 2006.

SARASIDIS, V. C.; PLAKAS, K. V.; PATSIOS, S. I.; KARABELAS, A. J. Investigation of diclofenac degradation in a continuous photo-catalytic membrane reactor. Influence of operating parameters. **Chemical Engineering Journal**, v. 239, p. 299–311, 2014.

SHAH, M.; PATEL, KA.; NAIR, SS.; DARJI, AM. Microbial degradation of textile dye (Remazol Black B) by *Bacillus* spp. **Bioremed Biodeg**, v. 4, i. 2, p. 2-6, 2013.

SHENG, P.; LI, W.; DU, P.; CAO, K.; CAI, Q. Multi-functional CuO nanowire/TiO<sub>2</sub> nanotube arrays photoelectrode synthesis, characterization, photocatalysis and SERS applications. **Talanta**, v. 160, p. 537-546, 2016.

SHIKLOMAOV'S, I. *Water in Crisis: A Guide to the World's Fresh Water – Resources*. Oxford University Press, chapter. World fresh water resources, 1993.

SILVA, A.B. *Dissertação de Mestrado; Desifecção de Água com Escherichia Coli: Desenvolvimento e Análise de Fotorreator e Estudo Cinético – Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências – Departamento de Engenharia Química; Recife-PE; 2007.*

SILVA, L. *Dissertação de Mestrado; Dispositivos de microcanais pra degradação fotocatalítica de efluente textil - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências – Departamento de Engenharia Química; Recife-PE; 2016..*

SINGH, K.; ARORA, S. Removal of synthetic textile dyes from wastewaters: a critical review on present treatment technologies. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 41, p. 807-878, 2011.

SINIA: SISTEMA NACIONAL DE INFORMACIÓN AMBIENTAL. Ficha técnica – Procesos de Oxidación Avanzada, POAs. Disponível em: [http://www.sinia.cl/1292/articles-49990\\_19.pdf](http://www.sinia.cl/1292/articles-49990_19.pdf). Acesso em 15 fev. 2017.

SINGH, S.; MAHALINGAM, H.; SINGH, P.K. Polymer-supported titanium dioxide photocatalysts for environmental remediation: a review, *Appl. Catal. A* 462– 463 (2013) 178–195.

SOTELO, J.L.; RODRÍGUEZ, A.; ÁLVAREZ, S.; GARCÍA, J. Removal of caffeine and diclofenac on activated carbon in fixed bed column. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 90, p. 967–974, 2012.

SUCHI. Dissertação de mestrado. Photocatalytic degradation of Reative Black 5 dye – Thapar University – Department of Biotechnology and Environmental Science; Patiala, Punjab; 2012.

TANG, C.; CHEN, V. The photocatalytic degradation of reative black 5 using TiO<sub>2</sub>/UV in an annular photoreator. **Water Research**, v. 38, p. 2775-2781, 2004.

VALENTINI, M. ; GROPPPI, G. ; CRISTIANI, C. ; LEVI, M.-, TRONCONI, E. ; FORZATTI, P. The Deposition of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Layers on Ceramic and Metallic Supports for the Preparation of Structured Catalysts. **Catalysis Today**, v. 69, n. 1–4, p. 307–314 , 2001.

VALLEJO, W.; DIAZ-URIBE, C.; CANTILLO, A.; **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 299, p. 80-86, 2015.

VAN DER ZEE, F.P.; VILLAVERDE, S. Combined anaerobic-aerobic tratment of azo dyes—a short review of boreator studies. **Water Research**, v. 39, p. 1425-1440, 2005.

VARGAS, D.X.; Dissertação de Mestrado. Eliminación fotocatalítica de tricloroetileno empleando como catalizador TiO<sub>2</sub> dopado con Cu (II) – Universidad Autónoma de Nuevo León – Facultad de Ciencias Químicas, 2013.

VINICIUS, J. Dissertação de Mestrado. Construção de microrreatores nanoestruturados para a degradação de diclofenaco sódico mediante fotocatalise heterogênea – Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologias e Geociências – Departamento de Engenharia Química; Recife-PE, 2016.

VRANJES, M.; KULJANIN-JAKOVLJEVIC, J.; KONSTANTINOVIC, Z.; POMAR, A.; AHREN, S.P.; RADETIC, T.; STOILJKOVIC, M.; MITRIC, M.; SAPONJIC, Z. Room temperature ferromagnetism in Cu<sup>2+</sup> doped TiO<sub>2</sub> nanocrystals: The impact of their size, shape and dopant concentration. **Materials Research Bulletin**, v. 76, p. 100-106, 2016.

WALLNER, G.M.; LANG, R.W. Aging of polymeric films for transparent insulation wall applications, **Sol. Energy**, v. 79 p. 603–611, 2005.

WANG, S.; MENG, K.K.; ZHAO, L.; JIANG, Q.; LIAN, J.S. Supergydrophilic Cu-doped TiO<sub>2</sub> thin film for solar-driven photocatalysis. **Ceramics International**, v. 40, p. 5107-5110, 2014.

YING XU; JUNG-AN LI; LI-FU YAO; LIN-HUA LI; PING YANG; NAN HUANG. **Surface & Coatings Technology**, v. 261, p. 436-441, 2015.

YOONG, L.S.; CHONG, F.K.; DUTTA, B.K. Development of copper-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst for hydrogen production under visible light. **Energy**, v. 34, p. 1652-1661, 2009.

YUAN, X.; QIU, K.; TANG, W.; LIU, Q. Preparation and photocatalytic of Cu-doped Nano-TiO<sub>2</sub>/microcrystal muscovite composites. **2<sup>nd</sup> International Conference on MMECEB**, 2015.

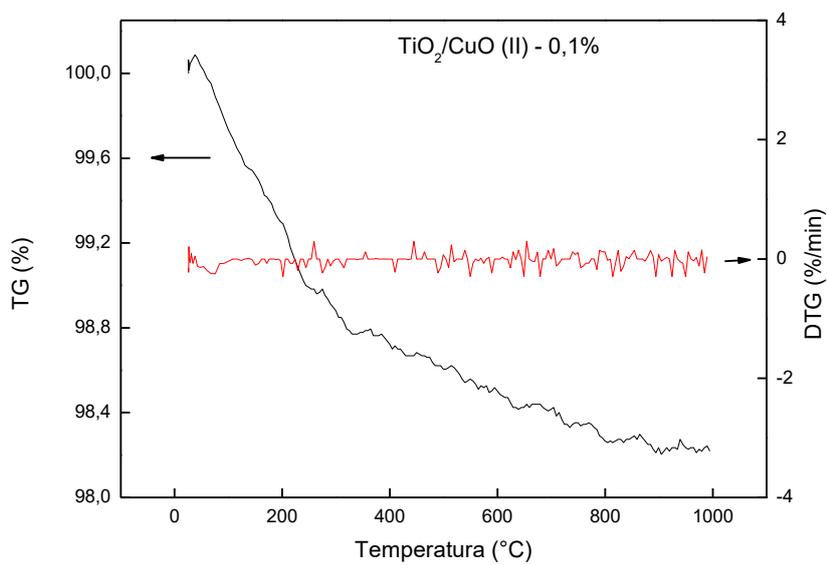
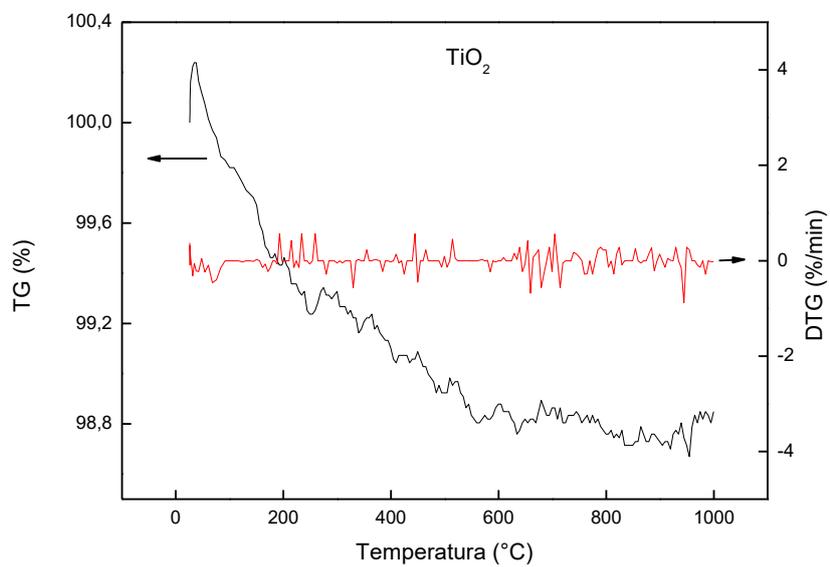
ZHANG, L.; GUO, J.; HUANG, X.; ZHANG, Y.; HAN, Y. The dual function of Cu-doped TiO<sub>2</sub> coatings on titanium for application in percutaneous implants. **Journal of Materials Chemistry B**, 2016.

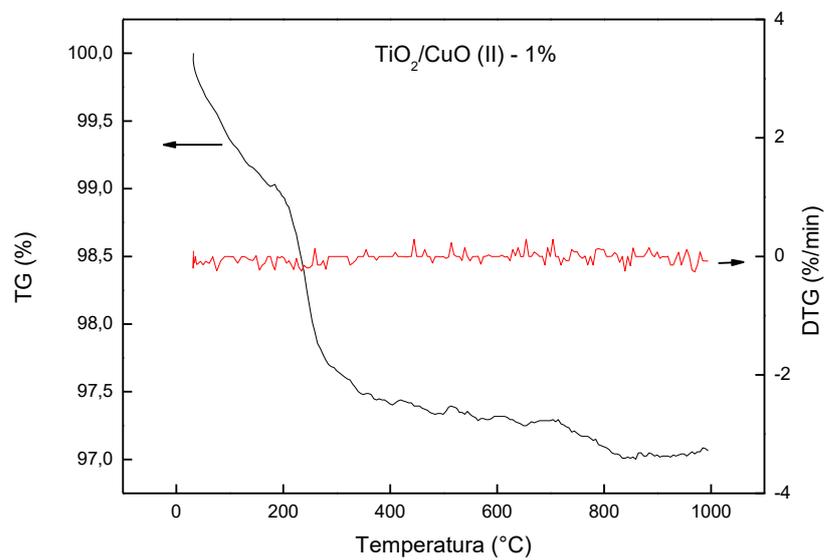
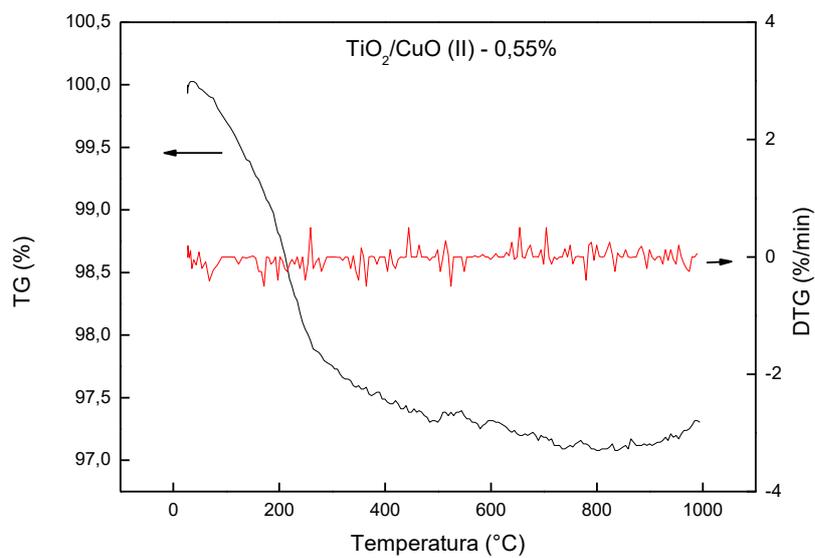
ZHANG, P.; SONG, T.; WANG, T.; ZENG, H. Enhancement of hydrogen production of a Cu-TiO<sub>2</sub> nanocomposite photocatalyst combined with broad

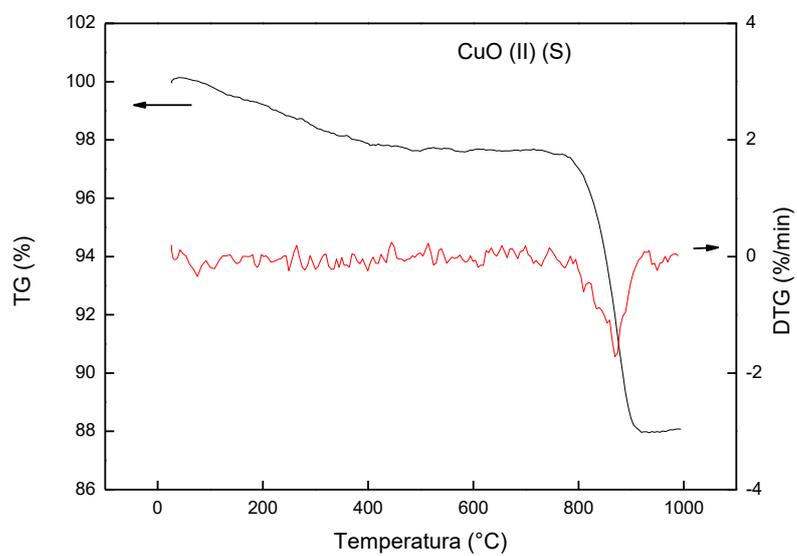
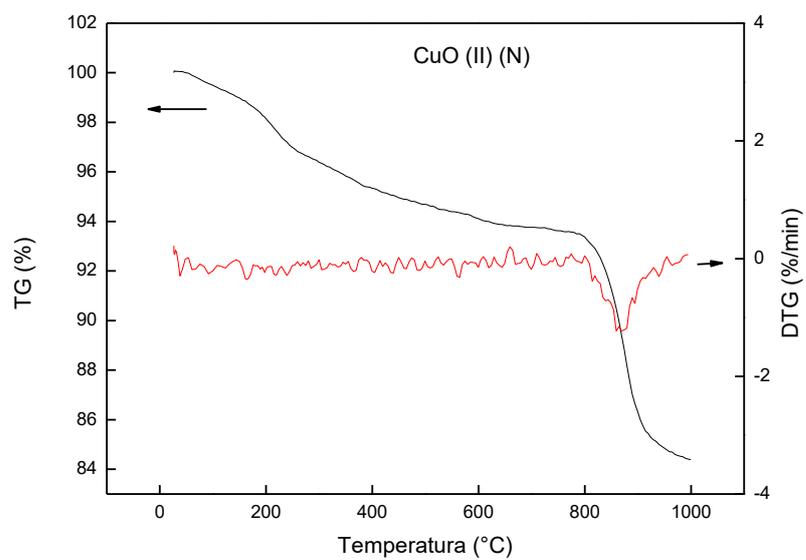
spectrum absorption sensitizer Erythrosin B+. **RSC Advances**, v. 7, p. 17873-17881, 2017.

ZHU, L.; HONG, M.; WEI, G. Fabrication of wheat grain textured TiO<sub>2</sub>/CuO composite nanofibers for enhanced solar H<sub>2</sub> generation and degradation performance. **Nano energy**, v.11, p. 28-37, 2015.

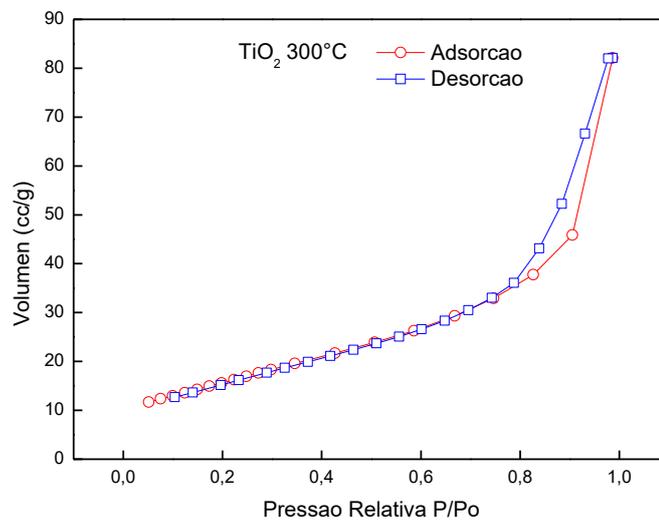
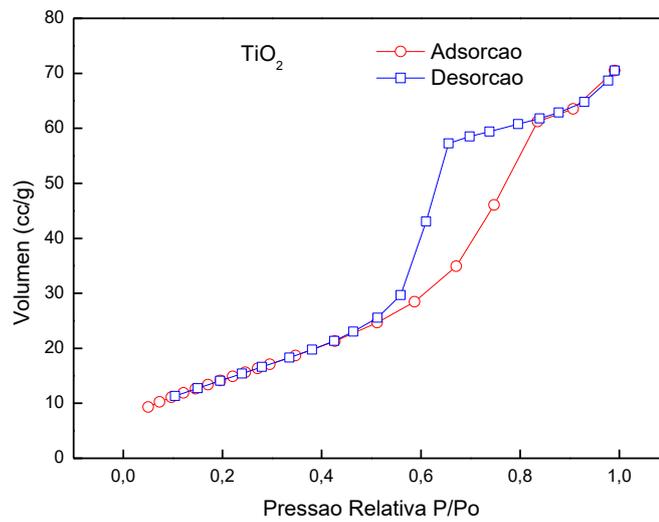
## APÊNDICE A – GRAFICOS TG E DTG

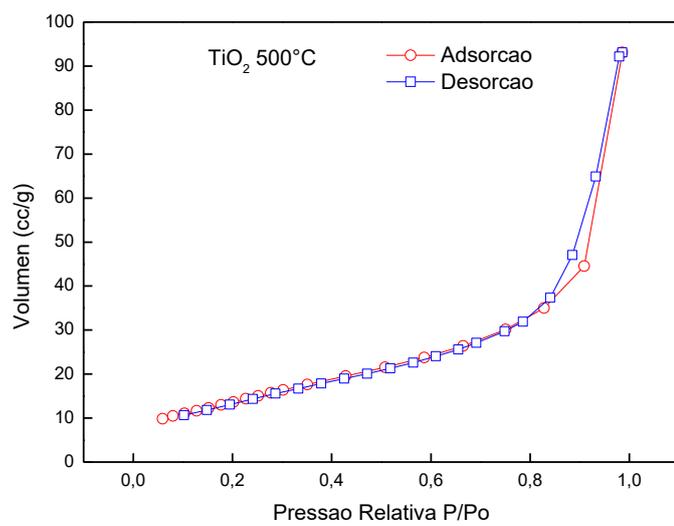
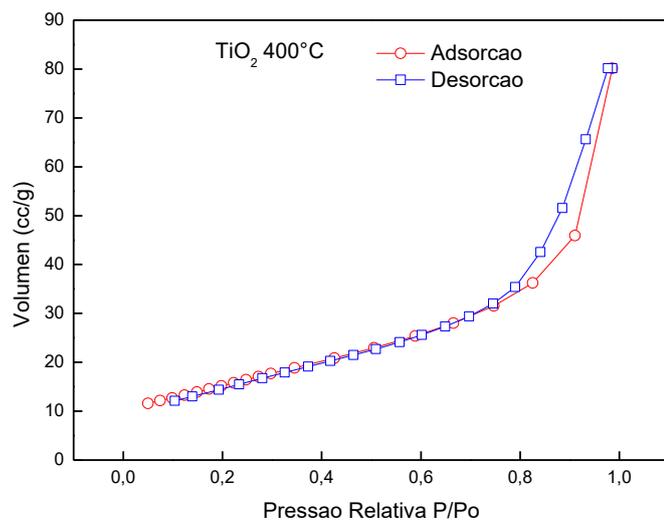


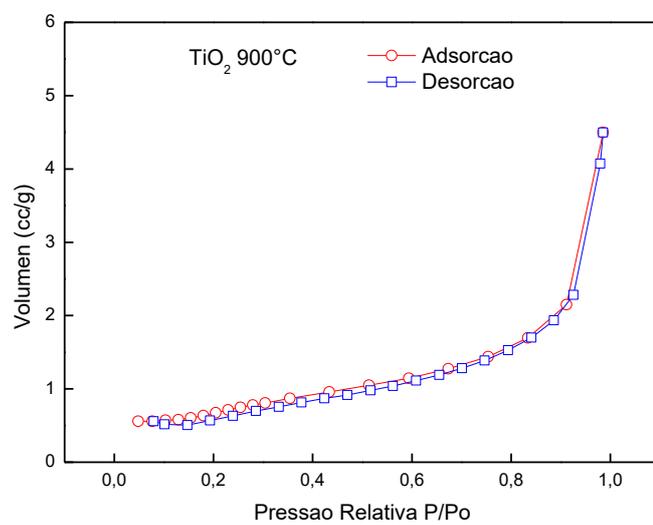
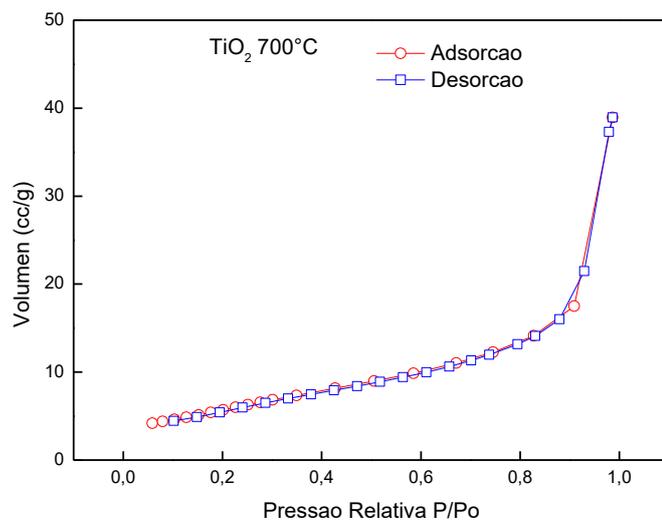


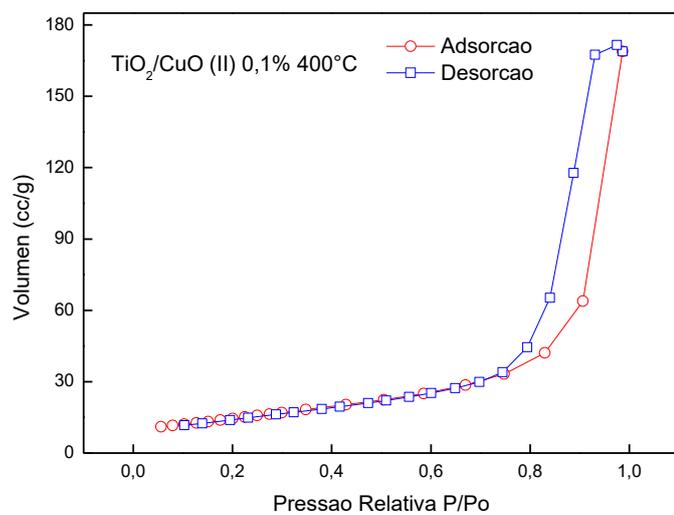
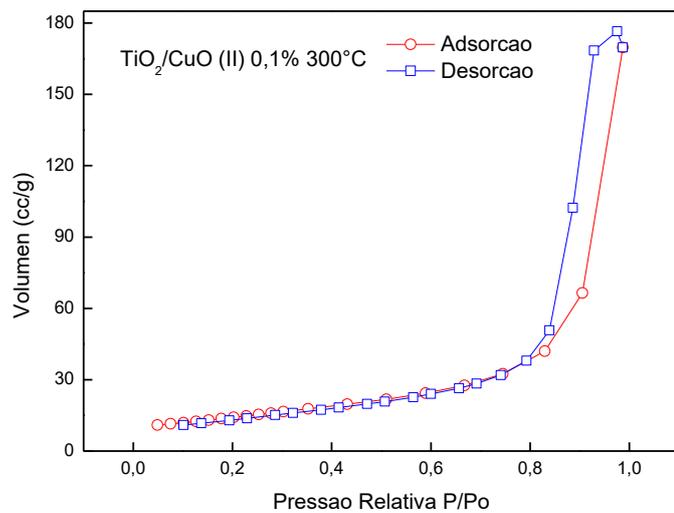


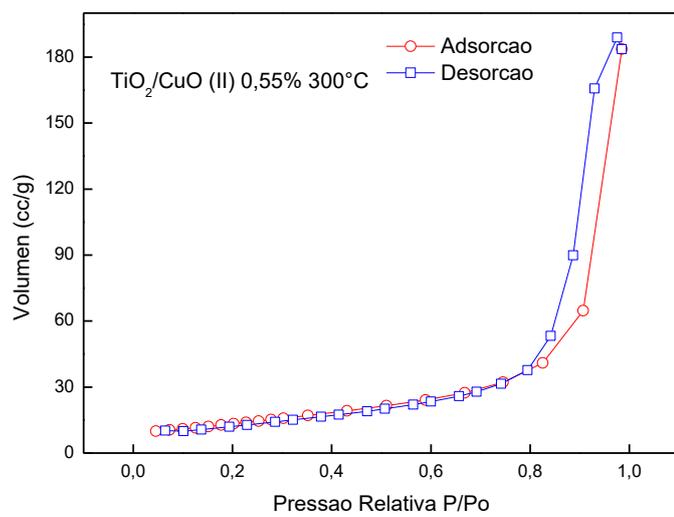
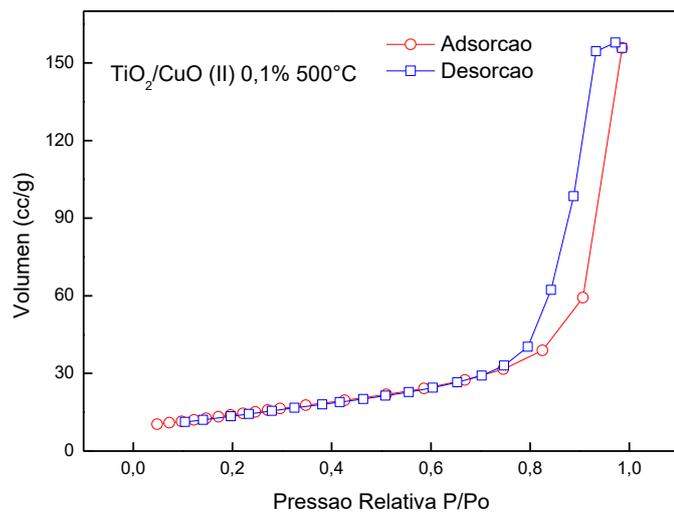
## APÊNDICE B – ISOTERMAS BET

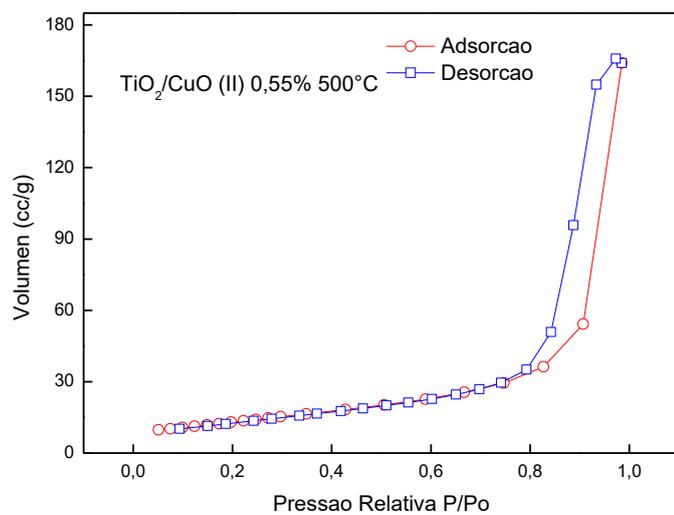
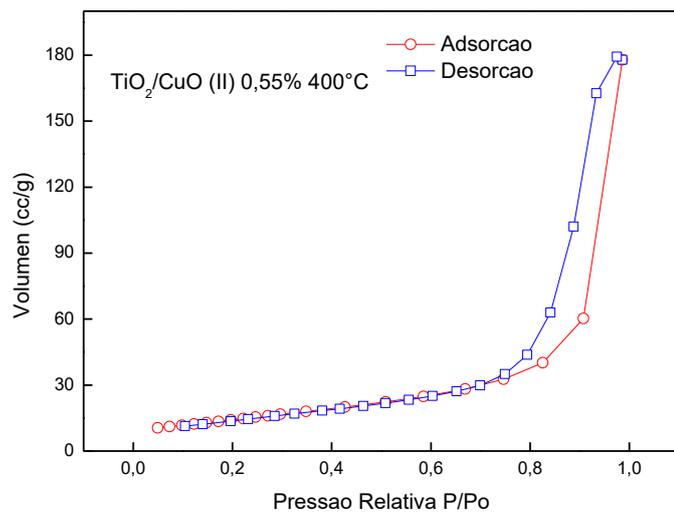


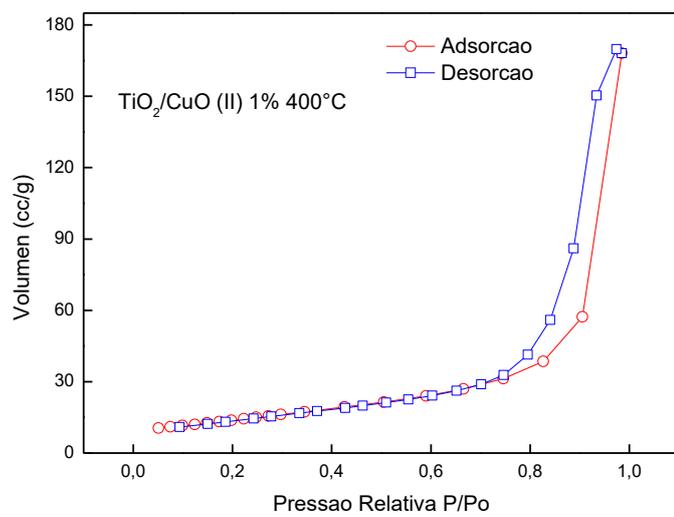
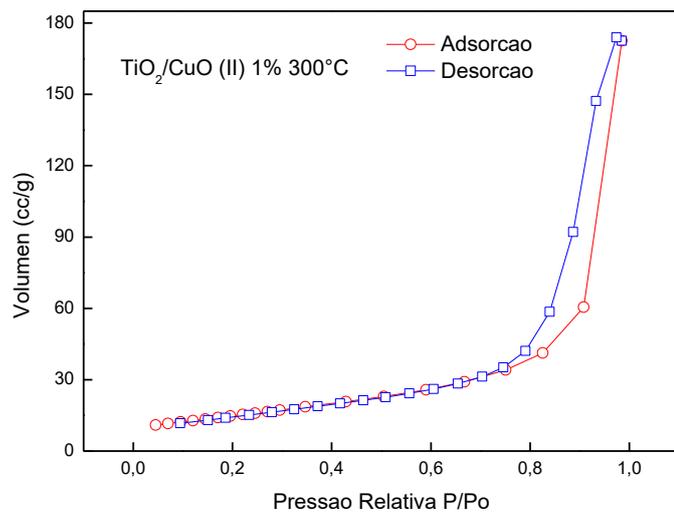


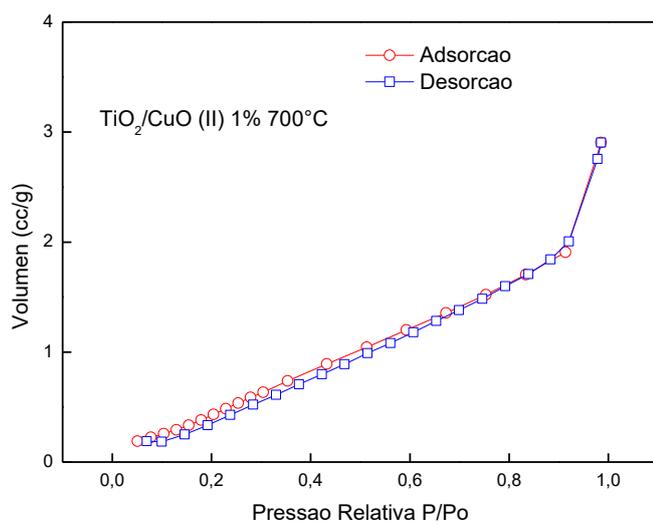
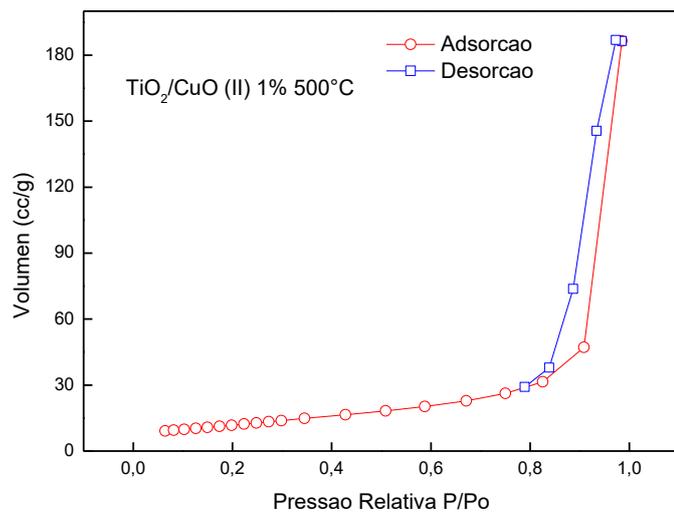


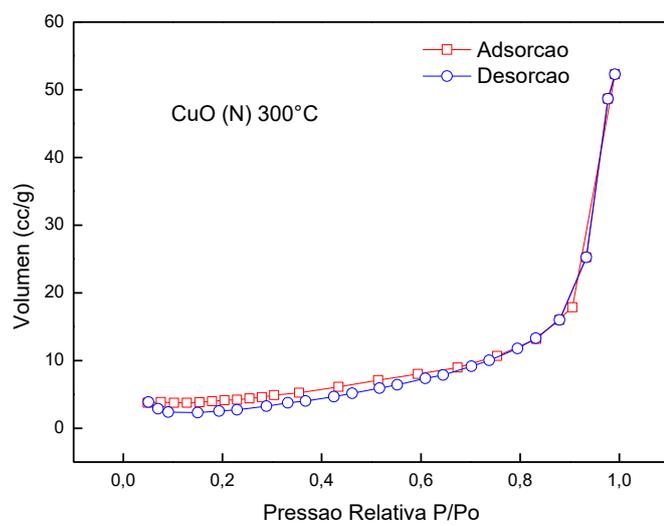
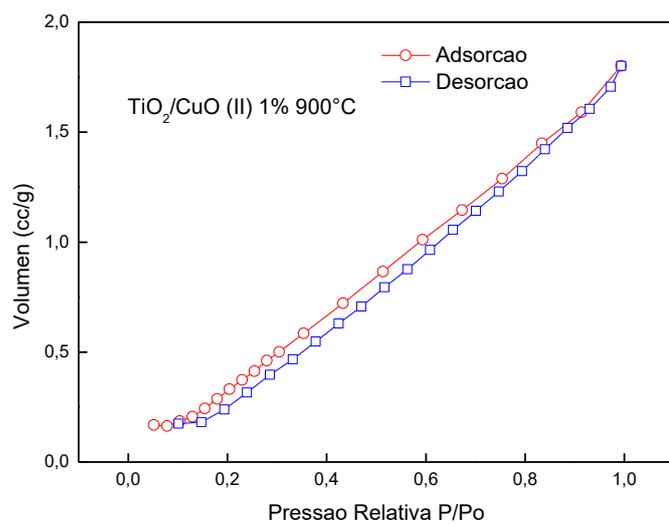


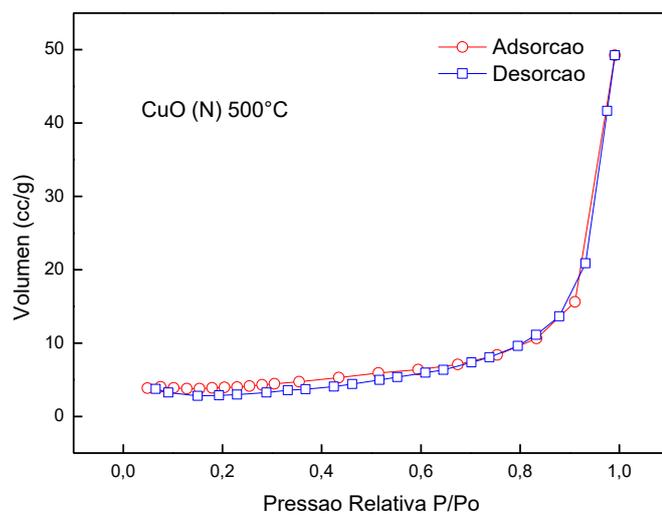
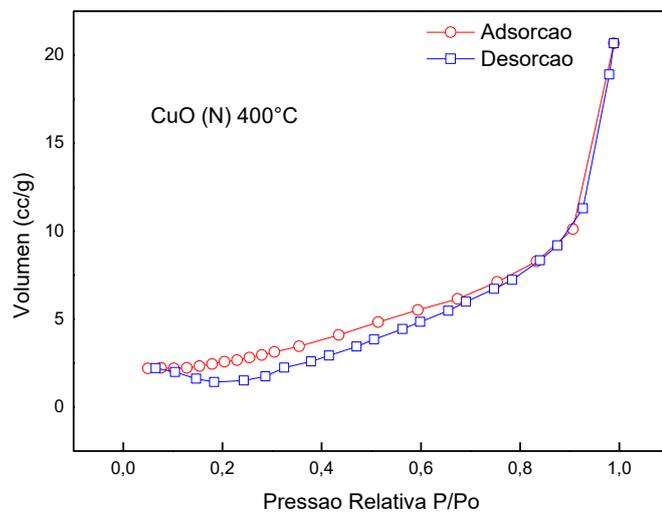


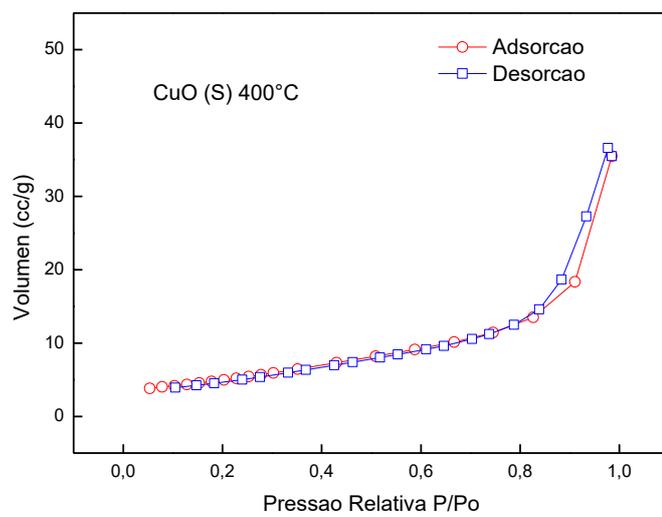
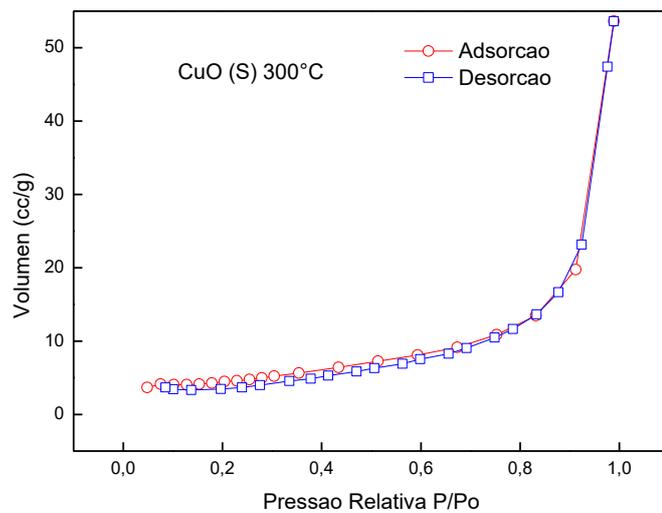


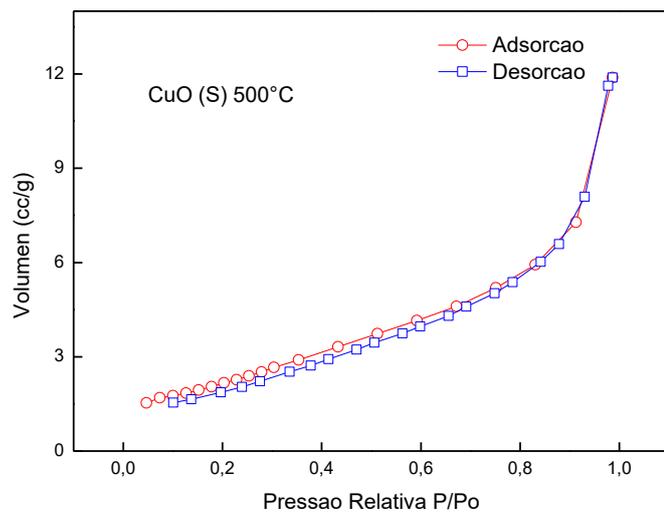


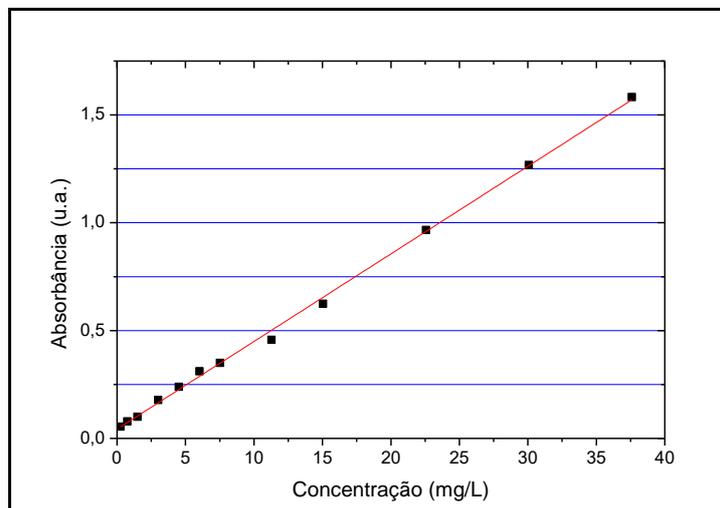










**APÊNDICE C – CURVA CALIBRAÇÃO RB5****Figura - Curva Calibração do azocorante RB5**

$$y = 0,04062 \times x + 0,04321 \quad (1)$$

$$R^2 = 0,99839 \quad (2)$$