



Universidade Federal de Pernambuco
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Química Fundamental
Programa de Pós-Graduação em Química



TESE DE DOUTORADO

**Tratamento fotocatalítico de
efluente têxtil empregando TiO_2
em pó e suportado**

VANESSA FARIAS DA SILVA

RECIFE-PE
FEVEREIRO/ 2011

Tratamento fotocatalítico de efluente têxtil empregando TiO_2 em pó e suportado

Vanessa Farias da Silva

Tese apresentada ao
Programa de Pós-Graduação
em Química da UFPE como
parte dos requisitos para a
obtenção do título de Doutor
em Química.

Orientadora: Prof. Dra. Valdinete Lins da Silva

Co-orientadora: Prof. Dra. Ingrid Távora Weber

Recife, Fevereiro de 2011

Catálogo na fonte
Bibliotecário Vimário C. da Silva, CRB 4-1204

Silva, Vanessa Farias da.

Tratamento fotocatalítico de efluente têxtil empregando TiO_2 em pó e suportado. / Vanessa Farias da Silva. - Recife: O Autor, 2011.

xxi, 211 f.: fig. tab.

Orientadora: Valdinete Lins da Silva.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Química Fundamental, 2011.

Inclui bibliografia e apêndice.

1. Resíduos industriais. 2. Efluente têxtil. 3. Catalisador imobilizado. 4. Fotodegradação. I. Silva, Valdinete Lins da (orientador). II. Título.

363.728 4 (22. ed.)

FQ 2011-020

Tese submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Doutor em Química.

Aprovada:



Profa. Valdinete Lins da Silva
(Orientadora)
Departamento de Engenharia Química
Universidade Federal de Pernambuco



Profa. Ana Paula Silveira Paim
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco



Prof. Severino Alves Junior
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco



Profa. Ieda Maria Garcia dos Santos
Departamento de Química
Universidade Federal da Paraíba



Profa. Marta Maria Menezes Bezerra Duarte
Departamento de Engenharia Química
Universidade Federal de Pernambuco

**"Tratamento Fotocatalítico de Efluente Têxtil Empregando
TiO₂ em Pó e Suportado"**

por

Vanessa Farias da Silva

Departamento de Química Fundamental
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Universidade Federal de Pernambuco
Recife-PE-Brasil
21 de fevereiro de 2011

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha mãe,
Maria,
aos meus irmãos **Isaias e Viviane,**
e especialmente ao meu querido marido,
Lucélio,
pelo carinho e apoio em todos os momentos da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Antes de tudo e de todos agradeço a **Deus** por tornar possível a realização de todas estas conquistas.

Minha eterna gratidão a minha mãe, **Maria (Dinda)** pelos ensinamentos de amor, apoio, pelos esforços e sacrifícios para possibilitarem meu acesso à educação. À minha irmã e grande amiga, **Viviane**, pelo incentivo e apoio ao longo da minha caminhada.

À **Prof.^a Valdinete Lins da Silva e Ingrid Távora Weber**, pela confiança, amizade, dedicação e orientação deste trabalho; às **Profs.^a Valerie Bouquet e Maryline Guilloux-Viry**, pela atenção, dedicação, orientação e principalmente pela acolhida calorosa em seu Grupo de Pesquisa da Universidade de Rennes 1, durante meu Doutorado Sanduíche na França. **Aos membros da banca examinadora desta tese.**

Às novas amigas conquistadas em Recife, especialmente **Camila e Sílvia** pelo apoio e força, no início da minha vida nesta cidade até então desconhecida. À estagiária **Thalita**, pelo auxílio na parte experimental; aos colegas e companheiros do LEAQ (UFPE – Brasil): **Ana Maria, Ercília, Andréa, Cláudia, Erilene e Filipe** pela convivência amigável;

Aos professores e funcionários do Laboratório de Sciences Chimiques da Universidade de Rennes 1 (França), na equipe Chimie du Solide et Matériaux: **André Perrin, Sophie Ollivier, Stephanie Deputier, Ronan LeBullenger, Stephanie Boursicot, Mrs Jo** pelo ambiente amistoso, pelos momentos de descontração; e especialmente ao apoio no desenvolvimento da pesquisa.

Aos secretários da Pós-graduação do Departamento de Química Fundamental (UFPE), **Maurílio e Patrícia**, pela prestatividade e atenção. A **CAPES-COFECUB e CNPq**, pela concessão da bolsa de Doutorado e Doutorado Sanduíche, que me possibilitou a concretização de um sonho. À **DyStar (Recife)** pela doação dos corantes e à **Degussa (Recife)** pela doação do dióxido de titânio;

E finalmente, a todas as pessoas que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

RESUMO

A indústria têxtil é uma das responsáveis pela poluição ambiental, devido ao grande volume de efluente gerado em seus processos, geralmente liberado no meio ambiente, muitas vezes através de esgotos e redes fluviais. Este efluente é caracteristicamente colorido, de composição complexa e recalcitrante, o que compromete a vida aquática e a saúde pública. Neste trabalho foi proposta uma alternativa para tratamento deste efluente baseado em Processos Oxidativos Avançados (POA). Foi avaliada a eficiência da fotocatalise que utiliza o TiO_2 como catalisador e ativação por meio de uma fonte luminosa (radiação solar ou artificial). Visando facilitar a aplicação desta técnica em situações reais (indústrias), propôs-se a impregnação do catalisador em um suporte inerte, que facilitaria a manipulação, recuperação após o uso e reutilização no processo. Assim, o objetivo do trabalho foi estudar a fotodegradação de efluentes têxteis mediada por TiO_2 , avaliar a utilização do catalisador imobilizado em cerâmicas porosas reticuladas (CPRs) e seu reuso, por fim estudar o efeito da orientação do catalisador como filmes finos na fotodegradação, no intuito de melhorar a eficiência e ajudar a compreender o processo fotocatalítico. Para comprovação da viabilidade do sistema utilizado, avaliou-se a fotodegradação do corante têxtil Remazol Amarelo Ouro RNL (RGY), posteriormente, de uma mistura de três corantes (o referido corante, o Remazol Vermelho RB 133% (RR) e o Remazol Preto B 133% (RB)), e, por fim, de um efluente real oriundo de uma indústria têxtil localizada no município de Caruaru. Inicialmente, o sistema foi explorado por meio de um planejamento fatorial fracionário (pH, tipo de radiação, concentração do catalisador e tempo de exposição a radiação), para averiguar as condições fotocatalíticas utilizando o catalisador em dispersão seguida da otimização, para posteriormente empregá-lo imobilizado nas CPRs. Como resultado destaca-se a obtenção de 100% na descoloração do RGY, observada através da absorbância medida no UV-Vis, e 89% na degradação, medida por meio de determinação de COT, com o uso de radiação solar sem necessidade de ajuste de pH. Resultado similar foi alcançado com o uso do catalisador imobilizado nas CPRs por meio da suspensão. O teste de reutilização do catalisador imobilizado mostrou a possibilidade de, no mínimo, 10 usos de uma mesma CPR sem comprometer a eficiência fotocatalítica. Para o efluente sintético (mistura de três corantes) também foi encontrado resultado satisfatório, com total descoloração e degradação de 73%, medido através da Demanda Química de Oxigênio (DQO) (7h sob radiação UV-C, pH 6, CPR impregnada através da suspensão). Apesar de ter sido observado pequena descoloração para o efluente real, obteve-se 73% de redução da DQO. Este resultado é significativamente superior ao encontrado pelo uso do tratamento convencional adotado (18% de redução na DQO). O conjunto de resultados obtidos mostra a elevada eficiência da técnica e apontam para a sua viabilidade no tratamento de efluente têxtil. Quanto ao TiO_2 imobilizado na forma de filmes finos, filmes epitaxiais foram obtidos com diversas orientações: anatase nos planos de crescimento (001) e (100); misturas das duas formas alotrópica (anatase e rutilo) e rutilo no plano (101) e (001). Destes apenas os filmes que apresentaram anatase foram testados para a fotodegradação do corante RGY (3h sob radiação UV-C). Foi observado que diversos parâmetros influenciaram na atividade fotocatalítica: proporção das fases anatase/rutilo, morfologia e rugosidade. Mas pode-se observar que o plano de crescimento de cristal para anatase (100) mostrou melhor desempenho na fotodegradação da solução, 58% na descoloração e 70% na degradação (medido através da absorbância em 240 nm).
Palavras-chave: resíduos industriais, efluente têxtil, catalisador imobilizado, fotodegradação.

ABSTRACT

Textile manufacturers are one of the main industrial sources of environmental pollution. The large amounts of water used in their processes generate considerable amounts of effluents, which typically are colored, have complex compositions and are recalcitrant to degradation, thus compromising aquatic life and public health. In this work we propose an alternative wastewater treatment, based on Advanced Oxidation Processes. We assessed the efficiency of dye degradation catalyzed by TiO_2 and activated by light (artificial or sunlight). To make the application of this technique easier in real situations, we impregnated the catalyst in an inert support, to facilitate its handling, recovery and reuse. Our aim was to evaluate TiO_2 photodegradation in textile wastewater, using and reusing catalysts immobilized in reticulate porous ceramics (RPC), and finally to study the effect of the thin film's orientation in the catalytic process. To assess the system's viability, we measured the photodegradation of the textile dye Remazol Golden Yellow RNL (RGY), the mixture of three dyes (RGY, Remazol Red RB 133% and Remazol Black B 133%), and also of an effluent originating from a textile industry located in Caruaru. Initially, the system was studied at the factor level combinations specified by a two-level fractional factorial design on four factors (pH, radiation type, catalyst concentration and exposure time), to find out the most favorable degradation conditions using the catalyst in a photocatalytic dispersion. These experiments were then followed by an optimization design, focusing on later use with the catalyst immobilized in the RPCs. Using sunlight without pH adjustment, it was possible to obtain 100% RGY discoloration (as indicated by UV-Vis absorbance measurements) and 89% degradation, measured by TOC determination. Similar results were obtained with the catalyst immobilized in RPC from the suspension. The tests with reused catalyst indicated the possibility of at least 10 reuses of the same RPC without compromising its photocatalytic efficiency. For the synthetic wastewater (mixture of three dyes) satisfactory results were also found, with complete discoloration and 73% degradation, as measured by chemical oxygen demand (COD) (7-h exposure to UV-C radiation, natural pH, RPC impregnated by suspension). For the real effluent it was observed strong discoloration and 73% COD reduction. This result is significantly higher than that of the conventional treatment (18% COD reduction). Overall, the results show the high efficiency of the technique and point to its feasibility for treating textile effluents. TiO_2 samples immobilized as epitaxial thin films were obtained with various orientations: anatase growth planes (001) and (100), mixtures of the two allotropic forms (anatase and rutile) and rutile (001) and (101). Only the films with the anatase phase were tested for RGY photodegradation (three hours under UV-C). Several parameters influenced the photocatalytic activity: anatase/rutile ratio, morphology and roughness. The (100) plane on the anatase crystal performed better in the photodegradation of the solution, 58% RGY discoloration and 70% degradation (measured by UV-Vis absorbance at 240 nm).

Keywords: industrial waste, textile effluents, immobilized catalysts, photodegradation.

SUMÁRIO

RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
LISTA DE FIGURAS.....	xiii
LISTA DE TABELAS	xviii
SIGLAS E ABREVIACÕES	xxi

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO GERAL	1
1.1. INTRODUÇÃO	2
1.1.1. Corante.....	6
1.1.1.1. Corantes da família Remazol	7
1.1.2. Indústria têxtil	10
1.1.3. Efluente têxtil	11
1.1.4. Tratamento biológico	13
1.1.5. Tratamento químico.....	14
1.1.5.1. Processo oxidativo avançado (POA)	15
1.1.5.2. Fotocatálise heterogênea	16
1.1.5.3. Dióxido de titânio como fotocatalisador	19
1.1.5.4. Imobilização do catalisador	21
1.1.6. Planejamento fatorial.....	22
1.1.7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	25

CAPÍTULO 2. AVALIAÇÃO DO USO DO CATALISADOR EM DISPERSÃO	36
---	-----------

2.1. INTRODUÇÃO	37
2.2. OBJETIVOS	39
2.2.1. Objetivo geral	39
2.2.2. Objetivos específicos.....	39

2.3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	40
2.3.1. Fatores que influenciam o processo fotocatalítico.....	40
2.3.1.1. Adsorção	40
2.3.1.2. pH.....	41
2.3.1.3. Tipo de radiação.....	42
2.3.2. Processo de degradação de corantes através da fotocatálise	44
2.4. MATERIAL E MÉTODOS.....	48
2.4.1. Testes fotocatalíticos.....	48
2.4.2. Análises exploratórias dos parâmetros experimentais.	51
2.4.3. Efeito tempo x concentração TiO_2	52
2.4.4. Avaliação da pré-adsorção na eficiência da fotocatálise.	53
2.4.5. Avaliação da descoloração/degradação em amostras complexas. .	53
2.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
2.5.1. Análises exploratórias dos parâmetros operacionais	55
2.5.2. Degradação do corante Remazol Amarelo Ouro (RGY).....	58
2.5.3. Efeito tempo x concentração TiO_2	62
2.5.4. Efeito da pré-adsorção	64
2.5.5. Avaliação das condições fotocatalíticas para o efluente sintético ...	65
2.5.6. Avaliação da fotodegradação do efluente têxtil real	69
2.6. CONCLUSÕES	73
2.7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75

CAPÍTULO 3. CATALISADOR IMOBILIZADO EM CERÂMICAS POROSAS RETICULADAS 82

3.1. INTRODUÇÃO	83
3.2. OBJETIVOS	84
3.2.1. Objetivo geral	84
3.2.2. Objetivos específicos.....	84
3.3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	85
3.3.1. Meio suporte.....	86
3.3.2. Imobilização do catalisador	90
3.4. MATERIAL E MÉTODOS.....	92

3.4.1. Preparação das cerâmicas porosas reticuladas (CPR)	92
3.4.2. Impregnação das CPR	94
3.4.3. Caracterização das CPRs	95
3.4.4. Utilização de TiO_2 imobilizado na fotocatalise	96
3.4.4.1. Influência do precursor de titânio.....	96
3.4.4.2. Estudo da reutilização das CPR- TiO_2	97
3.4.4.3. Avaliação de eficiência fotocatalítica em sistemas complexos: Efluente sintético e real	98
3.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	100
3.5.1. Preparação e caracterização das CPRs.....	100
3.5.1.1. Cerâmicas porosas reticuladas antes da impregnação com TiO_2 .	100
3.5.1.2. Caracterização das CPRs após as impregnações.....	103
3.5.2. Influência do precursor de titânio.....	114
3.5.3. Reutilização da CPR imobilizada com suspensão de titânio	122
3.5.4. Avaliação da degradação utilizando o catalisador imobilizado	124
3.5.5. Avaliação da descoloração/degradação em efluente sintético e efluente real.	127
3.5.6. Uso de catalisador imobilizado na fotodegradação de efluente sintético.....	128
3.6. CONCLUSÕES	133
3.7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	135
 CAPÍTULO 4. FILMES FINOS DE TiO_2	141
4.1. INTRODUÇÃO	142
4.2. OBJETIVOS	144
4.2.1. Objetivo Geral.....	144
4.2.2. Objetivos específicos.....	144
4.3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	145
4.3.1. Crescimento dos filmes e sua caracterização	145
4.3.2. Filmes finos de TiO_2 preparados por PLD	147
4.3.3. Eficiência dos filmes finos de TiO_2 na fotocatalise	150
4.3.3.1. Influência das características dos filmes de TiO_2 na fotocatalise ..	151

4.4. MATERIAL E MÉTODOS.....	154
4.4.1. Preparação dos filmes finos	154
4.4.2. Caracterização dos filmes finos.....	156
4.4.3. Testes fotocatalíticos com filmes finos de TiO ₂	157
4.4.3.1. Testes preliminares	158
4.4.3.2. Testes fotocatalíticos com filmes finos orientados.....	158
4.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	159
4.5.1. Preparação e caracterização dos filmes finos	159
4.5.1.1. Filmes de TiO ₂ depositados sobre diferentes substratos de orientação (100).....	159
4.5.1.2. Filmes de TiO ₂ depositados sobre MgO (100) a diferentes temperaturas.....	166
4.5.1.3. Filmes de TiO ₂ depositados sobre Safira com diferentes planos de orientação	171
4.5.1.4. Filmes de TiO ₂ depositados sobre substratos de safira C a diferentes temperaturas.....	175
4.5.2. Testes fotocatalíticos.....	180
4.5.2.1. Testes preliminares	181
4.5.2.2. Testes fotocatalíticos com filmes finos orientados.....	182
4.5.2.3. Desempenho dos filmes de TiO ₂ depositados sobre diferentes substratos a 600°C.....	182
4.5.2.4. Desempenho dos filmes de TiO ₂ depositados a diferentes temperaturas na fotodegradação.	184
4.5.2.5. Desempenho dos filmes depositados sobre o MgO (100).....	185
4.5.2.6. Desempenho dos filmes depositados sobre Safira C	186
4.5.2.7. Comparação fotocatalítica para todos os filmes TiO ₂	188
4.5.3. Avaliação da atividade fotocatalítica em efluente sintético	191
4.6. CONCLUSÕES	193
4.7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	195
 CAPÍTULO 5. PERSPECTIVAS	 203
5.1. AVALIAÇÃO DO USO DO CATALISADOR EM DISPERSÃO	204

5.2. CATALISADOR IMOBILIZADO EM CERÂMICAS POROSAS RETICULADAS.....	204
5.3. FILMES FINOS DE TiO_2	205
APÊNDICE A. DRX nos modos ω-scan e Φ-scan	206

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Estrutura molecular do corante <i>Remazol Amarelo Ouro RNL</i> .	9
Figura 1.2. Estrutura molecular do corante <i>Remazol Preto B</i>	9
Figura 1.3. Estrutura molecular do corante <i>Remazol Vermelho RB</i>	10
Figura 1.4. Mecanismo simplificado para fotoativação de um semicondutor.....	18
Figura 1.5. Arranjo dimensional do TiO_2 na forma de anatase e rutilo.....	19
Figura 2.1. Representação da distribuição percentual da radiação solar incidente na superfície terrestre.....	43
Figura 2.2. Equilíbrio entre as duas formas tautoméricas do C.I. ácido alaranjado 12.....	45
Figura 2.3. Propostas de rotas para a degradação fotocatalítica do “metanil yellow” com TiO_2 em suspensão.....	46
Figura 2.4. Reator de radiação UV-C: a) reator fechado e b) reator aberto com duas placas de petri com amostras.....	49
Figura 2.5. Exposição do corante <i>Remazol Amarelo Ouro RNL</i> à radiação solar.	49
Figura 2.6. Espectro da absorbância do corante têxtil RGY antes e após tratamento fotocatalítico (pH 6 , 6 h sob radiação solar e $0,67 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO_2	59
Figura 2.7. Espectro da absorbância do efluente sintético antes e após tratamento fotocatalítico sob 3 ou 5 h de radiação UV-C (pH =6 e $0,3 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO_2) . “Inset”: curvas isoladas para os corantes RGY, RR e RB.....	66
Figura 2.8. Espectro de absorbância UV-Vis do efluente têxtil real antes e após a fotocatalise (pH 6, 5 h sob radiação UV-C e $0,3 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO_2)....	69
Figura 3.1. Esponja polimérica utilizada na confecção das cerâmicas porosas reticuladas.....	93
Figura 3.2. PCR preparada com composição #2, após sinterização a 1200°C e antes da impregnação com TiO_2	92
Figura 3.3. Micrografias das PCRs antes da impregnação.....	102
Figura 3.4. DRX da CPR logo após processo de sinterização (1200°C ,	

2h).....	103
Figura 3.5. DRX das CPRs imobilizadas com dióxido de titânio através dos diferentes precursores. Os índices A e R denotam a fase anatase e rutilo, respectivamente.....	104
Figura 3.6. Micrografias da CPR impregnada com 1 banho de citrato de titânio.....	106
Figura 3.7. Micrografias da CPR impregnada com 2 banhos de citrato de titânio.....	107
Figura 3.8. Micrografias da CPR impregnada com 3 banhos de citrato de titânio.....	108
Figura 3.9. Micrografias da CPR impregnada com 1 banho de resina de titânio.....	109
Figura 3.10. Micrografias da CPR impregnada com 2 banhos de resina de titânio.....	110
Figura 3.11. Micrografias da CPR impregnada com 3 banhos de resina de titânio.....	111
Figura 3.12. Micrografias da CPR impregnada com suspensão de dióxido de titânio com 5% de sólidos	113
Figura 3.13. Diagrama de Pareto para o planejamento fatorial 2^2 com filtro imobilizado com a) citrato de titânio e b) resina de titânio.....	116
Figura 3.14. Diagrama de Pareto para o planejamento fatorial 2^2 com CPRs impregnadas com suspensões de dióxido de titânio.....	119
Figura 3.15. Evolução da eficiência de descoloração da solução de RGY150% em função dos diferentes tipos de precursores de dióxido de titânio utilizados no processo de impregnação.	120
Figura 3.16. Evolução na eficiência da descoloração do RGY (30 mg.L^{-1}) em função do reuso. Série de testes executada com CPR impregnada com suspensão de TiO_2 contendo 3,5% de sólidos.	123
Figura 3.17. Espectro da absorbância do corante têxtil RGY antes e após a fotocatalise em 5 h e 7 h de exposição à radiação UV-C com TiO_2 imobilizado.....	125
Figura 3.18. Espectro da absorbância UV-Vis do efluente sintético antes	

e após a fotocatalise (pH=6, 5 h sob radiação UV-C e catalisador imobilizado).....	129
Figura 3.19. Espectro de absorbância UV-Vis do efluente têxtil real antes e após o tratamento fotocatalítico (pH =6 , 5 h sob radiação UV-C e catalisador imobilizado) e após tratamento convencional (físico-químico realizado pela própria indústria).....	131
Figura 4.1. Equipamento utilizado para a deposição por PLD: a) vista externa, b) esquema interno durante a deposição.	155
Figura 4.2. Reator UV-C usado para os testes fotocatalíticos, a) reator fechado, b) solução do corante com filme e c) reator aberto exibindo duas lâmpadas UV-C e duas amostras.....	157
Figura 4.3. DRX θ -2 θ dos filmes finos de TiO ₂ depositados a 600 ° C sobre diferentes substratos: (a) Si (100), (b) STO (100), (c)MgO (100) e (d) LAO (100), respectivamente. Os índices A e R denotam a fase anatase e rutilo, respectivamente. Os sinais de difração marcados com (*) são provenientes dos substratos e com (#) são originários do porta-amostras.	160
Figura 4.4. DRX nos modos (a) ω -scan no plano (001) e (b) φ -scan no plano (103) do filme de TiO ₂ anatase sobre o substrato STO... ..	161
Figura 4.5. Espectros Raman dos filmes finos de TiO ₂ depositados a 600 ° C em diferentes substratos orientados em (100): (a)Si, (b) STO, (c) LAO e (d) MgO, respectivamente. Os índices A, R e MO denotam a fase anatase, rutilo e matéria orgânica, respectivamente.	163
Figura 4.6. Micrografias dos filmes de TiO ₂ depositados a 600°C sobre diferentes substratos.....	165
Figura 4.7. DRX θ -2 θ dos filmes finos de TiO ₂ depositados sobre MgO (100) a diferentes temperaturas. Os índices A e R denotam a fase anatase e rutilo, respectivamente. Os sinais de difração marcados com (*) são provenientes dos substratos e com (#) são originários do porta-amostra.....	167
Figura 4.8. Micrografias dos filmes de TiO ₂ depositados sobre MgO (100) a) 500°C, b) 600°C e c) 700°C.....	170

Figura 4.9. Imagens de AFM para o filme depositado sobre MgO a 600°C em a) 3D e b) 2D.	171
Figura 4.10. DRX θ -2 θ dos filmes finos de TiO ₂ depositados a 600 °C sobre as diferentes orientações da Safira. Os índices A e R denotam a fase anatase e rutilo, respectivamente. Os sinais de difração marcados com (*) são provenientes dos substratos e com (#) são originários do porta-amostras.....	172
Figura 4.11. Micrografias dos filmes de TiO ₂ depositados a 600°C sobre substrato de safira orientados nos planos a) R, b) M e c) C.....	174
Figura 4.12. DRX θ -2 θ dos filmes finos de TiO ₂ depositados sobre a safira C em diferentes temperaturas. Os índices A e R denotam a fase anatase e rutilo, respectivamente. Os sinais de difração marcados com (*) são provenientes dos substratos e com (#) são originários do porta-amostras.....	175
Figura 4.13. Distribuição para os volumes relativos para as tres orientações de crescimento dos filmes de TiO ₂ sobre a safira C em função da temperatura de deposição.	176
Figura 4.14. Micrografias dos filmes de TiO ₂ depositados sobre Safira C a) 500°C, b) 600°C e c) 700°C.	178
Figura 4.15. Imagens de AFM para o filme depositado sobre Safira C a 600°C, a) em 3D e b) 2D.	179
Figura 4.16. Fotodegradação do corante RGY com TiO ₂ comercial depositado sobre vidro.	180
Figura 4.17. Espectros UV-Vis da solução do corante RGY antes e após submetida a tratamento fotocatalítico com filmes de TiO ₂ depositados sobre diferentes substratos a 600°C. . “Inset”: curvas da solução do corante RGY antes e após submetida a tratamento fotocatalítico utilizando apenas os substratos.....	183
Figura 4.18. Espectros UV-Vis de solução do corante RGY puro e submetida a tratamento fotocatalítico com filmes de TiO ₂ depositados sobre MgO (100) a diferentes temperaturas.....	185
Figura 4.19. Espectros UV-Vis de solução do corante RGY antes e após	

submetida a tratamento fotocatalítico com filmes de TiO_2 depositados sobre Safira C a diferentes temperaturas.	187
Figura 4.20. Espectros UV-Vis de solução do corante RGY puro e submetida a tratamento fotocatalítico com filmes de TiO_2 depositados sobre diferentes substratos e diferentes temperaturas.	188
Figura 4.21. Espectros UV-Vis do efluente sintético puro e submetido a tratamento fotocatalítico com filmes de TiO_2 depositados a 600°C	191

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1. Características dos corantes azo-aromáticos utilizados nos testes fotocatalíticos.....	8
Tabela 1.2. Alguns tipos de POA.....	16
Tabela 2.1. Valores dos níveis codificados e valores reais das variáveis estudadas no planejamento fracionário 2^{4-1}	51
Tabela 2.2. Relações entre os contrastes para o planejamento fracionário 2^{4-1}	52
Tabela 2.3. Planejamento fracionário 2^{4-1} e como resposta a eficiência (%) da descoloração do RGY medido em 415 nm.....	56
Tabela 2.4. Resultados de COT e DQO para a solução do corante RGY antes e após o tratamento fotocatalítico utilizando o TiO_2 em dispersão....	60
Tabela 2.5. Comparação dos resultados obtidos com alguns resultados relatados na literatura para a degradação de corantes, quanto a remoção de DQO e COT, através da fotocatalise com as respectivas condições experimentais utilizadas.	61
Tabela 2.6. Percentual de descoloração em função do tempo de irradiação e do teor de TiO_2 na descoloração do RGY.....	62
Tabela 2.7. Percentual médio (quádruplicas) com o desvio padrão da eficiência da descoloração do RGY em função do pré-tratamento.....	64
Tabela 2.8. Percentual médio e desvio padrão de descoloração do efluente sintético (triplicatas), formado da mistura de três corantes, RGY, RR e RB, através da fotocatalise mediada por dióxido de titânio em dispersão.....	65
Tabela 2.9. Alguns trabalhos sobre o tratamento para misturas de diversos corantes com as respectivas técnicas e condições utilizadas e os resultados obtidos.	67
Tabela 2.10. Resultados de DQO para o efluente têxtil real antes e após o tratamento fotocatalítico utilizando o TiO_2 em dispersão (percentual médio e desvio padrão das duplicatas).	70

Tabela 3.1. Alguns trabalhos da literatura que utilizaram a fotocatalise para a degradação de diversos compostos através do TiO_2 imobilizado com as respectivas técnicas e suportes utilizados.	87
Tabela 3.2. Composições da barbotina testadas para preparação das cerâmicas porosas reticuladas.....	93
Tabela 3.3. Matriz de planejamento fatorial 2^2 para teste fotocatalítico com CPR impregnadas através de resina e citato de titânio.....	96
Tabela 3.4. Matriz de planejamento fatorial 2^2 para teste fotocatalítico com CPR impregnadas através de suspensão de dióxido de titânio.....	97
Tabela 3.5. Aspectos qualitativos das cerâmicas porosas reticuladas segundo a composição da barbotina.....	101
Tabela 3.6. Resultados da análise gravimétrica das CPRs após cada tipo de impregnação.....	105
Tabela 3.7. Planejamento fatorial 2^2 para CPR com resina e citrato de titânio tendo como resposta a eficiência (%) da descoloração observado em 415 nm.....	115
Tabela 3.8. Planejamento fatorial 2^2 para CPR impregnados com suspensão de dióxido de titânio tendo como resposta a eficiência (%) da descoloração.....	118
Tabela 3.9. Relação entre o teor de catalisador fixado nas CPRs com a eficiência fotocatalítica.	121
Tabela 3.10. Resultados de COT e DQO para a amostra de RGY utilizando o catalisador imobilizado antes e após o tratamento fotocatalítico.	126
Tabela 3.11. Percentual médio de descoloração (e desvio padrão) do efluente sintético após 5 h de irradiação.....	128
Tabela 4.1. Alguns trabalhos da literatura sobre a preparação de filmes finos de TiO_2 com as respectivas técnicas e substratos utilizados e orientação obtida.	148
Tabela 4.2. Substratos utilizados para a deposição dos filmes com os respectivos planos de orientação e temperatura de deposição.....	156
Tabela 4.3. Valores para ω -scan ($\Delta\omega$) e ϕ -scan ($\Delta\phi$) para os filmes	

depositados sobre diferentes substratos orientados no plano (100).....	162
Tabela 4.4. Valores para ω -scan ($\Delta\omega$) e ϕ -scan ($\Delta\phi$) para os filmes depositados sobre MgO (100) a diferentes temperaturas.....	168
Tabela 4.5. Valores para ω -scan ($\Delta\omega$) e ϕ -scan ($\Delta\phi$) para os filmes depositados sobre diferentes substratos de safira.	173
Tabela 4.6. Valores para ω -scan ($\Delta\omega$) e ϕ -scan ($\Delta\phi$) para os filmes depositados sobre Safira C a diferentes temperaturas.....	177
Tabela 4.7. Relação de todos os filmes de TiO_2 preparados por PLD e seu desempenho fotocatalítico na degradação do corante RGY.....	190

SIGLAS E ABREVIACÕES

AFM Microscopia de Força Atômica

APL Arranjo Produtivo Local

BC banda de condução

BV Banda de Valencia

COT Carbônico Orgânico Total

DQO Demanda Química de Oxigênio

DRX Difração de Raios X

eV eletrônvolt

h ν fótons

IDH Índice de Desenvolvimento Humano

LEAQ (Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade)

MEV Microscopia Eletrônica de Varredura

nm nanômetro

pH potencial hidrogeniônico

POA Processos Oxidativos Avançados

RB Remazol Preto B

RGY Remazol Amarelo Ouro RNL

RR Remazol Vermelho RB

TiO₂ Dióxido de Titânio

UFPE (Universidade Federal de Pernambuco)

UV Ultravioleta

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO GERAL

1.1. INTRODUÇÃO

A interferência antrópica sobre a natureza tem crescido muito nos últimos anos, devido ao crescimento populacional, ao desenvolvimento tecnológico e à busca por melhor qualidade de vida, gerando impactos consideráveis sobre o planeta. Isto está associado ao maior consumo dos recursos naturais, ou melhor, a uma exploração indiscriminada que causa agressões ambientais de altíssimos impactos na vida de todos os seres vivos (VIEIRA, 2010; HORA, 2001).

Esta exploração indiscriminada tem causado desastres ecológicos, mudanças climáticas, efeito estufa, a destruição da camada de ozônio, entre tantas outras consequências.

Dentre os setores responsáveis por este problema, as atividades industriais têm destaque considerável. Frequentemente os processos de produção geram resíduos tóxicos, tanto líquidos quanto sólidos ou gasosos, os quais muitas vezes são lançados no meio ambiente sem nenhum controle ou tratamento.

Dentro deste contexto encontra-se a indústria têxtil que consome grandes volumes de água no seu processo, gerando um elevado volume de efluentes. A qualidade deste efluente varia com o processo e produtos químicos utilizados, e em geral, constata-se a presença de metais, altos teores de matéria orgânica e cor. O descarte desses poluentes no ecossistema promove um significativo incremento da poluição ambiental, causando interferência na vida aquática (HERRMANN *et al.*, 2001).

Diante da necessidade do controle ambiental, várias medidas estão sendo tomadas pelos órgãos públicos. As leis estão mais rigorosas, a fiscalização mais efetiva e a população cada vez mais exigente. Portanto, é fundamental desenvolver técnicas eficazes para o tratamento desses rejeitos, considerando, inclusive, o seu reaproveitamento no processo.

Existem várias alternativas para o tratamento de efluentes têxteis, mas devido a sua complexidade, nem sempre estes são eficazes ou economicamente viáveis. Por esta razão, muitos grupos de pesquisas têm empenhado esforços em melhorar

os processos de tratamento, propondo novas alternativas, que possam atender as exigências dos órgãos ambientais, sem, contudo, inviabilizar estes tratamentos.

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) se destacam como uma alternativa no tratamento de diversos compostos, muitas vezes persistentes e recalcitrantes como os corantes presentes nos efluentes têxteis. Este tipo de tratamento se baseia na formação de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$), que são altamente oxidantes e capazes de reagir com praticamente todas as classes de compostos orgânicos e inorgânicos. A grande vantagem desse processo é o fato de ser um tipo de tratamento destrutivo, em que o contaminante é degradado através de reações químicas. E sua desvantagem é que nem sempre o composto é degradado totalmente, e as vezes os subprodutos gerados são tão ou mais tóxicos que o composto inicial.

Os POA vêm ganhando espaço no estudo para a recuperação de águas contendo contaminantes não biodegradáveis, por meio de conversão dessas espécies altamente poluentes em compostos biodegradáveis (oxidação parcial) ou CO_2 (oxidação total) para os derivados de carbono, e haletos para o caso de compostos halogenados (KSIBI *et al.*, 2003).

Existem diversas maneiras de se realizar os POA, entre elas podemos citar: $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, reações de Fenton e de Foto-Fenton e fotocatalise heterogênea, além da combinação entre eles.

A fotocatalise heterogênea é um processo simples e prático, necessita apenas de um catalisador fotoativo e de energia para ativá-lo. Alguns trabalhos na literatura tratam de revisões abordando o seu uso nos processos de descontaminação ambiental (GAYA & ABDULLAH, 2008; FUJISHIMA *et al.*, 2007; TIMEA & IMRE, 2003; MILLS & LE HUNTE, 1997; FU *et al.*, 1996), considerando que a fotocatalise heterogênea tem degradado uma grande variedade de compostos orgânicos, tais como: alcanos, cloroalifáticos, álcoois, ácidos carboxílicos, fenóis, cloranfenicóis, herbicidas, surfactantes e corantes).

Em geral, o catalisador utilizado é um semicondutor no estado sólido que pode ser reutilizado várias vezes. Como fonte de energia para ativação pode-se utilizar lâmpadas UV, que são de baixo custo e são fáceis de serem adquiradas. Uma possibilidade para reduzir os custos do processo é a utilização da luz solar em

substituição da lâmpada UV. Alguns trabalhos na literatura fizeram essa opção com bons resultados (GUEDES *et al.*, 2004; HIGARASHI, 1999).

Apesar de muito já ter sido feito nesta área, aumentar a eficiência de fotoconversão e maximizar a taxa de degradação ainda são desafios a serem enfrentados. Outro desafio está relacionado ao reaproveitamento do catalisador. O uso de catalisadores com elevada área superficial (ex. nanopartículas) tende a aumentar a eficiência do processo, entretanto, traz a dificuldade de recuperá-lo após o uso.

Portanto, neste trabalho foi estudado o uso do dióxido de titânio em pó e imobilizado para a degradação de corantes têxteis. Foram avaliadas diferentes formas de impregnação sobre um suporte inerte, no qual foi verificada a eficiência fotocatalítica e possibilidade de reuso. Como também, a influência da orientação do catalisador na forma de filmes finos depositados em diferentes substratos.

Para melhor organização e compreensão dos resultados, este foi dividido em 5 capítulos distintos. No presente capítulo foi levantado os pressupostos teóricos que permeiam a necessidade de desenvolver novas técnicas para o tratamento do efluente têxtil. Foi introduzido um breve histórico da utilização dos corantes desde os primeiros grupos hominídeos, e o significativo aumento em sua demanda com o desenvolvimento da tecnologia nas últimas décadas. Assim como, a importância e algumas características dos corantes da família Remazol, os utilizados nos testes fotocatalíticos.

No segundo capítulo, foram realizados testes para o tratamento fotocatalítico do corante Remazol Amarelo Ouro RNL, especificamente, para verificar a eficiência do sistema utilizando o catalisador em dispersão. Na sequência, foram utilizadas amostras mais complexas, como o efluente sintético, formado a partir da mistura de três corantes distintos; e por fim um efluente real coletado de uma indústria têxtil da região de Caruaru-PE.

Para viabilizar o emprego desta técnica em larga escala, foi imobilizado o catalisador em um suporte inerte. O capítulo 3 descreve a preparação e caracterização deste suporte, avalia três tipos diferentes de impregnação através da eficiência fotocatalítica. Também foi verificada a possibilidade do reuso do

catalisador imobilizado. As amostras tratadas foram as mesmas utilizadas no capítulo 2.

O capítulo 4 trata do uso do catalisador na forma de filmes finos orientados. A preparação de filmes orientados requereu a utilização de uma técnica específica, e para isso esta parte do trabalho foi desenvolvido em cooperação com a Universidade de Rennes 1, na França. O estudo fotocatalítico foi realizado em um novo reator construído no local, e focou-se em avaliar o desempenho dos filmes dentre as orientações obtidas.

Por fim, o capítulo 5 propõe perspectivas para futuros trabalhos.

1.1.1. Corante

Os corantes estão presentes na humanidade desde os tempos remotos, quando eram utilizados pelos caçadores do Período Glacial para pintar as paredes das cavernas reservadas a cultos, criando obras que resistem há milênios (HISTÓRIA, 2000?). Também foram encontrados vestígios desta prática pelos egípcios, encontradas em múmias egípcias, algumas das quais eram coloridas (CORANTES..., 2000?).

Inicialmente os corantes eram obtidos a partir de produtos naturais, tais como folhas, ramos, frutos ou flores de várias plantas. O Pau-Brasil foi uma matéria-prima muito usada no Brasil pelos portugueses, como fonte natural de corante avermelhado. Outra espécie da flora brasileira bastante explorada nesta época foi a *Indigofera tinctoria* de onde se extraía o corante índigo natural (GUARATINI & ZANONI, 2000).

Com a evolução industrial, os corantes passaram a ser amplamente utilizados em diversos setores, como por exemplo, no setor alimentício, farmacêutico, têxtil e tecnológico. Devido a esta demanda, surgiu a necessidade de novas matérias-primas para a produção de novas classes de corantes. Assim, desde 1856 quando o primeiro corante sintético foi obtido, houve uma crescente produção de compostos químicos coloridos, dos quais 10.000 são produzidos em escala industrial (GUARATINI & ZANONI, 2000).

No Brasil, a utilização de corantes tem se mostrado muito significativa na indústria têxtil, onde há uma grande demanda interna por corantes ácidos (8% da demanda mundial) e corantes reativos (4% do consumo mundial) resultantes da grande produção de couros e algodão no país (GUARATINI & ZANONI, 2000). Estima-se, que até 2002, de 750.000 a 800.000 toneladas de corantes e pigmentos eram produzidas mundialmente por ano, dentre as quais cerca de 26.500 toneladas eram consumidas no Brasil a cada ano (KUNZ *et al.*, 2002).

Os corantes podem ser classificados de acordo com sua estrutura química ou de acordo com o método pelo qual ele é fixado à fibra têxtil. Pelo método de fixação,

tem-se: corantes reativos, diretos, azóicos, ácidos, cuba, enxofre, dispersivos, pré-metalizados e branqueadores (GUARATINI & ZANONI, 2000).

Com relação à estrutura química, sabe-se que cerca de 60% dos corantes utilizados na indústria têxtil são do tipo azo, que se caracterizam pela presença do grupo $-N=N-$ (KONSTANTINO & ALBANIS, 2003; KUNZ *et al.*, 2002). Estes corantes fazem parte dos corantes reativos, possuem a capacidade de formar ligações covalentes com as fibras têxteis através de seus grupos reativos, favorecendo as interações com o tecido aumentando a taxa de fixação e reduzindo o consumo de energia (COLPINI *et al.*, 2008).

Os corantes reativos contêm um grupo eletrofílico (reativo) capaz de ligar-se com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras celulósicas, protéicas e poliamidas. Existem numerosos tipos de corantes reativos, entretanto os principais, além dos que contêm a função azo como grupos cromóforos são os que possuem a antraquinona, a clorotriazinila e a sulfatoestilsulfonila (IMMICH, 2006; GUARATINI & ZANONI, 2000).

1.1.1.1. Corantes da família Remazol

Os corantes da família Remazol se enquadram na classe dos corantes reativos e são produzidos pela Hoechst, hoje ligada à Bayer e à BASF corantes, com o nome de Dystar Ltda (ANDRADE, 2008).

O Remazol é fabricado a partir do para-base-éster (PBE), possui em sua estrutura pelo menos um grupo azo, que atua como cromóforo, um grupo sulfato-etilsulfônico ($SO_2CH_2CH_2-OSO_3H$), que é hidrolizado para vinil sulfônico ($SO_2CH=CH_2$) e forma uma ligação covalente forte com o grupo substituinte na fibra (CATANHO *et al.*, 2006).

Foram três os corantes utilizados neste trabalho: Remazol Amarelo Ouro RNL, Remazol Preto B e Remazol Vermelho RB. Algumas características estão descritas na Tabela 1.1.

Tabela 1.1. Características dos corantes azo-aromáticos utilizados nos testes fotocatalíticos.

Nome comercial	Granulometria	Massa molecular (g.mol ⁻¹)	Nº de grupos –N=N–	Colour Index (C I)
Remazol Amarelo Ouro RNL	150%	566,0	mono azo	Reactive Orange 107
Remazol Preto B	133%	991,8	diazo	Reactive Black 5
Remazol Vermelho RB	133%	967,5	mono azo	Reactive Red 198

Fonte: Pesquisa direta

O “Colour Index” (CI) é um catálogo desenvolvido pela “Society of Dyers and Colourists” (no Reino Unido) e pela “American Association of Textile Chemists and Colourists” (no EUA), e é utilizado para classificar um corante em termos de cor, estrutura e método ou tipo de aplicação. Esse índice é editado desde 1924 e revisado a cada três meses (VAN der ZEE, 2002).

A estrutura molecular encontrada na literatura para o corante Remazol Amarelo Ouro RNL (RGY) é a exibida na Figura 1.1 (CATANHO *et al.*, 2006; MAHMOODI *et al.*, 2006). Esse corante apresenta duas bandas de absorção máxima, uma em 240 nm associada aos dois anéis aromáticos, e a outra em 415 nm associada aos grupos –N=N–, que representam o grupo cromóforo da molécula (FENG *et al.*, 2000; SILVERSTEIN *et al.*, 1991), responsáveis pela cor amarelo intenso do referido corante.

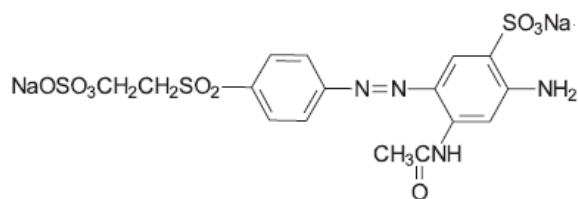


Figura 1. 1. Estrutura molecular do corante *Remazol Amarelo Ouro RNL*.
Fonte: Catanho *et al.* (2006) e Mahmoodi *et al.* (2006).

A estrutura molecular mais aceita na literatura para o corante Remazol Preto B é a que se encontra exibida na Figura 1.2 (KURBUS *et al.*, 2003; WANG *et al.*, 2003; GEORGIU *et al.*, 2002). Esse corante apresenta duas bandas de absorção máxima, uma em 310 nm associada aos dois anéis aromáticos adjacentes, e a outra em 597 nm associada aos grupos $-N=N-$, que representam o grupo cromóforo da molécula (FENG *et al.*, 2000; SILVERSTEIN *et al.*, 1991), responsáveis pela cor azul intensa desse corante.

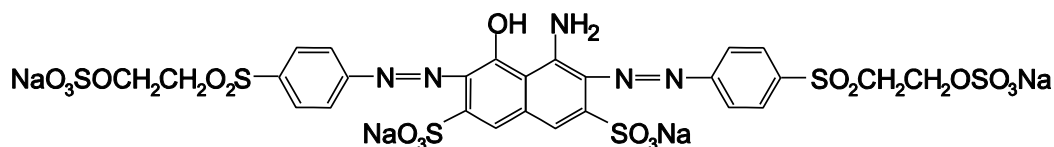


Figura 1. 2. Estrutura molecular do corante *Remazol Preto B*.
Fonte: Kurbus *et al.* (2003), Wang *et al.* (2003) e Georgiou *et al.* (2002).

A estrutura molecular mais aceita na literatura para o Remazol Vermelho RB é a que se encontra apresentada na Figura 1.3 (WU, 2008; CATANHO *et al.*, 2006; ZIELIŃSKA *et al.*, 2003). Esse corante apresenta duas bandas de absorção máxima, uma centrada em 280 nm associada aos anéis aromáticos, e a outra em 518 nm associada ao grupo $-N=N-$, que representa o grupo cromóforo da molécula (ESSAWY *et al.*, 2008; KAUR & SINGH, 2007; SILVERSTEIN *et al.*, 1991), responsável pela cor vermelha desse corante.

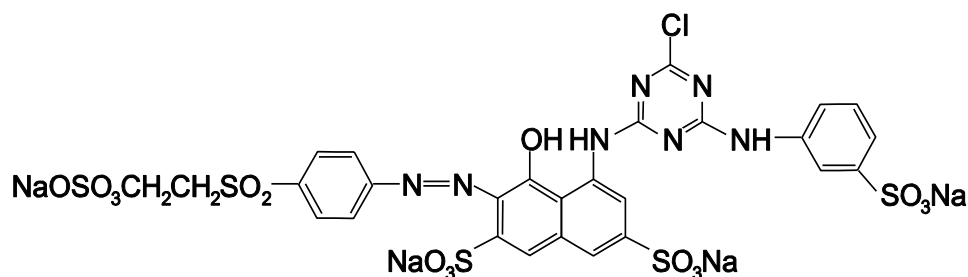


Figura 1. 3. Estrutura molecular do corante *Remazol Vermelho RB*.

Fonte: Wu (2008), Catanho *et al.* (2006) e Zielińska *et al.* (2003).

1.1.2. Indústria têxtil

A indústria têxtil desempenha importante papel na economia brasileira. De acordo com os dados do IBGE (2005b), ela é responsável por mais de 12% dos empregos no setor industrial, relacionado a atividades de fabricação de produtos têxteis e confecção de artigos para vestuário.

De acordo com Bazzo (2005) este setor é um dos que mais empregam no Nordeste brasileiro, e Pernambuco vem se destacando. De acordo com o Relatório de Desempenho Industrial (IBGE, 2008), a atividade têxtil exibe um índice de 92, entre a média regional de 95; um fato bastante significativo visto que São Paulo e Rio de Janeiro, os grandes centros industriais, apresentam índice de 100 e 97, respectivamente. Este índice está relacionado com a composição do crescimento acumulado no ano, comparado com a produção em relação ao mesmo período no ano anterior.

Lima *et al.* (2006) afirmam, com base no Índice de Desenvolvimento Humano (IDH), que as atividades relacionadas com a indústria têxtil, especialmente no Agreste de Pernambuco, constituem uma alternativa de ocupação e renda para a população, diminuindo os efeitos das adversidades climáticas, geográficas e econômicas enfrentadas no estado. De acordo com esses autores, 50% das empresas localizam-se na região metropolitana do Recife, no entanto, a região do

Agreste também se destaca no setor, com 42% das empresas localizadas nos municípios de Santa Cruz do Capibaribe, Toritama e Caruaru.

Essas empresas integram o Arranjo Produtivo Local (APL) de Confecções do Agreste Pernambucano, totalizando sessenta fábricas de roupas (BRITO, 2008). Como principal referência desta atividade, pode-se citar o município de Toritama, responsável por 25% das roupas 'jeans' produzidas no país (BENELLI, 2007), seguido de Caruaru, onde são fabricados 15% das peças (BRITO, 2008).

A instalação destes pólos impulsionou fortemente a economia local, gerando emprego e renda, mas o crescimento acelerado ocasionou vários problemas referentes à organização do setor, dentre os quais, destaca-se a contaminação dos rios da região, decorrente do despejo de rejeito das indústrias têxteis, e o consumo excessivo de água.

1.1.3. Efluente têxtil

Os efluentes coloridos gerados pela indústria têxtil têm sido uma das principais fontes de contaminação dos mananciais aquáticos. A forte coloração presente neste efluente é atribuída à presença de corantes utilizados no tingimento dos tecidos e podem ser observados mesmo em pequenas concentrações (1 mg.L^{-1}) (GRZETCHULSKA & MORAVISKI, 2002). Além dos corantes, outra preocupação pertinente é a presença de metais pesados neste efluente. A espécie do corante e do metal no efluente, bem como suas concentrações, depende da tecnologia e dos processos industriais utilizados e também dos tipos de fibras e produtos químicos empregados (CATANHO *et al.*, 2006).

Durante as etapas de tingimento do tecido, entre 10% e 20% do corante não são fixados às fibras, mas, liberados no processamento e lançados no meio ambiente por meio dos efluentes (KUNZ *et al.*, 2002; ZANONI & CARNEIRO, 2001; GUARATINI & ZANONI, 2000).

Estas indústrias utilizam um grande volume de água durante as operações de lavagem, tingimento e acabamento dos tecidos, além de lavagem de pisos e

equipamentos. Para cada quilo de tecido tingido são utilizados em média 80 litros de água, e podem chegar a valores da ordem de 150 litros, sendo que 80% deste são descartados como efluente e 12% são perdidos por evaporação (IMMICH, 2006).

O consumo de fibra têxtil per capita no Brasil é estimado em 7 kg por habitante por ano (GUARATINI & ZANONI, 2000). De acordo com os dados do IBGE (2005a), mais de 880 mil toneladas de tecidos de algodão foram produzidas apenas no ano de 2005. Se for considerado que todo o algodão produzido é tingido, pode-se estimar um gasto de 70,4 milhões de metros cúbicos de água. Isso gera uma média de 56,3 milhões de metros cúbicos de efluente.

Estes efluentes não devem ser lançados indiscriminadamente no meio ambiente, porque, em um corpo hídrico, a coloração prejudicará a fotossíntese e a oxigenação da água. A presença de compostos coloridos dificulta a penetração de raios solares e a difusão de oxigênio, além disso o processo degradativo do próprio corante no meio poderá seqüestrar oxigênio e/ou originar substâncias tóxicas, causando perturbações à vida aquática.

Os corantes após sofrerem biotransformação no meio ambiente podem se tornar potencialmente prejudiciais ao ser humano, podendo causar alergias, dermatites, irritação na pele, câncer e podem ser mutagênicos (COLPINI *et al.*, 2008; SLEIMAN *et al.*, 2007; GONG *et al.*, 2005). A biotransformação destes corantes pode ser responsável pela formação de aminas, benzidinas e outros intermediários com potencialidade carcinogênica (GUARATINI & ZANONI, 2000). Apesar dessas moléculas serem quimicamente estáveis e apresentarem lenta biodegradação aeróbia (REIFE & FREEMAN, 1996), elas podem ser reduzidas em condições anaeróbias resultando em produtos potencialmente perigosos, como a amina aromática (MANTZAVINOS & PSILLAKIS, 2004). Portanto, a presença desses compostos no meio ambiente poderá trazer conseqüências desagradáveis, causando danos muitas vezes até irreversíveis. Considerando o risco que representa o descarte direto de efluentes contendo corantes orgânicos e a necessidade de reutilização de água no mundo atual, faz-se necessário o tratamento destes efluentes quer seja para descarte (retorno ao meio ambiente), quer seja para reutilização em diversos fins.

Neste contexto, o tratamento de efluentes coloridos tem atraído atenção de muitos grupos de pesquisas nas últimas décadas (SOHRABI & GHAVAMI, 2008). Vários processos são apresentados na literatura para a descoloração de efluentes têxteis, tais como oxidação biológica, adsorção, precipitação química, oxidação química, processos eletroquímico e fotoeletroquímico.

1.1.4. Tratamento biológico

O tratamento biológico, em geral, é a alternativa mais econômica quando comparada aos demais tratamentos. Ele pode ser realizado tanto aerobicamente (com oxigênio) quanto em condições anaeróbicas (sem oxigênio). Para este último, a única necessidade é a ocupação de uma grande área, visto que os microrganismo que atuarão e os nutrientes necessários, já se encontram presentes no efluente.

Entretanto, sua aplicação é restrita a condições específicas de temperatura, pH, ausência de substâncias tóxicas aos microrganismos e boa relação DBO/DQO. Pois, este tipo de tratamento baseia-se na degradação da matéria orgânica através de microorganismos em condições favoráveis.

Como o efluente têxtil apresenta baixa relação DBO/DQO, presença de aditivos químicos e, especialmente, de corantes. No qual, estes são espécies com alta estabilidade química (resistentes ao ataque biológico) e muitas vezes tóxica aos microorganismos, a biodegradação torna-se difícil (SLEIMAN *et al.*, 2007; MURUGANANTHAN & SWAMINATHAM, 2006).

1.1.5. Tratamento químico

Como tratamento químico tem-se usado a adsorção e a precipitação química, que, embora sejam bastante eficazes, não são processos destrutivos. Há apenas a transferência da fase do poluente, e torna-se necessário um tratamento posterior dos rejeitos.

A oxidação química convencional realizada mediante a utilização de substâncias oxidativas, como por exemplo os compostos clorados, apresenta operação simples e eficiência na remoção da coloração, no entanto, promove a formação de subprodutos, muitas vezes mais prejudiciais a biota aquática e a saúde pública que os iniciais.

Por fim, os métodos eletroquímicos e fotoeletroquímicos são técnicas novas empregadas no tratamento de efluente têxteis. Suas principais vantagens são: pouco consumo de produtos químicos, não há produção de rejeitos e alta eficiência na degradação dos corantes. Todavia esses processos necessitam de equipamentos complexos, de difícil operação e alto custo (SAIEN & SOLEYMANI, 2007; MURUGANANTHAN & SWAMINATHAM, 2006).

Diante da ineficácia e/ou complexidade desses métodos para o tratamento de efluente têxtil, observa-se a necessidade de desenvolver novas tecnologias. Os métodos de oxidação destrutiva ou como são mais conhecidos os processos oxidativos avançados (POA), aparecem como possibilidades bastante atrativas por serem mais sustentáveis a longo prazo (CALIMAN *et al.*, 2007; MURUGANANTHAN & SWAMINATHAM, 2006). Estes processos diferem da oxidação convencional devido à formação de compostos oxidantes fortes.

1.1.5.1. Processo oxidativo avançado (POA)

Os POA são tecnologias extremamente eficientes para destruição de compostos orgânicos de difícil degradação, podendo ser considerados uma tecnologia limpa, uma vez que não há transferência de fase dos poluentes (DEZOTTI, 2003). Estes processos se caracterizam pela completa oxidação, ou seja, os compostos são mineralizados a dióxido de carbono e água pela transformação em substâncias não tóxicas ao meio ambiente, destruindo as estruturas cromóforas dos corantes responsáveis pela coloração e os anéis aromáticos presentes em suas estruturas (COLPINI *et al.*, 2008; CALIMAN *et al.*, 2007).

Os POA são baseados na geração de radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), que é fortemente oxidante, pois possui elevado potencial redox (2,8 V) e é capaz de reagir com praticamente todas as classes de compostos orgânicos, promovendo a oxidação de maneira rápida e não-seletiva (NOGUEIRA & JARDIM, 1998). Pode ser usado para oxidar compostos tanto em fase líquida, como gasosa ou adsorvidos em uma matriz sólida (TEIXEIRA & JARDIM, 2004)

Os POA dividem-se em sistemas homogêneos e heterogêneos, e os radicais hidroxilas são gerados com ou sem radiação ultravioleta, como exposto na Tabela 1.2.

Tabela 1.2. Alguns tipos de POA.

	Com radiação	Sem radiação
Homogêneo	O ₃ /H ₂ O ₂ /UV O ₃ /UV H ₂ O ₂ /UV Fe (II)/H ₂ O ₂ /UV	O ₃ /H ₂ O ₂ Fe(II)/H ₂ O ₂
Heterogêneo	Semicondutor/UV Semicondutor/H ₂ O ₂ /UV	Eletro-Fenton

Fonte: Huang *et al.* (1993).

Entre os POA, a fotocatalise heterogênea tem sido amplamente estudada principalmente nas últimas duas décadas. Entre as diversas publicações referentes à fotocatalise, uma série de revisões recentes abordam a aplicação do processo à descontaminação ambiental (AHMED *et al.*, 2010; RAJESHWAR *et al.*, 2008; GAYA & ABDULLAH, 2008; FUJISHIMA *et al.*, 2007).

1.1.5.2. Fotocatálise heterogênea

A fotocatalise heterogênea tem sua origem na década de setenta do século passado quando pesquisas em células fotoeletroquímicas começaram a ser desenvolvidas com o objetivo de produção de combustíveis a partir de materiais de baixo custo (FUJISHIMA *et al.*, 2007).

Em 1972, Fujishima e Honda descreveram a decomposição da água mediada por partículas de TiO₂ irradiadas com UV em uma célula fotoeletroquímica. A partir desta época, muitas pesquisas foram dedicadas ao entendimento de processos fotocatalíticos envolvendo a oxidação da água e de íons inorgânicos (NOGUEIRA & JARDIM, 1998).

A fotocatalise heterogênea caracteriza-se pela utilização de um catalisador no estado sólido. Os catalisadores usados neste processo são semicondutores, os quais possuem uma estrutura de bandas bem definida. A energia de *bandgap* é a energia mínima necessária para excitar o elétron e promovê-lo da banda de valência para a banda de condução (HERRMANN *et al.*, 2001; MILLS *et al.*, 2002; YAMAZAKI *et al.*, 2001).

Quando o semicondutor é exposto à radiação de energia maior ou igual à energia de *bandgap*, um elétron é promovido a um estado excitado e forma-se um par elétron/buraco (e^- , h^+). Estes buracos mostram potenciais eletroquímicos bastante positivos, na faixa de +2,0 a +3,5 V medidos contra um eletrodo de calomelano saturado, os valores destes potenciais dependem do semicondutor e do pH. Este potencial é suficientemente positivo para gerar radicais $\bullet OH$ a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor (Equação 1.1-1.3). Os radicais gerados podem, posteriormente, oxidar o contaminante orgânico (HIGARASHI, 1999; TEIXEIRA & JARDIM, 2004).



A eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par de elétron/buraco o que resulta na liberação de calor (Equação 1.3) (HIGARASHI, 1999). Um mecanismo simplificado para a fotoativação de um semicondutor é ilustrado na Figura 1.4.

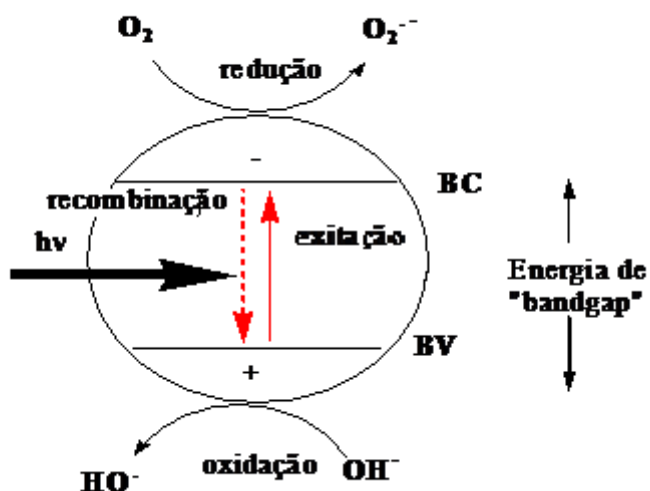


Figura 1. 4. Mecanismo simplificado para fotoativação de um semicondutor.
Fonte: Nogueira e Jardim (1998).

Estudos têm demonstrado que o mecanismo de degradação não se dá exclusivamente através do radical hidroxila mas também através de outras espécies radicalares derivadas de oxigênio ($O_2^{\cdot-}$, $HO_2^{\cdot}$, etc), formadas pela captura de elétrons foto gerados (HIRAKAWA *et al.*, 2009).

Em geral, os catalisadores mais empregados são semicondutores:

- Dióxido de titânio (TiO_2)
- Óxido de zinco (ZnO)
- Sulfeto de zinco (ZnS)
- Sulfeto de cádmio (CdS)
- Trióxido de tungstênio (WO_3)
- Trióxido de ferro (Fe_2O_3)

1.1.5.3. Dióxido de titânio como fotocatalisador

O dióxido de titânio (TiO_2) é um sólido branco, cujo ponto de fusão é 1800°C , possui excelente propriedade de pigmentação, tem boas propriedades dielétricas e alta absorção ultravioleta (RIGONI, 2006). A capacidade de absorver na região UV faz com que o TiO_2 seja um bom fotocatalisador.

O TiO_2 pode ser encontrado na natureza em três formas alotrópicas: brukita, anatase e rutilo. A forma brukita é a mais rara, ocorrendo dificilmente na natureza. A anatase é metaestável e converte-se a rutilo a altas temperaturas (BOUJDAY *et al.*, 2004). Ambas as fases, anatase e rutilo (Figura 1.5), são semicondutoras, com *bandgap* de 3,23 eV e 3,1 eV, respectivamente, porém apenas a forma anatase é fotoativa (DOCTERS *et al.*, 2004).

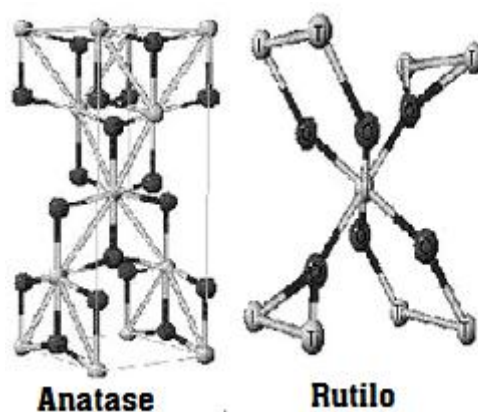


Figura 1. 5. Arranjo dimensional do TiO_2 na forma de anatase e rutilo.

Fonte: Porkodi e Arokiamary (2007).

Apesar da literatura referenciar a anatase como fotoativa, muitos experimentos têm utilizado o dióxido de titânio comercial da Degussa P25, que é composto por uma mistura das fases anatase e rutilo, com excelentes resultados na fotodegradação de diversas classes de compostos. De acordo com Hurum *et al.* (2006), a mistura entre as duas fases apresenta um efeito sinérgico, resultado da transferência de elétrons através do contato interfacial das bandas de valência e de condução, aumentando a separação de cargas na superfície das partículas e

resultando em melhor eficiência da fotocatalise. Wahi *et al.* (2005) estudaram a eficiência fotocatalítica do dióxido de titânio em várias proporções da mistura anatase com rutilo. Os autores observaram melhores resultados da atividade fotocatalítica na fotodegradação do composto Vermelho Congo utilizando o TiO_2 comercial P25 fornecido pela Degussa. Canle *et al.* (2005) verificaram que o processo de adsorção no P25 é mais eficiente que nas fases anatase ou rutilo separadamente; podendo este fato contribuir para melhorar a eficiência fotocatalítica dessa mistura.

Independentemente de usar apenas a fase anatase ou anatase adicionada a um pouco de rutilo, a fotocatalise heterogênea com TiO_2 apresenta várias vantagens potenciais sobre os métodos tradicionais, como por exemplo (TEIXEIRA & JARDIM, 2004; DEZOTTI, 2003):

1. Ampla variedade de compostos orgânicos podem ser mineralizados;
2. Não necessita da adição de oxidantes químicos;
3. Não é tóxico;
4. Possibilidade de reuso do catalisador;
5. Permite o emprego da radiação solar para sua ativação;
6. Constitui um processo de custo relativamente baixo.

Trabalhos da literatura mostram que corantes como “acridina orange” (LU *et al.*, 2008b), “congo red” (SAKKAS *et al.*, 2010) e “alcian blue ” (CALIMAN *et al.*, 2007), pesticidas (LHOMME *et al.*, 2005; TOPALOV *et al.*, 2003) e uma variedade de compostos aromáticos (KUSVURAN *et al.*, 2005; CALZA *et al.*, 2004; PAOLA *et al.*, 2003) são eficientemente degradados pelo TiO_2 assistido por radiação UV ($\lambda_{\text{máx}}$ 365 nm). Além disso, o TiO_2 também pode ser utilizado no pós-tratamento de esgotos sanitários ou no tratamento de água potável, utilizando-o no processo de desinfecção e aproveitando seu poder bactericida (MENDEZ-HERMIDA *et al.*, 2007; FERREIRA & DANIEL, 2004).

1.1.5.4. Imobilização do catalisador

A utilização de catalisadores na forma de partículas tem sido largamente referenciada na literatura, por ser um método simples e eficiente (ALONSO *et al.*, 2009; DUTTA *et al.*, 2009; TARIQ *et al.*, 2008; LU *et al.*, 2008a; PARK *et al.*, 2008). Contudo a recuperação do catalisador após o uso é muito difícil, necessitando de sucessivos processos de decantação, centrifugação e filtração.

Com o intuito de minimizar tais problemas, tem-se empenhado esforços para a imobilização do catalisador em um suporte, como vidro, zeólita e fibras celulósicas (PRADO & COSTA, 2009; BEHNAJADY *et al.*, 2008; HOSSEINI *et al.*, 2007). Este procedimento tem demonstrado duas grandes vantagens: a facilidade de remoção do catalisador do meio e a facilidade na reutilização. Entretanto, os sistemas em suspensão são mais eficientes que suportados, pois, como as partículas do catalisador estão dispersas na solução, a transferência da massa é favorecida (TEIXEIRA *et al.*, 2004).

Se o suporte possuir elevada área superficial este problema poderá ser minimizado, tendo-se ainda como contribuição a diminuição da quantidade de material requerida. Neste caso, surgem duas possibilidades interessantes: o uso de filmes finos e o uso de cerâmicas porosas reticuladas. Tanto os filmes quanto as cerâmicas porosas possuem elevada razão área/volume, requerem o emprego de uma quantidade mínima de material e podem ser facilmente recuperados após o uso.

A literatura já mostra bons resultados com o uso desta estratégia de imobilização (HOSSEINI *et al.*, 2007). Em alguns casos, o uso do dióxido de titânio imobilizado mostrou ser mais eficiente que em suspensão devido ao uso de suportes adequados (LI *et al.*, 2008; SIDDIQUEY *et al.*, 2008; LHOMME *et al.*, 2005; PARRA *et al.*, 2004). Abordagem mais detalhada sobre o uso desta estratégia pode ser encontrada no capítulo 3.

1.1.6. Planejamento fatorial

É comum encontrar na literatura experimentos envolvendo fotocatalise sendo realizados de forma univariada. Em geral, os experimentos ocorrem fixando algumas condições e variando apenas um fator para obter a melhor condição. Assim procedendo, o pesquisador não leva em consideração a influência que uma variável pode exercer sobre as outras. Ou seja, além de consumir tempo e recursos financeiros no processo de otimização, pode não chegar a um resultado satisfatório.

Para contornar este problema, pode-se empregar as análises multivariadas, como, por exemplo, o planejamento fatorial. O planejamento fatorial é uma ferramenta baseada em princípios estatísticos, em que diversas variáveis são manipuladas ao mesmo tempo, permite otimizar o processo de forma simples e econômica e obtêm-se o máximo de informações (BARROS NETO *et al.*, 2001).

O planejamento fatorial utilizando dois níveis é o mais simples, e é bastante útil para determinar a influência das variáveis e os efeitos causados por suas interações. Para realizar esta análise, fixa-se os valores de todas as variáveis que se deseja estudar em dois níveis, nível superior (+) e inferior (-). Em seguida monta-se uma matriz composta de todas as combinações possíveis entre os níveis. É importante também realizar repetições, para se ter a medida do erro experimental. Assim, pode-se avaliar se os efeitos causados pelas variáveis e suas interações são significativas ou se são apenas flutuações estatísticas (FERREIRA, 2003).

O planejamento fatorial pode ser completo ou fracionário. A escolha por realizar um planejamento fracionário em detrimento ao completo, geralmente é feita quando se deseja realizar uma triagem entre um grande número de variáveis para verificar quais são significativas. Com a fragmentação do planejamento fatorial completo em fracionário, é possível estudar mais fatores com menos ensaios, o que permite a redução dos custos, otimização do tempo e rapidez dos resultados (ANACLETO & SANTOS, 2007; BARROS NETO *et al.*; 2001). Segundo Box *et al.* (1987) apud Ferreira (2003) os planejamentos fatoriais fracionados são úteis nas etapas iniciais de desenvolvimento de processos, já que esses planejamentos são muito interessantes em termos qualitativos.

Os planejamentos fatoriais fracionários 2^{k-1} são planejamentos fatoriais onde o número de experimentos são frações de um planejamento fatorial 2^k . Desta forma as interações de maior ordem não podem ser consideradas por se encontrarem confundidas com efeitos principais. Este procedimento, no entanto, não é crítico, visto que na maioria dos casos as interações de maior ordem não são de fato relevantes (BARROS NETO *et al.*; 2001).

Como já mencionado, é importante se fazer os experimentos em replicatas para se estimar o erro experimental. Entretanto, o número de repetições também tem efeito direto no custo de um planejamento experimental. Uma alternativa ao uso das replicatas é a utilização de pontos centrais como forma de se estimar o erro experimental. Os pontos centrais são combinações dos fatores no nível intermediário (0) testadas um determinado número de vezes (ANACLETO & SANTOS, 2007).

No que se refere a fotocatalise, muitas variáveis estão envolvidas no processo, e portanto o planejamento fatorial torna-se de grande utilidade. Vários trabalhos utilizam esta ferramenta de elaboração e análise dos experimentos (SAKKAS *et al.*, 2010; LIN *et al.*, 2009; FERNÁNDEZ *et al.*, 2009; BEHNAJADY *et al.*, 2008; SLEIMAN *et al.*, 2007; CALIMAN *et al.*, 2007; MANSILLA *et al.*, 2006). Sleiman *et al.* (2007) analisaram a influência dos parâmetros: pH inicial da solução, fluxo de luz, concentração do catalisador (TiO_2) e concentração inicial do corante, no estudo da fotocatalise do corante azo “Metanil Yellow”. Caliman *et al.* (2007) estudaram o efeito de três variáveis (pH inicial da solução, tempo de radiação e concentração de H_2O_2) otimizando a degradação fotocatalítica do corante “Alcian Blue 8” utilizando como catalisador suspensões de TiO_2 .

No presente trabalho, realizou-se o estudo baseado em planejamento fracionário (Capítulo 2) com o objetivo de reconhecimento do sistema. A adoção do planejamento fracionário em detrimento do completo foi baseada na possibilidade de reduzir pela metade o número de experimentos. Devido a sua simplicidade e baixo custo, o planejamento fatorial fracionário em dois níveis é muito utilizado em estudos preliminares, pois permite fazer uma triagem dos fatores que mais influenciam na resposta analítica (SANTOS *et al.*, 2008). Entretanto, o uso deste planejamento tem como consequência o confundimento de todos os efeitos principais bem como das interações simples, o que neste caso está sendo avaliado são os contrastes. As

relações entre os contrastes são obtidas a partir da relação geradora do fatorial fracionário, e assim são avaliados quais os mais importantes (BARROS NETO *et al.*, 2001).

Uma vez estabelecida as melhores condições do processo fotocatalítico, o estudo do catalisador imobilizado, no capítulo 3, foi realizado através de planejamento fatorial 2^2 . Por fim, no último capítulo, foi realizada apenas análise univariada, pois o objetivo era de conhecer a influência de apenas um fator: a orientação do catalisador na forma de filmes.

1.1.7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMED, S. ; RASUL, M.G. ; MARTENS, W. N. ; BROWN, R. ; HASHIB, M.A. Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments. *Desalination*, v. 261, p. 3-18, 2010.

ALONSO, E. ; MONTEQUI, I. ; COCERO, M.J. Effect of synthesis conditions on photocatalytic activity of TiO₂ powders synthesized in supercritical CO₂, *J. Supercrit. Fluids* v. 49, p. 233–238, 2009.

ANACLETO, C. A.; SANTOS, N. T. Estudo do número de repetições e de diferentes resoluções de fatoriais completos 2k sobre as estimativas dos efeitos dos fatores e da interação entre eles. In: ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 27, 2007, Foz do Iguaçu, PR, 1-10p.

ANDRADE, J. **Informação** [Comunicação pessoal]. Mensagem recebida por <andrade_juca@yahoo.com.br> em: 10 out. 2008.

BARROS NETO, B.; SCARMINO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Campinas, SP, Editora Unicamp, 2001.

BAZZO, R. **Indústria Têxtil contribui para melhoria nas condições de vida em Pernambuco**. 2005. Disponível em: <<http://www.algodao.agr.br/>>. Acesso em: 28 ago. 2008.

BEHNAJADY, M.A. ; MODIRSHAHLA, N. ; M. MIRZAMOHAMMADY, B. VAHID ; BEHNAJADY, B. Increasing photoactivity of titanium dioxide immobilized on glass plate with optimization of heat attachment method parameters, *J. Hazard. Mater.* v.160, p. 508–513, 2008.

BENELLI, A. **Lavanderias do Agreste Pernambucano poluem rio.** 2007. Disponível em: <<http://www.portaldaslavanderias.com.br/>>. Acesso em: 22 ago. 2008.

BOUJDAY, S., UNSCH, F. W., PORTES, P., BOCQUET, J.-F., COLBEAU-JUSTIN, C. Photocatalytic and electronic properties of TiO₂ powders elaborated by sol-gel route and supercritical drying. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* v. 83, p. 421–433, 2004.

BRITO, V. **Falta mão-de-obra prejudica produção no pólo confeccionista de Caruaru.** 2008. Disponível em:< <http://www.interjornal.com.br> >. Acesso em: 24 ago. 2008.

CALIMAN, A. F.; COJOCARU, C.; ANTONIADIS, A.; POULIOS. I. Optimized photocatalytic degradation of Alcian Blue 8 GX in the presence of TiO₂ suspensions. *J. Hazard. Mater.* v. 144, p. 265–273, 2007.

CALZA, P.; C. MEDANA, C. BAIOCCHI, E. PELIZZETTI. Photocatalytic transformations of aminopyrimidines on TiO₂ in aqueous solution. *Appl. Catal., B* v.52, p. 267–274, 2004.

CANLE, M. L.; SANTABALLA, J.A.; VULLIET, E. On the mechanism of TiO₂-photocataly degradation of aniline derivatives. *J. Photochem. Photobiol., A* v. 175, p. 192–200, 2005.

CATANHO, M.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J. Avaliação dos tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis. *Quím. Nova.* v. 29 n. 5, p. 983-989, 2006.

COLPINI, L. M. S.; ALVES, H. J.; SANTOS, O. A. A.; COSTA, C. M. M. Discoloration and degradation of textile dye aqueous solutions with titanium oxide catalysts obtained by the sol-gel method. *Dyes Pigments* v. 76, p. 525-529, 2008.

CORANTES: A QUÍMICA DAS CORES. 2000(?). Disponível em: <<http://www.qmc.ufsc.br/qmcweb/artigos/dye/corantes.html>>. Acesso em: 20 ago. 2008.

DEZOTTI, M. **Processos Oxidativos Avançados**. Rio de Janeiro: UFRJ, 2003.

DOCTERS, T.; CHOVELON, J. M.; HERRMANN, J. M.; DELOUME, J. P. Syntheses of TiO₂ photocatalysts by the molten salts method Application to the photocatalytic degradation of Prosulfuron. *Appl. Catal., B* v. 50, p. 219-226, 2004.

DUTTA, S. ; PARSONS, S.A. ; C. BHATTACHARJEE, P. JARVIS, DATTA, S. ; BANDYOPADHYAY, S. Kinetic study of adsorption and photo-decolorization of Reactive Red 198 on TiO₂ surface, *Chem. Eng. J.* v. 155, p. 674-679, 2009.

ESSAWY, A. A.; EL-HAG ALI, A.; ABDEL-MOTTALEB, M. S. A. Application of novel copolymer-TiO₂ membranes for some textile dyes adsorptive removal from aqueous solution and photocatalytic decolorization. *J. Hazard. Mater.* v. 157, n. 2-3, p. 547-552, 2008.

FENG, W.; NANSHENG, D.; HELIN, H. Degradation mechanism of azo dye C. I. Reactive Red 2 by iron powder reduction and photooxidation in aqueous solutions. *Chemosphere*. v. 41, n. 8, p. 1233-1238, 2000.

FERNÁNDEZ, C.; LARRECHI, M. S.; CALLAO, M. P. Study of the influential factors in the simultaneous photocatalytic degradation process of three textile dyes. *Talanta*, v. 79, n. 5, p. 1292-1297, 2009.

FERREIRA, A. A. **Abordagem estatística e computacional na otimização de meios de cultura para produção de antibióticos: o caso da cefalosporina C**. 2003, 215 f. Tese de Doutorado – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, Brasil.

FERREIRA, I. V. L.; DANIEL, L. A. Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário. *Eng. sanit. ambient.* v. 9, n. 4, p. 335-342, 2004.

FU, X. ; CLARK, L. A. ; ZELTNER, W. A. ; ANDERSON, M. A. Effects of reaction temperature and water vapor content on the heterogeneous photocatalysis oxidation of ethylene. *J. Photochem. Photobiol., A.* v. 97, p. 181-186, 1996.

FUJISHIMA, A.; ZHANG, X. ; TRYK, D.. A. Heterogeneous photocatalysis : From water photolysis to applications in environmental cleanup. *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 32, n. 14, p. 2664-2672, 2007.

GAYA, U. I. ; ABDULLAH, A. H. Heterogeneous photocatalysis degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *J. Photochem. Photobiol., C.* v. 9, p. 1-12, 2008.

GEORGIU, D.; MELIDIS, P.; AIVASIDIS, A.; GIMOUHOPOULOS, K. Degradation of azo-reactive dyes by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide. *Dyes Pigments.* v. 52, p. 69-78, 2002.

GONG R, DING Y, LI M, YANG C, LIU H, SUN Y. Utilization of powdered peanut hull as biosorbent for removal of anionic dyes from aqueous solution. *Dyes Pigments* v. 64, p. 187, 2005.

GRZETCHULSKA, J.; MORAVISKI, A. W. Photocatalytic decomposition of azo-dye acid black 1 in water over modified titanium dioxide. *Appl. Catal.* v. 36, p. 45-51, 2002.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis. *Quím. Nova.* v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.

GUEDES, C. L.; SEGATO, T. P.; CORBUCCI, L. V.; MAURO, E. Estudo e otimização da fotocatálise com TiO₂ aplicado e suportado em superfície de filme de

petróleo sob luz solar. In: XIX SIMPOSIO IBEROAMERICANO DE CATÁLISIS, México, p.290-299, 2004.

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

HIGARASHI, M. M. **Processos oxidativos avançados aplicados à remediação de solos brasileiros contaminados com pesticidas**. 1999. 77 f. Tese de Doutorado em Química Analítica, Curso de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, UNICAMP. Campinas.

HIRAKAWA, T.; KOGA, C.; NEGISHI, N.; TAKEUCHI, K.; MATSUZAWA, S. An approach to elucidating photocatalytic reaction mechanisms by monitoring dissolved oxygen: Effect of H₂O₂ on photocatalysis. *Appl. Catal., B*, v. 87, n° 1-2, p. 46-55, 2009.

HISTÓRIA. 2000 (?). Disponível em: <http://www.abiquim.org.br/corantes/cor_historia.asp>. Acesso em: 20 ago. 2008.

HORA, K. E. R. **O processo de urbanização e o papel da educação ambiental**. 2001. Disponível em: <http://www.abrali.com/016meio_ambiente/o_processo_de_urbanizacao_e_o_papel_01.htm>. Acessado em: 19 nov. 2010.

HOSSEINI, S.N.; S.M. BORGHEI, M. VOSSOUGH, N. TAGHAVINIA. Immobilization of TiO₂ on perlite granules for photocatalytic degradation of phenol. *Appl. Catal., B* v.74, p. 53–62, 2007.

HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Manage.* v. 13, p. 361-377, 1993.

HURUM, D.C., AGRIOS, A.G.; S.E. CRIST, K.A. GRAY, T. RAJH, THURNAUER, M.C. Probing reaction mechanisms in mixed phase TiO₂ by EPR. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* v. 150, p. 155–163, 2006.

IBGE **Produção e vendas dos produtos e/ou serviços industriais segundo classe de atividades e descrição dos produtos – Brasil**, 2005a. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br>>. Acessado em: 28 ago. 2008.

IBGE, **Diretoria de Pesquisas, Coordenação de Indústria, Pesquisa Industrial Anual – Empresa**, 2005b. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br>>. Acessado em: 28 ago. 2008.

IBGE, **Relatório de Desempenho Industrial**, 2008. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br>>. Acesso em 28 ago. 2008.

IMMICH, A. P. S. **Remoção de corantes de efluentes têxteis utilizando folhas de Azadirachta Indica como adsorvente**. 2006. 119 f. Dissertação da UFSC, Florianópolis.

JAIN, R.; SHRIVASTAVA, M. Photocatalytic Removal of Hazardous dye Cyanosine from Industrial Waste Using titanium Dioxide. *J. Hazard. Mater.* v. 152, p. 216-220, 2008.

KAUR, S.; SINGH, V. Visible light induced sonophotocatalytic degradation of Reactive Red dye 198 using dye sensitized TiO₂. *Ultrason. Sonochem.* v. 14, p. 531-537, 2007.

KONSTANTINOOU, I. K.; ALBANIS, T. A. Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: intermediates and degradation pathways. *Appl. Catal., B* v. 42, p. 319-335, 2003.

KSIBI, M.; AMOR, S. B.; CHERIF, S.; ELALOUI, E.; HOUAS, A.; ELALOUI, M.; J. Photodegradation of lignin from black liquor using a UV/TiO₂ system. *Photochem. Photobiol. A: Chem*, v.154, n. 2-3, p.211-218, 2003.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas Tendências No Tratamento De Efluentes Têxteis. *Quim. Nova.* v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

KURBUS, T.; LE MARECHAL, A. M.; VONCINA, D. B. Comparison of $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ and $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ processes for the decolorisation of vinylsulphone reactive dyes. *Dyes Pigments.* v. 58, p. 245-252, 2003.

KUSVURAN, E.; SAMIL, A.; ATANUR, O. M.; ERBATUR, O. Photocatalytic Degradation Kinetics of di and tri- substituted Phenolic Compounds in Aqueous Solution by TiO_2/UV . *Appl. Catal., B* v. 58, p. 211-216, 2005.

LHOMME, L.; S. BROSILLON, D. WOLBERT, J. DUSSAUD. Photocatalytic degradation of a phenylurea, chlortoluron, in water using an industrial titanium dioxide coated media. *Appl. Catal., B* v. 61, p. 227–235, 2005.

LI, F.; SUN, S.; JIANG, Y.; XIA, M.; SUN, M.; XUE, B. Photodegradation of an azo dye using immobilized nanoparticles of TiO_2 supported by natural porous mineral. *J. Hazard. Mater.* v. 152, n. 3, p. 1037-1044, 2008.

LIMA, M. C. P.; MELO, A. S.; LIMA, R. C. Um Exame da Relação entre a Indústria da Moda e Variáveis Sócio-econômicas no Estado de Pernambuco. In: XLIV CONGRESSO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE ECONOMIA E SOCIOLOGIA RURAL, Fortaleza. 2006.

LIN, Y. ; FERRONATO, C. ; DENG, N. ; WU, F. ; CHOVELON, J.-M. Photocatalytic degradation of methylparaben by TiO_2 : Multivariable experimental design and mechanism . *Appl. Catal., B.* v.88, p. 32-41, 2009.

LU, C-H. ; WU, W-H. ; KALE, R.B. Microemulsion-mediated hydrothermal synthesis of photocatalytic TiO_2 powders, *J. Hazard. Mater.* v. 154, p. 649–654, 2008a.

LU, C-S.; F-D. MAI, C-W. WU, R-J WU, C-C. CHEN. Titanium dioxide-mediated photocatalytic degradation of Acridine Orange in aqueous suspensions under UV irradiation. *Dyes Pigments* v. 76, p. 706-713, 2008b.

MAHMOODI, N. M.; ARAMI, M.; LIMAE, N. Y. ; GHARANJIG, K.; ARDEJANI, F. D. Decolorization and mineralization of textile dyes at solution bulk by heterogeneous nanophotocatalysis using immobilized nanoparticles of titanium dioxide. *Colloids Surf., A*. v. 290, p. 125–131, 2006.

MANSILLA, H. D.; BRAVO, C.; FERREYRA, R.; LITTER, M. I.; JARDIM, W. F.; LIZAMA, C.; FREER, J.; FERNÁNDEZ, J. Photocatalytic EDTA degradation on suspended and immobilized TiO₂. *J. Photochem. Photobiol., A*. v. 181, p. 188-194, 2006.

MANTZAVINOS, D.; PSILLAKIS, E. Enhancement of biodegradability of industrial wastewaters by chemical oxidation pre-treatment. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* V. 79, n. 5, p. 431-454, 2004.

MENDEZ-HERMIDA, F.; ARES-MAZAS, K. G. MCGUIGAN, M. BOYLE, C. SICHEL, P. FERNANDEZ-IBANEZ. Disinfection of drinking water contaminated with *Cryptosporidium parvum* oocysts under natural sunlight and using the photocatalyst TiO₂. *J. Photochem. Photobiol., B* v. 88, p. 105–111, 2007.

MILLS, A. ; LE HUNTE, S. An overview of semiconductor photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol., A*. v. 108, n. 1, p. 1-35, 1997.

MILLS, A.; ELLIOTT, N.; PARKIN, I. P.; O'NEILL, S. A.; CLARK, R. J. Novel TiO₂ CVD films for semiconductor photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol., A*, v. 151, p. 171-179, 2002.

MURUGANANTHAN, M.; SWAMINATHAN, M. Photocatalytic decolourisation and degradation of Reative Orange 4 by TiO₂UV process. *Dyes Pigments* v. 68, p. 133-142, 2006.

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

PAOLA, A.; V. AUGUGLIARO, L. PALMISANO, G. PANTALEO, E. SAVINOV
Heterogeneous photocatalytic degradation of nitrophenols. *J. Photochem. Photobiol., A* v.155, p. 207–214, 2003.

PARK, H. ; JIE, H. ; K-H. CHAE, J-K. PARK, M. ANPO; LEE, D-Y. Improvement of photocatalytic behavior of chemical-vapor-synthesized TiO₂ nanopowders by post-heat treatment. *Curr. Appl. Phys.* v. 8, p. 778–783, 2008.

PARRA, S.; STANCA, S. E.; GUASQUILLO, I.; THAMPI K. R. Photocatalytic degradation of atrazine using suspended and supported TiO₂. *Appl. Catal., B:* v. 51, p. 107–116, 2004.

PORKODI, K.; AROKIAMARY, D. S. Synthesis and spectroscopic characterization of nanostructured anatase titania: A photocatalyst. *Mater. Charact.* v. 58, n. 6, p. 495-503, 2007.

PRADO, A.G.S.; COSTA, L.L. Photocatalytic decoloration of malachite green dye by application of TiO₂ nanotubes, *J. Hazard. Mater.* v. 169, p. 297–301, 2009.

RAJESHWAR, K. ; OSUGI, M.E. ; W. CHANMANEE, C.R. CHENTHAMARAKSHAN, M.V.B. ZANONI, P. KAJITVICHYANUKUL, KRISHNAN-AYER, R. Heterogeneous photocatalytic treatment of organic dyes in air and aqueous media. *J. Photochem. Photobiol., C.* v. 9, p. 171-192, 2008.

REIFE, A.; FREEMAN, H. S. **Environmental Chemistry of Dyes and Pigments**, first Ed. John Wiley and Sons Inc., Canada, 1996.

RIGONI, R. E. **Degradação de corante alimentício amarelo crepúsculo utilizando fotocatalise.** , 2006, 75 f. Dissertação de Mestrado, Erechim, RS, Brasil.

SAIEN, J.; SOLEYMANI, A.R. Degradation and mineralization of Direct Blue 71 in a circulating upflow reactor by UV/TiO₂ process and employing a new method in kinetic study. *J. Hazard. Mater.* v. 144, p. 506–512, 2007.

SAKKAS, V. A. Md. ; ISLAM, A. ; STALIKAS, C. ; ALBANIS, T. A. Photocatalytic degradation using design of experiments: A review and example of the Congo red degradation. *J. Hazard. Mater.* v. 175, p. 33-44, 2010.

SIDDIQUEY, I. A.; FURUSAWA, T.; SATO, M.; HONDA, K.; SUZUKI, N. Control of the photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles by silica coating with polydiethoxysiloxane. *Dyes Pigm.* v. 76, p. 754-759, 2008.

SILVERSTEIN, R. M.; BASDLER, G. C.; MORRILL, T. C.; **Spectrophotometric Identification of Organic Compounds**. 5. ed. New York: John Wiley & Sons, 1991.

SLEIMAN, M.; VILDOZO, D.; FERONATO, C.; CHOVELON, J.-M. Photocatalytic degradation of azo dye Metanil Yellow: Optimization and kinetic modeling using a chemometric approach. *Appl. Catal., B* v. 77, p. 1-11, 2007.

SOHRABI, M. R.; GHAVAMI, M. Photocatalytic degradation of Direct Red 23 dye using UV/TiO₂: Effect of operational parameters. *J. Hazard. Mater.* v. 153, p. 1235-1239, 2008.

TARIQ, M. A.; M. FAISAL, M. SAQUIB, M. MUNEER. Heterogeneous photocatalytic degradation of an anthraquinone and a triphenylmethane dye derivative in aqueous suspensions of semiconductor. *Dyes Pigments* v. 76, p. 358-365, 2008.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Processos oxidativos avançados**. Caderno temático v.3, Instituto de Química UNICAMP, Campinas, 2004.

TIMEA, P.; IMRE, P. Photocatalytic degradation of hydrocarbonos by bentonite and TiO₂ in aqueous suspensions containing surfactants. *Colloids Surf., A*, v. 230, p. 191-199, 2003.

TOPALOV, A.; D. MOLNÁR-GÁBOR, B. ABRAMOVIĆ, S. KOROM, D. PERIĆIN. Photocatalytic removal of the insecticide fenitrothion from water sensitized with TiO₂ *J. Photochem. Photobiol., A* v. 160, p. 195–201, 2003.

VAN der ZEE, F. P. **Anaerobic azo dye reduction**. 2002. 154 f. Doctoral Thesis. Wageningen University, The Netherlands.

VIEIRA, E. F. **Dinâmica dos ambientes naturais**. 2010. Disponível em: <http://ihgrgs.org.br/artigos/ambientes_naturais.htm>. Acessado em: 19 nov. 2010.

WAHI, R. K.; YU, W. W.; LIU, Y., MEJIA, M. L., FALKNER, J. C., NOLTE, W., COLVIN, V. L. Photodegradation of Congo Red catalyzed by nanosized TiO₂. *J. Mol. Catal. A: Chem.* v. 242, p. 48–56, 2005.

WANG, C.; YEDILER, A.; LIENERT, D.; WANG, Z.; KETTRUP, A. Ozonation of an azo dye C.I. Remazol Black 5 and toxicological assessment of oxidation products. *Chemosphere*. v. 52, p. 1225-1232, 2003.

WU, CHUNG-HSIN. Effects of operational parameters on the decolorization of C.I. Reactive Red 198 in UV/TiO₂-based systems. *Dyes Pigments*. v. 77, p. 31-38, 2008.

YAMAZAKI, S.; TSUKAMOTO, H.; ARAKI, K.; TANIMURA, T.; TEJEDOR-TEJEDOR, I.; ANDERSON, M. A. Photocatalytic Degradation of gaseous tetrachloroethylene on porous TiO₂ pellets. *Appl. Catal., B*, v. 33, p. 109-117, 2001.

ZANONI, M. V. B.; CARNEIRO, P. A. O descarte dos corantes têxteis. *Ciência Hoje*, p.1-11, 2001.

ZIELIŃSKA, B.; GRZECHULSKA, J.; MORAWSKI, A. W. Photocatalytic decomposition of textile dyes on TiO₂-Tytanpol A11 and TiO₂-Degussa P25. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* v. 157, n. 1, p. 65-70, 2003.

CAPÍTULO 2. AVALIAÇÃO DO USO DO CATALISADOR EM DISPERSÃO

2.1. INTRODUÇÃO

Muitos trabalhos na literatura reportam a importância da degradação dos corantes têxteis, por estes serem considerados de alta toxicidade, especialmente os da classe dos corantes reativos que envolvem o grupo azo (FERNÁNDEZ *et al.*, 2009; KHATAEE *et al.*, 2009; LU *et al.*, 2008; COSTA *et al.*, 2004; DANESHVAR *et al.*, 2003). Todavia, existem poucos trabalhos na literatura sobre o tratamento do corante têxtil Remazol Amarelo Ouro RNL (RGY). Ningam *et al.* (1996) descoloriram soluções contendo este corante através de tratamento biológico. Catanho *et al.* (2006) e Cervantes *et al.* (2009) trataram soluções similares através da fotoquímica. Bi *et al.* (2009) e Khraisheh (2003) utilizaram os métodos de POA para a degradação deste mesmo corante, empregando como agente oxidante o dióxido de cloro e ozônio, respectivamente. Bustard *et al.* (1998) e Akzu e Tezer (2005) recuperaram o corante através da adsorção com algas e Besinella *et al.* (2009) com carvão ativado.

Apenas Mahmoodi *et al.* (2006) utilizaram o processo fotocatalítico com TiO_2 imobilizado para a degradação do corante RGY. Estes autores imobilizaram o catalisador nas paredes internas do reator de vidro, utilizaram a radiação UV-C e pH natural da solução (~6), condições parecidas a adotada no presente trabalho, porém com a metade da concentração do corante (50 mg.L^{-1}) e adição de peróxido de hidrogênio (300 mg.L^{-1}).

O corante RGY é de grande importância comercial e ambiental, pois tem sido largamente utilizado nas indústrias têxteis para tingimento em fibra de algodão e sua produção atinge mais de 200 t.ano^{-1} (ANDRADE, 2008). O uso do RGY ocorre em função de suas características, como excelente força colorística, fácil aplicação e alta eficiência para a obtenção de diversas tonalidades: marrom, caqui, bordô, laranja, verde forte e ajustar os tons de pretos.

É importante destacar que cada tipo de corante possui um comportamento diferente frente a um processo fotocatalítico de degradação. Dependendo da estrutura do corante e das condições empregadas, diferentes mecanismos podem

ser acionados, levando à produção de diferentes subprodutos (mais ou menos tóxicos que o corante inicial) (KHATAEE *et al.*, 2009; CHEN *et al.*, 2007; DEZOTTI, 2003).

Muitos estudos citados na literatura abordam a fotodegradação de soluções de corantes específicos (KHATAEE *et al.*, 2009; LU *et al.*, 2008; COLPINI *et al.*, 2008; TARIQ *et al.*, 2008; SOHRABI & GHAVAMI, 2008; CALIMAN *et al.*, 2007; SAIEN & SOLEYMANI, 2007; CHEN *et al.*, 2007; KIM & PARK, 2006; MURUGANANDHAN & SWAMINATHAN, 2006; PAPADAM *et al.*, 2007; RIGONI, 2006; DANESHVAR *et al.*, 2003). No entanto, poucos trabalhos reportam o tratamento de efluente têxtil sintético a partir da mistura de vários corantes ou mesmo do efluente têxtil real por fotocatalise (SAHEL *et al.*, 2010; FERNÁNDEZ *et al.*, 2009; GARCIA *et al.*, 2009; PEKAKIS *et al.*, 2006; COSTA *et al.*, 2004).

Enfatiza-se a complexidade desses poluentes de maneira isolada. Porém, é negligenciado que o efluente têxtil real é um composto complexo, comumente formado pela mistura de diversos corantes, formulado em função da obtenção de uma cor desejada, de aditivos, de fibras têxteis, inclusive de matéria orgânica advinda dos dejetos sanitários (PEKAKIS *et al.*, 2006; FREITAS, 2002).

O tratamento fotocatalítico, como tantos outros, é uma opção para reduzir a agressividade destes efluentes no meio ambiente. Assim, é importante que seja estudada a eficiência deste processo em efluentes têxteis reais. E este por sua complexidade, se faz necessário estudar o comportamento de um sistema isolado para depois ampliar o estudo a efluentes reais.

Assim, neste trabalho procurou-se entender como o corante têxtil RGY se comporta frente a um tratamento fotocatalítico. Em seguida, procurando contribuir também com a avaliação do uso mais amplo dos tratamentos fotocatalíticos, estudou-se sistemas mais complexos - primeiro um efluente sintético formado a partir da mistura de três corantes e depois um efluente real de uma indústria têxtil.

Inicialmente, realizou-se alguns experimentos exploratórios baseado em planejamento fracionário, na busca de identificar as melhores condições experimentais, como pH da solução, concentração do catalisador, tempo de exposição e tipo de radiação. Uma vez determinadas as melhores condições de uso, avaliou-se a eficiência do tratamento fotocatalítico em efluentes mais complexos.

2.2. OBJETIVOS

2.2.1. Objetivo geral

- Estudar o comportamento de soluções simples (Remazol Amarelo Ouro RNL) e complexas (mistura de corantes e efluente real) mediante o tratamento fotocatalítico empregando partículas de TiO_2 dispersas.

2.2.2. Objetivos específicos

- Avaliar a possibilidade de tratamento de efluentes contendo o corante têxtil Remazol Amarelo Ouro RNL (RGY) via processo fotocatalítico mediado por TiO_2 ;
- Estudar o efeito da variação de alguns parâmetros operacionais, como concentração do catalisador, pH inicial da solução, tempo e tipo de radiação, na descoloração e degradação do corante têxtil RGY utilizando o dióxido de titânio em dispersão;
- Avaliar a eficiência do método, usando as melhores condições obtidas, para tratar amostras complexas, como por exemplo, uma amostra de efluente têxtil sintético (mistura de corantes) e uma amostra efluente têxtil real.

2.3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

É vasta a literatura que trata da fotocatalise mediada por TiO_2 em dispersão para a degradação de corantes têxteis. Dentre alguns artigos pode-se citar Caliman *et al.* (2007) que estudaram a fotodegradação do corante catiônico Alcian Azul 8 GX, Sohrabi e Ghavami (2008) que estudaram a degradação fotocatalítica do corante Vermelho Direto 23, Lu *et al.* (2008) que estudaram a degradação do alaranjado de Acridina, Papadam *et al.* (2007) que estudaram a degradação do Ácido Alaranjado 20 e Muruganandham e Swaminathan (2006) que estudaram a degradação do Amarelo Reativo 14. Todos estes autores buscaram compreender o processo fotocatalítico com base no estudo da variação de diversos parâmetros operacionais e sua influência na eficiência fotocatalítica.

2.3.1. Fatores que influenciam o processo fotocatalítico

São vários os fatores que influenciam a fotocatalise, além do tipo do catalisador e de sua forma de utilização. Entre eles pode-se citar a adsorção das moléculas a serem oxidadas na superfície do catalisador, o pH da solução e a fonte luminosa.

2.3.1.1. Adsorção

Segundo Fox e Dulay (1993) a adsorção é um pré-requisito para que o processo de oxidação ocorra de forma eficiente, pois consideram que a recombinação dos elétrons e dos buracos fotogerados é muito rápida. Desta forma, a transferência de elétrons interfaciais é cineticamente competitiva apenas quando o doador ou acceptor é pré-adsorvido antes da fotocatalise.

A forma mais fraca de adsorção é a fisissorção, caracterizada pela ausência de ligação química entre o adsorvato e o substrato. Este tipo de adsorção ocorre através de forças de interações intermoleculares, como por exemplo forças de van der Waals (SOMORJAI, 1994; FIGUEIREDO & RIBEIRO, 1989). Também pode ocorrer uma adsorção química (quimissorção), na qual há a ocorrência de ligações químicas entre adsorvato e a superfície e a possível ruptura de ligações entre os átomos da molécula adsorvida (THOMAS & THOMAS, 1997; BOND, 1987).

2.3.1.2. pH

O pH é considerado um dos parâmetros mais importantes para o processo fotocatalítico. O seu efeito na reação fotocatalítica pode ser explicado principalmente pelas cargas presentes na superfície do TiO_2 (ponto isoelétrico¹, $\text{pH}_{\text{iep}} = 6$) e pela constante de dissociação do composto orgânico. Uma vez que as alterações no pH modificam a carga superficial do semicondutor, a adsorção da molécula na superfície do catalisador pode ser favorecida ou não (MURUGANANDHAN & SWAMINATHAN, 2006).

Além disso, a foto-oxidação é acompanhada da liberação de prótons, e a eficiência pode mudar com o pH devido à protonação reversível da superfície do TiO_2 ou de sítios da molécula do corante (POULIOS & TSACHPINIS, 1999), conforme é indicado nas equações abaixo:



¹ O ponto isoelétrico pode ser entendido como aquele em que é igual concentração de grupos protonados e desprotonados na superfície das partículas do semicondutor

2.3.1.3. Tipo de radiação

Para ativação do semicondutor no processo fotocatalítico, comumente utiliza-se a radiação ultravioleta (UV). Esta se encontra na faixa do espectro eletromagnético compreendido na região entre 100 a 400 nm, o que corresponde ao *bandgap* do TiO₂. Desta forma, a radiação UV é suficientemente energética para fotogerar um par elétron-buraco, que estará envolvido nas reações de oxidação do contaminante orgânico. A Comissão Internacional de Iluminação (CIE, 1987) a subdivide em 3 tipos: UV-A, UV-B e UV-C. Esta diferenciação se dá em função da faixa de comprimento de onda, sendo a UV-C com comprimento de onda menor e a UV-A com comprimento de onda maior:

UV-A 320 a 400 nm

UV-B 280 a 320 nm

UV-C 100 a 280 nm

Alguns autores têm empregado a radiação UV-C para a fotocatalise por ser mais energética e por isso mais eficiente (SAIEN & SOLEYMANI, 2007; KIM & PARK, 2006; MAHMOODI *et al.*, 2006). Entretanto, como a energia necessária para ativar o dióxido de titânio é de 3,2 eV, comprimentos de onda menores que 387 nm já são suficientes para induzir processos fotocatalíticos (Equação 2.3) (MAHAN & MYERS, 1995):

$$\lambda = \frac{h.c}{E_{BG}} \quad (2.3)$$

λ : comprimento de onda (nm)

h: Constante de Planck = $4,136 \times 10^{-15}$ (eV.s)

c: velocidade da luz = $2,998 \times 10^8$ (m/s)

E_{BG} : energia do *bandgap* = 3,2 (eV)

Com relação à fonte de radiação, as lâmpadas ultravioletas possuem baixo custo e podem ser facilmente substituídas quando necessário. Também são versáteis e podem ser instaladas em reatores de diferentes formas e tamanhos, projetadas com materiais mais resistentes e assim instaladas em ambientes com reatividade química (FALKENSTEIN & COOGAN, 1997).

Outra fonte de luz para a fotocatalise é a utilização da luz solar. De toda energia solar que chega à atmosfera terrestre, apenas 51% atinge a superfície: 25% penetra diretamente e os outros 26% são difundidos para a Terra através dos gases e aerossóis, como ilustrado na Figura 2.1. Sabe-se que a maior parte da energia radiante do sol está concentrada nas regiões visível (43%) e infravermelho próximo (49%) e apenas 7% encontra-se no ultravioleta (GRIMM, 1999).

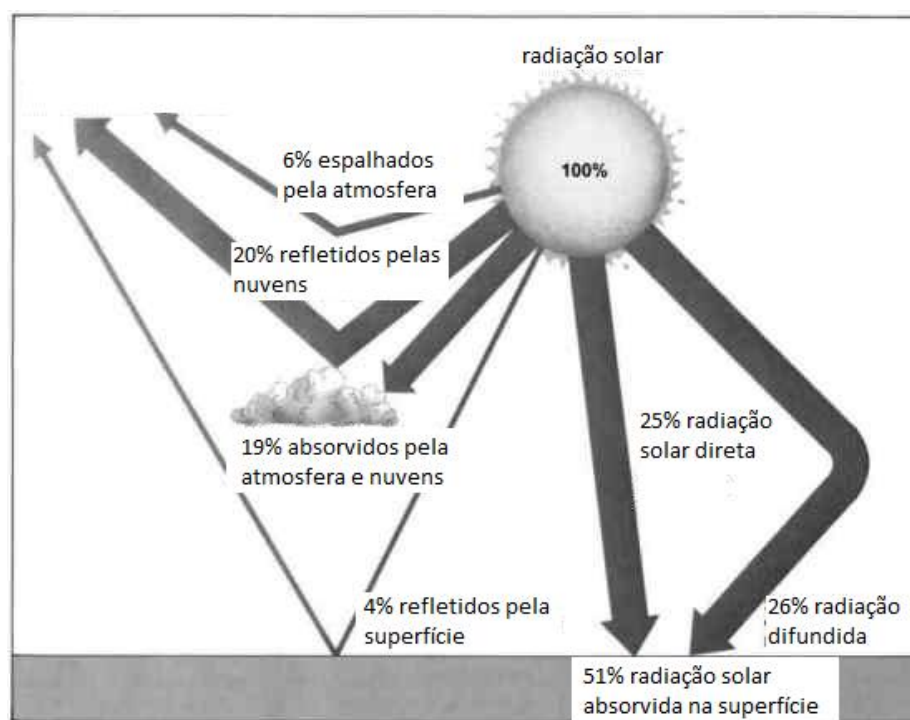


Figura 2. 1. Representação da distribuição percentual da radiação solar incidente na superfície terrestre

Fonte: Grimm (1999).

Da radiação ultravioleta que atinge a superfície terrestre, a fração de comprimentos de onda onde se obtêm a energia suficiente para ativar o dióxido de titânio (inferior a 387 nm) representa, aproximadamente, 3% do espectro solar (FERREIRA & DANIEL, 2004). Esta porcentagem pode parecer pequena, a primeira

vista, no entanto ela é suficiente para excitar o semicondutor e promover a fotodegradação de uma gama de compostos (KUO & HO, 2006; CHING *et al.*, 2004; OYAMA *et al.*, 2004; KONSTANTINOOU & ALBANIS, 2003; KUMARA *et al.*, 1999).

2.3.2. Processo de degradação de corantes através da fotocatalise

O processo fotocatalítico ocorre em várias etapas e depende da estrutura do corante envolvido (LU *et al.*, 2008; DEZOTTI, 2003). É importante conhecer o processo da degradação dos compostos, especialmente os subprodutos gerados, pois estes podem se tornar tão perigosos quanto o composto inicial.

Lu *et al.* (2008) e Chen *et al.* (2007) sugeriram que o processo de degradação através da fotocatalise mediada por TiO_2 em suspensão para corantes “acridine Orange” e Verde de Malaquita, respectivamente, deve ocorrer competitivamente por duas vias diferentes de foto-oxidação: destruição da estrutura do cromóforo e N-de-metilação. Quando as moléculas de corante estão localizadas próximo à superfície do TiO_2 , o grupo dimetilamina neutraliza a superfície, e portanto o processo N-de-metilação predomina durante os estágios iniciais. A destruição da estrutura do anel aromático ocorre, na maioria das vezes, somente após a plena N-de-metilação do corante.

Khataee *et al.* (2009) explicam que o mecanismo de degradação mediada por TiO_2 para três corantes que possuem o grupo azo-aromático podem ocorrer da seguinte maneira: a formação do grupo NH, formado pelo equilíbrio entre as duas formas tautoméricas, como mostrado na Figura 2.2 no caso do ácido alaranjado 12, conduz a abstração do átomo de hidrogênio iniciando a degradação da molécula destes corantes. Fragilizando desta forma o grupo azo, que seguidamente é atacado pelos radicais hidroxilas, transformando-o em dois grupos amino (R-NH_2), que por ataques sucessivos de átomos de $\text{H}^\bullet$ formam íons NH_4^+ . Estes autores confirmaram este mecanismo através da identificação da presença de íons amônio e N_2 (gás nitrogênio), provavelmente oriundo desta degradação.

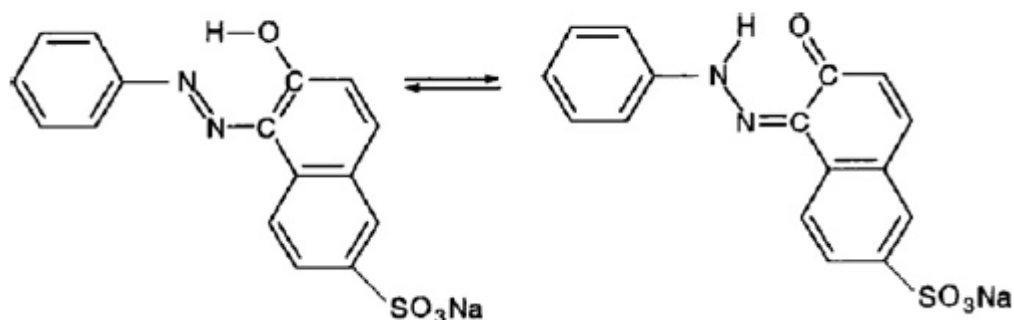


Figura 2. 2. Equilíbrio entre as duas formas tautoméricas do C.I. ácido alaranjado 12. Fonte: Khataee *et al.* (2009).

Sleiman *et al.* (2007) também propuseram um mecanismo de degradação para o azo-corante “Metanil Yellow” submetido à fotocatalise com TiO_2 em suspensão. Os referidos autores confirmam a maior probabilidade de degradação da molécula iniciar com a ruptura do grupo azo, e este pode ocorrer de duas formas: o ataque da hidroxila ao anel aromático que possui o grupo amino seguido da clivagem da dupla ligação azo e/ou a clivagem direta da ligação azo, o que resulta no aparecimento do benzeno sulfônico e difenil amina (Figura 2.3). De acordo com a proposta, a total degradação deste corante levaria à formação de íons NH_4^+ , NO_3^- e SO_4^{2-} . Os autores verificaram, de fato, um rápido aumento na concentração de íons sulfato nas primeiras 3 h de irradiação e as concentrações de amônia e o nitrato também aumentaram proporcionalmente ao aumento do tempo de irradiação, sugerindo a viabilidade do mecanismo proposto.

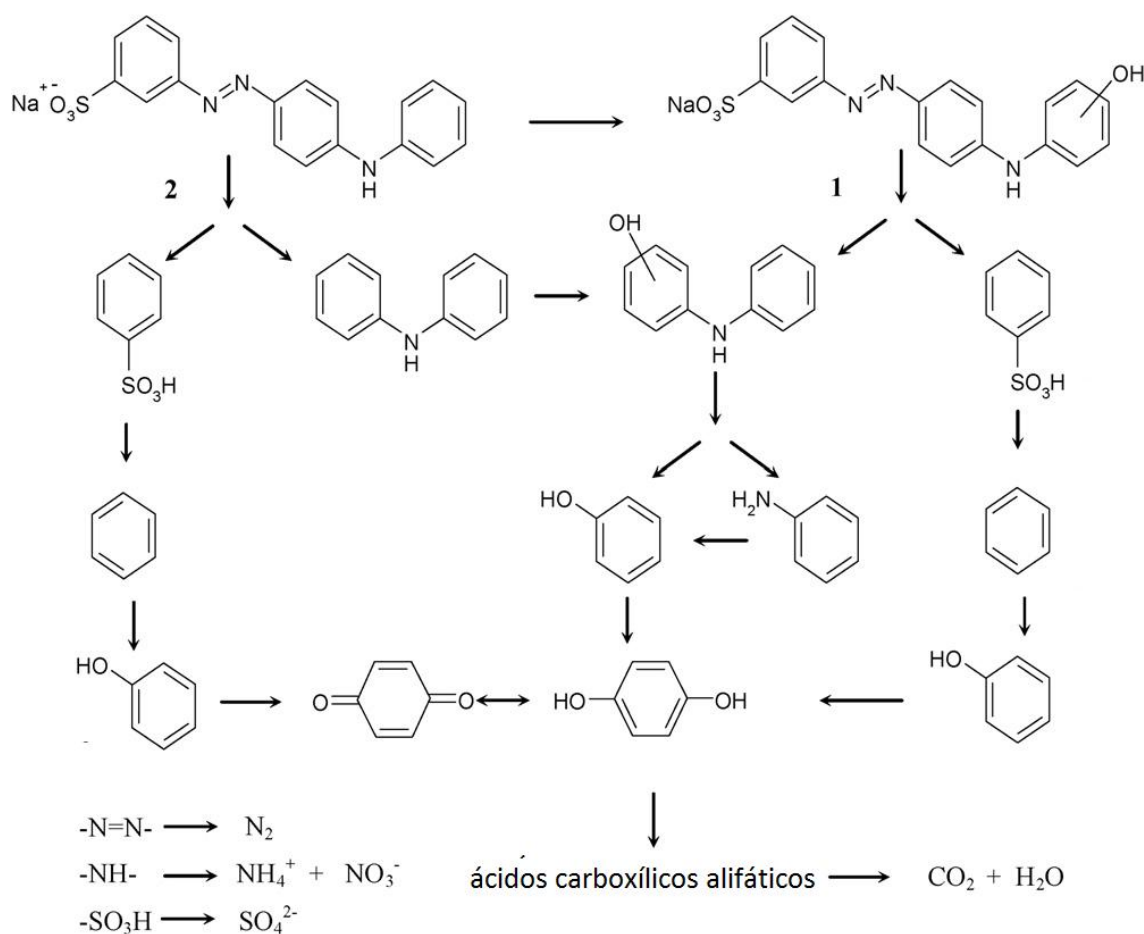


Figura 2. 3. Propostas de rotas para a degradação fotocatalítica do “metanil yellow” com TiO_2 em suspensão. Fonte: Sleiman *et al.* (2007).

He *et al.* (2007) estudaram a mineralização do azo corante C.I. amarelo reativo 84, e mais uma vez, concordam que a clivagem da ligação azo antecede ao ataque do anel aromático. Confirmado através da identificação gradativa de compostos intermediários ao longo do tempo de irradiação. Como produtos finais detectaram o diácido buteno, uréia e os ácidos fórmico, oxálico e acético, o que denota a clivagem dos anéis aromáticos e da dupla ligação $\text{N}=\text{N}$.

Outros trabalhos também relatam a transformação de corantes da família Remazol em ácidos fórmico, oxálico e acético através fotocatalise. Mahomoodi *et al.* (2006) observaram a presença destes compostos como produtos intermediários na degradação do corante remazol vermelho reativo 152, e seu desaparecimento após 240 min de irradiação provavelmente devido à conversão a produtos mais estáveis como CO_2 , nitrato ou amônia. Costa *et al.* (2004) propuseram a formação da

benzoquinona seguido da oxidação à ácido oxálico como principais intermediários do mecanismo de degradação do corante Remazol Azul Brilhante.

Genç (2004) avaliou a biodegradabilidade dos produtos gerados pela fotocatalise. Primeiro, submeteram o azo corante Cibracon ao tratamento fotocatalítico mediado por TiO_2 durante 120 min, em seguida realizaram o teste da Demanda Biológica de Oxigênio (DBO) que indicou maior degradação biológica dos produtos gerados pela fotocatalise quando comparado ao corante sem tratamento.

Brosillon *et al.* (2008) também avaliaram a biodegradabilidade do azo corante amarelo reativo 145 após o tratamento fotocatalítico com TiO_2 comercial. Os autores consideraram a inibição para o microorganismo *P. Fluorescens* relacionado ao percentual da descoloração do composto em 25, 50 e 100% medido em 419 nm. Foi verificado crescimento deste microrganismo proporcional ao aumento da descoloração, atingindo níveis máximos quando exposto a amostra completamente descolorida através da fotocatalise. Isso significa que os subprodutos gerados são biodegradáveis e esta assimilação é maior quanto maior for a descoloração do composto, ou são atóxicos favorecendo o crescimento dos microrganismos a medida que o corante é degradado.

2.4. MATERIAL E MÉTODOS

Nesta etapa, os testes fotocatalíticos foram realizados com o catalisador em pó (TiO_2 - P25, fornecido pela Degussa), disperso na solução contendo o corante ou sem catalisador para os testes de fotólise. Inicialmente foi utilizada uma solução simples, contendo apenas o corante têxtil Remazol Amarelo Ouro RNL (RGY). Posteriormente, foram utilizadas soluções mais complexas, como o efluente sintético formado por uma mistura de três corantes têxteis (o corante RGY, o Remazol Vermelho RB (RR) e Remazol Preto B (RB)) e o efluente têxtil real, coletado numa indústria têxtil de Caruaru, no intuito de estudar a eficiência fotocatalítica nas condições encontradas em efluentes industriais. Todos os corantes utilizados foram fornecidos pela Dystar.

2.4.1. Testes fotocatalíticos

Os experimentos foram realizados inicialmente para o tratamento da solução do corante têxtil RGY (100 mg.L^{-1}) a fim de obter as melhores condições experimentais (pH, tempo e tipo de radiação, concentração do catalisador). Este estudo foi necessário devido ao fato de não haver muitos dados na literatura sobre a degradação fotocatalítica do referido corante (RGY). Uma vez fixadas as variáveis, foi estudada a influência da etapa de pré-adsorção do corante durante o processo de fotodegradação do catalisador.

Após obtida as melhores condições experimentais (pH, tempo, concentração do catalisador), realizou-se o teste com amostras mais complexas. Para o efluente sintético, foram utilizados $33,33 \text{ mg.L}^{-1}$ de cada corante, já o efluente têxtil real possui composição desconhecida.

Todos os ensaios foram realizados em batelada, a temperatura ambiente, utilizando água deionizada em todas as amostras. Para cada amostra (cada placa

de petri) foi utilizado 50 mL de solução e o catalisador em dispersão. O sistema foi operado em condição estacionária (sistema sem fluxo, nem agitação mecânica).

Quando necessário, o ajuste do pH foi realizado utilizando soluções de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaOH e $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ H_2SO_4 . Para o pH 6, as amostras não sofreram ajuste, visto que este é o pH natural da solução de RGY.

Dois tipos de radiação foram testados, a artificial (UV-C) e a natural (solar). Para a radiação artificial utilizou-se três lâmpadas Philips 30W com $\lambda_{\text{máx}} = 253 \text{ nm}$ instaladas em um reator de 744 cm^2 (Figura 2.4). Para a radiação natural, as amostras foram expostas a luz solar, no período compreendido entre 8 às 16 h, apenas em dias ensolarados (Figura 2.5). Nesta situação, as amostras foram protegidas com um filme fino de PVC. Estes experimentos foram realizados no LEAQ (Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade), localizado na UFPE (Universidade Federal de Pernambuco) em Recife-PE (latitude $08^\circ 03'$, longitude $34^\circ 52'$ e 4 m de altitude).

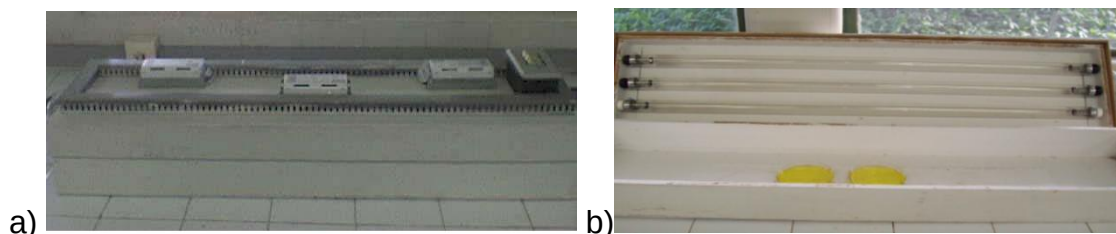


Figura 2. 4. Reator de radiação UV-C: a) reator fechado e b) reator aberto com duas placas de petri com amostras.



Figura 2. 5. Exposição do corante Remazol Amarelo Ouro RNL à radiação solar.

Para avaliar a descoloração e a degradação das amostras, a Espectroscopia UV-visível (Espectrômetro Aquamater, Merck) foi a principal técnica analítica empregada. Inicialmente foram obtidas duas curvas analíticas da Absorbância versus Concentração a partir de uma solução aquosa do corante RGY e do efluente sintético (RGY, RR e RB) de 100 mg L⁻¹ e apropriadas diluições, em que as absorbâncias foram medidas num comprimento de onda de 415 nm, 518 nm e 597 nm para RGY, RR e RB, respectivamente, utilizando-se cubetas de quartzo de 1 cm de caminho ótico. As concentrações escolhidas foram: 1, 5, 10, 20, 30, 50, 70 e 100 mg L⁻¹ das soluções.

A absorbância das amostras foi medida imediatamente depois de transcorrido o tempo de reação. A partir da absorbância medida foi possível determinar a concentração dos corantes após o tratamento fotocatalítico, e assim, obter a percentagem de descoloração do corante. Também foi realizada uma análise da absorbância em toda a região UV-Vis versus varredura entre 190 a 600 nm. Além dos sinais referentes a absorção dos grupos cromóforos dos corantes, também foi analisado o sinal centrado em 240 nm está relacionado à absorção do anel aromático, conforme Silverstein *et al.* (1991) e Feng *et al.* (2000), e foi utilizado como um dos parâmetros para investigar a degradação.

Para avaliar o nível de mineralização das amostras também foram realizadas análises de Carbono Orgânico Total (COT) medidas através do analisador da Shimadzu (analisador da Shimadzu VWS) e Demanda Química de Oxigênio (DQO) pelo método titulométrico com refluxo fechado (APHA, 2005). Para estas análises, as amostras (~50 mL) com ou sem tratamento fotocatalítico foram centrifugadas, filtradas e transferidas para recipientes âmbar e fechado, devidamente limpos e rotulados, mantidos em geladeira (10°C) no praxo máximo de 15 dias.

2.4.2. Análises exploratórias dos parâmetros experimentais.

Os experimentos desta etapa exploratória foram elaborados com base no planejamento fatorial fracionário para a fotodegradação do corante RGY. A escolha das variáveis estudadas teve como base trabalhos da literatura, (CHIOU *et al.*, 2008; SALES *et al.*, 2008; EMILIO *et al.*, 2007; KONSTANTINO & ALBANIS, 2003; DANESHVAR *et al.*, 2003) que investigaram o efeito de diversos parâmetros operacionais sobre a fotodegradação, tais como: pH da solução, concentração do catalisador, tempo de irradiação e adição de peróxido de hidrogênio. Assim, neste trabalho, optou-se por estudar estes parâmetros exceto este último, além do tipo de radiação (artificial e solar), pois buscou-se empregar uma técnica ambientalmente correta.

A Tabela 2.1 apresenta os níveis codificados para os fatores do planejamento fracionário 2^{4-1} . Como resposta foi observada a eficiência na descoloração do corante, medida através da leitura de absorbância em 415 nm. Os dados obtidos foram processados por meio do programa *STATISTICA* (6.0). Todas as análises estatísticas foram realizadas considerando um nível de 95% de confiança ($p < 0,05$).

Tabela 2.1. Valores dos níveis codificados e valores reais das variáveis estudadas no planejamento fracionário 2^{4-1}

Fatores	Níveis		
	-1	0	+1
pH	5	6	7
Tempo (h)	5	6	7
TiO ₂ (g.L ⁻¹)	0,5	0,67	0,84
Radiação	Solar	Solar/ UV-C	UV-C

Na Tabela 2.2 estão expostas as relações entre os contrastes obtidas a partir da relação geradora do fatorial fracionário, a matriz geradora empregada foi I=abcd.

Tabela 2.2. Relações entre os contrastes do planejamento fracionário 2^{4-1}

Sinais	Contrastes
a=bcd	$I_a=a+bcd$
b=acd	$I_b=b+acd$
c=abd	$I_c=c+abd$
d=abc	$I_d=d+abc$
ab=cd	$I_{ab}=I_{cd}= ab+cd$
ac=bd	$I_{ac}=I_{bd}= ac +bd$
ad=cb	$I_{ad}=I_{cb}= ad=cb$
I=abcd	$M+1/2 (abcd)$

a=pH, b= tempo, c=concentração do catalisador, d=tipo de radiação, M=média de todas as respostas e I =contrastos.

Para avaliar a eficiência do processo fotocatalítico quanto à degradação do corante RGY, verificou-se a redução da banda de absorção em 240 nm, bem como a remoção de DQO e COT, para as amostras submetidas às condições experimentais do ponto central com radiação solar.

2.4.3. Efeito tempo x concentração TiO_2

Com o intuito de compreender o efeito da concentração de TiO_2 no sistema fotocatalítico empregado, foi realizada mais uma série de experimentos. A eficiência fotocatalítica foi verificada com o tempo de exposição das amostras à radiação (3 e 5 h) variando o teor de TiO_2 entre 0,0 e 0,8 g.L⁻¹. As demais condições foram fixadas em pH 6 e radiação UV-C. Os experimentos foram realizados sem réplicas, totalizando em 8 amostras, utilizando 50 mL da solução do corante RGY com concentração de 100 mg.L⁻¹.

2.4.4. Avaliação da pré-adsorção na eficiência da fotocatalise.

Trabalhos da literatura referenciam um aumento da eficiência da atividade fotocatalítica em função da pré-adsorção do corante (SAQUIB *et al.*, 2008; SLEIMAN *et al.*, 2007; PAPADAM *et al.*, 2007). Por essa razão estudou-se a influência desta adsorção prévia, colocando a solução do corante têxtil RGY em contato com o catalisador por 30 minutos na ausência de radiação. Este procedimento foi realizado com e sem agitação, para verificar também a influência deste parâmetro. Para os ensaios realizados sob agitação foram utilizadas bombas de pequeno fluxo (Resun AC-1500) introduzindo ar em sistema contínuo. Os resultados obtidos foram comparados com aqueles provenientes da fotocatalise direta (sem adsorção prévia). Os experimentos foram realizados utilizando-se pH natural do corante (≈ 6), 3 h de radiação UV-C, $0,3 \text{ g.L}^{-1} \text{ TiO}_2$ e 50 mL da solução do corante RGY com concentração de 100 mg.L^{-1} . As medidas foram realizadas em quadruplicatas.

2.4.5. Avaliação da descoloração/degradação em amostras complexas.

Nesta parte do trabalho, os experimentos foram realizados com um efluente sintético formado pela mistura de três corantes com $33,33 \text{ mg.L}^{-1}$ de cada (RGY, RR e RB). Em seguida, avaliou-se o sistema de tratamento com um efluente real da indústria Beira Rio, localizada no município de Caruaru-PE. O efluente real foi coletado uma única vez em março de 2008. Foram realizadas coletas em dois pontos da indústria: após o tanque de equalização e após o efluente receber o tratamento físico-químico antes de ser lançado no rio Ipojuca, que passa pela região.

Para a realização destes experimentos, a concentração do catalisador foi fixada em $0,3 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO_2 sob radiação UV-C e o pH de ambas as amostras (sintética e real) foi mantido no natural (entre 6 e 7). O tempo de exposição variou entre 3 e 5 h. Assim, como os demais testes, estes experimentos foram realizados

em condições estacionárias. Os experimentos foram realizados em duplicatas para maior confiabilidade dos resultados.

O tratamento fotocatalítico para o efluente real foi realizado no efluente têxtil bruto, sem nenhum tratamento prévio. Como resposta para a eficiência da fotocatalise foi observada a remoção da Demanda Química de Oxigênio (DQO), segundo o método descrito na APHA (2005). Para esta análise, as amostras (~50 mL) com ou sem tratamento fotocatalítico foram centrifugadas, filtradas e transferidas para recipientes âmbar e fechado, devidamente limpos e rotulados, mantidos em geladeira (10°C) no prazo máximo de 15 dias.

Foi realizada também uma análise da concentração inicial e residual do corante por espectrometria UV-Vis, na região entre 190 e 600 nm, para a identificação dos sinais de absorção do efluente bruto e após o tratamento fotocatalítico. A avaliação do nível de descoloração foi feita com base na redução destes sinais.

2.5.RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão abordados os resultados obtidos quanto à descoloração e degradação do corante têxtil RYG puro, do efluente sintético e do efluente real submetidos à fotocatalise mediada por TiO_2 em dispersão. Serão discutidos os comportamentos dos sistemas frente às condições experimentais testadas.

2.5.1. Análises exploratórias dos parâmetros operacionais

A seguir são apresentados os resultados para o planejamento fatorial fracionário 2^{4-1} , considerando os fatores: pH inicial da solução, tempo de exposição à radiação, concentração do catalisador e tipo de radiação.

Um planejamento fatorial completo, no estudo proposto, requereria 16 experimentos (2^4 - quatro fatores), mas, como o objetivo foi de selecionar os fatores que mais influenciariam na resposta analítica, optou-se por um planejamento fracionário 2^{4-1} , onde apenas 8 experimentos foram necessários; adicionado do ponto central para a medida do erro puro, totalizando em 12 experimentos. Todos os fatores foram analisados em dois níveis (máximo e mínimo).

Na Tabela 2.3 encontra-se a matriz do planejamento fracionário 2^{4-1} com os respectivos experimentos e as respostas da descoloração do RGY.

Tabela 2.3. Planejamento fracionário 2^{4-1} e como resposta a eficiência (%) da descoloração do RGY medido em 415 nm.

Experimento	pH	Tempo (h)	TiO ₂ (g.L ⁻¹)	Radiação	% Descoloração
1	5 (-)	5 (-)	0,5 (-)	Solar (-)	100
2	7 (+)	5 (-)	0,5 (-)	UV-C (+)	99
3	5 (-)	7 (+)	0,5 (-)	UV-C (+)	99
4	7 (+)	7 (+)	0,5 (-)	Solar (-)	97
5	5 (-)	5 (-)	0,84 (+)	UV-C (+)	99
6	7 (+)	5 (-)	0,84 (+)	Solar (-)	99
7	5 (-)	7 (+)	0,84 (+)	Solar (-)	99
8	7 (+)	7 (+)	0,84 (+)	UV-C (+)	97
9	6 (0)	6 (0)	0,67 (0)	Solar (-)	100
10	6 (0)	6 (0)	0,67 (0)	Solar (-)	100
11	6 (0)	6 (0)	0,67 (0)	UV-C (+)	96
12	6 (0)	6 (0)	0,67 (0)	UV-C (+)	100

Verificou-se que em todos os experimentos realizados obteve-se um elevado índice de remoção da cor da solução, superior a 96%, demonstrando alta eficiência em todas as condições utilizadas. É muito provável que dentro da faixa estudada, o sistema se encontra em equilíbrio, tornando os efeitos dos parâmetros imperceptíveis. Como os resultados estão muito próximos, decidiu-se por não realizar as análises estatísticas deste planejamento. No entanto, estes experimentos foram importantes para conhecimento do sistema e para definir as etapas posteriores.

Todavia, trabalhos na literatura referenciam uma forte influência da concentração do catalisador na eficiência fotocatalítica para a degradação de diversos corantes (TARIQ *et al.*, 2008; PAPADAM *et al.*, 2007; SLEIMAN *et al.*, 2007). Os autores relatam que há uma concentração ótima em que a eficiência do catalisador é maximizada. Para concentrações maiores que a ótima, o excesso de partículas em dispersão age como uma barreira física, impedindo a penetração da

luz na solução. Estudos posteriores foram incluídos para melhor analisar a influência deste fator.

Com relação ao pH, sabe-se que este parâmetro apresenta significativa importância na fotocatalise (SAHEL *et al.*, 2010; SAQUIB *et al.*, 2008; PAPADAM *et al.*, 2007), visto que ele influencia na distribuição de cargas da superfície do semicondutor, afetando a transferência interfacial dos elétrons e, portanto o processo oxidativo (LU *et al.*, 2008). Entretanto, neste trabalho optou-se por continuar os experimentos utilizando o pH 6, o que elimina o seu ajuste. Com este procedimento, o processo torna-se mais simples e prático, visto que se trata de uma etapa que demanda tempo, aparelhagem adequada e adição de substâncias químicas. Considerou-se também que este pH é levemente ácido em relação ao ponto isoelétrico (I_{ep})² do dióxido de titânio (pH 6,25) o que contribuiria no processo de fotodegradação. Em pH inferior ao I_{ep} , a superfície do semicondutor é carregada positivamente (SAIEN & SOLEYMANI, 2007) e os grupos sulfônicos de cargas negativas presentes no corante RGY podem ser adsorvidos mais facilmente, possibilitando melhor fotodegradação. Tariq *et al.* (2008), Caliman *et al.* (2007), Saien e Soleymani (2007) também realizaram estudos da degradação dos corantes aniônicos (Ácido Azul 45, Alcian Blue 8 GX e Direct Blue 71) mediada por TiO_2 e obtiveram melhor eficiência com pH próximo a 6.

Mahmoodi *et al.* (2006) também observaram melhor eficiência fotocatalítica com TiO_2 para o mesmo corante (RGY) em pH natural (~6), e mesma prática foi adotada por Saien e Soleymani (2007), quando estudaram fotodegradação de outro azo corante, o “Direct Blue 71”, resultando numa total descoloração.

A radiação solar apresentou bons resultados quanto a UV-C. Índices de descoloração próximos a 100% foram obtidos o que abre uma excelente perspectiva, sobretudo para fins de utilização em escala industrial. A radiação solar é gratuita e abundante, ainda mais quando se considera um país tropical como o Brasil, e especialmente a região nordeste, caracterizada por altas temperaturas e disposição em quase todo o ano. O uso de energia solar certamente significa uma economia considerável, além de ser uma medida sustentável. Contudo, para a

² O ponto isoelétrico pode ser entendido como aquele em que concentração de grupos protonados e desprotonados na superfície das partículas do semicondutor é igual

garantia da continuação deste trabalho, foi adotada a radiação UV-C para a realização dos experimentos subseqüentes. Esta escolha está baseada em três argumentos: i) não dependência das condições climáticas, ii) garantir a reprodutibilidade dos experimentos, iii) o tipo de radiação não apresentou diferença significativas nos resultados observados.

2.5.2. Degradação do corante Remazol Amarelo Ouro (RGY).

Até o momento foi avaliada apenas a descoloração do RGY, pois a perda da coloração indica a ruptura do grupo cromóforo, no caso, o grupo azo, o que é um indício da quebra da molécula. Entretanto apenas a descoloração não garante a degradação total do corante, uma vez que se trata de uma molécula de elevado peso molecular e possui estruturas difíceis de serem completamente atacadas pelos radicais oxidantes. A oxidação parcial dos corantes pode gerar subprodutos mais tóxicos que os próprios corantes, como as aminas aromáticas (SLEIMAN *et al.*, 2007; KHATAEE *et al.*, 2009).

Assim, para confirmar a degradação do corante têxtil RGY, as amostras antes e após o tratamento fotocatalítico, utilizando as condições descritas no experimento #9 e 10 (Tabela 2.3: pH 6, 6 h sob radiação solar e 0,67 g.L⁻¹ de TiO₂), foram analisadas por Espectrometria UV-Vis (Figura 2.6).

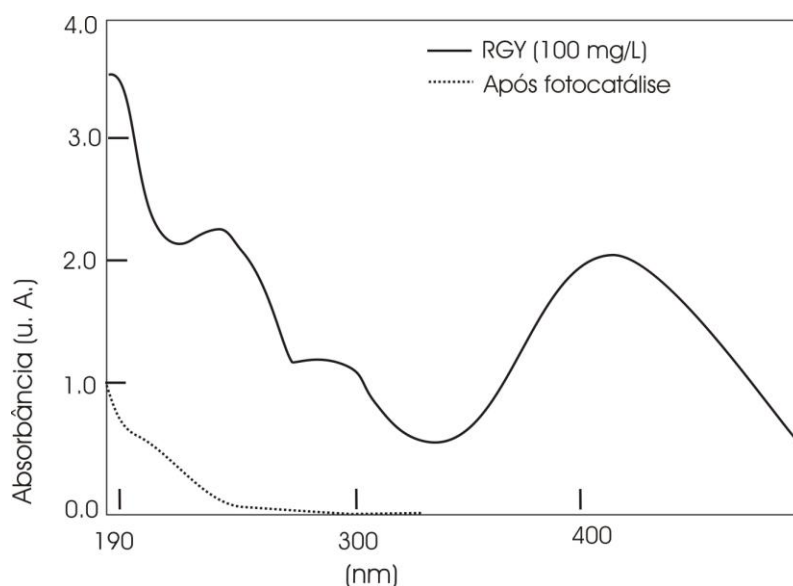


Figura 2. 6. Espectro de absorvância do corante têxtil RGY antes e após tratamento fotocatalítico (pH 6 , 6 h sob radiação solar e $0,67 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO_2).

Observando a Figura 2.6, constata-se que o corante RGY apresenta duas bandas intensas de absorção, uma localizada na região do ultravioleta (240 nm) e outra na região do visível (415 nm). A avaliação da descoloração do corante, realizada anteriormente, indicou a diminuição da absorvância máxima na região do visível (415 nm). Entretanto, o sinal da absorvância na região ultravioleta está relacionado com as ligações do anel aromático (SAIEN & SOLEYMANI, 2007; RIGONI, 2006; MURUGANANDHAM & SWAMINATHAN, 2006) e como consequência da redução ou desaparecimento deste sinal (cerca de 90% na redução do sinal centrado em 240 nm) infere-se que os anéis aromáticos foram fragmentados, originando compostos mais fáceis de degradar ou até mesmo sua total mineralização. Como relatado por Mahmoodi *et al.* (2006) quando detectaram a presença de ácidos fórmico, oxálico e acético como subprodutos intermediários na degradação fotocatalítica do RGY, e sua completa mineralização após 4 h de radiação UV-C com TiO_2 e adição de 300 mg.L^{-1} de peróxido de hidrogênio.

Em seguida, para avaliar com mais detalhes o processo de degradação do corante, foram realizadas medidas de COT e de DQO para as amostras submetidas nas mesmas condições do experimento anterior. A medida de COT fornece a quantidade de carbono orgânico resultante na amostra, e DQO revela a quantidade de material orgânico e inorgânico quimicamente oxidável que a amostra possui. A

redução destes parâmetros confirma a degradação e o nível de mineralização do composto.

Para estas análises foram observados resultados promissores, os valores antes e após o tratamento fotocatalítico, utilizando as condições descritas no experimento #9 e 10 (Tabela 2.3: pH 6, 6 h sob radiação solar e $0,67 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO_2), estão expostos na Tabela 2.4.

Tabela 2.4. Resultados de COT e DQO para a solução do corante RGY antes e após o tratamento fotocatalítico utilizando o TiO_2 em dispersão.

Amostras	COT (mg.L^{-1})	DQO ($\text{mg O}_2.\text{L}^{-1}$)
RGY (100 mg.L^{-1})	28,3	64,3
RGY após fotocatalise	3,1	30,7

Observa-se uma significativa redução da carga orgânica, atingindo quase 90% de redução nos valores de COT. E também uma considerável redução no teor de DQO (52%), levando a acreditar que o maior percentual de DQO residual está relacionado ao material inorgânico. Estes resultados confirmam que a fotocatalise, nas condições estudadas, foi eficiente não apenas para a descoloração do RGY, como também na sua degradação.

Estes resultados se mostram superiores quando comparado a alguns relatados na literatura (Tabela 2.5). Porém, é interessante notar que outros trabalhos apresentam bons resultados com o emprego do TiO_2 em pó com menor tempo de radiação e ainda que, inferior concentração da solução do corante. Como por exemplo, aos observados por Colpini *et al.* (2008), Papadam *et al.* (2007) e Saien e Soleymani (2007), conforme descrito na Tabela 2.5. Observa-se que estes trabalhos empregaram menor teor de catalisador com significativa redução do tempo de reação, fatores importantes para a aplicação em larga escala, pois há redução dos custos. Metodologia inversa foi empregada por Zhao (2000) quando utilizaram maior teor de TiO_2 e maior tempo de radiação UV, que apesar de obterem boa redução de DQO, a redução nos valores de COT não foram tão relevantes. Estes dados sugerem que experimentos podem ser conduzidos na direção do emprego de

menores valores de tempo de reação e de teor de catalisador, sem comprometer a eficiência do sistema.

Tabela 2.5. Comparação dos resultados obtidos com alguns resultados relatados na literatura para a degradação de corantes, quanto a remoção de DQO e COT, através da fotocatalise com as respectivas condições experimentais utilizadas.

Corante (mg.L ⁻¹)	Catalisador (g. L ⁻¹ de TiO ₂)	Condições experimentais	DQO (%)	COT (%)	Referência
RGY (100)	0,67	6 h de radiação solar e pH 6	50	90	Presente trabalho
Remazol Azul Brilhante (100)	-	6 h de radiação solar e 30 % de peróxido de hidrogênio	55	50	Costa <i>et al.</i> (2004)
Alaranjado Reativo 122 (10)	0,4	1 h de radiação UV com lâmpadas de halogênios e pH 6	-	20	Colpini <i>et al.</i> (2008)
Alaranjado I (50)	0,5	2 h de radiação UV-A e pH 6,5	100	-	Papadam <i>et al.</i> (2007)
Azul Direto 71 (50)	0,04	2 h de radiação UV-C e pH natural da solução (~6)	50	-	Saien e Soleymani (2007)
Rodamina B (0,03)	2	7 h radiação UV-A e pH 4	90	33	Zhao (2000)

2.5.3. Efeito tempo x concentração TiO_2

Baseado nos resultados dos experimentos preliminares, novos experimentos foram realizados visando reduzir o tempo de exposição das amostras à radiação e a quantidade do catalisador na fotodegradação do RGY.

Com este intuito, foram avaliados valores inferiores ao utilizado no planejamento fracionário para estes parâmetros utilizando a radiação UV-C, e também se observou o efeito da fotólise sobre as amostras. Os resultados obtidos estão expostos na Tabela 2.6.

Tabela 2.6. Percentual de descoloração em função do tempo de irradiação e do teor de TiO_2 na descoloração do RGY.

TiO_2 (g.L ⁻¹)	% descoloração	
	3 h	5h
0,0	2	4
0,3	93	100
0,4	91	97
0,8	84	96

Observa-se na Tabela 2.6 que quanto maior o tempo de irradiação, maior é a eficiência de descoloração do corante, independentemente da concentração do catalisador. Esta observação está em conformidade com os estudos realizados por outros autores (SAQUIB, 2008; SOHRABI & GHAVAMI, 2008; CALIMAN *et al.*, 2007), em que maior exposição à irradiação resulta em um aumento da eficiência fotocatalítica. Isto ocorre em função da cinética do processo, visto que há diversas etapas envolvidas: migração das espécies ao catalisador, adsorção e dessorção, ativação do catalisador pela radiação, dentre outros (MURUGANANDHAM & SWAMINATHAN, 2006).

Os melhores resultados foram obtidos com 5 h de exposição das amostras à irradiação, quando se observou total descoloração do RGY (mesmo utilizando a

menor concentração de catalisador, $0,3 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO_2). Este resultado é comparável ao resultado anterior no qual também foi atingido total descoloração, entretanto com o uso do dobro da concentração do catalisador ($0,67 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO_2).

Analisando a concentração de dióxido de titânio, observa-se que a menor quantidade de catalisador ($0,3 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO_2) apresentou melhor desempenho em comparação com as demais. Houve uma redução da diferença da eficiência de 20 a 5% com relação à maior concentração ($0,8 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO_2), quando o tempo de exposição passou de 3 para 5 h. Este resultado pode indicar que o aumento da concentração de catalisador prejudica a eficiência do processo por dificultar a penetração da radiação na solução, o que desfavorece a fotocatalise, como mencionado anteriormente (PAPADAM *et al.*, 2007; SLEIMAN *et al.*, 2007).

Quanto a fotólise (radiação sem catalisador), os resultados mostraram uma descoloração média de 3% ($\pm 1,4$) para os experimentos com 3 e 5 h. Apesar da radiação UV-C ser muito energética, utilizada isoladamente não é capaz de descolorir o RGY com eficiência significativa.

Observou-se, também, que a exposição por 5 h com $0,3 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO_2 resulta numa absorbância inferior a 0,06 (medida em 415 nm), o que enquadra esta amostra nos limites divulgados na literatura para lançamento de efluentes (GUARATINI & ZANONI, 2000; CATANHO *et al.*, 2006; ZANONI & CARNEIRO, 2001). Resultado similar, foi obtido por Catanho *et al.* (2006) e Cervantes *et al.* (2009) após o tratamento do mesmo corante utilizando a técnica fotoeletroquímica por 3 e 4,5 h, respectivamente.

2.5.4. Efeito da pré-adsorção

Visando obter condições mais favoráveis na realização da fotocatalise, sem comprometer a eficiência na descoloração do corante, foi proposto adicionar ao tratamento uma etapa preliminar denominada de pré-adsorção. Esta etapa teve como objetivo promover a adsorção entre o corante e o catalisador antes da radiação, o que contribui para estabelecer o equilíbrio de adsorção/dessorção entre o corante e o catalisador e assim aumentar a velocidade da reação de oxidação (DIZGE *et al.*, 2008).

Avaliou-se o efeito da pré-adsorção no processo de descoloração do corante RGY no experimento com $0,3 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO_2 e 3 h de radiação UV-C. O teste foi realizado colocando-se as amostras no escuro com e sem agitação durante um período de 30 minutos (Tabela 2.7).

Tabela 2.7. Percentual médio (quádruplicas) com o desvio padrão da eficiência da descoloração do RGY em função do pré-tratamento.

Pré-tratamento	% Descoloração
Fotocatalise direta	96 ($\pm 2,19$)
Adsorção s/ agitação	89 ($\pm 5,24$)
Adsorção c/ agitação	89 ($\pm 4,51$)

Observa-se na Tabela 2.7, que foi obtido para todas as amostras, no mínimo, 90% da descoloração do corante. Também, não há diferença significativa entre as três condições testadas: adsorção no escuro com agitação, adsorção no escuro sem agitação e a fotocatalise direta (sem a etapa da pré-adsorção). Estes resultados mostram que é desnecessário utilizar a etapa preliminar de adsorção do corante, apesar das observações de Papadam *et al.* (2007), Saquib *et al.* (2008) e Sleiman *et al.* (2007) que relatam resultados satisfatórios com o uso da adsorção prévia. O que, entretanto, está de acordo com as observações de Mahmoodi *et al.* (2006) que submeteram o mesmo corante utilizado no presente trabalho (RGY) a adsorção

prévia via fotocatalise por 1 h sob agitação constante e não houve redução da absorbância, confirmando a insignificância da adsorção prévia deste corante.

Diante destes resultados, os experimentos seguiram sem a utilização da pré-adsorção, visto que tornaria o tratamento mais complexo e oneroso, sem nenhuma contribuição na eficiência fotocatalítica.

2.5.5. Avaliação das condições fotocatalíticas para o efluente sintético

Na Tabela 2.8 estão expostos os resultados obtidos na remoção da cor para o efluente sintético formado a partir da mistura dos três corantes; RGY, RR e RB. Os experimentos foram realizados em triplicatas, utilizando $0,3 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO_2 , monitorando-se como resposta a eficiência da descoloração do efluente sintético através da medida da absorbância máxima para cada corante com relação ao tempo de exposição das amostras à radiação (3 e 5 h).

Tabela 2.8. Percentual médio e desvio padrão da descoloração do efluente sintético (triplicatas), formado da mistura de três corantes, RGY, RR e RB, através da fotocatalise mediada por $0,3 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO_2 em dispersão.

% Descoloração Corante	Tempo de exposição (h)	
	3	5
RGY	99 ($\pm 0,59$)	99 ($\pm 0,83$)
RR	96 ($\pm 1,43$)	99 ($\pm 0,43$)
RB	99 ($\pm 0,39$)	100 (± 0)

Observa-se que todas as condições estudadas foram favoráveis para a remoção da cor dos três corantes na mistura, com eficiência muito próxima a 100%, inclusive utilizando apenas 3 h de irradiação. Este resultado é similar ao obtido quando utilizado a amostra contendo apenas RGY, com diferença de ~6% na eficiência da descoloração para este tempo de irradiação, o que indica que este

processo mostrou ser eficaz tanto para amostras simples quanto para amostras com maior nível de complexidade.

Para estas amostras também foram realizadas varreduras na região UV-Vis (190 a 600 nm). Observando a Figura 2.7, constata-se que o efluente sintético (100 mg.L⁻¹, sendo 33 mg.L⁻¹ para cada corante) apresenta algumas bandas intensas de absorção localizadas na região do ultravioleta (240 nm), que correspondem aos grupos aromáticos das moléculas dos corantes e na região do visível (410 a 540 nm) que correspondem aos grupos cromóforos. Observa-se que nesta região, o sinal mostra-se quase constante, o que está relacionado à absorbância máxima para os três corantes constituintes do efluente (“inset” da Figura 2.7).

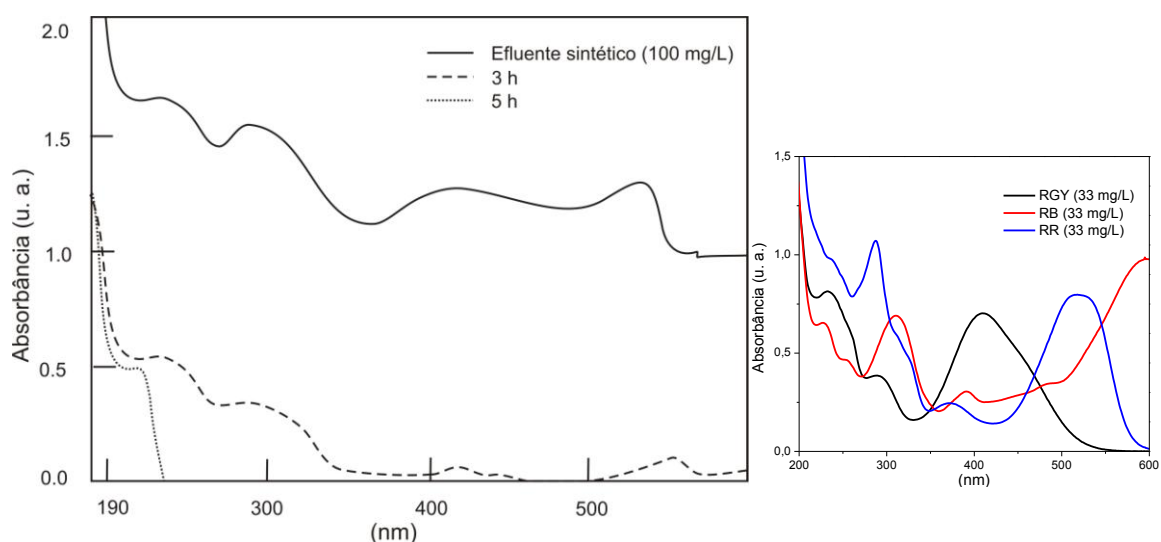


Figura 2. 7. Espectro da absorbância do efluente sintético antes e após tratamento fotocatalítico sob 3 ou 5 h de radiação UV-C (pH =6 e 0,3 g.L⁻¹ de TiO₂). “Inset”: curvas isoladas para os corantes RGY, RR e RB, antes do tratamento.

Após o tratamento fotocatalítico, verifica-se que além da redução dos sinais na região do visível, referente à descoloração, também houve um significativo decaimento nas bandas de absorção na região do ultravioleta, especialmente após 5 h de irradiação com UV-C. Calculou-se, através do espectro de absorbância (Figura 2.7), cerca de 70% de redução do sinal centrado em 240 nm, e 92% para os demais na região do visível após o tratamento fotocatalítico com 3 h de irradiação. Quando aumentou o tempo de exposição, estes resultados aumentaram para 75% de

degradação e total descoloração. Este resultado é um forte indício de que além da descoloração, houve a fragmentação total das moléculas, levando à degradação do corante. É importante dizer que por degradação compreende-se a fragmentação seguida de oxidação, que pode resultar na mineralização dos corantes ou em espécies orgânicas de cadeia curta como ácidos carboxílicos (acético ou fórmico, principalmente) (MAHOMOODI *et al.*, 2006).

Outros autores também realizaram o tratamento para misturas de diversos corantes, incluindo os mesmos utilizados neste trabalho (Tabela 2.9). Estes autores obtiveram resultados equiparados aos observados no presente trabalho para o efluente sintético, mas quando se compara o tipo de tratamento e as condições empregadas, ou apresentam maior custo (consumo de energia, maior tempo para o tratamento e reagentes caros) ou se referem apenas à transferência da fase do poluente, sendo necessário o tratamento posterior dos rejeitos.

Tabela 2.9. Alguns trabalhos sobre o tratamento para misturas de diversos corantes com as respectivas técnicas e condições utilizadas e os resultados obtidos.

Mistura de Corantes	Técnica para o tratamento	Condições experimentais	Resultados	Referência
Ácido vermelho 97, ácido alaranjado 61 e ácido marrom 425 (20 mg.L ⁻¹ para cada)	Fotocatálise com anatase-TiO ₂ (Sigma-Aldrich)	pH (2 ou 6) e concentração do catalisador (0,016 ou 0,048 g.L ⁻¹), à temperatura ambiente em agitação constante	pH ótimo em torno de 6 independente da concentração do catalisador, total descoloração após 2,5 h de radiação UV-C	Fernandez <i>et al.</i> (2009)
Remazol Preto e Procion Vermelho MX-5B	Fotocatálise com 0,5 g.L ⁻¹ de TiO ₂ (Degussa-	5 h de irradiação com UV, com fluxo de oxigênio	52% de descoloração utilizando pH natural (~6)	Sahel <i>et al.</i> (2010)

	P25),	em agitação constante		
Remazol azul e Procion vermelho	Fotocatálise homogênea	Peróxido de hidrogênio ativado com 3 h de radiação UV-C	Total descoloração	Costa <i>et al.</i> (2004)
Procion Vermelho e Amarelo		Peróxido de hidrogênio ativado com 6 h de radiação UV-C	Média de 90% para a descoloração	
RGY, RB e RR (50 a 1000 mg.L ⁻¹ da mistura)	Adsorção com carvão ativado		Boa adsorção de todos os corantes, em especial o RGY (Q _{máx} = 590, 140 e 65 mg. g ⁻¹ para RGY, RB e RR, respectivamente)	Al-Degs <i>et al.</i> (2000)
Preto reativo 5, Amarelo reativo 15 e Vermelho reativo 239 (100 mg.L ⁻¹)	Enzima comercial (lactase)	pH 7, 35°C e agitação constante	Média de 80% na eficiência de descoloração	Cristovão <i>et al.</i> (2009)
Mistura de oito corantes, inclusive RGY, RR e RB (200 mg.L ⁻¹ da mistura)	Adsorção com palha de trigo	24 h	Média de 80% da descoloração	Nigam <i>et al.</i> (2000)

2.5.6. Avaliação da fotodegradação do efluente têxtil real

Para finalizar esta parte do estudo, decidiu-se estudar a eficiência do TiO_2 para o tratamento do efluente real coletado em uma indústria têxtil no município de Caruaru. Os experimentos foram realizados em duplicatas, para verificar a influência do tempo de exposição à radiação UV-C fixando-se a concentração do catalisador em $0,3 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO_2 com 50 mL da solução.

O primeiro parâmetro analisado foi o sinal dos espectros UV-Vis do efluente têxtil, obtidos para avaliar o grau de descoloração. Os espectros do efluente antes e após o tratamento com TiO_2 são mostrados na Figura 2.8.

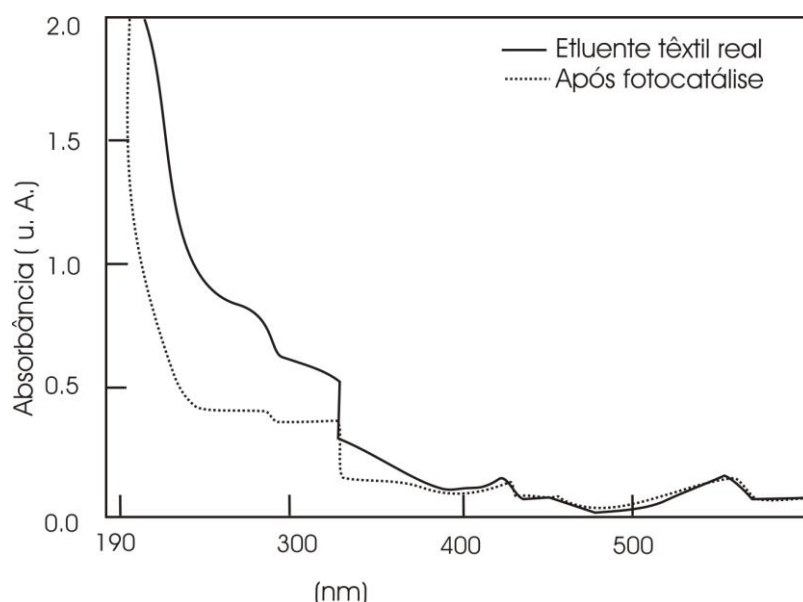


Figura 2. 8. Espectro de absorbância UV-Vis do efluente têxtil real antes e após a fotocatalise (pH 6, 5 h sob radiação UV-C e $0,3 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO_2).

Observa-se que após a fotocatalise utilizando o catalisador em pó (Figura 2.8) houve uma redução dos sinais na região do ultravioleta em quase 50%, especialmente do sinal centrado em 240 nm. Entretanto, não se observa redução da absorção na região do visível com 5 h de radiação UV-C, permanecendo sua coloração quase que inalterada. Este resultado leva a acreditar que houve uma mudança no mecanismo de degradação dos corantes presentes neste efluente têxtil. Neste caso, infere-se que primeiro houve o ataque dos radicais hidroxilas ao anel

aromático, iniciando a quebra da molécula. Mas o tempo foi insuficiente para total degradação, visto a permanência da coloração indicando que a ligação dos grupos cromóforos permanece intacta.

Portanto, diferentemente dos resultados anteriores que mostraram bons resultados com 5 h de irradiação, avaliou-se o aumento do tempo de exposição à radiação para 7 h com o intuito de melhorar os resultados. Observou-se que mesmo com aumento do tempo de exposição, o espectro UV-Vis não mostrou diferença significativa. As medidas realizadas de DQO confirmam este resultado, como exposto na Tabela 2.10.

Tabela 2.10. Resultados de DQO para o efluente têxtil real antes e após o tratamento fotocatalítico utilizando o TiO_2 em dispersão (percentual médio e desvio padrão das duplicatas).

Amostras	DQO ($\text{mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$)	% Redução
Efluente bruto	250	
Após 5 h de irradiação	116	55 ($\pm 2,72$)
Após 7 h de irradiação	106	58 ($\pm 4,11$)

Pode-se observar na Tabela 2.10 que a redução dos teores de DQO está próxima a 60%, para ambos os experimentos. O aumento do tempo de irradiação não contribuiu de forma significativa para a redução dos valores de DQO dentro das condições estudadas, o que provavelmente deve ser atribuído à presença de compostos inorgânicos no efluente, os quais a fotocatalise é incapaz de remover, até mesmo de nanopartículas de TiO_2 que não foram retidos pela filtração (antes das análises de DQO). Ou mesmo os tipos de corantes presentes no efluente têxtil, pois a composição deste pode determinar a eficiência do processo. Assim como foi observado por Aksu e Tezer (2005) e Khraisheh (2003) quando estudaram a remoção de três corantes têxteis utilizando outras técnicas, como a biossorção por meio da alga *Chlorella vulgaris* e ozonização, respectivamente.

O valor da DQO obtido para o efluente têxtil utilizado neste trabalho está abaixo do valor médio obtido por Nascimento e Tiba (2009) ($2786 \text{ mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$, pH 9,5), Santos *et al.* (2005) ($520 \text{ mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$, pH 6,5) e Costa (2008) ($587 \text{ mg O}_2\cdot\text{L}^{-1} \pm 33$, pH

6). Ainda que os efluentes têxteis utilizados por estes autores terem sido coletados no agreste de Pernambuco, mesma região de coleta do efluente têxtil utilizado no presente trabalho. Porém, está mais próximo ao obtido por Garcia *et al.* (2009), quando caracterizou o efluente de uma indústria têxtil localizada no nordeste do Paraná em cinco coletas diferentes ($354 \text{ mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}\pm 76$, pH 7,5).

Alguns desses autores também investigaram o tratamento de efluente real por meio da fotocatalise. Garcia *et al.* (2009) e Nascimento e Tiba (2009) estudaram a fotodegradação de efluente têxtil utilizando o sistema $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ /luz solar operando em agitação contínua. Garcia *et al.* (2009) observaram total descoloração do efluente após 6 h de radiação solar e mais de 90% na remoção de DQO. Esta elevada remoção é atribuída a adição de um forte agente oxidante ($10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de peróxido de hidrogênio), embora utilizassem $0,25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de TiO_2 e pH 3,5. Nascimento e Tiba (2009) obtiveram resultados inferiores, 80% de descoloração e 50% na remoção de DQO após 7 h de radiação solar, apesar de usarem igual concentração de peróxido de hidrogênio, o valor de DQO inicial foi superior e utilizaram inferior teor de catalisador ($0,66 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de TiO_2). Pekakis *et al.* (2006) investigaram a degradação oxidativa de um efluente têxtil real, coletado na região central da Grécia, com suspensões de TiO_2 ativado por radiação UV-A. Após 4 h de tratamento, o efluente foi descolorido completamente e atingiu-se uma redução de 40% de DQO. Entretanto nesse trabalho, os autores utilizaram uma alta dose de catalisador ($3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de TiO_2) e o pH se encontrava em meio básico (9,8).

Yang *et al.* (2009), Costa (2008) e Santos *et al.* (2005) estudaram a descoloração de efluente têxtil real via processo biológico. O efluente utilizado por Yang *et al.* (2009) foi coletado numa indústria têxtil localizado em Xinxiang, possuía coloração azul escuro e DQO de $674 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. E o sistema biológico era formado por biofilme e mostrou alta eficiência para a remoção da coloração e de DQO (80% e 90%, respectivamente) após 100 dias de tratamento. Costa (2008) realizou o tratamento biológico através do consórcio microbiano de três tipos de microrganismos (bactérias, leveduras e fungos filamentosos) encubados por 7 dias a 28°C . Porém, não observou eficiência na descoloração nas condições do estudo, ou os microrganismos utilizados não eram capazes de oxidar as substâncias presentes no efluente ou as condições não foram favoráveis. Resultados mais satisfatórios

foram obtidos por Santos *et al.* (2005) quando utilizaram o tratamento biológico constituído por reator anaeróbio, obtiveram remoção de 53% de DQO após 3 dias de tratamento. Estes resultados mostram que o sistema biológico é vulnerável as diversas condições, como controle da temperatura, relação de DBO/DQO e presença de aditivos tóxicos no efluente, sem considerar a necessidade de longo tempo para o tratamento.

2.6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho confirmaram a possibilidade do uso da fotocatalise no tratamento de efluentes têxteis mediada por TiO_2 em dispersão.

As análises dos resultados conduziram a conclusões bastante satisfatórias:

- Obteve-se elevada eficiência na fotodegradação do corante têxtil RGY nas condições experimentais exploradas (radiação solar e sem adição de produtos químicos para o ajuste do pH, sem adsorção prévia e reação em estado estacionário). As condições experimentais operadas neste trabalho podem ser bastante atrativas para aplicação em escala industrial, pois resultam em um processo simples e prático.
- Foi alcançado total descoloração do RGY e 89% de degradação (segundo as análises de COT), com o uso de $0,67 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO_2 , 6 h de radiação solar e pH natural da solução (≈ 6). Após otimização, as melhores condições experimentais foram estabelecidas: 3 h, $0,3 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO_2 e sem a etapa da adsorção prévia. Com o uso destas condições obteve-se 95% de descoloração, o que revela que não houve o comprometimento da eficiência fotocatalítica e como vantagem a redução dos custos operacionais.
- O tipo de radiação, UV-C ou solar, não teve influência significativa na descoloração do corante RGY. Apesar da maioria dos experimentos terem sido realizados sob radiação UV-C, devido a variações climáticas, em escala industrial a radiação solar pode ser bem aproveitada, visto que ela está presente na maior parte do ano na região Nordeste do Brasil. Sugere-se a utilização de reator bifuncional, com a opção de utilizar a radiação solar e UV-C, este último nos dias de nebulosidade.
- Utilizando as melhores condições (3 h e $0,3 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO_2) foi obtido quase total descoloração do efluente sintético e 70% de degradação (segundo a redução do sinal de absorbância em 240 nm).

- Para o efluente têxtil real, observou-se quase 50% redução do sinal de absorbância em 240 nm e 60% na redução dos teores de DQO, após 5 h de irradiação com $0,3 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO_2 . Mesmo se tratando de uma amostra complexa, onde estão presentes tanto corantes orgânicos quanto aditivos químicos e rejeitos sanitários, a fotocatalise foi eficiente para a degradação em condições operacionais simples.

2.7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKSU, Z.; TEZER, S. Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*. *Process Biochem.* v. 40, p. 1347–1361, 2005.
- AL-DEGS, Y.; KHRAISHEH, M. A. M.; ALLEN, S. J.; AHMAD, M. M. N. Effect Of Carbon Surface Chemistry On The Removal Of Reactive Dyes From Textile Effluent. *Wat. Res.* v. 34, p. 927–935, 2000.
- ANDRADE, J. **Informação** [Comunicação pessoal]. Mensagem recebida por <andrade_juca@yahoo.com.br> em: 10 out. 2008.
- APHA. American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater**, 21^a ed., New York, 2005.
- BARROS NETO, B.; SCARMINO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Campinas, SP, Editora Unicamp, 2001.
- BESINELLA, E. J.; MATSUO, M. S.; WALZ, M.; DA SILVA, A. F. Effects of temperature and particle size on the adsorption of Remazol Golden Yellow RNL in activated carbon. *Acta Scientiarum Technol.* v. 31, p. 185-193, 2009.
- BI, X.; WANG, P.; JIAO, C.; CAO, H. Degradation of remazol golden yellow dye wastewater in microwave enhanced ClO_2 catalytic oxidation process. *J. Hazard. Mater.* v. 168, p. 895–900, 2009.
- BOND, G. C. **Heterogeneous Catalysis: Principles and Applications**, 2nd ed., New York: Oxford University Press, 1987.
- BROSILLON, S.; DJELAL, H.; MERIENNE, N.; AMRANE, A. Innovative integrated process for the treatment of azo dyes: coupling of photocatalysis and biological treatment. *Desalination.* v. 222, p. 331–339, 2008.
- BUSTARD, M.; MCMULLAN, G.; MCHALE, A. P. Biosorption of textile dyes by biomass derived from *Kluyveromyces marxianus* IMB3. *Bioprocess Eng.* v. 19, p. 427-430, 1998.

- CALIMAN, A. F.; COJOCARU, C.; ANTONIADIS, A.; POULIOS, I. Optimized photocatalytic degradation of Alcian Blue 8 GX in the presence of TiO₂ suspensions. *J. Hazard. Mater.* v. 144, p. 265–273, 2007.
- CATANHO, M.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J. Avaliação dos tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis. *Quím. Nova.* v. 29, n. 5, p. 983-989, 2006.
- CERVANTES, T. N. M.; ZAIA, D. A. M.; SANTANA, H. Estudo da fotocatalise heterogênea sobre Ti/TiO₂ na descoloração de corantes sintéticos. *Quim. Nova.* v. 32, p. 2423-2428, 2009.
- CHEN, C.C. ; LU, C.S. ; CHUNG, Y.C. ; JAN, J.L. UV light induced photodegradation of malachite green on TiO₂ nanoparticles. *J. Hazard. Mater.* v. 141, p. 520-528, 2007.
- CHING, W. H.; LEUNG, M.; LEUNG, D. Y. C. Solar photocatalytic degradation of gaseous formaldehyde by sol–gel TiO₂ thin film for enhancement of indoor air quality. *Sol. Energy*, v. 77, p. 129-135, 2004.
- CHIOU, C-H.; WU, C-Y. ; JUANG, R-S. Influence of operating parameters on photocatalytic degradation of phenol in UV/TiO₂ process. *Chem. Eng. J.* v. 139, n. 2, p. 322-329, 2008.
- CIE. International lighting vocabulary. Technical Report 17.2–1987. 4th ed. International Electrotechnical Commission/International Commission on Illumination; 1987.
- COLPINI, L. M. S.; ALVES, H. J.; SANTOS, O. A. A.; COSTA, C. M. M. Discoloration and degradation of textile dye aqueous solutions with titanium oxide catalysts obtained by the sol-gel method. *Dyes Pigments* v. 76, p. 525-529, 2008.
- COSTA, F.A.P.; DOS REIS, E. M.; AZEVEDO, J.C.R.; NOZAKI, J. Bleaching and photodegradation of textile dyes by H₂O₂ and solar or ultraviolet radiation. *Sol. Energy* v. 77, p. 29–35, 2004.
- CRISTÓVÃO, R. O.; TAVARES, A. P.M.; FERREIRA, L. A.; LOUREIRO, J. M.; BOAVENTURA, R. A.R.; MACEDO, E. A. Modeling the discoloration of a mixture of

reactive textile dyes by commercial laccase. *Bioresour. Technol.* v.100, p. 1094–1099, 2009.

DANESHVAR, N.; SALARI, D.; KHATAEE, A. R. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters. *J. Photochem. Photobiol., A* v.157, n. 1, p. 111-116, 2003.

DEZOTTI, M. **Processos Oxidativos Avançados**. Rio de Janeiro: UFRJ, 2003.

DIZGE, N.; AYDINER, C.; DEMIRBAS, E.; KOBAYASHI, M.; KARA, S. Adsorption of reactive dyes from aqueous solutions by fly ash : kinetic and equilibrium studies. *J. Hazard. Mater.* V. 150, p. 737-746, 2008.

EMILIO, C. A.; MAGALLANES, J. F.; LITTER, M. I. Chemometric study on the TiO₂-photocatalytic degradation of nitrilotriacetic acid. *Anal. Chim. Acta*, v. 595, p. 89–97, 2007.

FALKENSTEIN, Z.; COOGAN, J.J. The development of a silent discharge-driven XeBr Eximer UV light source. *J. Phys. D: Appl. Phys.* v 30, p. 2704-2710, 1997.

FERNANDEZ, C.; LARRECHI, M. S.; CALLAO, M. P. Study of the influential factors in the simultaneous photocatalytic degradation process of three textile dyes. *Talanta*, v. 79, n. 5, p. 1292-1297, 2009.

FERREIRA, I. V. L.; DANIEL, L. A. Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário. *Eng. sanit. ambient.* v. 9, p. 335-342, 2004.

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

FOX, M.; DULAY, M. T. Heterogeneous photocatalysis. *Chem. Rev.*, v. 93, p. 341-357, 1993.

FREITAS, K. R. **Caracterização e reuso de efluentes do processo de beneficiamento da indústria têxtil**. 2002, 174f. Dissertação submetida à Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, Florianópolis/SC, Brasil.

- GARCIA, J. C.; SIMIONATO, J. I.; DA SILVA, A. E. C.; NOZAKI, J.; Souza, N. E. Solar photocatalytic degradation of real textile effluents by associated titanium dioxide and hydrogen peroxide. *Solar Energy*, v. 83, n. 3, p. 316-322, 2009.
- GENÇ, N. Photocatalytic oxidation of a reactive azo dye and evaluation of the biodegradability of photocatalytically treated and untreated dye. *Water*. v. 30, p. 399-402, 2004.
- GRIMM, A. M. **Meteorologia Básica - Notas de Aula**. 1999. Disponível em: <<http://fisica.ufpr.br/grimm/aposmeteo/>>. Acesso em: 10 set. 2008.
- GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis. *Quím. Nova*. v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.
- HE, Z. ; SONG, S. ; XIA, M. ; QIU, J. ; YING, H. ; LU, B. ; JIANG, Y. ; CHEN, J. Mineralization of C.I. Reactive Yellow 84 in aqueous solution by sonolytic ozonation. *Chemosphere*. v. 69, p. 191–199, 2007.
- KHATAEE, A.R. ; PONS, M.N. ; ZAHRAA, O. Photocatalytic degradation of three azo dyes using immobilized TiO₂ nanoparticles on glass plates activated by UV light irradiation: Influence of dye molecular structure. *J. Hazard. Mater.* v. 168, p. 451–457, 2009.
- KHRARISHEH, M. A. M. Effect of key process parameters in the decoloration of reactive dyes by ozone. *Color. Technol.* v. 119, n.1, p. 24-30, 2003.
- KIM, D. S.; PARK, Y. S. Photocatalytic decolorization of rhodamine B by immobilized TiO₂ onto silicone sealant. *Chem. Eng. J.* v. 116, p. 133–137, 2006.
- KONSTANTINOU, I. K.; ALBANIS, T. A. Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: intermediates and degradation pathways. *Appl. Catal., B* v. 42, p. 319–335, 2003.
- KUMARA, G. R. R. A. ; SULTANBAWA, V. P. S.; KOTTEGODA, I. R. M.; TENNAKONE, K. Continuous flow photochemical reactor for solar decontamination of water using immobilized TiO₂. *Sol. Energy Sol. Cells* v. 58, p. 167-171, 1999.
- KUO, W. S.; HO, P. H. Solar photocatalytic decolorization of dyes in solution with TiO₂ film, *Dyes Pigments*, v. 71, p. 212-217, 2006.

LU, C.-S. ; MAI, F.-D. ; WU, C.-W. ; WU, R.-J. ; CHEN, C.-C. Titanium dioxide-mediated photocatalytic degradation of Acridine Orange in aqueous suspensions under UV irradiation. *Dyes Pigments*. v. 76, p. 706-713, 2008.

MAHAN, B. M.; MYERS, R. J. **Química: um curso universitário**. Tradução da 4ª Ed americana. São Paulo : Editora Blucher, 1995.

MAHMOODI, N. M. ; ARAMI, M. ; LIMAEI, N. Y. ; GHARANJIG, K.; ARDEJANI, F. D. Decolorization and mineralization of textile dyes at solution bulk by heterogeneous nanophotocatalysis using immobilized nanoparticles of titanium dioxide. *Colloids Surf., A*. v. 290, p. 125–131, 2006.

MURUGANANDHAN, M.; SWAMINATHAN, M. Photocatalytic decolourisation and degradation of Reactive Orange 4 by TiO₂-UV process. *Dyes Pigments*. v. 68, p. 133-142, 2006.

NASCIMENTO, D. C. C.; TIBA, C. Tratamento de efluentes têxteis com energia solar. *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente*. v. 13, p. 93-98, 2009.

NIGAM, P. ; ARMOUR, G. ; BANAT, I.M. ; SINGH, D. ; MARCHANT, R. Physical removal of textile dyes from effluents and solid-state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues. *Bioresour. Technol.* v. 72, p. 219-226, 2000.

NIGAM, P.; MULLAN, G.; BANAT, I. M.; MARCHANT, R. Decolourisation of effluent from the textile industry by a microbial consortium. *Biotechnol. Lett.* v 18, p.117-120, 1996

OYAMA, T.; AOSHIMA, A.; HORIKOSHI, S.; HIDAKA, H.; ZHAO, J.; SERPONE, N. Solar photocatalysis, photodegradation of a commercial detergent in aqueous TiO₂ dispersions under sunlight irradiation. *Sol. Energy*, v. 77, p. 525-532, 2004.

PAPADAM, T.; XEKOUKOULOTAKIS, N. P.; POULIOS, I.; MANTZAVINOS, D. Photocatalytic transformation of acid orange 20 and Cr(VI) in aqueous TiO₂ suspensions. *J. Photochem. Photobiol., A*. v. 186, p. 308–315, 2007.

PEKAKIS, P. A.; XEKOUKOULOTAKIS, N. P.; MANTZAVINOS, D. Treatment of textile dyehouse wastewater by TiO₂ photocatalysis, *Water Res.* v. 40, p. 1276 – 1286, 2006.

POULIOS, I.; TSACHPINIS, I. Photodegradation of the textile dye reactive black 5 in the presence of semiconducting oxides. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* v. 74, p. 349-357, 1999.

RIGONI, R. E. **Degradação de corante alimentício amarelo crepúsculo utilizando fotocatalise.** 2006, 75 f. Dissertação de Mestrado, Erechim, RS, Brasil.

SAHEL, K. ; PEROL, N. ; DAPPOZZE, F.; BOUHENT, M. ; DERRICHE, Z.; GUILLARD. C. Photocatalytic degradation of a mixture of two anionic dyes: Procion Red MX-5B and Remazol Black 5 (RB5). *J. Photochem. Photobiol., A* v. 212, p. 107-112, 2010.

SAIEN, J.; SOLEYMANI, A.R.. Degradation and mineralization of Direct Blue 71 in a circulating upflow reactor by UV/TiO₂ process and employing a new method in kinetic study. *J. Hazard. Mater.* v.144, p. 506–512, 2007.

SALES, P. B. P.; L. C. SILVA, P. S. FERREIRA, A. D. LUCENA, V. L. SILVA Utilização de catalisadores heterogêneos na remoção da cor e degradação de corantes têxteis. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 17. Recife-PE, 2008.

SANTOS, E. O.; BRAYNER, F. M. M.; FLORÊNCIO, L.. II-313 - Estudo da tratabilidade dos efluentes de uma lavanderia e tinturaria de jeans através de reator sequencialo em batelada. In: SANEAMENTO AMBIENTAL BRASILEIRO: UTOPIA OU REALIDADE? ABES. Rio de Janeiro , p.1-5. 2005.

SANTOS, L. M. G.; GONÇALVES, J. M.; JACOB, S. C. Determinação simultânea de As, Cd e Pb em amostras de água purificada para hemodiálise por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite, após otimização multivariada baseada no uso de planejamento experimental. *Quím. Nova* v.31, p. 975-979, 2008.

SAQUIB, M.; ABU M.; TARIQ; M. FAISAL; M. MUNEEER Photocatalytic degradation of two selected dye derivatives in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Desalination.* v. 219, p. 301–311, 2008.

SLEIMAN, M.; VILDOZO, D.; FERONATO, C.; CHOVELON, J.-M. Photocatalytic degradation of azo dye Metanil Yellow: Optimization and kinetic modeling using a chemometric approach. *Appl. Catal., B.* v.77, p. 1-11, 2007.

SOHRABI, M.R.; GHAVAMI, M. Photocatalytic degradation of Direct Red 23 dye using UV/TiO₂: Effect of operational parameters. *J. Hazard. Mater.* v. 153, p.1235–1239, 2008.

SOMORJAI, G. A. **Introduction to Surface Chemistry and Catalysis**. New York: John Wiley & Sons, 1994.

TARIQ, M. A.; M. FAISAL, M. SAQUIB, M. MUNEEER. Heterogeneous photocatalytic degradation of an anthraquinone and a triphenylmethane dye derivative in aqueous suspensions of semiconductor. *Dyes Pigments*. v. 76, p. 358-365, 2008.

THOMAS, J. M.; THOMAS, W. J. **Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis**, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1997.

YANG, Q. ; LI, C. ; LI, H. ; LI, Y. ; YU, N. Degradation of synthetic reactive azo dyes and treatment of textile wastewater by a fungi consortium reactor. *Biochem. Eng. J.* v. 43, p. 225–230, 2009.

ZANONI, M. V. B.; CARNEIRO, P. A. O descarte dos corantes têxteis. *Ciência Hoje*, p.1-11, 2001.

ZHAO, G. L. J. Photocatalytic degradation of dye sulforhodamine B: a comparative study of photocatalysis with photosensitization. *New J. Chem.* v. 24, p. 411-417, 2000.

CAPÍTULO 3. CATALISADOR IMOBILIZADO EM CERÂMICAS POROSAS RETICULADAS

3.1. INTRODUÇÃO

A fotocatalise heterogênea vem sendo empregada em aplicações ambientais com grande sucesso. É uma prática ambientalmente correta, pois se trata de um processo em que, com a aplicação de radiações ultravioletas e presença de catalisadores, há a eliminação total do composto poluente (BROSSILON *et al.*, 2008; KOSITZI *et al.*, 2007).

Na fotocatalise, os catalisadores heterogêneos podem ser utilizados em suspensão ou imobilizados sobre uma matriz. Em aplicações de larga escala, o uso de suspensões exige a separação e reciclagem das partículas do catalisador antes da descarga do efluente tratado, o que implica em um processo caro por envolver partículas muito finas. Além disso, a penetração da radiação UV é limitada por causa da forte absorção e/ou dispersão pelas partículas do catalisador (MAHMOODI & ARAMI, 2009; BEHNAJADY *et al.*, 2008). Como alternativa, pode-se impregnar o catalisador em um suporte, o que facilita o processo de recuperação do catalisador e ainda torna viável sua reutilização.

Vários pesquisadores têm estudado a impregnação do dióxido de titânio em diversos tipos de suportes observando uma boa resposta fotocatalítica. Na literatura há registros do emprego do TiO_2 imobilizado em diferentes materiais (SIDDIQUEY *et al.*, 2008; LHOMME *et al.*, 2005; GUMY *et al.*, 2006, KHATAEE *et al.*, 2009; BEHNAJADY *et al.*, 2008). Verificou-se também que não há redução significativa da eficiência fotocatalítica após vários ciclos da reutilização do catalisador (HOSSEINI *et al.*, 2007; BEHNAJADY *et al.*, 2008; PRADO & COSTA, 2009), tornando esta técnica ainda mais atraente.

3.2. OBJETIVOS

3.2.1. Objetivo geral

- Tratar efluentes têxteis com TiO_2 imobilizado em cerâmicas porosas reticuladas.

3.2.2. Objetivos específicos

- Preparar cerâmicas porosas reticuladas a partir de matérias primas naturais de baixo custo;
- Testar a melhor forma de imobilização do TiO_2 em cerâmicas porosas reticuladas visando o uso como fotocatalisador;
- Caracterizar microestruturalmente as cerâmicas porosas reticuladas imobilizadas por meio de Difração de Raios - X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Avaliar a eficiência fotocatalítica do catalisador imobilizado para o tratamento de uma solução do corante Remazol Amarelo Ouro RNL (RGY);
- Avaliar a possibilidade de reutilização do TiO_2 imobilizado para o tratamento de uma solução de RGY;
- Verificar a eficiência fotocatalítica do TiO_2 imobilizado em sistemas mais complexos (mistura de corantes e efluente real).

3.3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Durante as últimas décadas, o interesse em sistemas baseados em TiO_2 imobilizado como fotocatalisador para tratamento de águas contaminadas tem crescido consideravelmente. Inúmeras pesquisas têm sido dedicadas à busca de substratos apropriados, usados como matriz ou suporte, para eliminar os problemas envolvidos na separação e recuperação do catalisador pós-uso (HOSSEINI *et al.*, 2007; BEHNAJADY *et al.*, 2008; PRADO & COSTA, 2009).

Diferentes tipos de suportes, incluindo o vidro, sílica, chapas de aço inoxidável, membranas sintéticas e os minerais de argila, foram utilizados numa série de investigações (SIDDIQUEY *et al.*, 2008; LHOMME *et al.*, 2005; GUMY *et al.*, 2006, KHATAEE *et al.*, 2009; BEHNAJADY *et al.*, 2008; CHONG *et al.*, 2009). Revestimento direto do TiO_2 na superfície interna do reator também foi estudado (ZAYANI *et al.*, 2009; LHOMME *et al.*, 2005). Os critérios de seleção para um substrato ideal para suporte de catalisadores dependem fortemente da configuração do reator (CHONG *et al.*, 2009). E quando escolhido suporte adequado, alguns problemas referentes à imobilização desse catalisador e seu desempenho podem ser evitados (MAHMOODI & ARAMI, 2009).

De qualquer forma, o uso do catalisador imobilizado diminui a taxa de reação na fotocatalise devido à baixa área superficial (MAHMOODI & ARAMI, 2009). Para tentar diminuir este efeito, busca-se material que apresente porosidade e, conseqüentemente, elevada área superficial.

3.3.1. Meio suporte

É importante ressaltar que para o sucesso da utilização do TiO_2 imobilizado na fotocatalise, deve-se primeiramente escolher com cautela um bom meio suporte.

Este deve atender a alguns pré-requisitos:

- Ser inerte,
- Ter elevada área superficial,
- Ser resistente,
- Ser de baixo custo.

Trabalhos na literatura relatam o uso de diversas matrizes para a imobilização do dióxido de titânio para aplicações fotocatalíticas. Alguns exemplos estão listados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Alguns trabalhos da literatura que utilizaram a fotocatalise para a degradação de diversos compostos através do TiO_2 imobilizado com as respectivas técnicas e suportes utilizados.

Suportes	Composto a ser degradado	Solução precursora	Tipo de imobilização	Referências
SiO_2	1,3-butanodiol	Suspensão com solvente orgânico (MT-150W, rutilo)	Convencional (agitação mecânica) ou irradiação no microondas	Siddiquey <i>et al.</i> (2008)
	Pesticidas	Sol-gel	Simples imersão	Echavia <i>et al.</i> (2009)
Fibras celulósicas	Ácido gálico	Ligante inorgânico formado por uma dispersão aquosa de TiO_2 e SiO_2	Simples imersão (Degussa P-25)	Gumy <i>et al.</i> (2006)
	Pesticidas		Prensagem (Millennium PC-500, anatase: >99%)	Lhomme <i>et al.</i> (2005)
	Corante ácido azul 25	Suspensão aquosa (Degussa P-25)	Simples imersão	Mahmoodi e Arami (2009)
Compósitos poliméricos	Corante alaranjada de metila	Suspensão aquosa (Degussa P-25)	Simples imersão	Coutinho e Gupta (2009)
	Azo corantes: “C.I. Reactive Orange 107” e “C.I. Reactive Red 152”			Mahmoodi <i>et al.</i> (2006)
Espuma híbrido orgânico-inorgânico porosa	Corante alaranjada de metila	Suspensão aquosa (Degussa P-25)	“Dip-coating”	Naskar <i>et al.</i> (1998)
Zeólita	Inseticida	Dispersão com acetona (Degussa P-25)	Imersão com agitação magnética	Mahalakshmi <i>et al.</i> (2009)

	Corante alaranjado de metila	Método hidrotermal	Imersão com agitação magnética	Li <i>et al.</i> (2008)
Carvão ativado	Corante alaranjado de metila	Método hidrotermal	“Dip-coating”	Wang <i>et al.</i> (2009)
	Diferentes poluentes	Suspensão aquosa (Degussa P-25)	Espargimento manual	Ao e Lee (2003)
Caulinita	Corante congo vermelho	Método sol-gel	-	Chong <i>et al.</i> (2009)
Vidro	Três azo corantes: “C.I. Acid Orange 10”, “C.I. Acid Orange 12” e “C.I. Acid Orange 8”	Suspensão aquosa (Millennium PC-500, anatase: >99%).	Espargimento manual	Khataee <i>et al.</i> (2009)
	Azo corante “C.I. Acid Red 88”	Suspensão aquosa (Degussa P25)	Espargimento manual	Behnajady <i>et al.</i> (2008)
	Azo corante Cibacron Amarelo	Suspensão aquosa (Degussa P-25)	Espargimento com um rolo de pintura	Zayani <i>et al.</i> (2009)
	Rodamina B	Suspensão com silicone (Degussa P-25)	Espargimento manual	Kim e Park (2006)
	Fenol e o corante azul de metileno	Método sol-gel	“Dip-coating”	Ling <i>et al.</i> (2004)

De todos os suportes listados na Tabela 3.1, o vidro é o que apresenta maior emprego, apesar de oferecer baixa área superficial, sua maior vantagem está no menor custo e possibilidade de ser moldado de diferentes maneiras (em forma de placas ou no próprio reator). Ainda, pode-se também citar outros trabalhos que utilizaram o vidro com diferentes formas para suporte de TiO₂. A exemplo de Balasubramanian *et al.* (2004) e Miranda-Garcia *et al.* (2010) que usaram bolas de vidro visando a fotodegradação do 4-cloro ácido benzóico e mais de 10 poluentes

diferentes, respectivamente. Fernández *et al.* (2004) e Mansilla *et al.* (2006) que utilizaram como suporte anéis de vidro para a fotodegradação do azo-corante Laranja II e do EDTA, respectivamente.

Outros materiais de baixo custo também foram investigados, por exemplo, Fostier *et al.* (2008) utilizaram como suporte um material reciclável obtido a partir de garrafas de politereftalato de etileno (PET). Eles impregnaram de TiO_2 na superfície dessas garrafas PET e observaram oxidação eficaz do arsênio III e V dissolvido em água após 2 h de radiação solar.

Além de explorar diferentes suportes, diversos autores compararam a eficiência do TiO_2 imobilizado e em suspensão. Siddiquey *et al.* (2008) observaram que a degradação do 1,3-butanodiol com catalisador imobilizado em sílica foi significativamente menor quando comparada ao catalisador em suspensão, apresentando uma diferença de 60%. Hosseini *et al.* (2007) utilizaram o TiO_2 imobilizado em perlita granulada para degradação do fenol e observaram uma diferença bem menor (15%), tornando viável o uso deste suporte. Lhomme *et al.* (2005) constataram que o catalisador imobilizado numa fibra celulósica apresentou uma taxa de degradação maior quando comparado ao utilizado em suspensão, degradando completamente o clorotoluron (herbicida) após 12 h de radiação UV e enquanto a utilização da suspensão ainda remanesce cerca de 20% do composto. Ling *et al.* (2004) verificaram desempenho similar entre o TiO_2 imobilizado e em suspensão para a degradação do corante azul de metileno, comprovando que a atividade fotocatalítica não é afetada quando o catalisador é imobilizado em vidro. Parra *et al.* (2004) também chegaram à mesma conclusão quando imobilizaram o TiO_2 em um polímero funcionalizado para a degradação da atrazina.

Estes resultados sugerem que o sucesso do processo fotocatalítico pode estar relacionado ao tipo de suporte adotado. Assim, no presente trabalho, foi adotado as CPRs, pois verificou-se que este atendia a todos os pré-requisitos anteriormente citados, como também pode ser moldado de diferentes formas e facilmente confeccionado.

3.3.2. Imobilização do catalisador

Outros fatores que devem ser considerados são a escolha da técnica de impregnação e o tipo da solução contendo o catalisador a ser empregada. Estes aspectos revelaram significativa influência na atividade fotocatalítica do TiO_2 (SHAN *et al.*, 2010). O processo de imobilização da fase ativamente catalítica sobre a superfície da matriz é usualmente baseada na utilização de uma fase contendo uma fase sólida (catalisador) dispersa no meio formando uma suspensão (SALES, 2009).

Diversas rotas têm sido usadas para a preparação do TiO_2 , podendo citar: sol-gel, método hidrotermal e solvoltermal. Cada método de síntese traz como consequência características diferentes das propriedades do dióxido de titânio, como por exemplo: estrutura cristalina, porosidade, composição química e de fase. A escolha de cada método deve depender do tipo de aplicação desejada (TAUSTE, 2008).

Estes métodos têm atraído grande interesse devido à vantagem de controlar as características do produto final através do crescimento da estrutura, utilizando agentes surfactantes ou complexantes em combinação com diferentes processos de reação, como tratamento térmico convencional ou solvoltermal, ou auxiliado por radiação de micro-ondas ou ultrassônica (CARP *et al.*, 2004; BLESÁ, 2001). Contudo, estas rotas apresentam algumas desvantagens, tais como: precursores caros, presença de carbono como impureza, elevadas temperaturas e longo tempo de processo (CARP *et al.*, 2004; CHEN & MAO, 2007).

A utilização do método Pechini, baseado no método de precursores poliméricos, consiste na formação de uma resina polimérica com metais complexados e vem sendo aplicado para a formação de filmes. A literatura tem referenciado este método pela sua simplicidade operacional, bom controle da estequiometria a nível molecular, boas características morfológicas finais do filme e de sua espessura, além de reduzido custo quando comparado aos métodos comumente utilizados (STROPPIA *et al.*, 2008; RONCONI *et al.*, 2008).

Para a formação da resina polimérica, primeiro ocorre a reação de um precursor do íon metálico com um agente complexante, podendo ser utilizados o

isopropóxido de titânio e o ácido cítrico. Os íons metálicos do ácido cítrico formam um citrato metálico, como por exemplo, o citrato de titânio. Por fim, as moléculas de citrato são polimerizadas com a adição de um agente polimerizante que leva a reações de esterificação e poliesterificação, havendo assim, a formação da resina polimérica (LISBOA-FILHO *et al.*, 2002; COSTA *et al.*, 2007).

Outro método tem sido empregado para a imobilização de TiO_2 para fins fotocatalíticos, tem sido a suspensão do catalisador em sua forma comercial (KIM & PARK, 2006; FOSTIER *et al.*, 2008; MATSUZAWA *et al.*, 2008; PARRA *et al.*, 2004). E tem se destacado como um método fácil e prático, além de eliminar a presença de impurezas e emprego de baixas temperaturas.

Quanto à forma de imobilização, as técnicas também variam. Na literatura encontrar-se a imobilização do TiO_2 por “dip-coating”, prensagem, espargimento ou simples imersão (cf. Tabela 3.1). Para utilização em escala industrial, a primeira técnica apresenta algumas desvantagens, como complexa instrumentação, elevado consumo de energia, além de limitação no tamanho e forma do produto final. As demais se tratam de técnicas simples e práticas, e neste trabalho a última foi adotada por proporcionar uma maior área coberta.

3.4. MATERIAL E MÉTODOS

A avaliação do uso e reuso do catalisador imobilizado foram realizadas em duas etapas. A primeira etapa compreende a preparação e caracterização do meio suporte, seguida da fixação do catalisador sobre este suporte e a segunda, o teste de eficiência sobre a atividade fotocatalítica. Para a fotocatalise, foi realizada uma otimização a partir dos resultados obtidos no Capítulo 2 com o catalisador em dispersão.

3.4.1. Preparação das cerâmicas porosas reticuladas (CPR)

Para a preparação das cerâmicas porosas reticuladas (CPR) adotou-se o método de impregnação em esponja polimérica. Este método é descrito por Albuquerque *et al.* (2006) e pode ser resumido da seguinte forma: inicialmente é preparada uma barbotina contendo as matérias primas que formarão a CPR nas proporções pré-estabelecidas. Em seguida, faz-se a impregnação de uma esponja polimérica com esta barbotina. Por fim, é realizado um tratamento térmico para a eliminação do material orgânico (esponja) por combustão e sinterização da CPR. Escolheu-se trabalhar com este método por se tratar de um procedimento simples, de baixo custo que fornece materiais com características adequadas para o uso como suporte para o catalisador (alta área superficial, resistência mecânica adequada, alta estabilidade química, baixa interação com o corante ou efluente, etc).

A escolha da esponja foi realizada de modo a obter uma maior área superficial possível a fim de proporcionar maior contato entre o material e o corante a ser degradado. Para isso foi utilizada uma esponja poliuretano destinada a limpeza doméstica (Santa Maria) e cortada em cubos de 30 cm³ (3,0 x 4,0 x 2,5 cm) conforme ilustrado na Figura 3.1.



Figura 3. 1. Esponja polimérica utilizada na confecção das cerâmicas porosas reticuladas.

Na preparação da barbotina foram utilizadas como matérias prima o feldspato, caulim e quartzo. Foram realizados alguns testes para determinar a concentração de cada componente da mistura, conforme a Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Composição das barbotinas testadas para preparação das cerâmicas porosas reticuladas.

Experimento	(% m/m) Feldspato	(% m/m) Caulim	(% m/m) Quartzo
1	40	35	25
2	50	30	20
3	60	30	10

Em todos os experimentos foram adicionados 0,5% de defloculante Poliacrilato de Sódio (PAA-Na) (Disperlan) e utilizou-se 50% de água (m/m). A barbotina foi preparada através da mistura manual destes componentes até a obtenção de uma suspensão pastosa. Visando reduzir o tamanho das partículas e facilitar a sinterização, foi adotado o uso do moinho de bolas por 19 h.

Após a impregnação, o excesso de barbotina foi removido por meio de um rolo ou calandra. As peças impregnadas foram secas inicialmente a temperatura ambiente e em seguida em estufa a 110°C por 2 h. Por fim, foi realizado um tratamento térmico para eliminação do material orgânico (esponja) e sinterização da CPR, realizado em duas etapas.

A primeira etapa teve como objetivo de eliminação da esponja polimérica e foi realizada a 250°C, com patamar de 1 h e com razão de aquecimento de 2°C.min⁻¹. A segunda etapa teve por objetivo a sinterização do material e foi realizada com razão de aquecimento de 1°C.min⁻¹, com patamar de 2 h a 1200°C. Nas duas etapas

foi necessário empregar uma razão de aquecimento baixa para evitar o colapso da estrutura cerâmica (ALBURQUERQUE *et al.*, 2006).

3.4.2. Impregnação das CPR

Depois da preparação da CPR, realizou-se uma série de testes para determinar a melhor maneira de fixar o catalisador (TiO_2). Três diferentes fontes de titânio foram testadas: solução de citrato de titânio, resina de titânio e suspensão de dióxido titânio. Para a preparação do citrato e da resina de titânio adotou-se o método de precursores poliméricos descrito por Casali (2005) e Lisboa-Fillho *et al.* (2002). A metodologia de impregnação seguiu o seguinte protocolo:

- Citrato de titânio – a solução de citrato de titânio ($5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ de Ti) utilizada neste trabalho foi cedida pelo Laboratório de Combustíveis e Materiais - UFPB. A obtenção da solução de citrato de titânio é feita por meio da reação de uma solução de ácido cítrico com isopropóxido de titânio na proporção molar entre ácido cítrico:titânio de 3:1.
- Resina de titânio – A resina de titânio foi obtida com a adição do etileno glicol ao citrato de titânio, previamente preparado, na proporção de 60/40% em massa de citrato de titânio/etilenoglicol. Em seguida o sistema foi mantido sob agitação e aquecimento a 90°C por cerca de 3 h até observar coloração amarelada e aumento da viscosidade da solução (indício da polimerização).
- Suspensão de dióxido titânio – A suspensão de TiO_2 foi preparada a partir do dióxido de titânio (P-25 Degussa) e água destilada, como descrito por Tseng e Lin (2003). Foram preparadas três diferentes concentrações (2, 3,5 e 5% em massa de sólidos) . Para moagem e uniformização, a suspensão foi mantida por 15 h no moinho de bolas.

Para as CPR impregnadas com o citrato ou resina de titânio foram realizados 1, 2 ou 3 banhos consecutivos, visando aumentar o grau de recobrimento da superfície. Para os filtros impregnados com suspensão fez-se apenas um banho, variando, entretanto, a concentração de sólidos (2, 3,5 e 5% em massa de sólidos). Após cada banho, os filtros foram secos em estufa por 2 h numa temperatura de 200°C. Para garantir a formação e fixação do TiO₂, seguiu-se o tratamento térmico de 350°C/1h com taxa de aquecimento de 5°C.min⁻¹ e 500°C/2h com taxa de 10°C.min⁻¹.

3.4.3. Caracterização das CPRs

A caracterização das cerâmicas porosas reticuladas antes e após as impregnações foi feita por difração de raios X (DRX) utilizando o equipamento Siemens D5000, com radiação Ka (Cu); por microscopia eletrônica de varredura (MEV) através do microscópio eletrônico Quanta 200F; e por gravimetria, utilizando a balança analítica AND (HR 120).

As análises foram realizadas com as peças antes da impregnação (após sinterização) e após o tratamento térmico para fixação do TiO₂ (após impregnação). Para as análises de DRX, todas as amostras foram moídas através de pistilo e cadinho de porcelana, e enquanto para MEV, foram usados fragmentos das peças. Nas análises de gravimetria, as peças foram previamente mantidas no forno a 110°C por 2 h e esfriadas no dessecador.

3.4.4. Utilização de TiO_2 imobilizado na fotocatalise

3.4.4.1. Influência do precursor de titânio

Para investigar o uso do TiO_2 imobilizado, foram utilizados as CPRs impregnadas pelas 3 rotas descritas visando avaliar qual delas proporcionaria maior eficiência fotocatalítica. Para cada uma das rotas foi proposto um planejamento fatorial 2^2 .

Em cada planejamento fatorial foi estudado o tempo de exposição à radiação UV-C e o número de banhos ou concentração de sólidos na suspensão precursora. A resposta para cada planejamento foi a eficiência na descoloração do corante Remazol Amarelo Ouro (RGY) medida por espectroscopia na região UV-Vis (415 nm), (Espectrômetro Aquamater, Merck) e a metodologia empregada está descrita no Capítulo 2.

A fotocatalise foi realizada sem ajuste do pH da solução, utilizando apenas uma peça de CPR medindo aproximadamente 15 cm^3 (2,8 cm x 3,4 cm x 1,6 cm) em cada experimento. A concentração inicial do corante RGY neste capítulo foi fixada em 30 mg.L^{-1} , 50 mL da solução e todos os experimentos foram realizados em estado estacionário.

As Tabelas 3.3 e 3.4 apresentam as matrizes para comparação da eficiência fotocatalítica entre os três tipos de precursores de titânio utilizados.

Tabela 3.3. Matriz de planejamento fatorial 2^2 para teste fotocatalítico com CPR impregnadas através de resina e citrato de titânio.

Fatores	Níveis		
	-1	0	+1
Tempo (h)	3	5	7
Número de banhos	1	2	3

Tabela 3.4. Matriz de planejamento fatorial 2^2 para teste fotocatalítico com CPR impregnadas através de suspensão de dióxido de titânio.

Fatores	Níveis		
	-1	0	+1
Tempo (h)	3	5	7
Concentração de sólidos (%)	2,0	3,5	5,0

Também foi avaliada a degradação da molécula do corante RGY para as amostras submetidas ao tratamento fotocatalítico após 5 e 7 h de irradiação com TiO_2 imobilizado por meio de suspensão. Primeiramente foi analisado o espectro de absorção UV-Vis (Aquamater, Merck) através de uma varredura realizado entre 190 a 600 nm, observando o sinal encontrado em 240 nm, pois está relacionado a absorção do anel aromático (SAIEN & SOLEYMANI, 2007; RIGONI, 2006; MURUGANANDHAM & SWAMINATHAN, 2006). Em seguida, foram feitas análises de Carbono Orgânico Total (COT) através do analisador da Shimadzu (VWS); e Demanda Química de Oxigênio (DQO) pelo método titulométrico com refluxo fechado. Estes procedimentos estão descritos no APHA (2005) e indicam o nível de mineralização das amostras. Para estas análises, as amostras (~50 mL) com ou sem tratamento fotocatalítico foram transferidas para recipientes âmbar e fechado, devidamente limpos e rotulados, mantidos em geladeira (10°C) no praxo máximo de 15 dias.

3.4.4.2. Estudo da reutilização das CPR- TiO_2

A princípio, a grande vantagem do emprego do catalisador imobilizado é a facilidade de reutilização. Entretanto é importante avaliar se há perda da atividade fotocatalítica em função do uso. Com este objetivo, foi estudada a influência da reutilização das CPR- TiO_2 na eficiência do processo de descoloração do corante têxtil RGY.

Com base nos experimentos realizados no item 3.4.4.1 (Influência do precursor de Titânio), a CPR impregnada com suspensão a 3,5% de sólidos de dióxido de titânio foi escolhida para realização destes testes, pois proporcionaria realização em duplicatas com tempo de irradiação eficaz para a descoloração da solução. As condições experimentais foram fixadas em: concentração inicial de corante de 30 mg.L^{-1} , 5 h de radiação UV-C e pH natural da solução (~6). Os experimentos foram realizados em triplicatas. O processo foi repetido 10 vezes utilizando o mesmo conjunto de amostras, acompanhando-se a descoloração do corante por espectroscopia de absorção UV-Vis (415 nm). Entre dois experimentos, as CPR impregnadas com TiO_2 foram secas a temperatura ambiente, sem nenhum tratamento adicional.

3.4.4.3. Avaliação de eficiência fotocatalítica em sistemas complexos:

Efluente sintético e real

Além da solução do corante RGY, também foi avaliada a eficiência do TiO_2 imobilizado na CPR para a descoloração do efluente sintético e real. As condições experimentais utilizadas foram baseadas nos resultados obtidos a partir dos testes descritos no item 3.4.4.1.

Nesta etapa, novas CPRs foram confeccionadas e impregnadas com suspensão de dióxido de titânio (2% de sólidos) com base na análise estatística realizada para o planejamento fatorial descrita no item 3.4.4.1 (Influência do precursor de Titânio). As amostras encontravam-se com pH natural (6~7) e submetidas a 5 h de exposição a radiação UV-C. O volume das amostras foi de 50 mL e os experimentos foram realizados em triplicatas.

A concentração inicial dos corantes no efluente sintético foi de 30 mg.L^{-1} , sendo 10 mg.L^{-1} de cada corante, RGY, Remazol Vermelho (RR) e Remazol Preto (RB). Para avaliar a descoloração e a degradação das amostras, foi utilizado análises através da Espectroscopia UV-visível (Espectrômetro Aquamater, Merck), em que as absorbâncias foram medidas num comprimento de onda de 415 nm, 518

nm e 597 nm para RGY, RR e RB, respectivamente. Assim como foi analisado o sinal centrado em 240 nm através do espectro obtido da absorbância na região UV-Vis versus varredura entre 190 a 600 nm.

Para avaliar o nível de mineralização das amostras também foram realizadas análises de COT e DQO, as amostras (~50 mL) com ou sem tratamento fotocatalítico foram transferidas para recipientes âmbar e fechado, devidamente limpos e rotulados, mantidos em geladeira (10°C) no praxo máximo de 15 dias.

O efluente real foi recolhido de um tanque de equalização da Indústria Beira Rio, localizada no município de Caruaru-PE, sem nenhum tratamento adicional. Para fins de comparação, foram realizadas análises de DQO no efluente real antes de qualquer tratamento, após um tratamento físico-químico convencional realizado rotineiramente pela empresa e após tratamento fotocatalítico. Também foram obtidos os espectros UV-Vis para as três situações (varredura entre 190 a 600 nm) para avaliação do nível de cor do efluente.

3.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo foram abordados os resultados obtidos na preparação das cerâmicas porosas reticuladas impregnadas com TiO_2 e na degradação do corante têxtil RGY puro, do efluente sintético (RGY, RR e RB) e do efluente real submetidos à fotocatalise mediada por TiO_2 imobilizado nestas cerâmicas.

3.5.1. Preparação e caracterização das CPRs

Na preparação da barbotina foram utilizados o feldspato, caulim e quartzo. Esta composição dispensa o uso de aditivos, como: ligante, agente reológico, antiespumante e antiaderente, fazendo-se necessária a adição apenas do defloculante (ALBURQUERQUE *et al.*, 2006). Segundo estes autores, a caulinita ($\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$) promove tixotropia e pseudoplastia nas barbotinas, evitando o emprego dos aditivos reológicos, o quartzo (SiO_2) atua como “filler”, e o feldspato (KAlSi_2O_3) contribui para a redução da temperatura de sinterização por ser fluxante.

3.5.1.1. Cerâmicas porosas reticuladas antes da impregnação com TiO_2

Foram testadas 3 composições de barbotina visando obter CPR com alta porosidade e resistência mecânica adequada. Para tal, variou-se a proporção entre as matérias primas utilizadas. Não foi realizado um estudo sistemático da resistência mecânica das peças. Considerou-se apenas resultados qualitativos como quebra, fragmentação ou colapso das peças logo após o tratamento térmico (antes da impregnação com as soluções precursoras de titânio). A Tabela 3.5 apresenta as matérias primas utilizadas, os aspectos físicos e adequação das CPRs.

Tabela 3.5. Aspectos qualitativos das cerâmicas porosas reticuladas segundo a composição da barbotina.

Experimento	Feldspato (%m/m)	Caulim (%m/m)	Quartzo (%m/m)	Aspectos físicos das CPRs	Adequação das CPRs
1	40	35	25	Quebradiça	Ruim
2	50	30	20	Firme	Boa
3	60	30	10	Colapso	Ruim

Dentre as três composições estudadas, a CPR confeccionada a partir da composição #2 apresentou o melhor resultado, mantendo sua integridade após a sinterização e demonstrando maior potencial para uso como suporte do fotocatalisador. Por esta razão, esta composição foi escolhida para os demais testes. A Figura 3.2 apresenta uma CPR confeccionada utilizando a composição do experimento #2 após a sinterização a 1200°C.



Figura 3. 2. CPR preparada com composição #2, após sinterização a 1200°C e antes da impregnação com TiO₂.

Observa-se que a CPR guardou a forma da matriz polimérica após a sinterização. Entretanto, houve uma redução de volume, cerca de 50% – o que já era esperado, devido a sinterização do material. O volume final da peça foi de aproximadamente 15 cm³. Observa-se também, através das micrografias eletrônicas de varredura (Figura 3.3) que o material apresentou um alto grau de fechamento dos poros e algumas trincas. Estas características podem diminuir a eficiência da CPR como suporte do catalisador. Entretanto, esta peça foi mantida para a realização dos testes fotocatalíticos.

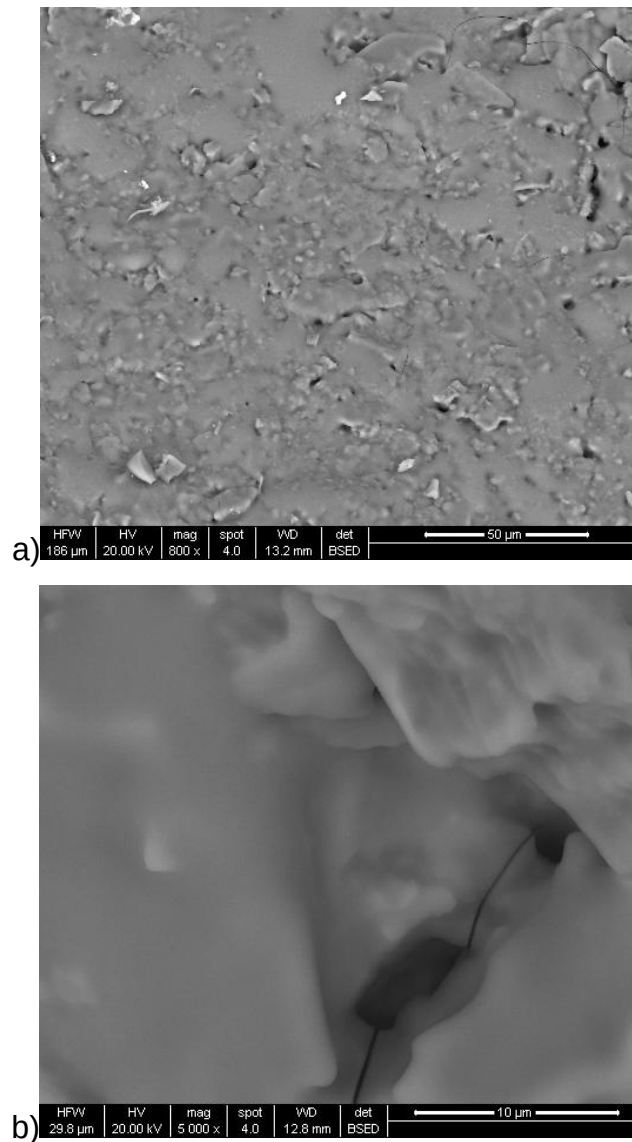


Figura 3. 3. Micrografias da CPR antes da impregnação.

A Figura 3.4 apresenta o difratograma da CPR moída, logo após a sinterização. Observa-se na Figura 3.4, a presença de vários picos atribuídos a presença da mulita, de acordo com a ficha cristalográfica (JCPDS 01-084-1205). A formação desta nova fase é um indicativo da sinterização do material.

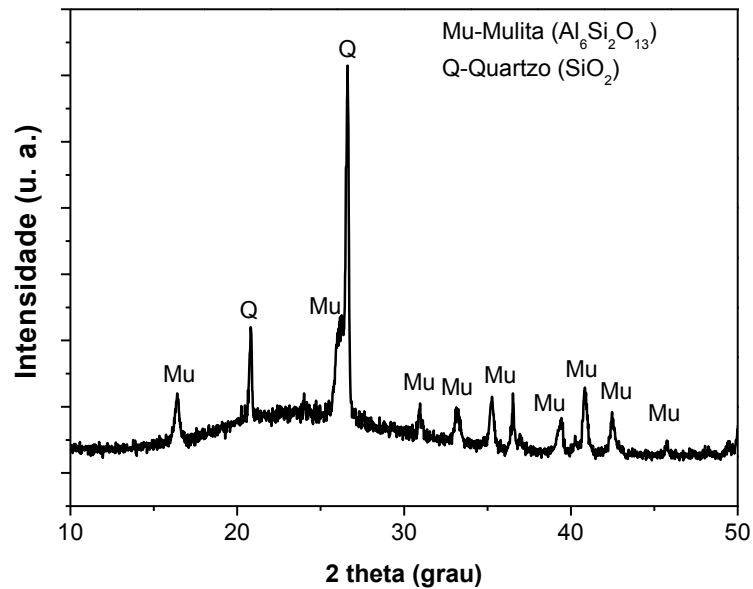


Figura 3. 4. DRX da CPR após processo de sinterização (1200°C/2h).

3.5.1.2. Caracterização das CPRS após as impregnações

Os resultados a seguir estão relacionados às CPRs após a impregnação com as diferentes soluções precursoras de titânio.

A Figura 3.5 apresenta os difratogramas das CPRs sem dióxido de titânio e impregnados com resina ou solução de citrato de titânio com um, dois ou três banhos, e ainda com suspensão de dióxido de titânio a 5% de sólidos.

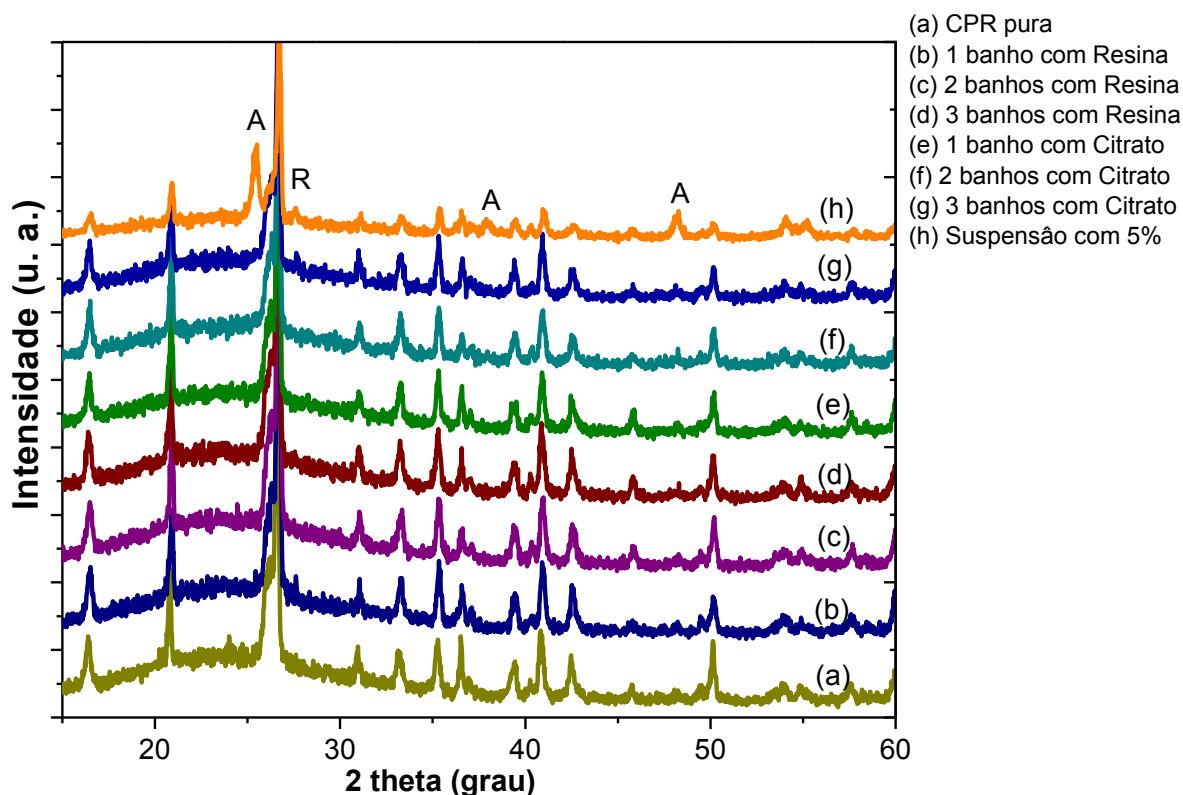


Figura 3. 5. DRX das CPRs imobilizadas com dióxido de titânio através dos diferentes precursores. Os índices A e R denotam a fase anatase e rutilo, respectivamente.

Observa-se que não há diferenças significativas entre o difratograma da PCR pura e das amostras impregnadas com 1, 2 ou 3 banhos de resina ou solução de citrato, indicando que a quantidade de TiO_2 incorporada às amostras ainda é relativamente baixa.

As amostras impregnadas com suspensão de dióxido de titânio, com 5% de sólidos, apresentam um comportamento bastante distinto. Observa-se nitidamente a presença dos sinais referentes ao TiO_2 , distinguindo-se inclusive suas fases: anatase e rutilo. A presença destas duas fases era esperada, devido ao uso do produto comercial Degussa P-25, cuja composição possui ~80% da fase anatase e ~20% de rutilo, justificando assim, maiores sinais para a fase anatase. Além disso, nas amostras impregnadas com esta suspensão pode-se observar uma forte diminuição dos sinais referentes ao suporte. Esta diminuição sugere que esteja ocorrendo um bom recobrimento da superfície.

A Tabela 3.6 expõe os resultados da análise gravimétrica das amostras após a impregnação com as três diferentes fontes de titânio: solução de citrato de titânio, resina de titânio e suspensão de dióxido de titânio.

Tabela 3.6. Resultados da análise gravimétrica das CPRs após impregnação e calcinação.

Banhos/(%) sólidos	Resina de titânio (g)	Citrato de titânio (g)	Suspensão de dióxido de titânio (g)
1/ 2	0	0	0,1205
1/ 2	0	0	0,1399
2/ 3,5	0	0,0116	0,1757
2/ 3,5	0	0,0075	0,1927
2/ 3,5	0	0	0,2302
3/ 5	0	0,0609	0,2595
3/ 5	0	0,0461	0,2599

Como pode ser observado na Tabela 3.6, não houve alteração significativa na massa das cerâmicas porosas reticuladas após a impregnação com resina de titânio para todas as amostras. Quando se utilizou como fonte de catalisador o citrato de titânio, também não foi observado ganho de massa para apenas um banho, entretanto a partir do 2º banho, as CPRs apresentaram uma pequena diferença quanto comparada a sua massa inicial. Com o uso da suspensão de dióxido de titânio, nota-se que há um aumento mais significativo na massa, indicando que há de fato uma maior fixação da quantidade de TiO_2 na superfície da CPR. Observa-se também que este aumento na massa aumenta com a concentração de sólidos, reforçando a hipótese levantada a partir do DRX de que há um bom recobrimento da superfície.

A seguir são apresentadas as micrografias das CPRs após as impregnações utilizando as três diferentes soluções precursoras de titânio.

As Figuras 3.6 a 3.8 mostram as micrografias das CPRs impregnadas com citrato de titânio (Figuras 3.6, 3.7 e 3.8).

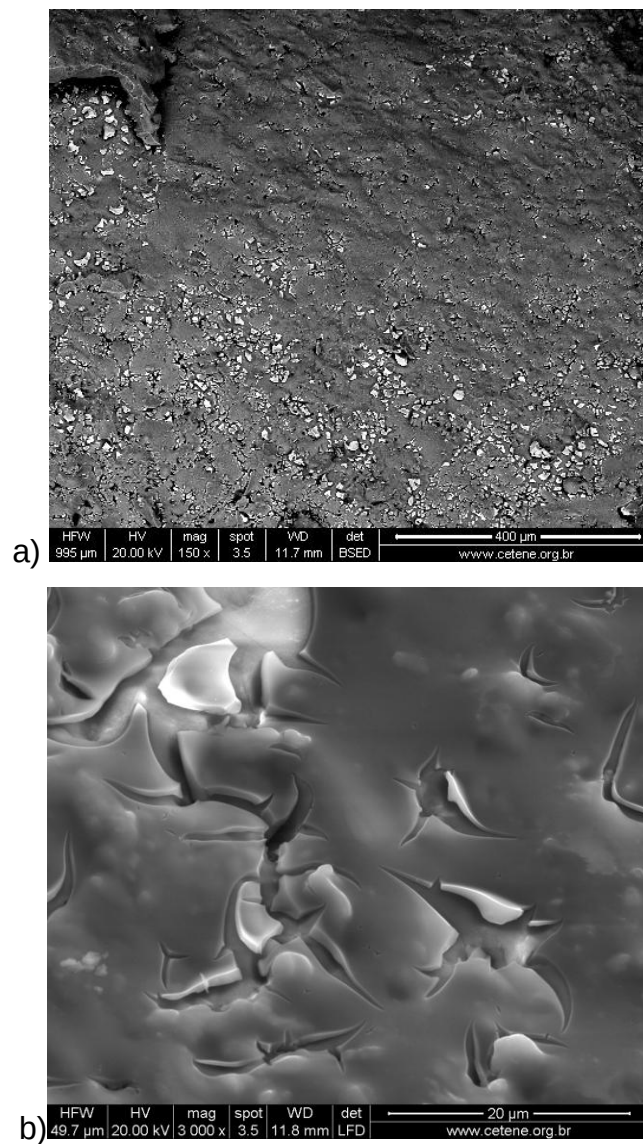


Figura 3. 6. Micrografias da CPR impregnada com 1 banho de citrato de titânio.

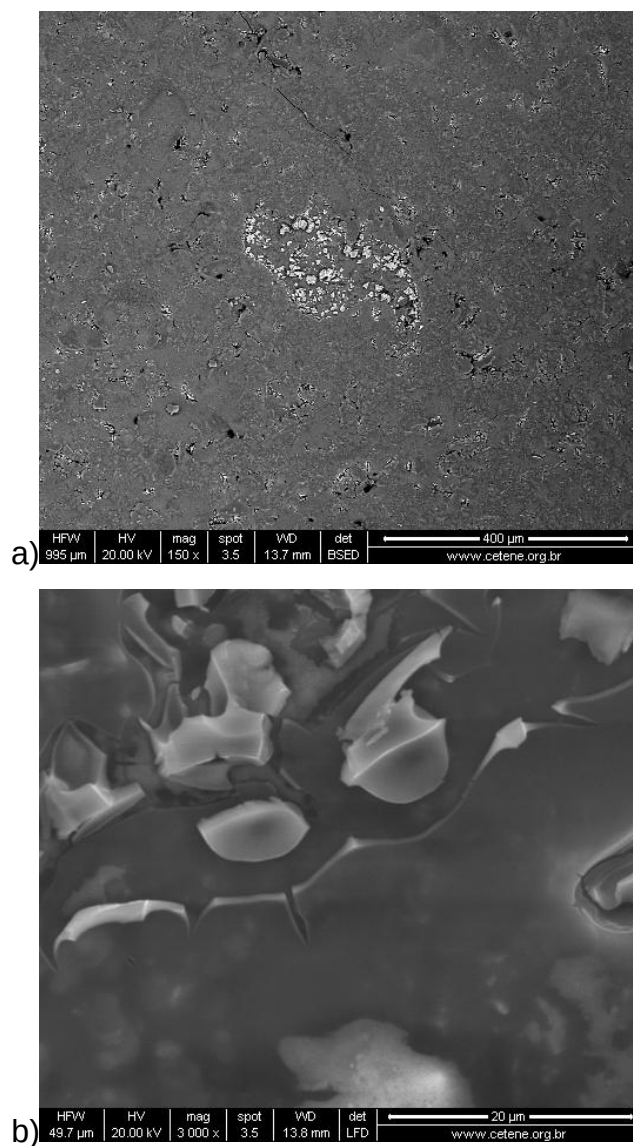


Figura 3. 7. Micrografias da CPR impregnada com 2 banhos de citrato de titânio.

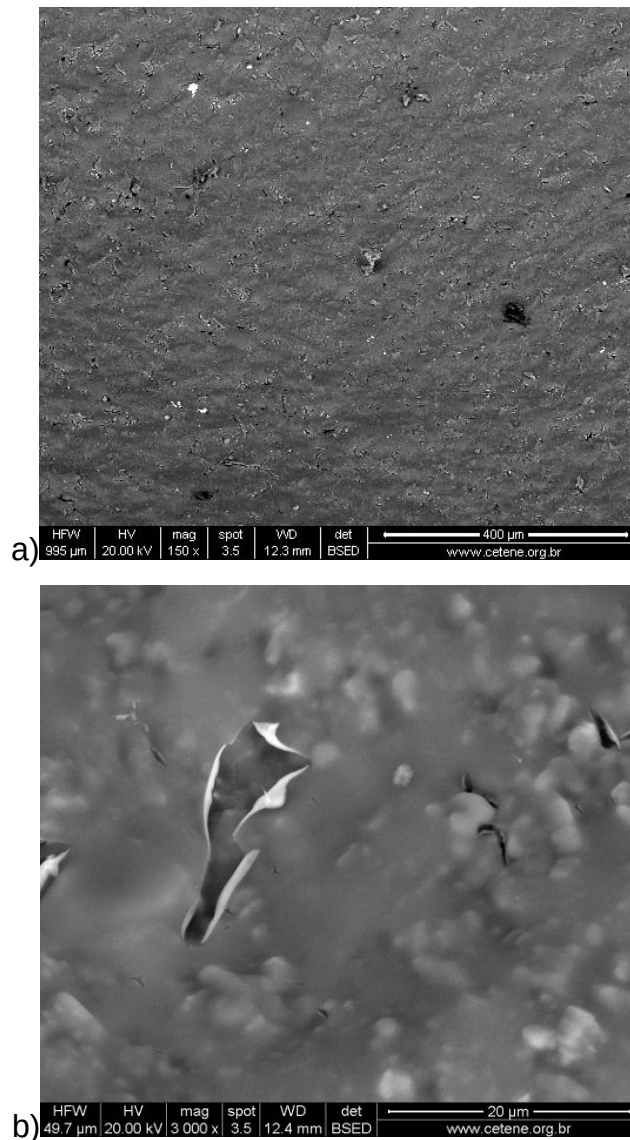


Figura 3. 8. Micrografias da CPR impregnada com 3 banhos de citrato de titânio.

Observa-se na Figura 3.6 que após o primeiro banho com citrato de titânio, há formação de um filme sobre a CPR, mas que este filme não é homogêneo. E após o terceiro banho (Figura 3.8) a película formada apresenta um revestimento mais uniforme.

As Figuras 3.9 a 3.11 mostram as micrografias das cerâmicas porosas reticuladas impregnadas com resina de titânio (Figuras 3.9, 3.10 e 3.11).

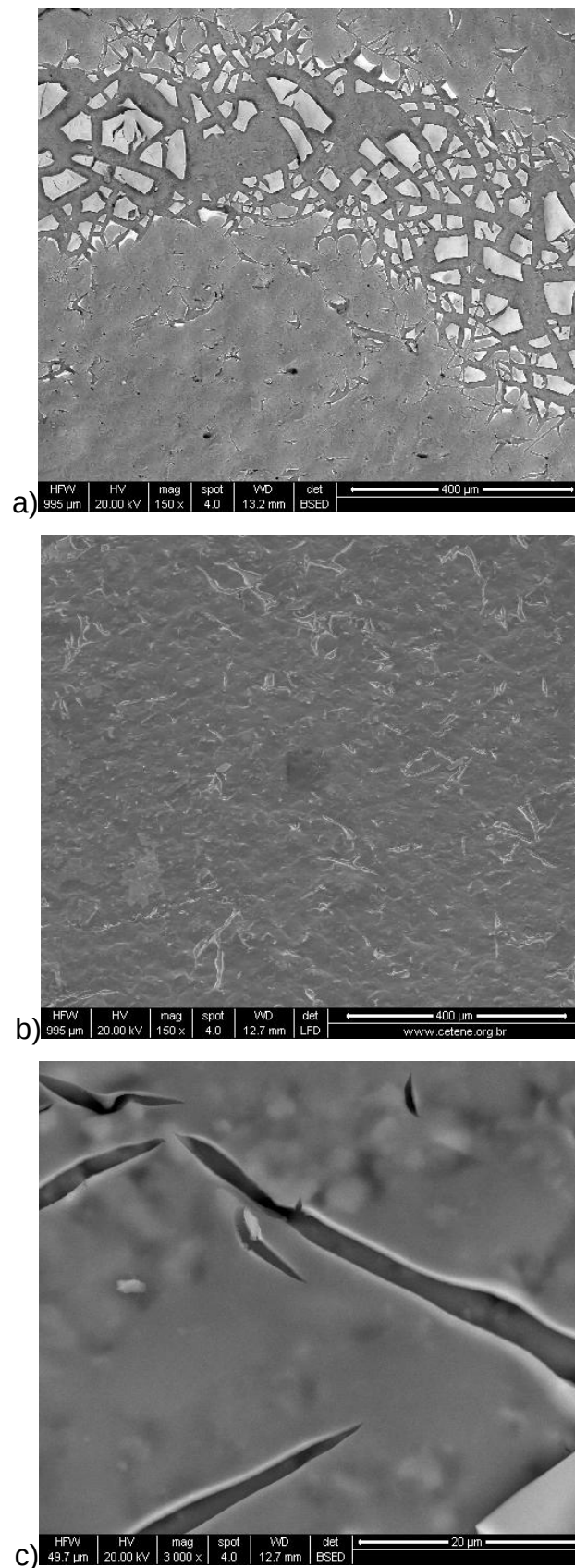


Figura 3. 9. Micrografias da CPR impregnada com 1 banho de resina de titânio.

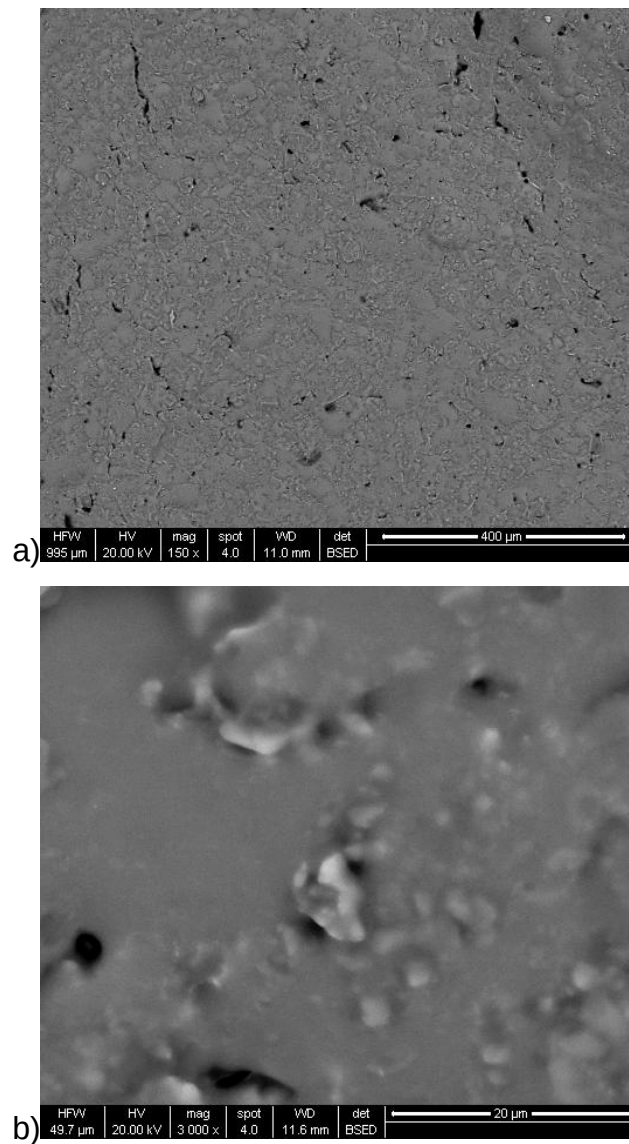


Figura 3. 10. Micrografias da CPR impregnada com 2 banhos de resina de titânio.

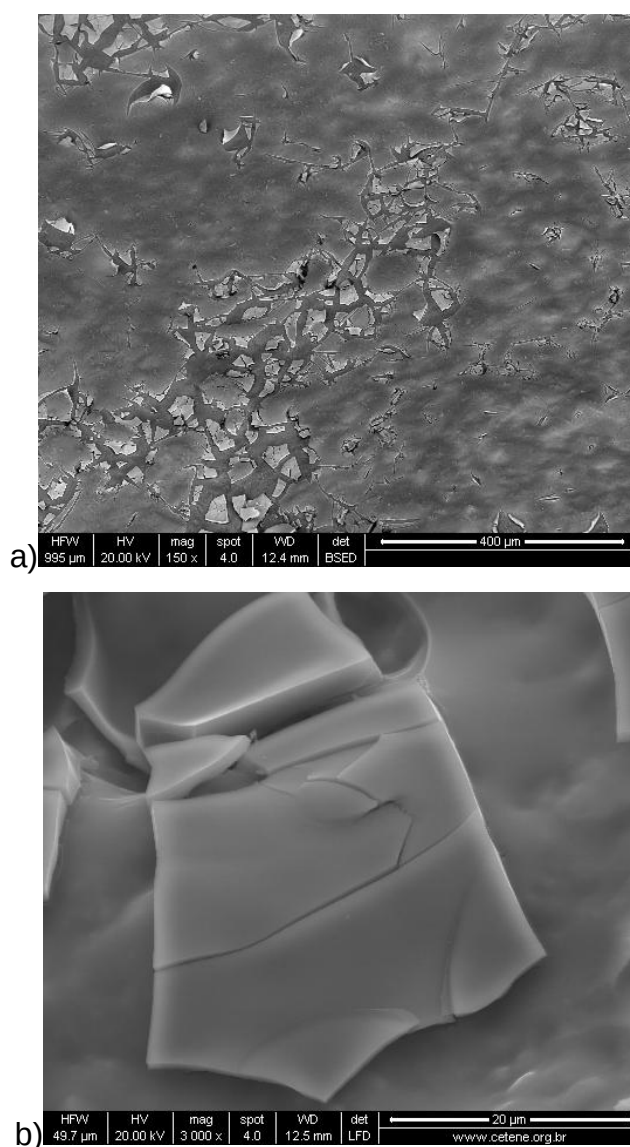


Figura 3. 11. Micrografias da CPR impregnada com 3 banhos de resina de titânio.

Observa-se que a utilização da resina de titânio para a impregnação do TiO_2 nas cerâmicas porosas fornece resultados bem semelhantes aos obtidos com o citrato de titânio. Entretanto, neste caso o filme formado desde o primeiro banho aparenta ser um pouco mais homogêneo (Figura 3.9).

Na Figura 3.10 observa-se que a película formada apresenta um revestimento mais uniforme e a utilização do terceiro banho com resina de titânio (Figura 3.11) torna a película aparentemente mais espessa quando comparada ao uso do citrato. Isto está relacionado ao fato da resina de titânio ser uma resina poliéster formada

por uma grande cadeia (CASALI, 2005), tornando-se mais viscosa que o citrato de titânio.

Ainda na Figura 3.11 observa-se um recobrimento apresentando algumas falhas. Este resultado é surpreendente, pois se acreditava que a resina apresentasse melhor adesão à superfície, proporcionando um recobrimento mais homogêneo. Entretanto isto pode ser explicado pelo elevado teor de material orgânico presente na resina, o qual é volatizado na etapa da combustão, como também pela superfície irregular da CPR.

A Figura 3.12 exhibe micrografias da CPR impregnada com suspensão de dióxido de titânio.

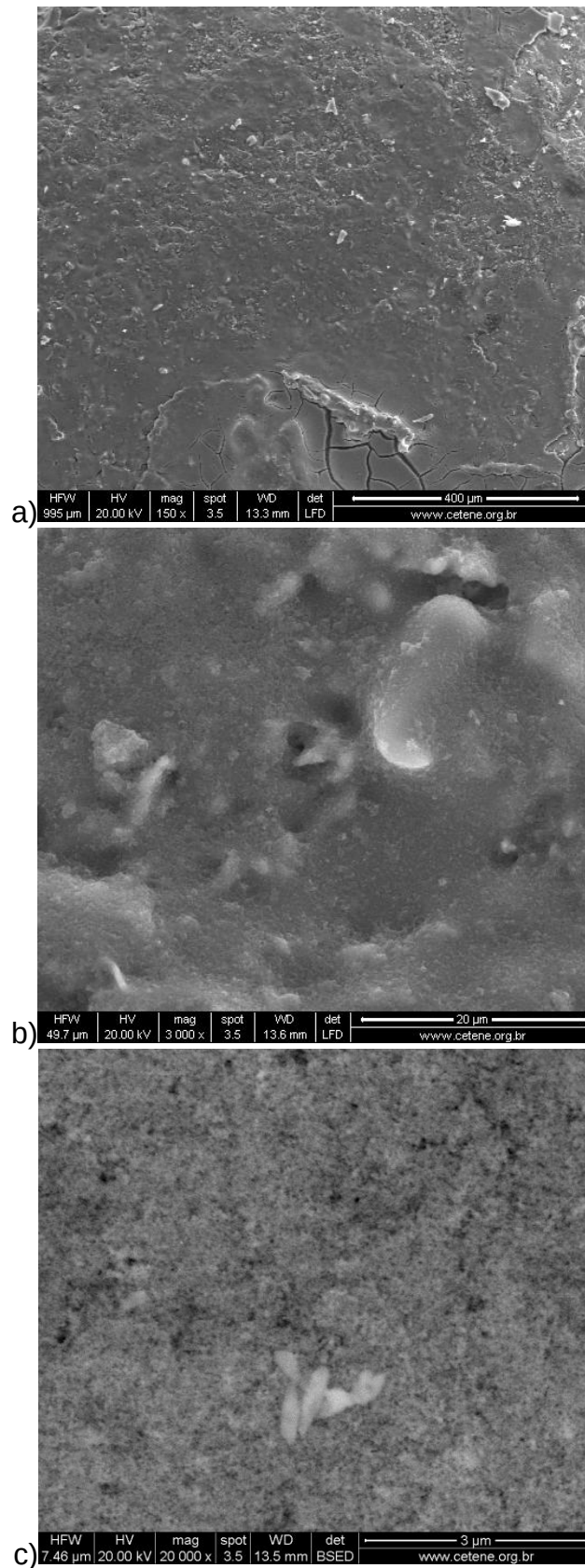


Figura 3. 12. Micrografias da CPR impregnada com suspensão de dióxido de titânio com 5% de sólidos.

Na Figura 3.12 observa-se uma diferença significativa de morfologia quando comparada ao revestimento obtido através da resina ou do citrato. O uso da suspensão de dióxido de titânio resulta numa melhor impregnação, formando uma cobertura mais uniforme. Apesar da formação de ilhas e trincas (Figura 3.12a), provavelmente devido ao maior percentual de sólidos (MOTA LIMA & SOUZA, 2007), observa-se (Figura 3.12c) que através desta impregnação obteve-se uma superfície mais espessa e mais porosa. Estas características tornam estas amostras as melhores candidatas para o uso como fotocatalisador.

Outra observação importante a ser levantada é a forma de como o catalisador está adsorvido na superfície do meio suporte. Pois, as interações entre o suporte e o catalisador podem afetar o desempenho na fotocatalise. De maneira geral, observando o recobrimento obtido pelas três diferentes soluções precursoras de titânio, sugere-se que o catalisador está adsorvido ao suporte por atração física (fisissorção). Este tipo de adsorção minimiza as interações entre o catalisador e o suporte, por conseguinte, o efeito sinérgico, o que reafirma que a adoção das CPRs foi uma boa escolha.

3.5.2. Influência do precursor de titânio

Para avaliar a influência do precursor sobre atividade fotocatalítica, foram testadas 3 diferentes fontes de titânio. Para isto, foram executados três planejamentos fatoriais 2^2 , referentes a cada tipo de precursor, e realizada uma comparação entre as eficiências quanto a descoloração do RGY.

Na Tabela 3.7 está apresentada a matriz do planejamento fatorial 2^2 para análise da influência do tempo de radiação e da concentração de TiO_2 (medida indiretamente através do número de banhos e do teor de sólidos da suspensão) e a respectiva resposta da eficiência em termos de percentagem da descoloração do RGY. Sendo que a quantidade de banhos foi utilizada para a impregnação nas

CPRs com resina ou citrato de titânio (o mesmo planejamento foi adotado para os dois tipos de precursores).

Tabela 3.7. Planejamento fatorial 2^2 para CPR com resina e citrato de titânio tendo como resposta a eficiência (%) da descoloração observado em 415 nm.

Experimento	Tempo (h)	Número de banhos	(%) descoloração	
			resina de titânio	citrato de titânio
1	3 (-)	1 (-)	5	6
2	3 (-)	3 (+)	16	22
3	7 (+)	1 (-)	14	18
4	7(+)	3 (+)	38	44
5	5 (0)	2 (0)	17	20
6	5 (0)	2 (0)	13	23

Em ambos os casos, os resultados foram muito parecidos, mostrando pequena influência do tipo de precursor. Os maiores percentuais de descoloração foram obtidos no experimento #4, no qual a solução foi submetida ao maior tempo de irradiação e maior quantidade de TiO_2 (3 banhos), entretanto esta porcentagem de remoção é considerada muito baixa quando comparado aos resultados obtidos com o uso do TiO_2 em dispersão (100% após 5 h, Capítulo 2).

As análises estatísticas foram realizadas sobre os dois planejamentos, e os efeitos das variáveis podem ser observadas utilizando o Diagrama de Pareto, Figura 3.13.

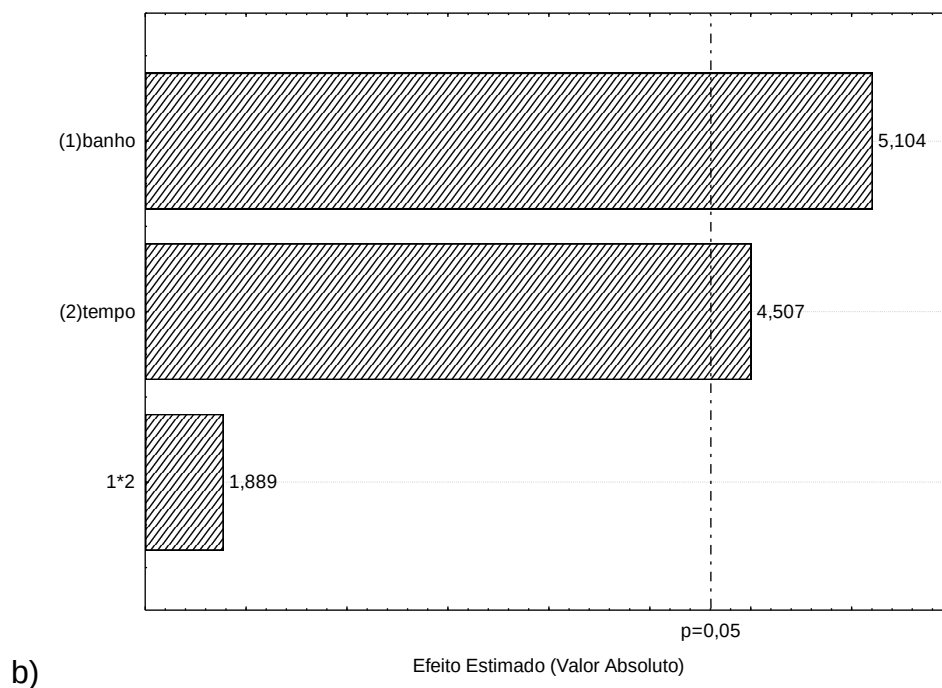
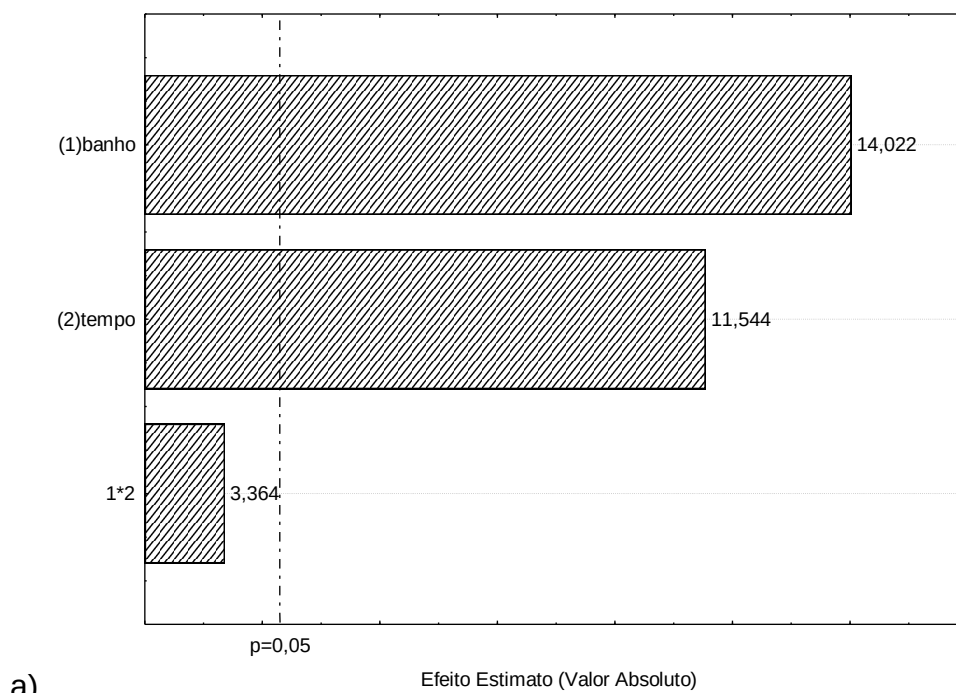


Figura 3. 13. Diagrama de Pareto para o planejamento fatorial 2^2 com filtro imobilizado com a) citrato de titânio (erro puro de 1,47) e b) resina de titânio (erro puro de 3,48).

De acordo com ambos os diagrama de Pareto, mostrado na Figura 3.13, a quantidade de banhos e o tempo de exposição apresentaram efeitos estatisticamente significativos na fotodegradação do corante RGY utilizando as CPRs impregnadas tanto com citrato de titânio quanto com a resina, ao nível de confiança de 95%. Ambas as variáveis apresentaram efeitos positivos, mostrando que as condições mais favoráveis foram aquelas nas quais as amostras foram submetidas ao maior tempo de exposição usando as CPRs impregnadas com maior número de banhos. Pode-se compreender bem este fato, visto que aumentando o tempo de exposição, favorece-se o tempo de reação de oxi-redução no processo fotocatalítico. E, o maior número de banhos leva a uma maior quantidade de catalisador incorporada, como também um revestimento mais uniforme da superfície, como visto anteriormente nas micrografias.

Os mesmos resultados foram observados por Lee *et al.* (2002, 2004). Estes autores imobilizaram o TiO_2 , por diferentes métodos sobre o vidro, e verificaram que a atividade fotocatalítica aumenta proporcionalmente com o aumento de banhos, devido ao aumento da espessura do filme. Assim, como também com o aumento do tempo de exposição.

Na Tabela 3.8 está apresentada a matriz do planejamento fatorial 2^2 para análise do efeito do tempo de radiação e da concentração de sólidos na suspensão de TiO_2 , quando a imobilização do TiO_2 é feita via suspensão. Assim como nos dois casos precedentes, a resposta monitorada foi o percentual de descoloração do corante RGY.

Tabela 3.8. Planejamento fatorial 2² para CPR impregnados com suspensão de dióxido de titânio tendo como resposta a eficiência (%) da descoloração.

Experimento	Tempo (h)	Concentração de sólidos (%)	Descoloração (%)
1	3 (-)	2,0 (-)	61
2	3 (-)	5,0 (+)	65
3	7 (+)	2,0 (-)	87
4	7 (+)	5,0 (+)	87
5	5 (0)	3,5 (0)	82
6	5 (0)	3,5 (0)	80

Observa-se que os resultados foram consideravelmente melhores que os obtidos utilizando as duas outras fontes de titânio. Os experimentos que empregaram o nível inferior do tempo de radiação (3 h) já apresentaram maior eficiência (~60%) que o melhor resultado obtido com o uso da resina ou citrato (~40%). Para maiores tempos de irradiação se obtém valores de descoloração bastante significativos (~80%).

Foi verificado que a concentração de sólidos na suspensão utilizada para impregnar as CPRs não mostrou um efeito estatisticamente significativo, bem como a interação desta variável com o tempo de radiação. Como pode ser observado no Diagrama de Pareto (Figura 3.14), ao nível de 95% de confiança, apenas o tempo apresenta efeito estatisticamente significativo, apresentando efeito positivo sobre a eficiência na descoloração do corante. Desta forma, é possível utilizar a menor concentração de sólidos na suspensão, sem prejudicar a eficiência do processo.

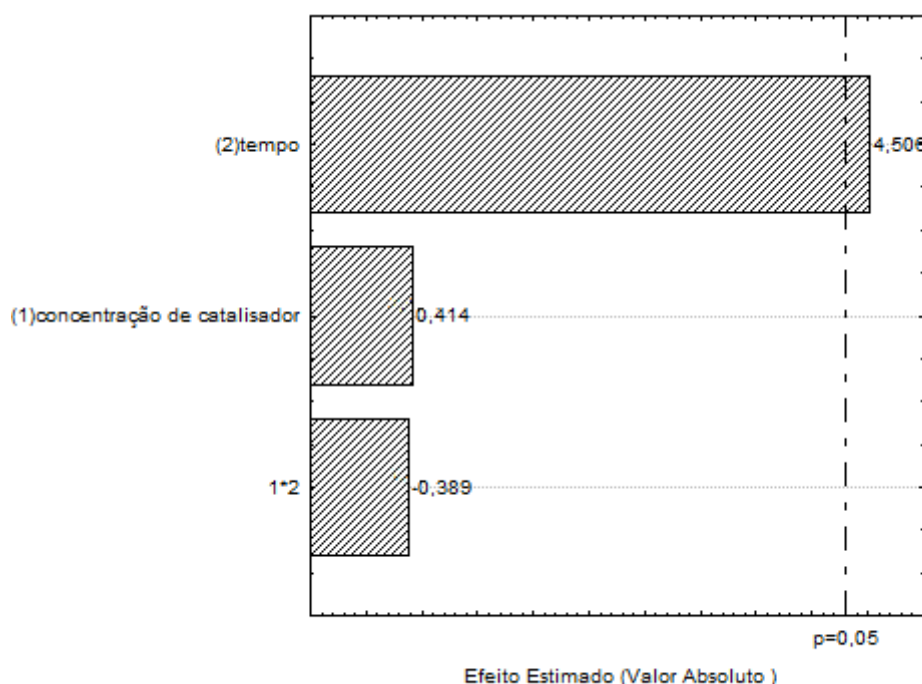


Figura 3. 14. Diagrama de Pareto para o planejamento fatorial 2^2 com CPRs impregnadas com suspensões de dióxido de titânio (erro puro de 5,19).

A Figura 3.15 mostra uma compilação dos resultados obtidos com os 3 planejamentos. Neste gráfico cada ponto corresponde a um experimento realizado no planejamento correspondente. Esta comparação permite melhor visualizar o efeito do precursor na atividade fotocatalítica e facilmente concluir a respeito do melhor desempenho das amostras preparadas com o uso de suspensões de TiO_2 (eficiência média 50% superior às demais), muito provavelmente devido à cobertura mais eficiente. Inicialmente, foi concebido que as amostras preparadas com citrato de titânio ou resina polimérica proporcionariam partículas menores, que poderiam apresentar maior atividade. Sabe-se que estes métodos sintéticos são bastante adequados para a produção de nanopartículas. No entanto, neste caso, a quantidade de TiO_2 incorporada na superfície do suporte parece ser o fator dominante e por isso os melhores resultados foram obtidos com o uso de suspensões. Portanto, a impregnação através da suspensão aquosa de partículas de TiO_2 comercial foi considerado o melhor método e foi escolhido para continuar os testes.

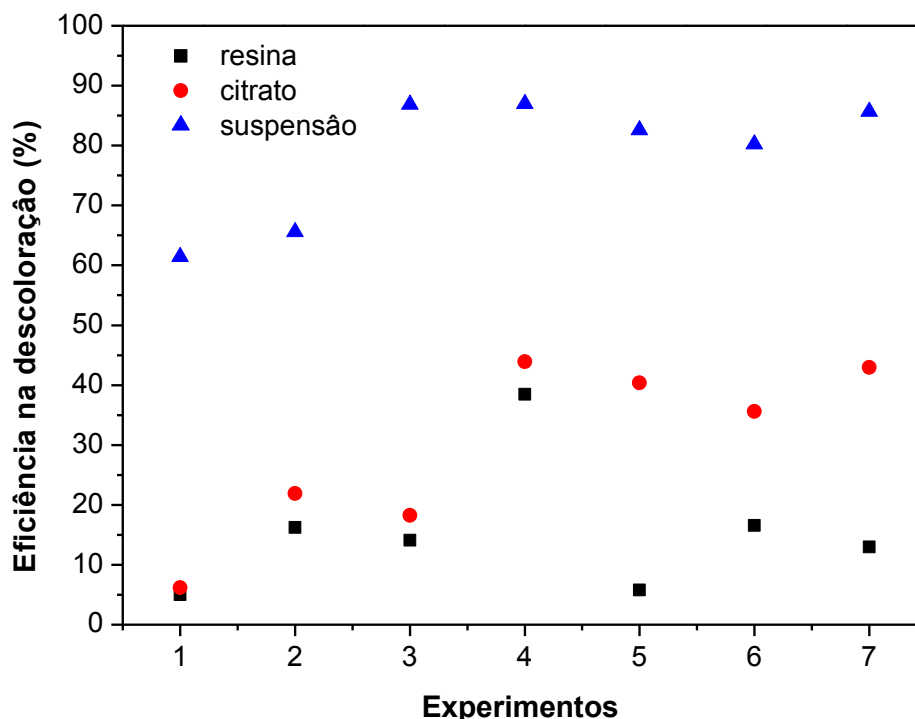


Figura 3. 15. Comparação da eficiência de descoloração da solução de RGY em função dos diferentes tipos de precursores de dióxido de titânio utilizados no processo de impregnação.

Alguns trabalhos na literatura, como no caso Lee *et al.* (2002) também estudaram a influência de três diferentes métodos de imobilização do TiO_2 sobre a atividade fotocatalítica, inclusive utilizando suspensão de TiO_2 (P-25). Eles observaram maior remoção de um tipo de herbicida utilizando o TiO_2 imobilizado sobre vidro através do método hidrotermal, com 99% de descoloração em 12 h de radiação UV-C com reator em fluxo, quando comparado ao TiO_2 imobilizado através da suspensão alcoólica (5%wt), com 75% de remoção nas mesmas condições. Estes autores atribuem essa redução da eficiência a problemas de impregnação: estabilidade e dispersão da suspensão de TiO_2 acarretando desprendimento do filme durante os testes fotocatalíticos. Talvez o uso da suspensão aquosa de TiO_2 oferecesse melhor resultado, como visto no presente trabalho.

No entanto, fazendo uma análise mais aguçada, observamos a influência do tipo de precursor para a imobilização sobre a eficiência fotocatalítica, como exposto

na Tabela 3.9. É nítido observar que o aumento da eficiência fotocatalítica é proporcional ao teor de catalisador incorporado no suporte. Como se observa que quando dobrou a quantidade de TiO_2 nas CPRs com relação ao uso da solução de citrato ao da suspensão, houve um ganho proporcional na eficiência. Mas avaliando as amostras imobilizadas com as soluções precursoras de titânio: resina e citrato, mesmo com o uso do primeiro precursor não oferecer uma quantidade de catalisador mensurável nas CPRs, ambos os casos apresentam eficiência equiparável. Como o processo fotocatalítico depende da superfície do catalisador, talvez este desempenho esteja relacionando à distribuição uniforme dos cátions na superfície do suporte, quando se trata da resina de titânio (CASALI, 2005).

Tabela 3.9. Relação entre o teor de catalisador fixado nas CPRs com a eficiência fotocatalítica.

Precursor de titânio	Banhos/(%) sólidos	Teor de TiO_2 nas CPRs (g)	Eficiência fotocatalítica (5 h de irradiação)
Resina	3	0	38
Citrato	3	0,055	44
Suspensão	2	0,13	87

Na literatura são poucos os trabalhos que relatam a fotocatalise com TiO_2 imobilizado para o tratamento do corante RGY. Mahmoodi *et al.* (2006) estudaram a fotodegradação do RGY utilizando o TiO_2 imobilizado na superfície interna do reator com radiação UV-C. Os autores empregaram o pH natural da solução (≈ 6), 50 mg.L^{-1} como concentração inicial do corante e em 30 min alcançaram total descoloração da solução observando uma rápida cinética com constante de $0,0392 \text{ L.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ($R^2=0,992$). No entanto, estes autores adicionaram elevado teor de peróxido de hidrogênio (300 mg.L^{-1}) à sua amostra.

Quanto à eficácia da utilização do catalisador em pó ou imobilizado, alguns trabalhos compararam os dois métodos. Kim e Park (2006) comparam o emprego do TiO_2 em pó com TiO_2 imobilizado, e obtiveram maior taxa de descoloração da Rodamina B quando o catalisador estava imobilizado ($3,84.10^{-2}$ e $5,71.10^{-2} \text{ L.min}^{-1}$ para o pó e imobilizado, respectivamente). Os autores explicam que este fato deve-

se à maior penetração da radiação quando o catalisador está imobilizado. Parra *et al.* (2004) também compararam a eficiência do TiO_2 em pó com o imobilizado para a fotodegradação da atrazina. Após 90 min de irradiação observaram eficiência comparável entre os dois métodos, utilizando $0,45 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO_2 -P25 nas duas situações.

No tocante aos resultados deste trabalho, foi observado que com o uso do catalisador em dispersão (como descrito no Capítulo 2) ocorre a total descoloração após 5 h de irradiação com UV-C e $0,3 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO_2 -P25. Quando se utiliza o TiO_2 imobilizado observa-se um decréscimo de 20% na eficiência da descoloração apesar da concentração de catalisador ter sido quase 10 vezes maior (5 h de irradiação e teor de TiO_2 equivalente a $2,6 \text{ g.L}^{-1}$ - 2% de sólidos). Esta redução está relacionada a diminuição da área superficial, e conseguinte, diminuição dos sítios ativos. Todavia, esta metodologia pode se tornar viável, se após várias utilizações do mesmo material não houver um decréscimo na eficiência do processo.

3.5.3. Reutilização da CPR imobilizada com suspensão de titânio

Uma das principais vantagens da utilização de catalisadores imobilizados é a facilidade de remoção e sua reutilização. A fim de avaliar a possibilidade de reaproveitamento do dióxido de titânio imobilizado em CPRs, realizou-se uma série de dez experimentos com um mesmo conjunto de amostras. Cada experimento foi realizado em duplicata. Como mencionado anteriormente, as amostras não foram submetidas a nenhum tratamento entre um experimento e outro. Todos os experimentos realizados seguiram as mesmas condições iniciais, ou seja, as condições do ponto central do planejamento realizado para as CPR impregnadas com suspensão de dióxido de titânio. A Figura 3.16 mostra a média do percentual de descoloração nestes experimentos.

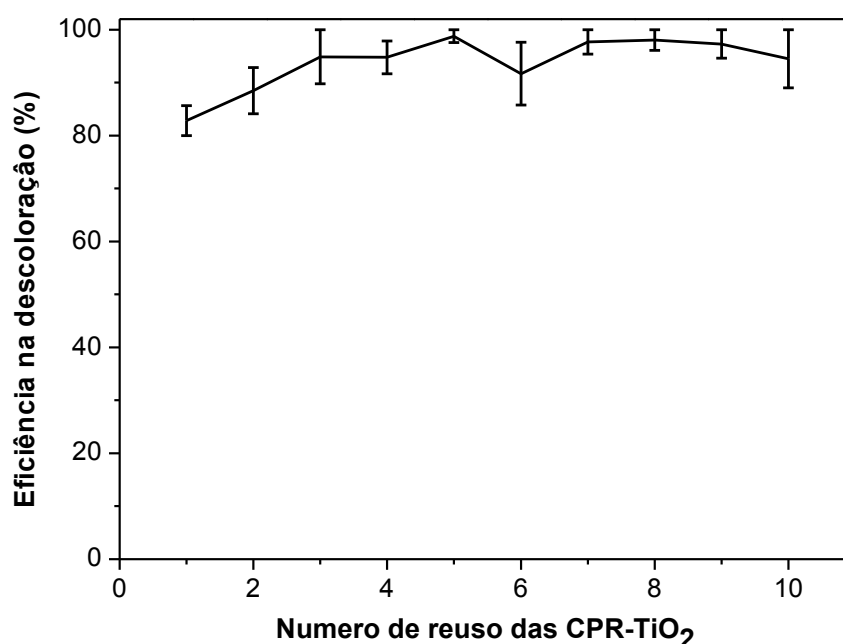


Figura 3. 16. Evolução na eficiência da descoloração do RGY (30 mg.L⁻¹) em função do reuso. Série de testes executada com CPR impregnada com suspensão de TiO₂ contendo 3,5% de sólidos.

Pode ser visto, de acordo com a Figura 3.16, que a eficiência de descoloração permanece muito elevada em toda a série, sugerindo que as CPR-TiO₂ podem ser facilmente reutilizadas diversas vezes. Além disso, há um ligeiro aumento na eficiência, após as duas primeiras utilizações. Este aumento pode ser relacionado com um efeito de limpeza da superfície provocado por radiação UV-C e ação do TiO₂. Acredita-se que algumas das impurezas previamente absorvidas pela superfície foram oxidadas, aumentando assim o número de sítios ativos.

Alguns estudos recentes têm discutido a reutilização de dióxido de titânio na fotocatalise. A reutilização do TiO₂ em pó é considerada um procedimento complexo, devido à necessidade de centrifugação e de filtração, e este procedimento freqüentemente reduz a eficiência devido a perda do catalisador (DUTTA *et al.*, 2009; XUE *et al.*, 2008; PEKAKIS *et al.*, 2006). Xue *et al.* (2008) estudaram a fotodegradação do composto alaranjado de metila com o dióxido de titânio em suspensão, testaram a reutilização do catalisador após separação por meio da ultrafiltração. Além de ser uma técnica bastante complexa e onerosa, os autores obtiveram eficiência menor que o primeiro uso, diferença de 20% atribuída a coagulação das partículas.

O TiO_2 imobilizado é, portanto, uma alternativa muito atraente, pois pode ser facilmente reutilizado. No entanto, em alguns casos, uma diminuição na eficiência também tem sido relatada com o uso desta estratégia (PRADO & COSTA, 2009; XIA *et al.*, 2007). Como avaliado por Xia *et al.* (2007) quando reutilizaram do dióxido de titânio imobilizado em nanotubos de carbono, e observaram uma redução de 20 a 40% na eficiência fotocatalítica após três reúsos. Em muitos casos, a escolha de um suporte inadequado é o responsável pelo insucesso. Um exemplo é o trabalho realizado por Coutinho e Gupta (2009) quando imobilizaram o TiO_2 -P25 num compósito polimérico para a degradação do alaranjado de metila sob radiação UV e observaram que houve também a degradação do polímero.

Entretanto, há trabalhos na literatura que confirmam a viabilidade da imobilização do catalisador. Behnajady *et al.* (2008) obtiveram resultados satisfatórios quando imobilizaram o TiO_2 numa placa de vidro para a degradação do ácido vermelho 88 com UV-C, e depois de 40 repetições não houve redução significativa da atividade fotocatalítica. Kim e Park (2006) também imobilizaram o TiO_2 numa placa de vidro e após 30 dias de uso contínuo verificaram inalterada eficiência para a descoloração da Rodamina, com total descoloração após 1 h de irradiação com UV-C.

3.5.4. Avaliação da degradação utilizando o catalisador imobilizado

Até o momento, somente a descoloração foi considerada para avaliar a eficiência fotocatalítica. No entanto, além de descoloração, é muito importante avaliar a degradação do corante, já que a oxidação parcial pode levar a diversos subprodutos tóxicos (OSUGI *et al.*, 2006). Para confirmar a degradação do corante têxtil RGY foram realizadas outras análises.

Primeiro analisou-se a redução dos sinais de absorbância referente ao anel aromático presente no composto. Foi realizada uma varredura entre 190 e 600 nm utilizando 30 mg.L^{-1} da solução do RGY, conforme Figura 3.17. Na região do

ultravioleta, observou-se a presença do sinal de máxima absorbância em 240 nm, atribuída à presença de compostos aromáticos.

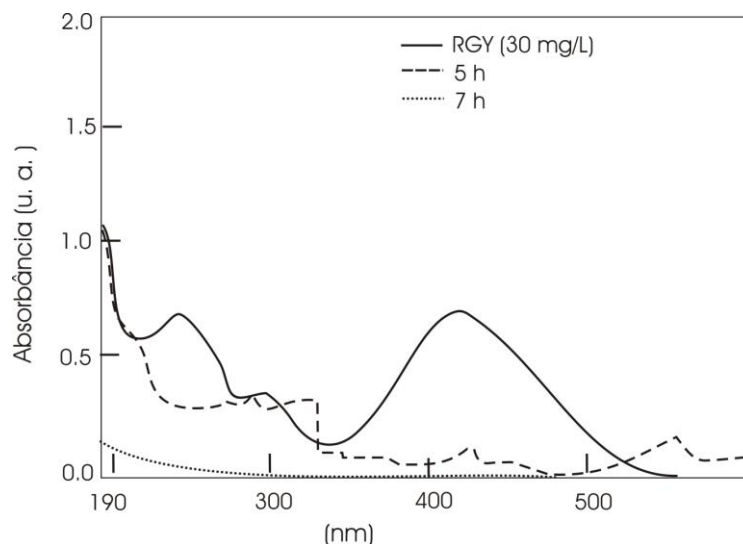


Figura 3. 17. Espectro da absorbância do corante têxtil RGY antes e após a fotocatalise em 5 h e 7 h de exposição à radiação UV-C com TiO_2 imobilizado.

Observando a Figura 3.17, verifica-se que após 5 h de irradiação há uma significativa descoloração do corante RGY, como observado nos resultados anteriores, entretanto ainda é pequena a sua degradação. Quando se aumenta o tempo de exposição da amostra à radiação para 7 h, há uma significativa redução na absorbância de todos os sinais inclusive no sinal centrado em 240 nm, o que indica quebra da molécula do corante RGY (SAIEN & SOLEYMANI, 2007; RIGONI, 2006; MURUGANANDHAM & SWAMINATHAN, 2006).

A maior redução do sinal de absorção em 415 nm quando comparado ao sinal em 240 nm (após 5 h de irradiação, Figura 3.17) pode ser explicado através do mecanismo de degradação. Leva-se a acreditar que o mecanismo de degradação inicie pelo ataque direto ao grupo azo, para em seguida ocorrer a clivagem nos anéis aromáticos. Como relatado por Rehorek *et al.* (2004) quando estudaram a degradação através “power ultrasound” de diversos corantes, porém mais detalhadamente do ácido alaranjado 52, cuja estrutura é bem semelhante ao RGY. Estes autores constataram que o mecanismo de degradação iniciou majoritariamente através da clivagem do grupo azo com incipiente N-de-metilação.

Os autores também degradaram o RGY, mas observaram apenas a detecção de um intermediário através da análise de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e não conseguiram identificá-lo.

Para avaliar mais detalhadamente a degradação do corante RGY foram realizadas medidas de COT e DQO para as amostras tratadas por 5 e 7 h. Como já mencionado, a redução do COT, bem como da DQO, são fortes indicativos de mineralização do corante (oxidação total até CO_2 e H_2O). Os resultados são mostrados na Tabela 3.10.

Tabela 3.10. Resultados de COT e DQO para a amostra de RGY utilizando o catalisador imobilizado antes e após o tratamento fotocatalítico.

Amostras	COT (mg.L^{-1})	DQO ($\text{mg O}_2\text{.L}^{-1}$)	Redução (%) de COT	Redução (%) de DQO
RGY (30 mg.L^{-1})	8,5	33,3		
Após 5 h com CPR- TiO_2	2,4	28,0	72	16
Após 7 h com CPR- TiO_2	0,5	12,0	94	64
Após 5 h com CPR- TiO_2 após 10 usos	3,9	13,0	53	61

Os valores na Tabela 3.10 mostram significativas reduções nos valores de COT e DQO, especialmente nas amostras irradiadas por 7 h, que atinge uma redução de 94% e 64%, respectivamente. Este resultado sugere que, confirmando aos observados pelo espectro UV-Vis, embora 5 h de irradiação sejam suficientes para a descoloração, períodos mais prolongados são necessários para degradar a molécula. Pode-se inferir que a fragmentação da molécula do corante ocorre em diversos estágios. Inicialmente, deve haver uma ruptura da ligação azo, que explica a descoloração e os persistentes níveis elevados de DQO e COT. Somente após uma exposição mais longa à radiação (7 h), os compostos intermediários são oxidados e mineralizados, como visto pela elevada remoção de COT e DQO. As amostras irradiadas por 3 h não foram analisadas quanto à degradação do corante, pois como visto, apenas os maiores tempos de radiação resultam numa fotodegradação efetiva.

Quando se verificou o nível de degradação para as amostras submetidas à fotocatalise utilizando o catalisador imobilizado nas CPRs após 10 usos (5 h de

irradiação), foi observada redução de 53% e 58% para as análises de COT e DQO, respectivamente. Este resultado mostrou redução de DQO superior quando comparado ao primeiro uso, o que está em concordância com os resultados da descoloração. Por outro lado, a remoção de COT foi inferior, o que deve estar relacionado a uma mudança no mecanismo de degradação e na velocidade de reação provocado pelo aumento dos sítios ativos na superfície do catalisador após vários usos.

Detalhes de subprodutos gerados pela fotodegradação do corante RGY utilizando TiO_2 suportado foram considerados por Mahmoodi *et al.* (2006). Eles observaram a formação de derivados de ácidos carboxílicos alifáticos, como acetatos e metanoatos como grupos intermediários, e detectaram a presença destes na solução até 4 h de irradiação. Também a formação de sulfatos e nitratos durante a fotodegradação com crescente aumento nas concentrações até a estabilização em 10 e $0,25 \text{ mg.L}^{-1}$ para os sulfatos e nitratos, respectivamente. Isto reafirma que para a degradação desta molécula do corante, tempos mais prolongados se faz necessário, como visto, a partir de 7 h os resultados indicam quase total degradação do corante RGY.

3.5.5. Avaliação da descoloração/degradação em efluente sintético e efluente real.

Os resultados obtidos com a descoloração e degradação do corante têxtil RGY mostraram que o uso de TiO_2 imobilizado sobre CPRs é bastante promissor. Muitos autores consideram que a fotocatalise não é um tratamento adequado para aplicações industriais, em função de haver grande perda do catalisador quando utilizado em suspensão, apesar dos bons resultados obtidos. Entretanto, a manutenção da atividade após sucessivos usos também abre uma perspectiva para o uso de TiO_2 imobilizado em maior escala.

Tendo em vista esta possibilidade, decidiu-se avaliar a eficiência do sistema TiO_2 -PCR no tratamento de amostras mais complexas. Sabe-se que efluentes

têxteis industriais são sistemas bastante complexos, que contém diversos componentes químicos (corantes, detergentes, estabilizantes, etc). Desta forma optou-se por trabalhar inicialmente com uma mistura de três azo-corantes (RGY, RB e RR, 10 mg.L⁻¹ cada). Esta mistura foi chamada de efluente sintético. Em virtude dos resultados obtidos com o efluente sintético, o sistema TiO₂-CPR foi empregado para o tratamento de um efluente real, coletado numa indústria têxtil localizada no município de Caruaru, Pernambuco.

3.5.6. Uso de catalisador imobilizado na fotodegradação de efluente sintético.

Para avaliar a possibilidade de utilização do TiO₂ imobilizado no tratamento do efluente sintético, CPRs impregnadas com TiO₂ (usando 2% de sólidos na suspensão) foram empregadas e as amostras foram expostas a 5 h de radiação UV-C. O experimento foi realizado em triplicata e os resultados deste estudo estão expostos na Tabela 3.11 e na Figura 3.18.

Tabela 3.11. Percentual médio de descoloração (e desvio padrão) do efluente sintético após 5 h de irradiação.

Corante	% Descoloração
RGY	99 (±1,15)
RR	100 (±0,58)
RB	100 (±0)

A descoloração do efluente sintético foi avaliada através da redução da absorbância na região do visível relacionada a cada corante presente no efluente (597, 518 e 415 nm, para os corantes RB, RR e RGY, respectivamente). Observa-se na Tabela 3.11, que a utilização de dióxido de titânio imobilizado apresentou ótimo resultado para a descoloração do efluente sintético, indicando que esta técnica é bastante promissora. Ainda observou-se um percentual de descoloração maior

(~20%) para o efluente sintético quando comparado com a solução do corante RGY puro. Este resultado era esperado, pois mesmo se tratando de uma mistura mais complexa visto que o efluente sintético é composto por três diferentes corantes, a concentração de cada corante neste efluente é um terço menor que a solução do corante RGY puro. Esta diferença na concentração infere nos processos fotocatalíticos e leva a maior eficiência na descoloração.

Para avaliar também o nível de degradação do efluente sintético, fez-se uma varredura no espectro UV-Vis entre 190 e 600 nm (Figura 3.18) observando a redução do sinal relacionado à absorção do anel aromático (240 nm).

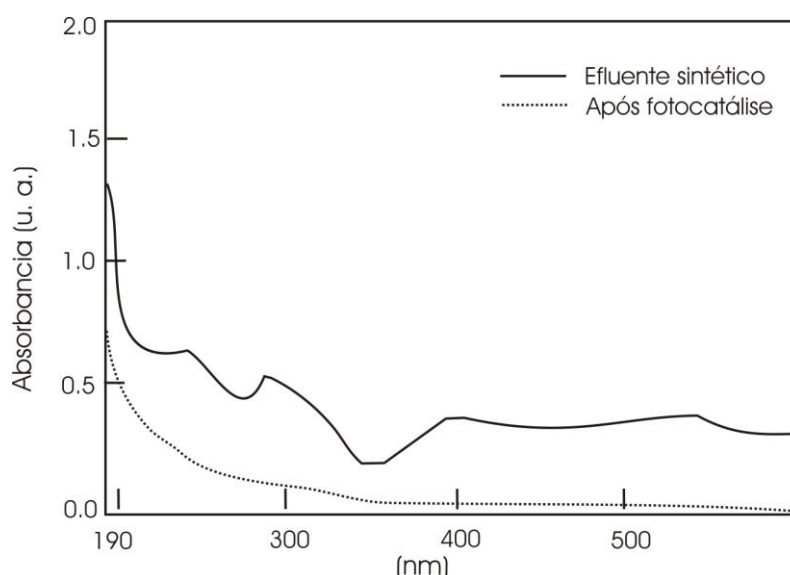


Figura 3. 18. Espectro do UV-Vis do efluente sintético antes e após a fotocatálise (pH 6, 5 h sob radiação UV-C e catalisador imobilizado).

Baseado no espectro UV-Vis para o efluente sintético antes e após a fotocatálise (Figura 3.18), os sinais na região do visível apresentam uma significativa redução da absorção após 5 h de irradiação com UV-C, o que apóia os resultados discutidos anteriormente. Como já mencionado, a descoloração é resultado da oxidação da ligação azo $N=N$, facilitando a liberação do nitrogênio molecular (CHONG *et al.*, 2009). Quando se observa o sinal atribuído a absorção do anel aromático, em 240 nm, verifica uma redução de, aproximadamente, 60%, o que propõe a ruptura do anel aromático conduzindo a uma considerável degradação e, consequentemente, a mineralização dos compostos.

Para confirmar esta provável degradação dos corantes constituintes do efluente sintético, foram realizadas as medidas de COT e DOQ para as amostras tratadas por 5 h. Estas análises mostraram uma redução de 42% e 73% para os valores de COT e DQO, respectivamente. Os valores iniciais de COT e DQO do efluente sintético foram 7 mg L^{-1} e $33 \text{ mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$ respectivamente. Estes resultados confirmam que seria necessário um tempo de exposição maior ($\geq 7 \text{ h}$) para a degradação completa dos corantes.

Ainda assim, os resultados obtidos foram superiores aos observados por Zainal *et al.* (2005). Estes autores estudaram a fotodegradação do efluente sintético formado pela mistura de quatro diferentes corantes têxteis mediado por TiO_2 imobilizado em vidro. Após 4,5 h de irradiação com lâmpadas UV alcançaram 70% na descoloração do efluente sintético e menos de 20% na remoção de COT.

Finalmente, o efluente têxtil real foi tratado usando o sistema CPR- TiO_2 e 5 h de irradiação. Como corresponde a uma mistura muito complexa, não foi possível determinar a redução de sinais de absorbância isoladamente para avaliar o grau de descoloração, como nos resultados anteriores. A título de comparação, uma amostra do efluente real tratado convencionalmente pela própria indústria foi analisada. Este tratamento consiste numa combinação de tecnologias químicas e físicas, como coagulação e floculação, seguido de decantação e filtração. Os espectros de UV-Vis do efluente antes e após o tratamento fotocatalítico e físico-químico são mostrados na Figura 3.19.

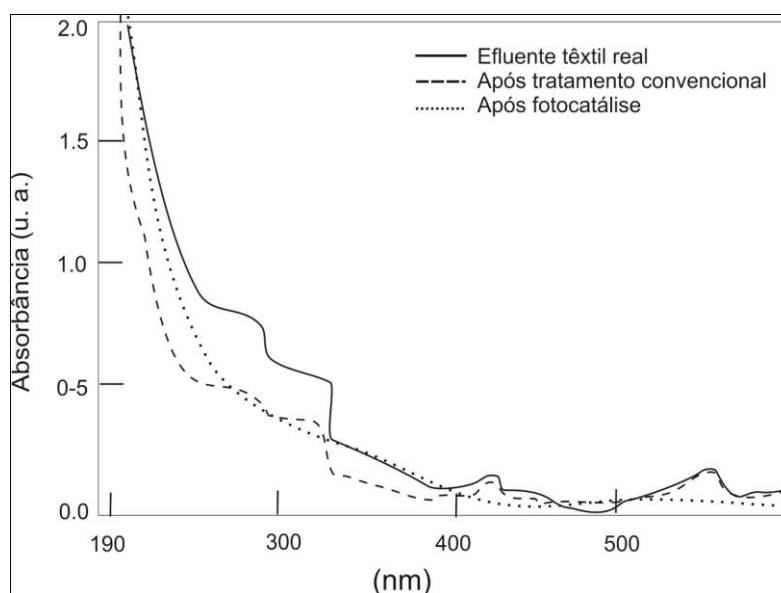


Figura 3. 19. Espectro de absorvância UV-Vis do efluente têxtil real antes e após o tratamento fotocatalítico (pH 6 , 5 h sob radiação UV-C e catalisador imobilizado) e após tratamento convencional (físico-químico) realizado pela própria indústria.

Pode-se observar que após o tratamento fotocatalítico, há uma redução de cerca de 50% na coloração da solução (de ambos os picos localizados na região do visível) e de mesma ordem para a absorvância na região ultravioleta (Figura 3.19). E o tratamento convencional resultou em eficiência praticamente nula para a descoloração do efluente.

As análises de DQO foram realizadas para o efluente real para avaliar o grau de degradação. Após 5 h de radiação UV-C, utilizando o sistema CPR-TiO₂ e 2% de sólidos da suspensão para a imobilização do catalisador, foi observado um percentual médio de 73% ($\pm 1,53$) de remoção para esta análise. Uma significativa eficiência, considerando um efluente complexo constituído de vários corantes, aditivos e estabilizantes.

Estes resultados sugerem que ocorre uma boa degradação da amostra utilizando esta técnica, como também considerável descoloração. E ainda se mostram superiores aos resultados obtidos utilizando o catalisador em suspensão (Capítulo 2), em que nas mesmas condições atingiu redução de 55% de DQO e não observou redução da absorvância na região do visível. Isto torna a imobilização do TiO₂ nas CPRs, uma técnica promissora para implantação em pequenas plantas de indústria têxtil.

Apesar do tratamento convencional realizado pela própria indústria, através do método físico-químico (adição de floculante, decantação e filtração), ter apresentado uma significativa redução da absorbância na região do ultravioleta (Figura 3.19), as análises de DQO revelaram uma redução de apenas 18% na DQO o que deve estar relacionado a não alteração dos picos na região do visível. Além disso, com o tratamento convencional é necessário o acondicionamento e tratamento dos rejeitos gerados.

Comparando-se os dois tratamentos: o convencional e a fotocatalise com catalisador imobilizado, observa-se que este último apresenta resultados melhores, com aumento de eficiência da ordem de 50% quanto a remoção de DQO e a redução pela metade dos picos de absorbância na região do visível.

3.6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste capítulo revelaram a viabilidade da utilização do TiO_2 imobilizado em cerâmicas porosas reticuladas para a fotocatalise no tratamento de efluentes têxteis. Esta técnica pode ser bastante promissora para o tratamento de efluentes de pequenas plantas industriais, como por exemplo, lavanderias familiares.

As análises dos resultados conduziram a conclusões bastante satisfatórias:

- As cerâmicas porosas reticuladas confeccionadas a partir das matérias primas: caulim, feldspato e quartzo, nas proporções e condições utilizadas, mostraram resistência mecânica suficiente para utilização na fotocatalise, como também possibilitaram a impregnação do catalisador.
- As análises de DRX e MEV mostraram um recobrimento eficaz e uma superfície favorável a fotocatalise, utilizando principalmente a suspensão como fonte de titânio.
- O teste comparativo entre as três diferentes soluções precursoras de Ti revelou que melhor eficiência fotocatalítica foi observada utilizando as CPRs impregnadas por meio da suspensão de dióxido de titânio (diferença de 50% frente as duas soluções precursoras). A análise estatística indicou, dentro das condições de estudo, que a concentração de sólidos na suspensão não influenciou na eficiência, podendo utilizar as CPRs impregnadas com a menor concentração (2% de sólidos).
- O teste de reuso do catalisador imobilizado mostrou que este pode ser reutilizado por, no mínimo, 10 vezes sem comprometer a eficiência fotocatalítica.
- Quanto à degradação do corante RGY, foi observado melhor nível de mineralização, segundo os parâmetros de COT e DQO, quando as amostras foram irradiadas com maior tempo de exposição, 7 h, conduzindo a redução de 94 e 64%, respectivamente.

- A utilização do catalisador imobilizado também foi bem sucedida na fotodegradação do efluente sintético, com eficiência na descoloração de 100% e redução de 73% para DQO.
- Nestas mesmas condições foi avaliada a fotodegradação do efluente têxtil real, observando degradação de 73% (segundo análise de DQO). Esta eficiência é muito superior ao tratamento convencional adotado pela indústria (18% de redução de DQO), sugerindo que a técnica utilizada neste trabalho pode vir a substituir o tratamento convencional.

3.7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBUQUERQUE, F. R.; LIMA S. J. G., PASKOCIMAS, C. A.; LONGO E., SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G. Processamento de cerâmicas reticuladas a partir de matérias-primas naturais. *Cerâmica* v. 52, p. 185-192, 2006.

AO, C. H.; LEE, S. C. Enhancement effect of TiO₂ immobilized on activated carbon filter for the photoderadation of pollutants at typical indoor air level. *Appl. Catal. B.* v. 44, p. 191-205, 2003.

APHA. American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater**, 21^a ed., New York, 2005.

BALASUBAMANIAN, G. ; DIONYSIOU, D. D. ; SUIDAN, M. T. ; BAUDIN, I. ; LAINE, J.-M. Evaluating the activities of immobilized TiO₂ powder films for the photocatalytic degradation of organic contaminants im water. *Appl. Catal. B.* v. 47, p. 73-84, 2004.

BEHNAJADY, M.A.; MODIRSHAHLA, N.; MIRZAMOHAMMADY, M.; VAHID, B.; BEHNAJADY, B. Increasing photoactivity of titanium dioxide immobilized on glass plate with optimization of heat attachment method parameters, *J. Hazard. Mater.* v.160, p. 508–513, 2008.

BLESA, M. A. **Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogênea**. Buenos Aires: Programa Red CYTED VIII-G, 2001.

BROSILLON, S. ; DJELAL, H. ; MERIENNE, N. ; AMRANE, A. Innovative integrated process for the treatment of azo dyes: coupling of photocatalysis and biological treatment. *Desalination.* v. 222, p. 331–339, 2008.

CARP, O.; HUISMAN, C.L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Prog. Solid State Chem.* v. 32, p. 33-177, 2004.

CASALI, G. P. **Pigmentos Cerâmicos Nanométricos A Base de CeO₂ dopado com Pr₆O₁₁, NiO e CoO**. 2005. 160 f. Tese de doutorado. São Carlos-SP, Brasil.

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

- CHONG, M. N. ; VIMONSES, V. ; LEI, S. ; JIN, B. ; CHOW, C. ; SAINT, C. Synthesis and characterisation of novel titania impregnated kaolinite nano-photocatalyst. *Microporous Mesoporous Mater.* v. 117, p. 233–242, 2009.
- COSTA, A. C. F. M.; RAMALHO, M. A. F.; NEIVA, L. S.; ALVES-JR, S.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L. Avaliação do tamanho da partícula do ZnO obtido pelo método Pechini. *Rev. Eletrônica Mater. Proces.* v.2-3, p.14-19, 2007.
- COUTINHO, C.A. ; GUPTA, V. K. Photocatalytic degradation of methyl orange using polymer–titania microcomposites. *J. Colloid Interface Sci.* . v.333, p. 457–464, 2009.
- DUTTA, S.; PARSONS, S.A.; BHATTACHARJEE, C.; JARVIS, P.; DATTA, S.; BANDYOPADHYAY, S. Kinetic study of adsorption and photo-decolorization of Reactive Red 198 on TiO₂ surface, *Chem. Eng. J.* v. 155, p. 674-679, 2009.
- ECHAVIA, G. R. M.; MATZUSAWA, F.; NEGISHI, N. Photocatalytic degradation of organophosphate and phosphonoglycine pesticides using TiO₂ immobilized on sílica gel. *Chemosphere.* v. 76, p. 595-600, 2009.
- FERNÁNDEZ, J.; KIWI, J.; BAEZA, J.; FREER, J.; LIZAMA, C.; MANSILLA, H. D. Orange II photocatalysis on immobilised TiO₂: Effect of the pH and H₂O₂. *Appl. Catal., B.*, v. 48, p. 205-211, 2004.
- FOSTIER, A. H. ; PEREIRA, M. S. S.; RATH, S.; GUIMARÃES, J. R. Arsenic removal from water employing heterogeneous photocatalysis with TiO₂ immobilized in PET bottles. *Chemosphere.* v. 72, p. 319–324, 2008.
- GUMY, D. ; RINCON, A.G. ; HAJDU, R. ; PULGARIN, C. Solar photocatalysis for detoxification and disinfection of water: Different types of suspended and fixed TiO₂ catalysts study. *Sol. Energy.* v. 80, p. 1376–1381, 2006.
- HOSSEINI, S.N.; S.M. BORGHEI, M. VOSSOUGH, N. TAGHAVINIA. Immobilization of TiO₂ on perlite granules for photocatalytic degradation of phenol. *Appl. Catal., B* v.74, p. 53–62, 2007.
- IBHADON, A.O. ; GREENWAY, G.M. ; YUE, Y. ; P. FALARAS, TSOUKLERIS, D. The photocatalytic activity and kinetics of the degradation of an anionic azo-dye in a UV irradiated porous titania foam, *Appl. Catal., B* v. 84, p. 351–355, 2008.

- KHATAEE, A.R.; PONS, M.N.; ZAHRAA, O. Photocatalytic degradation of three azo dyes using immobilized TiO₂ nanoparticles on glass plates activated by UV light irradiation: Influence of dye molecular structure, *J. Hazard. Mater.* v.168, p. 451–457, 2009.
- KIM, D. S. ; PARK, Y. S. Photocatalytic decolorization of rhodamine B by immobilized TiO₂ onto silicone sealant. *Chem. Eng. J.* v. 116, p. 133–137, 2006.
- KOSITZI M., POULIOS, I.; SAMARA, K.; E. TSATSARONI, E. DARAKAS, Photocatalytic oxidation of Cibacron Yellow LS-R, *J. Hazard. Mater* v. 146, p. 680–685, 2007.
- LEE, J.-C. ; KIM, M.-S.; KIM, B.-W. Photodegradation of bisphenol-A with TiO₂ immobilized on the glass tubes including the UV light lamps. *Water Res.* v. 38, p. 3605–3613, 2004.
- LEE, J.-C. ; KIM, M.-S.; KIM, B.-W. Removal of paraquat dissolved in a photoreactor with TiO₂ immobilized on the glass-tubes of UV lamps. *Water Res.* v. 36, p. 1776–1782, 2002.
- LHOMME, L.; S. BROSILLON, D. WOLBERT, J. DUSSAUD. Photocatalytic degradation of a phenylurea, chlortoluron, in water using an industrial titanium dioxide coated media *Appl. Catal., B* v. 61, p. 227–235, 2005.
- LI, F. ; SUN, S. ; JIANG, Y. ; XIA, M. ; SUN, M. ; XUE, B. Photodegradation of an azo dye using immobilized nanoparticles of TiO₂ supported by natural porous mineral. *J. Hazard. Mater.* v. 152, p. 1037-1044, 2008.
- LING, C. M. ; MOHAMED, A. R.; BHATIA, S. Performance of photocatalytic reactors using immobilized TiO₂ film for the degradation of phenol and methylene blue dye present in water stream. *Chemosphere*, v. 57, p. 547-554, 2004.
- LISBOA-FILHO, P.N.; ZENATTI, A.; CASALI, G. P.; PASKOCIMAS, C.A.; ORTIZ, W.A.; LEITE, E.R.; LONGO, E. Magnetic behavior at low temperatures of Ti oxide polycrystalline samples, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* v. 24, p. 241–245, 2002.

MAHALAKSHMI, M.; PRIYA, S.V.; ARABINDOO, B.; M. PALANICHAMY, MURUGESAN, V. Photocatalytic degradation of aqueous propoxur solution using TiO₂ and H β zeolite-supported TiO₂. *J. Hazard. Mater.* v. 161, p. 336–343, 2009.

MAHMOODI, N. M.; ARAMI, M.; LIMAEEN, Y.; GHARANJIG, K.; ARDEJANI, F. D. Decolorization and mineralization of textile dyes at solution bulk by heterogeneous nanophotocatalysis using immobilized nanoparticles of titanium dioxide. *Colloids Surf., A Eng. Aspects* v. 290, p. 125–131, 2006.

MAHMOODI, N.M.; ARAMI, M. Degradation and toxicity reduction of textile wastewater using immobilized titania nanophotocatalysis, *J. Photochem. Photobiol., B* v. 94, p. 20–24, 2009.

MANSILLA, H.D.; BRAVO, C.; FERREYRA, R.; LITTER, M.I.; JARDIM, W.F.; C. LIZAMA; FREER, J.; FERNANDEZ, J. Photocatalytic EDTA degradation on suspended and immobilized TiO₂. *J. Photochem. Photobiol., A* v. 181, p. 188–194, 2006.

MATSUZAWA, S.; MANEERAT, C.; HAYATA, Y.; HIRAKAWA, T.; NEGISHI, N.; SANO, T. Immobilization of TiO₂ nanoparticles on polymeric substrates by using electrostatic interaction in the aqueous phase. *Appl. Catal. B* v. 83, p. 39–45, 2008.

MIRANDA-GARCIA, N.; MALDONADO, M. I.; CORONADO, J. M.; MALATO, S. Degradation study of 15 emerging contaminants at low concentration by immobilized TiO₂ in a pilot plant. *Catal. Today* v. 151, p. 107–113, 2010.

MOTA LIMA, A.B.; SOUZA, D.P.F. Efeitos das variáveis de formulação de suspensões sobre o comportamento reológico e sobre a microestrutura de filmes cerâmicos NiO-YSZ. *Matéria (Rio J.)* v.12, p. 383–393, 2007.

MURUGANANDHAN, M.; SWAMINATHAN, M. Photocatalytic decolourisation and degradation of Reative Orange 4 by TiO₂-UV process. *Dyes Pigments* v. 68, p. 133–142, 2006.

NASKAR, S.; PILLAY, A.; CHANDA M. Photocatalytic degradation of organic dyes in aqueous solution with TiO₂ anoparticles immobilized on foamed poethylene sheet. *J. Photochem Photobio. A : Chem.* V. 133, p. 257–264, 1998.

- OSUGI, M.E.; UMBUZEIRO, G.A.; CASTRO, F.J.V.; ZANONI, M.V.B. Photoelectrocatalytic oxidation of remazol turquoise blue and toxicological assessment of its oxidation products. *J. Hazard. Mater.* v. 137, p. 871-877, 2006.
- PARRA, S.; STANCA, S. E.; GUASQUILLO, I.; THAMPI K. R. Photocatalytic degradation of atrazine using suspended and supported TiO₂. *Appl. Catal. B.* v. 51, p. 107–116, 2004.
- PEKAKIS, P.A.; XEKOUKOULOTAKIS N.P.; MANTZAVINOS, D. Treatment of textile dyehouse wastewater by TiO₂ photocatalysis, *Water Res.* v. 40, p. 1276-1286, 2006.
- PRADO, A.G.S.; COSTA, L.L. Photocatalytic decoloration of malachite green dye by application of TiO₂ nanotubes, *J. Hazard. Mater.* v. 169, p. 297–301, 2009.
- REHOREK, A.; TAUBER, M.; GUBITZ, G. Application of power ultrasound for azo dye degradation. *Ultrason. Sonochem.* v. 11, p. 177–182, 2004
- RIGONI, R. E. **Degradação de corante alimentício amarelo crepúsculo utilizando fotocatalise.** 2006. 75 f. Dissertação de Mestrado, Erechim, RS, Brasil.
- RONCONI, C. M.; RIBEIRO, C.; BULHOES, L. O. S.; PEREIRA, E. C. Insights for phase control in TiO₂ nanoparticles from polymeric precursors method. *J. Alloys Compd.* v. 466, n° 1-2, p. 435-438, 2008.
- SAIEN, J.; SOLEYMANI, A.R.. Degradation and mineralization of Direct Blue 71 in a circulating upflow reactor by UV/TiO₂ process and employing a new method in kinetic study. *J. Hazard. Mater.* v.144, p. 506–512, 2007.
- SALES, H. B. **SnO₂ Suportado em Argila para Síntese de Biodiesel.** 2009. 89 f. Dissertação de mestrado, UFPB, João Pessoa, PB, Brasil.
- SANTOS, L. M. G.; GONÇALVES, J. M.; JACOB, S. C. Determinação simultânea de As, Cd e Pb em amostras de água purificada para hemodiálise por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite, após otimização multivariada baseada no uso de planejamento experimental. *Quím. Nova* v.31, p. 975-979, 2008.
- SHAN, A. Y.; GHAZI, T. I. M. ; RASHID, S. A. Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review . *Appl. Catal., A* v. 389, n. 1-2, p. 1-8, 2010.

SIDDIQUEY, I. A.; FURUSAWA, T.; SATO, M.; HONDA, K.; SUZUKI, N. Control of the photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles by silica coating with polydiethoxysiloxane. *Dyes Pigm.* v. 76, p. 754-759, 2008.

STROPPIA, D. G.; GIRALDI, T. R.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Obtenção de filmes finos de TiO₂ nanoestruturado pelo método dos precursores poliméricos. *Quím. Nova.* v.31, n.7, p. 1706-1709, 2008.

TAUSTE, D. G. **Development of soft chemical processes: preparation of TiO₂ films and powders at low temperature.** 2008. 215f. Tesis (Doctorado em Química)- Departament de Química, Unitat de Química Física -Universitat Autònoma de Barcelona, Spain.

TSENG, W. J.; LIN, K-C. Rheology and colloidal structure of aqueous TiO₂ nanoparticle suspensions. *Mater. Sci. Eng., A* v. 355, p. 186-192, 2003.

WANG, X; LIU, Y.; HU, Z.; CHEN, Y. ; LIU, W. ; ZHAO, G. Degradation of methyl orange by composite photocatalysts nano-TiO₂ immobilized on activated carbons of different porosities. *J. Hazard. Mater.* v. 169, p. 1061-1067, 2009.

XIA X.-H.; JIA, Z.-J.; YU, Y.; LIANG, Y.; WANG, Z.; MA L.-L. Preparation of multi-walled carbon nanotube supported TiO₂ and its photocatalytic activity in the reduction of CO₂ with H₂O. *Carbon.* v. 45, p. 717–721, 2007.

XUE, X.-D.; FU, J.-F.; ZHU, W.-F.; GUO, X.-C. Separation of ultrafine TiO₂ from aqueous suspension and its reuse using cross-flow ultrafiltration (CFU) *Desalination* v. 225, p. 29–40, 2008.

ZAINAL, Z.; HUI, L. K.; HUSSEIN, M. Z. ; TAUFIQ-YAP, Y. H. ; ABDULLAH, A. H.; RAMLI, I. Removal of dyes using immobilized titanium dioxide illuminated by fluorescent lamps *J. Hazard. Mater.* B125, p. 113–120, 2005.

ZAYANI, G. ; BOUSSELMI, L. ; MHENNI, F. ; GHRABI, A. Solar photocatalytic degradation of commercial textile azo dyes: Performance of pilot plant scale thin film fixed-bed reactor, *Desalination* v. 246, p. 344–352, 2009.

CAPÍTULO 4. FILMES FINOS DE TiO_2

4.1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a utilização de filmes finos vem ganhando destaque devido as suas diversas vantagens, como tamanho reduzido, fácil integração a dispositivos, facilidade em controlar sua estrutura, grande relação área volume, possibilidade de recuperação e reuso quando comparado a uso de materiais na forma de pó.

Historicamente, Bunsen e Grove foram os primeiros a obter filmes finos através do sistema de deposição a vácuo em 1852. Atualmente os filmes podem ser obtidos através de uma variedade de técnicas e ter suas propriedades modificadas durante o processo de deposição, possibilitando uma grande gama de aplicações (IVANOV, 2005).

Os filmes podem ser amorfos ou cristalinos dependendo da temperatura de síntese. No caso de filmes cristalinos, o crescimento pode ser aleatório ou orientado (o filme apresenta uma direção privilegiada de crescimento). No caso de filmes orientados, o crescimento pode ser apenas texturizado (no plano do filme não tem orientação dos cristalitos) ou epitaxial (os cristalitos são orientados nas mesmas direções), como descrito com detalhes na seção 4.3.1. O tipo de crescimento desejado depende das aplicações dos filmes, mas um crescimento epitaxial é muitas vezes interessante porque, neste caso, o filme apresenta as mesmas propriedades que o monocristal.

Para aplicação fotocatalítica, os filmes finos, sobretudo de dióxido de titânio, oferecem a vantagem de seus cristalitos estarem melhor ajustados na superfície facilitando o contato entre os radicais fotogerados e as espécies a serem oxidadas, o que ajuda a otimizar a eficiência do sistema (LIN *et al.*, 2008). Além disso, os filmes constituem excelentes modelos para estudar o mecanismo de atuação dos catalisadores, bem como permitem sua fácil recuperação.

Muitos estudos foram desenvolvidos utilizando filmes orientados de TiO_2 para aplicações fotocatalíticas (KAARIANEN *et al.*, 2009; DI FONZO *et al.*, 2009; MATHEWS *et al.*, 2009; BRUNELLA 2007; LEE *et al.*, 2006; SYARIF *et al.*, 2002 ; YAMAKI *et al.*, 2002; BACSA & KIWI, 1998). Em geral, estes trabalhos mostram que

a redução da quantidade de defeitos na estrutura conduziria a um ganho na atividade fotocatalítica (DI FONZO *et al.*, 2009; MATHEWS *et al.*, 2009; LEE *et al.*, 2006). Entretanto, até o momento, nenhum trabalho encontrado relata se há alguma orientação preferencial que seja mais ativa. Procurando investigar esta relação entre a atividade fotocatalítica e as faces expostas, foi proposto nesta parte do trabalho preparar filmes finos de TiO_2 com orientação preferencial e comparar sua eficiência fotocatalítica. O intuito desta etapa é contribuir com a compreensão do mecanismo envolvido nas reações fotocatalíticas.

Para tal, sabe-se que o ideal seria a utilização de monocristal de anatase, porém, é enorme a dificuldade na obtenção de monocristais que possam ser utilizados nos experimentos. Esta dificuldade se agrava por se tratar da fase anatase, o que requer que os experimentos sejam conduzidos a baixas temperaturas (SAKAMA *et al.*, 2006). Assim sendo, os filmes finos epitaxiais se tornam boa alternativa aos monocristais, por apresentar elevado ordenamento cristalográfico, exposição seletiva das faces e maior facilidade de obtenção. Portanto, foram preparados filmes com diferentes orientações e buscou-se explorar o efeito destas orientações na atividade fotocatalítica do TiO_2 .

4.2. OBJETIVOS

4.2.1. Objetivo Geral

- Correlacionar as características estruturais dos filmes finos de TiO_2 , especialmente a sua orientação, com a atividade fotocatalítica, buscando compreender a influência do catalisador no processo fotocatalítico.

4.2.2. Objetivos específicos

- Utilizar o alvo cerâmico de TiO_2 - Rutilo para preparar os filmes finos de TiO_2 por deposição por laser pulsado (PLD);
- Utilizar diferentes substratos e temperaturas de deposição para controlar a natureza e orientação das fases depositadas;
- Verificar a formação, evolução e orientação das fases dos filmes por meio de medidas de Difração de Raios X (DRX) nos modos θ - 2θ , ω -scan e ϕ -scan;
- Estudar a microestrutura dos filmes por meio das técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia de Força Atômica (AFM), Espectroscopia Raman e Espectroscopia UV-Vis;
- Estudar a influência da orientação dos filmes bem como suas características microestruturais e fases obtidas na atividade fotocatalítica do filme de TiO_2 para tratamento da solução do corante Remazol Amarelo Ouro (RGY), e também em soluções mais complexas como efluente sintético.

4.3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os filmes de TiO_2 encontram diversas aplicações, dentre as mais comuns podemos citar fotocatalise (ANDRONIC & DUTA, 2008), superfície auto limpante ou anti fungicida (LIN *et al.*, 2008), revestimento anti-reflexo (GARAPON *et al.*, 1996), desodorizantes (JUNG *et al.*, 2005) e revestimento óptico (DOMARADZKI *et al.*, 2006). Com aplicações cada vez mais abrangentes, as pesquisas têm sido intensificadas visando a obtenção de filmes com melhores qualidades específicas para cada fim, como por exemplo, o controle da composição, da cristalinidade, da morfologia e da concentração de defeitos. Estas características dependem fortemente do método de obtenção do filme e das condições empregadas (JUNG *et al.*, 2005).

4.3.1. Crescimento dos filmes e sua caracterização

Os filmes podem crescer sobre um substrato de maneira amorfa, sem organização espacial, ou cristalina, com organização tridimensional bem definida. Os filmes cristalinos podem apresentar diferentes tipos de crescimento segundo a orientação dos cristalitos. O crescimento pode ser aleatório ou orientado, e este ainda se subdivide em texturizado ou epitaxial.

Os filmes policristalinos apresentam um padrão de crescimento semelhante ao do pó, exibindo cristalitos com orientação aleatória. Neste caso, o substrato atua basicamente como suporte do filme, embora não se possa desprezar as interações e tensões existentes na interface filme-substrato. Os filmes apresentam crescimento orientado quando seus cristalitos exibem preferencialmente uma família de planos (padrão de DRX diferente do pó), e geralmente há um bom nível de coerência entre a estrutura do filme e a estrutura do substrato. Desta forma, o filme se organiza sobre a rede cristalográfica já existente, seguindo um padrão pré-definido de crescimento. Quando este padrão de crescimento se dá apenas ao longo do eixo de

crescimento (eixo perpendicular a superfície do substrato) e não tem orientação no plano do filme, diz-se que o filme é texturizado. Quando a coerência no crescimento ocorre em todas as três direções do espaço diz-se que o filme apresenta crescimento epitaxial. Em um filme epitaxial existe um alinhamento dos cristalitos (e por consequência dos planos cristalográficos) que torna a estrutura semelhante a um monocristal.

Este alinhamento pode ser definido por ‘misfit’ ou diferença dos parâmetros de rede (Δa) entre o filme (a_F) e o substrato (a_S) através da relação (SIMON, 2009):

$$\Delta a = \frac{a_F - a_S}{a_S} \quad (4.1)$$

Quanto maior o “misfit” (valor em módulo) maior será o desacordo entre o filme e o substrato aumentando as tensões e reduzindo, desta forma, a qualidade da epitaxia. Este é um dos principais parâmetros que influenciam o crescimento do filme.

Para diferenciar os tipos de crescimento pode-se usar diferentes geometrias de DRX (SIMON, 2009). A geometria θ - 2θ permite observar se os filmes são amorfos ou cristalinos, e identificar as fases que foram obtidas. Informações preliminares sobre orientação preferencial também podem ser encontradas nestes difratogramas, detectada quando a intensidade de uma determinada orientação (hkl) se destaca das demais.

Quando os filmes são orientados é possível avaliar a qualidade desta orientação no plano e fora dele. Para verificar se o nível de organização dos cristalitos fora do plano, ou seja na direção perpendicular ao substrato, utiliza-se a difração de raios X no modo ω -scan (ou Rocking Curve). Este modo baseia-se em medições realizadas através da varredura com um valor fixo de 2θ , que corresponde a uma determinada família de planos, que resultará num sinal de difração cuja largura é inversamente proporcional à densidade de discordâncias no filme. A largura medida a meia-altura ($\Delta\omega$) fornece o valor quantitativo da dispersão angular dos cristalitos, o que permite avaliar a qualidade do crescimento dos

cristalitos fora do plano, porém não permite diferenciar se um filme apresenta um crescimento texturizado ou epitaxial.

Para saber se o filme é texturizado ou epitaxial, pode ser realizado o ϕ -scan. Neste caso, realiza-se uma varredura sobre um plano oblíquo ao plano de crescimento do filme, aquele observado no DRX Θ - 2Θ . Os movimentos realizados pelo ϕ -scan permitem verificar o crescimento do filme nas três direções do espaço, como resultado se houver sinais de difração significa um crescimento epitaxial do filme. A largura a meia-altura do sinal ($\Delta\phi$) fornece uma indicação quantitativa sobre a qualidade da epitaxia (SIMON, 2009).

4.3.2. Filmes finos de TiO_2 preparados por PLD

A literatura sobre a preparação de filmes de TiO_2 é extremamente vasta. Diversos trabalhos detalham a preparação de filmes finos de TiO_2 , utilizando uma grande variedade de técnicas. Visando fornecer uma visão geral, ainda que parcial, dos métodos de deposição e substratos utilizados, uma série de trabalhos escolhidos encontra-se resumida na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Alguns trabalhos da literatura sobre a preparação de filmes finos de TiO_2 com as respectivas técnicas e substratos utilizados e orientação obtida.

Técnica	Substrato	Orientação	Referência
PLD	LaAlO_3 (100)	Anatase epitaxial no plano (001)	Kitazawa <i>et al.</i> (2006) Sakama <i>et al.</i> (2006) Sumita <i>et al.</i> (2002)
	SrTiO_3 (100)	Anatase epitaxial no plano (001)	Yamamoto <i>et al.</i> (2002)
	Safira C	Rutilo epitaxial no plano (100)	Dho (2009)
		Anatase epitaxial no plano (001) e Rutilo epitaxial no plano (100)	Sbai <i>et al.</i> (2007)
	Safira M	Anatase com plano preferencial (001)	Gyorgy <i>et al.</i> (2007)
“Electron beam evaporation”	LaAlO_3 (100)	Anatase epitaxial no plano (001)	Lotnyk <i>et al.</i> (2007)
“Atomic layer deposition”	MgO (100)	Anatase epitaxial no plano de crescimento (100)	Mitchell <i>et al.</i> (2005) Schuisky <i>et al.</i> (2002)
“Magnetron sputtering”	Silício (100)	Rutilo com plano preferencial (100)	Cho e Lee (2008)
	vidro	Anatase policristalina	Domaradzki <i>et al.</i> (2006)
	Silício	Anatase e rutilo policristalino	Miao <i>et al.</i> (2003)
“Liquid phase deposition (LPD) method”	Aço inoxidável	Anatase orientada no plano (001)	Lee <i>et al.</i> 2006
Sol-gel	vidro	Anatase policristalina	Liu <i>et al.</i> (2010)
	vidro	TiO_2 amorfo	Bockmeyer <i>et al.</i> (2009)
“Spin coating–pyrolysis process”	vidro	Anatase policristalina	Kim <i>et al.</i> (2006)
“electrophoretic deposition (EPD)” com “sputtering”	vidro	Anatase ou rutilo policristalino	Barajas-Ledesma <i>et al.</i> (2010)
“vacuum arc plasma evaporation”	vidro	Anatase policristalino	Miyata <i>et al.</i> (2006)
“Plasma chemical vapor deposition”	vidro	TiO_2 amorfo	Kim <i>et al.</i> (2010)

Pode-se observar que diversos trabalhos listados na Tabela 4.1 abordam a deposição de filmes de TiO_2 sobre substratos monocristalinos. A escolha por este tipo de substrato baseia-se no fato que para determinadas aplicações é desejável obter estruturas com alta qualidade cristalina e/ou orientação preferencial (LEE *et al.*, 2006). Tanto a qualidade cristalográfica, quanto a orientação preferencial dependem não só do substrato utilizado, como também da técnica de deposição e das condições utilizadas durante a deposição. Por exemplo, o método de PLD (“pulsed-laser deposition”) tem se mostrado bastante útil para obter filmes de alta qualidade com orientação controlada, apresentando ainda a possibilidade de controlar diversas características dos filmes pelo ajuste dos parâmetros de deposição (LIU *et al.*, 2010, WALCZAK *et al.*, 2009; KITAZAWA *et al.*, 2006; TERASHIMA *et al.*, 2001; SYARIF *et al.*, 2002).

O método de PLD favorece a formação de filmes bem aderidos, com espessura controlada e boa rigidez mecânica. Os filmes finos obtidos por esta técnica destacam-se pela elevada qualidade cristalográfica devido ao fato da deposição ocorrer a partir da fase vapor (GYORGY *et al.*, 2007; BASSIM *et al.*, 2007). Além disso, pode-se utilizar diferentes tipos de gases, inertes ou reativos, uma vasta gama de valores de pressão e de temperatura durante a deposição, o que implica em diferenças significativas nas propriedades dos filmes obtidos (LIN *et al.*, 2008; MURUGESAN *et al.*, 2007).

Na técnica de PLD, o laser pulsado é focado em um alvo de TiO_2 com energia suficientemente alta para que em cada pulso de laser, vaporize uma pequena quantidade do material. Forma-se então, um plasma que é ejetado do alvo na direção do substrato, localizado na mesma direção e sentido oposto. A pluma formada pela vaporização fornece o fluxo de material responsável pelo crescimento do filme. O substrato deve estar localizado com posição e distância adequadas, de forma a ser atingido pela pluma, e se mantenha em contato com o aquecedor para manter a temperatura de deposição (GONZALEZ, 2005).

Alguns autores prepararam filmes de TiO_2 por PLD para testar a atividade fotocatalítica (DI FONZO *et al.*, 2009; BRUNELLA *et al.*, 2007; SHINGUU *et al.*, 2006; YAMAKI *et al.*, 2002). Foram obtidos filmes finos, bem aderidos e

transparentes, a partir do controle dos parâmetros de deposição conseguiram filmes com diferentes planos de crescimento, as fases anatase e rutilo separadamente ou proporções de cada, bem como comprovada atividade fotocatalítica mesmo se tratando de uma pequena área superficial.

4.3.3. Eficiência dos filmes finos de TiO₂ na fotocatalise

Não há dúvidas da eficiência do semicondutor TiO₂ na fotocatalise, especialmente quando empregado em suspensão. Porém, algumas dúvidas ainda perduram quanto aos processos fundamentais das reações fotocatalíticas. Para tentar compreender melhor este processo, tem-se empenhado esforços na obtenção de filmes de TiO₂ nanoestruturados, levando assim à possibilidade de controlar suas propriedades (BRUNELLA *et al.*, 2007; YAMAKI *et al.*, 2002).

São vários os trabalhos que relatam o emprego de filmes finos de TiO₂ com eficiência considerável em processos fotocatalíticos. Como exemplo, é possível citar os trabalhos realizados por Syarif *et al.* (2002), Yamaki *et al.* (2002) e Kaariainen *et al.* (2009), nos quais usaram filmes de TiO₂ sobre placas de vidro ou safira C, para a descoloração do azul de metileno. Os autores observaram eficiência superior a 80% de descoloração após 2 h de irradiação com UV. Outro exemplo é o uso de filmes de TiO₂ sobre titânio preparados por PLD relatado por Brunella *et al.* (2007) e Di Fonzo *et al.* (2009), os quais foram usados para a fotodegradação do ácido esteárico atingindo degradação total após 8 h de irradiação. Ou ainda o uso de filmes preparados sobre aço inoxidável pelo método de “liquid phase deposition”, os quais foram utilizados para a fotodegradação do NO. Neste caso é relatada uma eficiência de 47% após 2 h de irradiação com UV-A (LEE *et al.*, 2006).

Também se encontra na literatura, trabalhos que referenciam atividade fotocatalítica do filme comparável ao emprego TiO₂ comercial (P-25) em suspensão. Como citado por Wang *et al.* (1998) para a degradação da rodamina B, obtiveram mais de 50% na descoloração após 100 min de irradiação utilizando o catalisador nas duas condições.

4.3.3.1. Influência das características dos filmes de TiO_2 na fotocatalise

Como visto nos capítulos anteriores, são vários os parâmetros que devem ser observados para melhorar o desempenho da atividade fotocatalítica. No que se refere às características do catalisador TiO_2 imobilizado em forma de filmes, os parâmetros mais relatados são as fases presentes, as proporções entre as fases, a rugosidade e a cristalinidade. Alguns dados da literatura procuram correlacionar estes parâmetros com a atividade fotocatalítica.

Syarif *et al.* (2002) e Yamaki *et al.* (2002) depositaram filmes de TiO_2 por PLD sobre substratos de vidro e safira C, respectivamente. Em ambos os trabalhos foram realizados os testes para avaliar a atividade fotocatalítica observando a degradação do azul de metileno. Estes autores observaram aumento da eficiência proporcional ao aumento da rugosidade, que está relacionada ao aumento da pressão utilizada, obtendo-se uma máxima descoloração deste composto (90%) após 120 min de radiação UV quando o filme apresentava-se com 4,46 nm de rugosidade. Mathews *et al.* (2009) também avaliaram a degradação deste mesmo composto utilizando filmes de TiO_2 preparados pela técnica sol-gel e observaram melhor desempenho fotocatalítico para os filmes que apresentaram rugosidade de 4,76 nm (60% na descoloração após 300 min de irradiação com UV). Os autores confirmaram que há um aumento na atividade fotocatalítica (de 40 a 60%) quando a rugosidade aumenta (de 2,84 a 4,76 nm). Isso ocorre provavelmente devido ao aumento da superfície ativa que favorece a adsorção das espécies a serem oxidadas, o que é proporcional ao aumento da taxa de reação.

Outra tendência nítida observada por Yamaki *et al.* (2002) e Brunella *et al.* (2007) é relativa à proporção das fases anatase e rutilo. Os autores observaram uma redução gradativa desta proporção conforme ao aumento na energia do laser, e como consequência também houve uma significativa diminuição da atividade fotocatalítica. Isto indica que, como esperado, a quantidade da fase anatase é um dos fatores significativos no processo fotocatalítico.

O tipo de substrato utilizado também influencia na atividade fotocatalítica dos filmes (SHAN *et al.*, 2010). Brunella *et al.* (2007) compararam a deposição de TiO_2 por PLD sobre silício e titânio nas mesmas condições para a fotodegradação do ácido esteárico e observaram maior percentual na remoção deste composto utilizando o filme depositado sobre titânio, talvez pela fraca adesão do filme sobre o silício que acarretou recobrimento ruim. Estudos posteriores realizados por Di Fonzo *et al.* (2009) confirmam este mesmo resultado.

A cristalinidade dos filmes também aparece como um fator relevante para a atividade fotocatalítica. Eufinger *et al.* (2007) observaram que a eficiência entre o filme amorfo depositado a temperatura ambiente através da técnica “magnetron sputtering” e o filme cristalino para a fase anatase após o tratamento térmico a 400°C é duas vezes maior na fotodegradação do etanol. Kaariainen *et al.* (2009) observaram que a atividade fotocatalítica para o azul de metileno utilizando filmes depositados sobre vidro por meio da técnica “atomic layer deposition” era proporcional ao aumento da cristalinidade do filme de TiO_2 . Mathews *et al.* (2009) também observaram o aumento da eficiência fotocatalítica proporcional ao aumento da cristalinidade. O aumento da cristalinidade geralmente leva à redução dos contornos de grão e dos defeitos existentes dentro da banda proibida (*band gap*). Tanto os contornos quanto estes defeitos podem atuar como armadilhas para elétrons ou buracos (*electron trap*). Portanto, a redução do número de contornos e da concentração de defeitos leva a uma menor taxa de recombinação do par elétron-buraco favorecendo a atividade fotocatalítica.

Poucos trabalhos se dedicaram a estudar o efeito da orientação dos filmes. Lee *et al.* (2006) obtiveram anatase com orientação (004) e observaram 47% de eficiência na remoção de NO após 120 min de irradiação com UV-A. Syarif *et al.* (2002) também obtiveram a fase anatase com orientação preferencial (004) e observaram 80% de descoloração do azul de metileno após 120 min de irradiação com UV. Entretanto, estes autores apenas obtiveram uma orientação da anatase e testaram sua atividade fotocatalítica. Há na literatura relatos de testes comparativos entre os filmes de TiO_2 –anatase policristalinos e orientados. Zhao e Lian (2007) observaram uma eficiência levemente melhor do filme de TiO_2 policristalino (22%) quando comparado ao filme de orientação (211) (16%) para a descoloração do

alaranjado de metila. Entretanto, Byun *et al.* (2000) observaram diferente resultado quando testaram o desempenho fotocatalítico dos filmes de TiO_2 depositados sobre vidro utilizando o método “chemical vapor deposition (CVD)”. Estes autores observaram total remoção do benzeno após 40 min de exposição à radiação UV quando utilizaram o filme de TiO_2 -anatase com orientação preferencial (112), enquanto, insipiente remoção do mesmo composto, em iguais condições experimentais para fotocatalise, foi observado quando utilizaram o filme de TiO_2 -anatase policristalino. Os resultados relativos à orientação dos filmes são poucos, e por isso se torna difícil derivar uma tendência geral. Todavia, é possível perceber que, realmente, há no cristal da anatase faces mais reativas que favorecem o processo fotocatalítico. Para uma melhor compreensão da atividade destas faces, estudos mais detalhados são necessários.

4.4. MATERIAL E MÉTODOS

A preparação e a caracterização dos filmes foram realizados no Laboratório de Sciences Chimiques da Universidade de Rennes 1 (França), na equipe Chimie du Solide et Matériaux, durante um estágio de um ano financiado pela CAPES dentro do projeto CAPES/ COFECUB (nº 644/09) intitulado como *Desenvolvimento de Materiais para Aplicações Ambientais: Filmes Finos como Fotocatalisadores e Sensores*.

4.4.1. Preparação dos filmes finos

Os filmes finos de TiO_2 foram depositados usando a técnica de deposição por laser pulsado (Pulsed Laser Deposition - PLD) em vários substratos diferentes.

A deposição foi realizada usando um laser KrF (Tuilaser Excistar, duração do pulso de 20 ns, $\lambda=248$ nm) (Figura 4.1) dentro de uma câmara com vácuo (pressão de aproximadamente $5 \cdot 10^{-4}$ Pa) e fluxo de oxigênio (10 Pa). O feixe do laser foi focalizado sobre um alvo de TiO_2 (rutilo, 99,8% de pureza) em rotação constante, com ângulo de incidência de 45° . O alvo utilizado mediu 2,3 cm de diâmetro e foi fabricado via prensagem uniaxial a frio seguida de tratamento térmico a 1100°C por 10 h para sinterização. Após a sinterização, o alvo foi colado em um suporte metálico e sua superfície foi polida manualmente. O procedimento de polimento foi repetido antes de cada ciclo de deposição.

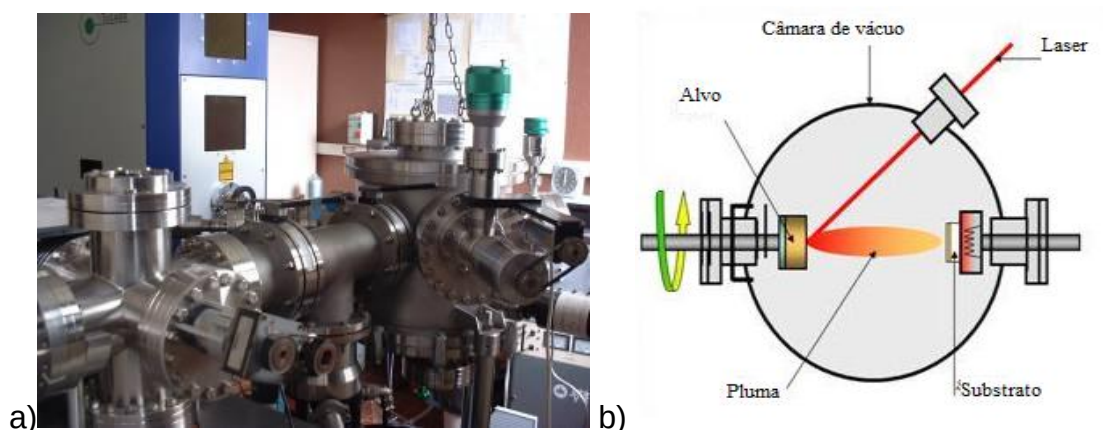


Figura 4. 1. Equipamento utilizado para a deposição por PLD: a) vista externa, b) esquema interno durante a deposição.

Foi utilizado a energia do laser igual a 200 mJ e a taxa de repetição de 2 Hz. A distância entre o alvo TiO_2 e os substratos foi fixada em 42 mm, e o tempo de deposição em 30 min.

Para a preparação dos filmes, foram utilizados vários tipos de substratos orientados com dimensões de 10 mm^2 apresentando diferentes orientações. A relação dos substratos utilizados e a temperatura de deposição dos filmes encontram-se listadas na Tabela 4.2. Antes da deposição, todos os substratos usados neste trabalho foram limpos com acetona e isopropanol em ultra-som por 10 min.

Tabela 4.2. Substratos utilizados para a deposição dos filmes com os respectivos planos de orientação e temperatura de deposição.

Substrato	Estrutura cristalográfica	Parâmetros de rede (Å°)	Orientação	Temperatura de deposição
Silício (Si)	Cúbica	a=5,431	100	600°C
LaAlO ₃ (LAO)	Rhomboédrica	a=3,789 (na malha pseudo cúbica)	100	600°C
SrTiO ₃ (STO)	Cúbica	a=3,905	100	600°C
MgO	Cúbica	a=4,211	100	500, 600 e 700°C
Safira	Romboédrica	a= 4,758 c=12,999	M (10-10)	600°C
			R(10-12)	600°C
			C (0001)	500, 600 e 700°C

4.4.2. Caracterização dos filmes finos

A estrutura cristalina dos filmes finos foi analisada por difratometria de raios X (DRX Bruker AXS D8 discover) nos modos θ - 2θ (para acompanhar evolução das fases e presença de orientação preferencial), ω -scan (para avaliar a qualidade de orientação fora do plano) e ϕ -scan (para avaliar a qualidade da orientação no plano). O DRX foi operado com radiação de Cu monocromática. Também foi avaliada a ordem a curta distância das amostras por espectroscopia Raman (Alpha 300 S/Witec) com laser de Nd: YAG de potência 150 mW, com comprimento de onda de 514 nm, resolução espectral de 4 cm⁻¹.

As morfologias foram observadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV, JEOL 6301-F) operado com baixa tensão (tipicamente 9 kV) e em microscópio de força atômica (AFM) (Microscópio D3100 + Controlador Nanoscópio V (Société Veeco)).

4.4.3. Testes fotocatalíticos com filmes finos de TiO_2

Para realizar os testes fotocatalíticos dos filmes na Universidade de Rennes 1 durante o estágio, um novo reator foi confeccionado (colaboração com R. Lebullenger da equipe Verres et Céramiques do Laboratório Sciences Chimiques). No reator de dimensão 10 x 10 x 50 cm foram instaladas duas lâmpadas UV-C (9 w cada) (Figura 4.2). Os experimentos fotocatalíticos foram realizados a temperatura ambiente ($\sim 20^\circ\text{C}$) e em modo estacionário.

Todos os testes foram realizados sem ajuste do pH da solução, utilizando apenas uma amostra do filme de TiO_2 em cada experimento. Foram utilizados dois tipos de amostras: a solução simples do corante Remazol Amarelo Ouro (RGY) e o efluente sintético formado pela mistura de três corantes (RGY, Remazol Vermelho (RR) e Remazol Preto (RB)). Na primeira amostra a concentração inicial do corante foi fixada em 10 mg.L^{-1} , e na segunda foi utilizado $3,33 \text{ mg.L}^{-1}$ de cada corante. Os mesmos corantes utilizados nos capítulos anteriores.

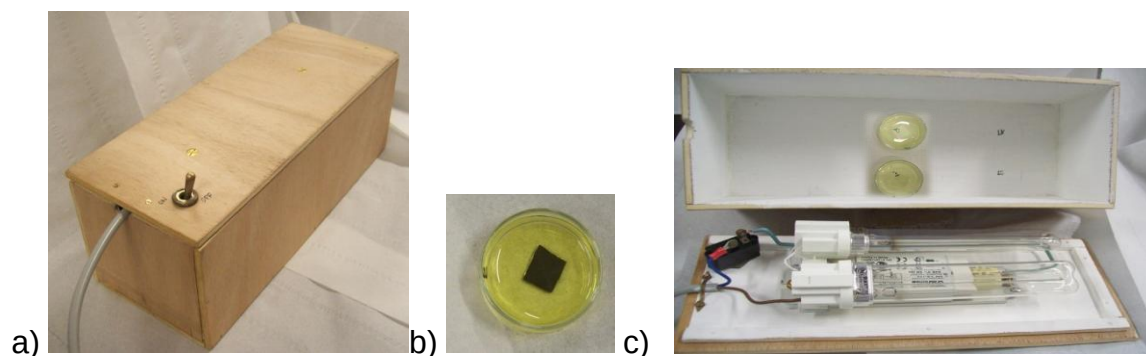


Figura 4. 2. Reator UV-C usado para os testes fotocatalíticos, a) reator fechado, b) solução do corante com filme e c) reator aberto exibindo duas lâmpadas UV-C e duas amostras.

4.4.3.1. Testes preliminares

Antes de realizar os testes fotocatalíticos com os filmes de TiO_2 , foram realizados testes prévios para determinar as melhores condições experimentais. Um pouco de TiO_2 comercial (Degussa P-25) foi impregnado numa placa de vidro com 10 mm^2 (mesmo tamanho dos substratos usados para a deposição dos filmes) através da técnica de “spin-coating” a partir de uma suspensão preparada com 2% de sólidos de TiO_2 e submetido a tratamento térmico ($350^\circ\text{C}/1 \text{ h}$ e $500^\circ\text{C}/2 \text{ h}$), assim como foi realizado para o TiO_2 imobilizado nas PCR's (Capítulo 3).

Realizou-se também o teste com a solução do corante Remazol Amarelo Ouro (RGY) sem catalisador, ou seja, fotólise, em triplicata para avaliar a eficiência da degradação do corante apenas com a radiação UV-C.

4.4.3.2. Testes fotocatalíticos com filmes finos orientados

Para investigar o efeito da orientação e da cristalinidade na atividade fotocatalítica dos filmes finos de TiO_2 , foram realizados testes com os filmes depositados sobre os diferentes substratos e a diferentes temperaturas. O desempenho fotocatalítico para cada amostra foi acompanhado através do espectro UV-Vis (Perkin Elmer, Lambda 1050, 3DWB) com uma varredura na faixa de comprimento de onda entre 190 a 600 nm, tomando como base na redução do sinal localizado em 240 nm, que corresponde à absorção dos anéis aromáticos, e a partir de 415 nm atribuído a absorção dos grupos cromóforos das estruturas, tanto da solução simples de RGY quanto para o efluente sintético.

4.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.5.1. Preparação e caracterização dos filmes finos

Para todos os filmes depositados foi observada uma espessura de aproximadamente 100 nm. Essa espessura praticamente constante é devido à utilização das mesmas condições de deposição, como tempo, fluência do laser e pressão de O₂. Houve apenas variação do substrato utilizado e da temperatura de deposição, fatores que não influenciaram na espessura do filme.

4.5.1.1. Filmes de TiO₂ depositados sobre diferentes substratos de orientação (100)

Os resultados de DRX dos filmes depositados por PLD a 600°C sobre diferentes substratos com orientação (100) estão expostos na Figura 4.3.

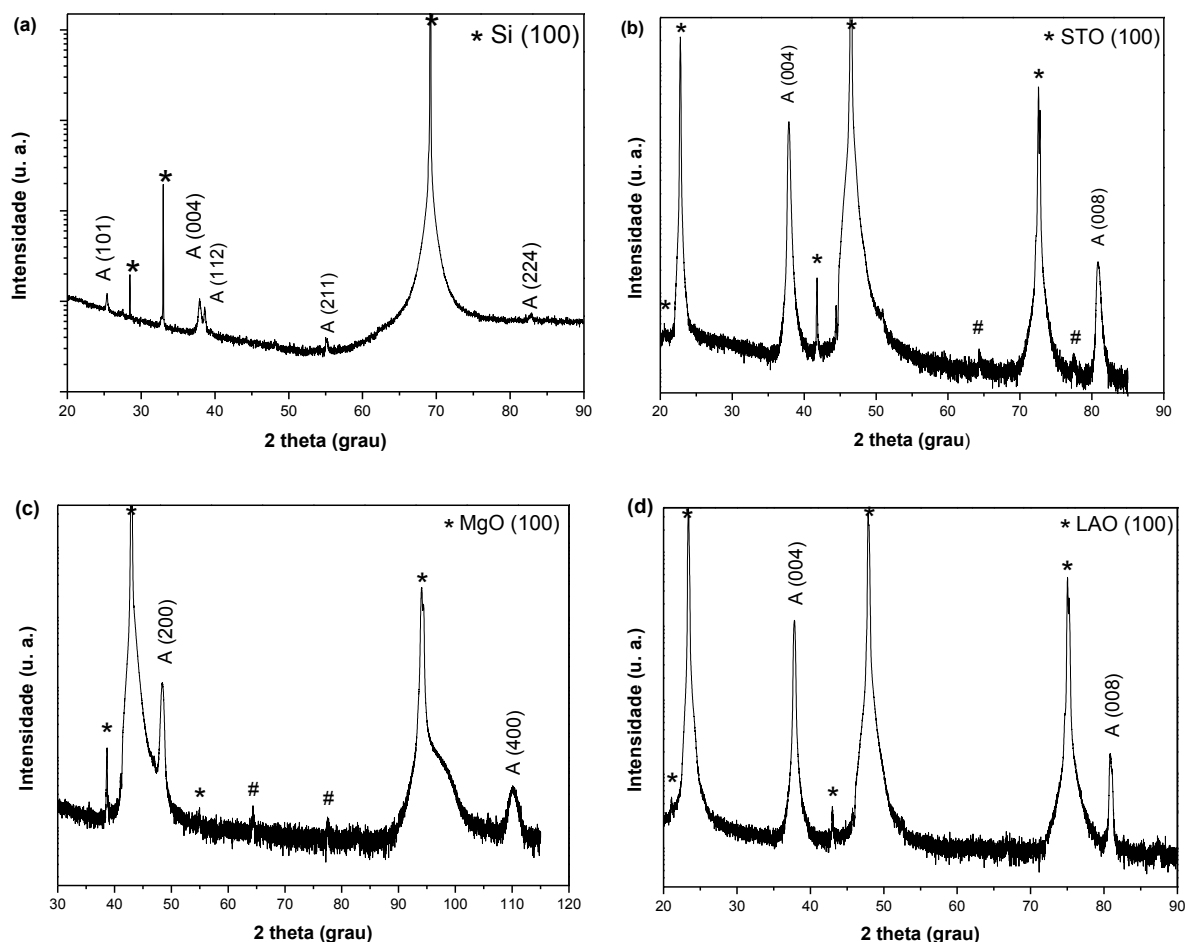


Figura 4. 3. DRX θ -2 θ dos filmes finos de TiO_2 depositados a 600°C sobre diferentes substratos: (a) Si (100), (b) STO (100), (c) MgO (100) e (d) LAO (100). Os índices A e R denotam a fase anatase e rutilo, respectivamente. Os sinais de difração marcados com (*) são provenientes dos substratos e com (#) são originários dos porta-amostras.

Observa-se que para todos estes filmes foi obtido o dióxido de titânio na forma alotrópica anatase. Apenas o filme depositado sobre o Si (100) apresentou estrutura policristalina, enquanto os demais filmes apresentaram estruturas orientadas. Sobre o STO (100) e LAO (100) os filmes mostraram que os cristalitos estão orientados preferencialmente na direção (001), e sobre MgO (100) orientação preferencial (100). Todos estes resultados obtidos para filmes de TiO_2 estão em concordância com os observados na literatura (WALCZAK *et al.*, 2009 ; LONG *et al.*, 2008 ; LOTNYK *et al.*, 2007; KITAZAWA *et al.*, 2006 ; SAKAMA *et al.*, 2006 ;

SUMITA *et al.*, 2002; YAMAMOTO *et al.*, 2002; YAMAMOTO *et al.*, 2001; KENNEDY & STAMPE, 2003).

Para verificar a qualidade da orientação dos filmes de TiO_2 depositados sobre STO, LAO e MgO, foram realizadas as medidas de DRX nos modos ω -scan (também chamado de “rocking curve”) e ϕ -scan. Neste tipo de análise é possível avaliar a dispersão angular em torno do eixo de crescimento (ω -scan) ou seja a qualidade da orientação bem como o grau de cristalinidade, e também estudar a orientação no plano do filme (ϕ -scan), ou seja verificar se o filme está crescendo de forma texturizado ou epitaxial. Os difratogramas de ω e ϕ -scan do filme preparado sobre STO (100) são mostrados na Figura 4.4a e 4.4b, respectivamente. Para os filmes depositados sobre LAO e MgO, os gráficos podem ser observados no Apêndice A.

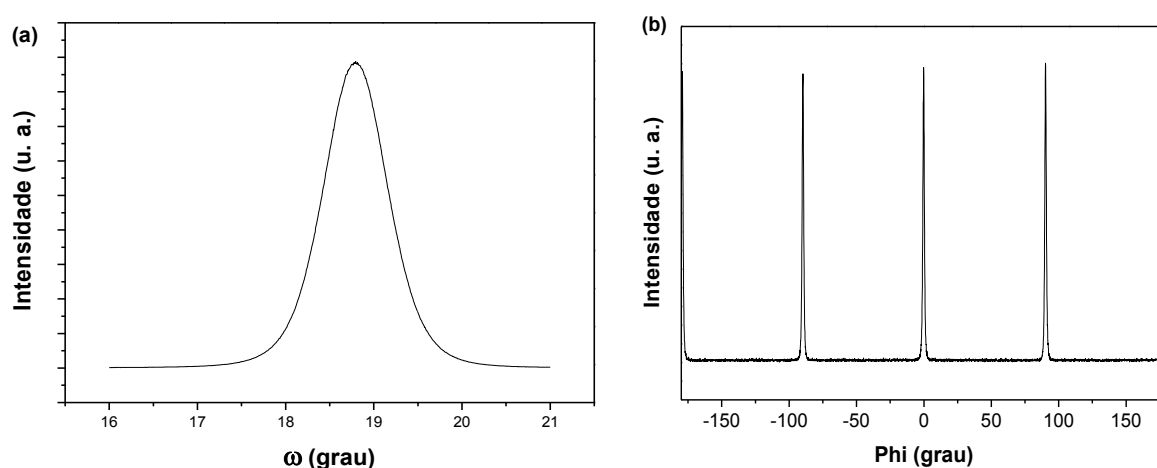


Figura 4. 4. DRX nos modos (a) ω -scan no plano (001) e (b) ϕ -scan no plano (103) do filme de TiO_2 anatase sobre o substrato STO.

Observa-se no difratograma do “rocking curve” (Figura 4.4a) um sinal de difração estreito, com largura a meia altura (FWHM, $\Delta\omega$) igual a $0,84^\circ$. Quanto mais estreito este sinal, ou seja, menor valor para sua largura a meia altura ($\Delta\omega$), melhor a organização dos cristalitos fora do plano. Em linhas gerais, pode-se dizer que quando $\Delta\omega$ é menor que 1° tem-se uma boa qualidade cristalina. Observa-se também a presença de 4 picos equidistantes no difratograma de ϕ -scan. Este padrão (presença de sinais bem definidos e equidistantes) revela um bom nível de

organização dentro do plano, o que é característico de um crescimento epitaxial. Os filmes depositados sobre LAO e MgO apresentaram padrão semelhante (Apêndice B), o que mostra que sobre esses substratos o crescimento é também epitaxial. Os valores $\Delta\omega$ e $\Delta\phi$ (valor média) obtidos para os filmes depositados sobre os diferentes substratos encontram-se na Tabela 4.3.

Tabela 4.3. Valores para ω -scan ($\Delta\omega$) e ϕ -scan ($\Delta\phi$) para os filmes depositados sobre diferentes substratos orientados no plano (100).

Substrato	Orientação do Filme		$\Delta\omega$	$\Delta\phi$
STO (100)	Anatase (001)	Epitaxial	0,84	1,3°
LAO (100)	Anatase (001)	Epitaxial	0,24°	0,39°
MgO (100)	Anatase (100)	Epitaxial com pobre qualidade	1,54°	17,9°

Os valores expostos na Tabela 4.3 demonstram boa qualidade no crescimento epitaxial para os filmes sobre STO e LAO, sendo ainda melhor para este último. Este resultado é evidenciado pelos baixos valores de $\Delta\omega$ e $\Delta\phi$. Duas explicações ajudam a entender melhor o fato do filme sobre LAO resultar em melhor epitaxia. Primeiro, a diferença de parâmetro de rede (misfit) entre a anatase (001) e a superfície do LAO (100) é de apenas -0,01%, o que contribui fortemente para o crescimento epitaxial dos filmes. Adicionalmente, a superfície do LaAlO_3 (100) possui a terminação com a camada formada por La-O e contém octaedros de AlO_6 completos, o que diminui os defeitos na superfície do substrato (LOTNYK *et al.*, 2007).

Por outro lado, o filme depositado sobre MgO (100) apresenta crescimento epitaxial mas com elevadíssimo valor de $\Delta\phi$, o que significa que no plano do filme, os cristalitos apresentam desvios no alinhamento. Esse resultado pode ser atribuído principalmente ao grande “misfit” entre filme e substrato (misfit calculado de -10% e +13% para parâmetros *a* e *c*, respectivamente). Enquanto para o filme de TiO_2 depositado sobre o STO (100), o “misfit” calculado entre o filme e o substrato foi de -3% para o parâmetro *a*, mas um enorme valor para o *c*, +144%. O que tornaria

impossível este ter crescimento epitaxial com o parâmetro c no plano do filme, e de acordo com os valores exibido na Tabela 4.3, o crescimento epitaxial do filme sobre STO deve ocorrer segundo o eixo a .

Para estudar mais detalhadamente a organização estrutural dos filmes obtidos sobre estes substratos, foram realizadas análises de Espectroscopia Raman. Esta técnica detecta o grau de ordem e desordem estrutural a curta distância da estrutura atômica do material (ALHOMUDI & NEWAZ, 2009). A Figura 4.5 mostra espectros de Raman (intervalo de 100-1.000 cm^{-1}) para os filmes de TiO_2 depositados a 600°C sobre os diferentes substratos de orientação (100).

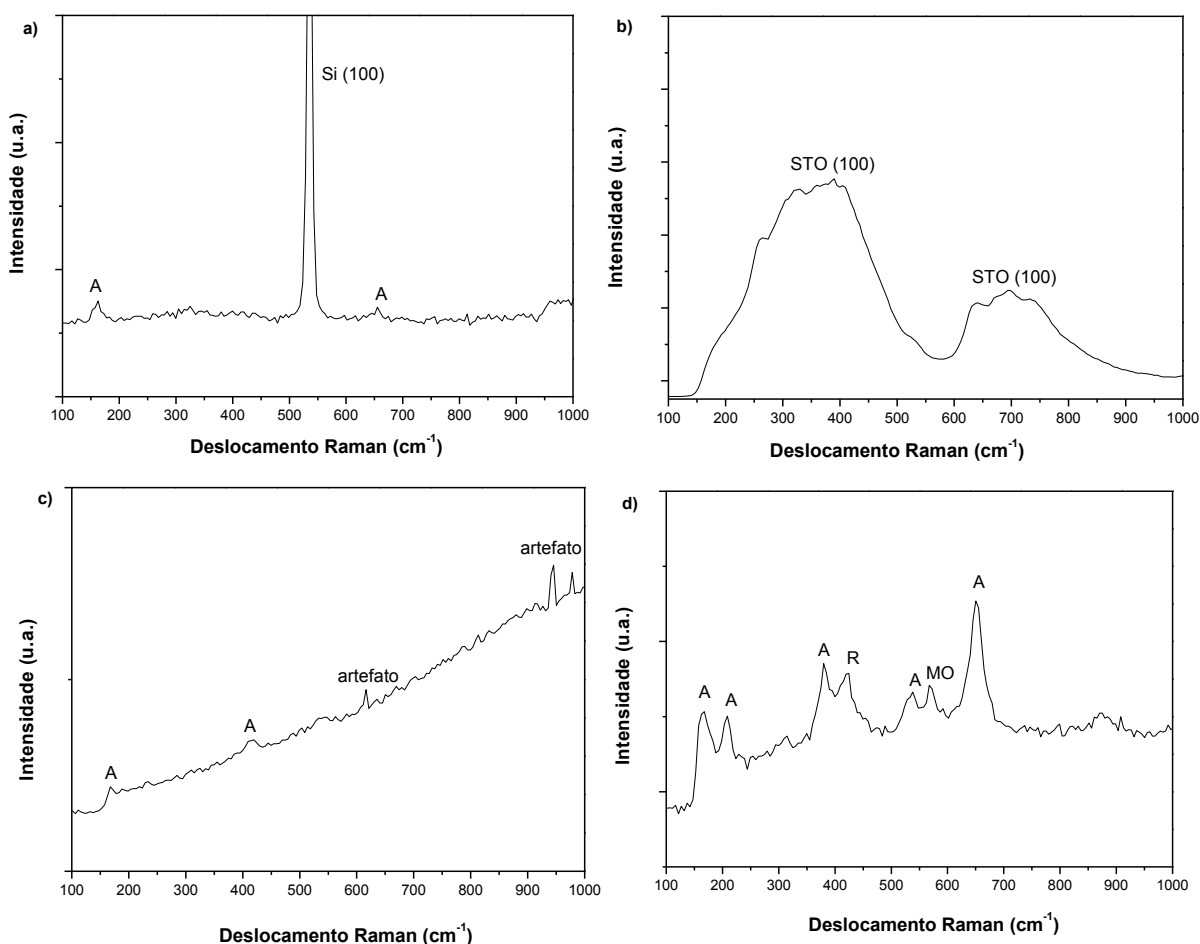


Figura 4. 5. Espectros Raman dos filmes finos de TiO_2 depositados a 600°C em diferentes substratos orientados em (100): (a) Si, (b) STO, (c) LAO e (d) MgO. Os índices A, R e MO denotam a fase anatase, rutilo e matéria orgânica, respectivamente.

Para os filmes depositados sobre silício (Figura 4.5a) e LAO (Figura 4.5c), os espectros mostram modos simétricos de vibração da fase tetragonal anatase identificadas em 144, 397 e 638 cm^{-1} , concordando com os resultados obtidos na literatura (MATHEWS *et al.*, 2009; ALHOMOUDI & NEWAZ, 2009; UDDIN *et al.*, 2007; YAMAKI *et al.*, 2002), e nenhuma banda Raman correspondente à fase rutilo foi observada, em concordância com os resultados observados anteriormente nos DRX. Os espectros obtidos sobre STO (100), Figura 4.5b, mostram apenas os modos de vibração simétrica do substrato STO (Apêndice B), não sendo evidenciado nenhum sinal referente ao filme devido à sobreposição com o sinal mais intenso do substrato.

Porém, para o filme de TiO_2 depositado sobre o MgO , como não há interferência do sinal do substrato, o espectro exibe uma quantidade maior de bandas e mais intensas. Observa-se as bandas localizadas em 144, 200, 397, 520 e 638 cm^{-1} para a fase anatase (MATHEWS *et al.*, 2009; ALHOMOUDI & NEWAZ, 2009; UDDIN *et al.*, 2007; YAMAKI *et al.*, 2002) e uma banda localizada em 447 cm^{-1} atribuída ao modo ativo da fase rutilo, identificado por Malagutti *et al.* (2009) como o mais intenso desta fase. Este resultado mostra que, apesar do filme ser composto majoritariamente por anatase, existem pequenos domínios onde a organização é similar a do rutilo, sem que haja ordem a longo alcance. Este resultado poderia explicar, além do grande desacordo de rede entre o MgO e a anatase, a menor qualidade da epitaxia observada no filme depositado sobre MgO . Ainda no filme depositado sobre MgO encontra-se uma banda localizada em 570 cm^{-1} que não corresponde a nenhuma das duas fases, e de acordo com Mathews *et al.* (2009) esta banda pode ser atribuída a presença de matéria orgânica. Esta contaminação pode ter ocorrido após a preparação, durante o manuseio. Algumas bandas presente na Figura 4.5c foram identificadas como artefatos, que segundo Garapon *et al.* (1996) aparecem nos espectros devido à dispersão multifônica.

A morfologia dos filmes de TiO_2 depositados a 600°C nos substratos com orientação (100) pode ser observada na Figura 4.6.

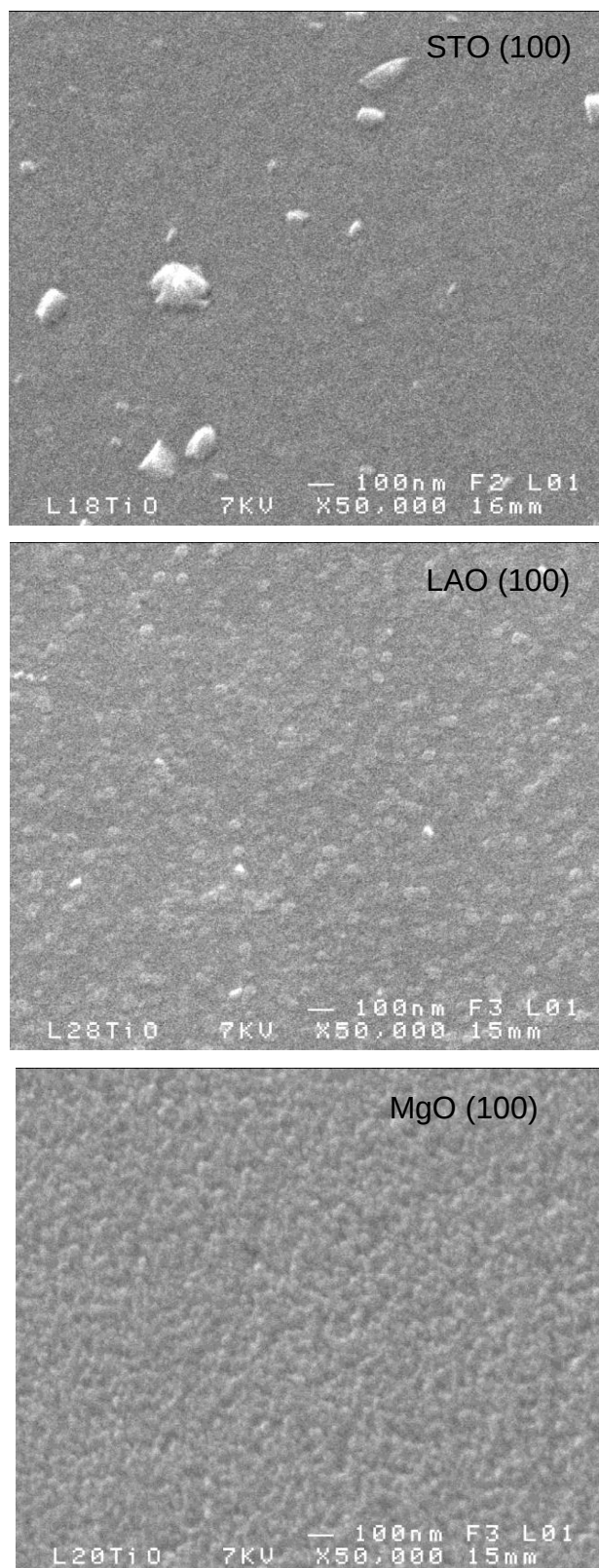


Figura 4.6. Micrografias dos filmes de TiO_2 depositados a 600°C sobre diferentes substratos.

Todas as amostras apresentam superfície homogênea e livres de trinca. Os filmes depositados sobre MgO aparentam ser mais rugosos, e por consequência maior área superficial disponível para as reações fotocatalíticas, enquanto o filme de TiO₂ sobre STO mostra menor rugosidade aparente apesar de alguns acidentes de crescimento. O filme depositado sobre LAO mostra cristalitos em forma quadrática bem organizados, sugerindo estarem auto-organizados ao longo dos defeitos do substrato.

4.5.1.2. Filmes de TiO₂ depositados sobre MgO (100) a diferentes temperaturas

O filme de TiO₂ depositado sobre MgO (100) foi, dentro desta série, o mais intrigante, pois apresentou maior desajuste no crescimento epitaxial e o aparecimento de domínios da fase rutilo. No entanto, esta amostra exibiu um dos melhores resultados quanto à atividade fotocatalítica, como será mostrado adiante. Por estes motivos, decidiu-se estudar mais detalhadamente o filme depositado sobre este substrato, variando a temperatura de deposição de 500 a 700°C. O objetivo desta etapa é obter filmes com diferentes características no tocante à proporção entre as fases anatase e rutilo e a qualidade cristalina e avaliar como isto afeta a atividade fotocatalítica. Segundo a proposta de Kaariainen *et al.* (2009) e Mathews *et al.* (2009), a atividade fotocatalítica deve aumentar com o aumento da cristalinidade dos filmes de TiO₂ e diminuir com o aumento da fração de rutilo.

Os resultados de DRX θ -2 θ dos filmes depositados sobre MgO (100) a diferentes temperaturas estão expostos na Figura 4.7. Observa-se que para os filmes depositados a 500 e 600°C foi obtido o dióxido de titânio apenas na forma alotrópica anatase na orientação preferencial (100). Porém, quando aumentou a temperatura para 700°C também se observou a presença adicional da fase rutilo, devido à conversão da anatase, com crescimento orientado (110).

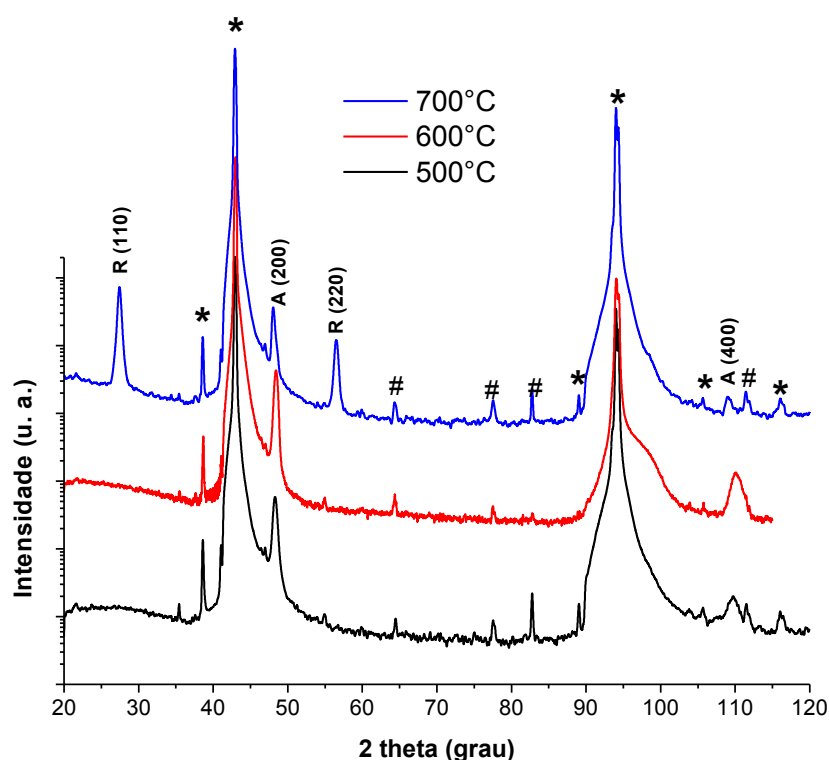


Figura 4.7. DRX θ - 2θ dos filmes finos de TiO_2 depositados sobre MgO (100) a diferentes temperaturas. Os índices A e R denotam a fase anatase e rutilo, respectivamente. Os sinais de difração marcados com (*) são provenientes dos substratos e com (#) são originários do porta-amostra.

Garapon *et al.* (1996) também observaram a presença das duas fases de TiO_2 , anatase e rutilo, com orientação preferencial (001) para anatase, ao utilizarem uma temperatura elevada (790°C), para os filmes depositados sobre MgO (100) por PLD. Também foi verificada na literatura a forte influência da temperatura de deposição na orientação preferencial da anatase. Enquanto que Garapon *et al.* (1996) obtiveram filmes orientados apenas para anatase (001), diversos outros autores que utilizaram temperaturas de deposição mais baixas ($\leq 400^\circ\text{C}$) obtiveram a orientação (100), como no presente trabalho (OGAWA *et al.*, 2008; MITCHELL *et al.*, 2005; SCHUISKY *et al.*, 2002). Este efeito da temperatura mostra-se válido para diversos métodos de deposição, visto que os referidos autores utilizaram técnicas tão diversas como “atomic layer deposition” e “magnetron sputtering”.

Para verificar se há variação na qualidade da orientação em função da temperatura de deposição, foi realizada a análise de DRX nos modos ω -scan e ϕ -scan. Os difratogramas de ω e ϕ -scan do filme preparado sobre MgO a 500°C e

700°C se encontram no Apêndice B. Os valores obtidos para $\Delta\omega$ e $\Delta\phi$ (média) encontram-se na Tabela 4.4.

Tabela 4.4. Valores para ω -scan ($\Delta\omega$) e ϕ -scan ($\Delta\phi$) para os filmes depositados sobre MgO (100) a diferentes temperaturas.

Temperatura	Orientação do Filme		$\Delta\omega$	$\Delta\phi$
500°C	A (100)	Epitaxial	1,3	13,4°
600°C	A (100)	Epitaxial	1,5°	17,9°
700°C	R (110)	Biepitaxial	4,6°	4,2°
	A (100)		3,8°	20,2°

Análises realizadas mostraram crescimento epitaxial para todos os filmes. Os valores expostos na Tabela 4.4 revelam que há uma leve redução na qualidade no crescimento epitaxial da anatase (100) sobre MgO, quando se aumenta a temperatura de deposição. Por outro lado, o rutilo orientado no plano (110) presente no filme depositado a 700°C apresenta um crescimento epitaxial de boa qualidade, como mostra o valor médio obtido $\Delta\phi$. A diminuição da qualidade da epitaxia da fase anatase com o aumento da temperatura pode ser explicada pela presença de dois efeitos simultâneos. Primeiro, devido ao aparecimento da fase rutilo, já presente a 600°C, como constatado nas análises de Raman (apesar de não ser possível observar pelo DRX). E segundo, devido ao aumento do tamanho de grãos, observado nas imagens de MEV, o que também colabora na redução da qualidade da epitaxia.

Por outro lado, o aumento da temperatura para 700°C teve uma influência positiva para o rutilo orientado (110), pois contribuiu para a maior cristalinidade e a organização a longo alcance da fase rutilo. O favorecimento do crescimento epitaxial da fase alotrópica rutilo quando comparado à anatase pode ser explicado pelo “misfit”. O plano (110) do rutilo apresenta rotação de 45° com relação ao plano quadrado do MgO e consequentemente um “misfit” de -0,4 % e 9 % para os vetores (001) e (110) do rutilo, respectivamente. Esses valores são inferiores quando

comparado aos obtidos para a fase anatase, levando portanto à melhor qualidade no crescimento epitaxial para o rutilo (110).

A morfologia dos filmes de TiO_2 depositados sobre MgO (100) a diferentes temperaturas pode ser observado na Figura 4.8. Todas as amostras apresentam superfície homogênea e livre de trincas. O filme depositado sobre MgO a 700°C aparenta ser mais rugoso e com tamanhos de grãos visivelmente maiores com estruturas que lembram botões de rosas. Estes fatores devem contribuir para que este filme apresente bom desempenho fotocatalítico.

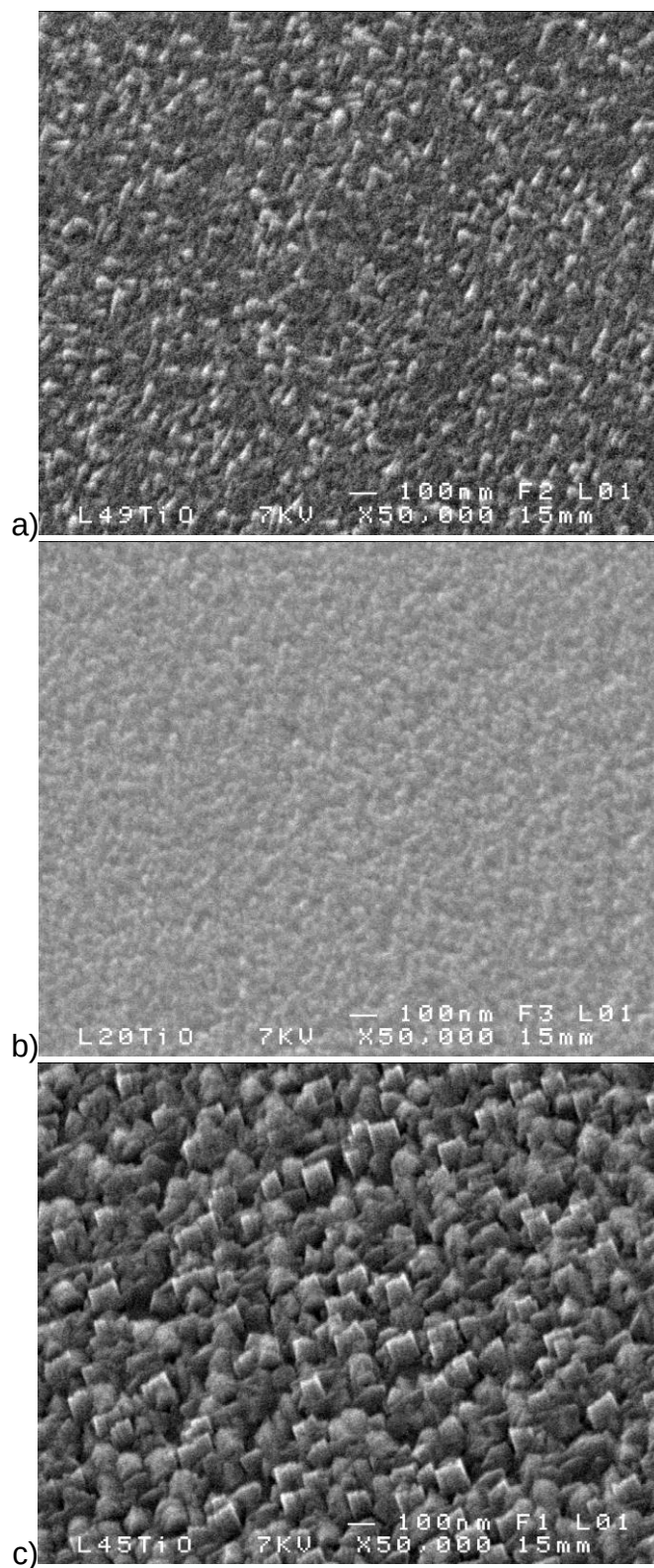


Figura 4.8. Micrografias dos filmes de TiO_2 depositados sobre MgO (100) a) 500°C, b) 600°C e c) 700°C.

Foram realizadas análises de AFM no filme de TiO_2 depositado sobre MgO a 600°C , para avaliar a rugosidade (Figura 4.9).

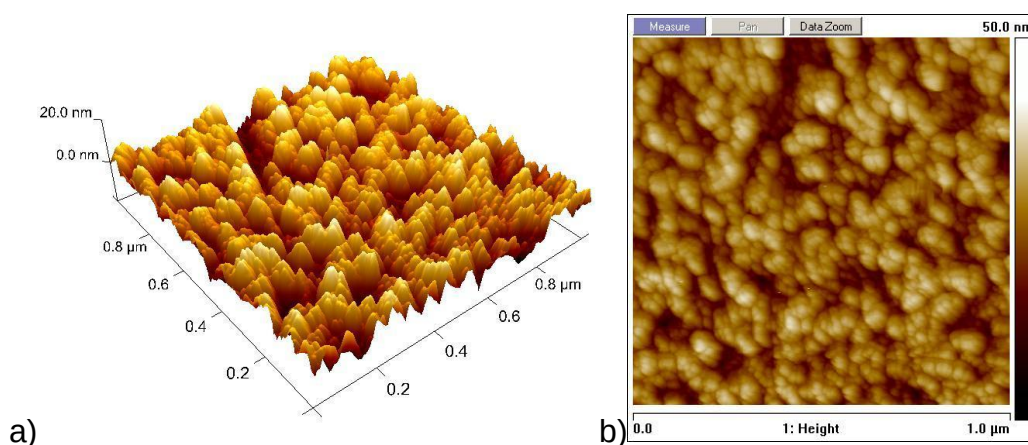


Figura 4.9. Imagens de AFM para o filme depositado sobre MgO a 600°C em a) 3D e b) 2D.

Em análises de AFM, a rugosidade R_{rms} é o parâmetro comumente utilizado para caracterizar rugosidade de um filme (ZHANG *et al.*, 2007), e o valor R_{rms} obtido para o filme depositado sobre MgO a 600°C foi de aproximadamente 4 nm para uma área analisada de $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$. Este valor está de acordo com resultados reportados por Syarif *et al.* (2002), Yamaki *et al.* (2002) e Mathews *et al.* (2009), os quais relatam um aumento na atividade fotocatalítica com o aumento da rugosidade, atingindo os melhores resultados quando R_{rms} está entre 4 e 5 nm.

4.5.1.3. Filmes de TiO_2 depositados sobre Safira com diferentes planos de orientação

Os filmes foram depositados sobre os substratos monocristalinos de safira orientados nos planos M (10-10), C (0001) e R(10-12) a 600°C por 30 min. Os resultados de DRX θ - 2θ estão expostos na Figura 4.10.

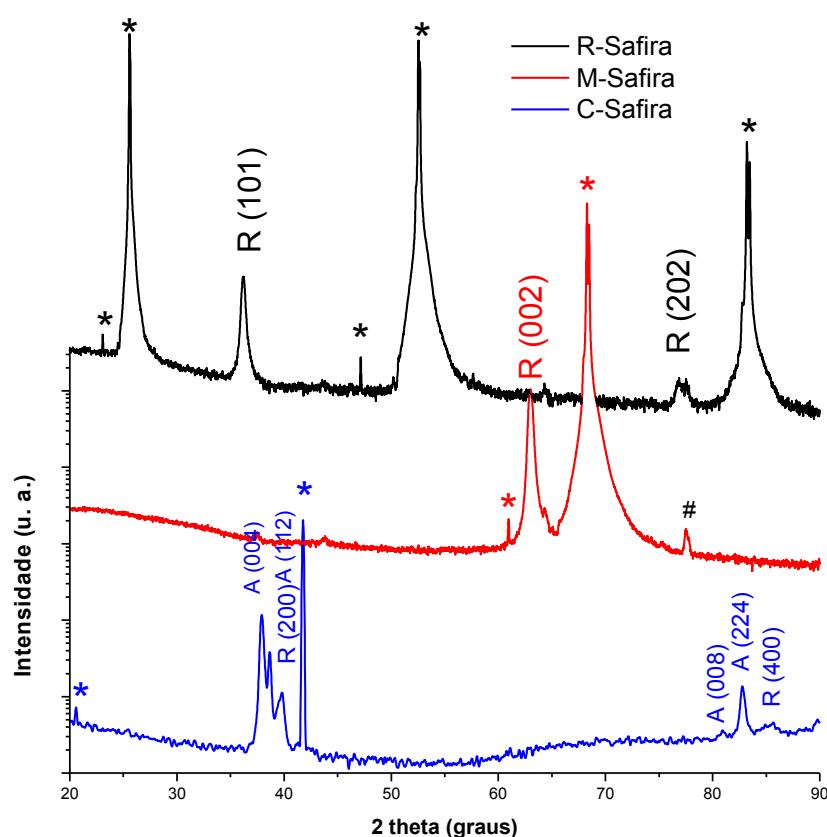


Figura 4.10. DRX θ - 2θ dos filmes finos de TiO₂ depositados a 600 °C sobre Safira com diferentes orientações. Os índices A e R denotam a fase anatase e rutilo, respectivamente. Os sinais de difração marcados com (*) são provenientes dos substratos e com (#) são originários dos porta-amostras.

Nos filmes depositados sobre a Safira R e M apenas a fase rutilo foi observada, com orientações preferenciais (101) e (001), respectivamente. Sobre a safira C, observa-se a presença de ambas as fases, rutilo e anatase, e esta última com duas orientações (001) e (112).

Resultados semelhantes foram obtidos por Dho *et al.* (2009), com uso da técnica PLD, e por Schuisky *et al.* (2002), com uso de “atomic layer deposition” quando depositaram filme TiO₂ sobre a safira R. Yamamoto *et al.* (2002) também observaram orientação preferencial para o rutilo (002) em filmes depositados sobre safira M.

Com relação aos filmes depositados sobre safira C, os resultados mais próximos foram obtidos por Yamaki *et al.* (2002), Kitazawa *et al.* (2006) e Sbai *et al.* (2007), todos utilizando a técnica de PLD. Estes autores identificaram a presença de apenas duas orientações (001) e (100) para as fases anatase e rutilo,

respectivamente. Kim *et al.* (2004) relatam a formação da fase anatase com crescimento preferencial no plano (112) sobre safira C, utilizando a técnica “liquid sprayed mist CVD” a 600°C.

Para verificar a qualidade da orientação dos filmes TiO₂ depositados sobre substratos de Safira, foram realizadas as análises de DRX nos modos ω -scan e ϕ -scan, os difratogramas se encontram no Apêndice B. A Tabela 4.5 mostra os valores obtidos para $\Delta\omega$ e $\Delta\phi$ (média).

Tabela 4.5. Valores para ω -scan ($\Delta\omega$) e ϕ -scan ($\Delta\phi$) para os filmes depositados sobre diferentes substratos de safira.

Substrato	Orientação do Filme		600°C	
			$\Delta\omega$	$\Delta\phi$
Safira R	R (101)	Epitaxial	2,4°	2,3°
Safira M	R (001)	Epitaxial	1,3°	2,6°
Safira C	A (001)	Triepitaxial	2,0°	3,5°
	A(112)		2,7°	4,0°
	R(100)		0,1°	5,5°

As análises de ω -scan e ϕ -scan revelaram crescimento epitaxial com boa qualidade para todos os casos (Tabela 4.5 e Apêndice B). O filme depositado sobre a safira C mostra a coexistência de três orientações diferentes (anatase (001) e (112) e rutilo (100)). Todas as três orientações estão bem alinhadas fora e dentro do plano, como mostra valores para ω -scan ($\Delta\omega$) e ϕ -scan ($\Delta\phi$). Detalhes sobre o crescimento dos filmes depositados sobre substrato de safira C serão discutidos no próximo item.

A morfologia dos filmes de TiO₂ depositados a 600°C sobre os substratos de safira R, M e C pode ser observada na Figura 4.11.

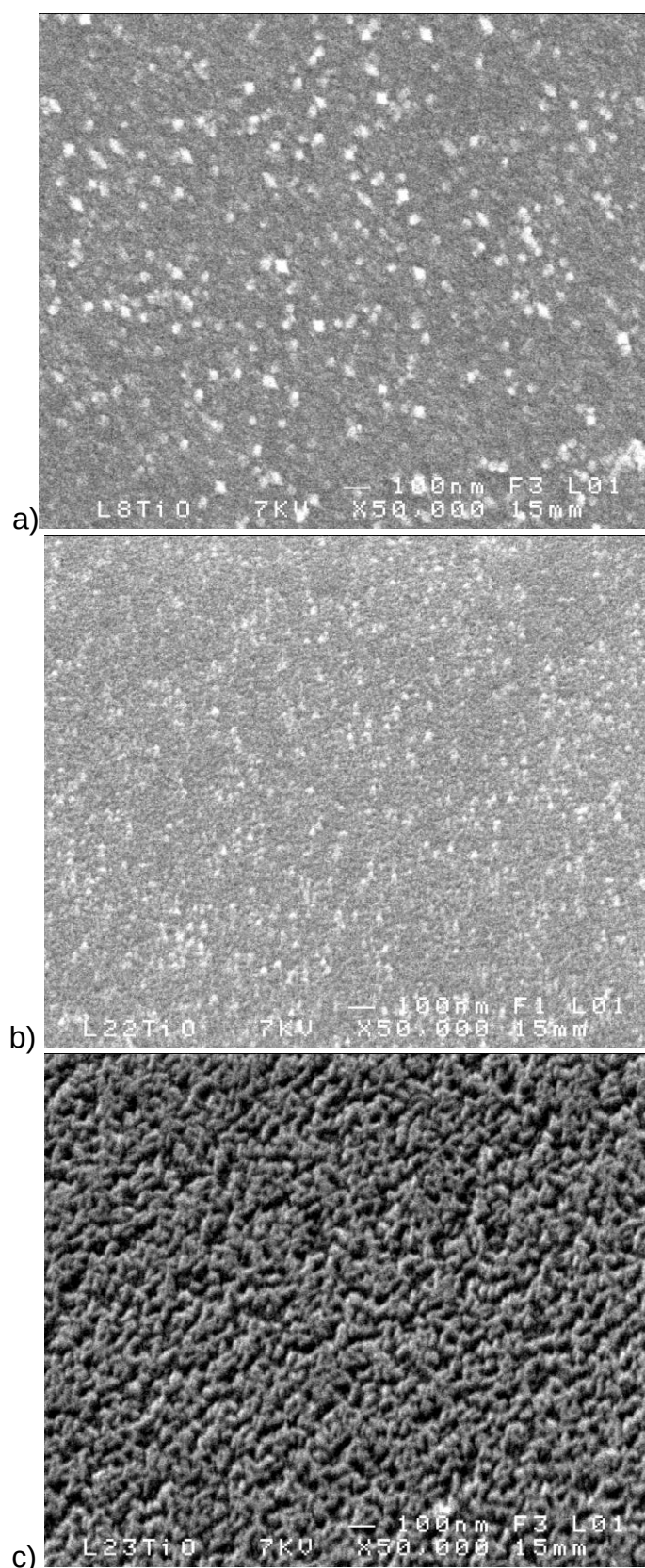


Figura 4.11. Micrografias dos filmes de TiO_2 depositados a 600°C sobre substrato de safira orientados nos planos a) R, b) M e c) C.

Todas as amostras apresentaram uma superfície homogênea, composta por pequenas grãos (Figura 4.11). O menor tamanho médio de grão foi observado sobre safira M, enquanto que superfície mais irregular foi observada na safira C, provavelmente em virtude da presença das diferentes fases e orientações do TiO_2 .

4.5.1.4. Filmes de TiO_2 depositados sobre substratos de safira C a diferentes temperaturas

Dentre os filmes depositados sobre os substratos de safira, apenas os filmes depositados sobre a safira C apresentaram a forma alotrópica anatase, e, desse modo apresenta maior interesse para os estudos fotocatalíticos. Portanto, estudou-se a variação da estrutura do filme depositado apenas sobre este substrato a diferentes temperaturas. Os resultados de DRX dos filmes depositados sobre safira C (*plano 0001*) a diferentes temperaturas estão expostos na Figura 4.12.

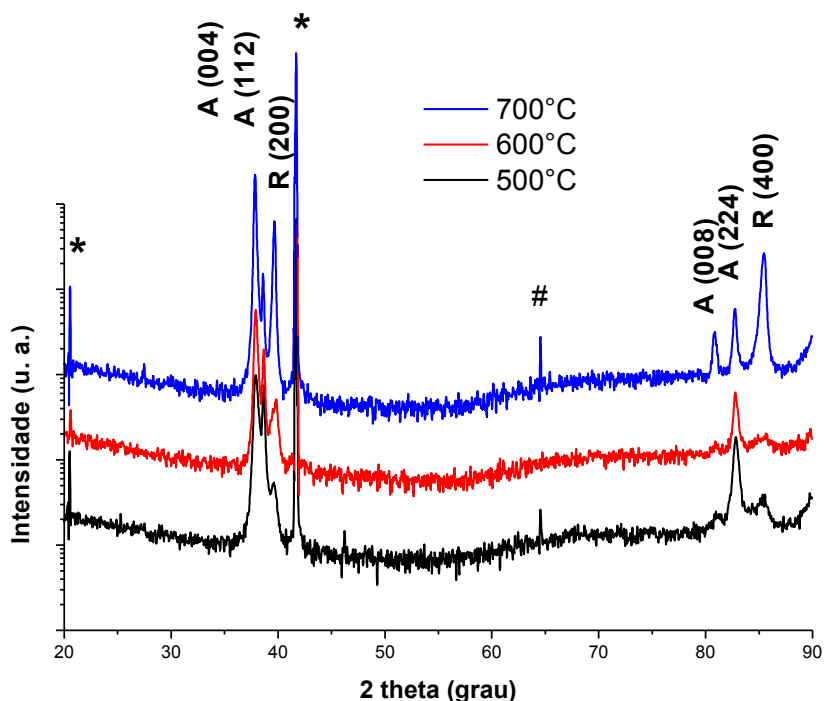


Figura 4.12. DRX θ - 2θ dos filmes finos de TiO_2 depositados sobre a safira C em diferentes temperaturas. Os índices A e R denotam a fase anatase e rutilo, respectivamente. Os sinais de difração marcados com (*) são provenientes dos substratos e com (#) são originários dos porta-amostras.

Observa-se que para todos os filmes depositados sobre a safira C, além dos sinais referentes ao substrato, há a presença de dois conjuntos de sinais atribuídos para as orientações anatase (001), anatase (112) e rutilo (100) (Figura 4.12). Há um aumento das intensidades dos sinais referente ao rutilo (100) e anatase (001) proporcional ao aumento da temperatura de deposição, o que indica que conversão da fase anatase em rutilo se dá inicialmente com o consumo da orientação menos estável (112).

Sabe-se que a orientação (001) da anatase apresenta a menor energia de superfície e por isso é mais estável (OLIVER *et al.*, 1997; BELTRÁN *et al.*, 2001). Como confirmado por Meng *et al.* (1993) que observaram que a orientação preferencial do filme de TiO_2 depositado sobre vidro através da técnica “magnetron sputtering” era no plano (101) quando depositado a temperatura ambiente e mudou para (001) a temperatura superior a 450°C . Também foi visto por Byun *et al.* (2000) e Kim *et al.* (2004) que o plano de crescimento (112) para anatase é extremamente sensível à temperatura de deposição: a baixas temperaturas ela é favorecida ($\sim 360^\circ\text{C}$) e a mais elevadas, é desfavorecida (400 a 600°C). Essas tendências explicam as mudanças na distribuição para os volumes relativos das orientações observadas nos filmes depositados sobre safira C (Figura 4.13). Como esperado, a fração volumétrica do rutilo aumenta de forma acentuada a 700°C em detrimento da anatase (112), mas não para anatase (001) que mostra ser mais estável.

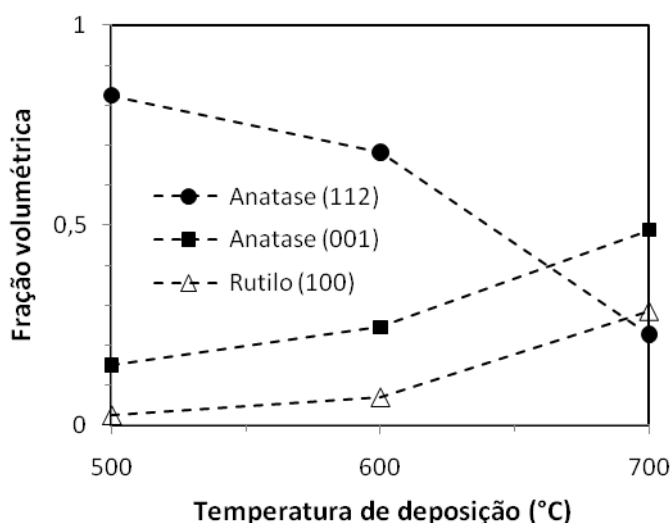


Figura 4.13. Distribuição para os volumes relativos para as três orientações de crescimento dos filmes de TiO_2 sobre a safira C em função da temperatura de deposição.

Para verificar a qualidade da orientação dos filmes TiO₂ depositados sobre Safira C com relação à variação da temperatura, foram realizadas as medidas de DRX nos modos ω -scan e ϕ -scan. Os valores da largura a meia altura do sinal de difração do ω -scan ($\Delta\omega$) e a média obtida para ϕ -scan ($\Delta\phi$) para os filmes TiO₂ depositados sobre Safira C estão expostos na Tabela 4.6.

Tabela 4.6. Valores para ω -scan ($\Delta\omega$) e ϕ -scan ($\Delta\phi$) para os filmes depositados sobre Safira C a diferentes temperaturas.

Temperatura	Orientação do filme		$\Delta\omega$	$\Delta\phi$
500°C	A (004)	Biepitaxial	3,2°	6,2°
	A (112)		3,4°	6,5°
	R (200)			
600°C	A (004)	Trieptaxial	1,9°	3,5°
	A (112)		2,7°	5,8°
	R (200)		0,1°	5,7°
700°C	A (004)	Trieptaxial	1,7°	2,3°
	A (112)		1,1°	3,4°
	R (200)		0,1°	6,4°

Os resultados revelaram crescimento epitaxial para todos os casos, como mostraram os difratogramas de phi-scan (obtenção de um conjunto de sinais)- (Apêndice B). Crescimento biepitaxial para o filme depositado a 500°C é observado para as orientações (004) e (112) da anatase, enquanto que para o rutilo o crescimento foi texturizado. A partir de 600°C as três orientações mostram crescimento epitaxial com boa qualidade. Estes resultados evidenciam que as interações do substrato com o filme são capazes de promover o crescimento tanto do rutilo quanto da anatase, na faixa de temperatura estudada.

Porém, é interessante notar que para anatase a qualidade do crescimento epitaxial ($\Delta\phi$) melhora com o aumento da temperatura, enquanto que para o rutilo permanece praticamente constante. Isso significa que, adicionalmente ao efeito primário, ou seja, crescimento induzido pela estrutura do substrato, efeitos secundários relacionados com as condições de deposição também podem ser adicionados. Por exemplo, Singh *et al.* (2008) utilizaram o método de deposição

“magnetron sputtering” e observaram apenas a presença do rutilo (100) sobre a safira C, à temperatura de deposição de 650 °C. Yamamoto *et al.* (2001) obtiveram também esta única orientação através da deposição por PLD, mas vale a pena notar que eles trabalharam com menor energia do laser que a utilizada no presente trabalho. Outro exemplo do efeito das condições experimentais é dada pelos resultados de Kitazawa *et al.* (2006). Os autores relataram a presença das fases anatase (001) e rutilo (100) para filmes depositados por PLD sobre safira C e mostraram, a 400°C e 80 Pa, um aumento da razão rutilo/anatase proporcional ao aumento da energia do laser. Além do mais, os autores quando utilizaram menor pressão de oxigênio (10 Pa) e observaram um sinal não identificado que poderia ser atribuído a anatase (112), como no presente trabalho.

Figura 4.14 exibe imagens de MEV dos filmes de TiO₂ depositados sobre Safira C a temperaturas diferentes. Todas as amostras apresentaram uma superfície homogênea e livre de trincas. Os filmes depositados a 500°C exibem morfologia na forma de agulhas. Nas demais amostras, a morfologia é composta por pequenos grãos com formato mais arredondado.

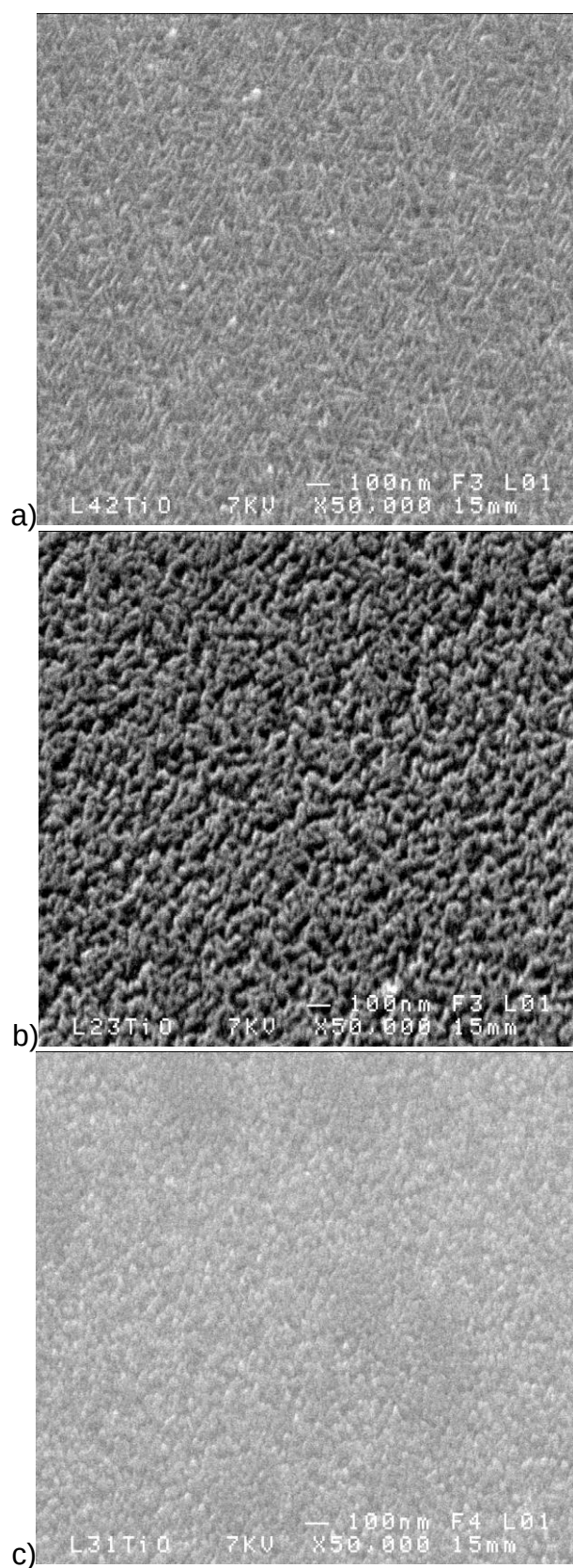


Figura 4.14. Micrografias dos filmes de TiO₂ depositados sobre Safira C a) 500°C, b) 600°C e c) 700°C.

Também foram realizadas análises da AFM do filme depositado sobre Safira C a 600°C para avaliar a rugosidade (Figura 4.15).

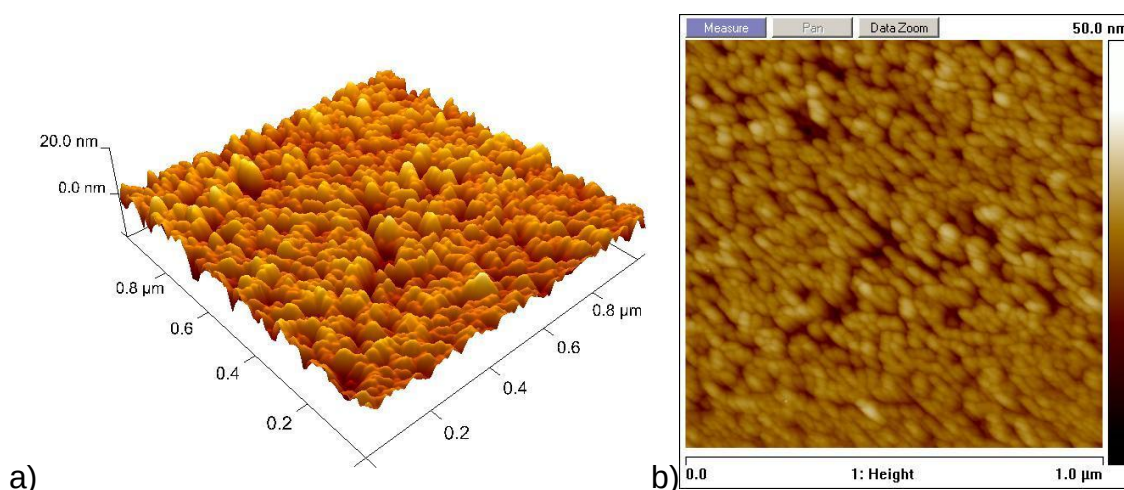


Figura 4.15. Imagens de AFM para o filme depositado sobre Safira C a 600°C, a) em 3D e b) 2D.

As imagens observadas na Figura 4.15 exibem uma superfície regular e contínua e com valor R_{rms} de aproximadamente 3,5 nm (área analisada: $1 \times 1 \mu m^2$).

4.5.2. Testes fotocatalíticos

Todos os testes fotocatalíticos foram realizados utilizando uma solução do corante RGY, na concentração de 10 mg L^{-1} , como solução de teste. A eficiência do processo foi acompanhada pelas variações nos espectros de adsorção na região UV-Vis, considerando-se as modificações nas bandas centradas em 240 e 415 nm, relativas à descoloração e degradação do corante, respectivamente.

Também foi acrescentado alguns experimentos para avaliar a fotodegradação de uma amostra mais complexa, o efluente sintético. Este constituído pela mistura de três corantes (RGY, RR e RB) na concentração de 10 mg.L^{-1} , sendo $3,33 \text{ mg.L}^{-1}$ de cada corante.

4.5.2.1. Testes preliminares

A Figura 4.16 exibe a curva de absorbância do UV-Vis obtida para a solução do corante RGY antes e após da fotocatalise, com e sem catalisador (fotólise).

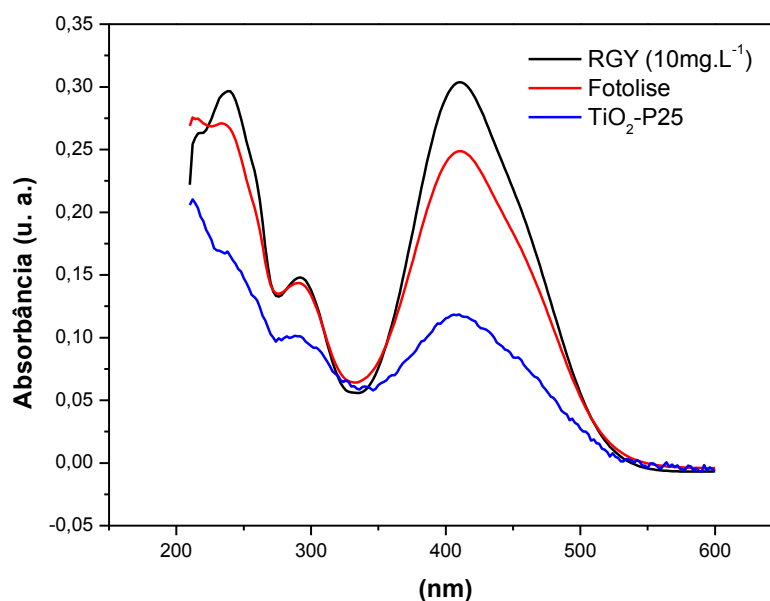


Figura 4.16. Fotodegradação do corante RGY com TiO₂ comercial depositado sobre vidro.

Observa-se pela Figura 4.16, após três horas de irradiação com luz UV-C sem catalisador (fotólise) houve uma redução média de apenas 12% da absorbância do corante para as duas bandas, com desvio padrão para as triplicatas de $\pm 6\%$. Este resultado é insignificante quando comparado à fotocatalise utilizando o TiO₂ comercial (P-25) imobilizado no vidro: 50% ($\pm 1,5\%$) na descoloração (415 nm) e 40% ($\pm 2,7\%$) para a degradação do composto (240 nm). Esta amostra será utilizada como referência para a avaliação da atividade fotocatalítica dos filmes orientados de TiO₂.

4.5.2.2. Testes fotocatalíticos com filmes finos orientados.

A motivação inicial do uso de filmes finos orientados em testes fotocatalíticos foi procurar estabelecer uma correlação entre as diferentes orientações da anatase e a atividade fotocatalítica. O intuito de verificar a existência desta correlação é contribuir com o melhor entendimento das interações superfície-poluinte e consequentemente para a elucidação dos mecanismos fotocatalíticos.

Para os filmes depositados sobre silício e safiras nos planos R e M, os testes fotocatalíticos não foram realizados, pois no primeiro caso, o filme apresentou estrutura policristalina, e nos demais apenas a fase rutilo foi detectada. Desta forma, os testes se concentraram nos filmes depositados sobre STO (100), LAO (100), MgO (100) e Safira C – sendo que para os dois últimos substratos foi feito um estudo em função da temperatura de deposição.

4.5.2.3. Desempenho dos filmes de TiO₂ depositados sobre diferentes substratos a 600°C

Na Figura 4.17 estão expostas os espectros de absorção na região UV-Vis para o corante RGY antes (10 mg.L⁻¹) e após o tratamento fotocatalítico utilizando os filmes de TiO₂ depositados a 600°C sobre os diferentes substratos.

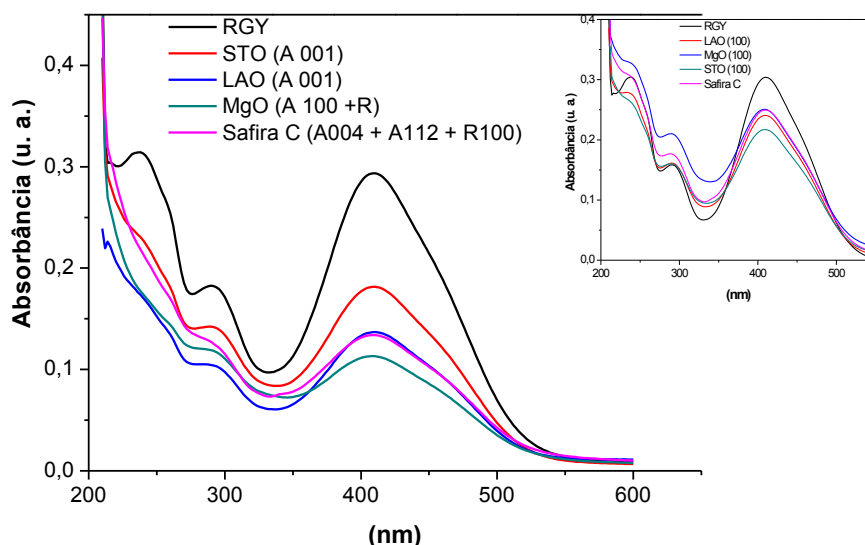


Figura 4.17. Espectros UV-Vis da solução do corante RGY antes e após submetida a tratamento fotocatalítico com filmes de TiO_2 depositados sobre diferentes substratos a 600°C . “Inset”: curvas da solução do corante RGY antes e após submetida a tratamento fotocatalítico utilizando apenas os substratos.

Observa-se na Figura 4.17 um significativo decaimento para as duas bandas de absorção do corante RGY, especialmente utilizando os filmes de TiO_2 -anatase orientado (100) sobre MgO. Este decaimento pode ser observado tanto para banda do cromóforo (415 nm), com redução de 60%, quanto para a banda de absorção dos aromáticos (240 nm), aproximadamente 50%. Esse resultado é semelhante ao obtido para a amostra policristalina (referência sobre vidro). É intrigante observar que outra amostra apresentou igual percentual de redução para a banda de absorção dos aromáticos, o filme crescido sobre LAO, apesar de diferente resultado na banda em 415 nm. Também observa-se que os filmes com mesma orientação (A (001)), depositados sobre STO e LAO, apresentam eficiência fotocatalítica diferentes, 33% e 53% para absorção em 415 nm, respectivamente. Tais resultados podem estar relacionados a microestruturas dos filmes, pois apesar dos filmes depositados sobre STO e LAO terem a mesma orientação, este último aparenta ser mais rugoso e com tamanho de grão maior. E também que haja uma interação entre o TiO_2 e o substrato, fatores que se sobreponham ao efeito da orientação.

Buscando entender qual seria o papel do substrato nos testes fotocatalíticos, foram realizados testes com os substratos virgens (“inset” na Figura 4.17). Com exceção do substrato de STO, todos os substratos revelaram eficiência desprezível (10% na descoloração, o que equivale a fotólise do corante). O substrato de STO mostrou melhor desempenho (25% na descoloração), o que sugere que este apresenta-se fotoativo e sua interação ao filme TiO_2 prejudicou a eficiência fotocatalítica. Pode-se imaginar que esta interação se dê por meio de recombinação dos elétrons e buracos foto gerados e por isso haja uma perda na eficiência para o conjunto STO- TiO_2 .

Outros autores também verificaram a influência do substrato na atividade fotocatalítica. Brunella *et al.* (2007) observaram que o uso de substratos de silício leva a resultados piores quando comparado a substratos de titânio metálico, nas mesmas condições de deposição e fotodegradação do ácido esteárico. Uzunova-Bujnova *et al.* (2009) utilizou quatro diferentes substratos: vidro, sílica, grafite e aço inoxidável para a deposição de filmes de TiO_2 policristalinos e verificaram a influência da natureza do substrato na descoloração do azul de metileno. Os filmes apresentaram a seguinte ordem decrescente da eficiência fotocatalítica: sílica > vidro > grafite > aço, e inferiram que haja uma interação do filme com o substrato estabelecida através de bandas formadas entre o TiO_2 e o substrato durante a deposição.

4.5.2.4. Desempenho dos filmes de TiO_2 depositados a diferentes temperaturas na fotodegradação.

Para entender um pouco melhor o efeito da microestrutura dos filmes na fotocatalise, foram realizados testes fotocatalíticos com os filmes depositados a temperaturas diferentes. Como visto, há mudanças na morfologia, qualidade cristalina e proporções das fases anatase/ rutilo e/ou orientações cristalográficas.

Os filmes de TiO_2 escolhidos para este estudo foram aqueles depositados sobre o MgO (100) e a safira C, devido a presença do rutilo adicional à anatase.

Como observado nos resultados anteriores, a presença de rutilo influencia fortemente na morfologia e qualidade cristalina.

4.5.2.5. Desempenho dos filmes depositados sobre o MgO (100)

Na Figura 4.18 estão expostas os espectros de absorção no UV-Vis para as soluções do corante RGY antes (10 mg.L^{-1}) e após o tratamento fotocatalítico utilizando os filmes de TiO_2 depositados sobre MgO a temperaturas diferentes. Como visto no filme depositado a 500°C há a presença da anatase orientada (100), a 600°C anatase (100) com início do crescimento de rutilo e a 700°C , anatase (100) e rutilo (110).

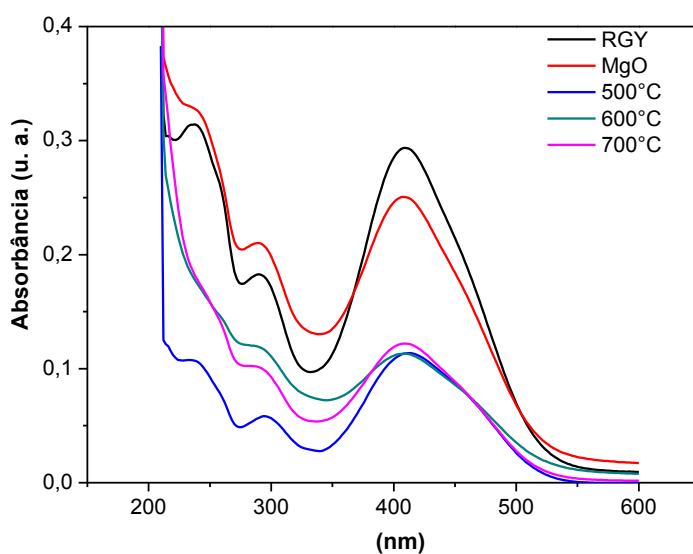


Figura 4.18. Espectros UV-Vis de solução do corante RGY puro e submetida a tratamento fotocatalítico com filmes de TiO_2 depositados sobre MgO (100) a diferentes temperaturas.

Observa-se na Figura 4.18 uma descoloração de aproximadamente 60% para os 3 filmes testados, não havendo influência significativa da temperatura de deposição. Entretanto, quando se observa o sinal em 240 nm, dentre os três filmes

utilizados, o depositado a menor temperatura, 500°C, mostrou maior redução (70%) sugerindo maior percentual da degradação do corante.

Apesar do filme depositado a 700°C ter mostrado maior rugosidade aparente e maior tamanho de grão, a presença da fase rutilo, por ser inerte na fotocatalise, mostrou ser fator mais importante desfavorecendo a eficiência fotocatalítica. Pihosh *et al.* (2009), Brunella *et al.* (2007) e Yamaki *et al.* (2002) também observaram um decaimento na atividade fotocatalítica proporcional ao aumento do percentual de rutilo nas amostras, sugerindo que há uma quantidade máxima de rutilo na amostra que contribua nas reações oxidativas.

4.5.2.6. Desempenho dos filmes depositados sobre Safira C

Na Figura 4.19 estão expostas os espectros de absorção no UV-Vis para as soluções do corante RGY antes e após o tratamento fotocatalítico utilizando os filmes de TiO₂ depositados sobre a Safira C a temperatura diferentes. Para todas as amostras, há a presença da anatase orientada nos planos (001) e (112) e rutilo (100), as proporções destes planos mudam em função da temperatura (cf. Figura 4.13).

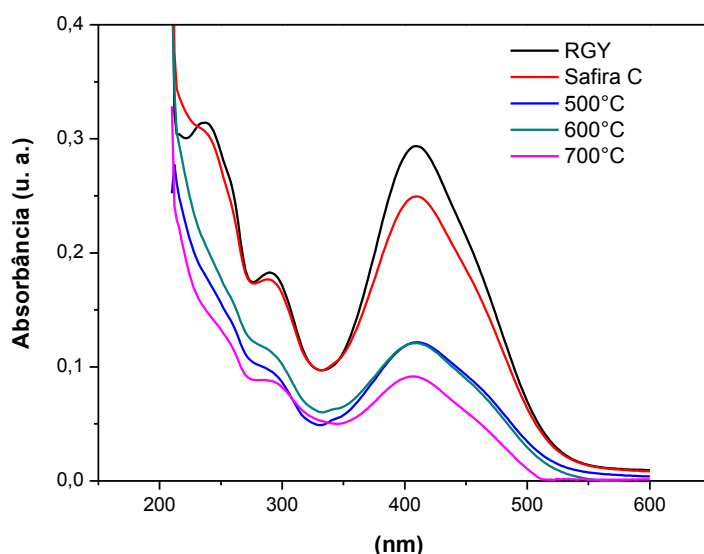


Figura 4.19. Espectros UV-Vis de solução do corante RGY antes e após submetida a tratamento fotocatalítico com filmes de TiO_2 depositados sobre Safira C a diferentes temperaturas.

Observa-se na Figura 4.19 aproximadamente 50% de eficiência na descoloração (415 nm) e 30% de eficiência para a degradação (240 nm) quando utilizaram os filmes de TiO_2 depositados sobre a safira C a 500°C e 600°C, o que indica que as mudanças estruturais e morfológicas ocasionadas pela influência destas temperaturas de deposição não influenciaram significativamente na eficiência fotocatalítica. Porém, a amostra submetida ao tratamento utilizando o filme de TiO_2 depositado sobre a safira C a 700°C exibiu maior percentual de descoloração, cerca de 70%. Uma das principais diferenças observadas para este filme, que possam explicar este fato, é o aumento significativo da proporção da anatase no plano (001) em detrimento do plano (112) (cf. Figura 4.13), o que pode estar relacionado a uma maior atividade fotocatalítica da anatase (001) que esta última.

4.5.2.7. Comparação fotocatalítica para todos os filmes TiO_2

Como o objetivo principal desta parte do trabalho foi avaliar o papel da orientação da anatase no desempenho fotocatalítico, independentemente das condições utilizadas, foi realizada uma comparação da eficiência fotocatalítica com todos os filmes obtidos (Figura 4.20).

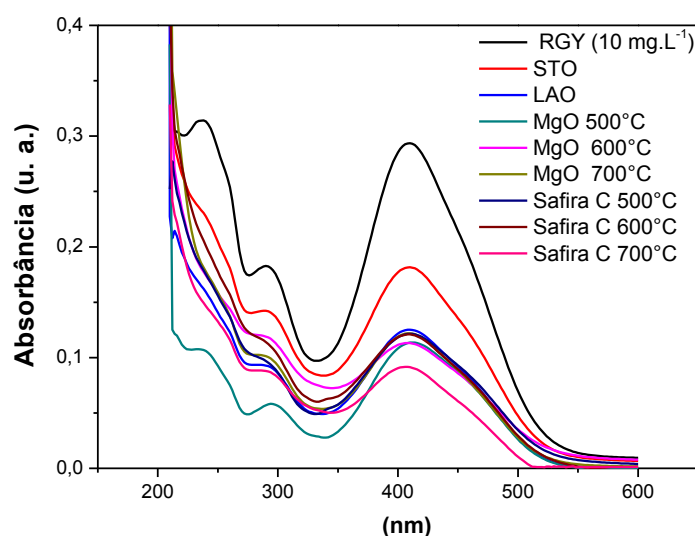


Figura 4.20. Espectros UV-Vis de solução do corante RGY puro e submetida a tratamento fotocatalítico com filmes de TiO_2 depositados sobre diferentes substratos e diferentes temperaturas.

Desta maneira, ao analisar de modo global o desempenho do filme de TiO_2 na fotodegradação do corante RGY, observa-se nitidamente maior percentual de descoloração para a amostra submetida ao tratamento utilizando o filme de TiO_2 depositado sobre a safira C a 700°C , com a mistura das fases anatase e rutilo sendo a primeira em maior proporção no plano (001), e para a degradação quando utilizou o filme com orientação A (100) depositado sobre MgO (100) a 500°C .

Atribui-se este melhor desempenho a dois fatores relacionados a estas amostras. No caso do filme de TiO_2 depositado sobre MgO (100) a 500°C pode-se inferir que a orientação de crescimento dos cristalitos para anatase (100), sem a

presença do rutilo ao menos orientado (110), apresenta uma face com melhor atividade fotocatalítica. Aparentemente o efeito fotocatalítico depende da interação do poluente (no caso, o corante RGY) com a superfície exposta. O filme depositado sobre a safira C a 700°C apresentou maior proporção da anatase no plano (001), apesar deste mesmo plano ter apresentado menor eficiência quando depositado sobre LAO e STO, talvez pela interação com o substrato. Mas, acredita-se que a maior contribuição deva ser pela presença da mistura das fases anatase e rutilo. Apesar da presença deste último ter reduzido a atividade fotocatalítica, como no caso dos filmes depositados sobre MgO a 600 e 700°C, mais uma vez a orientação pode ser o fator explicativo. O rutilo orientado (100) pode apresentar uma face mais fotoativa que o plano (110).

O sinergismo entre as fases do TiO_2 : anatase e rutilo, é relatado por alguns autores (GUMY *et al.*, 2006; YAN *et al.*, 2005; SUN & SMIRNIOTIS, 2003; BACSA & KIWI, 1998) e também discutido no Capítulo 1 deste trabalho. Xiong *et al.* (2010) descrevem a atividade fotocatalítica do rutilo crescido no plano (100) na forma de nanobastões. Após 2 h de irradiação, toda a solução de Verde de Malaquita tinha sido descolorida, enquanto que utilizando o TiO_2 comercial imobilizado (Degussa P 25) nas mesmas condições, foi obtido menos de 80% de descoloração. Os autores sugerem que o rutilo no plano (100) apresenta maior capacidade de suprimir a recombinação elétron-buraco, e com isso há um ganho da eficiência na fotodegradação.

Na Tabela 4.7 pode-se observar com maiores detalhes o desempenho de cada filme na fotodegradação do corante RGY.

Tabela 4.7. Relação de todos os filmes de TiO₂ preparados por PLD e seu desempenho fotocatalítico na degradação do corante RGY.

Substrato	Temperatura de deposição	Orientação do filme	(%) Descoloração	(%) Degradação
STO (100)	600°C	A (001)	38	25
LAO (100)	600°C	A (001)	53	50
MgO (100)	500°C	A (100)	58	70
	600°C	A (100) + R	62	41
	700°C	A (100) + R (110)	57	44
Safira C	500°C	A (001) +	54	50
	600°C	A (112) +	57	47
	700°C	R (100)	68	53

De maneira geral, com exceção do depositado sobre STO (100), todos os filmes apresentaram atividade fotocatalítica semelhante (entre 50 e 60%) – valor semelhante ao obtido para a amostra de referência policristalina obtida sobre vidro. Este resultado sugere que as diferenças morfológicas e estruturais não influenciaram na atividade fotocatalítica do filme de TiO₂. Salvo para os resultados apresentados para os filmes depositados sobre MgO a 500°C (70% de degradação) e sobre safira C a 700°C (70% de descoloração), pelos motivos já explícitos.

Apesar do exposto, é preciso considerar que embora os filmes orientados tenham sido usados como modelo para a exposição seletiva das faces, por não se tratar de um monocristal verdadeiro, existe sempre uma exposição ainda que parcial de outras faces. Também há a influência de outros fatores, como forma e tamanho de grão, rugosidade, morfologia e percentual de rutilo. Ainda deve-se considerar que as interações do filme com o substrato, como no caso do STO, afetam a atividade fotocatalítica. Portanto, os resultados devem ser analisados com cautela e um estudo mais aprofundado é requerido.

4.5.3. Avaliação da atividade fotocatalítica em efluente sintético

Amostras mais complexas foram avaliadas quanto a eficiência fotocatalítica dos filmes de TiO_2 . Assim como nos capítulos anteriores, foi preparado um efluente sintético a partir da mistura de três corantes (RGY, RR e RB, solução com concentração de 10 mg.L^{-1} , sendo $3,33 \text{ mg.L}^{-1}$ de cada corante) para os testes fotocatalíticos.

Foram testados os filmes depositados a 600°C sobre LAO e MgO. O filme depositado sobre STO não foi avaliado devido a provável interação com o substrato, como visto anteriormente. Na Figura 4.21 estão expostos os espectros de absorção no UV-Vis para o efluente sintético antes e após a fotocatalise utilizando os filmes de TiO_2 depositados a 600°C sobre os substratos de LAO e MgO, ambos orientados no plano (100).

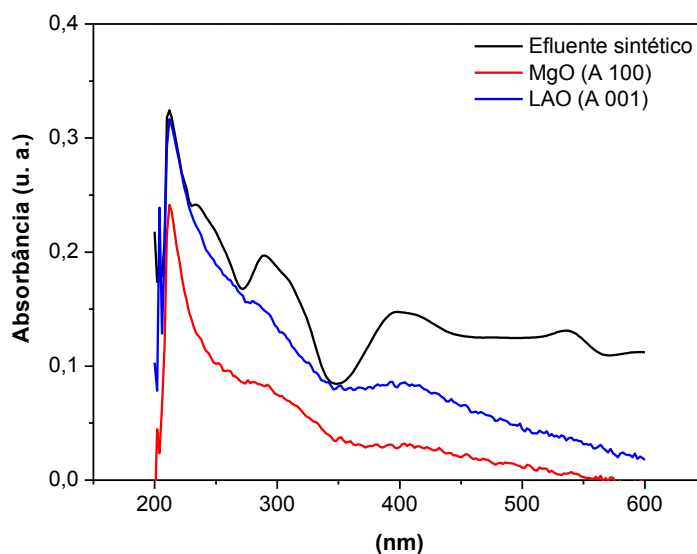


Figura 4.21. Espectros UV-Vis do efluente sintético puro e submetido a tratamento fotocatalítico com filmes de TiO_2 depositados a 600°C .

Primeiramente, é importante observar que mesmo utilizando uma concentração total de 10 mg.L^{-1} , a mesma utilizada nos experimentos precedentes, a concentração de cada corante foi reduzida em um terço, o que está de acordo com a

redução da absorção na região do visível. Outra observação é que, apesar de haver certo nível de ruído nos sinais obtidos para as amostras após tratamento oriundo da instabilidade instrumental, verifica-se um comportamento similar ao observado para a degradação da solução de apenas um corante, o RGY puro. Melhores resultados foram observados utilizando o filme de TiO_2 sobre MgO .

O filme de TiO_2 depositado sobre LAO, com crescimento epitaxial para anatase (001), resultou numa redução de 40% para a absorção máxima em 415 nm com tendência a aumentar conforme o aumento no comprimento de onda. Resultado ainda mais significativo foi observado para o filme de TiO_2 sobre MgO (A 100), com quase o dobro da eficiência nesta região. Quando se observa a absorção na região do ultravioleta (em 240 nm) relacionado à degradação do corante, nota-se resultado relevante para este último filme, 60% na degradação. Isto confirma que a anatase no plano (100) apresenta maior atividade fotocatalítica.

Zainal *et al.* (2007) utilizaram filmes de TiO_2 policristalinos (5 cm×2 cm) para degradação da mistura de corantes. Os autores utilizaram o método eletroquímico acoplado com a fotocátalise para a degradação da solução formada a partir de seis corantes têxteis (10 mg.L^{-1}) mediado por uma lâmpada de halogênio. Após 2,5 h de irradiação, observaram uma redução de 80% para as bandas de absorção em 520 nm. Considerando que os filmes utilizados por estes autores são 10 vezes maiores que os utilizados neste trabalho, nossos resultados aparentam ser superiores.

4.6. CONCLUSÕES

Foram preparados filmes finos de TiO_2 com diferentes orientações, sobre diferentes substratos, visando observar se há uma correlação entre a face exposta do filme a sua atividade fotocatalítica.

Com relação à preparação dos filmes pôde-se concluir que:

- A orientação e qualidade cristalina dependem fortemente da natureza do substrato utilizado. Os substratos STO (100), LAO (100) e os diferentes planos da safira proporcionaram crescimento de filmes epitaxiais com boa qualidade cristalina. O substrato de MgO, muito provavelmente em virtude do elevado desacordo de rede, originou filmes com baixa qualidade cristalina. O substrato de Si (100) levou à formação de um filme policristalino.
- Apenas os substratos STO (100), LAO (100), MgO (100) e Safira C se mostraram adequados para o crescimento orientado da fase fotoativa anatase.
- Como esperado, a temperatura de deposição influenciou na proporção de anatase: rutilo, sendo que o aumento da temperatura favorece a formação da fase rutilo. Os resultados obtidos sobre Safira C mostraram que a conversão de anatase em rutilo se dá preferencialmente pelo consumo da orientação menos estável anatase (112). A orientação (001), que é sabidamente mais estável, permanece bem estabilizada até temperaturas tão altas quanto 700°C.

Com relação ao desempenho fotocatalítico dos filmes pôde-se concluir que:

- Apesar de vários fatores interferir na atividade fotocatalítica, pode-se verificar que a fase anatase com crescimento no plano (100) demonstrou melhor atividade fotocatalítica. Este resultado sugere que o mecanismo fotocatalítico depende da face exposta e por conseguinte também depende da interação do corante com a superfície.
- O resultado obtido para o filme depositado sobre safira C a 700°C exibiu também resultado relevante, devido à maior proporção da orientação anatase (001) que mostrou ser mais ativa que a (112), e indicou efeito sinérgico com a fase rutilo orientado em (100).
- O filme depositado sobre STO mostrou uma eficiência fotocatalítica menor que os demais. O substrato de STO apresenta isoladamente uma atividade fotocatalítica não desprezível e a redução na eficiência com o TiO_2 sugere a existência de interações eletrônicas entre o substrato e o filme, provavelmente suprimindo os pares elétron-buraco fotogerados.

4.7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALHOMOUDI, I. A.; NEWAZ, G. Residual stresses and Raman shift relation in anatase TiO₂ thin film. *Thin Solid Films* v. 517, p. 4372–4378, 2009.

ANDRONIC, L.; DUTA, A. The influence of TiO₂ powder and film on the photodegradation of methyl orange. *Mater. Chem. Phys.* v. 112, p. 1078–1082, 2008.

BACSA, R.R.; KIWI, J. Effect of rutile phase on the photocatalytic properties of nanocrystalline titania during the degradation of *p*-coumaric acid. *Appl. Catal. B*, v. 16, p. 19-29, 1998.

BARAJAS-LEDESMA, E.; GARCÍA-BENJUME, M.L.; ESPITIA-CABRERA, I.; ORTIZ-GUTIÉRREZ, M.; ESPINOZA-BELTRÁN, F.J.; MOSTAGHIMI, J.; CONTRERAS-GARCÍA, M.E. Determination of the band gap of TiO₂–Al₂O₃ films as a function of processing Parameters. *Mater. Sci. Eng., B* v. 174, p. 71–73, 2010.

BASSIM, N. D.; SCHENCK, P. K. ; DONEV, E. U. ; HEILWEIL, E. J. ; COCKAYNE, E. ; GREEN, M. L. ; FELDMAN, L. C. Effects of temperature and oxygen pressure on binary oxide growth using aperture-controlled combinatorial pulsed-laser deposition. *Appl. Surf. Sci.* v. 254, p. 785–788, 2007.

BELTRÁN, A.; SAMBRANO, J. R.; CALATAYUD, M.; SENSATO, F. R.; ANDRÉS, J. Static simulation of bulk and selected surfaces of anatase TiO₂. *Surf. Sci.* v. 490, p. 116-124, 2001.

BOCKMEYER, M.; HERBIG, B.; LÖBMANN, P. Microstructure of sol–gel derived TiO₂ thin films characterized by atmospheric ellipsometric porosimetry. *Thin Solid Films*, v. 517, n. 5, p.1596-16001, 2009.

BRUNELLA, M.F.; DIAMANTI, M.V.; PEDEFERRI, M.P.; DI FONZO, F.; CASARI, C.S.; LI BASSI, A. Photocatalytic behavior of different titanium dioxide layers. *Thin Solid Films*, v. 515, p. 6309–6313, 2007.

BYUN, D. ; JIN, Y. ; KIM, B. ; LEE, J. K. ; PARK, D. Photocatalytic TiO deposition by chemical vapor Deposition. *J. Hazard. Mater. B*, v.73, p. 199–206, 2000.

CHO, M.H.; LEE, G.H. Growth of high quality rutile TiO₂ thin film using ZnO buffer layer on Si(100) substrate. *Thin Solid Films*, v. 516, p. 5877–5880, 2008.

DHO, J. Structural and magnetic properties of heteroepitaxial CrO₂-TiO₂ bilayers grown on the Al₂O₃ substrate. *J. Cryst. Growth*, v. 311, p. 2635–2640, 2009.

DI FONZO,F. ; CASARI, C. S.; RUSSO,V. ; BRUNELLA, M.F. ; BASSI; A. L. ; BOTTANI, C. E. Hierarchically organized nanostructured TiO₂ for photocatalysis applications. *Nanotechnol.* v. 20, p. 1-7, 2009.

DOMARADZKI, J. ; KACZMAREK, D. ; PROCIOW, E.L. ; BORKOWSKA, A. ; SCHMEISSER, D. ; BEUCKERT, G. Microstructure and optical properties of TiO₂ thin films prepared by low pressure hot target reactive magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, v. 513, p. 269–274, 2006.

EUFINGER, K.; POELMAN, D. ; POELMAN, H. ; DE GRYSSE, R. ; MARIN, G.B. Photocatalytic activity of dc magnetron sputter deposited amorphous TiO₂ thin films. *Appl. Surf. Sci.* v. 254, p. 148–152, 2007.

GARAPON, C.; CHAMPEAUX, C.; MUGNIER, J.; PANCZER, G.; MARCHET, P.; CATHERINOT, A.; JACQUIER, B. Preparation of TiO, thin films by pulsed laser deposition for waveguiding applications. *Appl. Surf. Sci.* v. 96-98, p. 836-841, 1996.

GONZÁLEZ, J. C. G. **Coated Conductors and Chemical solution Growth of YBCO films: A Micro-Raman Spectroscopy Study**. 2005. 168f. Tesis (Doctorat en Ciència de Materials). Universitat Autònoma de Barcelona, Departament de Física, Bellaterra.

GUMY, D.; MORAIS, C.; BOWEN, P.; PULGARIN, C.; GIRALDO, S.; HAJDU, R.; KIWI, J. Catalytic activity of commercial of TiO₂ powders for the abatement of the

bacteria (*E. coli*) under solar simulated light: Influence of the isoelectric point. *Appl. Catal. B*, v. 63, p. 76-84, 2006.

GYORGY, E.; DEL PINO, A. P.; SAUTHIER, G.; FIGUERAS, A.; ALSINA, F. ; PASCUAL, J. Structural, morphological and local electric properties of TiO₂ thin films grown by pulsed laser deposition. *J. Phys. D: Appl. Phys.* v. 40, p. 5246–5251, 2007.

IVANOV, P. T. **Design, Fabrication and Characterization of Thick-film Gas Sensors**. 2005. 251f. PhD Thesis, Departamente d'Enginyeria Electrònica, Elèctrica I Automàtica, Universitat Rovira I Virgili, Spain.

JUNG, S-C.; KIM, S.-J.; IMAISHI, N.; CHO, Y.-I. Effect of TiO₂ thin film thickness and specific surface area by low-pressure metal–organic chemical vapor deposition on photocatalytic activities. *Appl. Catal. B*. v. 55, p. 253–257, 2005.

KAARIAINEN, M.-L.; KAARIAINEN, T.O. ; CAMERON,D.C. Titanium dioxide thin films, their structure and its effect on their photoactivity and photocatalytic properties. *Thin Solid Films*, v. 517, n. 24, p. 6666-6670, 2009.

KENNEDY, R. J.; STAMPE, P. A. The influence of lattice mismatch and film thickness on the growth of TiO₂ on LaAlO₃ and SrTiO₃ substrates. *J. Cryst. Growth*, v. 252, p. 333-342, 2003.

KIM, B.-H. ; AHN, J.-H. ; JEONG,J.-H. ; JEON, Y.-S. ; JEON, K.-O. ; HWANG, K.-S. Preparation of TiO₂ thin film on SiO₂ glass by a spin coating–pyrolysis process. *Ceram. Int.* v. 32, p. 223–225, 2006.

KIM, B.-H. ; LEE, J.-Y. ; CHOA, Y.-H.; HIGUCHI, M.; MIZUTANI, N. Preparation of TiO₂ thin film by liquid sprayed mist CVD method. *Mater. Sci. Eng., B*, v. 107, p. 289–294, 2004.

KIM, D.-J.; KANG, J.-Y.; KIM, K.-S. Coating of TiO₂ thin films on particles by a plasma chemical vapor deposition process. *Adv. Powder Technol.*, v. 21, n. 2, p.136-140, 2010.

KITAZAWA, S.-I.; CHOI, Y.; YAMAMOTO, S.; YAMAKI T. Rutile and anatase mixed crystal TiO₂ thin films prepared by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*, v. 515, p. 1901–1904, 2006.

LEE, S.C. ; YU, H. ; YU, J. ; AO, C.H. Fabrication, characterization and photocatalytic activity of preferentially oriented TiO₂ films. *J. Cryst. Growth*, v. 295, p. 60–68, 2006.

LIN, H.; RUMAIZ, A. K.; SCHULZ, MEGHAN; WANG, D.; ROCK, R.; HUANG, C.P.; SHAH, S. I. Photocatalytic Activity of Pulsed Laser Deposited TiO₂ Thin Films. *Mater. Sci. Eng., B*, v. 151, p. 133–139, 2008.

LIU ; Z. ; YA , J. ; LEI, E. ; XIN, Y. ; ZHAO, W. Effect of V doping on the band-gap reduction of porous TiO films prepared by sol–gel route. *Mater. Chem. Phys.* v. 120, p. 277–281, 2010.

LONG, H.; YANG, G.; CHEN, A.; LI, Y.; LU, P. Growth and characteristics of laser deposited anatase and rutile TiO₂ films on Si substrates. *Thin Solid Films*, v. 517, p. 745–749, 2008.

LOTNYK, A.; SENZ, S.; HESSE, D. Epitaxial growth of TiO₂ thin films on SrTiO₃, LaAlO₃ and yttria-stabilized zirconia substrates by electron beam evaporation. *Thin Solid Films*, v. 515, p. 3439–3447, 2007.

MALAGUTTI, A. R.; MOURÃO, H. A.J.L.; GARBIN, J. R.; RIBEIRO, C. Deposition of TiO₂ and Ag:TiO₂ thin films by the polymeric precursor method and their application in the photodegradation of textile dyes. *Appl. Catal. B*. v. 90, p. 205–212, 2009.

MATHEWS, N.R.; MORALES, E. R.; CORTE´S-JACOME, M.A.; TOLEDO ANTONIO, J.A. TiO₂ thin films – Influence of annealing temperature on structural, optical and photocatalytic properties. *Sol. Energy*, v. 83, p. 1499–1508, 2009.

MENG, L.-J.; ANDRITSCHKY, M.; DOS SANTOS, M.P. The effect of substrate temperature on the properties of sputtered titanium oxide films. *Appl. Surf. Sci.* v. 65-66, p. 235-239, 1993.

MIAO, L. ; JIN, P. ; KANEKO, K.; TERA, A.; NABATOVA-GABAIN, N.; TANEMURA, S. Preparation and characterization of polycrystalline anatase and rutile TiO₂ thin films by rf magnetron sputtering. *J. Cryst. Growth*, v. 254, p. 100–106, 2003.

MITCHELL, D.R.G.; ATTARD, D.J.; TRIANI, G. Characterisation of epitaxial TiO₂ thin films grown on MgO (001) using atomic layer deposition. *J. Cryst. Growth*, v. 285, p. 208–214, 2005.

MIYATA, T.; TSUKADA, S.; MINAMI, T. Preparation of anatase TiO₂ thin films by vacuum arc plasma evaporation. *Thin Solid Films*. v. 496, n. 1, p. 136-140, 2006.

MURUGESAN, S. ; KUPPUSAMI, P. ; PARVATHAVARTHINI, N. ; MOHANDAS, E. Pulsed laser deposition of anatase and rutile TiO₂ thin films. *Surf. Coat. Technol.* v. 201, p. 7713–7719, 2007.

OGAWA, H.; HIGUCHI, T.; NAKAMURA, A.; TOKITA, S.; MIYAZAKI, D.; HATTORI, T.; TSUKAMOTO, T. Growth of TiO₂ thin film by reactive RF magnetron sputtering using oxygen radical. *J. Alloys Compd.* v.449, p. 375–378, 2008.

OLIVER, P. M.; WATSON, G. W.; KELSEY, E. T.; PARKER, S. C. Atomistic simulation of the surface structure of the TiO₂ polymorphs rutile and anatase. *J. Mater. Chem.*, v. 7, p. 563-568, 1997.

PIHOSH, Y.; GOTO, M.; KASAHARA, A.; TOSA, M. Photocatalytic property of TiO₂ thin films sputtered-deposited on unheated substrates. *Appl. Surf. Sci.* v. 256, p. 937–942, 2009.

SAKAMA, H.; OSADA, G.; TSUKAMOTO, M.; TANOKURA, A.; ICHIKAWA, N. Epitaxial growth of anatase TiO₂ thin films on LaAlO₃(100) prepared using pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*, v. 515, p. 535–539, 2006.

SBAI, N.; PERRIÈRE, J.; SEILER, W.; MILLION, E. Epitaxial growth of titanium oxide thin films on c-cut and α-cut sapphire substrates. *Surf. Sci.* v.601, p. 5649-5658, 2007.

SCHUISKY, M.; KUKLIB, K.; AARIKC, J.; LUD, J.; HARSTAA, A. Epitaxial growth of TiO₂ films in a hydroxyl-free atomic layer deposition process. *J. Cryst. Growth*, v. 235, p. 293–299, 2002.

SHAN, A. Y.; GHAZI, T. I. M. ; RASHID, S. A. Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review . *Appl. Catal., A* v. 389, n. 1-2, p. 1-8, 2010.

SHINGUU, H. ; BHUIYAN, M.M.H. ; IKEGAMI, T. ; EBIHARA, K. Preparation of TiO₂/WO₃ multilayer thin film by PLD method and its catalytic response to visible light. *Thin Solid Films*, v. 506–507, p. 111 – 114, 2006.

SIMOM, Q. **Croissance et caractérisations de couches minces ferroélectriques de Kta_{1-x}Nb_xO₃ pour des applications hyperfréquences : contribution à la diminution des pertes diélectriques**. 2009. 198 f. Thèse (Mention en Chimie) - Ecole doctorale Sciences de la Matière – Université de Rennes 1, France.

SINGH, P., KUMAR, A.; KAUR, D. Substrate effect on texture properties of nanocrystalline TiO₂ thin films. *Physica B*, v. 403, p. 3769-3773, 2008.

SUMITA, T.; YAMAKI, T.; YAMAMOTO, S.; MIYASHITA A. Photo-induced surface charge separation of highly oriented TiO₂ anatase and rutile thin films. *Appl. Surf. Sci.* v. 200, p. 21-26, 2002.

SUN, B.; SMIRNIOTIS, P. G. Interaction of anatase and rutile TiO₂ particles in aqueous photooxidation. *Catalysis Today* v. 88, p. 49–59, 2003.

SYARIF, D. G.; MIYASHITA, A.; YAMAKI, T.; SUMITA, T.; CHOI, Y.; ITOH, H. Preparation of anatase and rutile thin films by controlling oxygen partial pressure. *Appl. Surf. Sci.* v. 193, p. 287–292, 2002.

TERASHIMA, M.; INOUE, N.; KASHIWABARA, S.; FUJIMOTO, R. Photocatalytic TiO₂ thin-films deposited by a pulsed laser deposition technique. *Appl. Surf. Sci.* v. 169, p. 535-538, 2001.

UDDIN, M.J.; CESANO, F.; BONINO, F.; BORDIGA, S.; SPOTO, G.; SCARANO, D.; ZECCHINA, A. Photoactive TiO₂ films on cellulose fibres: synthesis and characterization. *J. Photochem. Photobiol., A* v. 189, p. 286–294, 2007.

UZUNOVA-BUJNOVA, M.; TODOROVSKA, R.; MILANOVA, M.; KRALCHEVSKA, R.; TODOROVSKY, D. On the spray-drying deposition of TiO₂ photocatalytic films. *Appl. Surf. Sci.* v. 256, p. 830–837, 2009.

WALCZAK, M.; PAPADOPOULOU, E.L.; SANZ, M.; MANOUSAKI, A.; MARCO, J.F.; CASTILLEJO, M. Structural and morphological characterization of TiO₂ nanostructured films grown by nanosecond pulsed laser deposition. *Appl. Surf. Sci.* v. 255, p. 5267–5270, 2009.

WANG, T.; WANG, H.; XU, P.; ZHAO, X.; LIU, Y.; CHAO, S. The effect of properties of semiconductor oxide thin films on photocatalytic decomposition of dyeing waste water. *Thin Solid Films*, v. 334, p. 103-108, 1998.

XIONG, C.; DENG, X.; LI, J. Preparation and photodegradation activity of high aspect ratio rutile TiO₂ single crystal nanorods. *Appl. Catal. B*, v. 94, p. 234–240, 2010.

YAMAKI, T.; SUMITA, T.; YAMAMOTO, S.; MIYASHITA, A. Preparation of epitaxial TiO₂ films by PLD for photocatalyst. *J. Cryst. Growth*, v. 237, p. 574–579, 2002.

YAMAMOTO, S.; SUMITA, T.; SUGIHARUTO, MIYASHITA, A.; NARAMOTO, H. Preparation of epitaxial TiO₂ films by pulsed laser deposition technique. *Thin Solid Films*, v. 401, p. 88-93, 2001.

YAMAMOTO, S.; SUMITA, T.; YAMAKI, T.; MIYASHITA, A.; NARAMOTO, H. Characterization of epitaxial TiO₂ films prepared by pulsed laser deposition. *J. Cryst. Growth*, v. 237, p. 569–573, 2002.

YAN, M.; CHEN, F.; ZHANG, J.; ANPO, M. Preparation of Controllable Crystalline Titania and Study on the Photocatalytic Properties. *J. Phys. Chem. B* v. 109, p. 8673-8678, 2005.

ZAINAL, Z.; LEE, C. Y.; HUSSEIN, M. Z.; KASSIM, A.; YUSOF, N. A. Electrochemical-assisted photodegradation of mixed dye and textile effluents using TiO₂ thin films. *J. Hazard. Mater.* v. 146, p. 73–80, 2007.

ZHANG, M.; LIN, G.; DONG, C.; WEN, L. Amorphous TiO₂ films with high refractive index deposited by pulsed bias arc ion plating. *Surf. Coat. Technol.* v. 201, p. 7252-7258, 2007.

ZHAO, L.; LIAN, J.-S. Effect of substrate temperature on structural properties and photocatalytic activity of TiO₂ thin films. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, v. 17, p. 772-776, 2007.

CAPÍTULO 5. PERSPECTIVAS

5.1. AVALIAÇÃO DO USO DO CATALISADOR EM DISPERSÃO

- Empregar a luz solar como fonte de radiação para o processo fotocatalítico, aplicando as melhores condições experimentais empregadas nesse estudo, para efeito comparativo, visando a economia no processo.
- Realizar análises de DQO e COT para determinação do nível de degradação para o efluente sintético.
- Realizar análises de COT para determinação do nível de degradação para o efluente real.
- Fazer testes de fotólise para o efluente real para avaliar a degradação utilizando apenas a irradiação.
- Avaliar os custos econômicos do tratamento fotocatalítico em escala industrial a fim comparar com o tratamento convencional.
- Realizar estudos em escala piloto, a fim de estudar a viabilidade do tratamento numa escala mais próxima da indústria.

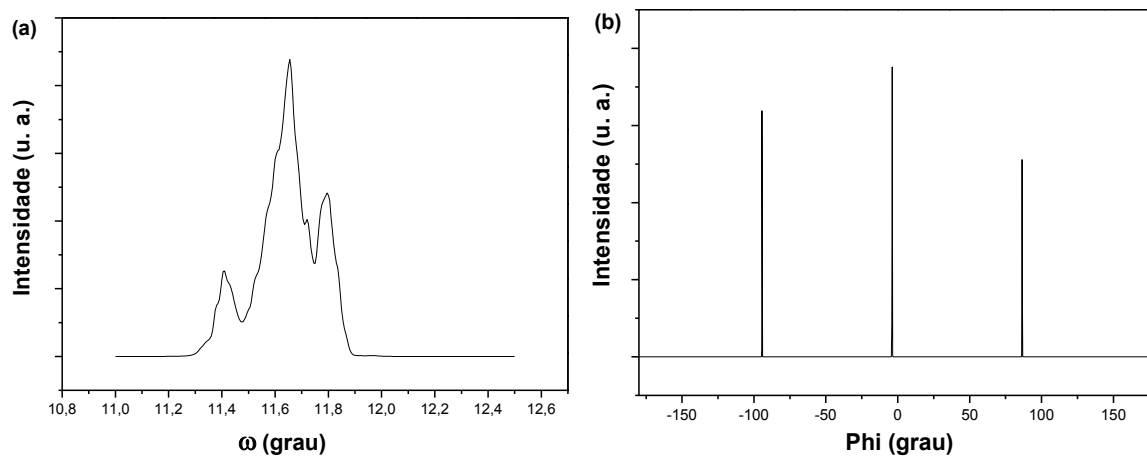
5.2. CATALISADOR IMOBILIZADO EM CERÂMICAS POROSAS RETICULADAS

- Realizar testes com o sistema CPR-TiO₂ sob 7 h UV-C para o efluente sintético e real, para avaliar o nível de degradação das amostras tratadas.
- Aumentar a concentração de TiO₂ na resina de titânio, uma das fontes de titânio utilizada na imobilização, para se aproximar a utilizada na suspensão com 2% de sólidos visando facilitar a comparação dos resultados fotocatalíticos.
- Averiguar a eficiência fotocatalítica no efluente sintético e real através do sistema CPR-TiO₂ utilizando a radiação solar.
- Avaliar os custos econômicos da confecção da CPR e imobilização do dióxido de titânio.

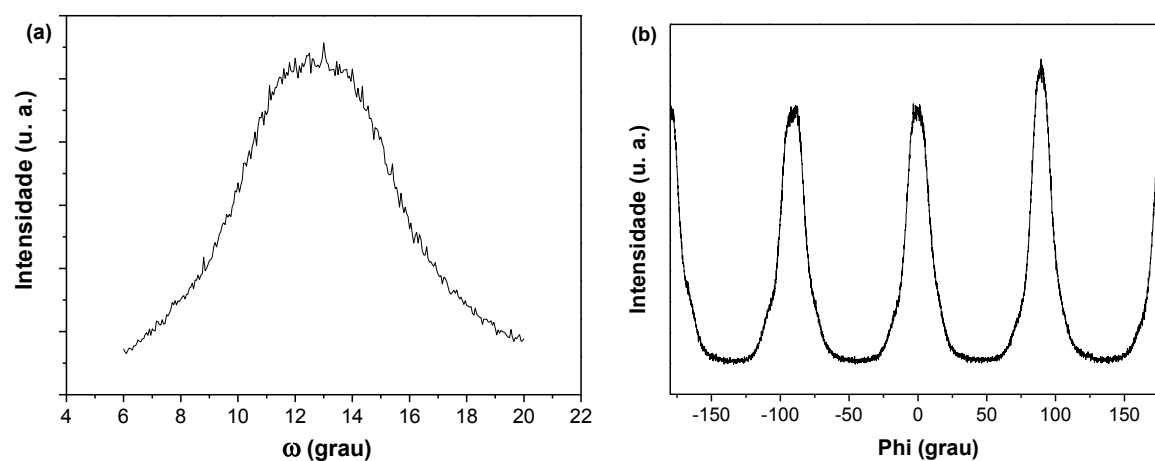
5.3. FILMES FINOS DE TiO_2

- Completar os testes fotocatalíticos com o efluente sintético.
- Realizar as análises de Raman para os filmes depositados sobre as safiras R e M para verificar se há cristalitos de anatase com organização a curta distância.
- Realizar os testes fotocatalíticos com os filmes depositados sobre as safiras R e M para averiguar a atividade fotocatalítica para o rutilo nas orientações obtidas.
- Completar as análises de AFM para todas as amostras.
- Com os melhores resultados da atividade fotocatalítica, anatase com crescimento no plano (100), fazer um estudo computacional para tentar entender o processo fotocatalítico.

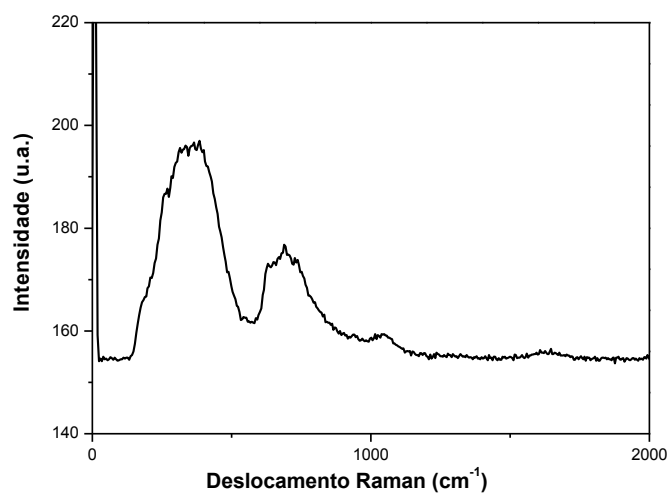
APÊNDICE A. DRX nos modos ω -scan e φ -scan



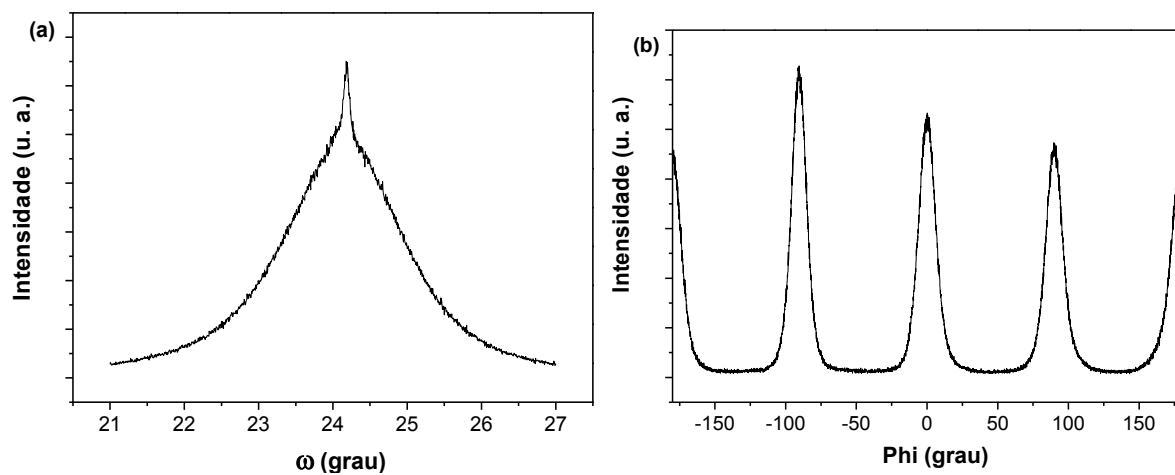
DRX nos modos (a) ω -scan no plano (004) e (b) ϕ -scan no plano (101) do filme de TiO₂ anatase orientado (001) sobre o substrato LAO.



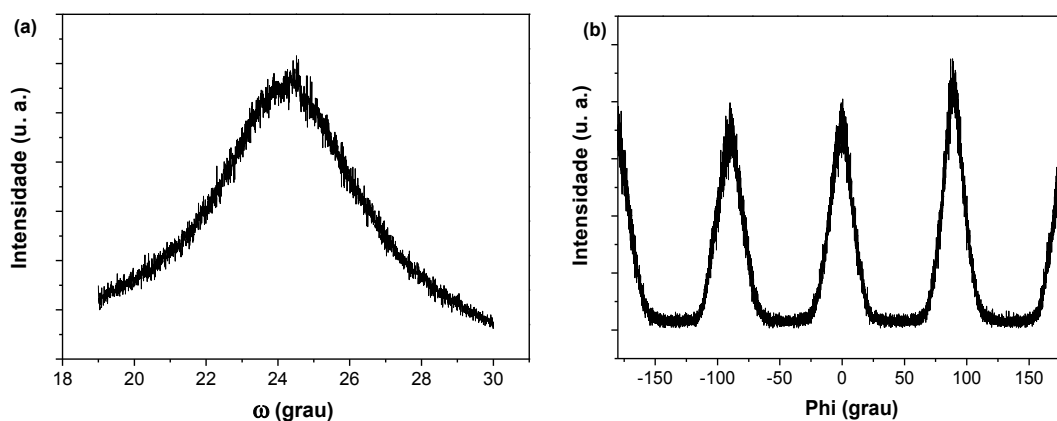
DRX nos modos (a) ω -scan no plano (200) e (b) ϕ -scan no plano (101) do filme de TiO₂ Anatase orientado (100) sobre o substrato MgO a 600°C.



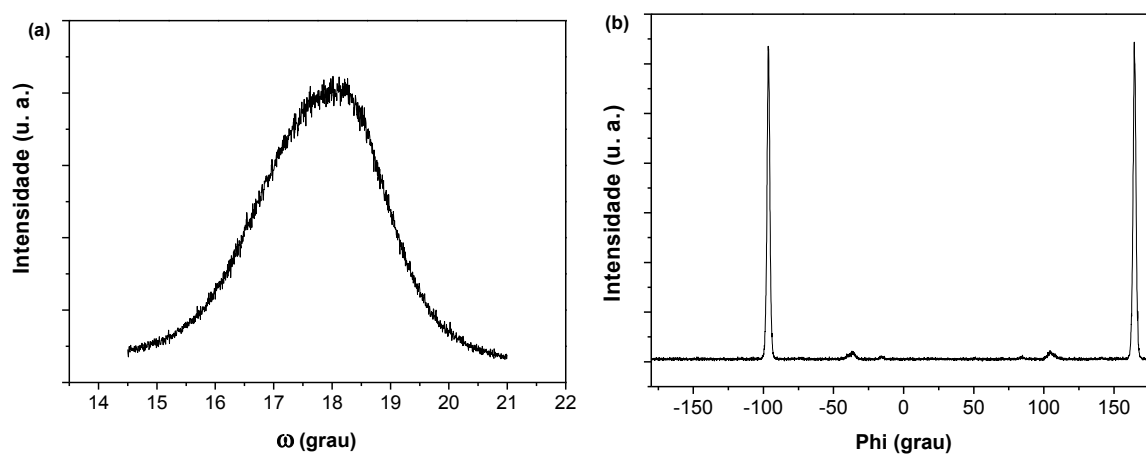
Espectro Raman do substrato STO (100).



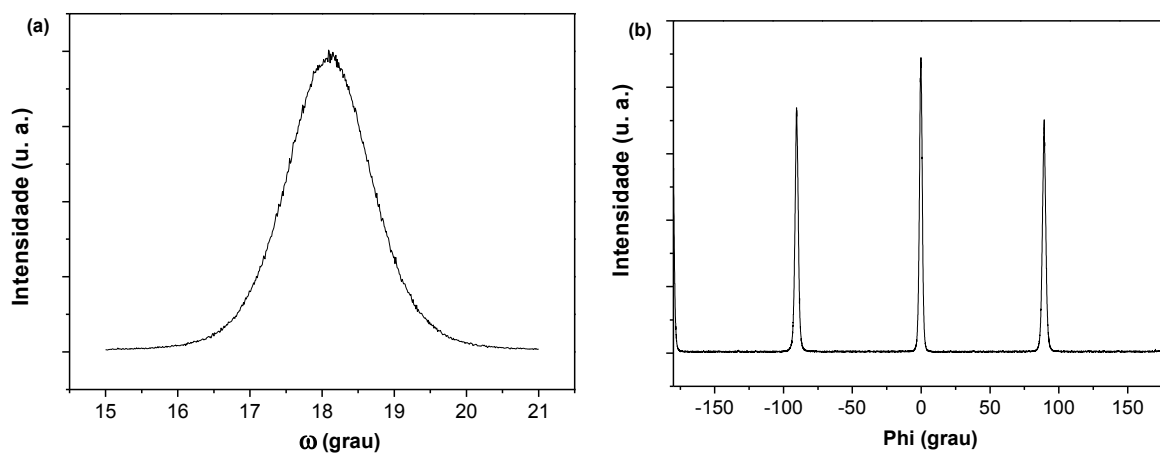
DRX nos modos (a) ω -scan no plano (200) e (b) ϕ -scan no plano (101) do filme de TiO₂ anatase orientado (100) sobre o substrato MgO (100) a 500°C.



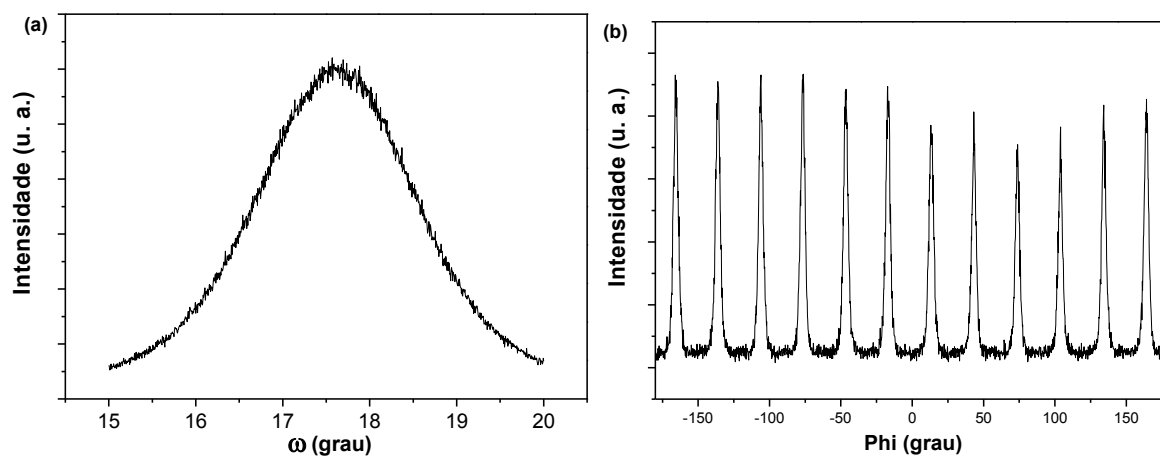
DRX nos modos (a) ω -scan no plano (200) e (b) ϕ -scan no plano (101) do filme de TiO₂ anatase orientado (100) depositado sobre o substrato MgO (100) a 700°C.



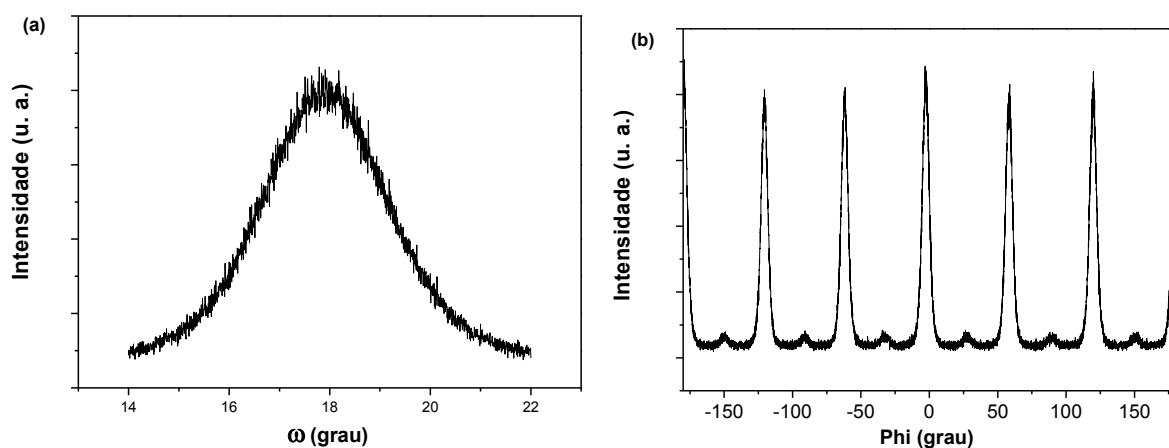
DRX nos modos (a) ω -scan no plano (101) e (b) ϕ -scan no plano (110) do filme de TiO₂ Rutile orientado (101) depositado sobre o substrato Safira R a 600°C.



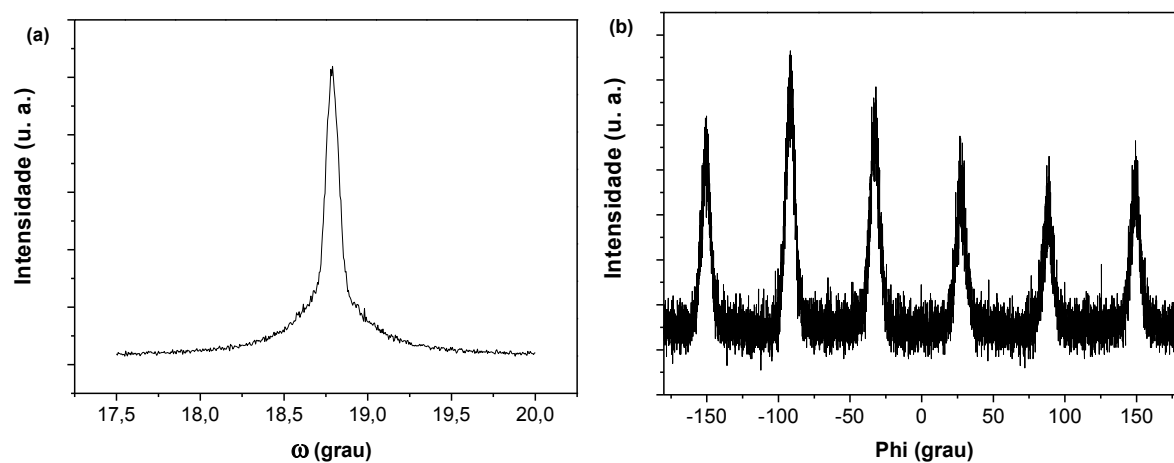
DRX nos modos (a) ω -scan no plano (002) e (b) ϕ -scan no plano (101) do filme de TiO₂ Rutilo orientado (001) depositado sobre o substrato Safira M a 600°C.



DRX nos modos (a) ω -scan no plano (004) e (b) ϕ -scan no plano (101) do filme de TiO₂ Anatase orientado (004) depositado sobre o substrato Safira C depositado a 600°C.



DRX nos modos (a) ω -scan no plano (112) e (b) ϕ -scan no plano (101) do filme de TiO₂ Anatase orientado (112) depositado sobre o substrato Safira C a 600°C.



DRX nos modos (a) ω -scan no plano (200) e (b) ϕ -scan no plano (110) do filme de TiO₂ Rutilo orientado (200) depositado sobre o substrato Safira C a 600°C.