



UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA
DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS



RAQUEL LUDWICHK

**SÍNTESE, PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE
FOTOCATALISADORES A BASE DE TiO₂ IMOBILIZADOS EM VIDRO
BOROSILICATO**

DISSERTAÇÃO

Pato Branco
2014

RAQUEL LUDWICHK

**SÍNTESE, PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE
FOTOCATALISADORES A BASE DE TiO₂ IMOBILIZADOS EM VIDRO
BOROSILICATO**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para obtenção do título de “Mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos” - Área do conhecimento: Química de Materiais.

Professor Orientador: Dr. Márcio Barreto Rodrigues.

Pato Branco
2014

L948s

Ludwichk, Raquel.

Síntese, preparação e caracterização de fotocatalisadores a base de TiO_2 imobilizados em vidro borossilicato / Raquel Ludwichk. -- 2014.
100 f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Prof. Dr. Márcio Barreto Rodrigues

Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná.
Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e
Bioquímicos. Pato Branco, PR, 2014.

Bibliografia: f. 88 – 98.

1. Fotocatálise. 2. Dióxido de titânio. 3. Vidro. I. Rodrigues, Márcio Barreto, orient. II. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. III. Título.

CDD (22. ed.) 660.281



TERMO DE APROVAÇÃO Nº 13

Título da Dissertação

**SÍNTESE, PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FOTOCATALISADORES A BASE DE
TiO₂ IMOBILIZADOS EM VIDRO BOROSILICATO**

Autora

RAQUEL LUDWICHK

Esta dissertação foi apresentada às 14 horas do dia 29 de Julho de 2014, como requisito parcial para a obtenção do título de MESTRE EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS – Linha de pesquisa em Química de Materiais – no Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. A autora foi arguida pela Banca Examinadora abaixo assinada, a qual, após deliberação, considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dr. Marcio Barreto Rodrigues - UTFPR
Presidente

Prof^a. Dra. Ivane Benedetti Tonial - UTFPR
Examinadora

Prof^a. Dra. Ticiane Sauer – UTFPR
Examinadora

Visto da Coordenação

Prof.^a Dra. Raquel Dalla Costa da Rocha
Coordenadora do PPGTP

O Termo de Aprovação assinado encontra-se na Coordenação do PPGTP

Dedico aos meus pais pelos exemplos de vida, fé, confiança e apoio incondicional.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Dr. Márcio Barreto Rodrigues, por todos os ensinamentos, pela confiança, pela paciência, pela oportunidade de aprender e pelo esforço e carinho dedicados ao meu aprendizado.

À minha família, em especial meus pais Vicente e Roseli Ludwichk, verdadeiros orientadores de toda a minha vida, por acreditarem e investirem em dias melhores, dando apoio incondicional e muito amor.

Ao meu irmão Rafael Ludwichk, por me apoiar e partilhar sonhos e noites de estudo comigo.

À Genice Iurckevicz, minha melhor amiga, comadre e colega de mestrado pelo companheirismo de tantos anos, amor e carinho, onde incluo nossa amiga Rafaéla Candido Oliveira da Silva, que mesmo distante mantêm-se presente em todos os momentos.

As minhas colegas do apartamento 507, Flávia Caroline Bedin e Maira Casagrande, por todos os momentos especiais, os risos e as angústias partilhadas.

Aos meus amigos Carla Wosniak e Igor Wosniak, por proporcionarem momentos de distração em meio a tanta turbulência.

As meninas do apartamento 03, Cristine Paludo, Grazi Hrehorovicz e Paula Melara, e do apartamento 203, Fernanda Moreira e Aliciane de Almeida Roque, pela compreensão e apoio.

As minhas amigas Maria Nalu Verona e Lourdes Zancanaro, e os demais colegas da Aramart, por todo o apoio pessoal e profissional.

Ao meu amigo João Guilherme Cardoso de Mello, pelo incentivo e amizade.

Ao meu amigo Juliano Zanela, pela amizade e auxílio durante a finalização do trabalho.

À todos os professores do PPGTP, em especial Cristiane Regina Budziak, Elídia Ferri, Mariana de Souza Sikora, Vanderlei Aparecido de Lima e Guilherme Turcatel, pelos ensinamentos, apoio e paciência.

À Filipe Mariani do laboratório da Unicentro e a Daniele Reineri e Mariéli Karling, da central de análises da UTFPR, pelo auxílio nas análises de caracterização.

Aos meus colegas de mestrado Antônio Marcos Tubiana da Costa, Carla Todescatto, Diego da Silva Hoffmann, Débora Giaretta, Flávia Caroline Bedin, Francine Yumi Kagimura, Genice Iurckevicz, Mayara Gobetti, Maira Casagrande e Sinara Queli Welter Nardi, pela amizade e momentos compartilhados.

À Edenes Schroll Loss e todos os estagiários do laboratório pelo auxílio e disponibilidade.

À UTFPR Câmpus Pato Branco, por ser a responsável pela minha formação desde o Ensino Médio.

À CAPES, pelo incentivo financeiro da bolsa de pesquisa.

À todas as pessoas que fizeram parte da minha vida antes mesmo do ingresso no mestrado, as quais eu não nomeei, mas não menos importantes, pois com a ausência de muitas delas talvez isso não fosse possível.

RESUMO

LUDWICHK, Raquel. Síntese, preparação e caracterização de fotocatalisadores a base de TiO_2 imobilizados em vidro borossilicato. 2014. 100f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Área de conhecimento: Química de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2014.

O presente estudo teve como foco avaliar a obtenção e caracterização de fotocatalisadores a base de TiO_2 imobilizados sobre vidro borossilicato. A síntese do semicondutor foi realizada segundo o método sol-gel, tendo sido utilizado um desenho multivariado fundamentado em planejamento fatorial de experimentos, para avaliar os efeitos de variáveis experimentais de interesse sobre a microestrutura, aderência e atividade fotocatalítica do material, para a qual o corante reativo Azul QR-19 e o efluente da indústria de explosivos água vermelha foram utilizados como substratos modelo. Dentre as variáveis estudadas, adição de prata (Ag), polietilenoglicol (PEG) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), foi observado que apenas a adição de prata e H_2O_2 resultaram em efeito significativo na influência das respostas estudadas. Após a obtenção de amostras de vidro borossilicato- TiO_2 -Ag segundo condições otimizadas, as mesmas foram caracterizadas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com associação com espectrometria de energia dispersiva (EDS) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Ensaios de caracterização de microestrutura realizada através de MEV indicaram uma boa distribuição e uniformidade do material, enquanto as técnicas de EDS e FTIR confirmaram a presença nas amostras obtidas dos elementos Ag, O e Ti bem como frequências de absorção típicas em 600 cm^{-1} atribuída a ligação O-Ti-O. Um estudo cinético realizado com objetivo de avaliar em um intervalo de tempo maior a atividade fotocatalítica do material vidro borossilicato- TiO_2 -Ag, e sua eficiência para a degradação de espécies químicas nitroaromáticas constituintes de um efluente da indústria de explosivos nitroaromáticos, mostrou nas condições de estudo uma redução de demanda química de oxigênio (DQO) de 32%, redução de fenóis de 52% e descoloração superior a 98%, com degradação total dos compostos nitroaromáticos, identificados por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas.

Palavras-chave: Fotocatálise. TiO_2 . Vidro.

ABSTRACT

LUDWICHK, Raquel. Synthesis, characterization and preparation of TiO₂-based photocatalyst fixed on borosilicate glass. 2014. 100f. Dissertation (Master in Technology of Chemical and Biochemical Processes, knowledge area: Chemistry of Materials). Program of Post graduation in Technology of Chemical and Biochemical Processes, Federal Technological University of Paraná. Pato Branco, 2014.

This study focused on evaluating the obtaining and characterization of TiO₂-based photocatalysts immobilized on borosilicate glass. The synthesis of semiconductor was performed according to the sol-gel method, based on a multivariate design factorial design of experiments, to evaluate the effects of experimental variables of interest on the microstructure, adhesion and photocatalytic activity of the material, for which the blue QR-19 reactive dye and the effluent from the explosives industry, red water, were used as model substrates. Among the variables studied, the addition of silver (Ag), polyethylene glycol (PEG) and hydrogen peroxide (H₂O₂), it was observed that only the addition of silver and H₂O₂ resulted in significant effect on the influence of the studied responses. After obtaining samples of borosilicate glass-TiO₂-Ag second optimized conditions, they were characterized by scanning (SEM) electron microscopy associated with energy dispersive spectrometer (EDS) and infrared spectroscopy with Fourier transformed (FTIR). Microstructure characterization tests performed by SEM showed a good distribution and uniformity of material while techniques EDS and FTIR confirmed the presence in the samples of the elements silver, titanium and oxygen as well as frequencies of typical absorption at 600 cm⁻¹ assigned connecting O-Ti-O. A kinetic study to evaluate on a larger time interval the photocatalytic activity of the material borosilicate glass-TiO₂-Ag, and its efficiency for the degradation of chemical constituents nitroaromatic species of an effluent of nitroaromatic explosives industry, showed the conditions of study a reduction of chemical oxygen demand (COD) of 32%, reduction of phenols 52% and greater than 98% discoloration, with complete degradation of nitroaromatic compounds identified by gas chromatography coupled to mass spectrometry.

Keywords: Photocatalysis. TiO₂. Glass.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Reagentes utilizados na experimentação.	46
Tabela 2 - Condições de estudo do planejamento experimental.	47
Tabela 3 - Massa de catalisador incorporada nos substratos de vidro borossilicato. .	59
Tabela 4 - Massa média de catalisador lixiviada no teste de aderência.	60
Tabela 5 - Valor percentual dos elementos Titânio e Prata obtidos na análise de MEV- EDS.	68
Tabela 6 - Matriz do delineamento, valores codificados, reais e respostas.	73
Tabela 7 - Efeitos, coeficientes de regressão e interações para a variável Aderência	74
Tabela 8 - Análise de variância para Aderência.....	75
Tabela 9 - Efeitos, coeficientes de regressão e interações para a variável Descoloração.	78
Tabela 10 - Análise de variância para descoloração.	78
Tabela 11 - Análises quantitativas de DQO e Fenóis – água vermelha.....	83
Tabela 12 - Fragmentação dos compostos nitroaromáticos.	84

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Dados do planejamento experimental.	48
--	----

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema representativo da partícula de um semiconductor. BV: Banda de valência; BC: Banda de condução.	24
Figura 2 - Estruturas das fases do TiO ₂ - Rutilo e Anatase.	28
Figura 3 - Fluxograma descritivo da rota de síntese sol-gel.	35
Figura 4 - Esquema da estrutura das bandas do TiO ₂ /TiO ₂ dopado com íon-metal.	37
Figura 5 - Estrutura química do Corante Reativo Azul QR-19.	42
Figura 6 - Fluxograma demonstrativo do desenvolvimento da parte experimental.	49
Figura 7 - Mecanismo de imersão <i>Dip-coating</i>	50
Figura 8 - Lâmina de vidro borossilicato submetida as etapas sucessivas de deposição via <i>Dip-coating</i>	50
Figura 9 - Reator fotoquímico utilizado no tratamento.	53
Figura 10 - Reator fotoquímico em funcionamento.	54
Figura 11 – Aspecto visual do material imobilizado (a) Base: Ensaio base composto de tetraisopropóxido e isopropanol; (b) BAg: Ensaio base com adição de prata; (c) BPX: Ensaio base com adição de H ₂ O ₂ ; (d) BAgPX: Ensaio base com adição de prata e H ₂ O ₂ ; (e) BPG: Ensaio base com adição de PEG; (f) BAgPG: Ensaio base com adição de prata e PEG; (g) BPXPG: Ensaio base com adição de H ₂ O ₂ e PEG; (h) BAgPXPG: Ensaio base com adição de prata, H ₂ O ₂ e PEG.	58
Figura 12 - Massa de catalisador impregnada no substrato de vidro borossilicato.	60
Figura 13 - Aderência do catalisador – massa de catalisador restante após lixiviação do material calcinado.	61
Figura 14 – Espectro de Infravermelho do material após o processo de calcinação. Base: Ensaio base composto de tetraisopropóxido e isopropanol; BAg: Ensaio base com adição de prata; BPX: Ensaio base com adição de H ₂ O ₂ ; BAgPX: Ensaio base com adição de prata e H ₂ O ₂ ; BPG: Ensaio base com adição de PEG; BAgPG: Ensaio base com adição de prata e PEG; BPXPG: Ensaio base com adição de H ₂ O ₂ e PEG; BAgPXPG: Ensaio base com adição de prata, H ₂ O ₂ e PEG.	62
Figura 15 – Espectro de Infravermelho do ensaio Bag (ensaio base com adição de prata) e o padrão Degussa P25.	64
Figura 16 - Microscopia Eletrônica de Varredura do filme de TiO ₂ impregnado sobre o vidro para os ensaio do planejamento experimental, com ampliações 1- 200x, b- 800x e c- 2000x, sendo (a) Ensaio base composto de tetraisopropóxido e	

isopropanol; (b) BAg: Ensaio base com adição de prata; (c) BPX: Ensaio base com adição de H ₂ O ₂ ; (d) BAgPX: Ensaio base com adição de prata e H ₂ O ₂ ;.....	65
Figura 17 - Microscopia Eletrônica de Varredura do filme de TiO ₂ impregnado sobre o vidro para os ensaios do planejamento experimental, com ampliações 1- 200x, b- 800x e c- 2000x, (e) BPG: Ensaio base com adição de PEG (f) BAgPG: Ensaio base com adição de prata e PEG; (g) BPXPG: Ensaio base com adição de H ₂ O ₂ e PEG; (h) BAgPXPG: Ensaio base com adição de prata, H ₂ O ₂ e PEG.....	66
Figura 18 - Microscopia Eletrônica de Varredura do catalisador Base e espectro de EDS para a área analisada.	68
Figura 19 - Microscopia Eletrônica de Varredura do catalisador contendo o dopante prata (BAg) e espectro de EDS para a área analisada.	69
Figura 20 - Microscopia Eletrônica de Varredura do catalisador contendo o aditivo peróxido de hidrogênio (BPX) e espectro de EDS para a área analisada.....	69
Figura 21 - Microscopia Eletrônica de Varredura do catalisador contendo o dopante prata e peróxido de hidrogênio (BAgPX) e espectro de EDS para a área analisada. .	69
Figura 22 - Microscopia Eletrônica de Varredura do catalisador contendo polietilenoglicol (BPG) e espectro de EDS para a área analisada.	70
Figura 23 - Microscopia Eletrônica de Varredura do catalisador contendo o dopante prata e polietilenoglicol (BAgPG) e espectro de EDS para a área analisada.....	70
Figura 24 - Microscopia Eletrônica de Varredura do catalisador contendo os aditivos peróxido de hidrogênio e polietilenoglicol (BPXPG) e espectro de EDS para a área analisada.....	70
Figura 25 - Microscopia Eletrônica de Varredura do catalisador contendo os três fatores do planejamento experimental (BAgPXPG) e espectro de EDS para a área analisada.....	71
Figura 26 - Descoloração do corante azul QR-19, $\lambda = 580$ nm.....	72
Figura 27 - Superfície de resposta gerada para a interação entre as variáveis Ag e H ₂ O ₂ em relação a influência sobre a aderência do filme de TiO ₂ sobre vidro borossilicato.	76
Figura 28 - Superfície de resposta gerada para a interação entre as variáveis PEG e H ₂ O ₂ em relação a influência sobre a aderência do filme de TiO ₂ sobre vidro borossilicato.	77
Figura 29 - Superfície de resposta gerada para a interação entre as variáveis H ₂ O ₂ e Ag em relação a influência sobre a descoloração do corante Azul QR-19.....	79

Figura 30 - Superfície de resposta gerada para a interação entre as variáveis PEG e Ag em relação a influência sobre a descoloração do corante Azul QR-19.....	80
Figura 31 - Superfície de resposta gerada para a interação entre as variáveis PEG e H ₂ O ₂ em relação a influência sobre a descoloração do corante Azul QR-19.	80
Figura 32 - Descoloração do efluente água vermelha.	82
Figura 33 – Efluente água vermelha bruto e pós tratamento no reator fotocatalítico.	83
Figura 34 - Cromatograma do efluente água vermelha – (a) Bruto e (b) tratado.....	84
Figura 35 - Espectro de massas da estrutura 1-metil-3,5-dinitro-benzeno	99
Figura 36 - Espectro de massas da estrutura 1-etil-2-nitro-benzeno.....	100

LISTA DE SIGLAS

PLD	Deposição a laser de impulsos
CVD	Deposição de vapor químico
PEG	Polietilenoglicol
EDS	Espectroscopia de Energia dispersiva
DRX	Difratometria de raios-X
TNT	Trinitrotolueno
DNTS	Dinitrotoluenos
MNT	Mononitrotoluenos
P.A	Para análise
DQO	Demanda química de oxigênio
CG/MS	Cromatografia gasosa/espectrometria de massa

LISTA DE ABREVIATURAS

UV-vis	Ultravioleta Visível
IV	Radiação Infravermelha
BV	Banda de valência
BC	Banda de condução
nm	Nanômetros
pH	Potencial hidrogeniônico
eV	Elétron-volt
B _{Ag}	Ensaio base com adição de prata
B _{PX}	Ensaio base com adição de H ₂ O ₂
B _{AgPX}	Ensaio base com adição de prata e H ₂ O ₂
B _{PG}	Ensaio base com adição de PEG
B _{AgPG}	Ensaio base com adição de prata e PEG
B _{PXPG}	Ensaio base com adição de H ₂ O ₂ e PEG
B _{AgPXPG}	Ensaio base com adição de prata, H ₂ O ₂ e PEG
HO·	Radical Hidroxila
TiO ₂	Dióxido de titânio

LISTA DE ACRÔNIMOS

POAS	Processos oxidativos avançados
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
IMBEL	Indústria de Material Bélico do Brasil
BET	Teoria de Adsorção Multimolecular

LISTA DE SÍMBOLOS

V	Volts
---	-------

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 OBJETIVOS	19
2.1 OBJETIVO GERAL	19
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
3 REFERENCIAL TEÓRICO	20
3.1 PROCESSOS UTILIZADOS PARA O TRATAMENTO DE POLUENTES	20
3.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAS)	21
3.2.1 Fotocatálise Homogênea.....	23
3.2.2 Fotocatálise Heterogênea	23
3.2.3 Semicondutores	26
3.2.3.1 Dióxido de Titânio (TiO ₂)	26
3.2.4 Preparação de catalisadores.....	29
3.2.5 Catalisadores suportados.....	30
3.2.6 Suportes estáveis.....	32
3.2.7 Métodos de impregnação do TiO ₂ ao suporte de vidro	33
3.2.7.1 Sol-Gel	33
3.2.8 Catalisadores dopados com metais	35
3.2.9 Rota de formação utilizando peróxido de hidrogênio	37
3.2.10 Modificação da superfície com materiais carbonáceos	38
3.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS FOTOCATALISADORES.....	39
3.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	39
3.3.2 Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)	40
3.3.3 Espectroscopia de infravermelho	40
3.4 DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE POLUENTES PRIORITÁRIOS	41
3.4.1 Corante reativo Azul QR-19	42
3.4.2 Compostos nitroaromáticos.....	43
3.4.3 Estudos de degradação de corantes e compostos nitroaromáticos	43
4 METODOLOGIA	46
4.1 REAGENTES	46
4.2 CORANTES	46
4.2.1 Corante reativo Azul QR-19	46
4.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	47
4.4 PREPARAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES.....	48
4.4.1 Preparo da solução	48
4.4.2 Preparo da superfície para imobilização	49
4.4.3 Imobilização do catalisador	50
4.5 TÉCNICAS DE ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO	51
4.5.1 Aderência	51
4.5.2 Massa de catalisador.....	51
4.5.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	52
4.5.4 Espectroscopia de infravermelho	52
4.5.5 Avaliação da atividade fotocatalítica	52
4.5.5.1 Determinação do percentual de descoloração dos corantes.....	54
4.5.5.2 Caracterização do efluente água vermelha	55
4.5.5.2.1 Determinação de Fenóis Totais.....	55
4.5.5.2.2 Determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO).....	55
4.5.5.2.3 Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas (CG/MS) ..	56

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	57
5.1 ASPECTO VISUAL	57
5.2 MASSA DE CATALISADOR IMPREGNADA.....	59
5.3 ADERÊNCIA	60
5.4 ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO	62
5.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	64
5.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM ENERGIA DISPERSIVA (EDS)	67
5.7 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA.....	72
5.8 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	73
5.8.1 Aderência	74
5.8.2 Descoloração	77
5.9 DESCOLORAÇÃO DO EFLUENTE ÁGUA VERMELHA	81
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	86
7 RECOMENDAÇÕES PARA PESQUISAS FUTURAS	87
REFERÊNCIAS	88
ANEXOS	99

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento industrial tem proporcionado uma série de benefícios, entretanto, é acompanhado por efeitos adversos como a produção de resíduos industriais e a consequente poluição do ambiente. Como tentativa de amenizar esses problemas, novas normas e legislações cada vez mais restritivas têm sido adotadas a fim de minimizar os impactos ambientais.

A remoção dos poluentes tem sido um grande desafio, pois, inúmeras vezes, tecnologias de tratamentos convencionais não são capazes de removê-los de forma eficiente. Por este motivo tem-se intensificado a busca por tecnologias efetivas para degradá-los.

Existem muitas técnicas que visam minimizar o impacto causado pelos resíduos que, em sua grande maioria, baseiam-se apenas na transferência de fase dos poluentes sem contudo destruí-lo, como é o caso de tratamento de efluentes à base de carvão ativado, onde a descontaminação ocorre pela adsorção dos poluentes, ou seja, transferindo o poluente do estado líquido para o sólido. Esses tratamentos, chamados de “*end of pipe*”, são questionáveis quando analisados sob a ótica da sustentabilidade ambiental (ZIOLLI; JARDIM, 1998).

Uma das técnicas alternativas são os POAs (Processos Oxidativos Avançados), tecnologias com custo e operação relativamente acessíveis, onde ocorre, em condições ideais, mineralização da grande maioria dos contaminantes orgânicos, isto é, o composto não é apenas transferido de fase, mas destruído, gerando substâncias inócuas como a água, o gás carbônico e íons inorgânicos. Esses processos são fundamentados em reações de degradação que envolvem espécies transitórias oxidantes, principalmente o radical hidroxila ($\text{OH}\cdot$), agente altamente oxidante. São processos limpos e não seletivos, podendo degradar inúmeros compostos independentemente da presença de outros, sendo usados para destruir poluentes tanto em fase aquosa, como em fase gasosa, ou adsorvida numa matriz sólida (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Os POAs foram primeiramente aplicados aos estudos de degradação de poluentes prioritários na forma de suspensão aquosa de TiO_2 . No entanto, em função das dificuldades de separar o catalisador da água após o tratamento, o que envolveria uma operação unitária a mais com consequente elevação de custo do

processo, vários pesquisadores vêm estudando formas imobilizadas para TiO_2 , entre outros catalisadores, evitando uma etapa adicional de tratamento e possibilitando a reutilização do material (SANTOS; KONDO, 2006).

O presente estudo tem como foco avaliar a potencialidade de um POA, fundamentado em fotocatalise heterogênea em relação à degradação de substâncias recalcitrantes.

Para isso, o dióxido de titânio (TiO_2), foi imobilizado em vidro borossilicato, através da técnica sol-gel, tendo sido utilizado um desenho multivariado fundamentado em planejamento fatorial de experimentos para avaliar os efeitos de variáveis experimentais de interesse, adição de prata (Ag), polietilenoglicol (PEG) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), sobre a microestrutura, aderência e atividade fotocatalítica do material, para a qual o corante reativo Azul QR-19 e o efluente da indústria de explosivos água vermelha foram utilizados como substratos modelo.

As amostras de vidro borossilicato- TiO_2 -Ag foram caracterizadas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com associação com espectrômetro de energia dispersiva (EDS) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

Após a obtenção do material segundo condições otimizadas, foi realizado um estudo cinético com objetivo de avaliar em um intervalo de tempo maior a atividade fotocatalítica do material vidro borossilicato- TiO_2 -Ag e sua eficiência para a degradação de espécies químicas nitroaromáticas.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Imobilizar, através da técnica sol-gel, dióxido de titânio (TiO_2) em vidro borossilicato e avaliar o efeito das variáveis experimentais de interesse, adição de prata (Ag), polietilenoglicol (PEG) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), sobre as características físicas, microestruturais e fotocatalíticas do material obtido.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparar fotocatalisadores de óxido de titânio pelo método sol-gel, com adição do dopante prata, polietilenoglicol e peróxido de hidrogênio;
- Verificar a eficiência de impregnação do catalisador no vidro pelo método sol-gel;
- Avaliar as características físicas e estruturais do material obtido, utilizando técnicas como espectroscopia de infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, e microscopia eletrônica de varredura com espectrômetro de energia dispersiva associado;
- Testar a eficiência dos materiais, buscando correlacionar morfologia e propriedade estrutural com atividade catalítica na fotodegradação do corante Azul QR-19 e do efluente industrial água vermelha.
- Avaliar, através de estudo multivariado fundamentado em planejamento fatorial de experimentos, o efeito dos parâmetros experimentais sobre as características do material obtido;

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 PROCESSOS UTILIZADOS PARA O TRATAMENTO DE POLUENTES

Como tentativa de minimizar os impactos ambientais causados pelos níveis alarmantes de geração de resíduos, novas normas e legislações têm sido adotadas.

São exemplos destas a legislação federal que dispõe sobre a contaminação do meio ambiente, a Lei 6.902/6.938 de política nacional do meio ambiente, a Lei 9.605 de crimes ambientais, a Lei 6.938, que visa controlar o lançamento no meio ambiente de poluentes, proibindo o lançamento em níveis nocivos ou perigosos para os seres humanos e outras formas de vida, além das resoluções do CONAMA, principalmente a resolução 313/2002 que dispõe sobre o inventário nacional de resíduos sólidos industriais e a resolução 430/2011 que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes (CONAMA, 2011)

Existem atualmente diversas tecnologias de tratamento de poluentes, mas a necessidade de desenvolvimento de novos processos, que garantam um baixo nível de contaminantes, com custo acessível e facilidade de implantação é cada vez maior.

Entre os processos de tratamento atualmente utilizados nas indústrias, dois possuem um grau de eficiência satisfatório em relação à destruição de compostos tóxicos: a incineração e o tratamento biológico, pois promovem a oxidação e redução dos contaminantes. Todavia, não são vantajosos quando analisados quanto ao custo e a possível formação de traços de dioxinas e furanos como sub-produtos da oxidação incompleta (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

Alguns processos físico-químicos empregados, como a adsorção com carvão ativado, baseiam-se somente na transferência de fase dos contaminantes, sem que estes sejam de fato destruídos (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

O tratamento biológico, embora tenha se desenvolvido muito nos últimos anos com os avanços da microbiologia, e apresente um avanço em relação aos processos físico-químicos, requer um tempo longo para que o efluente atinja os padrões exigidos (RENGARAJ; LI, 2006; NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

Em relação aos métodos de desinfecção e descontaminação de águas, são na maioria das vezes sistemas de grande porte, quimicamente, energeticamente e operacionalmente intensos, o que acarreta em aplicações consideráveis de capital e infraestrutura, dificultando o acesso a esses tratamentos. Além disso, os tratamentos químicos (como aqueles que envolvem amônia, compostos de cloro, ácido clorídrico, hidróxido de sódio, ozônio, permanganato, sais férricos, coagulantes e auxiliares de filtração, produtos de controle de corrosão, resinas de troca iônica e regenerantes, resíduos resultantes do tratamento como lodo, salmouras e resíduos tóxicos) podem resultar em problemas maiores como a contaminação de fontes de água doce (MALATO et al., 2009).

Levando em consideração que as matrizes de interesse são muitas vezes compostas de substâncias tóxicas e que, destruir o contaminante é muito mais interessante do que simplesmente transferi-lo de fase, a tendência atual em tratamento passou de mudança de fase para a destruição do poluente, e com isso, nos últimos anos, uma nova tecnologia vem se difundindo e crescendo: os Processos Oxidativos Avançados (POAs) (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

3.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAS)

Os POAs vem sendo estudados como alternativa para a remoção de poluentes recalcitrantes e de efluentes com elevada carga orgânica, quando os tratamentos convencionais não alcançam a eficiência necessária. Baseiam-se em processos físico-químicos capazes de produzir alterações intensas na estrutura química dos poluentes, através da geração e uso de agentes oxidantes fortes (AMORIM et al., 2009; TARR, 2003).

São processos limpos e não seletivos, podendo degradar inúmeros compostos, independentemente da presença de outros. Além disso, podem ser usados para destruir compostos orgânicos tanto em fase aquosa, como em fase gasosa ou adsorvidos numa matriz sólida (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Esses processos transformam a grande maioria dos contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos. Isso ocorre através de reações de degradação que envolvem espécies transitórias oxidantes,

principalmente os radicais hidroxila (OH^{\bullet}), de potencial altamente oxidante. Esses radicais têm potencial de oxidação de 2,8 V, menor apenas do que o do flúor, que é de 3,03 V (DOMÈNECH et al., 2001).

Existem uma série de benefícios que aumentam o interesse em estudar os POAs, como a possibilidade de mineralização completa do poluente e não somente a transferência de fase, e da não formação de subprodutos, a utilização dos mesmos para compostos refratários a outros tratamentos e a transformação desses em compostos biodegradáveis, o forte poder oxidante, com cinética de reação elevada, além de melhorar as qualidades organolépticas da água tratada. Na maioria dos casos, consomem menos energia, o que acarreta menor custo para o tratamento, possibilitam tratamento *in loco*, além de poderem ser usados com outros processos (pré e pós tratamento), sendo que geralmente não necessitam um pós tratamento ou disposição final (TEIXEIRA; JARDIM, 2004; ALMEIDA et al., 2004; TAMBOSI, 2008).

A versatilidade dos POAs é resultado das diferentes formas de produção de radicais hidroxila, com ou sem irradiação ultravioleta, facilitando o cumprimento dos requisitos específicos de tratamento. Os métodos baseados em raios UV, como $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3/\text{UV}$ utilizam fotólise de H_2O_2 e ozônio para produção dos radicais hidroxila. Outros métodos, como fotocatalise heterogênea e homogênea foto-Fenton, baseiam-se na utilização das lacunas de *band-gap* de semicondutores e adição de H_2O_2 para dissolução de sais de ferro, respectivamente, e irradiação com luz UV-vis. Ambos os processos são de especial interesse, considerando que a luz solar pode ser utilizada (MALATO et al., 2009).

Os métodos de fotocatalise heterogênea e homogênea são diferenciados pelo mecanismo de produção de HO^{\bullet} , pelos reagentes utilizados para a produção do radical hidroxila e pela fase na qual se encontram os catalisadores e reagentes. Processos que contam com a presença de catalisadores em fase diferente do reagente, são classificados como heterogêneos e são geralmente mais utilizados, por serem mais facilmente separados dos produtos e dos reagentes restantes, e processos que contam com catalisadores na mesma fase que a substância que está reagindo, são chamados homogêneos (KOTZ et al., 2009; FATTA-KASSINO et al., 2011).

3.2.1 Fotocatálise Homogênea

Nos sistemas homogêneos, onde não existe a presença de catalisadores na forma sólida, a degradação do poluente pode ser realizada por três mecanismos distintos:

- Fotólise direta com ultravioleta (UV), onde a luz é a única fonte capaz de produzir a destruição do poluente. Esse mecanismo, quando comparado a processos que envolvem geração de radicais hidroxila, tem, geralmente, uma eficiência mais baixa. Assim, a maioria dos estudos é realizada para quantificar a contribuição da fotólise da matéria orgânica em processos de oxidação em que ela atua de forma conjunta, por exemplo: $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3/\text{UV}$ (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

- Termólise, pela conversão da energia absorvida em calor, o qual pode promover a degradação de espécies químicas suscetíveis termicamente.

- Geração de radical hidroxila, que possui alto poder oxidante, sendo responsável pela oxidação dos compostos orgânicos. A sua geração pode ocorrer devido à presença de oxidantes fortes, como H_2O_2 e O_3 , combinados ou não com irradiação (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

3.2.2 Fotocatálise Heterogênea

A origem da fotocatálise heterogênea ocorreu na década de setenta, quando pesquisas em células fotoeletroquímicas começaram a ser desenvolvidas com o intuito de produção de combustíveis a partir de materiais baratos, visando a transformação da energia solar em química. A partir daí, muitos estudos foram destinados ao entendimento de processos fotocatalíticos envolvendo a oxidação da água e íons inorgânicos (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

A possibilidade de aplicação da fotocatálise à descontaminação foi explorada pela primeira vez no trabalho de PRUDEN E OLLIS (1983), onde se obteve a total mineralização de clorofórmio e tricloroetileno para íons inorgânicos durante iluminação de suspensão de TiO_2 . Desde então, a fotocatálise heterogênea

vem atraindo grande interesse de diversos grupos de pesquisa de todo o mundo devido à sua potencialidade de aplicação como método de destruição de poluentes, tanto em fase aquosa quanto gasosa (MELIÁN et al., 2012).

O princípio desse processo envolve a ativação de um semicondutor por luz solar ou artificial. Semicondutores (por exemplo, o TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS e ZnS) podem atuar como sensibilizadores para processos redox induzidos pela luz devido à sua estrutura eletrônica que se caracteriza por uma banda de valência (BV) preenchida e uma banda de condução (BC) vazia. A absorção de um fóton de energia superior à energia de *band-gap* (região situada entre as duas bandas) leva à promoção de um elétron da banda de valência (energia mais baixa) para a banda de condução (energia mais alta), gerando uma lacuna (h^+) na banda de valência. Na ausência de aceptores adequados, a energia armazenada é dissipada dentro de poucos nanosegundos por recombinação. Se houver um acceptor adequado disponível para interceptar a lacuna ou o elétron a recombinação é impedida e podem ocorrer reações redox subsequentes (MALATO et al., 2009).

Uma representação esquemática da partícula do semicondutor é mostrada na Figura 1.

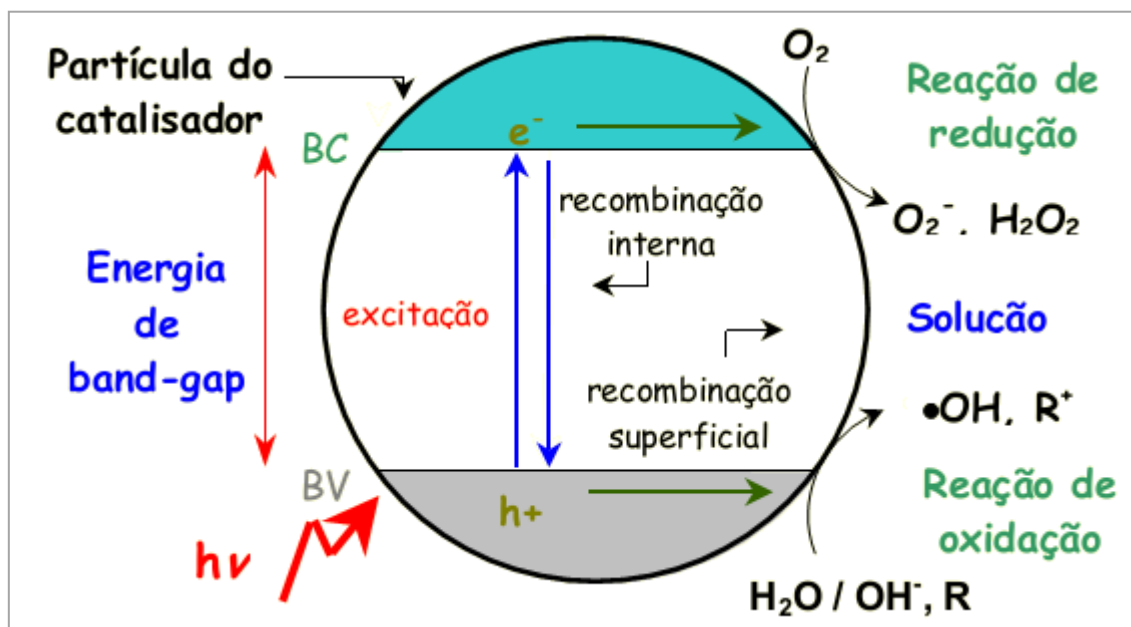
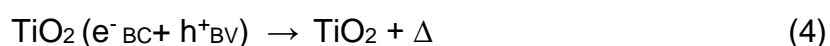
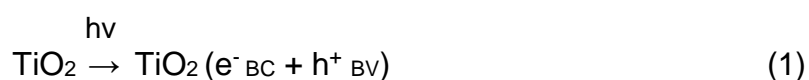


Figura 1 - Esquema representativo da partícula de um semicondutor. BV: Banda de valência; BC: Banda de condução.

Fonte: MONTAGNER et al., 2005.

As lacunas (h^+) geradas apresentam potenciais bastante positivos, na faixa de +2,0 a +3,5 V. Este potencial é suficientemente positivo para gerar radicais HO^\bullet a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor (reações 1-3 utilizando como exemplo o catalisador TiO_2), os quais podem subsequentemente oxidar o contaminante orgânico. 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 elétron/lacuna o qual resulta na liberação de calor (reação 4) (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).



Alguns estudos (ESTEVEES et al., 2008; OLIVEIRA et al., 2007) 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^\bullet , HO_2^\bullet , etc.) formadas pela captura de elétrons fotogerados (reações 5 e 6).



A possibilidade de substituição da luz artificial por luz solar para ativação do semicondutor é um dos aspectos mais interessantes da fotocatalise heterogênea (ZAYANIA et al., 2009).

Muitos trabalhos têm demonstrado ser possível através da fotocatalise heterogênea, a degradação parcial e completa de contaminantes orgânicos como fenol, hidrocarbonetos clorados, clorofenóis, inseticidas, corantes e outros na

presença de um semicondutor iluminado com luz solar (GARCIA-SEGURA; BRILLAS, 2014, ZHANG et al., 2013, JAMIL et al., 2012, COLLAZZO et al. 2012, SUN et al., 2008).

3.2.3 Semicondutores

Muitos semicondutores como TiO_2 , CdS , ZnO , WO_3 , ZnS , Fe_2O_3 podem agir como sensibilizadores em processos de oxidação e redução mediados pela luz devido à sua estrutura eletrônica. Entretanto, a combinação de fotoatividade e fotoestabilidade não é muitas vezes satisfeita, como por exemplo, o semicondutor CdS que apesar de absorver radiação de até 510 nm sofre fotocorrosão quando irradiado, gerando Cd^{2+} e enxofre, inviabilizando sua utilização em processos de descontaminação (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

A escolha do semicondutor que será utilizado no estudo é de extrema importância para obtenção de resultados eficazes em relação aos objetivos propostos.

3.2.3.1 Dióxido de Titânio (TiO_2)

O dióxido de titânio pertencente à família de óxidos de metais de transição, é utilizado como um pigmento branco em tintas e plásticos, que representam os principais setores de utilização final do óxido. Seu consumo vem ampliando-se em uma série de setores menores de uso final, tais como têxteis, alimentos, couro, produtos farmacêuticos (revestimentos de comprimidos, cremes dentais, e como um absorvedor de UV em creme protetor solar com alto fator de proteção solar e outros produtos cosméticos), e vários pigmentos de titanato (óxidos mistos tais como ZnTiO_3 , ZrTiO_4). Pode ser fabricado por processo de sulfato ou de cloro, sendo o último mais utilizado, e tem recebido uma grande atenção devido a não toxicidade, o baixo custo, fotoestabilidade, estabilidade química em uma ampla faixa de pH e

outras propriedades vantajosas, como seu elevado índice de refração, e sua hemocompatibilidade (FELTRIN et al., 2013; CARPA et al., 2004).

O interesse maior está nas propriedades de reações catalíticas, atuando como promotor, transportador de metais e óxidos de metais, aditivo, ou como catalisador (CARPA et al., 2004).

O dióxido de titânio cristalino é encontrado em três diferentes formas estruturais: anatase, rutilo e broquito. No entanto, as fases rutilo e anatase são as mais estudadas como possíveis aplicações para o TiO_2 . Em ambas as estruturas, a formação básica consiste em um átomo de titânio circundado por seis átomos de oxigênio em uma configuração octaédrica, o que as diferencia são as distorções e disposições do octaedro, sendo que na estrutura rutilo cada octaedro está em contato com 10 octaedros vizinhos e na estrutura anatase com apenas 8, diferenças que resultam em uma distinta densidade e energia de *band-gap*. Em cada estrutura, as duas ligações entre o titânio e os átomos de oxigênio aos aspices do octaedro são ligeiramente mais longas, um desvio considerável (90°) é observado na estrutura anatase, como ilustrado na Figura 2 (DIEBOLD, 2003; FUJISHIMA et al., 2008; HURUM et al., 2003; MALAGUTTI et al., 2009; YU et al., 2009; RAMOS, 2012).

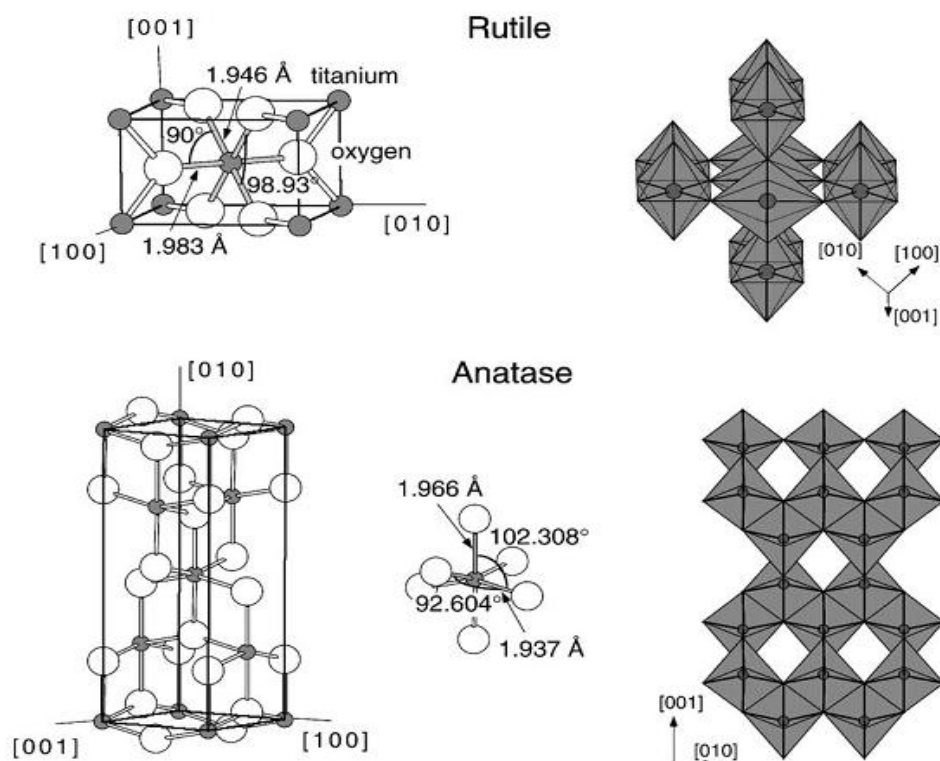


Figura 2 - Estruturas das fases do TiO_2 - Rutilo e Anatase.

Fonte: DIEBOLD, 2003.

A anatase e broquita são fases metaestáveis que se transformam exotermicamente e irreversivelmente para a fase estável rutilo. A transformação de fase anatase-rutilo não ocorre em uma temperatura definida, decorrente do fato de não existir um equilíbrio de fase, assim, essa transformação pode acontecer sobre uma extensa faixa de temperatura compreendida entre 350 e 1175 °C, geralmente influenciada pelo método de preparação da amostra, presença de impurezas ou aditivos e pela atmosfera presente durante a transformação (SALEIRO et al., 2010; TSAI et al., 2004; USEPA, 1998; HERRMANN, 1999).

Apesar de ambas as formas, rutilo e anatase, serem aplicadas no processo de fotocatalise, a segunda é a mais estudada e com maior número de aplicações para o TiO_2 , possivelmente pela maior capacidade de adsorção de superfície. Suas partículas possuem um espaçamento entre as bandas de 3,2 eV, que corresponde a um comprimento de onda UV de 385 nm (FUJISHIMA et al., 2008; HURUM et al., 2003; MALAGUTTI et al., 2009; YU et al., 2009; RAMOS et al., 2012).

Apesar de o TiO_2 ser considerado o semiconductor mais fotoativo, a recombinação elétron/lacuna é apontada como o principal limitante para o

rendimento total do processo. Algumas tentativas para minimizar tal recombinação têm sido estudadas tal como a incorporação de metais à sua estrutura cristalina ou à sua superfície (ARFAJ, 2013, NOGUEIRA; JARDIM, 1998, CHEN et al., 2010, MITAL;MANOJ, 2011).

3.2.4 Preparação de catalisadores

Para preparar um catalisador é necessário selecionar o melhor método, considerando que o comportamento dos catalisadores é afetado diretamente pela técnica de preparação empregada, que conduz a produção de pó, filmes ou cristais significativamente diferentes em termos de concentração, tipo cristalino e área superficial (MALENGREAUX et al., 2012).

Devem-se levar em conta as principais propriedades dos catalisadores, como: a atividade, que é determinada em relação à velocidade da reação que ele catalisa (quanto mais ativo o catalisador, menos seletivo ele é), a superfície do sólido que é a responsável pela atividade catalítica (preferível que o catalisador apresente uma superfície grande e acessível aos reagentes) e a seletividade, que faz com que o catalisador favoreça um dos possíveis produtos da reação (RODRIGUES et al., 2007). Neste contexto, a atividade fotocatalítica de catalisadores produzidos com diferentes métodos, pode ser comparada e justificada apenas quando avaliada nas mesmas condições experimentais, como a natureza e a concentração do poluente, o tipo de iluminação e distância entre o catalisador e a fonte luminosa (MALENGREAUX et al., 2012).

Após conhecer o mecanismo da reação, são definidas as condições que o catalisador deve obedecer para favorecê-la. A estabilidade que é fundamental para que o catalisador possa ter uma vida útil longa, sendo determinada pela estabilidade das diversas fases sólidas e pela resistência aos diversos processos de desativação, resistência mecânica e forma das partículas do catalisador, que são os determinantes para o correto escoamento do fluido no reator e condutividade térmica, que favorece a transferência de calor e ajuda a diminuir os gradientes de temperatura da reação (RODRIGUES et al., 2007).

Todas as características dos catalisadores são sensíveis ao método de síntese empregado.

3.2.5 Catalisadores suportados

Para preparar catalisadores suportados, são utilizadas técnicas como a impregnação, que consiste em imergir o suporte numa solução do componente ativo, evaporar o solvente e em seguida, calcinar a fim de decompor o precursor, depositando assim o catalisador em toda a superfície do suporte; a precipitação, que envolve o contato do suporte com uma solução contendo a espécie ativa, seguida da precipitação da espécie com um agente conveniente; a mistura mecânica, uma técnica utilizada quando há dificuldade de solubilização dos constituintes do catalisador; a adsorção em fase vapor, empregada quando se quer impregnar um suporte com um catalisador volátil, como é o caso do AlCl_3 sobre a bauxita ou alumina; a adsorção em fase líquida, que pode ser usada como meio de introduzir o catalisador sobre a superfície, quando o componente catalítico pode ser seletivamente adsorvido da solução (RODRIGUES et al., 2007, CHING et al., 2004).

O método de impregnação envolve três etapas que são: o contato do suporte com a solução por certo período de tempo, para completa homogeneização, a secagem do sistema para a remoção dos solventes e por fim, a ativação do catalisador através da calcinação, redução ou outro processo de tratamento apropriado (RODRIGUES et al., 2007, CHING et al., 2004).

Para solucionar problemas como a remoção do TiO_2 no final do processo de fotocatalise heterogênea, devido ao tamanho muito pequeno das partículas do semiconductor, e a reutilização do catalisador, muitos trabalhos vêm estudando a imobilização do catalisador em suportes estáveis o que simplifica seu manuseio e possibilita sua modificação catalítica (SEGOTA et al., 2011; GELOVER et al., 2004; CHIOU et al., 2006; SHEN et al., 2012; YAZAWA et al., 2009).

Entre as vantagens de se imobilizar o TiO_2 está a possibilidade de se reutilizá-lo por inúmeras vezes, já que o mesmo não perde sua eficiência fotocatalítica e obviamente a eliminação da etapa de remoção do mesmo permite

que o sistema se torne economicamente viável, favorecendo sua disponibilização em escala comercial num futuro próximo (SONAWANE et al., 2002).

Quando utilizado na forma imobilizada, as propriedades catalíticas do semicondutor podem ser modificadas ou até mesmo realçadas. As vantagens de se imobilizar o catalisador são as seguintes:

- não precisa ser recuperado no final do processo;
- possibilita a modificação da sua atividade catalítica;
- permite o manuseio do catalisador mais facilmente;
- controla as propriedades texturais;
- causam um efeito sinérgico que modifica as propriedades físico-químicas

do sistema levando a um melhor desempenho catalítico (RODRIGUES et al., 2007).

Quando se deseja realizar um processo onde o catalisador esteja imobilizado em suportes, devem-se levar em conta alguns aspectos como, garantir uma velocidade adequada da solução no reator, o suporte ser indiferente ao meio de reação, a aderência do catalisador no suporte deve ser satisfatória e a película formada adequada para que sua atividade possa ser mantida, mesmo depois de processar grandes volumes de líquido contaminado e por fim, não comprometer a atividade do catalisador durante o processo de fixação/cobertura (RODRIGUES et al., 2007).

Durante o processo de aderência/cobertura a atividade do catalisador pode ser afetada por diversos fatores como mudanças de *band-gap* do TiO_2 devido a ligações químicas com o suporte, alteração da estrutura cristalina do catalisador resultante do tratamento térmico durante a imobilização, redução da área superficial ativa devido à aglomerações das partículas catalíticas e ligações com o suporte utilizado e até mesmo o aprisionamento da partícula catalítica dentro dos microporos do suporte, não permitindo a incidência da radiação sobre o catalisador (BISPO-JUNIOR, 2005; RODRIGUES et al., 2007).

Para a síntese de catalisadores suportados, primeiramente, é necessário escolher o substrato e então selecionar o método de impregnação que melhor se ajusta ao suporte.

3.2.6 Suportes estáveis

Os suportes para imobilização têm um papel muito importante no estudo com semicondutores, eles servem de base ou estrutura para o componente catalítico. Assim, alguns fatores devem ser analisados na escolha dos suportes, como, transparência às radiações UV, não afetar a reatividade do catalisador, oferecer uma alta área de superfície, estar quimicamente inerte, alta porosidade, estrutura, calor específico, condutividade térmica, tamanho de partícula, densidade, resistência ao atrito, dureza e resistência à compressão e estabilidade durante as condições de operação, além de ser viável economicamente (CÁRDENAS et al., 2012; RODRIGUES et al., 2007).

Vários suportes têm sido estudados para a imobilização do TiO_2 , dentre eles carbono ativado, cabos de fibra óptica, vidro (comum, pyrex, quartzo, fibra, placas, areia), membranas (microporosas e de celulose), sílica-gel, zeólitas, aço inoxidável, argilas de alumina, monolíticos cerâmicos, teflon, etc. (TEIXEIRA; JARDIM, 2004; CHIOU et al., 2006).

Dentre esses materiais, o vidro é um dos materiais mais investigados, por possuir vantagens significativas em relação às opções, como a sua transparência a luz UV-A e a sua estabilidade química. Esta transparência permite a iluminação de ambos os lados do revestimento e aumenta a área de superfície disponível para as reações de fotocatalise (BROW; SCHMITT, 2009).

Existem outras características importantes que tornam o vidro um material interessante para estudos, como ser um material amorfo, homogêneo, reciclável, ótimo isolante elétrico, condutividade térmica baixa, durabilidade, inerte, inativo biologicamente, além do baixo custo. Muitos tipos de vidros são comercializados, que apesar de partirem da mesma base, possuem composições diferentes, de acordo com a finalidade a que se destinam. Dentre eles, o vidro soda-cal (vidro comum) e o vidro borosilicato (vidro pyrex) (BROW; SCHMITT, 2009, RODRIGUES et al., 2007).

O vidro borosilicato tem esse nome por possuir boro em sua composição, sendo formado por dióxido de silício (SiO_2 : 80,4%), óxido de alumínio (Al_2O_3 : 2,4%), óxido bórico (B_2O_3 : 13%), e hidróxido de sódio (Na_2O : 3,9%). As modificações do óxido de silício produzem um material vítreo com boa estabilidade mecânica, baixo

coeficiente de dilatação, alta resistência ao choque térmico, e maior proporção de B_2O_3 , substituindo o álcalis do vidro comum (barrilha e calcário) (CÁRDENAS et al., 2012).

Para melhorar a reação fotocatalítica, é importante aumentar a área superficial de TiO_2 , assim, se o semicondutor é suportado sobre a superfície de materiais porosos, como o vidro transparente, uma grande área superficial está disponível para ser utilizada como um campo de reação. A área da superfície pode aumentar em até 10^5 vezes em comparação com os materiais convencionais, além de ser facilmente moldado em folhas, tubos, barras, etc (YAZAWA et al., 2009).

3.2.7 Métodos de impregnação do TiO_2 ao suporte de vidro

Vários métodos já foram utilizados para a preparação de semicondutores de TiO_2 , como os métodos físicos, de pirólise de pulverização ultrassônica, deposição a laser de impulsos (PLD), e métodos químicos, como pirólise de pulverização química, deposição de vapor químico (CVD) e o método sol-gel (CALDERON-MORENO et al., 2013).

Ao impregnar o TiO_2 em suportes de vidro, um filme fino é formado sobre a superfície. Para que a impregnação do condutor seja eficiente, é necessário que haja uma alta taxa de deposição e recobrimento de grandes áreas (substrato) com composição e espessura uniformes, sem macropartículas (RODRIGUES et al., 2007).

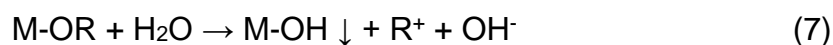
Existem várias tecnologias de fabricação desses filmes finos, classificadas em dois principais grupos, os métodos físicos (deposição de vapores) e químicos (deposição em fase líquida).

3.2.7.1 Sol-Gel

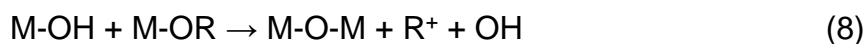
O método sol-gel, tornou-se uma abordagem significativa para a síntese de pós de TiO_2 , filmes ou membranas híbridas. Através dessa técnica, filmes finos

homogêneos e altamente puros, com espessura, composição e microestrutura controladas podem ser preparados por diferentes processos como revestimento por imersão, *spin-coating*, pulverização e *dip-coating* (MALENGREAUX et al., 2012).

O termo “sol-gel” abrange diversos métodos de síntese, que se caracterizam por uma reação em meio homogêneo (“sol”) que desestabilize o meio de forma controlada, formando partículas ou nanopartículas (“gel”). Essa definição ampla aplica-se a vários métodos, porém, é frequentemente associado ao processo hidrolítico, onde ocorre a reação de um precursor anidro em meio aquoso. A rota de hidrólise da reação envolve a ligação do íon hidroxila ao metal proveniente do precursor orgânico/haleto, como mostra a reação 7 (MOURÃO et al., 2009).



Onde M representa Si, Ti, Zr, Al e outros metais e R é um ligante orgânico. Um metal parcialmente hidrolisado pode reagir com outras moléculas parcialmente hidrolisadas numa reação de policondensação, como nas reações 8 e 9.



Este tipo de reação leva à formação de um polímero inorgânico, ou uma rede tridimensional formada por oxianions metálicos. O processo permite boa homogeneidade e em geral leva à obtenção de fases metaestáveis, incluindo amorfas. Neste último caso (que é o mais comum) é necessária uma etapa de cristalização dos óxidos formados, termicamente por calcinação ou por tratamento hidrotermal. Vários fatores afetam o processo sol-gel, incluindo o tipo de precursor metálico, pH da solução, relação água/precursor, temperatura, natureza do solvente e estabilizantes. Variando-se estes parâmetros, as partículas podem ser sintetizadas com tamanho controlado, morfologia e estado de aglomeração. A hidrólise de haleto metálicos e outros sais inorgânicos é um método largamente empregado para obtenção de óxidos nanoparticulados, como TiO_2 , SnO_2 puro e dopado, ZnO , ZrO_2 , Y_2O_3 , entre outros. Na Figura 3 está apresentado um fluxograma descritivo da rota de síntese sol-gel com as principais etapas do processo (MOURÃO et al., 2009).

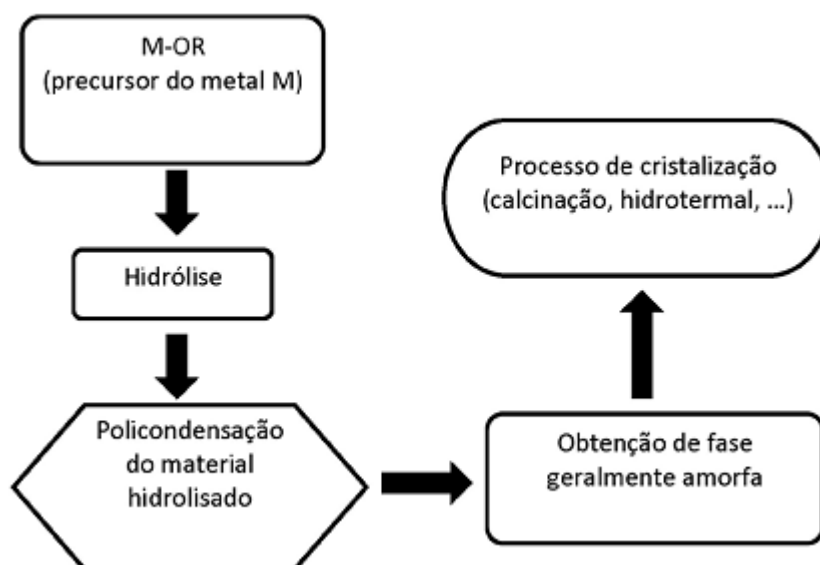


Figura 3 - Fluxograma descritivo da rota de síntese sol-gel.

Fonte: MOURÃO et al., 2009.

Quando comparado a outros processos de formação de filmes, o destaque do método sol-gel em relação aos demais, deve-se à capacidade de controle preciso da síntese do catalisador e o ajuste adequado do sítio ativo. Com isso é possível determinar a atividade catalítica, estabilidade do arranjo local e morfologia dos filmes depositados, além da espessura e área dos mesmos, pureza, estabilidade física e térmica (GONZALEZ et al., 1997).

3.2.8 Catalisadores dopados com metais

Compostos orgânicos poluentes podem ser efetivamente oxidados à temperatura ambiente quando irradiados por luz UV ou UV próximo, através de fotocatalisadores produzidos com dióxido de titânio. Isso ocorre em um processo de excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução, onde os elétrons migram de uma banda para outra, formando buracos na banda de menor energia (banda de valência), onde se iniciam reações de oxidação com produtos orgânicos adsorvidos. A recombinação entre os elétrons foto excitados e as lacunas geradas na banda de valência é um dos fatores limitantes para a eficiência da atividade fotocatalítica do catalisador (ZHAO; CHEN, 2011).

Uma estratégia eficaz para diminuir esse efeito negativo do processo é a dopagem com metais. Segundo WANG et al. (2008), a atividade fotocatalítica do dióxido de titânio pode ser aumentada ou diminuída pela presença de dopantes metálicos, tais como os metais nobres Ag, Au, Pt e Pd.

Muitos pesquisadores tem estudado esse método e encontrado resultados superiores em relação a atividade fotocatalítica, como é o caso de ZHAO; CHEN (2011), que estudaram as propriedades fotocatalíticas de filmes de TiO_2 dopados com Ag, pela degradação de azul de metileno, verificando um aumento significativo na atividade catalítica dos filmes dopados com o metal em relação aos filmes de TiO_2 e SONAWANE et al. (2004), que investigaram a atividade fotocatalítica de filmes de TiO_2 dopados com Fe, pela degradação do alaranjado de metila, e verificaram que o tempo para decompor 50% do corante foi reduzido de 7 h para 5 h após a dopagem metálica.

O processo de adição de dopantes metálicos modifica a estrutura eletrônica do TiO_2 , deslocando sua foto-resposta para a região visível até 600 nm, como evidenciado na Figura 4. Estes íons metálicos podem ter diferentes interações com a superfície da amostra em função da sua energia cinética (MALATO et al., 2009).

Dentre os dopantes metálicos utilizados, o metal prata é um dos mais interessantes em razão de fatores como sua alta eficiência, baixo custo em comparação com outros metais nobres, propriedades antimicrobianas, fácil preparação e alta reatividade a adsorção de oxigênio (SHARMA et al., 2009; LIU et al., 2004).

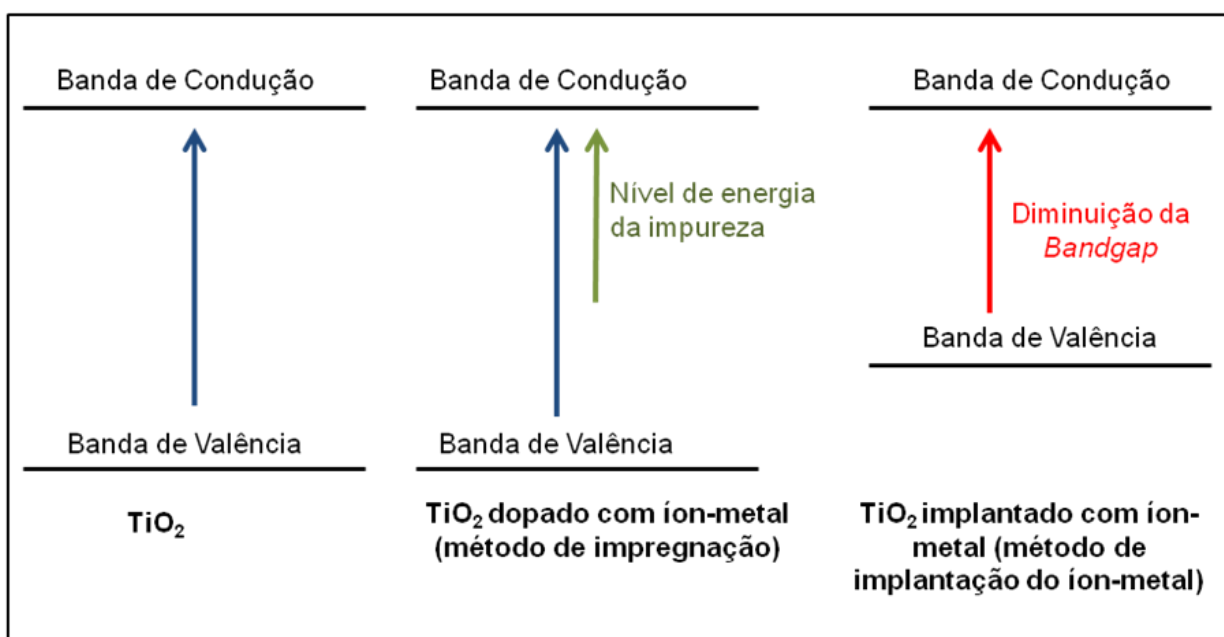


Figura 4 - Esquema da estrutura das bandas do $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$ dopado com íon-metal.

Fonte: Adaptado de MALATO et al., 2009.

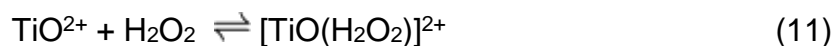
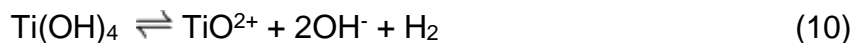
MELIÁN et al. (2012), estudaram o efeito da deposição de prata em relação à estrutura e fotoatividade de um catalisador baseado em TiO_2 , e verificaram que os valores de *gap* para os fotocatalisadores dopados com uma porcentagem pequena do metal (3,08 eV) são semelhantes aos valores encontrados para os fotocatalisadores sem a dopagem (3,09 eV). No entanto, uma diminuição nos valores de energia das bandas pode ser visualizada em fotocatalisadores com maior deposição de prata (2,94 eV).

3.2.9 Rota de formação utilizando peróxido de hidrogênio

Para melhorar a deposição de catalisadores em substratos, alguns autores têm estudado diferentes rotas de síntese.

ZHAO; CHEN (2011) utilizaram em seu trabalho uma rota alternativa de formação, passando por um complexo formado a partir da adição de peróxido de hidrogênio.

Quando o H_2O_2 foi adicionado a suspensão formada por TiCl_4 , AgNO_3 , $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, a solução passou de incolor para laranja claro, indicando a formação do complexo $\text{TiO}(\text{H}_2\text{O}_2)^{2+}$, conforme as reações (10) e (11).



O peróxido de hidrogênio adicionado demonstrou capacidade de coordenação forte com TiO^{2+} , sendo deslocado para o lado direito da reação (10), com a dissolução gradativa do $\text{Ti}(\text{OH})_4$. Com o aquecimento da solução, houve a decomposição do H_2O_2 , equilibrando a reação (11), com o deslocamento para o lado esquerdo. Depois de aquecida por um período de tempo maior, o complexo $[\text{TiO}(\text{H}_2\text{O}_2)]^{2+}$ foi decomposto gradualmente (ZHAO; CHEN, 2011).

A taxa de decomposição do $[\text{TiO}(\text{H}_2\text{O}_2)]^{2+}$ foi muito lenta, sendo as partículas de TiO_2 pequenas e uniformes, formadas pela decomposição do complexo, resultando em um *sol* de TiO_2 transparente. Os autores deste estudo reportaram que os *sois* de Ag/TiO_2 preparados por este método foram muito estáveis, não havendo necessidade de um agente tensoativo. Neste trabalho, o *sol* estava em uma solução neutra, com pH 7, podendo ser utilizado como solução de fácil revestimento em qualquer substrato, inclusive vidro (ZHAO; CHEN, 2011).

3.2.10 Modificação da superfície com materiais carbonáceos

A atividade fotocatalítica dos semicondutores depende de alguns fatores como a estrutura cristalina, espessura e porosidade. Quando os catalisadores são incorporados nos suportes, geralmente observa-se uma diminuição da superfície ativa do fotocatalisador, e conseqüentemente uma diminuição em sua atividade fotocatalítica, dessa forma, uma estrutura de superfície porosa é essencial para o aumento da atividade, pois oferece um número muito maior de sítios catalíticos (GUO et al., 2005).

Para minimizar essa perda de área superficial, empregam-se modificadores de superfície, normalmente substratos porosos que promovem um aumento na área superficial e uma maior interação entre o fotocatalisador e o poluente, atuando como um agente de direcionamento da estrutura (GUO et al., 2005).

Em um trabalho de GUO et al. (2005), onde os autores adicionaram polietilenoglicol (PEG) em filmes de TiO_2 , a decomposição do polímero durante a alta temperatura do tratamento térmico foi considerada a responsável pela geração da estrutura porosa nas películas, em comparação com filmes de TiO_2 sem a adição do mesmo. A atividade fotocatalítica, avaliada pela decomposição de alaranjado de metila, foi aumentada proporcionalmente com o aumento do peso molecular de PEG. Os filmes formados com a adição do polímero não apresentaram rachaduras e descamação da película após a calcinação, enquanto os filmes sem PEG exibiram rachaduras. A adição de PEG também aumentou a estabilidade térmica e as propriedades hidrofílicas dos filmes. CALDERON-MORENO et al. (2013) estudaram os efeitos do PEG sobre as propriedades estruturais, morfológicas e ópticas de filmes de TiO_2 , derivados da técnica sol-gel e verificaram que os filmes com PEG apresentaram grande porosidade, e maiores valores de transmitância.

SONAWANE et al. (2004), que investigaram a atividade fotocatalítica de filmes de TiO_2 dopados com Fe, pela degradação do alaranjado de metila, verificaram que com a adição de 0,6 g de PEG nos filmes dopados, houve aumento na atividade fotocatalítica e mais de 95% do corante foi decomposto em 3,5 h.

3.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS FOTOCATALISADORES

3.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O MEV é um aparelho capaz de fornecer informações rápidas sobre a morfologia e identificação de elementos químicos (EDS) em amostras sólidas, sendo muito utilizado em diversas áreas. Está entre os mais versáteis instrumentos disponíveis para a observação e análise de características microestruturais de objetos sólidos. A razão para sua ampla utilização é a alta resolução que pode ser

obtida quando as amostras são observadas, sendo capazes de alcançar resoluções melhores que 1 nm, superiores aos demais instrumentos com valores de 2 a 5 nanômetros. Outra característica do MEV é a aparência tridimensional da imagem das amostras, resultado direto da grande profundidade de campo, além de permitir o exame em pequenos aumentos e com grande profundidade de foco (DEDAVID, et al., 2007).

Um microscópio eletrônico de varredura faz uso de um feixe de elétrons no lugar de fótons, como em microscópicos óticos convencionais, o que permite solucionar o problema de resolução, sendo capaz também de produzir imagens com alta ampliação (DEDAVID, et al., 2007).

3.3.2 Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

Em alguns estudos, pequenas variações de concentrações elementares podem influenciar fortemente as conclusões sobre as características de um material específico.

Uma ferramenta analítica capaz de identificar a composição qualitativa e semi-quantitativa das amostras em regiões específicas é a microscopia eletrônica de varredura (MEV), com o sistema de EDS (Sistema de Energia Dispersiva) acoplado, um dispositivo de estado sólido usado para detectar os raios-X e converter sua energia em cargas elétricas, baseada na excitação de raios-X Bremsstrahlung ou raios-X contínuos ou ionização de camadas internas, dando origem a emissão dos raios-X característicos. É um meio não destrutivo, que proporciona análise sensível multielementar e com custo relativamente baixo (JOSA et al., 2013; MALISKA, 2012).

3.3.3 Espectroscopia de infravermelho

Uma molécula ao absorver um fóton, aumenta sua energia, promovendo-se para um estado excitado e ao emitir um fóton, sua energia diminui, retornando ao

seu estado de menor energia, denominado estado fundamental. A radiação infravermelha estimula as vibrações das moléculas, e a luz visível e radiações ultravioletas provocam a promoção dos elétrons para orbitais de maior energia. Estes raios quebram as ligações químicas entre as moléculas e as ionizam (HARRIS, 2008).

A radiação infravermelha é a parte do espectro eletromagnético situada nas regiões do visível e das micro-ondas. A parte mais utilizada quimicamente está localizada na faixa entre 4000 e 666 cm^{-1} . A espectroscopia no infravermelho é um processo onde são medidas as propriedades dos átomos em absorver e/ou emitir energia eletromagnética em uma das regiões do espectro eletromagnético, e, embora o espectro no infravermelho seja característico da molécula como um todo, alguns grupos de átomos originam bandas que ocorrem mais ou menos na mesma frequência, independente da estrutura da molécula, sendo a presença destas bandas características de grupos funcionais que permitem a obtenção de informações estruturais úteis para a identificação das substâncias (CIENFUEGOS; VAITSMAN; 2000).

O objetivo da espectroscopia de absorção no infravermelho é a determinação dos grupos funcionais de um material, onde cada grupo funcional absorve em frequência característica de radiação no IV, permitindo caracterizar os grupos funcionais de um padrão ou de um material desconhecido (CIENFUEGOS; VAITSMAN; 2000).

3.4 DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE POLUENTES PRIORITÁRIOS

De acordo com a Agência de Proteção do Ambiente, a lista de poluentes primários é composta por 129 substâncias tóxicas orgânicas e inorgânicas, de alto nível de toxicidade, sujeitas a normas específicas, o que resulta em uma busca constante por compostos inofensivos que substituam esses poluentes industrialmente ou tratamentos adequados. Um número significativo de poluentes orgânicos encontrados no meio ambiente pertence a esta classe, uma vez que são utilizados em uma série de processos industriais (PALMA et al., 2007).

Os substratos utilizados neste trabalho pertencem a esta classe de poluentes, sendo melhor descritos a seguir.

3.4.1 Corante reativo Azul QR-19

Os corantes reativos fazem parte do grupo de corantes sintéticos, e quase 70% de todos esses corantes contêm o grupo cromóforo tipo azo, tornando essa a classe mais importante e mais utilizada, resultando também na maior parte dos efluentes gerados por esse setor industrial, e conseqüentemente pela maioria dos problemas ambientais ligados as indústrias têxteis e de tingimento. Este grupo apresenta em sua estrutura um ou mais grupamentos azo ($-N=N-$) ligados a sistemas aromáticos, o que contribui para a resistência destes corantes e dificulta a degradação química e biológica destes produtos, podendo gerar subprodutos com caráter carcinogênico e mutagênico (KUNZ; ZAMORA, 2002; HUNGER, 2003; PETERNEL et al., 2006).

Dentre os corantes sintéticos, destaca-se o Azul QR-19, que apresenta em sua estrutura química a antraquinona como grupo cromóforo e o sulfatoetilsulfonila como grupo reativo, como mostra a Figura 5 (IGNACHEWSKI, 2010; SOUZA, 2008).

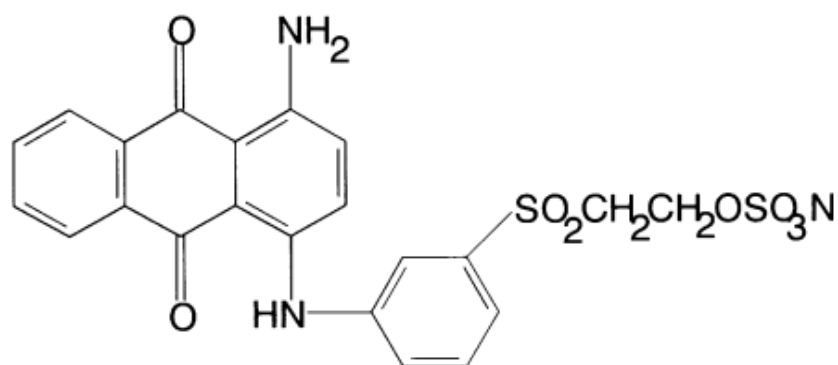


Figura 5 - Estrutura química do Corante Reativo Azul QR-19.

Fonte: SAQUIB; MUNEEER, 2002.

3.4.2 Compostos nitroaromáticos

A contaminação ambiental por compostos nitroaromáticos está associada principalmente a indústria de explosivos, onde milhões de toneladas desses materiais são utilizadas anualmente, principalmente em atividades militares e civis, sendo o 2,4,6-trinitrotolueno (TNT) o explosivo mais usado.

Uma grande quantidade de águas residuais é gerada durante a sua produção (carga, purificação com sulfito de sódio, limpeza, lavagem, embalagem, armazenamento) contendo dinitrotoluenos sulfonados (DNTS), dinitrotoluenos (DNT), mononitrotoluenos (MNT), e outros derivados de nitrobenzeno, sendo classificadas de acordo com suas características de cor como: água vermelha, água amarela, água rosa e demais subprodutos. O TNT está na lista dos poluentes prioritários, por ser um composto de difícil degradação, altamente tóxico para a saúde humana (mutagênico e cancerígeno) e do ambiente circundante (FU et al., 2012; BARRETO-RODRIGUES et al., 2009a,b,c; WEIA et al., 2011; YE et al., 2011; ZHAO et al., 2010; RODGERS et al., 2001).

3.4.3 Estudos de degradação de corantes e compostos nitroaromáticos

Em função da relevância ambiental de corantes do tipo Azo e compostos nitroaromáticos e da potencialidade dos processos oxidativos avançados que inclui a fotocatalise heterogênea, já foram realizados diversos estudos voltados ao desenvolvimento de processos alternativos contendo matrizes contaminadas com estes compostos. Por exemplo, KHATAEE et al. (2009), estudaram o efeito da estrutura química sobre a eficiência fotocatalítica para três azo corantes comerciais têxteis, ácido laranja 10 (AO10), ácido laranja 12 (AO12) e ácido laranja 8 (AO8), com estrutura diferente e diferentes grupos substitutos, através de fotocatalisadores de TiO_2 sob irradiação UV. As soluções de corantes puderam ser totalmente descoloridas e eficientemente mineralizadas, com uma remoção média de carbono orgânico total maior que 94% para um tempo de reação de 6 h.

LACHHEB et al. (2002), estudaram a degradação fotocatalítica de cinco diferentes corantes em suspensões aquosas de TiO_2/UV , *alizarin*, *crocein* laranja, vermelho de metila, vermelho congo e azul de metileno. A fotocatalise foi capaz de oxidar completamente os corantes, com uma completa mineralização do carbono em CO_2 . Para os azo-corantes, o grupo azo central ($-\text{N}=\text{N}-$) foi convertido em dinitrogênio gasoso, o que é ideal para o problema de eliminação de poluentes contendo nitrogênio.

SAQUIB; MUNEER (2002), estudaram a degradação fotocatalítica do corante Remazol azul brilhante (azul QR-19) sob a luz solar e artificial, com suspensões aquosas de dióxido de titânio sob condições variadas (pH, concentração do catalisador, concentração do substrato, diferentes tipos de TiO_2 , presença de receptores de elétrons). Os autores concluíram que as taxas de degradação foram fortemente influenciadas por todos os parâmetros estudados, e o corante têxtil Remazol azul brilhante pode ser degradado eficientemente com fotocatalise.

KALSOOM et al. (2012), estudaram a oxidação fotocatalítica do corante Remazol Azul Turquesa, utilizando H_2O_2 e luz UV, e obtiveram 50% de descoloração do corante para um tempo de 10 minutos.

KRYSA et al. (2014), avaliaram a fotoatividade para o corante ácido laranja 7 e *2,6-dichlorindophenol* através de revestimentos transparentes de TiO_2 , com espessuras diferentes, obtendo rendimentos quânticos de 0,19% para o corante ácido laranja e 92% para o *2,6-dichlorindophenol*, justificando o baixo rendimento para a oxidação do corante devido à combinação de uma redução lenta irreversível de oxigênio e também para a oxidação do corante, favorecendo a recombinação elétron-lacuna, típica para os poluentes orgânicos aquosos.

O efluente água vermelha é oriundo de uma das etapas do processo de purificação do composto explosivo 2,4,6-trinitrotolueno (TNT) e será utilizado como substrato teste para os materiais fotocatalíticos elaborados neste estudo. Ele está listado como um resíduo perigoso pela “*United States Resource Conservation and Recovery Act*” (USRCRA) baseado na sua reatividade (RYON 1986 apud RIBEIRO 2008). Segundo BARRETO-RODRIGUES et al. (2007), na remediação de efluentes contendo compostos nitroaromáticos, a biorecalcitrância de seus constituintes torna os procedimentos convencionais de tratamento (biológicos) praticamente inviáveis. Desta forma, diferentes alternativas têm sido propostas baseadas em processos emergentes como processos oxidativos avançados homogêneos ou heterogêneos,

processo fenton e foto-fenton, processos de adsorção com carvão ativado, oxidação úmida, entre outros (WEIA et al., 2011, ZHANG et al., 2010, CHEN et al., 2007 e AYOUB et al., 2011).

Neste contexto, LI et al. (1998), estudaram a oxidação do TNT em uma solução a 0,31 mM e pH 3,0 por processos UV/Fenton tendo sido reportado destruição total do TNT em 1 h de tratamento com 95% de mineralização. HESS et al. (2003), em uma solução a 0,22 mM de TNT conseguiram a degradação completa em 2 h, tendo como processo H_2O_2 e Fe^{+3} . MATTA et al. (2007), em 48 h de tratamento, utilizando minerais ferrosos como fonte de ferro e adição de 80 mM de H_2O_2 obtiveram eficiência de 58% na redução de TNT (solução a 0,11 mM). No estudo de efluentes industriais BARRETO-RODRIGUES et al. (2009a) exploraram a otimização dos processos de ferro zero-valente e fenton combinados, para o tratamento de águas residuais da indústria de TNT e observaram que o tratamento foi altamente eficiente, removendo 100% de TNT, 100% do nitrogênio orgânico e 95,4% do carbono orgânico dissolvido.

Adicionalmente, é importante salientar que são escassos os estudos de tratabilidade de efluentes da indústria de explosivos com fotocatalise heterogênea.

4 METODOLOGIA

4.1 REAGENTES

Todos os reagentes utilizados no estudo foram de grau analítico ou superior e são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1- Reagentes utilizados na experimentação.

<i>Reagente</i>	<i>Marca</i>
Tetraisopropóxido de Titânio (98%)	Acros
Álcool Isopropílico P.A	Vigui
Peróxido de hidrogênio P.A	Synth
Polietilenoglicol	PM
Nitrato de Prata 0,2 mol/L	Plat-Lab

4.2 CORANTES

4.2.1 Corante reativo Azul QR-19

O corante reativo Azul QR-19, grau técnico, foi utilizado no estudo em uma solução aquosa com concentração de 20 mg/L, sendo esse o valor usual em estudos realizados com o mesmo corante (PERALTA-ZAMORA et al., 2012a, b).

4.2.2 Água vermelha

A amostra do efluente água vermelha é oriunda da empresa IMBEL (Indústria de Materiais Bélicos), localizada no Estado de São Paulo. O efluente é originado a partir da fase de purificação do processo de fabricação do trinitrotolueno.

Depois de coletado em temperatura ambiente foi armazenado sob refrigeração, para análise posterior. Foram utilizadas amostras diluídas (1:1000), para redução da coloração intensa do efluente, que dificulta a penetração da radiação e pelo valor comercial de alguns compostos presentes na água vermelha, que podem ser reutilizados antes da destinação final como efluente.

4.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Para melhor avaliar o processo de preparação de materiais fotocatalíticos a base de TiO₂ e vidro borossilicato, foi realizado estudo multivariado fundamentado em planejamento fatorial completo contendo três fatores ou variáveis experimentais em dois níveis, resultando em oito experimentos realizados em triplicata, totalizando 24 experimentos. As variáveis foram: presença do dopante prata no catalisador [X1], a presença de PEG no catalisador [X2] e a presença de peróxido [X3]. Os níveis e os fatores independentes foram selecionados com base nos valores obtidos nos experimentos preliminares e podem ser observados na Tabela 2.

Tabela 2 - Condições de estudo do planejamento experimental.

Fator/Nível	(-1)	(+1)	Referência
(X1) [Ag] (%)	0,0	0,5	ILIEV (2006); SOBANA (2006); ZHAO;CHEN (2011).
(X2) H ₂ O ₂ (%)	0	1	ZHAO;CHEN, (2011). UBONCHONLAKATE (2012);
(X3) PEG (g)	0	2	CALDERON-MORENO (2013); SEGOTA (2011).

A relação tetraisopropóxido de titânio/isopropanol e a temperatura de calcinação foram mantidas constantes, em 1:5 e 550 °C respectivamente.

No Quadro 1 são apresentados os dados da geratriz do planejamento experimental 2³ para a degradação do corante industrial Azul QR-19.

ENSAIO		(1) [Ag]	(2) H ₂ O ₂	(3) PEG	RESPOSTA
1	Base	-	-	-	Aderência Descoloração
2	BAG	+	-	-	
3	BPX	-	+	-	
4	BAGPX	+	+	-	
5	BPG	-	-	+	
6	BAGPG	+	-	+	
7	BPXPG	-	+	+	
8	BAGPXPG	+	+	+	

Quadro 1 - Dados do planejamento experimental.

Os ensaios foram realizados em triplicata.

A análise de variância (ANOVA) foi utilizada para avaliar numericamente a dimensão dos efeitos e a qualidade de ajuste dos modelos matemáticos obtidos (equação 1). Os resultados experimentais foram avaliados utilizando o programa Statistica 8.0 e a análise gráfica foi feita através de Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) (SCARMÍNIO; BRUNS; NETO, 2002; GILONI-LIMA et al., 2010).

$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{12}x_1x_2 + e \quad (1)$$

Onde:

Y = resposta das variáveis;

b₀, b₁, b₂ = coeficientes de regressão;

x₁, x₂ = variáveis em estudo.

4.4 PREPARAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES

4.4.1 Preparo da solução

Para formação da solução contendo o catalisador, 4 mL do precursor tetraisopropóxido de titânio foi adicionado a 20 mL de álcool isopropílico, com agitação por 1 hora, e 5 mL de H₂O destilada, com agitação por mais 1 hora. As placas de vidro borossilicato imersas na solução foram mantidas à temperatura ambiente por 24 horas para a formação do gel e então calcinadas em mufla á 550 °C por 4 horas para originar a mudança de fase cristalina do óxido. Foram preparadas

soluções com adição de peróxido de hidrogênio (PA), nitrato de prata (0,2 mol/L) e polietilenoglicol (PA), conforme as proporções descritas na Tabela 2.

A Figura 6 ilustra o fluxograma descritivo de todos os processos envolvidos na produção e análise do material.

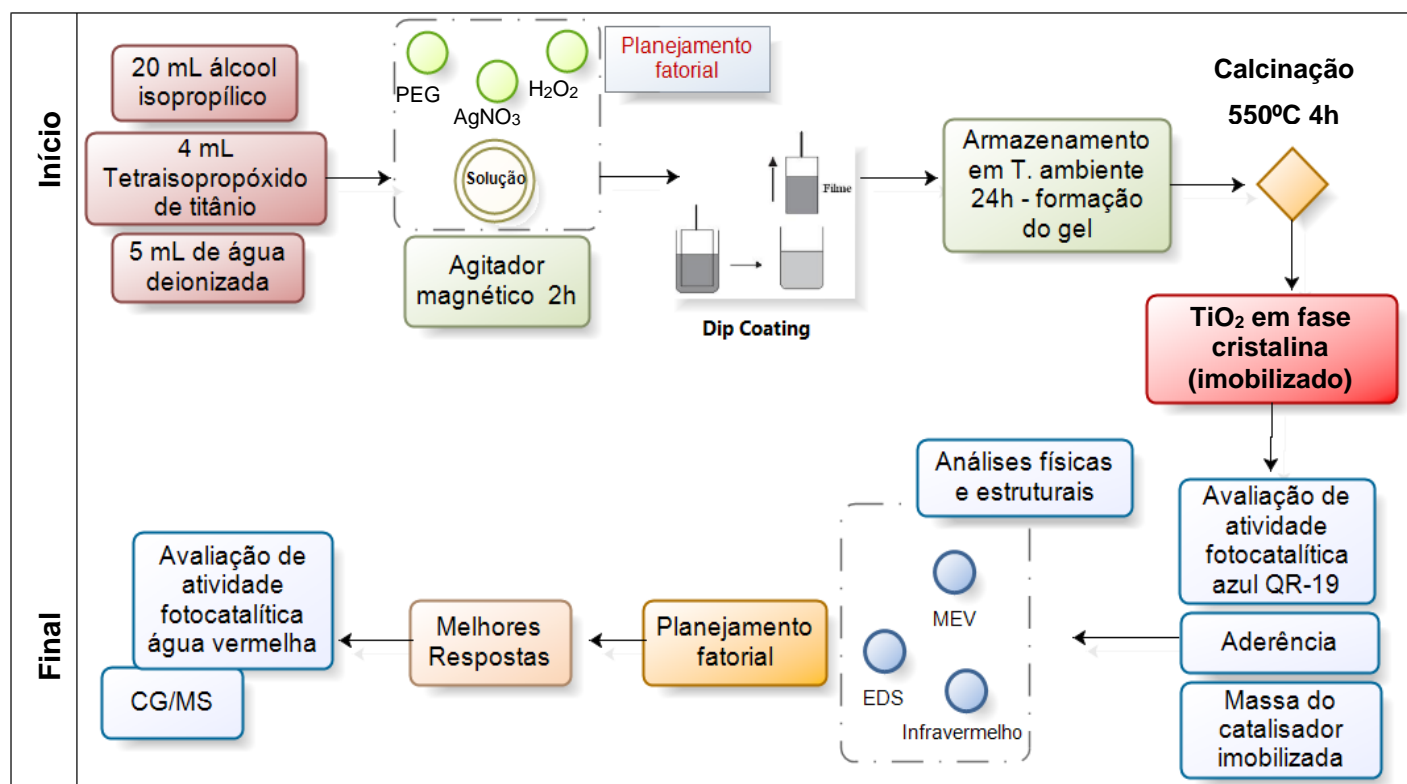


Figura 6 - Fluxograma demonstrativo do desenvolvimento da parte experimental.

4.4.2 Preparo da superfície para imobilização

Foram utilizadas placas de vidro borossilicato de dimensões 25,4 x 76,2 mm e espessura 1-1,2 mm.

A superfície dos suportes de vidro foi limpa com água e detergente neutro, tratada com solução de NaOH 1 mol/L por 2 horas. Em seguida, as placas foram tratadas com solução HCl 2 mol/L por 2 horas e enxaguadas com água deionizada e isopropanol a fim de retirar qualquer resíduo de gordura da superfície.

4.4.3 Imobilização do catalisador

O catalisador dióxido de titânio foi imobilizado em substrato vidro borosilicato, pela técnica de sol-gel, através do mecanismo *dip-coating*, onde o substrato é imerso na solução formada pelo catalisador, com velocidade (0,05 m/s), tempo (2 segundos) e número de submersões controladas (três submersões), através de um mecanismo de imersão. Um esquema representativo do processo e o equipamento utilizado no estudo são mostrados nas Figuras 7 e 8.

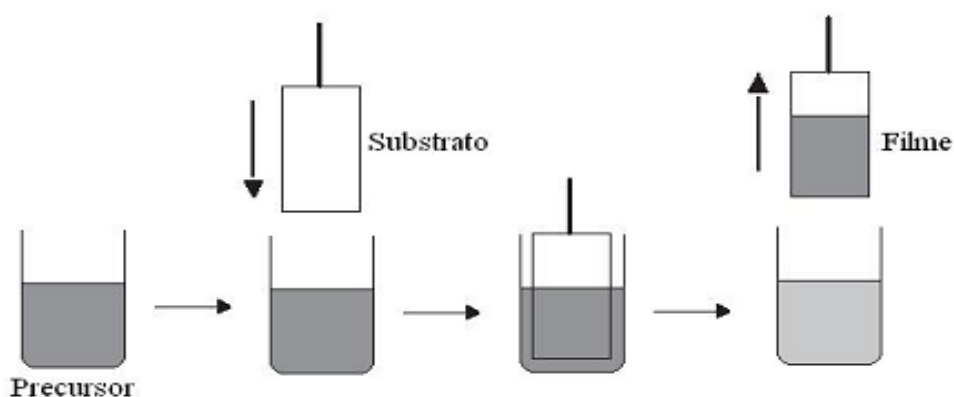


Figura 7 - Mecanismo de imersão *Dip-coating*.

Fonte: NASSAR et al., 2003.

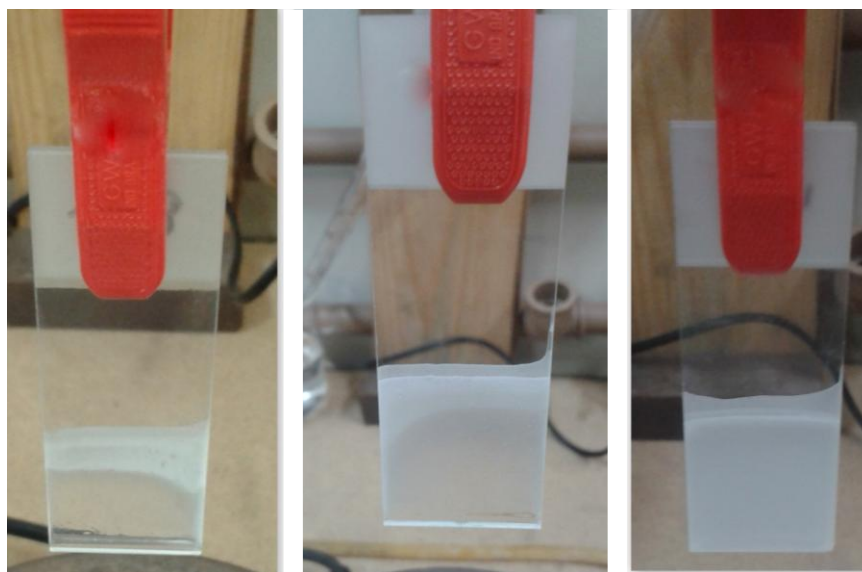


Figura 8 - Lâmina de vidro borosilicato submetida às etapas sucessivas de deposição via *Dip-coating*.

4.5 TÉCNICAS DE ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO

Para avaliar as características físicas e estruturais do material obtido, foram realizadas análises de aderência, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier. Também foi determinada a massa de catalisador incorporada no substrato e avaliada a atividade fotocatalítica do material imobilizado, sendo todas as análises descritas a seguir:

4.5.1 Aderência

As placas de vidro imobilizadas com o semicondutor tiveram sua massa medida, e posteriormente foram alocadas em frascos erlenmeyer, mantidos em mesa agitadora de bancada (*shaker*) modelo SOLAB SL 222, por períodos de tempo pré-determinados (0, 30, 60, 90, 120, 150, 180 e 1440 min) e velocidade de agitação de 180 rpm, a 25 °C. Após estes períodos, as placas foram secas em estufa e a massa novamente medida, sendo analisadas quanto à concentração de material que permaneceu nas placas após o tempo de agitação.

4.5.2 Massa de catalisador

As placas de vidro tiveram sua massa medida antes da imobilização do semicondutor, massa inicial (M_i), e após a calcinação, massa final (M_f). A Massa de catalisador incorporada nas placas foi calculada pela diferença das massas.

4.5.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada para avaliar a estrutura superficial do material em estudo (morfologia superficial). Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura Hitachi TM 3000, operando em 15 kV, com ampliações de 200, 800 e 1000x.

Para a análise tanto do MEV como do MEV com o mecanismo de EDS acoplado, as amostras utilizadas foram as mesmas. Elas foram fixas através de uma fita adesiva de carbono sobre um suporte de alumínio e alocadas no equipamento.

4.5.4 Espectroscopia de infravermelho

Após a calcinação, as placas contendo o catalisador sintetizado foram analisadas através da espectroscopia no infravermelho para determinar os grupos funcionais presentes no material imobilizado.

As leituras de IV foram realizadas em um espectrofotômetro Perkin Elmer, modelo Frontier. As análises foram realizadas no modo de refletância na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} com uma resolução de 2 cm^{-1} e acumulação de 16 varreduras. O perfil espectral foi obtido através da prensagem de misturas preparadas com as amostras em pó e KBr de grau espectroscópico.

4.5.5 Avaliação da atividade fotocatalítica

A atividade fotocatalítica do material catalítico preparado frente a degradação de substâncias recalcitrantes, sob radiação artificial visível, foi medida em um reator fotocatalítico de bancada, através da degradação do corante reativo Azul QR-19 e posteriormente através da degradação do efluente industrial água vermelha.

O reator foi do tipo batelada, constituído de um tubo de vidro transparente, com diâmetro interno de 6 cm e altura de 18 cm (volume de 500 mL), circundado por uma camisa de vidro com conexões de entrada e saída que comportam a passagem de água de refrigeração, e entrada adicional para inserção de ar gerado a partir de um mini compressor. Esse procedimento permitiu a manutenção da temperatura de reação na faixa de 25 °C.

A lâmpada de vapor de mercúrio (125 W) foi fixada no interior de um tubo de quartzo e acoplada no centro do reator. A agitação do meio reacional para manter o catalisador em suspensão foi realizada com o auxílio de agitação magnética. A Figura 9 mostra as características do tratamento e a Figura 10 ilustra o reator em funcionamento.

O sistema foi instalado no interior de uma caixa escura para proteção externa da irradiação UV.

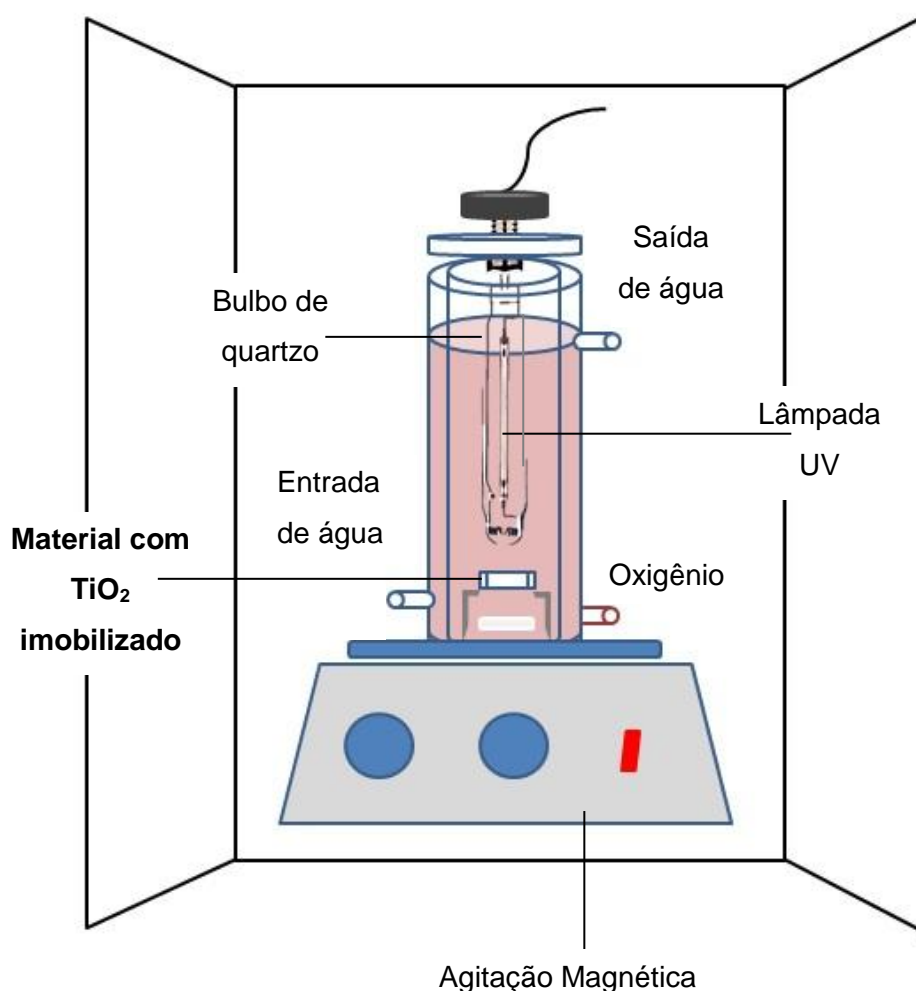


Figura 9 - Reator fotoquímico utilizado no tratamento.



Figura 10 - Reator fotoquímico em funcionamento.

As placas de vidro contendo o fotocatalisador imobilizado foram alocadas no centro do reator contendo as soluções problema a serem tratadas, o corante Azul QR-19 e o efluente água vermelha. Na primeira etapa dos estudos de tratabilidade fotocatalítica com o substrato modelo Azul QR-19 foram realizados tratamentos com tempo de 15 minutos. Na segunda etapa que envolveu um estudo cinético, alíquotas de amostras foram retiradas em períodos de tempo pré-determinados (15-30-45-60-75-90-105-120-150 min) e analisadas em espectrofotômetro UV-vis para determinação do nível de degradação dos compostos nitroaromáticos do efluente industrial água vermelha.

4.5.5.1 Determinação do percentual de descoloração dos corantes

A descoloração foi determinada através de absorvância, medida em espectrofotômetro Bel Photonics Modelo 2000 UV, a 580 nm que corresponde ao

$\lambda_{\text{máx}}$ de absorção do corante Azul QR-19. O percentual de descoloração do corante foi calculado utilizando a equação (2).

$$\% \text{ Descoloração} = [1 - (\text{Abs}_t / \text{Abs}_0)] \cdot 100 \quad (2)$$

Onde:

Abs_t: Absorbância medida da amostra tratada em intervalos de tempo definidos.

Abs₀: Absorbância medida no tempo zero.

4.5.5.2 Caracterização do efluente água vermelha

O efluente industrial, água vermelha, foi caracterizado segundo os parâmetros de demanda química de oxigênio (DQO), fenóis totais e determinação de resíduos de compostos nitroaromáticos, determinados através de Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrofotometria de Massas (CG/MS). As análises estão descritas a seguir:

4.5.5.2.1 Determinação de Fenóis Totais

A concentração de fenóis totais foi determinada colorimetricamente seguindo o procedimento padrão de Folin-Ciocalteu. O princípio do método é a reação entre o reagente de Folin-Ciocalteu e fenóis, com subsequente oxidação dos fenóis e formação de um complexo azul (APHA, 1995).

4.5.5.2.2 Determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO)

As determinações da demanda química de oxigênio foram realizadas de acordo com o procedimento padrão. Em tubos de vidro foram adicionados 3 mL de

amostra do efluente água vermelha, 1,5 mL de solução digestora e 3,5 mL de solução catalisadora. Em seguida, os tubos foram alocados em bloco digestor e mantidos a temperatura de 150 °C por 2 horas. Após resfriamento, foi realizada leitura de absorvidade, no comprimento de onda de 600 nm. A concentração da demanda de O₂ da amostra, em mg/L, foi obtida pela interpolação dos dados obtidos de uma curva de calibração utilizando biftalato de potássio como padrão (APHA, 1995).

4.5.5.2.3 Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas (CG/MS)

Amostras do efluente, bruto e tratado, foram secas por evaporação, e o material resultante redissolvido em metanol de grau cromatográfico e filtrado em membrana de 0,45 micrometros.

As alíquotas foram analisadas em cromatógrafo gasoso Varian 431-GC acoplado a um detector de massa Varian 210-MS, operando em faixa de aquisição de 50-250 u, energia de ionização de 70 eV e modo de aquisição normal (impacto de elétrons; *transferline* coluna/MS a 200 °C) íon trap à 170 °C. A programação de temperatura foi: 50 °C, 1 minuto, 10 °C/minuto até 120 °C; 3 °C/minuto até 200 °C, temperatura do injetor de 200 °C, split 1:25.

Os espectros de massa obtidos foram utilizados para identificar os componentes presentes em ambas as águas residuais, em comparação com os compostos padrão autênticos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Mesmo o TiO_2 sendo o semicondutor mais utilizado em estudos de fotocatalise heterogênea, é possível aprimorar suas propriedades catalíticas na degradação de compostos orgânicos recalcitrantes, através da diminuição das reações de recombinação entre o par elétron/lacuna, aumentando o espectro de absorção, deslocando-o para a região do visível com diminuição da energia de *band-gap* e até aumentando a área superficial (ARFAJ, 2013; NOGUEIRA; JARDIM, 1998; CHEN et al., 2010; MITAL; MANOJ, 2011; WANG et al., 2008; GUO et al. 2005).

Neste sentido, buscou-se nesse estudo a obtenção de materiais fotocatalíticos com otimização dessas propriedades, através do emprego de diferentes rotas reacionais de síntese. Conforme descrito na seção de materiais e métodos, os materiais fotocatalíticos obtidos pelas 8 (oito) diferentes rotas reacionais foram caracterizados, e os resultados estão descritos a seguir.

5.1 ASPECTO VISUAL

O aspecto visual dos materiais fotocatalíticos obtidos pode ser observado na Figura 11, após a calcinação.

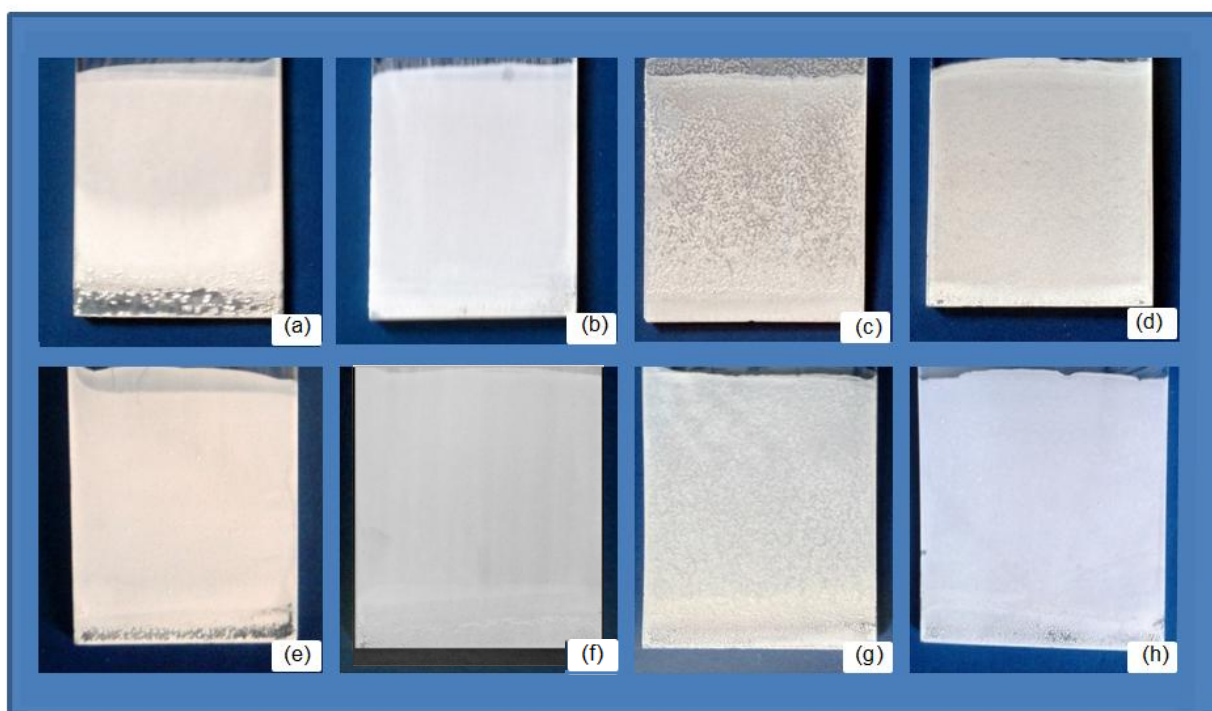


Figura 11 – Aspecto visual do material imobilizado (a) Base: Ensaio base composto de tetraisopropóxido e isopropanol; (b) BAg: Ensaio base com adição de prata; (c) BPX: Ensaio base com adição de H_2O_2 ; (d) BAgPX: Ensaio base com adição de prata e H_2O_2 ; (e) BPG: Ensaio base com adição de PEG; (f) BAgPG: Ensaio base com adição de prata e PEG; (g) BPXPG: Ensaio base com adição de H_2O_2 e PEG; (h) BAgPXPG: Ensaio base com adição de prata, H_2O_2 e PEG.

Visualmente, os filmes de TiO_2 obtidos pelos ensaios com presença do polietilenoglicol, peróxido de hidrogênio e nitrato de prata (imagens “b”, “c”, “d”, “e”, “f”, “g” e “h” da Figura 11), apresentaram-se mais homogêneos em relação àqueles obtidos no ensaio contendo apenas o precursor de titânio e isopropanol (imagem “a” da Figura 11). Comparando a aparência do material em relação aos aditivos, percebe-se que o material com prata e polietilenoglicol em sua composição (imagens “b”, “d”, “e”, “f”, “g” e “h” da Figura 11), possui distribuição mais homogênea do catalisador em relação ao material contendo precursor de titânio e peróxido de hidrogênio (imagens “a” e “c” da Figura 11), confirmando a função do PEG como agente de direcionamento e da prata como um modificador de superfície.

5.2 MASSA DE CATALISADOR IMPREGNADA

A massa de catalisador depositada nos substratos de vidro é apresentada na Tabela 3.

Tabela 3 - Massa de catalisador imobilizada nos substratos de vidro borosilicato.

ENSAIO	MASSA MÉDIA INCORPORADA (g)	Desvio padrão (g)
B (BASE)	0,0020	±0,0001
B _{Ag}	0,0040	±0,0001
B _{PX}	0,0030	±0,0001
B _{AgPX}	0,0036	±0,0001
B _{PG}	0,0029	±0,0001
B _{AgPG}	0,0029	±0,0001
B _{PXPG}	0,0036	±0,0001
B _{AgPXPG}	0,0030	±0,0001

Base: Ensaio base composto de tetraisopropóxido e isopropanol; B_{Ag}: Ensaio base com adição de prata; B_{PX}: Ensaio base com adição de H₂O₂; B_{AgPX}: Ensaio base com adição de prata e H₂O₂; B_{PG}: Ensaio base com adição de PEG; B_{AgPG}: Ensaio base com adição de prata e PEG; B_{PXPG}: Ensaio base com adição de H₂O₂ e PEG; B_{AgPXPG}: Ensaio base com adição de prata, H₂O₂ e PEG.

A pequena diferença de massa de catalisador dentre as amostras com características semelhantes indica boa repetibilidade na metodologia de impregnação.

Conforme pode ser observado na Figura 12, assim como na aparência visual do material, a adição de prata, peróxido de hidrogênio e polietilenoglicol, influenciou na incorporação, obtendo uma massa maior de catalisador nas placas em relação ao ensaio contendo apenas o precursor de titânio e isopropanol (ensaio BASE).

O ensaio que obteve a maior massa de catalisador aderida ao material foi o ensaio contendo o aditivo prata (B_{Ag}), o que pode ser confirmado visualmente na Figura 11, onde os ensaios com essa composição (imagens “b”, “d”, “f” e “h”) apresentaram-se mais homogêneos e com uma densidade de cobertura maior de catalisador.

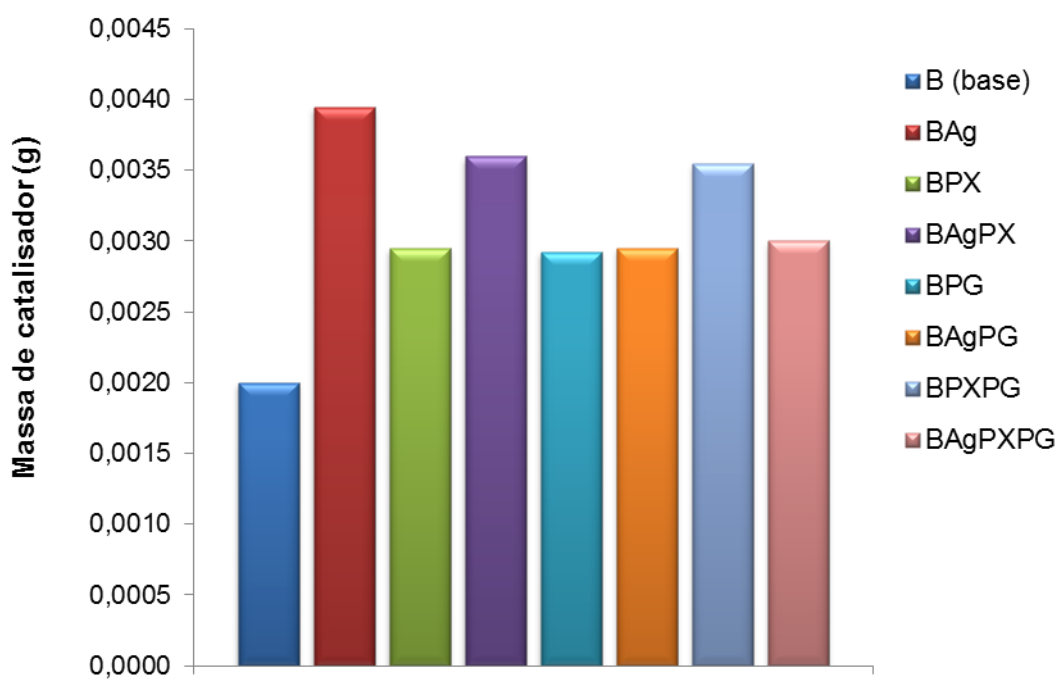


Figura 12- Massa de catalisador impregnada no substrato de vidro borossilicato.

5.3 ADERÊNCIA

A aderência dos catalisadores nos substratos de vidro foi testada por um período de 24 horas, sendo os valores de massa lixiviada apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Massa média de catalisador lixiviada no teste de aderência.

Tempo (min)	Massa de catalisador (g)								Desvio padrão (g)
	Base	BAg	BPX	BAgPX	BPG	BAgPG	BPXPG	BAgPXPG	
0	0,0020	0,0040	0,0030	0,0036	0,0029	0,0029	0,0036	0,0030	±0,0001
30	0,0014	0,0039	0,0029	0,0033	0,0026	0,0028	0,0034	0,0026	±0,0001
60	0,0008	0,0034	0,0024	0,0033	0,0026	0,0028	0,003	0,0022	±0,0001
90	0,0008	0,0034	0,0023	0,0032	0,0026	0,0028	0,0028	0,0022	±0,0001
120	0,0008	0,0034	0,0023	0,0032	0,0026	0,0028	0,0028	0,0021	±0,0001
150	0,0008	0,0034	0,0023	0,0032	0,0026	0,0028	0,0028	0,0021	±0,0001
180	0,0008	0,0033	0,0023	0,0032	0,0026	0,0026	0,0026	0,0021	±0,0001
1440	0,0008	0,0033	0,0023	0,0032	0,0026	0,0026	0,0023	0,0021	±0,0001
Massa final (%)	40	82	77	89	90	90	64	70	±0,5

Base: Ensaio base composto de tetraisopropóxido e isopropanol; BAg: Ensaio base com adição de prata; BPX: Ensaio base com adição de H₂O₂; BAgPX: Ensaio base com adição de prata e H₂O₂; BPG: Ensaio base com adição de PEG; BAgPG: Ensaio base com adição de prata e PEG; BPXPG: Ensaio base com adição de H₂O₂ e PEG; BAgPXPG: Ensaio base com adição de prata, H₂O₂ e PEG.

É possível observar que em todas as condições experimentais ensaiadas, significativa quantidade de massa de fotocatalisador imobilizado foi lixiviada. No entanto, há estabilização na perda de massa aderida após 30 min para o ensaio BPG, 60 min para o ensaio Base, 90 min para os ensaios BPX, BAgPX e 120 min para o ensaio BAgPXPG, sendo que no tempo 180 min, a perda de massa já havia estabilizado para quase todos os ensaios, com exceção do ensaio BPXPG.

O percentual de massa de catalisador que permaneceu no substrato após lixiviação por 24 horas foi expresso graficamente, estando ilustrado na Figura 13.

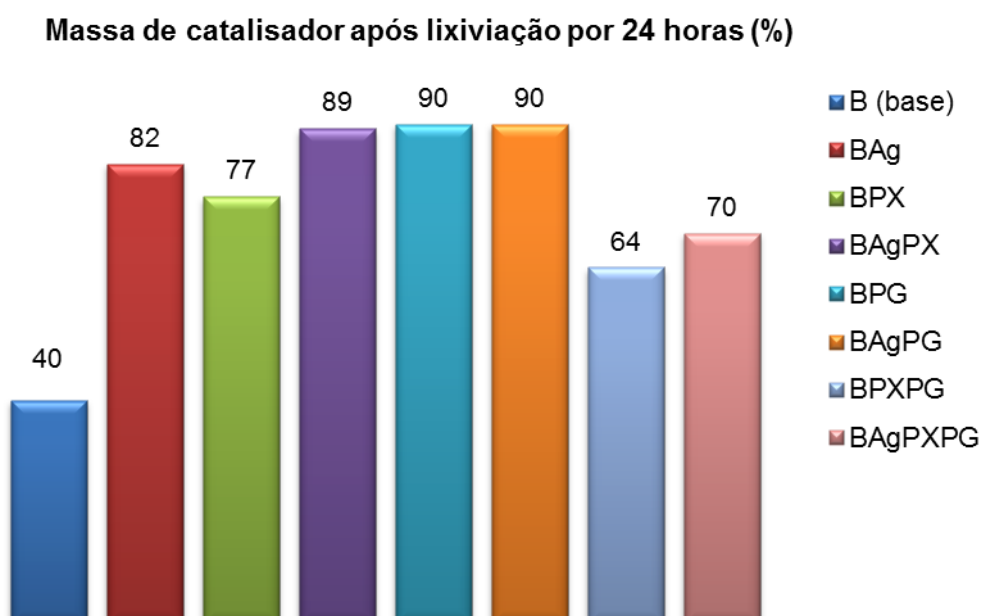


Figura 13 - Aderência do catalisador – massa de catalisador restante após lixiviação do material calcinado.

Percebe-se que os fatores de maior influência na aderência do catalisador no substrato de vidro foram o dopante prata e o polietilenoglicol (BAgPG, BPG, BAgPX e BAg), com 90%, 89% e 82% da massa de catalisador aderida ao substrato no final da lixiviação (1440 min).

SONAWANE et al. (2004), em um trabalho semelhante, também verificaram que a adição de polietilenoglicol melhora a aderência do material imobilizado em vidro, além de não alterar as propriedades ópticas das películas de TiO₂.

5.4 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Como já citado anteriormente, a espectroscopia de infravermelho é uma das técnicas mais utilizadas para verificar informações moleculares. A Figura 14 apresenta o perfil das curvas do espectro de infravermelho obtidas para cada material fotocatalítico preparado, após a calcinação.

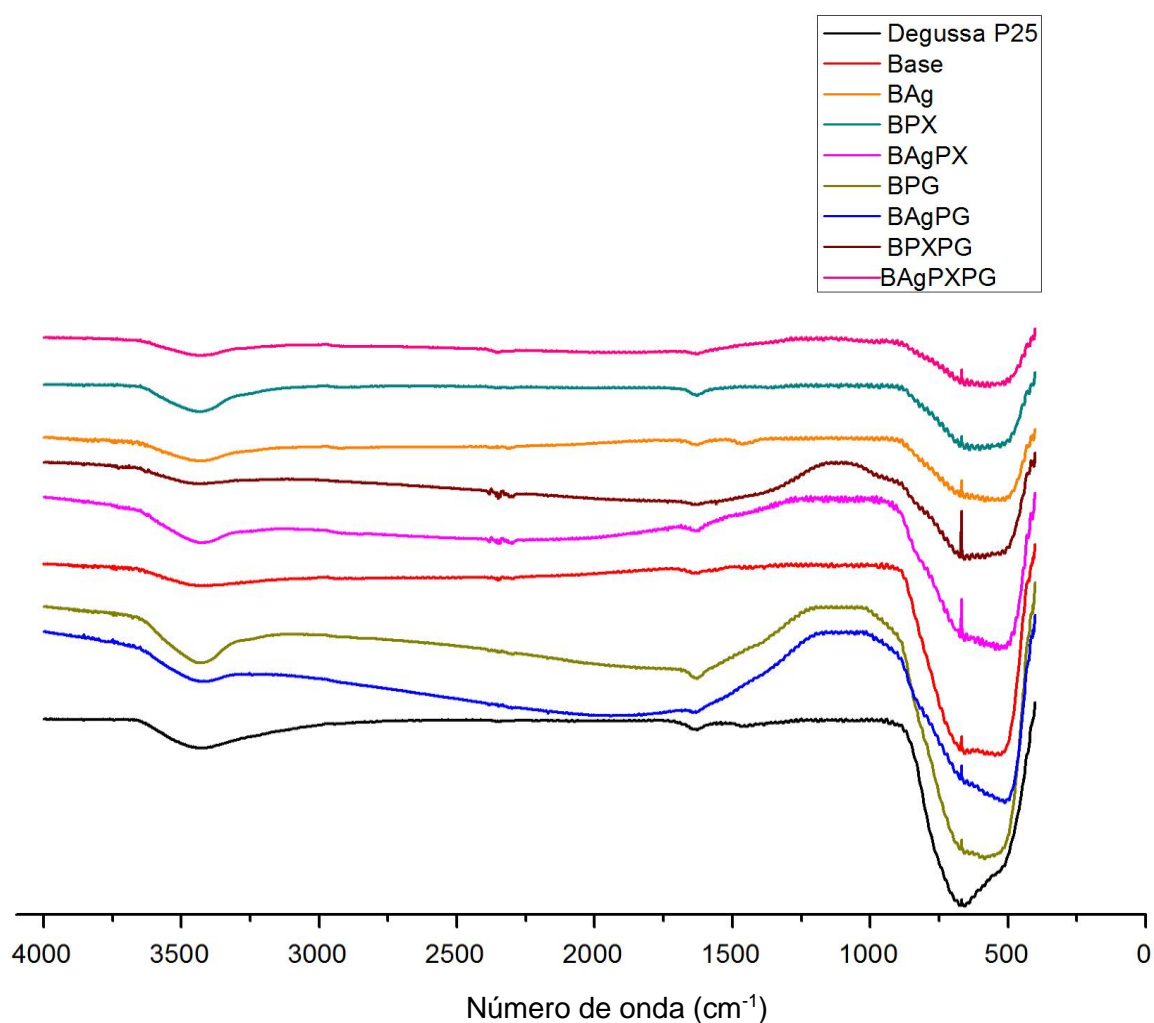


Figura 14 – Espectro de Infravermelho do material após o processo de calcinação. Base: Ensaio base composto de tetraisopropóxido e isopropanol; BAg: Ensaio base com adição de prata; BPX: Ensaio base com adição de H₂O₂; BAgPX: Ensaio base com adição de prata e H₂O₂; BPG: Ensaio base com adição de PEG; BAgPG: Ensaio base com adição de prata e PEG; BPXPG: Ensaio base com adição de H₂O₂ e PEG; BAgPXPG: Ensaio base com adição de prata, H₂O₂ e PEG.

Os espectros de infravermelho de todos os ensaios apresentaram bandas entre 3000 e 3500 cm^{-1} , possivelmente referente ao estiramento do grupamento OH^- , provenientes de água adsorvida nos materiais e do álcool isopropílico utilizado no preparo da solução. Os espectros dos filmes contendo PEG mostram um aumento na intensidade de pico nessa região, correspondente aos diferentes grupos hidroxila (OH ligado ou adsorvido a Ag-TiO_2), o que sugere que o teor de hidroxilas dos filmes aumenta com a presença desse aditivo, fato este também observado por SONAWANE et al. (2004).

Percebem-se também bandas de absorção em 600 cm^{-1} indicando a presença de ligações O-Ti-O (SILVERSTEIN et al., 1979). Como esperado, os espectros não apresentaram picos de outras ligações químicas.

Como evidencia a Figura 15, e que também pode ser visualizado na Figura 14, as placas revestidas com o semiconductor contendo o dopante prata não apresentaram nenhum pico diferente quando relacionado aos demais ensaios ou em comparação com o padrão de referência de TiO_2 Degussa P25, pois a técnica de infravermelho identifica apenas grupos funcionais. Dessa forma, realizou-se a microscopia eletrônica de varredura acoplada ao detector de espectroscopia de energia dispersiva, sendo possível assim identificar a composição elementar das amostras.

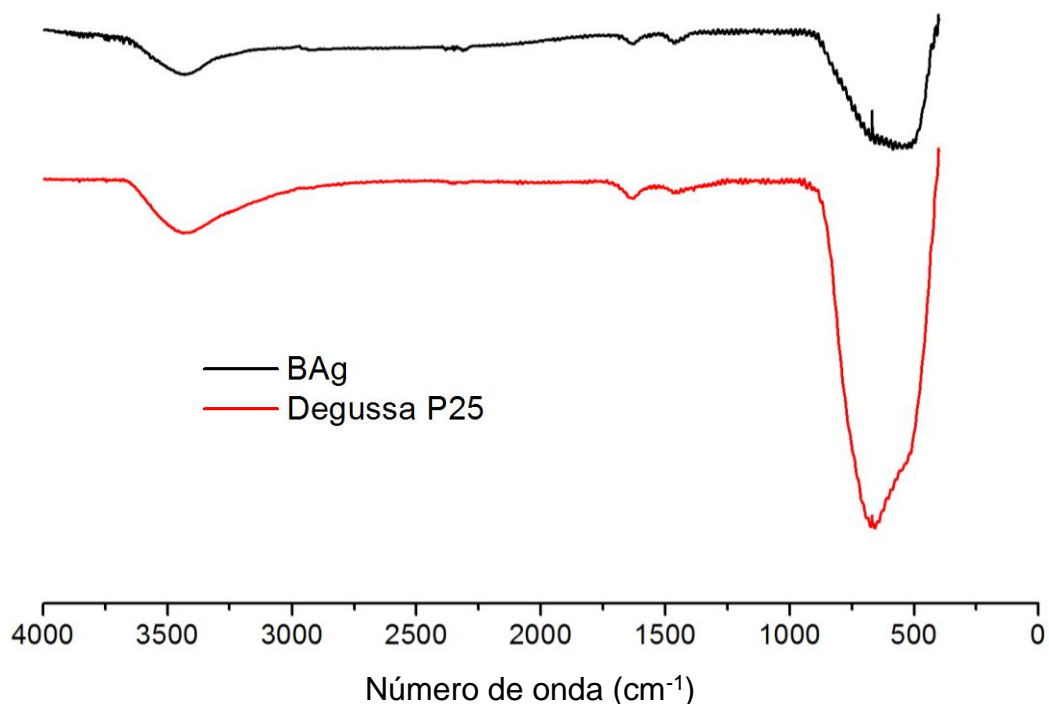


Figura 15 – Espectro de Infravermelho do ensaio Bag (ensaio base com adição de prata) e o padrão Degussa P25.

5.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Nas Figuras 16 e 17 são apresentadas as imagens de microscopia eletrônica de varredura para os catalisadores após a calcinação.

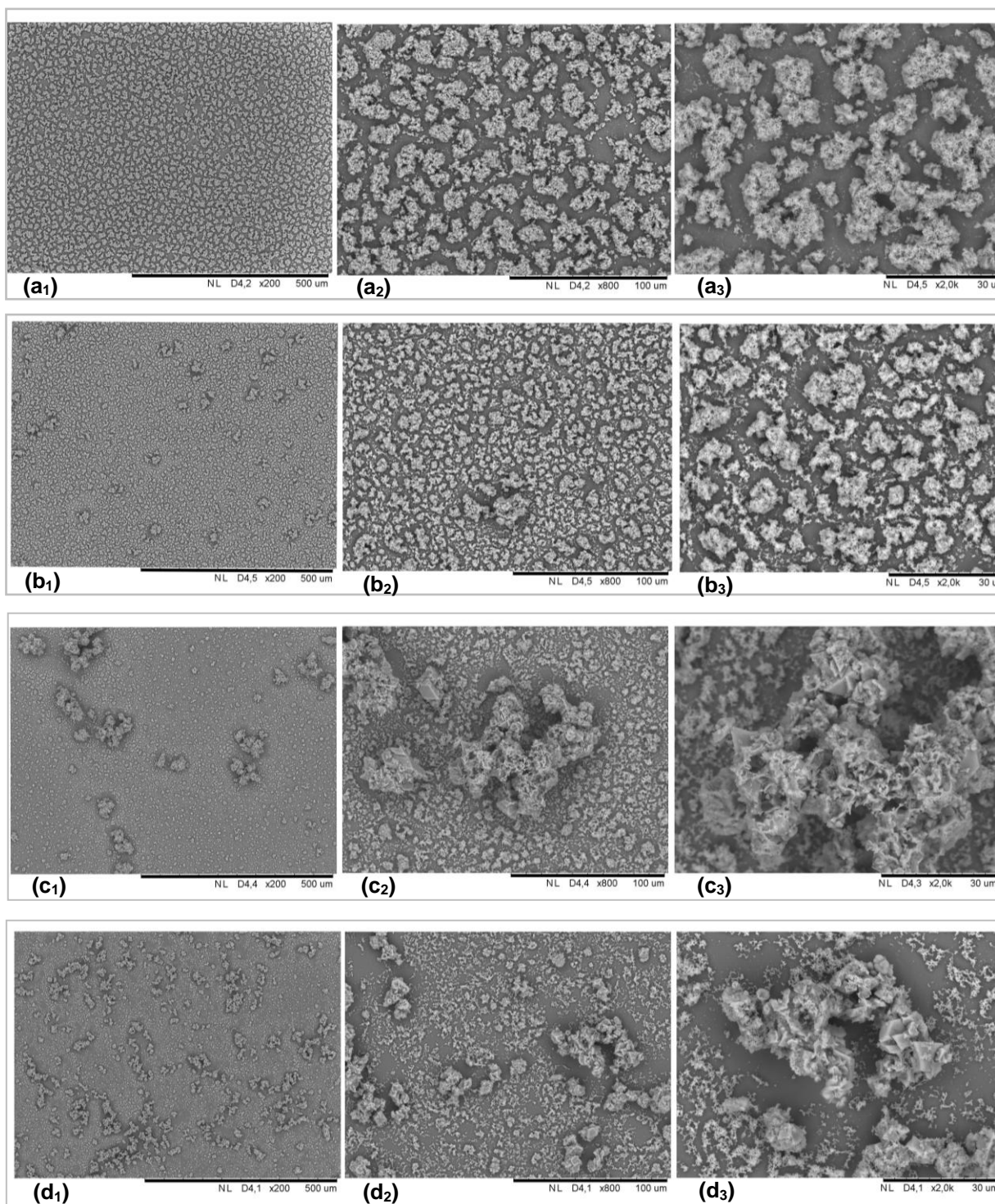


Figura 16 - Microscopia Eletrônica de Varredura do filme de TiO₂ impregnado sobre o vidro para os ensaio do planejamento experimental, com ampliações 1- 200x, b- 800x e c- 2000x, sendo (a) Ensaio base composto de tetraisopropóxido e isopropanol; (b) BAG: Ensaio base com adição de prata; (c) BPX: Ensaio base com adição de H₂O₂; (d) BAGPX: Ensaio base com adição de prata e H₂O₂;

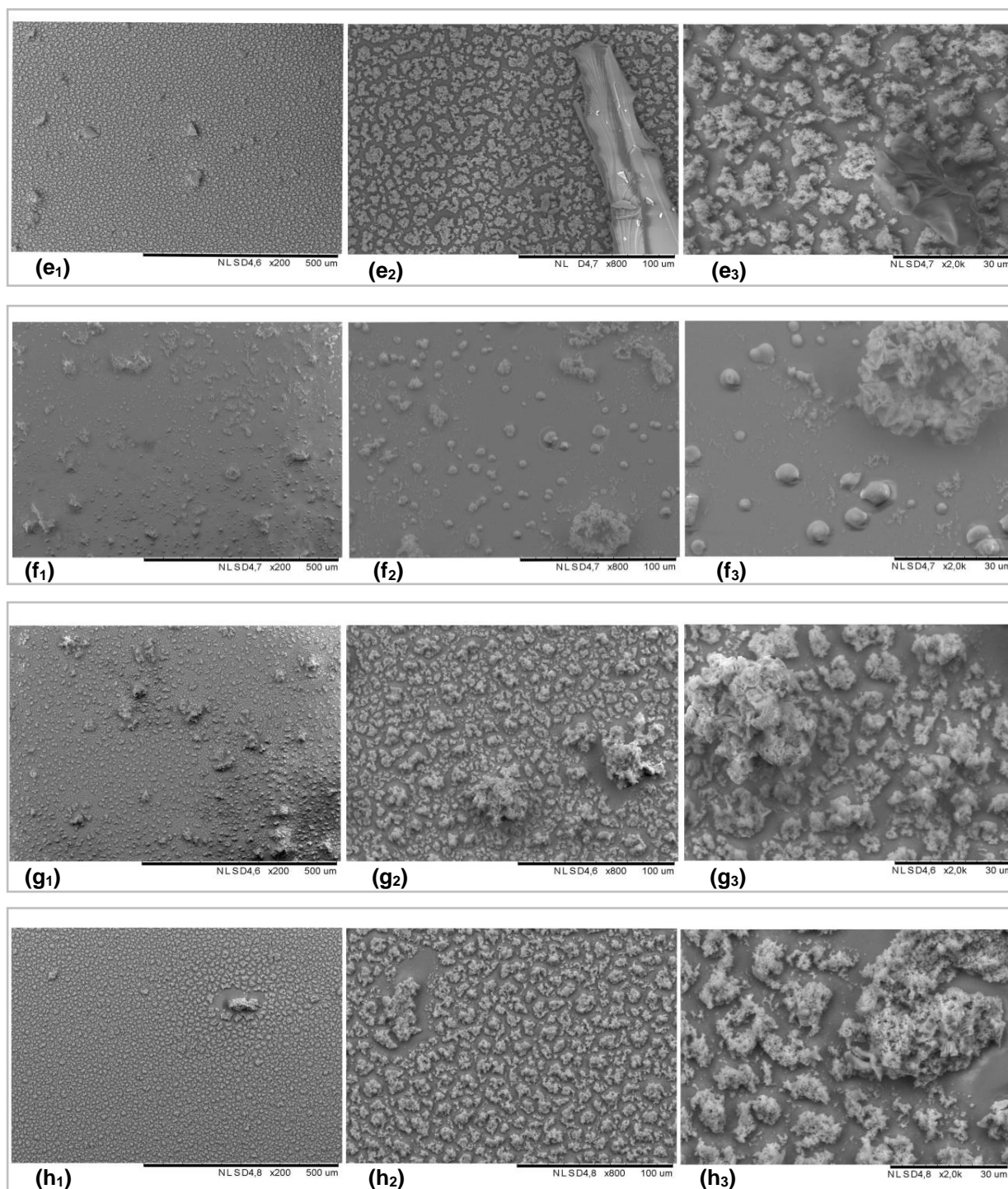


Figura 17 - Microscopia Eletrônica de Varredura do filme de TiO_2 impregnado sobre o vidro para os ensaios do planejamento experimental, com ampliações 1- 200x, b- 800x e c- 2000x, (e) BPG: Ensaio base com adição de PEG (f) BAgPG: Ensaio base com adição de prata e PEG; (g) BPXPG: Ensaio base com adição de H_2O_2 e PEG; (h) BAgPXPG: Ensaio base com adição de prata, H_2O_2 e PEG.

As micrografias permitiram visualizar a superfície e a textura dos sólidos. A análise revela que todas apresentam um tamanho não homogêneo e formato irregular, apresentando algumas partículas dispersas.

Nas imagens (a) e (b) da Figura 16, é possível visualizar a diferença obtida na morfologia do material com a adição de prata (b), típica de nanopartículas de TiO_2 com forma irregular e aglomerada para formar partículas maiores.

Percebe-se que todas as amostras possuem superfícies porosas, o que aumenta a atividade fotocatalítica do material, como evidenciado por GUO et al., 2005.

Observaram-se diferenças texturais e de superfície nos materiais em que o polietilenoglicol foi adicionado ((e), (f), (g) e (h) da Figura 17). As partículas estão menos dispersas.

5.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

Ao MEV pode ser acoplado o sistema de EDS (Sistema de Energia Dispersiva), o qual possibilita a determinação da composição qualitativa e semi-quantitativa das amostras em certa região, a partir da emissão de raios-X característicos emitidos através da interação inelástica do feixe eletrônico com a amostra.

A Tabela 5 e os espectros das Figuras 18 a 25 mostram o valor percentual e a proporção relativa dos elementos titânio e prata nos ensaios. As partículas dispersas e de formato irregular presentes nas micrografias são típicas de materiais nanoestruturados de TiO_2 .

Tabela 5 - Valor percentual dos elementos Titânio e Prata obtidos na análise de MEV- EDS.

	<i>Titânio</i>	<i>Prata</i>
	<i>Massa %</i>	
Base	20,201	0
B Ag	31,424	0
BPX	14,421	0
B AgPX	11,697	0,014
BPG	30,812	0
B AgPG	10,452	0,177
BPXPG	16,376	0
B AgPXPG	10,452	0

Base: Ensaio base composto de tetraisopropóxido e isopropanol; BAg: Ensaio base com adição de prata; BPX: Ensaio base com adição de H₂O₂; BAgPX: Ensaio base com adição de prata e H₂O₂; BPG: Ensaio base com adição de PEG; BAgPG: Ensaio base com adição de prata e PEG; BPXPG: Ensaio base com adição de H₂O₂ e PEG; BAgPXPG: Ensaio base com adição de prata, H₂O₂ e PEG.

Nos ensaios BAg e BAgPXPG, o elemento prata não aparece na análise, um dos motivos pode ser que os teores apresentados estão em níveis traço, abaixo dos limites de detecção da técnica.

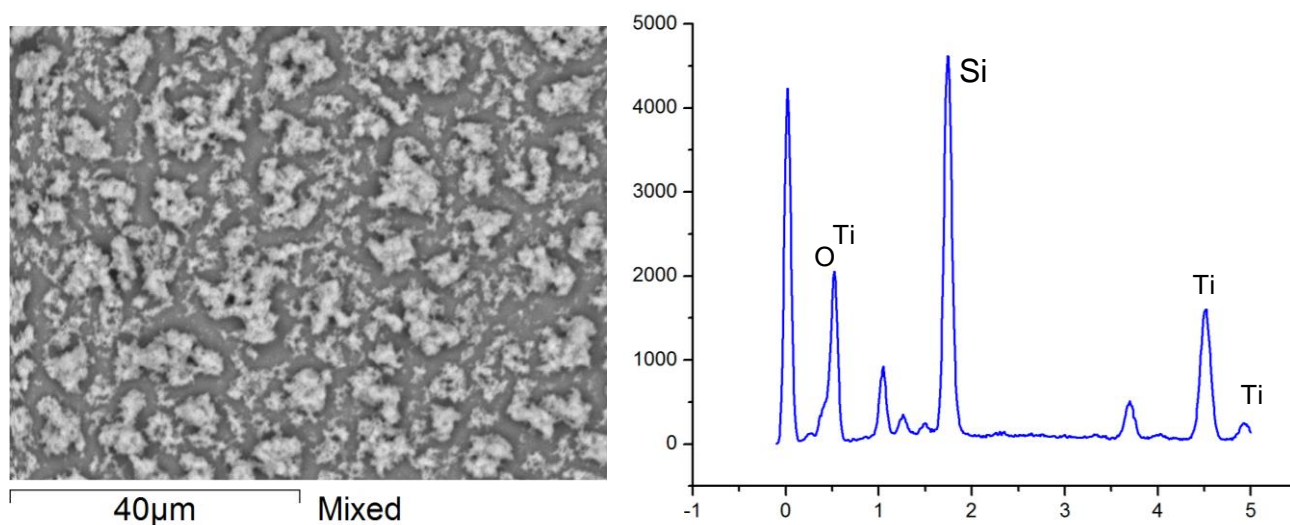


Figura 18 - Microscopia Eletrônica de Varredura do catalisador Base e espectro de EDS para a área analisada.

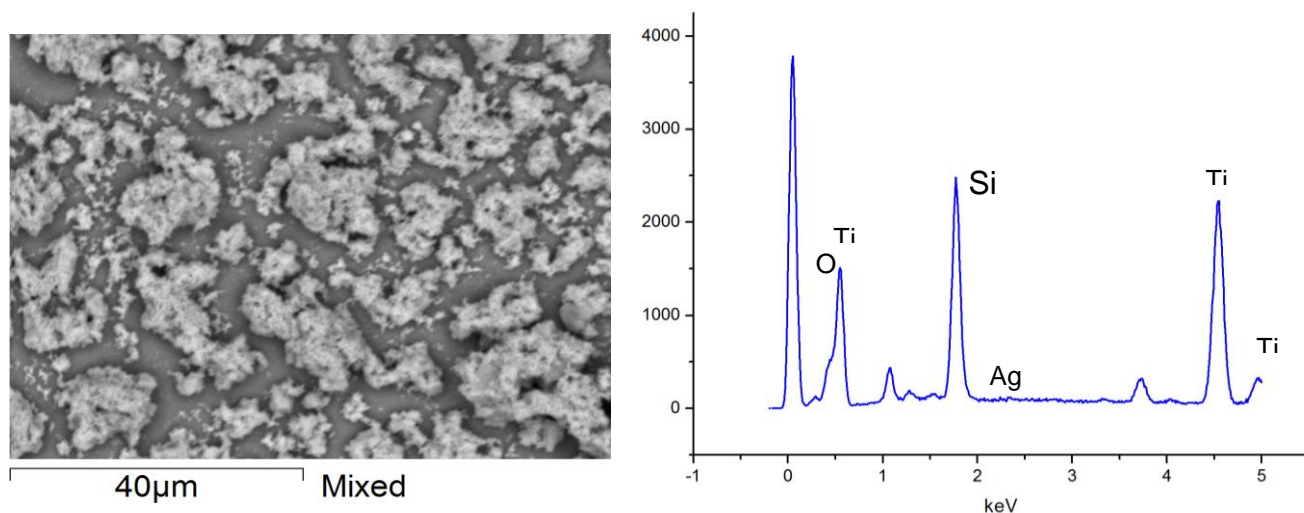


Figura 19 - Microscopia Eletrônica de Varredura do catalisador contendo o dopante prata (BAG) e espectro de EDS para a área analisada.

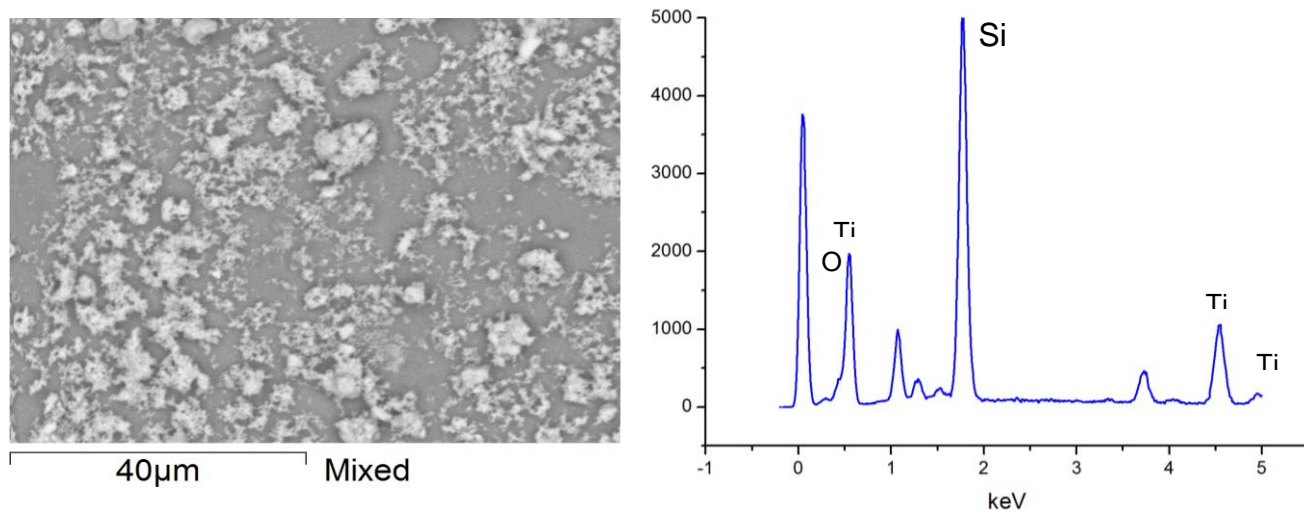


Figura 20 - Microscopia Eletrônica de Varredura do catalisador contendo o aditivo peróxido de hidrogênio (BPX) e espectro de EDS para a área analisada.

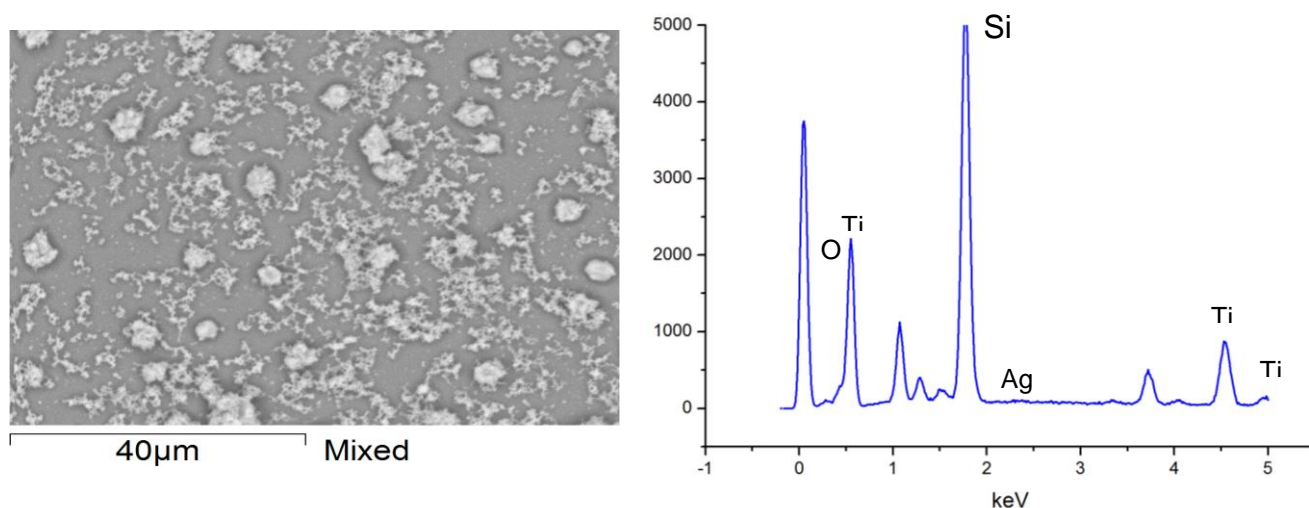


Figura 21 - Microscopia Eletrônica de Varredura do catalisador contendo o dopante prata e peróxido de hidrogênio (BAGPX) e espectro de EDS para a área analisada.

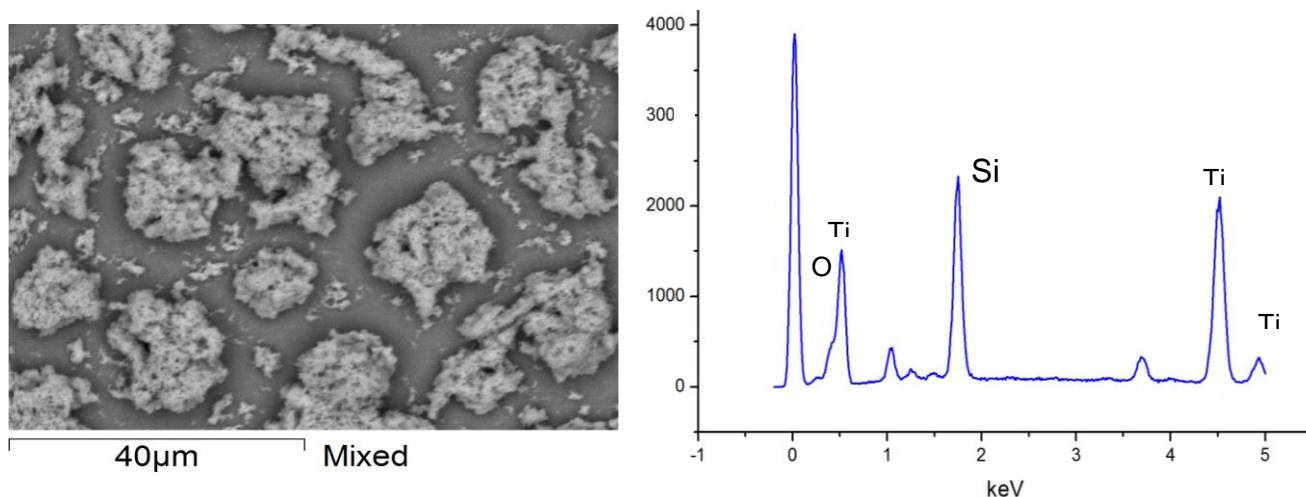


Figura 22 - Microscopia Eletrônica de Varredura do catalisador contendo polietilenoglicol (BPG) e espectro de EDS para a área analisada.

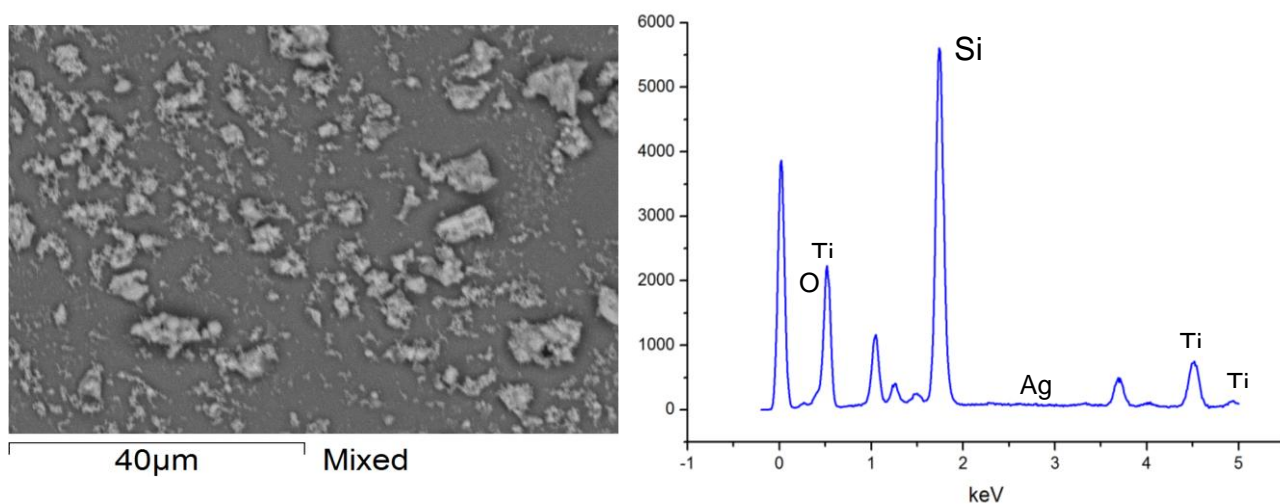


Figura 23 - Microscopia Eletrônica de Varredura do catalisador contendo o dopante prata e polietilenoglicol (BAgPG) e espectro de EDS para a área analisada.

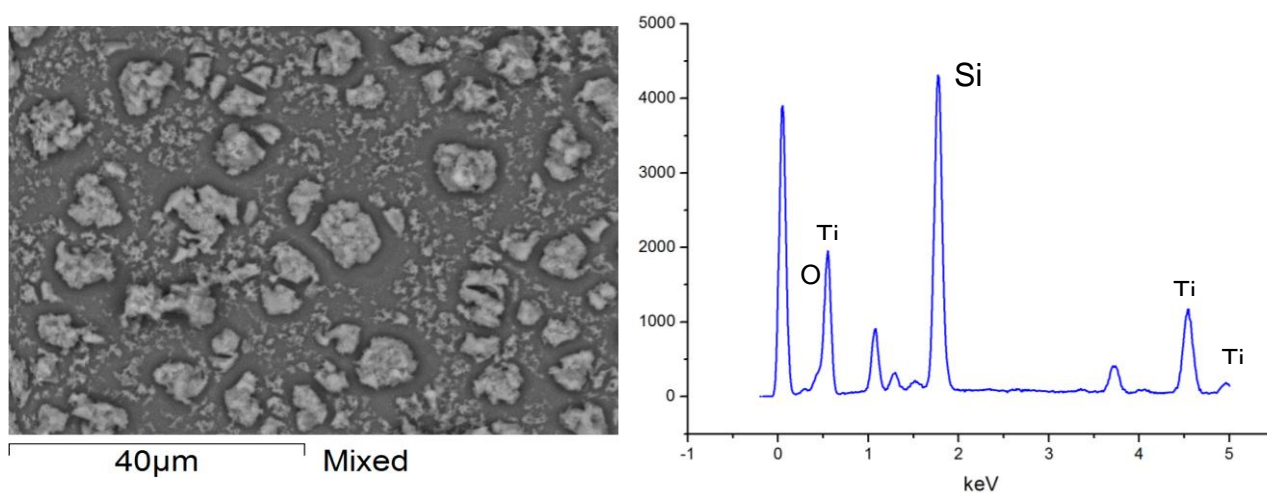


Figura 24- Microscopia Eletrônica de Varredura do catalisador contendo os aditivos peróxido de hidrogênio e polietilenoglicol (BPXPG) e espectro de EDS para a área analisada.

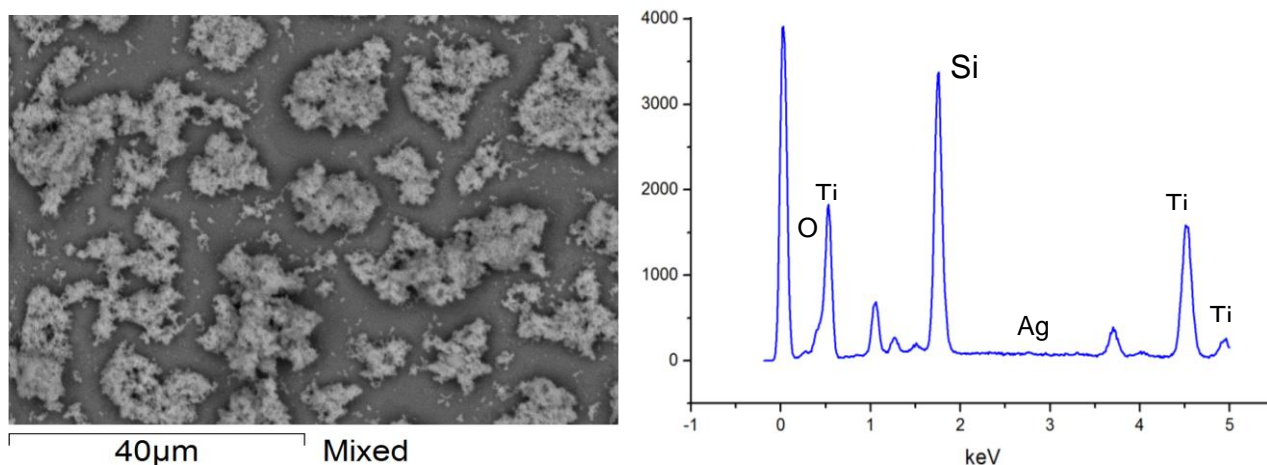


Figura 25 - Microscopia Eletrônica de Varredura do catalisador contendo os três fatores do planejamento experimental (BAGPXPG) e espectro de EDS para a área analisada.

Conforme esperado, observa-se a presença de titânio e oxigênio em todas as amostras analisadas.

Os resultados da microscopia com energia dispersiva apresentaram valores muito distintos para todos os ensaios, além disso, diferente da quantidade de prata adicionado quantitativamente na preparação das amostras. Por exemplo, nos materiais com 0,5% encontrou-se 0,014% (BAGPX) até 0,177% (BAGPG) de prata, e 0% nos demais (BAG e BAGPXPG). Isso provavelmente ocorreu pelo fato de à estrutura do material não ser uniforme, como é evidente nas medidas de microscopia.

MELIAN et al. (2012), obtiveram resultados semelhantes em estudo com Ag-TiO₂ sintetizado e Ag-TiO₂ com dióxido de titânio Degussa P25, sendo que o segundo revelou uma maior uniformidade na deposição, com valores que se aproximaram dos valores teóricos, diferente do primeiro que apresentou valores diferentes (1% de Ag na síntese: 0,71 - 3,56 - 0,48 e 2,87% na análise) o que indica que a deposição é dependente do TiO₂ que está sendo utilizado na preparação do catalisador. Os autores reportaram que o TiO₂ comercial deu origem a uma suspensão muito estável em relação ao TiO₂ sintetizado, que não formou suspensão devido às suas partículas mais pesadas.

5.7 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

Os materiais sintetizados neste trabalho foram aplicados inicialmente para a degradação fotocatalítica do corante Azul QR-19, conforme condições descritas na seção de materiais e métodos. Os resultados da descoloração são apresentados na Figura 26.

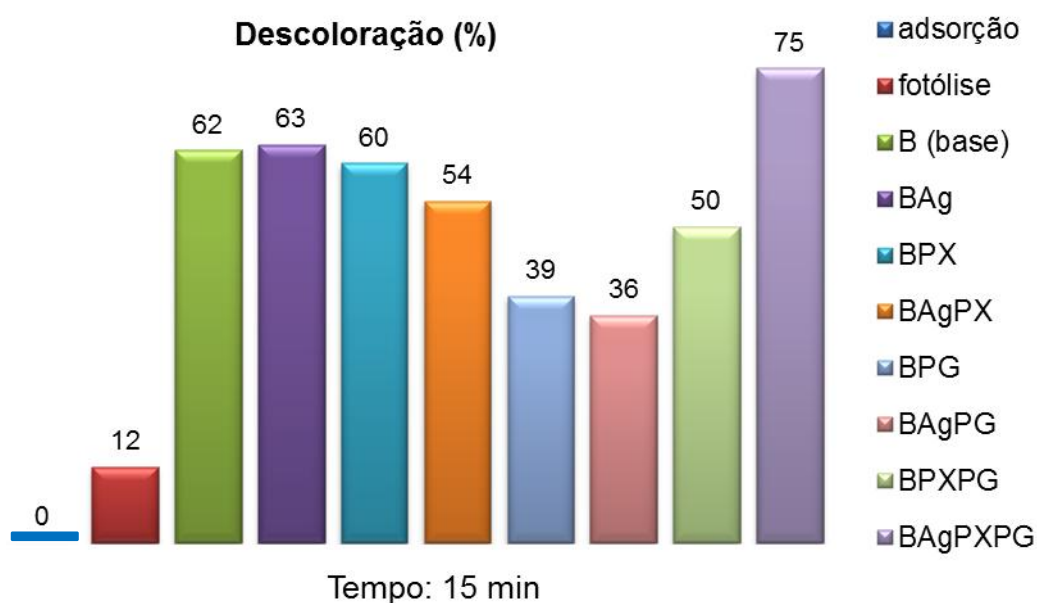


Figura 26 - Descoloração do corante azul QR-19, $\lambda = 580$ nm.

A Figura 26 demonstra o percentual de descoloração do corante no tempo de 15 min de irradiação, durante os testes catalíticos utilizando os diferentes materiais sintetizados.

Previamente aos testes com o material contendo o catalisador, foram realizados ensaios para verificação da degradação por adsorção e fotólise, obtendo descoloração de 0 e 12% respectivamente.

A menor taxa de degradação encontrada para o catalisador imobilizado, foi de 36%, para o ensaio BAgPG, contendo o dopante prata e polietilenoglicol, e a maior taxa, 75%, foi para o ensaio BAgPXPG, contendo o dopante prata, polietilenoglicol e peróxido de hidrogênio.

KALSOOM et al. (2012), estudaram a oxidação do Azul QR-19, utilizando H_2O_2 e luz UV, e obtiveram 50% de descoloração do corante.

O aumento da atividade fotocatalítica para materiais dopados está relacionado com a mudança na absorção óptica do catalisador na região visível. O TiO₂ absorve apenas energia UV (abaixo de 400 nm), enquanto catalisadores dopados absorvem UV e parte da energia visível. A adição de PEG para filmes de TiO₂ dopados altera sua estrutura superficial, e o número e tamanho dos poros é dependente da quantidade adicionada. Quanto maior o número de poros, maior o teor de hidroxila dos filmes. Estes radicais afetam a atividade foto catalítica, o que sugere que o aumento no teor de hidroxila na superfície aumenta a atividade fotocatalítica (SONAWANE et al., 2004).

5.8 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Tendo sido realizada a caracterização estrutural e morfológica dos materiais fotocatalíticos sintetizados o próximo passo foi avaliar quantitativamente a influência das variáveis experimentais de obtenção sobre as respostas de interesse e as possíveis interações de uns fatores com os outros através do planejamento fatorial.

A Tabela 6 apresenta a matriz do delineamento fatorial completo, os níveis codificados, os valores reais correspondentes as configurações codificadas, as combinações de tratamento e as respostas de descoloração e aderência.

Tabela 6 - Matriz do delineamento, valores codificados, reais e respostas.

Ensaio	Níveis codificados			Valores reais			Aderência (%)	Descoloração (%)
	X ₁	X ₂	X ₃	Ag (%)	H ₂ O ₂ (%)	PEG (g)		
1	-1	-1	-1	0	0	0	40	62
2	+1	-1	-1	0,5	0	0	82	63
3	-1	+1	-1	0	1	0	77	60
4	+1	+1	-1	0,5	1	0	89	54
5	-1	-1	+1	0	0	2	90	39
6	+1	-1	+1	0,5	0	2	90	36
7	-1	+1	+1	0	1	2	64	50
8	+1	+1	+1	0,5	1	2	70	75

PEG: Polietilenoglicol

A Tabela 6 mostra que a presença das variáveis experimentais prata, peróxido de hidrogênio e polietilenoglicol aumentam a aderência do material, em especial o polietilenoglicol, sendo os maiores valores encontrados (90%) para os ensaios 5 e 6, contendo 2 g de PEG, seguidos dos ensaios 4 e 2 contendo o aditivo prata (89, 82%).

SONAWANE et al. (2004), em um trabalho semelhante, também verificaram que a adição de polietilenoglicol melhora a aderência do material imobilizado.

Ao contrário para a resposta descoloração, onde a presença do polietilenoglicol possui efeito negativo, sendo os menores valores encontrados para os ensaios 5 e 6 (39, 36%).

5.8.1 Aderência

Na Tabela 7 observam-se os valores dos efeitos estimados, coeficientes de regressão, as interações com parâmetros significativos e não significativos, além do erro associado aos efeitos e aos coeficientes e o nível de significância atribuído a cada parâmetro. Na análise das estimativas dos efeitos das variáveis estudadas sobre a aderência do filme de TiO_2 ao substrato de vidro borossilicato foram considerados os fatores mais significativos para o intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$).

Tabela 7 - Efeitos, coeficientes de regressão e interações para a variável Aderência.

Fatores	Efeitos	Erro efeitos	t_{calc}	p-valor	Coeficientes	Erro coeficiente
Média*	73,125	2,136	33,91	0,0000*	73,125	2,136
X1: Ag*	19,083	4,272	4,466	0,0004*	9,541	2,136
X2: H ₂ O ₂	3,750	4,272	0,877	0,3930	1,875	2,136
X3: PEG	2,250	4,272	0,526	0,6056	1,125	2,136
X1 X2*	-10,416	4,272	2,438	0,0268*	-5,208	2,136
X1 X3	-8,250	4,272	1,931	0,0714	-4,125	2,136
X2 X3*	-18,250	4,272	4,272	0,0006*	-9,125	2,136
X1 X2 X3	4,916	4,272	1,150	0,2667	2,458	2,136

*Fatores estatisticamente significativos ($p < 0,05$).

A Tabela 7 mostra que as variáveis Ag e suas interações de segunda ordem com polietilenoglicol (PEG) foram os fatores que afetaram significativamente a aderência do filme de TiO₂ obtido na interface do vidro borossilicato ($p > 0,05$). Estes resultados possuem relação com as microscopias eletrônicas de varredura que demonstraram que a adição de PEG gerou diferenças texturais e superficiais no material, o que levou a melhor aderência no substrato segundo os resultados obtidos para essa análise.

Utilizando os valores dos coeficientes da Tabela 7 foi possível gerar um modelo codificado que descreve como as variáveis estudadas afetam a aderência do filme de TiO₂ sintetizado sobre o substrato de borossilicato dentro das faixas estudadas.

De acordo com SCARMÍNIO, BRUNS e NETO (2002), a maneira mais confiável para se avaliar numericamente a qualidade de ajuste de um modelo é através da Análise de Variância (ANOVA). Na Tabela 8 estão apresentados os valores resumidos da ANOVA de acordo com o delineamento proposto.

Tabela 8 - Análise de variância para Aderência.

Fonte de Variação	GL	SQ	QM	F _{calc}
Modelo	3	4834,46	1611,48	13,31
Resíduo	20	2420,17	121,00	
Total	23	7254,63		

$R^2 = 66,6397$; $F_{tab} 0,05;3;20 = 8,66$

Segundo os dados descritos na Tabela 8, o modelo não foi considerado totalmente satisfatório por apresentar baixos valores de regressão para o intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$), indicando que aproximadamente 66,64% da variação total em torno da média pôde ser explicada, sendo atribuído 33,36% para os resíduos. O valor de F_{calc} foi apenas 1,54 vezes maior que o valor de F_{tab}, demonstrando que embora a regressão obtida possa ser considerada significativa, necessita de ajustes para ser utilizada para fins preditivos (BOX; HUNTER; HUNTER, 1978).

A equação 3 apresenta a expressão matemática que explica a relação entre as variáveis estudadas e a aderência, considerando apenas os parâmetros significativos. As superfícies de resposta originadas desta equação encontram-se ilustradas nas Figuras 27 e 28.

$$\text{Aderência} = 73,125 + 9,541 \cdot X_1 - 5,208 \cdot X_1 X_2 - 9,125 \cdot X_2 X_3 \quad (3)$$

A superfície de resposta (Figura 27) mostra como a adição de Ag e H₂O₂ influencia a aderência do filme de TiO₂ depositado sobre a superfície de borosilicato. Pela inclinação da superfície pode-se observar que conforme também descrito pelo efeito (Tabela 7), a variável Ag afeta mais a aderência do que a presença de H₂O₂ sugerindo menor estabilidade do filme preparado por esta rota. A superfície de resposta da Figura 28 mostra que a presença de PEG em associação com o H₂O₂ melhorou a aderência do filme de TiO₂.

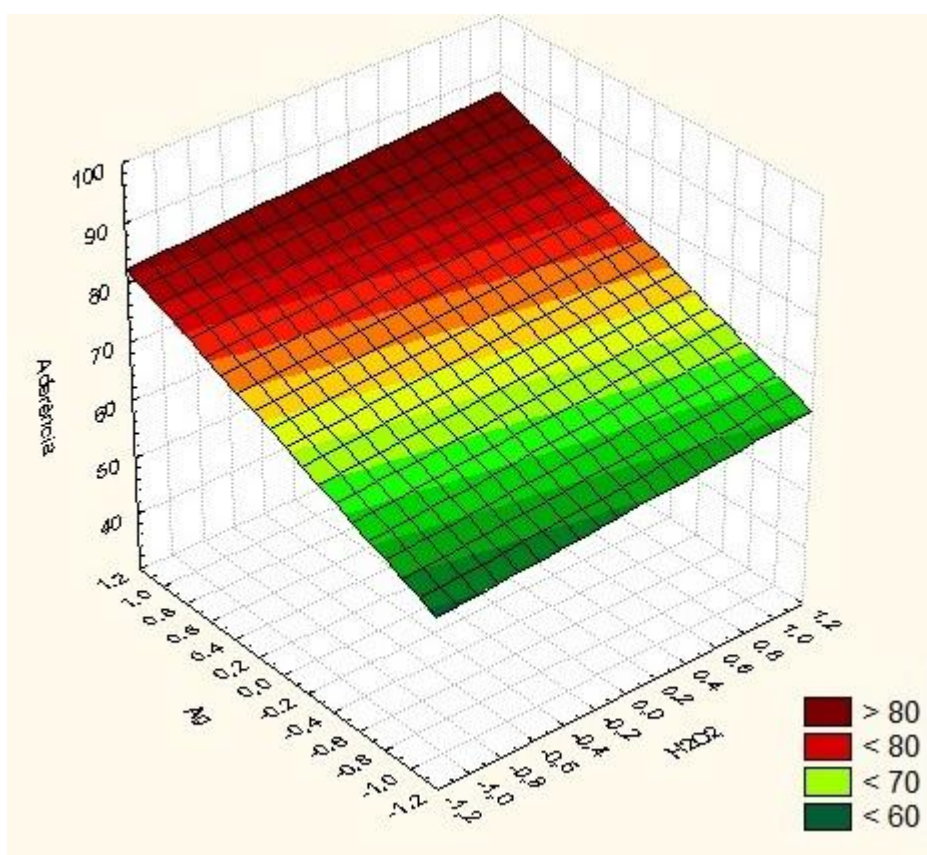


Figura 27 - Superfície de resposta gerada para a interação entre as variáveis Ag e H₂O₂ em relação a influência sobre a aderência do filme de TiO₂ sobre vidro borosilicato.

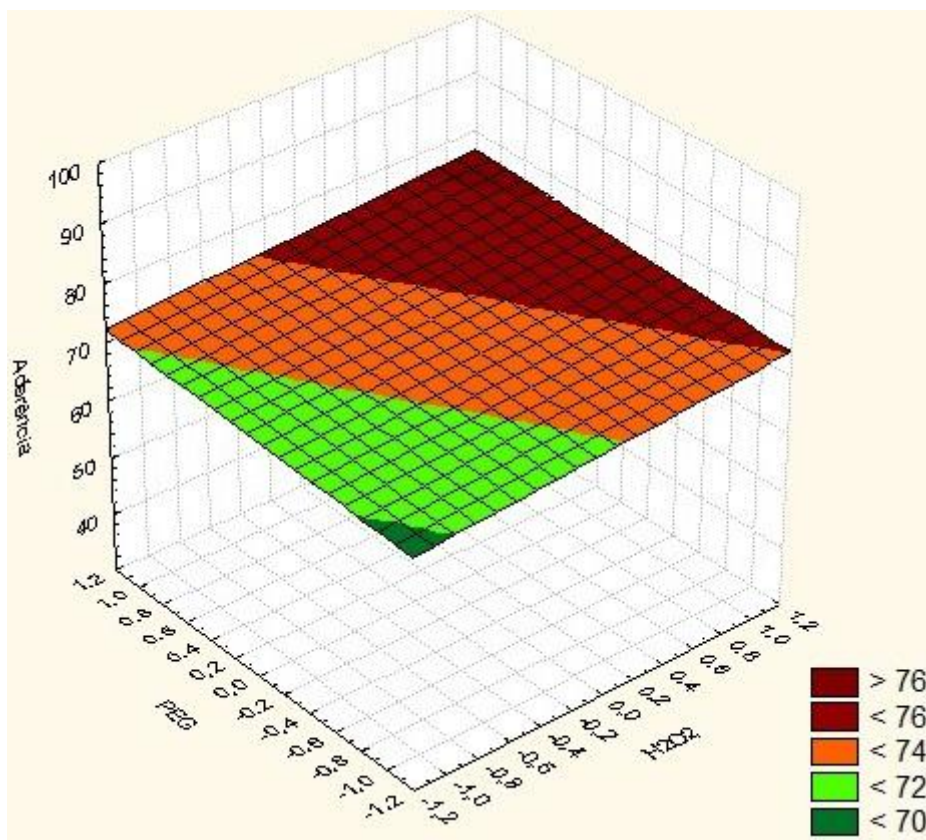


Figura 28 - Superfície de resposta gerada para a interação entre as variáveis PEG e H₂O₂ em relação a influência sobre a aderência do filme de TiO₂ sobre vidro borossilicato.

5.8.2 Descoloração

Na Tabela 9 podemos observar os valores dos efeitos estimados, coeficientes de regressão, as interações com parâmetros significativos e não significativos, além do erro associado aos efeitos e aos coeficientes e o nível de significância atribuído a cada parâmetro. Na análise das estimativas dos efeitos das variáveis estudadas sobre a descoloração do filme de TiO₂ immobilizado no substrato de vidro borossilicato foram considerados os fatores mais significativos para o intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$).

Tabela 9 - Efeitos, coeficientes de regressão e interações para a variável Descoloração.

Fatores	Efeitos	Erro efeitos	t _{calc}	p-valor	Coeficientes	Erro coeficiente
Média	54,45	0,599	90,90	0,0065	54,45	0,599
X1: Ag*	3,75	1,198	3,130	0,0001*	1,875	0,599
X2: H ₂ O ₂ *	9,08	1,198	7,579	0,0001*	4,54	0,599
X3: PEG*	-9,91	1,198	8,272	0,0008*	-4,95	0,599
X1 X2*	4,92	1,198	4,106	0,0268*	2,46	0,599
X1 X3*	7,58	1,198	6,327	0,0000*	3,79	0,599
X2 X3*	14,58	1,198	12,170	0,0001*	7,29	0,599
X1 X2 X3*	7,75	1,198	6,469	0,0006*	3,87	0,599

*Fatores estatisticamente significativos ($p < 0,05$)

A Tabela 9 mostra que com exceção da média dos efeitos, todas as variáveis e suas interações afetaram significativamente a descoloração do corante Azul QR-19 pelo sistema fotocatalítico vidro borossilicato-TiO₂ ($p > 0,05$).

Utilizando os valores dos coeficientes da Tabela 9 foi possível gerar um modelo codificado que descreve como as variáveis estudadas afetam a descoloração no filme de TiO₂ sintetizado sobre o substrato de borossilicato dentro das faixas estudadas. Na Tabela 10 estão apresentados os valores resumidos da ANOVA de acordo com o delineamento proposto.

Tabela 10 - Análise de variância para descoloração.

Fonte de Variação	GL	SQ	QM	F _{calc}
Modelo	7	3295958	470,851	3112,8
Resíduo	16	2420,17	151,26	
Total	23	138,0		

R² – 95,9813; F_{tab} 0,05;7;16 = 2,66

Segundo os dados descritos na Tabela 10, o modelo foi considerado totalmente satisfatório por apresentar elevados valores de regressão para o intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$), indicando que aproximadamente 96% da variação total em torno da média pôde ser explicada, sendo atribuído apenas 4% para os resíduos. O valor de F_{calc} foi muito superior ao valor de F_{tab}, demonstrando que uma regressão envolvendo as variáveis do estudo pode ser considerada significativa e adequada para ser utilizada para fins preditivos (BOX; HUNTER; HUNTER, 1978).

A equação 4 apresenta a expressão matemática que explica a relação entre as variáveis estudadas e a descoloração, considerando todos os parâmetros significativos.

$$\begin{aligned} \text{Descoloração} = & 1,875 \cdot X_1 + 4,54167 \cdot X_2 - 4,95833 \cdot X_3 + 2,45833 \cdot X_1 X_2 \quad (4) \\ & + 3,79167 \cdot X_1 X_3 + 7,29167 \cdot X_2 X_3 + 3,875 \cdot X_1 X_2 X_3 \end{aligned}$$

As superfícies de resposta originadas desta equação se encontram ilustradas nas Figuras 29, 30 e 31. Assim como descrito pelos valores absolutos dos efeitos (Tabela 9) a inclinação da superfície de resposta da Figura 29 mostra que a presença de H₂O₂ e Ag leva a um material com melhor eficiência para a descoloração do corante Azul QR-19. Por outro lado, as superfícies das Figuras 30 e 31 que descrevem as interações das variáveis Ag e H₂O₂ com PEG apresentaram inclinação invertida, exatamente em função do PEG reduzir a eficiência de descoloração do corante pelo filme preparado em ambas as rotas mencionadas.

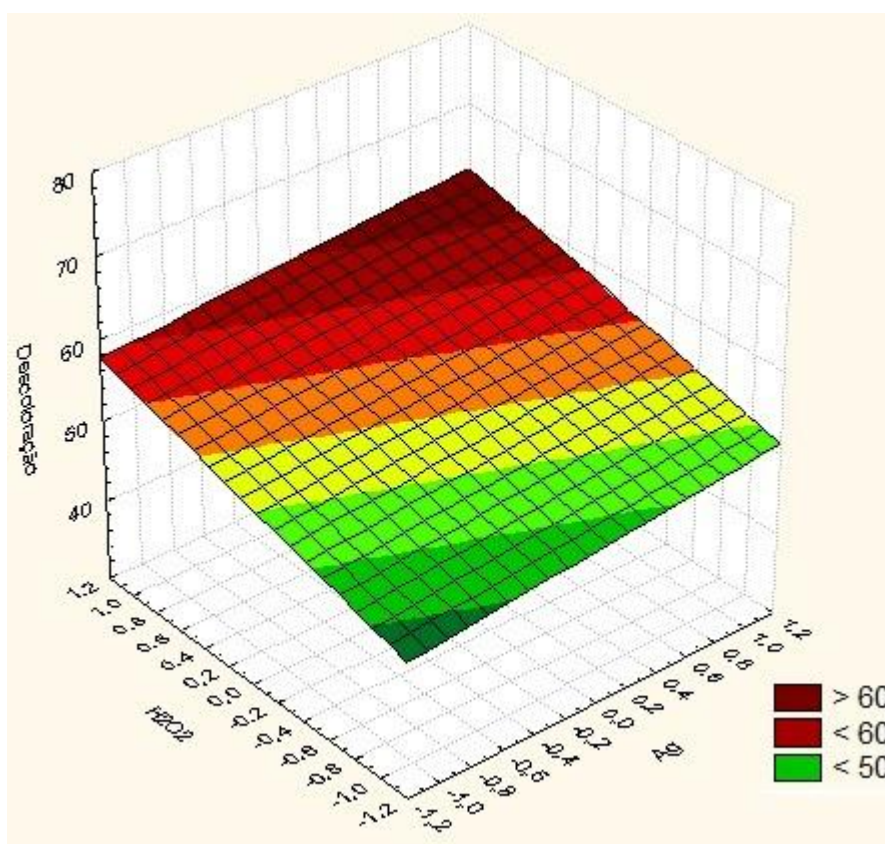


Figura 29 - Superfície de resposta gerada para a interação entre as variáveis H₂O₂ e Ag em relação a influência sobre a descoloração do corante Azul QR-19.

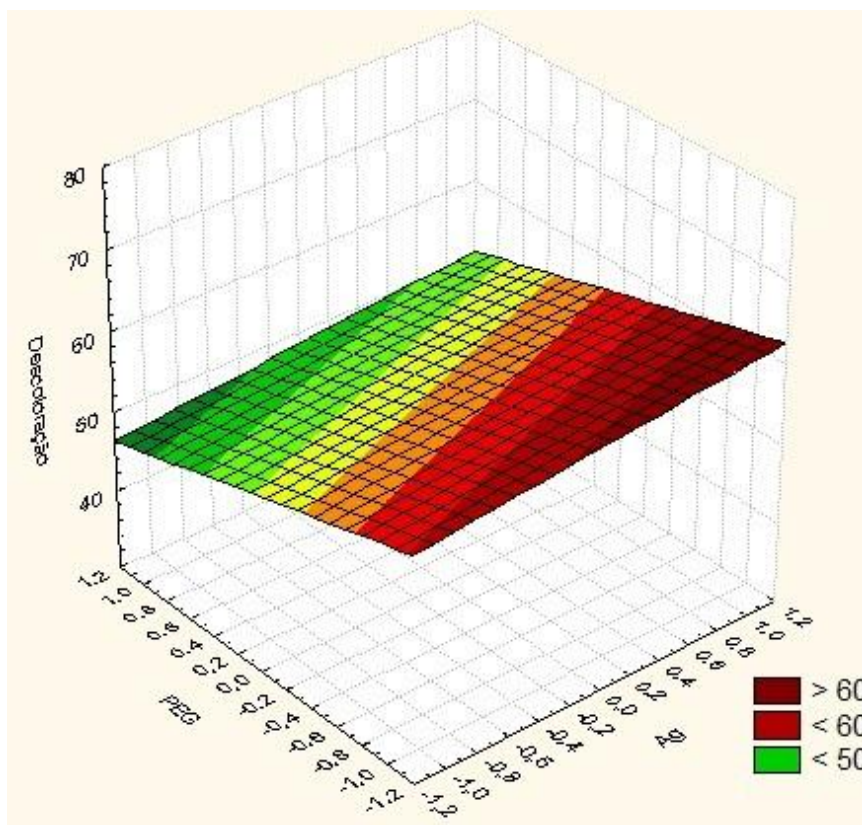


Figura 30 - Superfície de resposta gerada para a interação entre as variáveis PEG e Ag em relação a influência sobre a descoloração do corante Azul QR-19.

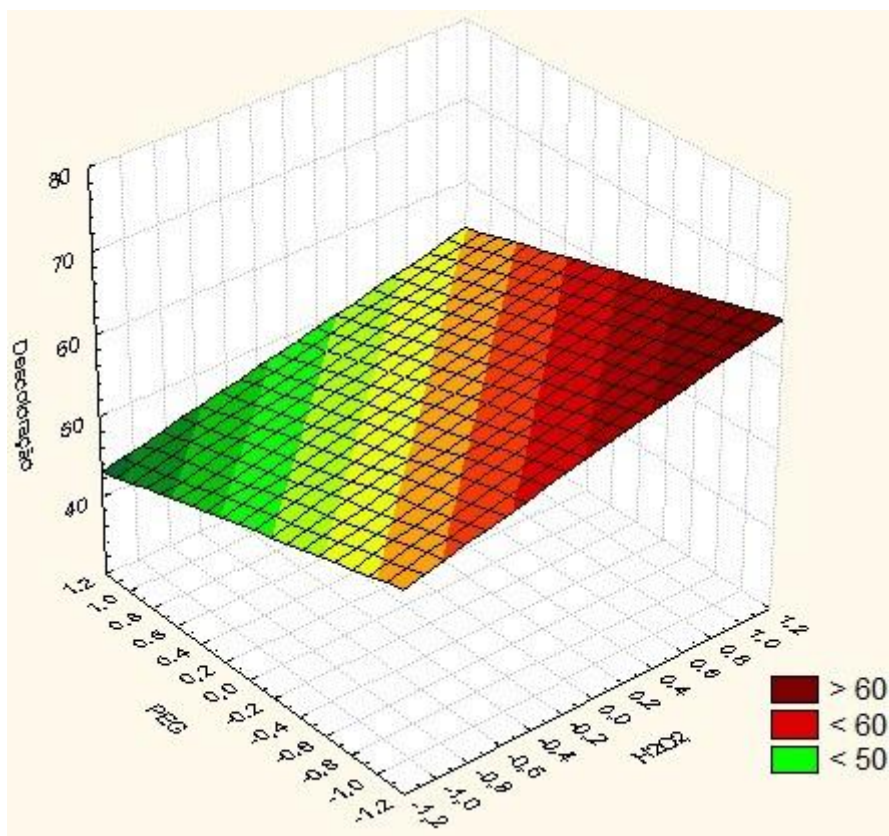


Figura 31 - Superfície de resposta gerada para a interação entre as variáveis PEG e H₂O₂ em relação a influência sobre a descoloração do corante Azul QR-19.

Com base nos resultados obtidos na análise dos efeitos e variância e na interpretação das superfícies de resposta geradas pelos modelos ajustados pode-se concluir que a variável PEG apresentou o comportamento mais diferenciado, pois em interação com o H_2O_2 melhorou a aderência de filme, porém tanto de forma isolada ou combinada com as variáveis Ag e H_2O_2 , teve efeito negativo, reduzindo significativamente a eficiência de descoloração do corante azul QR-19.

Desta forma, e em função dos efeitos positivos e significativos das variáveis Ag e H_2O_2 , considerou-se como mais eficiente, o material fotocatalítico gerado nestas condições, ou seja, o protocolo experimental que inclui prata e peróxido no nível superior e com ausência de PEG. O material borossilicato- TiO_2 -Ag gerado nestas condições foi então utilizado na continuidade dos estudos de tratabilidade com o efluente industrial água vermelha.

5.9 DESCOLORAÇÃO DO EFLUENTE ÁGUA VERMELHA

Para avaliar a atividade fotocatalítica do material com as melhores características identificadas no estudo multivariado, foi realizado um estudo de tratabilidade do efluente da indústria de explosivos, água vermelha, considerando um intervalo de tempo superior (150 minutos). A Figura 32 ilustra graficamente a redução das absorções em 275 nm, típicas para compostos nitroaromáticos.

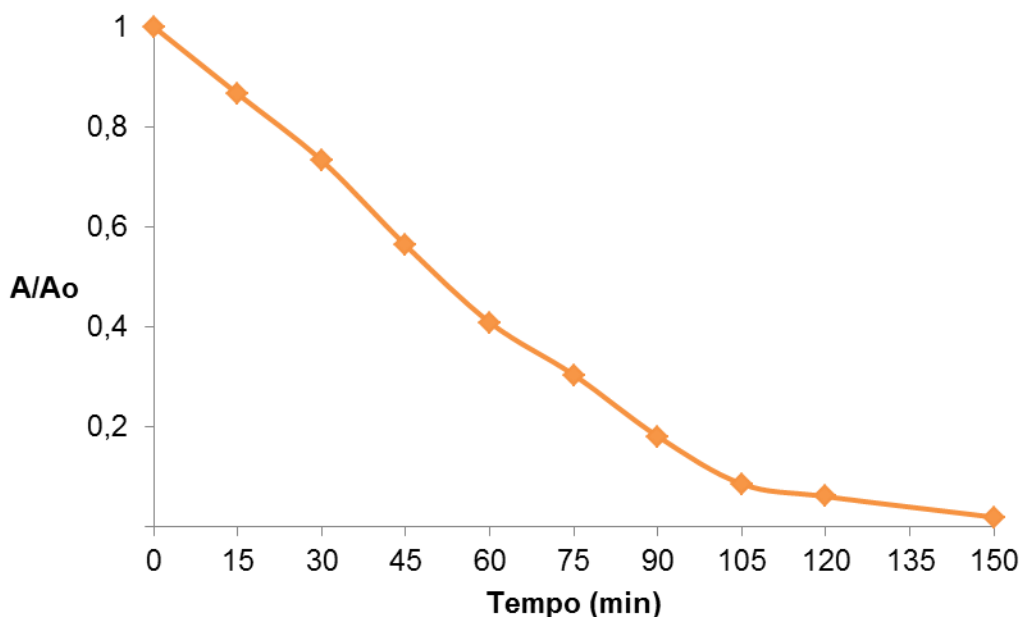


Figura 32 - Descoloração do efluente água vermelha.

Percebe-se que 98% da coloração característica do efluente foi reduzida durante o tratamento fotocatalítico, como evidenciado na Figura 33, que ilustra o efluente antes e depois do tratamento. Estes resultados corroboram com os estudos de ZHANG et al. (2014), que obtiveram uma degradação de 80-91% de 2,4,6-trinitrotolueno em água vermelha com TiO_2 dopado com Fe, N e S, porém, os autores estudaram um tempo superior (12 horas) de irradiação com luz visível.

Dentre os trabalhos realizados com o efluente da indústria de explosivos, LI et al. (1998), estudaram a oxidação do TNT por processos UV/Fenton, reportando destruição total em 1 h de tratamento com 95% de mineralização. HESS et al. (2003), conseguiram a degradação completa em 2 h, tendo como processo H_2O_2 e Fe^{+3} . MATTA et al. (2007), em 48 h de tratamento, utilizando minerais ferrosos como fonte de ferro e adição de 80 mM de H_2O_2 obtiveram eficiência de 58% na redução de TNT. BARRETO-RODRIGUES et al. (2009a) exploraram a otimização dos processos de ferro zero-valente e fenton combinados, e observaram que o tratamento foi altamente eficiente, removendo 100% de TNT, 100% do nitrogênio orgânico e 95,4% do carbono orgânico dissolvido.

Estudos de tratabilidade do efluente utilizando fotocatalise heterogênea são escassos na literatura.



Figura 33 – Efluente água vermelha bruto e pós tratamento no reator fotocatalítico.

Foram realizadas análises quantitativas de demanda química de oxigênio e fenóis no efluente bruto e tratado, apresentadas na Tabela 11.

Tabela 11 - Análises quantitativas de DQO e Fenóis – água vermelha.

<i>Água vermelha</i>	<i>DQO (mg L⁻¹)</i>	<i>Fenóis (mg L⁻¹)</i>
Bruto	57,72	1,56
Tratado	39,09	0,76
Limites da legislação*	225	0,50
Percentual de redução (%)	32	52

*Segundo Resolução CONAMA 430/2011 e Resolução SEMA/IAP, 2009.

Tanto a análise de demanda química de oxigênio, quanto a análise de fenóis, mostraram significativa redução com o tratamento fotocatalítico, 32% e 52% respectivamente. A demanda química de oxigênio encontra-se dentro dos padrões regulamentados no estado do Paraná (200 mg/L) para essa classe de efluentes, e a quantidade de fenóis ainda não enquadrou-se nos limites da legislação do CONAMA (0,50 mg/L), embora tenha seu valor reduzido em mais de 50% após o tratamento fotocatalítico por 150 minutos.

A Figura 34 ilustra o cromatograma do efluente bruto e tratado, obtido para um tempo de 25 minutos.

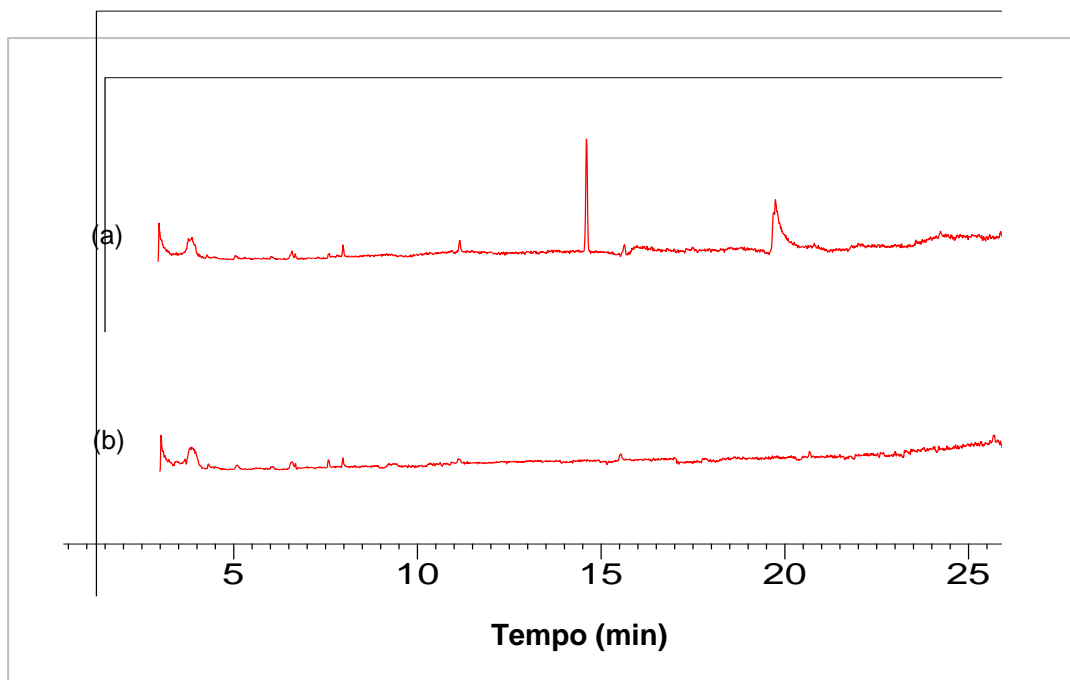


Figura 34 - Cromatograma do efluente água vermelha – (a) Bruto e (b) tratado.

Os picos visíveis ($T = 15,53$ e $T = 19,13$) no cromatograma do efluente bruto referem-se a compostos de natureza nitroaromática, identificados com auxílio de padrões autênticos e conforme padrão de fragmentação típica (m/z), apresentado na Tabela 12. Percebe-se que após o tratamento fotocatalítico, a intensidade dos picos medidos pela sua área integrada diminuem consideravelmente, gerando uma redução de 88% e 100% para os picos em $T = 15,55$ min e $T = 19,623$ min, respectivamente atribuídos aos compostos 1-metil-3,5-dinitrobenzeno e 1-etil-2-nitrobenzeno.

A Tabela 12 apresenta a fragmentação dos compostos nitroaromáticos identificados no efluente bruto, nos picos de maior significância em relação à área.

Tabela 12 - Fragmentação dos compostos nitroaromáticos.

	<i>Tempo de retenção (min)</i>	<i>Fragmentação (m/z)</i>
1-metil-3,5-dinitro-benzeno		212 196 182 165 151 136 121
	15,53	106 93 89 78 63 51
1-etil-2-nitro-benzeno		151 134 117 103 92 77 69 63
	19,13	51

Muito embora uma melhor caracterização da eficiência do processo fotocatalítico proposto exija o monitoramento de outras variáveis de relevância ambiental do efluente da indústria de explosivos nitroaromáticos, como Demanda

Bioquímica de Oxigênio (DBO₅), Cor e Ecotoxicidade, o fato do tratamento fotocatalítico reduzir a concentração de nitroaromáticos possivelmente promoverá efeito nestes parâmetros.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Dentre as variáveis analisadas durante a preparação de um material fotocatalítico nanoestruturado a base de TiO_2 , adição de prata (Ag), polietilenoglicol (PEG) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), foi observado que embora a presença de PEG resulte em um material com melhor aderência ao suporte vítreo, promoveu um efeito negativo sobre a atividade fotocatalítica. Efeito inverso foi observado nas rotas sintéticas que envolveram a presença de H_2O_2 e Ag as quais produziram um material nanoestruturado de vidro borossilicato- TiO_2 -Ag com distribuição e uniformidade caracterizadas por MEV, técnicas de EDS e FTIR que confirmaram a presença nas amostras obtidas dos elementos Ag, O e Ti, bem como frequências de absorção típicas em 600 cm^{-1} atribuídas a ligação O-Ti-O.

O estudo cinético realizado com objetivo de avaliar em um intervalo de tempo maior a atividade fotocatalítica do material vidro borossilicato- TiO_2 -Ag e sua eficiência para a degradação de espécies químicas nitroaromáticas constituintes de um efluente da indústria de explosivos nitroaromáticos, mostrou nas condições de estudo, redução de demanda química de oxigênio (DQO) de 32%, redução de fenóis totais de 52%, e descoloração superior a 98%, com degradação total dos compostos nitroaromáticos identificados por cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas.

7 RECOMENDAÇÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

- Identificação das fases cristalinas através da Difração por Raios-X (DRX);
- Determinação da área específica pelo método BET;
- Cálculo da energia de *band-gap* por espectrofotometria ultravioleta;
- Imobilização em superfícies planas ou anulares de fotoreatores;
- Aplicações no estudo de degradação de outros tipos de poluentes.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, E; ASSALIN, M. R.; ROSA, M. A. e DURAN, N. Tratamento de efluentes Industriais por Processos Oxidativos na Presença de ozônio . **Química Nova**. v. 27, p. 818-824, 2004.
- AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D.; MOREIRA, R. F. P. M. Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo. **Engenharia Sanitária Ambiental**. v.14, n.4, p. 543-550, 2009.
- APHA (1995). Standard Methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environmental Federation, 20th ed. Washington.
- ARFAJ, E. A. Structure and photocatalysis activity of silver doped titanium oxide nanotubes array for degradation of pollutants. **Superlattices and Microstructures**. v. 62, p. 285–291, 2013.
- AYOUB, K.; NELIEU, S.; HULLEBUSCH, E. V.; LABANOWSKI, J.; SCHMITZ-AFONSO, I.; BERMONSS, A. Electro-Fenton removal of TNT: Evidences of the electro-chemical reduction contribution. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 104, p. 169-176, 2011.
- BARRETO-RODRIGUES, M.; SILVA, F. T.; PAIVA, T. C. Caracterização física, química e ecotoxicológica de efluente da indústria de fabricação de explosivos. **Química nova**. v. 30, n.7, 2007.
- BARRETO-RODRIGUES, M.; SILVA, F. T.; PAIVA, T. C. B. Optimization of Brazilian TNT industry wastewater treatment using combined zero-valent iron and fenton processes. **Journal of Hazardous Materials**. v. 168, p. 1065–1069, 2009a.
- BARRETO-RODRIGUES, M.; SOUZA, V. V. B; SILVA, E. S.; SILVA, F. T.; PAIVA, T. C. B. Combined photocatalytic and fungal processes for the treatment of nitrocellulose industry wastewater. **Journal of Hazardous Materials**. v. 161, p. 1569–1573, 2009b.
- BARRETO-RODRIGUES, M.; SILVA, F. T.; PAIVA, T. C. B. Characterization of wastewater from the Brazilian TNT industry. **Journal of Hazardous Materials**. v. 164, p. 385–388, 2009c.

BISPO JÚNIOR, N. J. O.; **Estudo Cinético e modelagem de um reator fotocatalítico anular com TiO₂ imobilizado**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2005.

BOX, G.E.P.; HUNTER, W.G.; HUNTER, J.S. **Statistics for experimenters. An introduction to design, data analysis and model building**. Nova York: Editora Wiley, 1978.

BROW, R. K.; SCHMITT, M. L. A survey of energy and environmental applications of glass. Richard K. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 29, p. 1193–1201, 2009.

CALDERON-MORENO, J. M.; PREDÁ, S.; PREDÓANA, L.; ZAHARESCU, M.; ANASTASESCU, M.; NICOLESCU, M.; STOICA, M.; STROESCU, H.; GARTNER, M.; BUIU, O.; MIHAILA, M.; SERBAN, B. Effect of polyethylene glycol on porous transparent TiO₂ films prepared by sol–gel method. **Ceramics International**, 2013.

CÁRDENAS, J. P.; CUELLAR, A. F.; BEDOYA, J. C.; ECHEVERRY, P. B.; PINILLA, C. C.; ROMERO, V. G.; RODRÍGUEZ, A. P. Simultaneous decolorization and detoxification of black reactive 5 using TiO₂ deposited over borosilicate glass. **Universitas Scientiarum**. v. 17, n. 1, p. 53-63, 2012.

CARPA, O.; HUISMANB, C. L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress in Solid State Chemistry**. v. 32, p. 33–177, 2004.

CHEN, X.; SHEN, S.; GUO, L.; MAO, S. S. Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation. **Chemical Reviews**, p. 6503-6570, 2010.

CHENA, W. S.; CHIANG, W. C.; LAI, C. C. Recovery of nitrotoluenes in wastewater by solvent extraction. **Journal of Hazardous Materials**. v. 145, p. 23-29, 2007.

CHENA, W. S.; CHIANG, W. C.; WEI, K. M. Recovery of nitrotoluenes from wastewater by solvent extraction. **Journal of Hazardous Materials**. v. 147, p. 197–204, 2007.

CHING, W. H.; LEUNG, M.; LEUNG, Y. C. Solar photocatalytic degradation of gaseous formaldehyde by sol–gel TiO₂ thin film for enhancement of indoor air quality. **Solar Energy**. v. 77, p. 129–135, 2004.

CHIOU, C.S.; SHIE, J. L.; CHANG, C. Y.; LIU C. C.; CHANG, C. T. Degradation of di-n-butyl phthalate using photoreactor packed with TiO₂ immobilized on glass beads. **Journal of Hazardous Materials**. v. 137, p. 1123–1129, 2006.

CIENFUEGOS, Freddy; VAISTMAN, Delmo. **Análise Instrumental**. Rio de Janeiro: Interciência, 2000.

COLLAZZO, G. C.; FOLETTO, E. L.; JAHN, S. L.; VILLETTI, M. A. Degradation of Direct Black 38 dye under visible light and sunlight irradiation by N-doped anatase TiO₂ as photocatalyst. **Journal of Environmental Management**. v. 98, p. 107 - 111, 2012.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357/05. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília, SEMA, 2005.

DEDAVID, Berenice A.; GOMES, Carmem I.; Machado, Giovanna. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. **Surface Sciences Reports**. v. 48, p. 53-229, 2003.

DOMÈNECH, X.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. I.; **Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes**. In: CYTED. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea, 2001.

EMBRAPA – Disponível em:
<<http://www.cpatas.embrapa.br:8080/gerenciamentoderesiduos/>>. Acesso em mar. 2014.

ESTEVES, A.; OLIVEIRA, L. C. A.; RAMALHO, T. C.; GONÇALVES, M.; ANASTACIO, A. S.; CARVALHO, H. W. P. New materials based on modified synthetic Nb₂O₅ as photocatalyst for oxidation of organic contaminants. **Catalysis Communications**, New York, v. 10, n. 3, p. 330-332, 2008.

FATTA-KASSINO, D.; VASQUES, M. I.; KUMMERER, K. Transformation products of pharmaceuticals in surface waters and wastewater formed during photolysis and advanced oxidation processes - Degradation, elucidation of byproducts and assessment of their biological potency. **Chemosphere**, p. 693-709, 2011.

FELTRIN, J.; SARTORI, M. N.; NONI JR, A.; BERNARDIN, A. M.; HOTZA, D.; LABRINCHA, J. A. Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. Parte i: síntese, estrutura e fotoatividade. **Cerâmica**. v. 59, n. 352, 2013.

FU, D.; ZHANG, Y.; LV, F.; CHU, P. K.; SHANG, J. Removal of organic materials from TNT red water by Bamboo Charcoal adsorption. **Chemical Engineering Journal**. v. 193–194, p. 39–49, 2012.

FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. **Surface Science Reports**, p. 515-582, 2008.

GARCIA-SEGURA, S.; BRILLAS, E. Advances in solar photoelectro-Fenton: Decolorization and mineralization of the Direct Yellow 4 diazo dye using an autonomous solar pre-pilot plant. **Electrochimica Acta**. 2014.

GELOVER, S.; MONDRAGON, P.; JIMENEZ, A. Titanium dioxide sol–gel deposited over glass and its application as a photocatalyst for water decontamination. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. v. 165, p. 241–246, 2004.

GILONI-LIMA, P. C.; DELELLO D, CREMONEZ ML, ELER M. N.; LIMA, V. A.; ESPÍNDOLA, E. L. A study of the effects of chromium exposure on the growth of *Pseudokirchneriella subcapitata* (Korshikov) hindak evaluated by Central Composite Design and Response Surface Methodology. **Ecotoxicology**, v. 19, p. 1095-1101, 2010.

GONZALEZ, R. D.; LOPEZ, T.; GOMEZ, R.; Sol-gel preparation of supported metal catalysts. **Catalysis Today**. v. 35, p. 239-317. 1997.

GUO, BING; LIU, ZHAOLIN; HONG, LIANG; JIANG, HUIXIN. Sol gel derived photocatalytic porous TiO₂ thin films. **Surface & Coatings Technology**. v. 198, p. 24-29, 2005.

HARRIS, Daniel C. **Análise Química Quantitativa**. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

HERRMANN, JEAN-MARIE. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. **Catalysis Today**. v. 53, p.115-129, 1999.

HESS, T. F.; RENN, T. S.; WATTS, R. J.; PASZCZYNSKIA, A. J. Studies on nitroaromatic compound degradation in modified Fenton reactions by electrospray

ionization tandem mass spectrometry (ESI-MS-MS). **Hazardous Waste Remediation Research**. v. 128, p. 156-160, 2003.

HUNGER, Klaus; **Industrial Dyes: chemistry, properties, applications**. Frankfurt, Germany. Weinheim: Wiley-VHC, 660 p., 2003.

HURUM, D. C.; AGRIOS, A. G.; GRAY, K. A. Explaining the enhanced photocatalytic activity of Degussa P25 mixed-phase TiO₂ using EPR. **The Journal of Physical Chemistry**, p. 4545-4549, 2003.

IGNACHEWSKI, F.; FUJIWARA, S. T.; CÓTICA, L. F.; CARNEIRO, L. M.; TAUCHERT, E.; ZAMORA, P. P. Degradation of reactive dyes by photo-fenton process using Fe³⁺ immobilized in molecular sieve 4A. **Química Nova**. v. 33, 2010.

ILIEV, V.; TOMOVA, D.; BILYARSKA, L.; ELIYAS, A.; PETROV, L. Photocatalytic properties of TiO₂ modified with platinum and silver nanoparticles in the degradation of oxalic acid in aqueous solution. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 63, p. 266–271, 2006.

JAMIL, T. S.; GHALY, M. Y.; FATHY, N. A.; ABD EL-HALIMED, T. A.; OSTERLUNDE, L. Enhancement of TiO₂ behavior on photocatalytic oxidation of MO dye using TiO₂/AC under visible irradiation and sunlight radiation - **Separation and Purification Technology**. v. 98, p. 270–279, 2012.

JOSA, V. G.; CASTELLANO, G.; BERTOLINO, S.R. Quantification by SEM-EDS in uncoated non-conducting samples. **Radiation Physics and Chemistry**. v. 88, p. 32–37, 2013.

KALSOOM, U.; ASHRAF, S. S.; MEETANI, A. M.; RAUF, A. M.; BHATTI, H. N. Degradation and kinetics of H₂O₂ assisted photochemical oxidation of Remazol Turquoise Blue. **Chemical Engineering Journal**. v. 200–202, p. 373–379, 2012.

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. **Journal of Hazardous Materials**. v. 168, 451–457, 2009.

KOTZ, C. J.; TREICHEL, M. P.; WEAVER, C. G. **Química Geral e Reações Químicas**. 6 ed. São Paulo: Cengage Learning. v. 2, 2009.

KUNZ, AIRTON; ZAMORA, PATRÍCIO P.; Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**. v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002

KRYSA, J.; BAUDYS, M.; MILLSB, A. Quantum yield measurements for the photocatalytic oxidation of Acid Orange 7 (AO7) and reduction of 2,6-dichlorindophenol (DCIP) on transparent TiO₂ films of various thickness. **Catalysis Today**. Disponível online - <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2014.04.01>. 2014

LACHHEB, H.; PUZENAT, E.; HOUAS, A.; KSIBI, M.; ELALOUI, E. GUILLARD, C.; HERRMANN, J. M. Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania. **Applied Catalysis B: Environmental**. v.39, p. 75–90, 2002.

LI, Z. M.; SHEA, P. J.; COMFORT, S. D. Nitrotoluene destruction by UV-catalyzed fenton oxidation. **Chemosphere**. v. 36, p. 1849-1865, 1998.

LIU, S. X.; QU, Z. P.; HAN, X. W. SUN, C.L. A Mechanism for Enhanced Photocatalytic Activity of Silver-Loaded Titanium Dioxide. **Catalysis Today**. v. 93–95, p. 877–884, 2004.

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. **Applied Catalysis B: Environmental**, p. 205-212, 2009.

MALATO, S.; FERNÁNDEZ, I. P.; MALDONADO, M. I.; BLANCO, J.; GERNJAK, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. **Catalysis Today**. v. 147, p.1-59, 2009.

MALENGREAUX, C. M.; TIMMERMANS, A.; PIRARD, S. L.; LAMBERT, S. D.; PIRARD, J.; POELMAN, D.; HEINRICHS, B. Optimized deposition of TiO₂ thin films produced by a non-aqueous sol–gel method and quantification of their photocatalytic activity. **Chemical Engineering Journal**. v. 195–196, p. 347-358, 2012.

MALISKA, A. M. Apostila: Microscopia Eletrônica de Varredura. Universidade Federal de Santa Catarina, 2012. Disponível em: <http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_Apostila.pdf>. Acesso em: jan. de 2014.

MATTA, R.; HANNA, K.; CHIRON, S. Fenton-like oxidation of 2,4,6-trinitrotolueno using different iron minerals. **Science of Total Environment**. V. 385, p. 1-10, 2007.

MELIÁN, E. P.; DÍAZA, O. G.; RODRÍGUEZ, J. M. D.; COLÓN, G.; NAVÍOB, J. A.; MACÍAS, M.; PÉREZ, J. P. Effect of deposition of silver on structural characteristics and photoactivity of TiO₂-based photocatalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 127, p. 112-120, 2012.

MITAL, G. S; MANOJ, T. A review of TiO₂ nanoparticles. **Chinese Sci Bull**. v. 56, p. 1639–1657, 2011.

MONTAGNER, C. C.; PASCHOALINO, M. P.; JARDIM, W. F. **Aplicação da fotocatalise heterogênea na desinfecção de água e ar**. Caderno temático, v. 4, UNICAMP, Campinas, 2005.

MOURÃO, H. A. J. L.; MENDONÇA, V. R. de.; MALAGUTTI, A. R.; RIBEIRO, C. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Química Nova**. v. 32, n. 8, p. 2181-2190, 2009.

NASSAR, E. J.; CIUFFI, K. J.; GONÇALVES, R. R.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Filmes de titânio-silício preparados por “*spin*” e “*dip-coating*”. **Química nova**. v. 26, n. 5, 2003.

NETO, Benício B.; SCARMÍNIO, Leda S.; BRUNS, Roy E.; **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2^a ed. Campinas, SP: Editora UNICAMP, 2002. 401 p.

NOGUEIRA, RAQUEL F. P.; JARDIM, WILSON F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**. v. 21, 1998.

OLIVEIRA, L. C. A.; RAMALHO, T. C.; GONÇALVES, M.; GUERREIRO, M. C.; FABRIS, J. D. A new catalyst material based on niobia/iron oxide composite on the oxidation of organic contaminants in water via heterogeneous Fenton mechanisms. **Applied Catalysis A: General**. v. 316, p. 117-124, 2007.

PALMA, M. S. A.; PAIVA, J. L.; ZILLI, M. CONVERTI, A. Batch phenol removal from methyl isobutyl ketone by liquid–liquid extraction with chemical reaction. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**. v. 46, p. 764-768, 2007.

PERALTA-ZAMORA, P.; SALVADOR, T.; MARCOLINO, L. H. Degradação de corantes têxteis e remediação de resíduos de tingimento por processos Fenton, foto-fenton e eletro-fenton . **Química Nova**. v. 35, n. 5, p. 932-938, 2012a.

PERALTA-ZAMORA, P.; DURIGAN, M. A. B.; VAZ, S. R. Degradação de poluentes emergentes por processos fenton e foto-fenton. **Química Nova**. v. 35, n. 7, p. 1381-1387, 2012b.

PETERNEL, I.; KOPRIVANAC, N.; KUŠIĆ, H. UV-based processes for reactive azo dye mineralization. **Water Research**, v. 40, n. 3, p. 525-532, 2006.

PRUDEN, A. L.; OLLIS, D. F. Photoassisted heterogeneous catalysis: the degradation of trichloroethylene in water. *Journal of Catalysis*, v. 82, p. 404-417, 1983.

RAMOS, D. D. **Estudo da degradação fotocatalítica do Metilviologênio em nanopartículas de TiO₂ e TiO₂/Ag**. 2012. Dissertação de mestrado - Programa de pós-graduação em química. Universidade Federal do Mato Grosso do Sul. Campo Grande, 2012.

RENGARAJ, S.; LI, X.Z. Enhanced photocatalytic activity of TiO₂ by doping with Ag for degradation of 2,4,6-trichlorophenol in aqueous suspension. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. v. 243, p. 60-67, 2006.

RIBEIRO, ELAINE NOLASCO. **Avaliação de Indicadores Microbianos de Balneabilidade em Ambientes Costeiros de Vitória - ES** (Tese) - Doutorado em Biotecnologia Industrial – Escola de Engenharia de Lorena – Universidade de São Paulo.

RODGERS, J. D.; BUNCE, N. J.; Treatment Methods for the Remediation of Nitroaromatic Explosives. **Water Research**. v. 35, p. 2101–2111, 2001.

RODRIGUES, M. M.; MORO, C. C.; LANSARIN, M. A. **Preparação e caracterização de fotocatalisadores imobilizados em vidro**. 2007. 150f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2007.

SALEIRO, G. T.; CARDOSO, S. L.; TOLEDO, R.; HOLANDA, J. N. F. Avaliação das fases cristalinas de dióxido de titânio suportado em cerâmica vermelha. **Cerâmica**. v. 56, p. 162-167, 2010.

SANTOS, V. C.; KONDO, M. M. Imobilização de TiO₂ em concreto: fotodegradação de clorofórmio e fenol. **Química Nova**. v. 9, n. 2, p. 251-255, 2006.

SAQUIB, M.; MUNEEER, M. Semiconductor mediated photocatalysed degradation of an anthraquinone dye, Remazol Brilliant Blue R under sunlight and artificial light source. **Dyes and Pigments**. v. 53, p. 237–249, 2002.

SEGOTA, S.; CURKOVIC. L.; LJUBAS, D.; SVETLICIS, V.; HOURA, I. F.; TOMASIC, N. Synthesis, characterization and photocatalytic properties of sol–gel TiO₂ films. **Ceramics International**. v.37, p. 1153–1160, 2011.

SHARMA, V. K.; YNGARD, R. A.; LIN, Y. Silver Nanoparticles: Green Synthesis and their Antimicrobial Activities. **Advances in Colloid and Interface Science**. v. 145, p. 83–96, 2009.

SHEN, C.; WANG, Y. J.; LUO, G. S.; XU, J. H. Facile synthesis and photocatalytic properties of TiO₂ nanoparticles supported on porous glass beads. **Chemical Engineering Journal**, v. 209, p. 478–485, 2012.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Identificação espectrofotométrica de comportos orgânicos**. 3 ed. Guanabara, Rio de Janeiro, 1979.

SOBANA, N.; MURUGANADHAM, M.; SWAMINATHAN, M. Nano-Ag particles doped TiO₂ for efficient photodegradation of Direct azo dyes. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. v. 258, p. 124–132, 2006.

SONAWANE, R. S.; HEGDE, S. G.; DONGARE, M. K. Preparation of titanium (IV) oxide thin film photocatalyst by sol-gel dip coating. **Materials Chemistry and Physics**. v. 9451, p. 1-7, 2002.

SONAWANE, R. S.; KALE, B. B.; DONGARE, M. K. Preparation and photo-catalytic activity of Fe-TiO₂ thin films prepared by sol–gel dip. **Materials Chemistry and Physics**. v. 85, p. 52-57, 2004.

SOUZA, K. V.; ZAMORA, P. G. P.; ZAWADZKI, S. F. Imobilização de Ferro (II) Em Matriz de Alginato e sua Utilização na Degradação de Corantes Têxteis Por Processos Fenton. **Química Nova**. v. 31, p. 1145-1149, 2008.

SUN, J.; QIAO, L.; SUN, S.; WANG, G. Photocatalytic degradation of Orange G on nitrogen-doped TiO₂ catalysts under visible light and sunlight irradiation. **Journal of Hazardous Materials**. v. 155, p. 312–319, 2008.

TARR, M.A. Chemical degradation methods for wastes and pollutants - environmental and industrial applications. New York: Marcel Dekker, 2003.

TAMBOSI, J.L. **Remoção de fármacos e avaliação de seus produtos de degradação através de tecnologias avançadas de tratamento**. 2008. Tese (Doutorado) – Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F.; **Processos Oxidativos Avançados – Conceitos Teóricos**. Caderno Temático, v. 3, UNICAMP, Campinas, 2004.

TSAI, Chien-Cheng; TENG, Hsisheng. Regulation of the Physical Characteristics of Titania Nanotube Aggregates Synthesized from Hydrothermal Treatment. **Chemistry of Materials**. v. 16, p. 4352-4358, 2004.

UBONCHONLAKATE, K.; SIKONG, L.; SAITO, F. Photocatalytic disinfection of P.aeruginosa bacterial Ag-doped TiO₂ film. **Procedia Engineering**. v. 32, p. 656 – 662, 2012.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Handbook - Advanced Photochemical Oxidation Processes**. Washington, D.C., 1998.

WANG, W.; ZANG, J.; CHEN, F.; HE, D.; ANPO, M. Preparation and Photocatalytic Properties of Fe³⁺ Doped Ag TiO₂ Core–Shell Nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 323, p. 182–186, 2008.

WEIA, F.; ZHANG, Y.; LV, F.; CHU, P. K.; YE, Z. Extraction of organic materials from red water by metal-impregnated lignite activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**. v. 197, p. 352– 360, 2011.

YAZAWA, T.; MACHIDA, F.; KUBO, N.; JIN, T. Photocatalytic activity of transparent porous glass supported TiO₂. **Ceramics International**. 35, p. 3321–3325, 2009.

YE, Z.; ZHAO, Q.; ZHANG, M.; GAO, Y. Acute toxicity evaluation of explosive wastewater by bacterial bioluminescence assays using a freshwater luminescent bacterium, *Vibrio qinghaiensis* sp. **Journal of Hazardous Materials**. v. 186, p. 1351–1354, 2011.

YU, Q. L.; BROUWERS, H. J. H. Indoor air purification using heterogeneous photocatalytic oxidation. Part I: experimental study. **Applied Catalysis B: Environmental**, p. 454-461, 2009.

ZAYANIA, 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.

ZHAO, Q.; YE, Z.; ZHANG, M. Treatment of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) red water by vacuum distillation. **Chemosphere**. v. 80, p. 947-950, 2010.

ZHAO, Bin; CHEN, Yu-Wen. Ag/TiO₂ sol prepared by a sol–gel method and its photocatalytic activity. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 72, p. 1312–1318, 2011.

ZHANG, X.; LIN, Y. M.; SHAN, X. Q.; CHEN, Z. L. Degradation of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) from explosive wastewater using nanoscale zero-valent iron. **Chemical Engineering Journal**. v. 158, p. 566–570, 2010.

ZHANG, Q.; TIAN, C. WU, A.; HONG, Y.; LI, M.; FU, HONGGANG. In situ oxidation of Ag/ZnO by bromine water to prepare ternary Ag–AgBr/ZnO sunlight-derived photocatalyst. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 563, p. 269–273, 2013.

ZHANG, Y.; CHENG, K.; LV, F.; HUANG, H.; FEI, B.; ELE, Y.; YE, Z.; SHEN, B. Photocatalytic treatment of 2,4,6-trinitrotoluene in red water by multi-doped TiO₂ with enhanced visible light photocatalytic activity. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v. 452, p. 103-108, 2014.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. **Química Nova**. v. 21, n. 3, 1998.

ANEXOS

ANEXO 1 – Cromatogramas do efluente água vermelha em solução aquosa 1:1000.

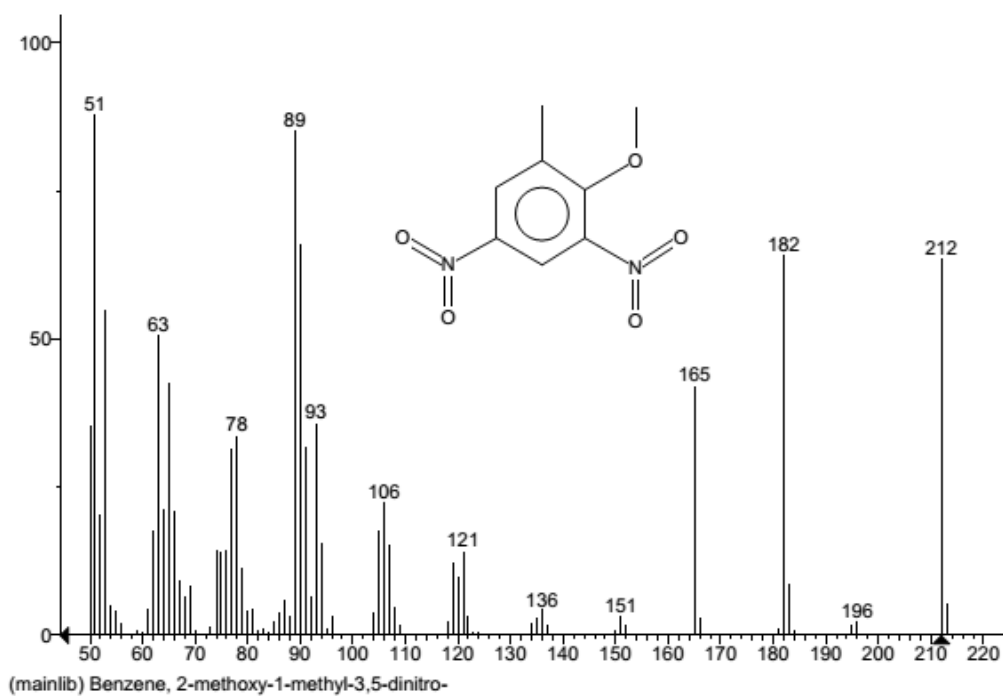


Figura 35 - Espectro de massas da estrutura 1-metil-3,5-dinitro-benzeno

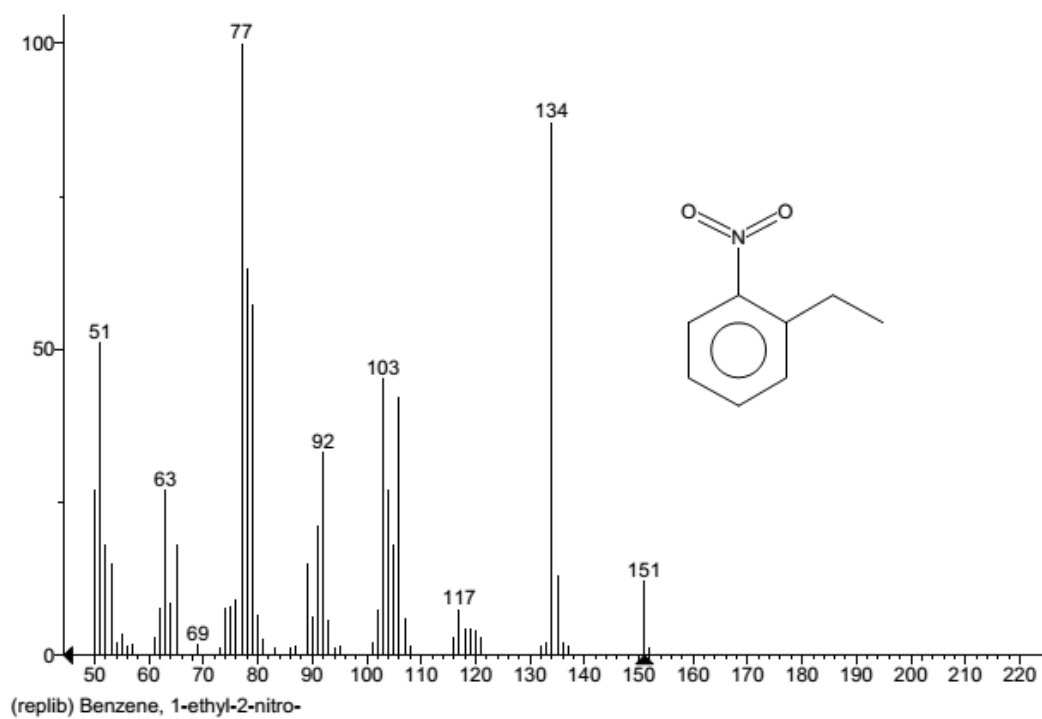


Figura 36 - Espectro de massas da estrutura 1-etil-2-nitro-benzeno