

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Fotodegradação de Efluente de Terminal de Combustível com Catalisadores Dopados

Ana Maria Ferrari-Lima

Eng^a. Química, UEM, 2009

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Nádia Regina
Camargo Fernandes-Machado

Orientador: Prof. Dr. Marcelino Luiz
Gimenes, PhD.

Tese de Doutorado
submetida à Universidade Estadual
de Maringá, como parte dos
requisitos necessários à obtenção
do Grau de Doutor em Engenharia
Química, área de Desenvolvimento
de Processos.

Maringá – PR – Brasil

Junho, 2013.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)

F375f Ferrari-Lima, Ana Maria
Fotodegradação de efluente de terminal de combustível com catalisadores dopados / Ana Maria Ferrari-Lima. -- Maringá, 2013.
150 f. + apêndices : il. color., figs., tabs.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Nádia Regina Camargo Fernandes-Machado.

Orientador: Prof. Dr. Marcelino Luiz Gimenes.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2013.

1. Efluente de posto de combustível - Tratamento. 2. Benzeno, tolueno e xileno (BTX). 3. Fotocatálise heterogênea. 4. Catalisadores dopados. 5. Toxicidade - Efluente de posto de combustível. 6. Cinética - Reações catalíticas. I. Fernandes-Machado, Nádia Regina Camargo, orient. II. Gimenes, Marcelino Luiz, orient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

CDD 22.ed. 660.2995

AMMA-00953

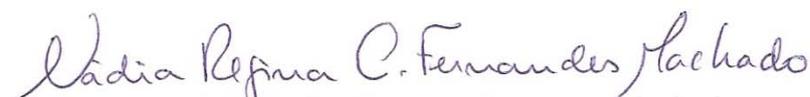
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Tese de Doutorado apresentada por Ana Maria Ferrari Lima perante a Comissão Julgadora do Curso de Doutorado em Engenharia Química em 28 de junho de 2013.

COMISSÃO JULGADORA



Prof. Dr. Marcelino Luiz Gimenes
Orientador / Presidente



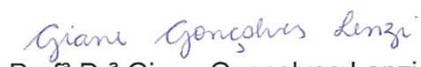
Profª Drª Nádia Regina Camargo Fernandes Machado
Orientadora



Profª Drª Mônica Maria Diniz Leão
Membro



Profª Drª Verônica Slusarski Santana
Membro



Profª Drª Giane Gonçalves Lenzi
Membro



Profª Drª Mara Heloisa Neves Olsen Scaliante
Membro

*“Tudo que vale a pena possuir vale a pena esperar, aguardar o tempo de Deus
e perguntar se é pra ir ou pra ficar, Deixar o medo, deixar o lar,
e ao desconhecido lançar-se então...”*

Banda Taus

*À minha família, especialmente minha
mãe Josélia e meu esposo André, pela
compreensão e incentivo constantes. Aos meus
amigos, tesouros que carrego sempre comigo.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por estar comigo mesmo nos momentos em que estive distante, pela força e proteção nos momentos de dificuldade e pelo Seu amor que me envolveu durante toda a realização desse trabalho.

Agradeço a minha família, especialmente minha mãe Josélia, por acreditarem em mim e vibrarem com cada novo passo, por me apoiarem nos momentos de ausência e sonharem junto comigo.

Agradeço ao meu esposo André, pelo amor e pela amizade sem fim, por compreender meus momentos de ausência e cansaço, por estar comigo mesmo quando tive que me ausentar e por me incentivar e seguir sempre em frente.

Agradeço aos meus amigos, tesouros que estiveram comigo durante o desenvolvimento desse trabalho, me incentivando de perto ou de longe a chegar até aqui.

Agradeço aos amigos de laboratório, Valmir, Renata, Fernanda e Samira pela amizade, pela troca de conhecimento, pela companhia nas longas horas de trabalho e pela prontidão em ajudar sempre que necessário.

Agradeço a todos que contribuíram com a realização deste trabalho, dentre eles:

À University of Oxford pela oportunidade de estágio de doutorado;

Ao Posto de Combustíveis F1, por fornecer gentilmente o efluente;

Ao DEQ e ao PEQ da UEM, professores e funcionários;

Ao CNPq pelo apoio financeiro;

Ao COMCAP/UEM pelas análises de DRX, FTIR, TG/ADT e MEV;

Ao departamento de Física (DFI/UEM), especialmente à Francielle e ao Vítor, pelas análises de Espectroscopia Fotoacústica e Espectros de Emissão.

De forma especial, agradeço imensamente aos meus orientadores *Nádia* e *Marcelino* pela amizade e pela imensa contribuição que tiveram nesse trabalho e na minha formação humana e profissional.

FOTODEGRADAÇÃO DE EFLUENTE DE TERMINAL DE COMBUSTÍVEL COM CATALISADORES DOPADOS

AUTOR: ANA MARIA FERRARI-LIMA

**ORIENTADORA: PROF^a Dr^a NÁDIA REGINA C. FERNANDES-
MACHADO**

ORIENTADOR: PROF. Dr. MARCELINO LUIZ GIMENES

Tese de Doutorado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo 5790, Bloco E - 46 - 09; CEP: 87020-900 Maringá – PR, Brasil, defendida em 28 de Junho de 2013. 150 p.

RESUMO

Os efluentes provenientes do comércio de derivados do petróleo possuem elevada carga orgânica e alta toxicidade, devidos principalmente à presença de um grande número de hidrocarbonetos aromáticos, dentre os quais se destacam os BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno). A toxicidade dos efluentes de postos de combustíveis permanece alta mesmo após passagem por caixas separadoras água-óleo. Diante da necessidade de um tratamento complementar desses efluentes, o presente trabalho avaliou a eficiência da fotocatalise heterogênea na remoção desses compostos tóxicos. Foram sintetizados catalisadores mistos de TiO₂, ZnO e Nb₂O₅ pelo método sol-gel dopados ou não com nitrogênio. A porcentagem atômica de nitrogênio dos catalisadores dopados foi aproximadamente 0,5%. Os testes fotocatalíticos foram realizados com radiações proveniente de uma lâmpada de luz negra 46W (radiação UVA) e uma lâmpada de LED branca 16W (radiação visível). Foram feitos testes com efluente sintético contendo benzeno, tolueno e xileno a uma concentração de 100 ppm de cada composto e com o efluente real coletado em um posto de combustíveis localizado em Maringá-PR. A eficiência das reações foi acompanhada por cromatografia gasosa utilizando a técnica de *headspace* para o efluente sintético e por análises físico-químicas e de toxicidade aguda para o efluente real. As reações se ajustaram à cinética de primeira ordem aparente e os melhores resultados foram obtidos com o catalisador N-TiO₂/ZnO, que apresentou constantes cinéticas de $24 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ e $8,64 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para a redução de BTX sob radiação

UVA e visível, respectivamente e de $2,4 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$ para a redução da DQO do efluente real sob radiação visível, além da eliminação da toxicidade.

PALAVRAS-CHAVE: Efluentes, BTX, Fotocatalisadores Dopados, Fotocatálise Heterogênea, Toxicidade

PHOTODEGRADATION OF PETROL STATION WASTEWATER WITH DOPED CATALYSTS

AUTHOR: ANA MARIA FERRARI-LIMA

SUPERVISOR: PROFESSOR NÁDIA REGINA C. FERNANDES-MACHADO

SUPERVISOR: PROFESSOR MARCELINO LUIZ GIMENES

Ph.D. Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá; Av. Colombo, 5790, BL E46 - 09; CEP: 87020-900 - Maringá - PR, Brazil, presented on 28th of June, 2013, 150 p.

ABSTRACT

Wastewater derived from petrol products has high organic load and high toxicity, mainly due to the presence of a large number of aromatic hydrocarbons, such as BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene and xylene). The toxicity of petrol stations wastewater remains high even after water-oil separation tanks. Given the need for further treatment of these effluents, this work evaluated the efficiency of heterogeneous photocatalysis in the removal of these toxic compounds. Doped and undoped mixed catalysts were synthesized from TiO₂, ZnO, and Nb₂O₅ by sol-gel method. The atomic load of doped nitrogen was found to be approximately 0.5 at%. Photocatalytic tests were performed with radiation from a 46W blacklight lamp (UVA radiation) and a 16W white LED lamp (visible radiation). Assays were carried out with synthetic wastewater containing 100 ppm of benzene, toluene and xylene and with the wastewater collected in a petrol station located in Maringá-PR. The reaction efficiency for the synthetic solution degradation was monitored by gas chromatography applying the headspace technique. The reaction efficiency for the collected wastewater was monitored by turbidity, COD, TOC and acute toxicity removals. The reactions followed the first-order kinetics and the best results were obtained with the N-doped TiO₂/ZnO catalyst, which showed kinetics constants of $24 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ and $8.64 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ for BTX removal under UVA and visible radiations, respectively. Regarding to the real wastewater, kinetics constant of $2.4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ was found for COD

removal under visible radiation and the elimination of toxicity was achieved with the same catalyst.

KEYWORDS: Wastewater, BTX, Doped Photocatalysts, Heterogeneous Photocatalysis, Toxicity.

Conteúdo

Capítulo 1 – INTRODUÇÃO	1
Capítulo 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 – A FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA	3
2.1.1– Fundamentos.....	3
2.1.2– Parâmetros que governam a Fotocatálise	5
a) Radiação	5
b) pH da solução	7
c) Massa de Catalisador	8
d) Agentes Oxidantes/Aceptores de Elétrons	8
e) Geometria do Reator.....	9
2.1.3 – Cinética das Reações Fotocatalíticas	10
2.1.4 – Fotocatalisadores	11
a) TiO ₂	12
b) ZnO.....	13
c) Nb ₂ O ₅	15
2.1.5 – Dopagem de Catalisadores	16
2.1.6 – Síntese de catalisadores pelo método sol-gel	20
2.2 – Caracterização de Catalisadores	23
2.2.1 – Análise Textural	23
2.2.2 – Difração de Raios-X (DRX).....	26
2.2.3 – Ponto de Carga Nula.....	27
2.2.4 – Espectroscopia Fotoacústica.....	28
2.2.5 – Cálculo do Número de Fótons Absorvidos.....	28
2.2.6 – Microscopia Eletrônica de Varredura.....	30
2.2.7 – Espectroscopia Fotoeletrônica por Raios-X	31
2.2.9 – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier	31
2.3 – RENDIMENTO QUÂNTICO.....	33
2.4 –EFLUENTES DE POSTOS DE COMBUSTÍVEIS.....	34
2.4.1 –Efluentes de postos de combustíveis - contextualização	34
2.4.2 – Fotodegradação de efluentes de posto de combustível.....	36
2.4.3 – Mineralização de Hidrocarbonetos Aromáticos	37
Capítulo 3 – MATERIAIS E MÉTODOS	41

3.1 – CATALISADORES	41
3.1.1 – Preparo dos Catalisadores não Dopados.....	41
a) Preparo do TiO ₂	41
b) Preparo dos catalisadores mistos: TiO ₂ -ZnO e TiO ₂ -Nb ₂ O ₅	42
3.1.2 – Preparo dos Catalisadores Dopados	42
3.1.3 – Nomenclatura dos Catalisadores	42
3.2 – CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	42
3.2.1 – Análise Textural	43
3.2.2 – Difração de Raio-X (DRX).....	43
3.2.3 – Ponto de Carga Nula.....	43
3.2.4 – Espectroscopia Fotoacústica.....	43
3.2.5 – Microscopia Eletrônica de Varredura/Espectroscopia por Dispersão de Energia...	44
3.2.6 – Espectroscopia Fotoeletrônica por Raios-X	44
3.2.8 – Análise de Infravermelho por Transformada de Fourier	44
3.3 – CARACTERIZAÇÃO DO MÓDULO REACIONAL	45
3.3.1 – Espectro de emissão das lâmpadas	45
3.3.2 – Intensidade da radiação emitida	45
3.4 – EFLUENTE.....	46
3.4.1 –Preparo do Efluente Sintético	46
3.4.2 – Coleta do Efluente Real.....	46
3.4.3 – Análises Físico-Químicas	46
3.4.4 – Análises Cromatográficas.....	47
3.4.5 – Curva de Calibração	47
3.5 – TESTES FOTOCATALÍTICOS	48
3.5.1 – Sistema Reacional	48
3.5.2 – Reações de Fotodegradação.....	49
3.6 – ENSAIOS DE TOXICIDADE Microtox [®]	51
Capítulo 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	53
4.1 – CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	53
4.1.1 – Análise Textural	53
4.1.2 – Difração de Raios-X (DRX).....	60
4.1.3 – Ponto de Carga Nula.....	65
4.1.4 – Espectroscopia Fotoacústica.....	66
4.1.5 – Cálculo do Número de Fótons Absorvidos.....	69

4.1.6 – Microscopia Eletrônica de Varredura.....	71
4.1.7 – Espectroscopia Fotoeletrônica por Raios-X	77
4.1.9 – Análise de Infravermelho por Transformada de Fourier	84
4.2 – CARACTERIZAÇÃO DO MÓDULO REACIONAL	88
4.2.1 – Espectro de emissão das lâmpadas	88
4.2.2 – Intensidade da radiação emitida	89
4.3 – TESTES FOTOCATALÍTICOS	91
4.3.1 – Construção da curva padrão para análise cromatográfica	91
4.3.2 – Cinética de Degradação do Efluente Sintético sob radiação UVA	94
4.3.3 – Cinética de Degradação do Efluente Sintético sob radiação Visível.....	102
4.3.4 – Planejamento Fatorial.....	109
4.3.5 – Cinética de Degradação do Efluente Real sob radiação Visível	114
4.3.6 – Ensaio de Toxicidade	118
Capítulo 5 – CONCLUSÕES	123
Capítulo 6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	125
Capítulo 7 – REFERÊNCIAS.....	126
APÊNDICE 1 – Gráficos do pH_{zpc} dos catalisadores.....	137
APÊNDICE 2 – Gráficos para obtenção da <i>band gap</i> dos catalisadores.	140
APÊNDICE 3 – Resumo dos Resultados de Caracterização dos Catalisadores.....	142
APÊNDICE 4 – Planilhas de Cálculo do Planejamento Composto Central	143
ANEXO 1 – Procedimento da Cetesb para análise de toxicidade pelo método Microtox [®]	146

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 – Propriedades físico-químicas dos compostos BTEX.....	36
Tabela 3.1 – Planejamento composto central (CCD) para otimização dos parâmetros da reação fotocatalítica.....	51
Tabela 3.2 – Classificação do teste de toxicidade aguda com <i>Vibrio fischeri</i>	52
Tabela 4.1 – Caracterização Textural dos Catalisadores Ti.	54
Tabela 4.2 – Caracterização Textural dos Catalisadores TiZn.....	55
Tabela 4.3 – Caracterização Textural dos Catalisadores TiNb.	56
Tabela 4.4 – Caracterização Textural dos Catalisadores N-Ti.	57
Tabela 4.5 – Caracterização Textural dos Catalisadores N-TiZn.....	58
Tabela 4.6 – Caracterização Textural dos Catalisadores N-TiNb.	59
Tabela 4.7 – Diâmetro de Partícula dos Catalisadores.	60
Tabela 4.8 – Razão anatase/rutile dos catalisadores Ti.	61
Tabela 4.9 – Razão anatase/rutile dos catalisadores TiZn.....	62
Tabela 4.10 – Razão anatase/rutile dos catalisadores N-TiZn.....	64
Tabela 4.11 – Ponto de Carga Nula dos Catalisadores.....	66
Tabela 4.12 – <i>Band gaps</i> UV-VIS dos catalisadores.....	68
Tabela 4.13 – Número de fótons absorvidos a partir da luz negra e LED branca após 120 min de irradiação.	70
Tabela 4.14 – Resultados de XPS do catalisador Ti 500.....	78
Tabela 4.15 – Resultados de XPS do catalisador TiZn 500.	79
Tabela 4.16 – Resultados de XPS do catalisador TiNb 500.....	80
Tabela 4.17 – Resultados de XPS do catalisador N-Ti 500.....	81
Tabela 4.18 – Resultados de XPS do catalisador N-TiZn 500.	82
Tabela 4.19 – Resultados de XPS do catalisador N-TiNb 500.....	83
Tabela 4.20 – Equações das curvas padrão dos BTX obtidas por cromatografia.....	93
Tabela 4.21 – Cinética de degradação de BTX com Ti sob radiação UVA.	95
Tabela 4.22 – Cinética de degradação de BTX com TiZn sob radiação UVA.....	96
Tabela 4.23 – Cinética de degradação de BTX com TiNb sob radiação UVA.	97
Tabela 4.24 – Cinética de degradação de BTX com N-Ti sob radiação UVA.....	99
Tabela 4.25 – Cinética de degradação de BTX com N-TiZn sob radiação UVA.	100
Tabela 4.26 – Cinética de degradação de BTX com N-TiNb sob radiação UVA.....	101
Tabela 4.27 – Cinética de degradação de BTX com Ti sob radiação VIS.	103

Tabela 4.28 – Cinética de degradação de BTX com TiZn sob radiação VIS.....	104
Tabela 4.29 – Cinética de degradação de BTX com TiNb sob radiação VIS.	105
Tabela 4.30 – Cinética de degradação de BTX com N-Ti sob radiação VIS.	106
Tabela 4.31 – Cinética de degradação de BTX com N-TiZn sob radiação VIS.....	107
Tabela 4.32 – Cinética de degradação de BTX com N-TiNb sob radiação VIS.	109
Tabela 4.33 – Resultados do planejamento fatorial da degradação de BTX utilizando o catalisador N-Ti 500 sob radiação VIS.....	110
Tabela 4.34 – Resultados do planejamento fatorial da degradação de BTX utilizando o catalisador N-TiZn 500 sob radiação VIS.	111
Tabela 4.35 – Resultados do planejamento fatorial da degradação de BTX utilizando o catalisador N-TiNb 500 sob radiação VIS.....	112
Tabela 4.36 – Caracterização físico-química do efluente real.....	114
Tabela 4.37 – Cinética de redução da DQO do efluente real sob radiação VIS e pH <i>in natura</i>	115
Tabela 4.38 – Cinética de redução da DQO do efluente real sob radiação VIS e pH 10,0.	116
Tabela 4.39 – Caracterização físico-química do efluente tratado utilizando o N-Ti 500.	117
Tabela 4.40 – Caracterização físico-química do efluente tratado utilizando o N-TiZn 500.	117
Tabela 4.41 – Caracterização físico-química do efluente tratado utilizando o N-TiNb 500.	118
Tabela 4.42 – Caracterização físico-química do efluente tratado.....	122

Índice de Ilustrações

Figura 2.1 – Esquema de um processo fotocatalítico sobre TiO ₂ . BC-banda de condução. BV-banda de valência.....	4
Figura 2.2 – Posição da banda de condução e banda de valência de alguns semicondutores. Fonte: Prado <i>et al.</i> (2008).....	6
Figura 2.3 – Representação esquemática da superfície de um óxido. Adaptado de Zha, 2007.....	8
Figura 2.4 – Cella unitária de TiO ₂ (a) rutilo (b) anatase (c) brookite. Fonte: Costa (2011)	13
Figura 2.5 – Cella unitária de ZnO wurzita. Fonte: Marana <i>et al.</i> (2010).....	14
Figura 2.6 – Diversas morfologias obtidas para o ZnO. Fonte: Li e Haneda (2003).....	14
Figura 2.7 – Esquema estrutural do Nb ₂ O ₅ : (a) H-Nb ₂ O ₅ , (b) T-Nb ₂ O ₅ , (c) TT- Nb ₂ O ₅ , (●) Átomos de Nb e (○) átomos de O. Fonte: Huang <i>et al.</i> (2003)	16
Figura 2.8 – Desenho esquemático da estrutura do catalisador TiO ₂ dopado com nitrogênio por substituição e intersticial. Adaptado de Di Valentin <i>et al.</i> (2007).....	18
Figura 2.9 –Estrutura eletrônica do nitrogênio intersticial no N-TiO ₂ . Adaptado de Di Valentin <i>et al.</i> (2007).....	18
Figura 2.10 – Mapas de densidade eletrônica dos catalisadores N-TiO ₂ e F-TiO ₂ . ● Oxigênio ● Titânio ● Nitrogênio ● Flúor. Fonte: Li <i>et al.</i> (2005).....	19
Figura 2.11 – Esquema da modificação na superfície do Nb ₂ O ₅ . Adaptado de Esteves <i>et al.</i> (2008)	19
Figura 2.12 – Desenho esquemático do processo sol-gel. Fonte: Rocha (2010).....	22
Figura 2.13 – Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ . Fonte: Figueiredo e Ribeiro (1989)	24
Figura 2.14 – Deformações Angulares. Fonte: Solomons e Fryhle (2005).....	32
Figura 2.15 – Sistema SAO. Fonte: Oliveira-Martins (2007)	35
Figura 2.16 – Dois caminhos para a decomposição fotocatalítica do benzeno: (a) via fenol (b) via muconadeído. Fonte: Bui <i>et al.</i> (2011).	39
Figura 2.17 – Mecanismo para a decomposição fotocatalítica do tolueno. Fonte: Marci <i>et al.</i> (2003)	40
Figura 3.1 – Preparo dos catalisadores (a) precipitação (b) formação do gel (c) envelhecimento.....	41
Figura 3.2 – Espectrorradiômetro. Fonte: www.goochandhousego.com	45

Figura 3.3 – Luxímetro e radiômetro Instrutherm.....	45
Figura 3.4 – Desenho esquemático da técnica de <i>headspace</i> . Fonte: Ross (2012)	47
Figura 3.5 – Desenho esquemático da lâmpada de LED branca 16W.	48
Figura 3.6 – Desenho esquemático da lâmpada de luz negra 46W.....	49
Figura 3.7 – Módulo Reacional.....	49
Figura 3.8 – Analisador Microtox [®] e bactérias <i>Vibrio fischeri</i> liofilizadas.	52
Figura 4.1 – Isoterma do catalisador Ti sem calcinar, calcinado a 380°C e 500°C.	54
Figura 4.2 – Isoterma do catalisador TiZn sem calcinar, calcinado a 380°C e 500°C.....	55
Figura 4.3 – Isoterma do catalisador TiNb sem calcinar, calcinado a 380°C e 500°C.	56
Figura 4.4 – Isoterma do catalisador N-Ti sem calcinar, calcinado a 380°C e 500°C.....	57
Figura 4.5 – Isoterma do catalisador N-TiZn sem calcinar, calcinado a 380°C e 500°C...	58
Figura 4.6 – Isoterma do catalisador N-TiNb sem calcinar, calcinado a 380°C e 500°C..	59
Figura 4.7 – Difratoograma dos catalisadores Ti. A: anatase; R: rutile.	61
Figura 4.8 – Difratoograma dos catalisadores TiZn. A: anatase, R: rutile, Zn: zircita.....	62
Figura 4.9 – Difratoograma dos catalisadores TiNb.	63
Figura 4.10 – Difratoograma dos catalisadores N-TiO ₂	63
Figura 4.11 – Difratoograma dos catalisadores N-TiZn.....	64
Figura 4.12 – Difratoograma dos catalisadores N-TiNb.	65
Figura 4.13 – Espectro de Absorção Fotoacústica UV-VIS dos catalisadores não dopados.	67
Figura 4.14 – Espectro de Absorção Fotoacústica UV-VIS dos catalisadores dopados. ...	67
Figura 4.15 – Espectro de absorção do catalisador Ti 500 sobreposto ao espectro de emissão da luz negra.....	69
Figura 4.16 – Micrografias do catalisador Ti 500 (ampliação de 500x e 5000x).	71
Figura 4.17 – EDX do catalisador Ti 500.	72
Figura 4.18 – Micrografias do catalisador TiZn 500 (ampliação de 500x e 5000x).....	72
Figura 4.19 – EDX do catalisador TiZn 500.	73
Figura 4.20 – Micrografias do catalisador TiNb 500 (ampliação de 500x e 5000x).....	73
Figura 4.21 – EDX do catalisador TiNb 500.....	74
Figura 4.22 – Micrografias do catalisador N-Ti 500 (ampliação de 500x e 5000x).	74
Figura 4.23 – EDX do catalisador N-Ti 500.	75
Figura 4.24 – Micrografias do catalisador N-TiZn 500 (ampliação de 500x e 5000x).....	75
Figura 4.25 – EDX do catalisador N-TiZn 500.....	76
Figura 4.26 – Micrografias do catalisador N-TiNb 500 (ampliação de 500x e 5000x).	76

Figura 4.27 – EDX do catalisador N-TiNb 500.	77
Figura 4.28 – XPS do catalisador Ti 500.	78
Figura 4.29 – XPS do catalisador TiZn 500.	79
Figura 4.30 – XPS do catalisador TiO ₂ /Nb ₂ O ₅	80
Figura 4.31 – XPS do catalisador N-Ti500.	81
Figura 4.32 – XPS do catalisador N-TiZn 500.	82
Figura 4.33 – XPS do catalisador N-TiNb 500.	83
Figura 4.34 – Espectro de Infravermelho do catalisador Ti.	84
Figura 4.35 – Espectro de Infravermelho do catalisador TiZn.	85
Figura 4.36 – Espectro de Infravermelho do catalisador TiO ₂ /Nb ₂ O ₅	86
Figura 4.37 – Espectro de Infravermelho do catalisador N-TiO ₂	86
Figura 4.38 – Espectro de Infravermelho do catalisador N-TiO ₂ /ZnO.	87
Figura 4.39 – Espectro de Infravermelho do catalisador N-TiNb.	87
Figura 4.40 – Espectro de emissão das lâmpadas LED Branca e Luz Negra.	88
Figura 4.41 – Espectro de absorção UV-VIS do efluente sintético contendo BTX.	89
Figura 4.42 – Intensidade das radiações emitidas pelas lâmpadas (a) LED (b) negra.	89
Figura 4.43 – Intensidade da radiação emitida pelas lâmpadas ao longo do tempo.	90
Figura 4.44 – Cromatograma dos BTX.	92
Figura 4.45 – Curva padrão dos compostos BTX para análise cromatográfica.	92
Figura 4.46 – Ajuste linear dos isômeros do Xileno.	93
Figura 4.47 – Irradiação do efluente sintético sem catalisador (UVA).	94
Figura 4.48 – Fotodegradação do efluente sintético com (a) Ti 380 (b) Ti 500 sob radiação UVA.	95
Figura 4.49 – Fotodegradação do efluente sintético com (a) TiZn 380 (b) TiZn 500 sob radiação UVA.	96
Figura 4.50 – Fotodegradação do efluente sintético com (a) TiNb 380 (b) TiNb 500 sob radiação UVA.	97
Figura 4.51 – Desenho esquemático da estrutura de bandas e separação da cargas no TiO ₂ /ZnO. Adaptado de Huang <i>et al.</i> (2012)	98
Figura 4.52 – Fotodegradação do efluente sintético com (a) N-Ti 380 (b) N-Ti 500 sob radiação UVA.	99
Figura 4.53 – Fotodegradação do efluente sintético com (a) N-TiZn 380 (b) N-TiZn 500 sob radiação UVA.	100

Figura 4.54 – Fotodegradação do efluente sintético com (a) N-TiNb 380 (b) N-TiNb 500 sob radiação UVA.	101
Figura 4.55 – Irradiação do efluente sintético sem catalisador (VIS).	102
Figura 4.56 – Fotodegradação do efluente sintético com (a) Ti 380 (b) Ti 500 sob radiação VIS.	103
Figura 4.57 – Fotodegradação do efluente sintético com (a) TiZn 380 (b) TiZn 500 sob radiação VIS.	104
Figura 4.58 – Fotodegradação do efluente sintético com (a) TiNb 380 (b) TiNb 500 sob radiação VIS.	105
Figura 4.59 – Fotodegradação do efluente sintético com (a) N-Ti 380 (b) N-Ti 500 sob radiação VIS.	106
Figura 4.60 – Fotodegradação do efluente sintético com (a) N-TiZn 380 (b) N-TiZn 500 sob radiação VIS.	107
Figura 4.61 – Fotodegradação do efluente sintético com (a) N-TiNb 380 (b) N-TiNb 500 sob radiação VIS.	108
Figura 4.62 – Cinética de fotodegradação do efluente real com N-Ti 500, N-TiZn 500 e N-TiNb 500 sob radiação VIS e pH <i>in natura</i>	115
Figura 4.63 – Cinética de fotodegradação do efluente real com N-Ti 500, N-TiZn 500 e N-TiNb 500 sob radiação VIS e pH 10,0.	116
Figura 4.64 – Ensaio de toxicidade do efluente real sem tratamento.	119
Figura 4.65 – Ensaio de toxicidade do efluente tratado com N-Ti 500 pH <i>in natura</i>	119
Figura 4.66 – Ensaio de toxicidade do efluente tratado com N-TiZn 500 pH <i>in natura</i> . 120	
Figura 4.67 – Ensaio de toxicidade do efluente tratado com N-TiNb 500 pH <i>in natura</i>	120
Figura 4.68 – Ensaio de toxicidade do efluente tratado com N-Ti 500 pH 10,0.	121
Figura 4.69 – Ensaio de toxicidade do efluente tratado com N-TiZn 500 pH 10,0.	121
Figura 4.70 – Ensaio de toxicidade do efluente tratado com N-TiNb 500 pH 10,0.	122
Figura A.1 – pH _{ZPC} dos catalisadores Ti 380 e Ti 500.	137
Figura A.2 – pH _{ZPC} dos catalisadores TiZn 380 e TiZn 500.	137
Figura A.3 – pH _{ZPC} dos catalisadores TiNb 380 e TiNb 500.	138
Figura A.4 – pH _{ZPC} dos catalisadores N-Ti 380 e N-Ti 500.	138
Figura A.5 – pH _{ZPC} dos catalisadores N-TiZn 380 e N-TiZn 500.	139
Figura A.6 – pH _{ZPC} dos catalisadores N-TiNb 380 e N-TiNb 500.	139
Figura A.7 – Energia de <i>Band gap</i> dos catalisadores Ti 380 e Ti 500.	140

Figura A.8 – Energia de <i>Band gap</i> dos catalisadores TiZn 380 e TiZn 500°C.....	140
Figura A.9 – Energia de <i>Band gap</i> do catalisador TiNb 380 e TiNb 500.....	140
Figura A.10 – Energia de <i>Band gap</i> do catalisador N-Ti 380 e N-Ti 500.	141
Figura A.11 – Energia de <i>Band gap</i> do N-TiZn 380 e N-TiZn 500.....	141
Figura A.12 – Energia de <i>Band gap</i> do N-TiNb 380 e N-TiNb 500.....	141

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

O elevado consumo de combustíveis pela sociedade gera uma preocupação com as questões ambientais devido aos resíduos gerados pelos terminais de distribuição. Os efluentes provenientes do comércio de derivados do petróleo possuem elevada carga orgânica e alta toxicidade, principalmente pela presença de um grande número de hidrocarbonetos aromáticos, dentre os quais se destacam os BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno).

No Brasil, o único tipo de tratamento exigido para esse tipo de efluente é a existência de caixas separadora de água e óleo (SAO), segundo a norma ABNT NBR 13786 (BRASIL, 2001). Entretanto, Oliveira-Martins e Grisolia (2009) verificaram que mesmo após tratamento prévio em caixas de separação, o efluente continua apresentando componentes tóxicos.

Face ao risco oferecido por esses contaminantes torna-se necessário o desenvolvimento de tratamentos eficientes na remoção desses compostos. Dentre as possíveis alternativas para tal problema encontram-se os Processos Oxidativos Avançados, que podem ser aplicados na redução da carga poluente de diversos tipos de efluentes industriais.

Nos Processos Oxidativos Avançados (POAs) a oxidação dos poluentes ocorre por meio da geração de radicais fortemente oxidantes, especialmente o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que reage indiscriminadamente com diversos compostos, podendo mineralizá-los. Um POA que vem ganhando destaque pela sua eficiência é a fotocatalise heterogênea, que consiste na combinação da fotoquímica e catálise, onde a luz e um semicondutor fotoativo são necessários para levar à aceleração da transformação química (MARQUES, 2005), no caso, a oxidação de hidrocarbonetos e outros compostos tóxicos.

Entretanto, o uso de semicondutores no processo de fotocatalise limita-se à região UV do espectro eletromagnético (SHIFU *et al.*, 2009) e o uso da fotocatalise pode ser ainda mais promissor se a ativação do catalisador puder ser realizada a partir de radiação solar. Tal fato só é possível por meio de modificações nos fotocatalisadores de forma que sua região de absorção de radiação seja deslocada para comprimentos de onda maiores.

Modificações estruturais e morfológicas dos catalisadores podem ser obtidas pela dopagem com metais de transição (cátions) ou não-metais (ânions) por diversas metodologias de síntese. Um dos maiores candidatos à aplicação sob luz visível é o TiO_2

dopado com nitrogênio, entretanto, seu rendimento ainda é maior sob radiação UV em alguns casos, pois as vacâncias fotogeradas por radiação visível estão localizadas em baixos níveis de energia e têm menor mobilidade do que no caso da radiação UV. Portanto, é imperativo o desenvolvimento de catalisadores fotoativos sob luz visível nos quais as vacâncias fotogeradas na banda de valência tenham alta mobilidade e alto potencial de oxidação (ANANDAN *et al.*, 2010).

Além da dopagem de catalisadores, diversos autores têm estudado o efeito sinérgico da mistura de óxidos semicondutores e têm associado o aumento alcançado na atividade de óxidos mistos à maior eficiência na separação das cargas, reduzindo a taxa de recombinação do par elétron-lacuna, fator intrinsecamente ligado à perda de atividade fotocatalítica (FERRARI-LIMA *et al.*, 2013).

No presente trabalho o processo de fotocatalise heterogênea foi estudado no tratamento de efluente sintético contendo BTX e de efluente real de posto de combustível. Para tanto, catalisadores mistos dos óxidos TiO₂, ZnO e Nb₂O₅ foram sintetizados pelo método sol-gel e a influência da dopagem desses catalisadores com nitrogênio foi investigada. Os catalisadores foram caracterizados por isoterma de adsorção de N₂ a 77 K, Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Ponto de Carga Nula, Espectroscopia de Absorção Fotoacústica e Espectroscopia Fotoeletrônica por Raios-X.

Os catalisadores dopados e não dopados foram aplicados ao tratamento fotocatalítico do efluente sintético utilizando radiação ultravioleta proveniente de uma lâmpada de luz negra de 46W e radiação visível proveniente de uma lâmpada de LED branca de 16W. O comportamento das reações foi acompanhado por cromatografia gasosa através da técnica de *headspace* para compostos voláteis em solução aquosa.

Após os testes preliminares, os parâmetros reacionais foram otimizados para as reações conduzidas sob luz visível por meio do planejamento composto central e as condições ótimas foram adotadas nos ensaios de fotodegradação do efluente real. As reações conduzidas com o efluente real foram acompanhadas por análises de turbidez, demanda química de oxigênio, carbono orgânico total e toxicidade aguda por meio do método Microtox[®].

CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – A FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

2.1.1– Fundamentos

Os processos oxidativos avançados (POAs) são de particular interesse dentro do tratamento de efluentes devido principalmente ao fato de serem processos limpos e não seletivos, que geram pouco ou nenhum subproduto, e são capazes de degradar inúmeros compostos persistentes e tóxicos, podendo mineralizá-los completamente. Dentro dos POAs, a fotocatalise heterogênea tem sido alvo de inúmeros estudos aplicados à degradação de efluentes tóxicos (CHEN e JENQ, 1998; MARQUES, 2005; VALENTE *et al.*, 2006; MIRANDA-GARCÍA *et al.*, 2010; YAP *et al.*, 2010; FERRARI-LIMA *et al.*, 2013) e tem mostrado bons resultados na remoção de uma infinidade de contaminantes presentes em águas residuárias.

A fotocatalise heterogênea inclui uma ampla variedade de reações, dentre elas: oxidação total ou parcial, desidrogenação, transferência de hidrogênio, trocas isotópicas ($O_2^{18}-O_2^{16}$, deutério-alceno), deposição metálica, desinfecção de água, remoção de poluentes gasosos, etc. (HERRMANN, 1999). Essas reações podem ocorrer em fase gasosa, soluções aquosas e meios líquidos orgânicos.

O termo fotocatalise é definido pela IUPAC (1997) como “mudança na velocidade de uma reação química ou seu início, sob ação de radiação ultravioleta, visível ou infravermelha, na presença de uma substância - o fotocatalisador - que absorve a luz e está envolvido na transformação química”.

Generalizando, um processo de catálise heterogênea ocorre em cinco etapas independentes (HERRMANN, 1999):

1. Transferência dos reagentes na fase fluida para a superfície do catalisador;
2. Adsorção de pelo menos um dos reagentes;
3. Reação na fase adsorvida;
4. Dessorção do(s) produto(s);
5. Saída dos produtos da região interfacial.

A reação fotocatalítica ocorre na terceira etapa do processo (reação na fase adsorvida). A única diferença entre a catálise convencional e a fotocatalise é o modo de ativação do

catalisador em que a ativação térmica é substituída pela ativação fotônica, conforme é demonstrado na Figura 2.1.

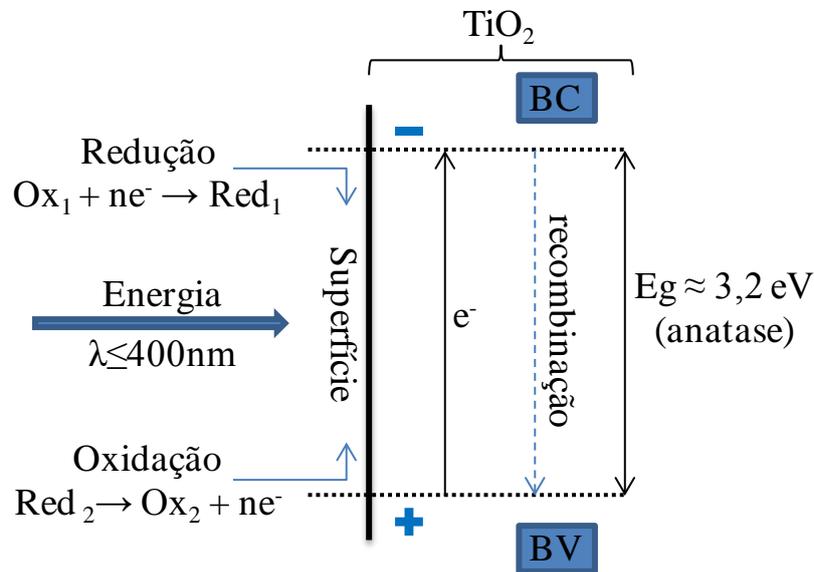
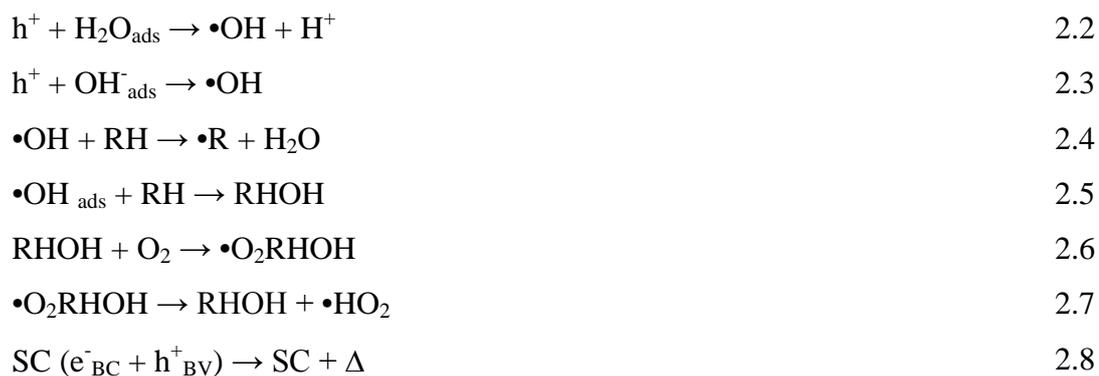


Figura 2.1 – Esquema de um processo fotocatalítico sobre TiO₂. BC-banda de condução. BV-banda de valência.

Quando um semicondutor é submetido a uma radiação cuja energia seja igual ou superior à sua energia de *band gap* E_g ($h\nu > E_g$), ocorre a absorção dos fótons e a criação de pares elétron-lacuna, que se dissociam em elétrons livres na banda de condução e lacunas na banda de valência com potencial suficientemente positivo para gerar radicais $\bullet\text{OH}$ a partir de moléculas de água adsorvida (HERRMANN, 1999; NOGUEIRA e JARDIM, 1998). Estes radicais são altamente oxidantes, e reagem com compostos orgânicos, podendo mineralizá-los.

Simultaneamente, na presença de uma fase fluida (líquida ou gasosa), há a adsorção do adsorbato de acordo com o potencial redox, e uma transferência eletrônica ocorre na direção das moléculasceptoras, enquanto lacunas positivas são transferidas às moléculas doadoras (a transferência das lacunas corresponde, na verdade, à doação de um elétron do doador para o sólido) (HERRMANN, 1999). Podemos representar as reações que ocorrem na superfície do catalisador pelas seguintes equações (SC é o semicondutor, que é ativado pela absorção de radiação $h\nu$):





Na Equação (2.1) ocorre a ativação do catalisador e geração do par elétron-lacuna; que permite a geração dos radicais oxidantes (Eq. 2.2 e 2.3). As espécies presentes serão atacadas pelas lacunas positivas ou pelos radicais hidroxila. Em alguns compostos orgânicos podem ocorrer reações de desidrogenação (Eq 2.4).

No caso de hidrocarbonetos aromáticos ou alifáticos contendo insaturações, ocorrem também reações de adição (Eq. 2.5) e o oxigênio pode reagir com o radical orgânico formado originando radicais peroxo (Eq. 2.6), que geram produtos hidroxilados (Eq. 2.7) (MATTHEWS, 1992). A fotoeficiência pode ser reduzida pela recombinação do par elétron-lacuna, descrita na Eq. 2.8, que transforma em calor a energia que foi absorvida em forma de luz.

A emissão de energia deve ser adaptada à absorção apenas pelo catalisador. Se houverem compostos em solução que absorvam luz na região da emissão da radiação, tanto o catalisador quanto as moléculas competirão pelos fótons, podendo predominar no processo tanto a fotocatalise quanto a fotólise (BAYARRI *et al.*, 2007). Entretanto, as reações fotoquímicas não ocorrerão na superfície do semiconductor, ou seja, na fase adsorvida ocorre somente o regime fotocatalítico (HERRMANN, 1999).

2.1.2– Parâmetros que governam a Fotocatálise

a) Radiação

Segundo Herrmann (1999), a excitação fotônica do catalisador aparece como uma etapa inicial de ativação de todos os sistemas fotocatalíticos. Portanto, o fóton pode ser considerado um reagente no sistema, e o fluxo fotônico uma fase especial no fluido, a “fase eletromagnética”. O fluxo de fótons necessário para iniciar o processo de degradação fotocatalítica pode ser provido tanto por fontes artificiais de radiação quanto pela luz solar.

Existe uma grande variedade de fontes artificiais de radiação que podem ser utilizadas: luz negra, germicida, simuladores de luz solar, etc. As mais comuns nos processos fotocatalíticos são lâmpadas de mercúrio de baixa, média e alta pressão e lâmpadas de xenon, para gerar radiação UV (PERATITUS, 2004 apud BAYARRI *et al.*, 2007).

Na Figura 2.2 são apresentados os valores da *band gap* para alguns semicondutores e a posição das bandas de valência e de condução. O valor da *band gap* corresponde à energia que deve ser fornecida para que ocorra a fotoativação do catalisador.

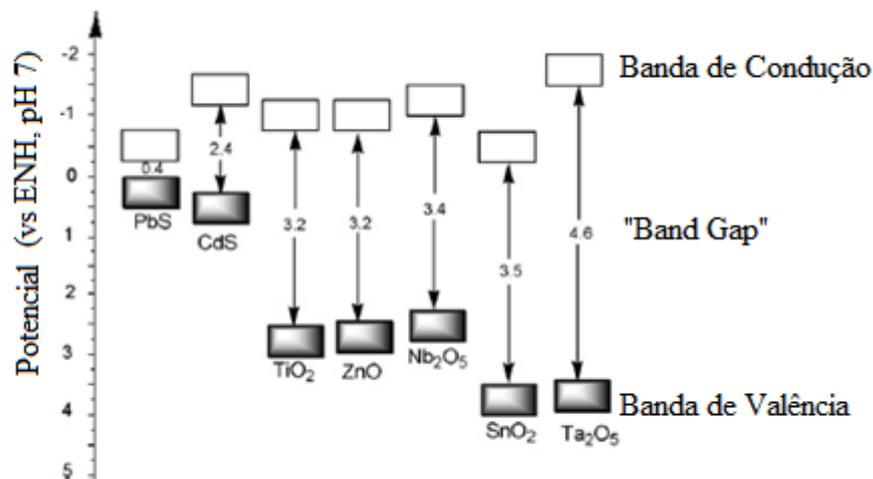


Figura 2.2 – Posição da banda de condução e banda de valência de alguns semicondutores.

Fonte: Prado *et al.* (2008)

O Sol, como uma fonte natural de radiação, fornece um fluxo UV próximo à superfície da terra de 20 a 30 W/m², irradia 0,2 a 0,3 mol_{fótons}/m²h na região de 300 a 400 nm (MALATO *et al.*, 2009), podendo ser a fonte de luz necessária ao processo fotocatalítico.

O sol pode fornecer a energia necessária à ativação do TiO₂, bem como de outros semicondutores, sendo uma fonte de radiação econômica e ambientalmente viável. Apesar da atividade fotocatalítica ainda ser maior quando se utilizam fontes artificiais de radiação UV com catalisadores que absorvam nessa região (KHAN *et al.*, 2010), o desenvolvimento de catalisadores ativos sob radiação visível (maior parte da radiação emitida pelo Sol) tem permitido a obtenção de sistemas mais ativos sob a radiação natural do Sol do que sob fontes artificiais de radiação, como foi obtido por Shifu *et al.* (2009) na degradação de

dicromato de potássio e do corante Metyl Orange utilizando fotocatalisadores de ZnO modificados com nitrogênio.

b) pH da solução

O pH do meio reacional tem um efeito complexo sobre a atividade fotocatalítica, e geralmente esse efeito depende dos poluentes presentes e do ponto de carga nula do semicondutor (pH_{ZPC}), mais especificamente da interação eletrostática entre a superfície do catalisador e o poluente (GOGATE e PANDIT, 2004). Fatores como o tamanho dos agregados formados na superfície do catalisador, a posição das bandas de valência e condução e a carga das partículas são afetados pelo pH da solução aquosa (MALATO *et al.*, 2009).

A interação eletrostática entre a superfície do semicondutor, solventes, moléculas, substrato e radicais formados durante a oxidação fotocatalítica é fortemente dependente do pH da solução (AHMED *et al.*, 2011).

Segundo Gogate e Pandit (2004), a adsorção dos poluentes e a velocidade de degradação são máximas próximo ao pH_{ZPC} do catalisador. Entretanto, Malato *et al.* (2009) afirmam que, para valores de pH da solução próximos ao pH_{ZPC} , a carga nula superficial anula o potencial eletrostático da superfície, impedindo que haja a rejeição interativa necessária para separar as partículas em suspensão, induzindo à agregação das partículas do catalisador levando à formação de *clusters*. Este efeito pode facilitar a separação do catalisador da solução, mas é importante considerar a sua influência na capacidade da suspensão de absorver e transmitir a luz.

Conforme esquematizado na Figura 2.3, quando o pH da solução é menor que o pH_{ZPC} do óxido, a superfície conterà prótons em excesso e a partícula terá capacidade de adsorver ânions. Se o pH da solução é igual ao pH_{ZPC} , a superfície estará balanceada e não haverá capacidade de troca. Por sua vez, se o pH da solução é maior que o pH_{ZPC} , a superfície estará carregada negativamente e a partícula terá capacidade de adsorver cátions (IBANEZ *et al.*, 2007).

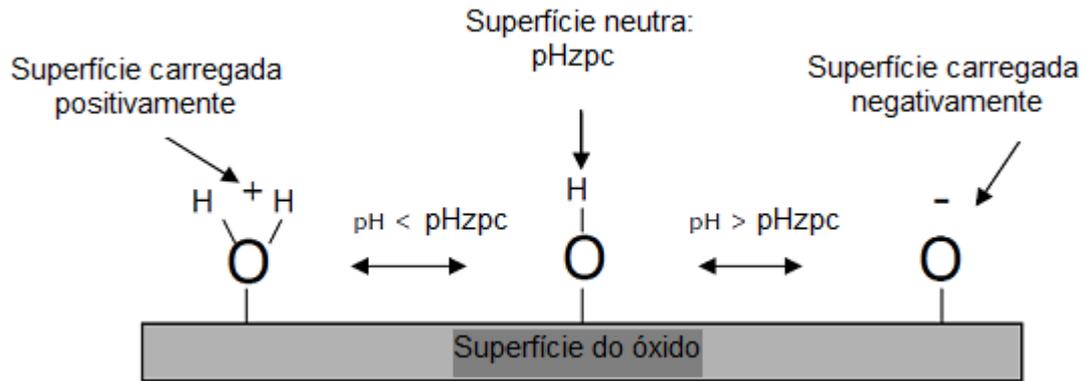


Figura 2.3 – Representação esquemática da superfície de um óxido. Adaptado de Zha, 2007.

Uma vez que o efeito do pH_{ZPC} sobre a eficiência do processo fotocatalítico não pode ser generalizado, devido especialmente à composição variada dos poluentes presentes na solução, são necessários estudos para estabelecer as melhores condições operacionais de pH para cada sistema.

c) Massa de Catalisador

O rendimento da reação frequentemente aumenta com o aumento da concentração de catalisador até um valor limite, que dependerá da geometria e das condições de trabalho do fotorreator (MALATO *et al*, 2009). Esses limites correspondem à máxima quantidade de catalisador em que todas as partículas são totalmente iluminadas. Para quantidades maiores, o excesso de partículas pode mascarar parte da superfície fotossensível (HERRMANN, 1999).

Segundo Herrmann (1999), para reatores batelada, a concentração ótima de catalisador chega a 2,5 g/L, enquanto em reatores solares com coletores é de apenas 0,2 g/L. Entretanto, a concentração ótima de catalisador varia com cada sistema, dependendo fortemente da composição e concentração do fluido (GOGATE e PANDIT, 2004).

d) Agentes Oxidantes/Aceptores de Elétrons

A adição de agentes oxidantes ao sistema fotocatalítico é uma forma de prevenir a recombinação do par elétron-lacuna. Oxigênio molecular, H_2O_2 , $KBrO_3$, e $K_2S_2O_8$ são

geralmente adicionados como aceptores de elétrons na fotodegradação. A adição desses agentes no processo fotocatalítico melhora a eficiência do sistema, pois inibe a recombinação, aumenta a geração de radicais hidroxila e gera mais radicais oxidantes no meio reacional (AHMED *et al.*, 2011).

Outra vantagem da adição de oxigênio à reação é a obtenção de uma mistura uniforme e uma boa suspensão do catalisador em reatores de lama. A adição pode ainda ser realizada por meio de aeração, que é uma fonte econômica e eficiente de oxigênio molecular (GOGATE e PANDIT, 2004).

e) **Geometria do Reator**

A geometria do reator é de fundamental importância quando se considera a distribuição da radiação em reações fotocatalíticas. A distância entre a fonte de radiação e a superfície onde ocorre a absorção, a fonte de energia e o material do reator são determinantes fatores na escolha do sistema (CASSANO e ALFANO, 2000).

Sistemas em suspensão geralmente apresentam melhores resultados na degradação de hidrocarbonetos, fato associado à maior área superficial disponível para a reação e à melhor transferência de massa (CHO *et al.*, 2006; AHMED *et al.*, 2011). Entretanto, sua aplicação em escala real é dificultada pela necessidade de separação do catalisador após o processo. Desta forma, pesquisas têm sido realizadas para melhorar a eficiência de sistemas imobilizados, diminuindo a desativação causada pela perda de hidroxilas superficiais e o “fouling” que bloqueia os poros do catalisador.

Diversas configurações de sistemas fotocatalíticos são encontradas na literatura. Em termos de reatores de leito fixo, estudos chamam a atenção para a aplicação de reatores monolíticos com boa eficiência na fotodegradação de compostos tóxicos (OCHUMA *et al.*, 2007). Reatores onde tubos de quartzo são revestidos com o catalisador também têm sido reportados (DONAIRE, 2007).

O desenvolvimento de reatores solares formados por tubos de quartzo onde o catalisador pode ser imobilizado em um recheio ou ser carregado em suspensão no fluido são bastante comuns (CHO *et al.*, 2006). Diferentes tipos de reatores têm sido construídos sob diferentes geometrias: catalisadores imobilizados nas paredes do reator, em membranas, em luvas de lã de vidro, e outros suportes (HERRMANN, 1999).

2.1.3 – Cinética das Reações Fotocatalíticas

Segundo Malato *et al.* (2009), a cinética de uma reação fotocatalítica pode ser obtida relacionando a concentração do substrato com três diferentes variáveis: tempo de irradiação, incidência da radiação no reator e fluxo de fótons absorvido pelo catalisador. Entretanto, a obtenção de muitos parâmetros é necessária, por exemplo: fótons incidentes atravessando o reator sem ser absorvidos pelo catalisador, direção do espalhamento da luz, distribuição de tamanho das partículas de catalisador, etc., o que torna difícil a obtenção das constantes cinéticas. Desta forma, é frequente a obtenção de expressões cinéticas tendo como única variável o tempo de irradiação. Entretanto, essa aproximação deve ser feita com o conhecimento de que este procedimento pode levar a uma interpretação errônea dos resultados.

Os dados obtidos para reações de fotodegradação de hidrocarbonetos em meio aquoso frequentemente são ajustados à cinética de primeira ordem de Langmuir-Hinshelwood, a partir da lei de velocidade dada pela Eq. (2.9) (VALENTE *et al.*, 2006).

$$r = -\frac{dC}{dt} = k\theta \quad 2.9$$

Em que:

r é a taxa de reação em mol/(L.min);

C é a concentração do composto no tempo t em mol/L;

k é a constante de velocidade em min^{-1} ;

θ é a fração da superfície coberta pelo substrato dada pela equação de Lagmuir-Hinshelwood (Eq. 2.10).

$$\theta = \frac{KC}{1 + KC} \quad 2.10$$

Em que K é a constante de equilíbrio de adsorção de Lagmuir-Hinshelwood. Das Eq. 2.9 e 2.10, obtemos:

$$r = -\frac{dC}{dt} = k \frac{KC}{1 + KC} \quad 2.11$$

Integrando a Eq. 2.11, temos:

$$\ln\left(\frac{C_o}{C}\right) + K(C_o - C) = kKt \quad 2.12$$

Em que C_o é a concentração inicial do substrato. Quando a concentração de substrato é relativamente alta, $KC \gg 1$ e a Eq.2.11 se transforma em uma equação de ordem zero:

$$r = -\frac{dC}{dt} = k \quad 2.13$$

Integrando,

$$C_o - C = kt \quad 2.14$$

Se a concentração do substrato é baixa, $1 \gg KC$, e teremos uma reação de primeira ordem:

$$r = -\frac{dC}{dt} = kKC \quad 2.15$$

Integrando,

$$\ln\left(\frac{C_o}{C}\right) = k_{ap}t \quad 2.16$$

Em que k_{ap} é a constante de velocidade aparente de primeira ordem ($k_{ap}=kK$). Plotando $\ln(C_o/C)$ como uma função do tempo de irradiação, a constante de velocidade aparente pode ser determinada pela inclinação da curva obtida.

2.1.4 – Fotocatalisadores

A fotoatividade de um catalisador depende de diversas propriedades estruturais e superficiais como composição do cristal, área específica, *band gap*, porosidade,

distribuição do tamanho de partículas e densidade de hidroxilas superficiais (AHMED *et al.*, 2011). Fatores como atividade química, estabilidade em diferentes condições de operação, disponibilidade e praticidade devem ser considerados na escolha de um fotocatalisador (CASSANO e ALFANO, 2000).

Vários semicondutores têm sido utilizados: TiO₂, ZnO, CeO₂, CdS, ZnS, Nb₂O₅, etc. Entretanto, o TiO₂ é o fotocatalisador mais adotado na degradação de poluentes da água (ALFANO *et al.*, 2000; OCHUMA *et al.*, 2007; AHMED *et al.*, 2011). Adicionalmente, diversos estudos têm avaliado o desempenho de outros semicondutores na reação fotocatalítica, incluindo nanocatalisadores e óxidos mistos (LI e HANEDA, 2003; MARQUES, 2005; HAYAT *et al.*, 2011; FERRARI-LIMA *et al.*, 2013), e a modificação estrutural dos mesmos em busca de maiores eficiências de degradação (ESTEVEVES *et al.*, 2008; SHIFU *et al.*, 2009), especialmente sob radiação visível.

a) **TiO₂**

O dióxido de titânio é um pó branco originalmente utilizado como pigmento na indústria de tintas devido ao seu alto índice refrativo, que é de 3,87 para a forma rutilo e 2,5 a 3,0 para a forma anatase (MILLS e HUNTE, 1997).

O TiO₂ está entre os catalisadores mais estudados na fotocatalise devido à sua não toxicidade, fotoestabilidade e estabilidade química em uma ampla faixa de pH (NOGUEIRA e JARDIM, 1998). O TiO₂ é encontrado na natureza em três fases cristalinas: brookite (ortorrômbica), anatase (tetragonal) e rutilo (tetragonal), sendo as fases rutilo e anatase comumente utilizadas na fotocatalise, das quais a fase anatase é considerada a de maior atividade catalítica (LINSEBIGLER *et al.*, 1995).

Segundo Ziolli e Jardim (1998), muitos pesquisadores argumentam que a forma rutilo é menos fotoativa que a anatase, enquanto outros atribuem uma atividade seletiva junto a certos substratos. Outros estudos indicam que a combinação das duas fases em um mesmo catalisador pode contribuir com a atividade catalítica (SOUZA *et al.*, 2010; BEHNAJADY *et al.*, 2011). A Figura 2.4 apresenta a cela unitária de TiO₂ em cada uma das fases cristalinas.

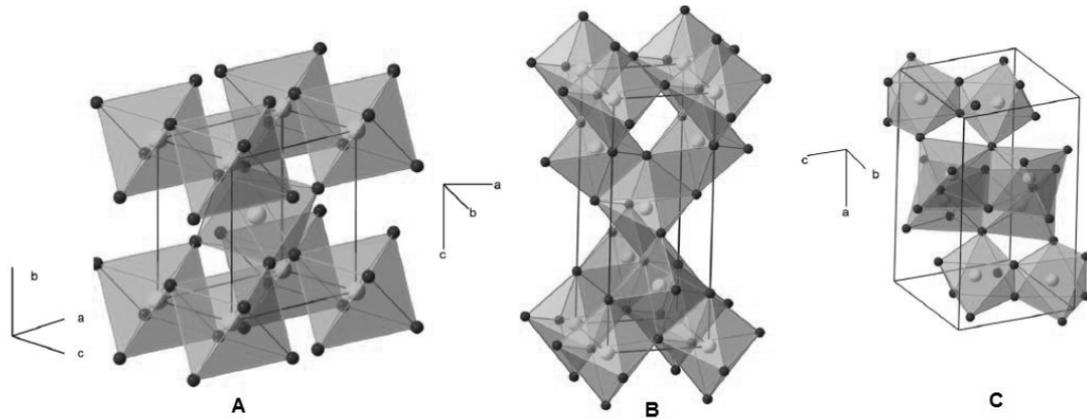


Figura 2.4 – Cella unitária de TiO_2 (a) rutile (b) anatase (c) brookite. Fonte: Costa (2011)

Na estrutura rutile aparecem os números de coordenação 6 e 3, e os arranjos dos vizinhos mais próximos dos íons positivos e negativo são octaédricos e triangulares, respectivamente. Cada átomo de titânio tem dois átomos de oxigênio a $2,01 \text{ \AA}$ e outros quatro, a $1,92 \text{ \AA}$. Na estrutura cristalina da forma anatase cada átomo de titânio se acha rodeado por dois átomos de oxigênio a $1,95 \text{ \AA}$ e outros quatro a $1,91 \text{ \AA}$ (MARQUES, 2005).

A energia da *band gap* do TiO_2 é de $3,2 \text{ eV}$, que corresponde a comprimentos de onda menores que 387 nm (radiação UV). Quando suspenso em meio aquoso, o TiO_2 forma hidrocolóides de alta estabilidade, fato que, apesar de favorecer a atividade catalítica, dificulta a sua separação da solução (PRADO *et al.*, 2008).

b) ZnO

O óxido de zinco (ZnO) chama atenção na fotocatalise devido ao seu baixo custo quando comparado a outros fotocatalisadores. É muito utilizado na indústria de borracha, pois encurta o tempo necessário para a ocorrência da vulcanização. Apesar do seu menor índice de refração quando comparado ao TiO_2 , o ZnO também é usado como pigmento branco em tintas (MARQUES, 2005). Apesar de se esperar uma atividade catalítica semelhante à do TiO_2 , devido à mesma energia da *band gap* ($3,2 \text{ eV}$), o ZnO frequentemente sofre fotocorrosão quando submetido à radiação UV (LI e HANEDA, 2003).

O óxido de zinco cristaliza na forma de wurzita, tem número de coordenação quatro com uma célula unitária hexagonal que possui dois parâmetros de rede externos: o plano basal (a) e o plano uniaxial (c) e um parâmetro interno u, que descreve as posições do

cátion e do ânion em relação ao eixo z e pode ser expresso por $u = \frac{1}{4} + \frac{c^2}{3a^2}$ (YAO, 2008; MARANA *et al.*, 2010). O desenho esquemático de uma cela unitária de ZnO pode ser visto na Figura 2.5.

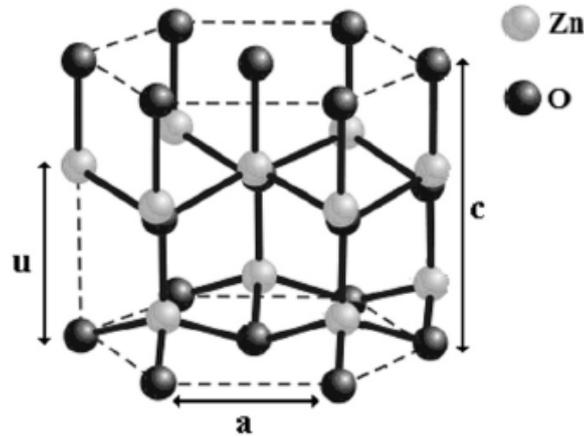


Figura 2.5 – Cela unitária de ZnO wurzita. Fonte: Marana *et al.* (2010)

A morfologia das partículas de ZnO é muito complexa e diversificada em comparação com a do TiO₂. Partículas monodispersas de ZnO e agregados com morfologia esférica, elipsoidal, agulha, prismática, e em forma de bastonetes podem ser obtidas modificando o método de síntese e a temperatura do tratamento térmico (LI e HANEDA, 2003), como pode ser visto na Figura 2.6.

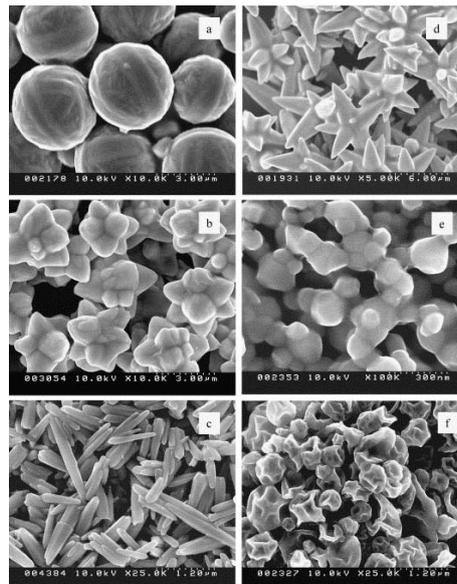


Figura 2.6 – Diversas morfologias obtidas para o ZnO. Fonte: Li e Haneda (2003)

Diversos estudos têm investigado o desenvolvimento de catalisadores de ZnO dopados com cátions e ânions de diversos elementos químicos (Cd, Ag, S, N) em busca de uma modificação na estrutura eletrônica do cristal de forma a conseguir atividade catalítica sob luz visível (WANG *et al.*, 2004; SHIFU *et al.*, 2009; ANANDAN *et al.*, 2010; PATIL *et al.*, 2010).

c) Nb₂O₅

O Nb₂O₅ apresenta semicondutividade semelhante a do TiO₂. Como o Brasil é detentor de 90% da reserva mundial de nióbio (MARQUES, 2005), evidencia-se o interesse pela sua utilização como fotocatalisador. Podendo ser utilizado como promotor e suporte, ou sendo suportado em outros óxidos, a adição de pequenas quantidades de óxidos de nióbio em catalisadores conhecidos aumenta notavelmente a atividade catalítica, além de prolongar a vida útil do catalisador (TANABE, 2003).

Segundo Huang *et al.* (2003), o pentóxido de nióbio é bem conhecido por apresentar diferentes modificações quando submetido a tratamento térmico, se cristalizando gradualmente com a elevação da temperatura e formando fases mais estáveis. A fase termodinamicamente mais estável se forma a 1000 °C e é denominada H-Nb₂O₅. Para temperaturas entre 300 e 500 °C há formação da fase TT-Nb₂O₅, que possui uma cela unitária pseudo-hexagonal contendo um oxigênio, formando bipirâmides pentagonais com seis ou sete átomos de oxigênio coordenados ao átomo de nióbio. Entre 700 e 800 °C há a formação da fase T-Nb₂O₅, que possui uma cela unitária ortorrômbica, formando bipirâmides pentagonais ou tetragonais com seis ou sete átomos de oxigênio coordenados ao átomo de nióbio (JEHNG e WACHS, 1991). O esquema estrutural das diferentes fases do Nb₂O₅ pode ser visto na Figura 2.7.

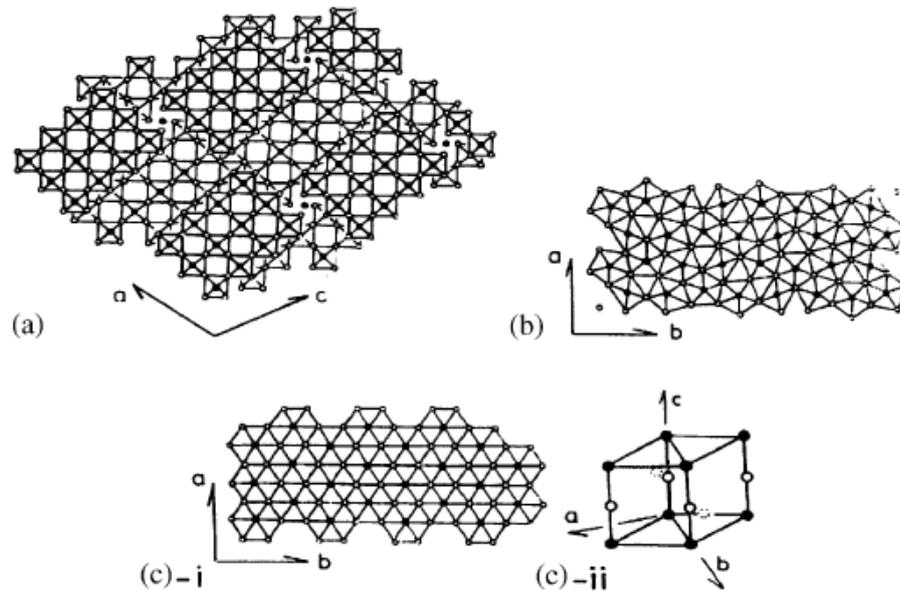


Figura 2.7 – Esquema estrutural do Nb_2O_5 : (a) $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$, (b) $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$, (c) $\text{TT-Nb}_2\text{O}_5$, (●) Átomos de Nb e (○) átomos de O. Fonte: Huang *et al.* (2003)

O caráter fortemente ácido da forma hidratada do pentóxido de nióbio (ácido nióbico – $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) confere alta atividade catalítica ao Nb_2O_5 para reações ácidas onde há participação de moléculas de água (TANABE, 2003), daí sua aplicação como catalisador sólido ácido em reações de esterificação, hidrólise, desidratação, alquilação, dentre outras.

Modificações na estrutura da nióbia por tratamento com H_2O_2 e dopagem com W e Mo (ESTEVES *et al.*, 2008) têm sido exploradas em busca de melhorar as propriedades fotoeletrônicas do catalisador pela diminuição da *band gap*, minimizando a energia necessária à formação do par elétron-lacuna e, conseqüentemente, aumentando a atividade catalítica.

2.1.5 – Dopagem de Catalisadores

Desde a descoberta de que partículas de TiO_2 contendo nitrogênio podem ser ativas sob radiação visível (ASAHI *et al.* 2001 apud OHTANI, 2010), a dopagem tem se tornado um dos focos da fabricação de catalisadores sensíveis à radiação visível, e fotocatalisadores com baixa atividade sob essa radiação podem ser modificados com elementos metálicos ou não metálicos e tornarem-se ativos (OHTANI, 2010). Segundo Ohtani (2010), a definição de dopagem é a incorporação de átomos ou íons em um retículo cristalino, modificando a estrutura mássica do cristal, mas não sua superfície. Entretanto, a

localização dos dopantes ainda é pouco discutida, e mesmo em casos onde a dopagem não ocorre propriamente, a incorporação de heteroátomos ou íons tem sido útil na preparação de catalisadores ativos sob radiação visível.

O uso de semicondutores no processo de fotocatalise limita-se à região UV do espectro eletromagnético (SHIFU *et al.*, 2009). Entretanto, o uso da fotocatalise pode ser ainda mais promissor se a ativação do catalisador puder ser realizada a partir de radiação solar. Tal fato só é possível por meio de modificações nos fotocatalisadores de forma que sua região de absorção de radiação seja deslocada para comprimentos de onda maiores.

Modificações estruturais e morfológicas dos catalisadores podem ser obtidas pela dopagem com metais de transição (cátions) ou não-metais (ânions) por diversas metodologias de síntese. Um dos maiores candidatos à aplicação sob luz visível é o TiO₂ dopado com nitrogênio, entretanto, seu rendimento ainda é maior sob radiação UV em alguns casos, pois as vacâncias fotogeradas por radiação visível estão localizadas em baixos níveis de energia e têm menor mobilidade do que no caso da radiação UV. Portanto, é imperativo o desenvolvimento de catalisadores fotoativos sob luz visível nos quais as vacâncias fotogeradas na banda de valência tenham alta mobilidade e alto potencial de oxidação (ANANDAN *et al.*, 2010).

As duas principais formas de incorporação do nitrogênio na estrutura do TiO₂ descritas na literatura envolvem substituição do oxigênio por nitrogênio ou ocupação dos sítios intersticiais. As energias de ligação relacionadas ao nitrogênio por substituição variam de 396 a 398 eV, que enquanto para o nitrogênio intersticial variam de 400 a 406 eV (ANANPATTARACHAI *et al.*, 2009; OROPEZA *et al.*, 2010). Di Valentin *et al.*, (2007) sugerem que o nitrogênio intersticial se ligará ao latice do O²⁻, formando ligações do tipo N-O circundadas por três átomos de Ti (Figura 2.8). Outros autores descrevem o nitrogênio intersticial como “Ti-O-N” ou “Ti-N-O, entretanto não definem um arranjo geométrico dos átomos (ANANPATTARACHAI *et al.*, 2009; OROPEZA *et al.*, 2010).

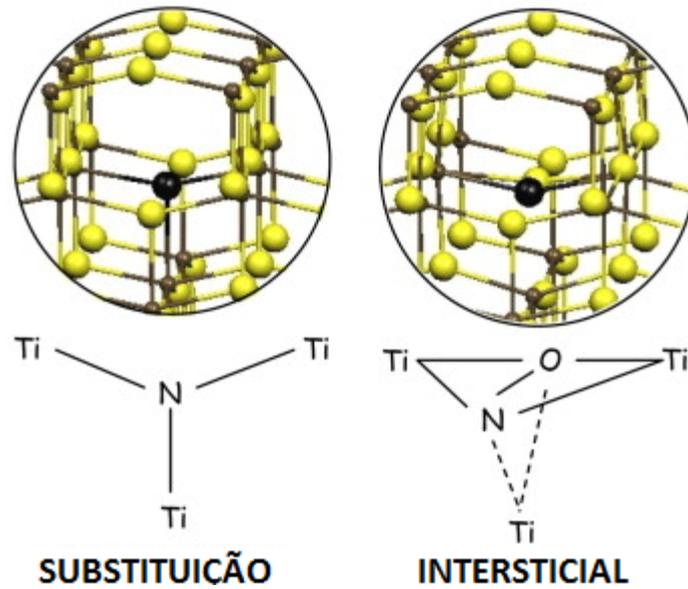


Figura 2.8 – Desenho esquemático da estrutura do catalisador TiO_2 dopado com nitrogênio por substituição e intersticial. Adaptado de Di Valentin *et al.* (2007)

No caso do nitrogênio intersticial, dois estados ligantes de alta energia são encontrados abaixo da banda de valência e dois antiligantes N_{2p} aparecem acima da banda de valência (Figura 2.9). É esse último orbital antiligante NO acima da banda de valência do TiO_2 que facilita a absorção de radiação, agindo como um “degrau” entre a banda de condução e a banda de valência para os elétrons excitados (DI VALENTIN *et al.*, 2007; NOLAN *et al.*, 2012).

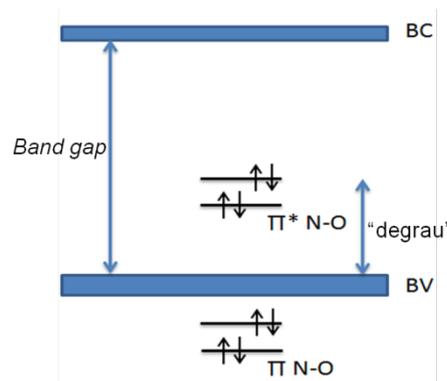


Figura 2.9 –Estrutura eletrônica do nitrogênio intersticial no N-TiO_2 . Adaptado de Di Valentin *et al.* (2007)

Outros óxidos semicondutores além do TiO_2 também podem ser dopados. O uso de dopantes como Ag, N, Cd e S incorporados à estrutura do ZnO, por exemplo, permitiu sintetizar catalisadores com maior área específica e cristalinidade, e aumentou

consideravelmente a atividade do catalisador sob luz visível (WANG *et al.*, 2004; ANANDAN *et al.*, 2010; PATIL *et al.*, 2010).

Li *et al.* (2005) sintetizaram catalisadores de TiO₂ dopados com N e F e observaram por meio de mapas de densidade eletrônica que as ligações Ti-N e Ti-F são apenas ligeiramente maiores que as ligações Ti-O, causando modificações mínimas na estrutura dos cristais (Figura 2.10).

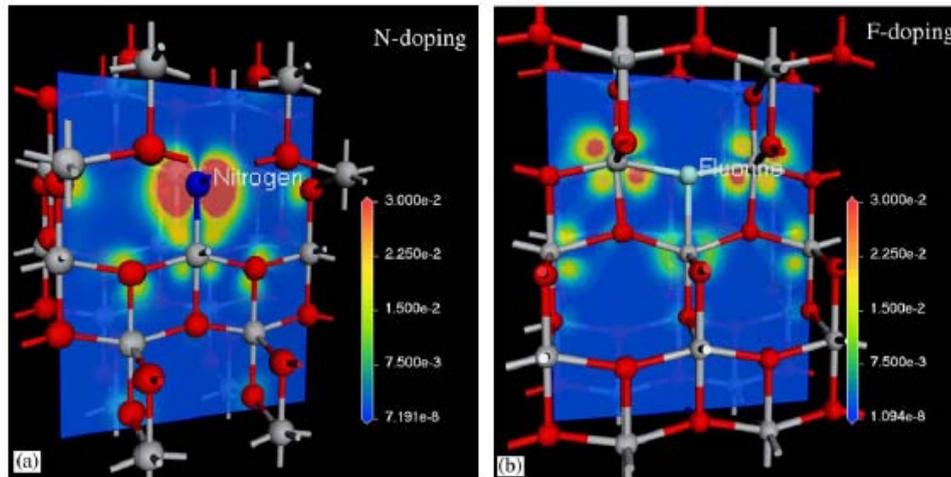


Figura 2.10 – Mapas de densidade eletrônica dos catalisadores N-TiO₂ e F-TiO₂.

● Oxigênio ● Titânio ● Nitrogênio ● Flúor. Fonte: Li *et al.* (2005)

Entretanto, a inclusão do nitrogênio resultou em uma “impureza paramagnética” evidenciada pela natureza localizada do estado eletrônico do nitrogênio, enquanto a inclusão do flúor causou um alto deslocamento da densidade eletrônica na direção dos átomos de titânio. Ambos os catalisadores apresentaram alta atividade sob radiação visível.

Esteves *et al.* (2008) modificaram a estrutura do Nb₂O₅ pela dopagem com Molibdênio e Tungstênio, e pelo tratamento com H₂O₂. A mudança realizada na estrutura do óxido é apresentada na Figura 2.11.

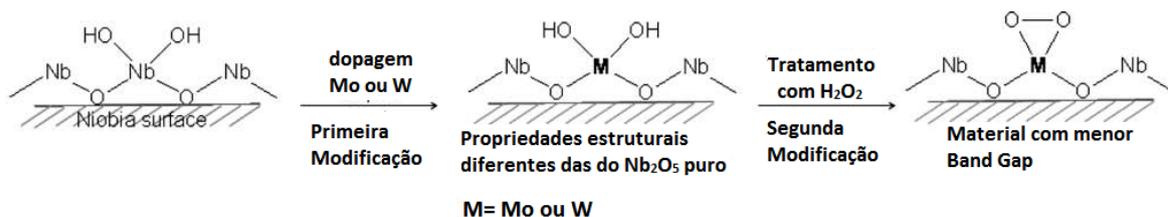


Figura 2.11 – Esquema da modificação na superfície do Nb₂O₅. Adaptado de Esteves *et al.* (2008)

Foi possível obter uma *band gap* com máximo de absorção em aproximadamente 421 nm após o tratamento com H₂O₂, sendo que esse valor era de 306 nm antes da modificação. Com a diminuição da *band gap*, a energia requerida para a ativação do catalisador modificado é menor que do catalisador sem modificação, indicando que o material pode ser um bom catalisador para aplicação na fotocatalise sob luz visível ($\lambda > 400$ nm).

Anandan *et al.* (2010) sintetizaram catalisadores de ZnO dopados com diferentes porcentagens de Cd para degradação de acetaldeído em fase gasosa sob luz visível. A *band gap* calculada foi de 2,96; 2,81; 2,64; e 2,58 eV correspondendo aos valores de 0,05; 0,1; 0,20 e 0,25% de Cd. Todos os valores foram menores do que a *band gap* do catalisador ZnO puro (3,13 eV), diminuindo com o aumento da quantidade de Cd.

Cha *et al.* (2012) sintetizaram catalisadores mistos de TiO₂/ZrO₂ dopados com nitrogênio pelo processo sol-gel obtendo concentrações molares de nitrogênio de 0,1; 0,15 e 0,2. Os catalisadores foram aplicados na fotodegradação de NO e apresentaram aumento da atividade tanto sob radiação visível quanto sob radiação UV quando comparados ao catalisador TiO₂/ZrO₂ não dopado.

2.1.6 – Síntese de catalisadores pelo método sol-gel

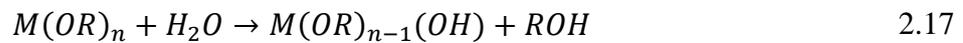
Um *sol* é uma suspensão coloidal de partículas sólidas em um líquido. Um coloide é uma suspensão em que as dimensões da fase dispersa são tão pequenas, que a força gravitacional torna-se desprezível e as interações são dominadas por forças como atração de van der Waals e cargas superficiais. O termo *gel* pode ser visto como sendo um sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios (ROCHA, 2010). Os coloides podem ser utilizados para gerar polímeros e partículas das quais materiais cerâmicos podem ser feitos (BRINKER e SCHERER, 1990). Os precursores de um coloide consistem em um metal ou metaloide rodeado por vários ligantes, por exemplo, o isopropóxido de titânio Ti{OCH(CH₃)₂}₄, que é um alcóxido comumente utilizado em pesquisas com processos sol-gel.

Na preparação de óxidos de titânio pelo método sol-gel, uma variedade de alcóxidos de titânio é dispersa em um solvente orgânico não reativo e então hidrolisada. As propriedades do produto são controladas pela natureza do alcóxido utilizado, pela presença de aditivos ácidos ou básicos, pelo solvente e por várias outras condições de processo

como temperatura, agitação, etc.. A química envolvida é complexa e pode envolver reações sucessivas de hidrólise, esterificação, condensação alcoólica, dentre outras (KHALIL *et al.*, 1998).

Os precursores passam por duas reações químicas na preparação do sol: hidrólise e condensação. Após a formação do gel, este pode ser seco por evaporação, formando um xerogel. O mecanismo da reação geralmente é descrito como nas equações a seguir (SU *et al.*, 2004):

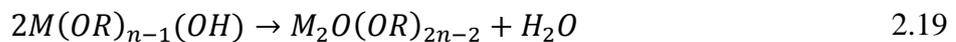
1. Hidrólise:



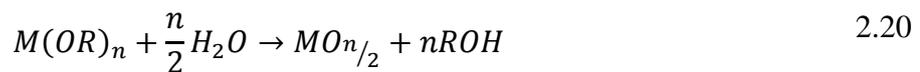
2. Condensação:



3. Desalcolação:



A reação global é:



Esse 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. A cristalização do cristal e a remoção de componentes orgânicos do produto final dependerá da temperatura de calcinação (SU *et al.*, 2004), visto que os materiais obtidos pelo método sol-gel geralmente são amorfos (PENG *et al.*, 2005). As etapas do processo sol-gel são esquematizadas na Figura 2.12.

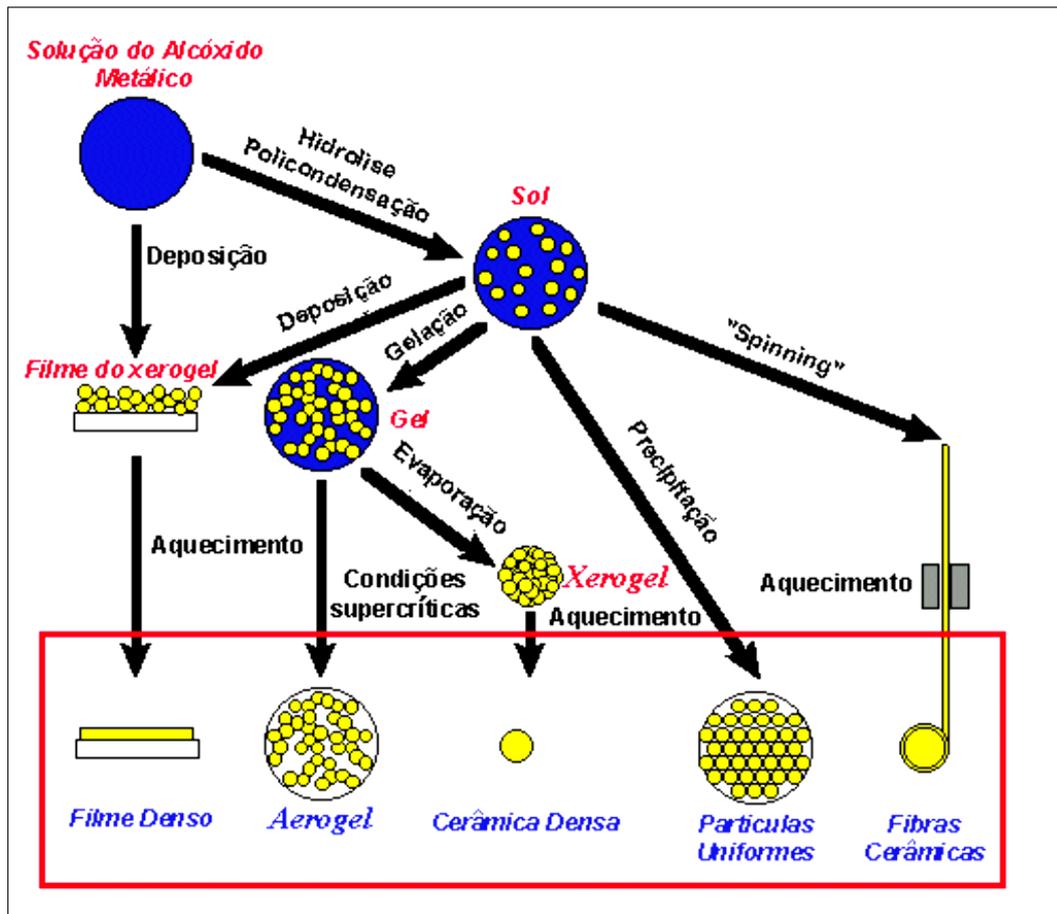


Figura 2.12 – Desenho esquemático do processo sol-gel. Fonte: Rocha (2010).

De acordo com o elemento metálico, com o passar do tempo, as partículas coloidais tendem a agregar-se, formando um retículo tridimensional. As regiões estruturadas crescem até a rede sólida ocupar cerca de metade do volume total, situação onde a viscosidade é máxima, o sistema atinge o ponto de gel, onde uma cadeia rígida interconectada com poros de dimensão submicrométrica passa a comportar-se como um sólido elástico, essa etapa é conhecida como gelificação. A partir do ponto de gel as cadeias estruturadas crescem conjuntamente, formando uma rede contínua por todo o sistema. Para obtermos um gel quimicamente estável e resistente é necessário retirar a água e o álcool presente nos poros do gel, ocorrendo uma redução no volume de 5 a 10 vezes, sendo que principalmente a secagem e o tratamento térmico podem afetar diretamente na obtenção da estrutura final do material (ROCHA, 2010).

O método sol-gel tem sido empregado na obtenção de nanocatalisadores para aplicação em fotocatalise a partir de vários precursores e solventes, permitindo obter óxidos puros ou mistos, dopados, imobilizados em filmes ou suportes. Khalil *et al.* (1998), Su *et al.* (2004), e Behnajady *et al.* (2011) sintetizaram catalisadores de TiO_2 a partir de

diversos precursores e condições de síntese variadas, e concluíram que a atividade fotocatalítica das partículas obtidas dependiam fortemente das condições adotadas.

Ristić *et al.* (2004) sintetizaram catalisadores de Nb₂O₅ a partir de soluções de etóxido de nióbio em etanol. Catalisadores mistos de TiO₂ e Nb₂O₅ foram sintetizados a partir de soluções de etóxido de nióbio e tetra-etil-orto-titanato em etanol (JEON *et al.*, 1999) e também a partir de soluções de NbCl₅ e alcóxido de titânio em isopropanol (COSTA *et al.*, 2001). Joskowska *et al.* (2010) depositaram filmes de TiO₂ e TiO₂/Nb₂O₅ em substratos de sílica pelo método sol-gel, e os precursores foram butóxido de titânio e cloreto de nióbio em etanol e acetilacetona, obtendo filmes com 450 nm de espessura.

ZnO/TiO₂ e SO₄²⁻/ZnO/TiO₂ foram sintetizados pelo método sol-gel a partir de titanato *n*-butílico em etanol anidro, sal de zinco e ácido sulfúrico (LIAO *et al.*, 2004). Tian *et al.* (2009) prepararam filmes de TiO₂, ZnO, and TiO₂/ZnO utilizando titanato tetrabutílico, obtendo TiO₂ na fase anatase e ZnO na fase zínica.

2.2 – CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES

2.2.1 – Análise Textural

A análise textural é feita pela determinação da área específica, volume total e distribuição de tamanho de poros, além do diâmetro médio de poros. Os poros são geralmente classificados em três grupos, de acordo com seu diâmetro:

- Macroporos (> 50 nm);
- Mesoporos (2 – 50 nm);
- Microporos (< 2 nm).

A área específica é obtida pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller), que consiste na determinação do volume de gás adsorvido necessário para que haja a formação de uma monocamada completa na superfície do sólido.

Para materiais microporosos, o potencial de interação é significativamente maior em poros estreitos devido à proximidade das paredes e a quantidade de gás adsorvida é maior. Em materiais mesoporosos ocorre a condensação capilar com histerese característica e nos materiais macroporosos, os poros são tão largos que é quase impossível mapear a isoterma em detalhes (SANTANA, 2006).

As isotermas de adsorção-dessorção podem ser divididas em seis tipos característicos (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989) que são apresentados na Figura 2.13.

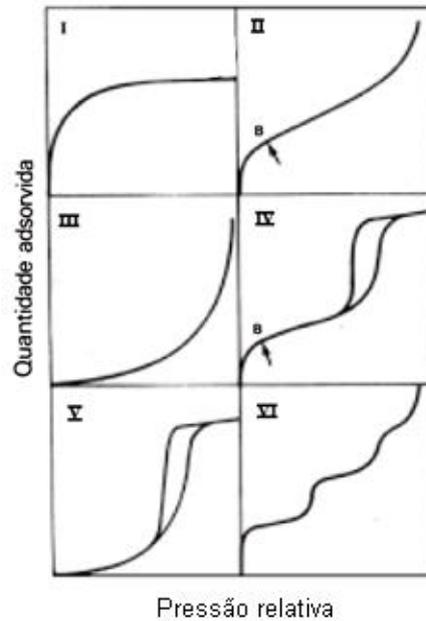


Figura 2.13 – Isothermas de adsorção-desorção de N_2 . Fonte: Figueiredo e Ribeiro (1989)

Tipo I – são características de sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas. A quantidade adsorvida tende para um valor limite quando a pressão relativa (p/p_0) tende à 1 e depende do volume de poros.

Tipo II – são características de sólidos não porosos ou macroporos. A quantidade adsorvida tende para ∞ quando $p/p_0 \rightarrow 1$.

Tipo III – são raramente encontradas, ocorrem em sólidos não porosos ou macroporosos.

Tipo IV – correspondem à isoterma tipo II, quando o sólido apresenta mesoporos (2-50 nm), nos quais ocorre o fenômeno da condensação capilar caracterizada pela histerese, na qual a quantidade adsorvida é sempre maior em qualquer pressão relativa ao longo da curva de desorção quando comparado à adsorção.

Tipo V – são raramente encontradas, assim como as isothermas do tipo III, características de sólidos mesoporosos ocorrendo o fenômeno da condensação capilar caracterizada pela histerese.

Tipo VI – ocorrem em superfícies uniformes não porosas e representam uma adsorção camada a camada (em degraus).

No cálculo da distribuição de tamanho de poros, a região envolvida é a da histerese havendo dois valores de pressão relativa. É geralmente aceito que a isoterma de dessorção é mais apropriada que a isoterma de adsorção para avaliar essa distribuição, uma vez que a isoterma de dessorção é termodinamicamente favorecida, pois para o mesmo volume de gás, ela exibe uma menor pressão relativa que resulta em um menor estado de energia livre (SOUZA *et al.*, 2010).

A equação BET é dada pela Eq. 2.21:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{CV_m} + \left[\frac{(C - 1)}{CV_m} \right] \frac{P}{P_0} \quad 2.21$$

Em que:

V = volume de N₂ adsorvido à pressão parcial P/P₀;

V_m = volume de N₂ para cobrir o adsorvato com uma monocamada;

P₀ = pressão de saturação do N₂ líquido;

C = uma constante na qual haja a energia de condensação;

O gráfico de P/V(P₀ - P) versus P/P₀ dá origem a uma reta de coeficiente angular igual a (C-1)/CV_m e coeficiente linear igual a 1/CV_m. A constante “C” está relacionada exponencialmente com a entalpia de adsorção da primeira camada, uma indicação da magnitude da energia de interação adsorvato/adsorvente, dada pela Eq. 2.22 (SILVA *et al.*, 2008):

$$C = \frac{\exp(Q_1 - Q_L)}{RT} \quad 2.22$$

Em que:

Q₁ é o calor de adsorção da primeira camada;

Q_L é o calor molar de condensação;

R é a constante dos gases ideais;

T é a temperatura;

O Valor de C pode ser usado para caracterizar a forma da isoterma. Um valor alto de C (≠ 100) está associado com uma curva tura aguda na isoterma, tornando possível a

determinação do ponto de inflexão por simples inspeção visual (CALPA, 2011; SILVA *et al.*, 2008). O ponto de inflexão por sua vez, permite determinar o volume de gás adsorvido necessário para a formação da monocamada. Altos valores de C podem ser obtidos quando o nitrogênio é utilizado como adsorvente, o que leva à preferência da utilização deste gás para a maioria dos sólidos (SILVA *et al.*, 2008).

O cálculo do diâmetro da partícula por de ser feito a partir dos dados de área específica a partir da Eq 2.23 (DANTAS *et al.*, 2012):

$$D_{BET} = \frac{6}{S_{BET} D_T} \quad 2.23$$

Em que:

D_{BET} é o diâmetro médio equivalente em cm;

S_{BET} é a área específica em cm^2/g ;

D_T é a densidade teórica da partícula em g/cm^3

O cálculo teórico é feito considerando partículas esféricas e sem rugosidade, e a equação é obtida a partir da relação área/volume da esfera.

2.2.2 – Difração de Raios-X (DRX)

A análise por difração de raios-X permite identificar a estrutura cristalina dos componentes do catalisador. Para a realização desta análise, um feixe de raios-X com comprimento de onda λ incide sobre uma rede cristalina periodicamente espaçada formando um ângulo de incidência θ com o conjunto de planos cristalinos da rede, os quais apresentam uma distância interplanar d . A identificação da estrutura cristalina é feita relacionando-se a distância interplanar d e a intensidade do pico pela Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad 2.24$$

Em que:

λ é o comprimento de onda do raios-X;

n é o número de interferências positivas, comumente considerado igual à unidade;

d é a distância interplanar ou reticular no plano hkl (índice de Miller)

θ é o ângulo de Bragg, que representa a direção na qual se observa a difração.

Os dados obtidos pela difração de raios-X podem fornecer informações sobre a estrutura cristalina das fases presentes e a determinação do tamanho do cristalito. Outra informação que pode ser obtida é o número e posição relativa dos átomos da malha elementar e também das dimensões dos cristais (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989). O tamanho do cristalito pode ser calculado a partir da Equação de Scherrer (OROPEZA *et al.*, 2010):

$$D = \frac{k \times \lambda}{\beta \cos \theta} \quad 2.25$$

Em que:

D é o tamanho do cristalito em Å;

k=0,9 é uma constante;

λ é o comprimento de onda da radiação em Å (CuK α_1 , $\lambda = 1.54$ Å);

$\beta = B - b$, onde “B” é o alargamento à meia altura do pico de maior intensidade (FWHM), e “b” é o alargamento à meia altura do pico de maior intensidade de uma amostra padrão bem sinterizada com tamanho de partícula maior que 2 μm .

θ é o ângulo de Bragg do pico de difração.

2.2.3 – Ponto de Carga Nula

O ponto de carga nula (pH_{ZPC}) é definido como o pH no qual a superfície de um óxido não está carregada (MALATO *et al.*, 2009)

A determinação do ponto de carga nula (pH_{ZPC}) do catalisador permite prever o comportamento da superfície de acordo com as espécies presentes em solução. Se a solução em contato com o catalisador tiver pH maior que o pH_{ZPC} , a superfície estará carregada negativamente, e para valores de pH abaixo do pH_{ZPC} , a superfície estará carregada positivamente. Esta característica afeta diretamente o processo fotocatalítico, pois determinará a adsorção das espécies na superfície do catalisador.

2.2.4 – Espectroscopia Fotoacústica

Dentre as análises que permitem investigar o espectro de absorção de um fotocatalisador em diferentes comprimentos de onda temos a espectroscopia fotoacústica, que é uma técnica baseada no efeito fotoacústico causado por uma amostra quando atingida por um feixe de luz modulada. Essa radiação é absorvida pela amostra e transformada em energia térmica. O efeito fotoacústico é gerado por dois mecanismos: primeiramente, o fluxo térmico da amostra para o gás circundante provoca neste uma variação da temperatura com a mesma frequência de modulação da luz incidente. Esse gás, geralmente uma fina camada, irá sofrer um processo cíclico de expansão/contração funcionando como um pistão vibratório sobre o resto do gás circundante, gerando assim o sinal fotoacústico. No segundo processo, a vibração mecânica devida à expansão e contração da amostra se soma à vibração daquela fina camada de gás, atuando sobre o resto da coluna de gás como um pistão. Este sinal é detectado por um microfone alojado em uma câmara conectada à célula fotoacústica, enviado a um amplificador e em seguida enviado ao computador para ser processado e analisado (UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA, 2013). A partir do espectro é possível obter o valor da energia da *band gap* do material que está sendo analisado a partir da seguinte equação:

$$E_c = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda} \quad 2.26$$

Em que:

λ corresponde ao comprimento de onda no qual ocorre o máximo de absorção pelo catalisador (nm);

c é a velocidade da luz no vácuo ($2,998 \times 10^{17}$ nm/s);

h é a constante de Planck ($4,136 \times 10^{-15}$ eV.s);

E_c é a energia em eV.

2.2.5 – Cálculo do Número de Fótons Absorvidos

Gerola *et al.* (2012) calcularam o número de fótons absorvidos por materiais fotossensibilizantes a partir do espectro de absorção de radiação pelo material e do espectro de emissão de uma fonte de radiação. Primeiramente, o número total de fótons

emitidos pela fonte de radiação é determinado integrando a emissão em cada comprimento de onda analisado (Eq. 2.27).

$$N_{em} = \frac{\Delta t}{hcN_a} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} P(\lambda) d\lambda \quad 2.27$$

Em que:

N_{em} é o número de fótons emitidos;

Δt é o intervalo de tempo em que o material é irradiado;

h é a constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34}$ J.s);

c é a velocidade da luz no vácuo ($2,997 \times 10^8$ m/s);

N_a é o número de Avogadro (6.022×10^{23} mol⁻¹);

$P(\lambda)$ é a potência em cada comprimento de onda.

Destaca-se o fato de que o número de fótons emitidos não é igual ao número de fótons absorvidos pelo material. Portanto, é necessário conhecer a fração real de luz incidente que será absorvida pelo catalisador em cada comprimento de onda. Essa fração é dada pela lei de Lambert-Beer (Eq. 2.28).

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon bc \quad 2.28$$

Em que:

A é a absorbância;

I_0 é a intensidade da luz incidente;

I é a intensidade da luz transmitida;

b é a distância percorrida pela luz;

c é a concentração de substância absorvente no meio;

ϵ é o coeficiente de absorção ou a absorbtividade molar da substância.

Da Eq. 2.28 podemos obter a intensidade da luz absorvida pelo meio (I_a):

$$I_a = I_0(1 - 10^{-\epsilon bc}) \quad 2.29$$

Logo, a quantidade de fótons absorvidos pelo material irradiado pode ser obtida a partir da Eq. 2.30 a seguir.

$$N_{abs} = \frac{\Delta t}{hcN_a} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_0(\lambda)(1 - 10^{-\varepsilon bc(\lambda)})P_{(\lambda)}d\lambda \quad 2.30$$

Em que N_{abs} corresponde ao número de fótons absorvidos pelo catalisador.

2.2.6 – Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica de análise que permite estudar características como porosidade, distribuição de tamanhos de grãos, morfologia e defeitos de superfícies.

A análise de MEV é realizada pela incidência de um feixe de elétrons acelerados por tensões de 1 a 30 kV através de lentes eletromagnéticas em uma coluna mantida em alto vácuo. Ao atingir a superfície, o feixe interage com os átomos presentes na superfície da amostra, fazendo com que os elétrons sejam emitidos, gerando um sinal no detector que formará a imagem (FERRARI, 2011).

Para a formação das imagens são utilizados dois detectores. Um detector para atrair os elétrons secundários e outro para atrair os elétrons retroespalhados. Quando os elétrons atingem os detectores, ocorre a produção de uma corrente elétrica que é amplificada eletronicamente pelo microscópio e utilizada para construir a imagem da amostra (DEDAVID *et al.*, 2007).

Atualmente quase todos os aparelhos MEV são equipados com detectores de raios-X, sendo que a grande maioria faz uso do detector de energia dispersiva (EDX). O EDX é um acessório essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais. Quando um feixe de elétrons incide sobre o material, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida, que é medida por um detector instalado na câmara de vácuo do MEV. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais elementos químicos estão presentes naquele local (UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO, 2013).

A técnica de EDX considera o princípio de que a energia de um fóton (E) está relacionada com a frequência eletromagnética (p) pela relação $E = hp$, onde “h” é a

constante de Planck. Fótons com energias correspondentes a todo espectro de raios-X atingem o detector de raios-X quase que simultaneamente, e o processo de medida é rápido, o que permite analisar os comprimentos de onda de modo simultâneo (DEDAVID *et al.*, 2007).

Segundo Dedavid *et al.* (2007), o detector é capaz de determinar a energia dos fótons que ele recebe. Fica possível, portanto, traçar um histograma com a abscissa sendo a energia dos fótons (keV) e a ordenada o número de fótons recebidos (contagens). O tempo necessário para adquirir o espectro de boa qualidade fica em torno de 2 minutos.

2.2.7 – Espectroscopia Fotoeletrônica por Raios-X

A Espectroscopia Fotoeletrônica por Raios-X (XPS) é uma técnica aplicada à análise de superfícies com poucas camadas atômicas a partir do efeito fotoelétrico provocado pela interação da matéria com uma radiação eletromagnética incidente (Raios-X). Quando um feixe de raios-X incide em um determinado material e um fóton de energia atinge um átomo podem ocorrer três fenômenos (MENDES, 2011):

1. O fóton passa sem sofrer nenhuma interação;
2. O fóton é espalhado por um elétron de um orbital atômico, acarretando numa perda parcial de energia;
3. O fóton interage com um elétron de um orbital atômico, sendo completamente absorvido, acarretando a transferência total de energia deste para o elétron, levando à emissão de um elétron do átomo (fotoemissão).

No terceiro caso, temos o fenômeno fotoelétrico. Os elementos presentes na superfície da amostra são caracterizados diretamente pela determinação das energias de ligação dos picos fotoelétricos. Os níveis de energia do processo de fotoemissão são quantizados, sendo assim os fotoelétrons possuem uma distribuição de energia cinética de picos discretos relativos às camadas eletrônicas do átomo fotoionizado. Informações sobre a composição superficial da amostra são obtidas através da área integrada do pico, que é proporcional ao número de átomos no volume detectado (RIBEIRO *et al.*, 2003).

2.2.9 – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

A espectroscopia no infravermelho fornece evidências da presença de vários grupos funcionais na estrutura orgânica devido à interação das moléculas ou átomos com a

radiação eletromagnética em um processo de vibração molecular. As ligações covalentes que constituem as moléculas orgânicas estão em constantes movimentos axiais e angulares. A absorção de radiação no infravermelho faz com que átomos e grupos de átomos de compostos orgânicos vibrem com amplitude aumentada ao redor das ligações covalentes que os ligam (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ, 2013).

A frequência com que a molécula vibra depende da massa dos átomos que as compõem e da força de suas ligações, sendo que moléculas constituídas por átomos leves unidos por fortes ligações possuirão frequências vibracionais mais altas que moléculas constituídas por átomos pesados unidos por ligações fracas, portanto aquelas absorverão radiação de frequência maior (SCARAMAL, 2010). A porção de maior utilidade para a análise de grupos funcionais de estruturas orgânicas, esta situada entre as frequências de 4000 e 400 cm^{-1} .

Ao afetar as vibrações moleculares de uma ligação química, essas vibrações podem ser de dois tipos: deformações axiais e deformações angulares (Figura 2.14). Quando a deformação ocorre na direção do eixo da molécula, a distância interatômica aumenta e diminui alternadamente e o modo de vibração é denominado estiramento ou deformação axial. Por sua vez, as vibrações de deformação angular correspondem ao movimento de um grupo de átomos em relação ao resto da molécula, sem que as posições relativas dos átomos do grupo se alterem. Essas deformações recebem a denominação de deformação angular simétrica e assimétrica no plano e deformação angular simétrica e assimétrica fora do plano (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ, 2013).

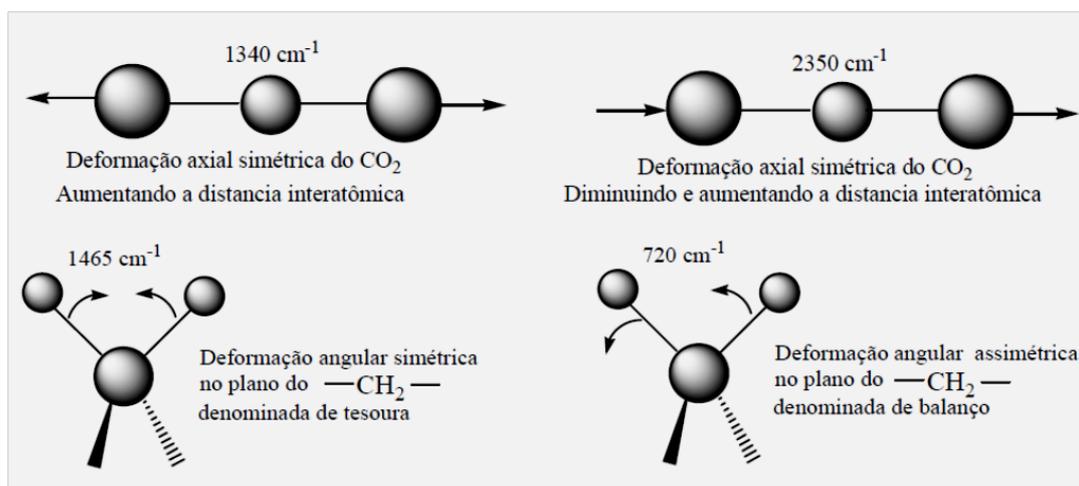


Figura 2.14 – Deformações Angulares. Fonte: Solomons e Fryhle (2005)

Durante a realização de uma análise, um feixe de radiação infravermelha incide sobre a amostra, a quantidade de energia transmitida é registrada e com a variação da frequência da radiação incidente o espectro é gerado. Embora um espectro de infravermelho seja característico de uma molécula como um todo, certos grupos de átomos dão origem à bandas que ocorrem aproximadamente na mesma frequência, independente da estrutura da molécula. É a presença dessas bandas que permite obter informações úteis para a identificação da estrutura da molécula (SKOOG *et al.*, 2007).

2.3 – RENDIMENTO QUÂNTICO

Uma vez que são inúmeros os trabalhos envolvendo a fotocatalise heterogênea, muitas vezes torna-se difícil comparar o desempenho de um processo fotocatalítico devido à diversidade de condições operacionais e de análise. Neste sentido, uma das formas de comparação encontrada na literatura para o desempenho fotocatalítico tem sido o cálculo do rendimento quântico da reação. O rendimento quântico é definido como a razão entre a taxa de reação e a taxa de absorção de radiação (MILLS e HUNTE, 1997), representando a quantidade de moléculas consumidas/produzidas por unidade de fótons absorvidos pelo sistema ao longo da reação em mol/Einstein (ESPINDOLA, 2010), conforme apresentado na Eq. 2.31. Na prática, o rendimento quântico é uma grandeza adimensional, visto que a unidade “Einstein” corresponde a um mol de fótons.

$$\langle QY \rangle = \frac{N_{mol}}{N_{ph}} = \frac{\textit{velocidade da reação}}{\textit{velocidade de absorção de fótons pelo sistema}} \quad 2.31$$

Em que:

$\langle QY \rangle$ é o rendimento quântico em mol/Einstein;

N_{mol} é o número de moléculas consumidas/produzidas em mol/s;

N_{ph} é o número de fótons absorvidos pelo sistema em Einstein/s

Alguns autores consideram o número de fótons absorvidos como sendo a soma dos fótons absorvidos pelo catalisador e pela solução ao longo de todo o volume reacional (PUMA *et al.*, 2010), desprezando este último termo caso a absorção pela solução seja muito menor que pelo catalisador. Entretanto, essa determinação não é trivial, visto que a absorção de fótons pelo sistema pode sofrer efeitos de espalhamento, reflexão, absorção

por partículas em suspensão e transmissão, além de ser função da *band gap* do semicondutor (SERPONE, 1997; ESPINDOLA, 2010; PUMA *et al.*, 2010).

Alternativamente, é comum o uso de soluções actinométricas para estimar o número de total de fótons incidentes no reator. Neste caso, os efeitos secundários são desconsiderados, resultando no cálculo de um “rendimento quântico aparente (ξ)”, também chamado de “eficiência fotônica” dada pela Equação 2.32 (SERPONE, 1997; BRANDI *et al.*, 2003).

$$\xi = \frac{\text{velocidade da reação}}{\text{velocidade fótons incidentes}} \quad 2.32$$

Herrmann (2010) por sua vez, define o rendimento quântico em fotocatalise como sendo a razão entre a velocidade da reação, em moléculas convertidas por segundo, e o fluxo fotônico efetivamente absorvido pelo sólido (Eq. 2.33).

$$\langle QY \rangle = \frac{\text{velocidade da reação}}{\text{velocidade de absorção de fótons pelo catalisador}} \quad 2.33$$

Segundo o autor, esse é um parâmetro instantâneo diretamente relacionado aos parâmetros que governam a velocidade da reação, em particular as concentrações. Essa definição pode ser útil na determinação do tempo necessário para que certa conversão seja alcançada em uma reação sob um determinado fluxo fotônico (HERRMANN, 2010).

2.4 –EFLUENTES DE POSTOS DE COMBUSTÍVEIS

2.4.1 –Efluentes de postos de combustíveis - contextualização

Segundo Oliveira-Martins (2007), diariamente se desperdiçam pequenas quantidades de combustível durante as atividades de abastecimento dos veículos, de troca de óleo e transferência do combustível dos caminhões para os tanques subterrâneos. Esse material é carregado pela chuva ou pela lavagem do pátio do estabelecimento, podendo contaminar o solo, os rios, e o lençol freático.

A norma NBR 13786 (BRASIL, 2001) exige que os postos de serviço possuam equipamentos ou sistemas que evitem a contaminação do subsolo e das águas subterrâneas,

e uma caixa separadora de água e óleo (SAO). A Figura 2.15 apresenta um desenho esquemático de um sistema SAO comum nos postos de abastecimento.

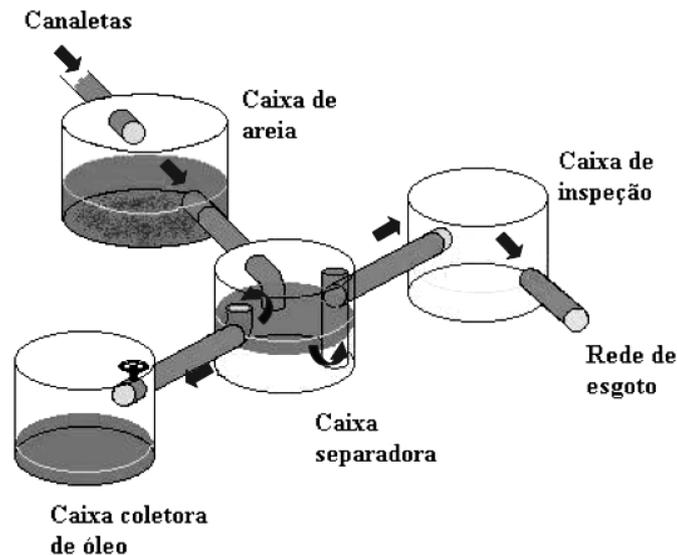


Figura 2.15 – Sistema SAO. Fonte: Oliveira-Martins (2007)

Estudos revelam que o lançamento de efluentes gerados em postos de abastecimento e lava-jatos nas redes públicas coletoras de esgoto é uma prática comum, e que o lançamento de efluentes provenientes de postos de combustíveis apresenta um risco a esses sistemas devido à presença de solventes e substâncias explosivas e inflamáveis, podendo ocasionar explosões, além de causarem um aumento na concentração de resíduos oleosos e combustíveis dentro da rede (DELATORRE JUNIOR e MORITA 2007).

Oliveira-Martins e Grisolia (2009) verificaram que mesmo após tratamento prévio em caixas de separação, o efluente continua apresentando genotoxicidade. Outros estudos revelam que muitos postos de combustíveis não têm atendido os parâmetros de lançamento estabelecidos pela legislação ambiental vigente (BORSATO, 2005; OLIVEIRA-MARTINS, 2007), no caso do Paraná, a Resolução SEMA 21/2011, evidenciando a necessidade de tratamentos complementares aos sistemas existentes.

Finotti *et al.* (2001) afirmam que, em contaminações com gasolina, os compostos de maior importância ambiental são os BTEX, por serem componentes altamente tóxicos e parcialmente solúveis em água. Algumas propriedades físico-químicas dos compostos BTEX são apresentadas na Tabela 2.1 (NOURMORADI *et al.*, 2012).

Tabela 2.1 – Propriedades físico-químicas dos compostos BTEX.

Característica	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	Xileno
Fórmula	C ₆ H ₆	C ₆ H ₅ CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₃	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂
Polaridade	apolar	apolar	apolar	apolar
Massa molar (g/mol)	78,12	92,15	106,18	106,18
Densidade (g/cm ³)	0,876	0,867	0,867	0,868
Solubilidade em água a 25 °C (mg/cm ³)	1780	500	150	150
Ponto de Ebulição (°C)	80	111	136	150
Pressão de vapor a 25 °C (mmHg)	95	30	10	7-8*

*depende do tipo de xileno (o-,m- ou p-xileno)

O etanol também está presente em grandes quantidades nesses efluentes, e apesar de ser relativamente mais biodegradável, age como co-solvente dos contaminantes, podendo aumentar a capacidade de migração dos BTEX na água, dificultando sua degradação (CORSEUIL e MARTINS, 1998).

2.4.2 – Fotodegradação de efluentes de posto de combustível

Marques (2005) estudou a fotodegradação da gasolina com os catalisadores TiO₂, ZnO e Nb₂O₅ sob luz ultravioleta. O efluente sintético foi obtido a partir da fração solúvel da gasolina em água. Com dióxido de titânio a degradação obtida foi de 93% para o heptano e 81% para os hidrocarbonetos totais, enquanto que com o óxido de zinco, a degradação foi de 68% para o heptano e 72% para os hidrocarbonetos totais. A menor atividade do ZnO foi associada à fotocorrosão.

A degradação fotocatalítica de águas subterrâneas contaminadas com hidrocarbonetos do petróleo em áreas próximas a um posto de combustíveis foi estudada por Cho *et al.* (2006). TiO₂ imobilizado e em suspensão foi utilizado sob radiação solar na degradação de BTEX e TPH (“Total Petroleum Hydrocarbons”). O melhor desempenho foi observado para o sistema em suspensão, associado à maior área específica do TiO₂ quando comparado ao catalisador imobilizado, superando o efeito da adsorção aniônica no TiO₂ e do sequestro de radicais pelo íon bicarbonato.

O efeito da adição de H₂O₂ (10 mmol/L) na eficiência dos dois sistemas (TiO₂ imobilizado e em suspensão) foi investigado. A remoção para o sistema imobilizado aumentou de 10 e 30% para aproximadamente 60 e 68% para TPH e BTEX,

respectivamente, com a adição de H₂O₂. Para o catalisador em suspensão, o aumento foi de 79 e 80% para 90 e 100% para TPH e BTEX, respectivamente.

Recentemente, Ferrari-Lima *et al.* (2013) estudaram o efeito sinérgico da associação dos óxidos comerciais TiO₂, ZnO e Nb₂O₅, misturados mecanicamente na proporção de 50 % em massa, na fotodegradação de efluentes provenientes do sistema SAO de um posto de combustível. A eficiência da fotocatalise foi avaliada com e sem pré-tratamento do efluente por coagulação/floculação sob radiações visível e ultravioleta. Com associação da coagulação/floculação com a fotocatalise utilizando o catalisador misto TiO₂/ZnO foi alcançada a eliminação da toxicidade do efluente frente à *Artemia salina*.

São encontrados poucos estudos na literatura sobre fotodegradação desse tipo de efluente, entretanto diversos autores já atentaram para o fato de que os sistemas existentes atualmente não são suficientes na remoção da carga poluidora antes do lançamento nas redes coletoras (BORSATO, 2005; DELATORRE JUNIOR e MORITA 2007; OLIVEIRA-MARTINS, 2007; OLIVEIRA-MARTINS E GRISOLIA, 2009, FERRARI, 2011; FERRARI-LIMA *et al.*, 2013).

2.4.3 – Mineralização de Hidrocarbonetos Aromáticos

Boa parte das aplicações da fotocatalise ao tratamento de BTEX está voltada para o tratamento de correntes gasosas contendo esses compostos (BLANCO *et al.*, 1996; STRINI *et al.*, 2005; KOROLOGOS *et al.*, 2011; JO e KANG, 2012; KOROLOGOS *et al.*, 2012; SANGKHUN *et al.*, 2012; TANG e YANG, 2012). Poucos estudos são encontrados na literatura com tratamento por fotocatalise de efluentes líquidos contendo hidrocarbonetos aromáticos derivados do petróleo.

Donaire (2007) desenvolveu um reator tubular fotocatalítico no tratamento de águas superficiais e subterrâneas contaminadas com BTEX. Os catalisadores utilizados foram dióxido de titânio e dióxido de zircônio (TiO₂/ZrO₂), depositados sobre substratos de vidro pelo método sol-gel na forma de filme misto e ativados com luz artificial proveniente de duas lâmpadas de luz negra de 15 W. Foi alcançada uma remoção de 95,9% de BTEX após 120 minutos de tratamento, tendo sido detectada a formação de acetofenona como espécie intermediária da reação. A degradação dos compostos seguiu a cinética de pseudoprimeira ordem.

A degradação fotocatalítica de BTX em águas subterrâneas avaliando o efeito do etanol foi estudado por Souza (2009). Os catalisadores utilizados foram TiO₂ e

TiO₂/quitosana ativados por radiação UV. O TiO₂/quitosana foi o mais eficiente dos catalisadores apresentando uma degradação de 80% do benzeno em presença do etanol comparado com 20% utilizando o TiO₂.

Li *et al.* (2010) estudaram a fotodegradação de uma solução de nitrato e benzeno sobre catalisadores de Pt-Cu/TiO₂ com radiação ultravioleta. O benzeno a uma concentração de 10 mg/L foi utilizado como “sequestrador de lacunas”, facilitando a degradação do nitrato. O benzeno, bem como o fenol formado como produto intermediário, foram degradados totalmente em 10 min de reação.

Shinde *et al.* (2012) sintetizaram filmes de ZnO dopados com nitrogênio e aplicaram o catalisador à fotodegradação de tolueno em solução aquosa sob radiação solar, obtendo maiores velocidades de degradação em comparação com o ZnO sem dopante. A mineralização de 90% do tolueno foi alcançada em 4 h de reação.

Segundo Herrmann (1999), a oxidação de átomos de carbono a CO₂ é relativamente fácil e ligeiramente mais lenta que a desaromatização da molécula. No caso dos aromáticos, a desaromatização é rápida mesmo quando existem substituintes no anel, e se houverem cadeias alifáticas ligadas ao anel aromático, a quebra dessa ligação também será fácil.

Os intermediários primários identificados durante a fotodegradação de hidrocarbonetos aromáticos correspondem à hidroxilação do anel benzênico, cuja orientação dependerá da natureza dos substituintes (HERRMANN, 1999). À medida que os hidrocarbonetos aromáticos são degradados, os anéis aromáticos se quebram em compostos menores (anéis simples ou grupos alifáticos). Rodrigues *et al.* (2008) afirmam que os compostos com alta densidade eletrônica são mais suscetíveis ao ataque rápido pelos radicais foto-gerados, portanto, são degradados a uma velocidade maior que os compostos com menor densidade eletrônica. Neste sentido, a degradação de hidrocarbonetos ocorre na seguinte ordem crescente de velocidade: grupos alifáticos < anéis aromáticos simples < anéis aromáticos conjugados.

O mecanismo mais comum proposto para a fotodegradação do benzeno, é a ligação do anel ao radical hidroxila, produzindo fenol como intermediário, que é rapidamente oxidado a CO₂ (BUI *et al.*, 2011; AUGUGLIARO *et al.*, 2012). Segundo Bui *et al.* (2011), outra rota de degradação do benzeno pode ocorrer pela formação de muconaldeído, que pode chegar a 70% dos intermediários da reação no caso do benzeno puro, dependendo das características do catalisador. Para soluções aquosas, a quantidade de muconaldeído formada é muito menor que a quantidade de fenol. Bui *et al.* (2011) observam ainda que a

oxidação pelos radicais hidroxila não é o único meio de degradação do benzeno, e que parte do fenol produzido a partir do benzeno usa oxigênio molecular como fonte de oxigênio. Os dois mecanismos são esquematizados na Figura 2.16. O primeiro é um mecanismo fenólico que ocorre através da geração do fenol, e o segundo é um mecanismo de quebra de anel, que produz muconaldeído como produto intermediário.

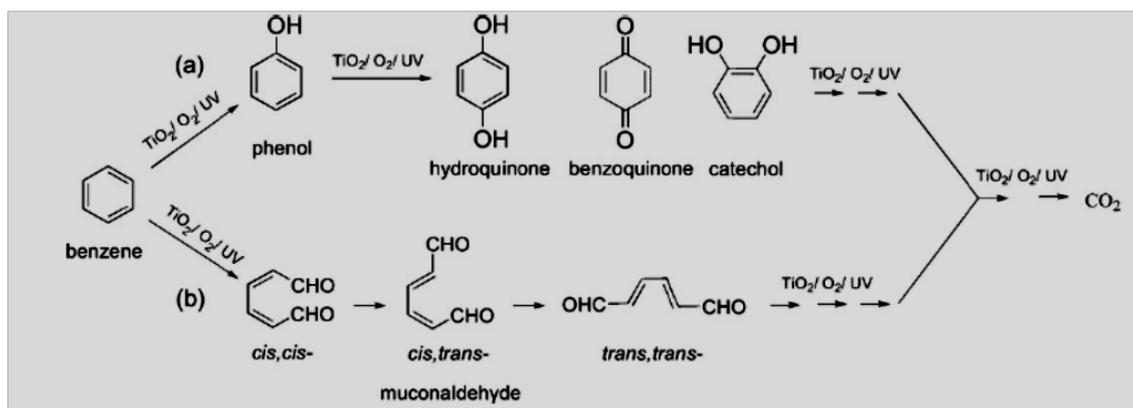


Figura 2.16 – Dois caminhos para a decomposição fotocatalítica do benzeno: (a) via fenol (b) via muconaldeído. Fonte: Bui *et al.* (2011).

O muconaldeído é facilmente oxidado a ácidos carboxílicos que são rapidamente mineralizados, enquanto a degradação do fenol é mais demorada. Devido à rapidez com que o muconaldeído é formado e mineralizado, muitas vezes esse mecanismo ocorre sem que os intermediários da reação sejam observados.

Benzaldeído, *p*-cresol, álcool benzílico, ácido benzóico, hidroquinona e outros compostos oxigenados foram encontrados na fotodegradação de tolueno em solução aquosa sobre TiO₂ (MARCÍ *et al.*, 2003; OUIDRI e KHALAF, 2009). Em reações de fotodegradação do tolueno na fase gasosa umidificada, o benzaldeído foi o principal intermediário identificado (BLOUNT e FALCONER, 2002). O mecanismo de formação do benzaldeído e *p*-cresol e sua consequente mineralização foi proposto por Marcí *et al.* (2003) e é apresentado na Figura 2.17.

O mecanismo de reação e os intermediários formados depende das diferenças na interação entre os sítios ativos do catalisador e as espécies absorvidas, portanto, catalisadores diferentes podem acarretar mecanismos diferentes de decomposição (MARCÍ *et al.*, 2003).

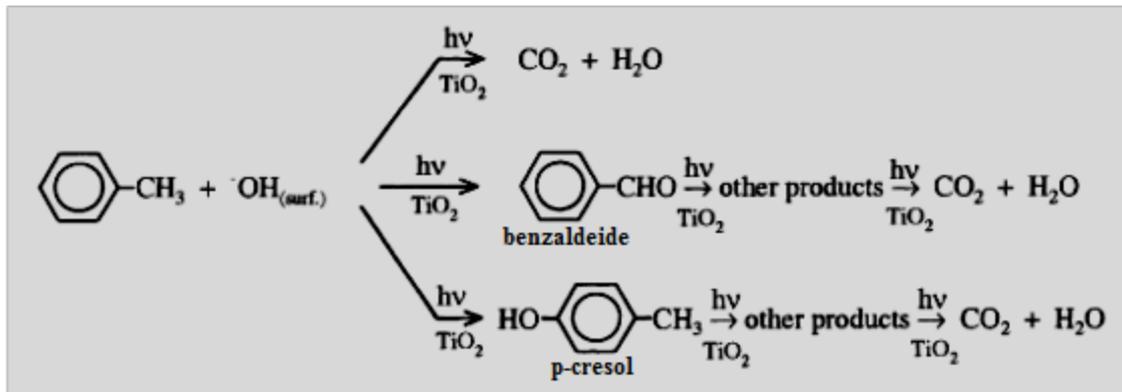


Figura 2.17 – Mecanismo para a decomposição fotocatalítica do tolueno. Fonte: Marci *et al.* (2003)

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 – CATALISADORES

Foram empregados nos testes fotocatalíticos os catalisadores TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ e $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$, sendo que os catalisadores mistos foram utilizados na proporção mássica de 50% dopados ou não com Nitrogênio. Esses catalisadores foram escolhidos por terem apresentado maior atividade catalítica na degradação de efluentes de posto de combustível em trabalho anterior sob radiação VIS e UV (FERRARI, 2011).

3.1.1 – Preparo dos Catalisadores não Dopados

a) Preparo do TiO_2

O catalisador foi preparado com base no procedimento proposto por Oropeza *et al.* (2011). 44 mL de isopropóxido de titânio 98% PA (Across Organics) foram adicionados em atmosfera inerte a 250 mL de isopropanol 99,5% (Fmaia) previamente acidificado com 1,5 mL de HNO_3 65% PA (Fmaia), razão molar $\text{HNO}_3/\text{Ti}=0,15$. 85 mL de água deionizada foram adicionados gota a gota à solução sob agitação contínua. A suspensão formada foi agitada continuamente por 20 h, envelhecida por 72 h, seca em rotaevaporador a $80\text{ }^\circ\text{C}$ e calcinada a $380\text{ }^\circ\text{C}/5\text{h}$ (OROPEZA *et al.*, 2011) ou a $500\text{ }^\circ\text{C}/5\text{h}$ (FERRARI, 2011). As imagens obtidas durante a síntese podem ser observadas na Figura 3.1.

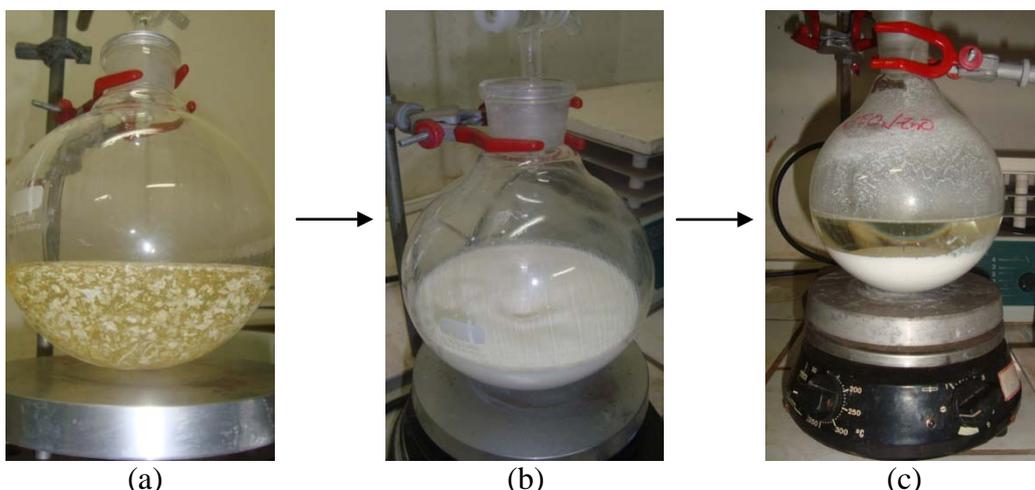


Figura 3.1 – Preparo dos catalisadores (a) precipitação (b) formação do gel (c) envelhecimento.

b) Preparo dos catalisadores mistos: $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ e $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$

Acetato de Zinco PA (Synth) ou Niobato de Potássio (CBMM) foram previamente dissolvidos em 250 mL de isopropanol na proporção desejada com auxílio do sonicador. A solução foi acidificada com HNO_3 (razão molar $\text{HNO}_3/\text{Ti+Zn}$ e $\text{HNO}_3/\text{Ti+Nb}=0,15$) e então foram adicionados 30 mL de isopropóxido de titânio (TIP) em atmosfera inerte. 114 mL de água deionizada foram adicionados gota a gota à solução sob agitação. A suspensão formada foi agitada continuamente por 20 h, envelhecida por 72 h, seca em rotaevaporador a 80 °C e calcinada a 380 °C /5h ou a 500 °C/5h.

3.1.2 – Preparo dos Catalisadores Dopados

Para a síntese dos catalisadores dopados com nitrogênio, NH_4OH 28-30% (Fmaia) foi adicionado no lugar da água deionizada (mesmo volume), seguindo o mesmo procedimento descrito no subitem 3.1.1.

3.1.3 – Nomenclatura dos Catalisadores

Os catalisadores TiO_2 calcinados a 380 °C e 500 °C foram chamados de Ti 380 e Ti 500, respectivamente. Os catalisadores dopados correspondentes foram chamados de N-Ti 380 e N-Ti 500.

Os catalisadores TiO_2/ZnO calcinados a 380 °C e 500 °C foram chamados de TiZn 380 e TiZn 500, respectivamente. Os catalisadores dopados correspondentes foram chamados de N-TiZn 380 e N-TiZn 500.

Os catalisadores $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ calcinados a 380 °C e 500 °C foram chamados de TiNb 380 e TiNb 500, respectivamente. Os catalisadores dopados correspondentes foram chamados de N-TiNb 380 e N-TiNb 500.

Aos catalisadores não calcinados foi adicionada a sigla “sc” no lugar da temperatura de calcinação.

3.2 – CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Os catalisadores utilizados nas reações de fotodegradação foram caracterizados por isotermas de adsorção de N_2 , Difração de Raio-X (DRX), Ponto de Carga Nula (pH_{ZPC}),

Espectroscopia de Absorção Fotoacústica (PAS), Microscopia Eletrônica de Varredura/Espectroscopia por Dispersão de Energia (MEV/EDX), Espectroscopia Fotoeletrônica por Raios-X (XPS).

3.2.1 – Análise Textural

A análise textural foi feita pela determinação da área específica, volume total e distribuição de tamanho de poros, além do diâmetro médio de poros. Essas propriedades são importantes no entendimento do comportamento do catalisador e foram obtidas pela adsorção de moléculas de N₂ a 77 K em medidor de área específica Quanta Chrome NOVA 1200 localizado no Departamento de Engenharia Química da UEM (DEQ/UEM).

3.2.2 – Difração de Raio-X (DRX)

A análise de difração de raio-X dos catalisadores foram feitas em difratômetro de Raios-X Bruker D8 Advance com fonte de Cu 40 K α , 30 mA e filtro de Níquel, localizado no Complexo de Apoio à Pesquisa da UEM (COMCAP/UEM). Os picos observados foram comparados com o banco de dados publicado pela JCPDS (1995).

3.2.3 – Ponto de Carga Nula

Para determinação do Ponto de Carga Nula, foi adotada a metodologia proposta por Al-Harabsheh *et al.* (2009). Uma massa de 1,0 g de catalisador foi adicionada a 30 mL de solução de nitrato de potássio 0,1 M. O pH inicial foi ajustado para 2, 4, 6, 8, 10 e 12 pela adição de gotas de ácido nítrico (HNO₃) ou hidróxido de potássio (KOH) diluídos. A suspensão foi mantida em agitação durante 24 h, sendo então aferido o pH final. Para a determinação do pH_{ZPC} foram traçadas curvas com a variação do pH em função do pH inicial, sendo que o valor do pH_{ZPC} correspondeu ao valor no eixo das abscissas onde a variação do pH foi zero.

3.2.4 – Espectroscopia Fotoacústica

A análise por espectroscopia fotoacústica foi feita com o objetivo de identificar a energia de *band gap* dos catalisadores. A análise foi realizada em equipamento localizado

no departamento de Física da UEM (DFI/UEM). A luz monocromática fornecida por uma lâmpada de xenon de 1000 W de potência (Oriel Corporation 68820) e um monocromador (Oriel Instruments 77250). O feixe de luz foi modulado com um modulador mecânico Stanford Research Systems SR540. Foi utilizado um microfone capacitivo de alta sensibilidade com 12 mm de diâmetro da Bruel&Kjaer modelo 2639 e um amplificador lock-in EG&G 5110. O espectro fotoacústico foi obtido na frequência de modulação de 21 Hz nos comprimentos de onda de 200 a 800 nm.

3.2.5 – Microscopia Eletrônica de Varredura/Espectroscopia por Dispersão de Energia

As micrografias foram obtidas em microscópio Shimadzu SuperScan SS-550 acoplado com energia dispersiva de Raios-X do Complexo de Apoio à Pesquisa (COMCAP/UEM). As amostras foram cobertas por um filme de Au através do processo de “Sputtering”. Todas as micrografias foram obtidas com a aceleração de feixe de 15 kV através do detector de elétrons secundários.

3.2.6 – Espectroscopia Fotoeletrônica por Raios-X

As análises de XPS foram feitas em espectrômetro fotoeletrônico Kratos AXIS Ultra^{DLD} localizado *Department of Chemistry do University College London* durante período de doutorado sanduíche realizado na *University of Oxford, UK*. O equipamento foi equipado com um ânodo duplo de Mg/Al. O espectro foi obtido por excitação da amostra por uma fonte de Al K α (1486,6 eV).

3.2.8 – Análise de Infravermelho por Transformada de Fourier

Para as medidas de Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR), foi utilizado um aparelho de marca Varian modelo FTS 7000 localizado no Complexo de Apoio à Pesquisa da UEM (COMCAP/UEM) pelo método ATR (Refletância Total Atenuada). As medidas foram tomadas no intervalo de 500 a 4000 cm⁻¹.

3.3 – CARACTERIZAÇÃO DO MÓDULO REACIONAL

O módulo reacional foi caracterizado quanto ao espectro de emissão de radiação pelas lâmpadas e quanto à intensidade da radiação emitida por elas.

3.3.1 – Espectro de emissão das lâmpadas

Os espectros de emissão das lâmpadas de LED e luz negra foram obtidos em espectrorradiômetro OL 756 Portable UV-VIS (Figura 3.2), disponível no departamento de Física/UEM.

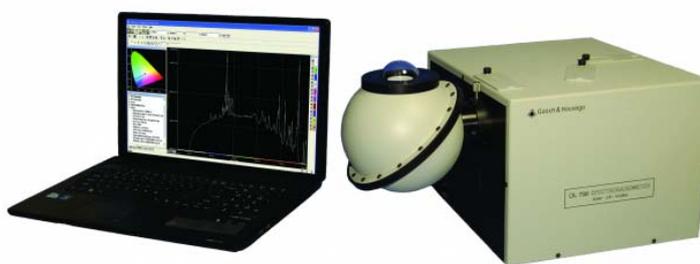


Figura 3.2 – Espectrorradiômetro. Fonte: www.goochandhousego.com

3.3.2 – Intensidade da radiação emitida

A intensidade da radiação emitida pela lâmpada de LED foi obtida em luxímetro Instrutherm LD300 e a intensidade da radiação emitida pela lâmpada de luz negra foi obtida em radiômetro Instrutherm MRU-201. Foram aferidas as intensidades em cada um dos 15 pontos de agitação e apenas os pontos que não apresentaram diferenças significativas na intensidade da radiação incidente foram utilizados na reação. Fotos ilustrativas são apresentadas na Figura 3.3.



Figura 3.3 – Luxímetro e radiômetro Instrutherm.

3.4 – EFLUENTE

3.4.1 –Preparo do Efluente Sintético

Foi utilizada como efluente sintético uma solução contendo 100 mg/L de benzeno, 100 mg/L de tolueno e 100 mg/L de xilenos (o, m e p-xileno). Os reagentes foram Benzeno 99,5% (Vetec), Tolueno 99,8% e Xileno 98,5% da Mallinckrodt, todos em grau HPLC.

3.4.2 – Coleta do Efluente Real

O efluente real foi coletado em um posto de combustível localizado na cidade de Maringá-PR. O posto oferece serviços de abastecimento, lavagem de veículos, troca de óleo e loja de conveniências. A coleta foi realizada após tratamento prévio em caixas separadoras de água-óleo, antes do lançamento na rede municipal de esgoto. Todos os testes com o efluente real foram realizados com o efluente de apenas uma coleta e em um intervalo de tempo menor do que sete dias. Durante esse intervalo de tempo o efluente foi armazenado em geladeira (5 a 10 °C) para evitar a evaporação dos hidrocarbonetos presentes.

3.4.3 – Análises Físico-Químicas

Os efluentes foram caracterizados por análise de Sólidos Totais, Suspensos e Dissolvidos, Demanda Química de Oxigênio (DQO), Carbono Orgânico Total (COT), Turbidez e pH. Todas as determinações foram efetuadas conforme os procedimentos descritos no Standard Methods for Examination of Water and Wastewater 21^a edição (APHA 2005), respeitando o tempo e forma de armazenamento descritos no procedimento técnico 01-PT-0172-DEA do Instituto Ambiental do Paraná (IAP).

A Turbidez foi lida em turbidímetro nefelométrico da HACH 2100P. As determinações da DQO e do COT foram realizadas em espectrofotômetro HACH DR2700. O pH foi aferido em medidor multiparâmetro Thermo Scientific ORION 5STAR.

3.4.4 – Análises Cromatográficas

As análises cromatográficas foram realizadas em cromatógrafo Thermo Finnigan utilizando uma coluna Ohio Valley OV-5 (5% fenil, 95% dimetilpolisiloxano). A temperatura do injetor foi mantida em 200 °C, a temperatura do detector foi de 205 °C e a temperatura da coluna foi mantida em 70 °C.

Devido à necessidade da quantificação de compostos voláteis em solução aquosa, foi adotada a técnica de *headspace* estático, que consiste na extração e coleta de compostos voláteis em fase gasosa de uma matriz, no caso, aquosa. Para tanto, 5 mL de cada amostra foram colocados em um vial para *headspace* com capacidade para 10 mL e aquecido a 70 °C por um período de 30 min. Após o aquecimento, 1 mL da fase gasosa foi coletado com auxílio de uma seringa “gastight” previamente aquecida e injetado no cromatógrafo. Um desenho esquemático da técnica pode ser visualizado na Figura 3.4. Uma amostra é coletada (a), colocada em um vial para *headspace*, selada e aquecida (b). Ao longo do tempo, os compostos voláteis passam para o estado gasoso até que o equilíbrio seja alcançado(c). Uma alíquota da fase gasosa é coletada e injetada no cromatógrafo (d).

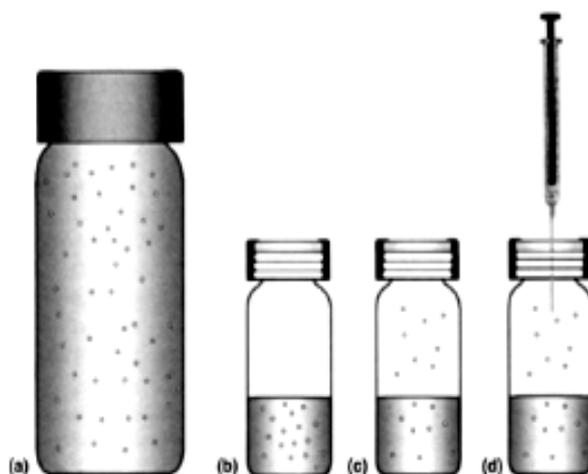


Figura 3.4 – Desenho esquemático da técnica de *headspace*. Fonte: Ross (2012)

3.4.5 – Curva de Calibração

Para a determinação do teor de BTX presente nas amostras, foi feita uma curva de calibração do cromatógrafo através da injeção de soluções padrão de concentração conhecida no equipamento operando sob as mesmas condições de análise empregadas na

análise das amostras das reações. As amostras padrão foram submetidas à técnica de *headspace* e a calibração foi feita para a faixa de concentração de 1 a 100 mg/L de cada composto. A calibração para volumes menores que 1 mg/L não foi possível pois nesse caso os picos dos hidrocarbonetos ficaram na ordem do ruído do equipamento. Para cada concentração de amostra analisada, foram feitas 10 injeções e o erro experimental aceito foi de até 5%. A curva de calibração gerada relaciona a área dos picos, em unidade arbitrária, com a concentração de BTX na amostra padrão.

3.5 – TESTES FOTOCATALÍTICOS

Os ensaios fotocatalíticos foram realizados em unidade experimental instalada no Laboratório de Catálise do DEQ/UEM.

3.5.1 – Sistema Reacional

O sistema reacional foi formado por um agitador múltiplo com 15 pontos de agitação IKA modelo RT 15 POWER e isolamento de radiação composto por uma caixa de aço galvanizado equipada com duas ventoinhas laterais para resfriamento interno. Como fonte de radiação visível foi utilizada uma lâmpada de superled branca da marca OuroLuz 16 W (Figura 3.5) e como fonte de radiação UVA foi utilizada uma lâmpada de luz negra da marca Golden de 46 W (Figura 3.6).

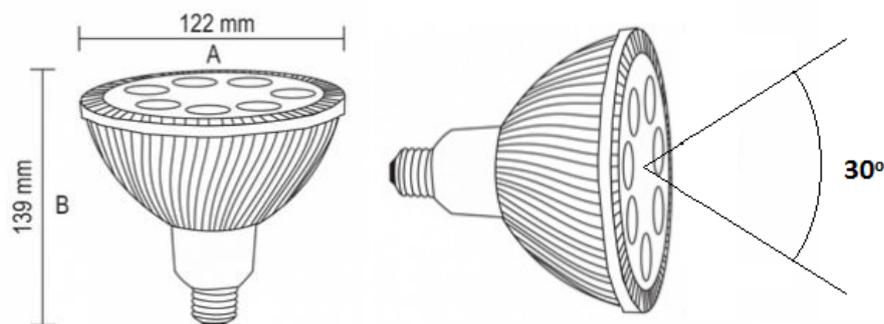


Figura 3.5 – Desenho esquemático da lâmpada de LED branca 16W.

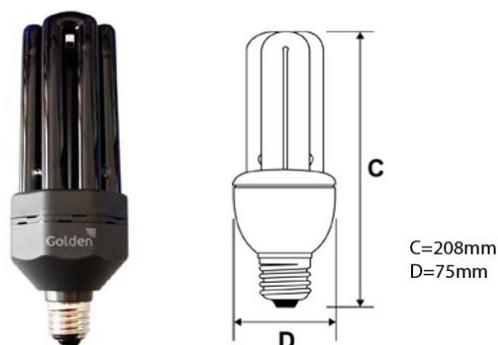


Figura 3.6 – Desenho esquemático da lâmpada de luz negra 46W.

As lâmpadas foram mantidas a uma distância de 40 cm dos béqueres onde foram colocadas as suspensões. A fotografia do reator pode ser vista na Figura 3.7.



Figura 3.7 – Módulo Reacional.

3.5.2 – Reações de Fotodegradação

As reações de fotodegradação foram conduzidas no módulo reacional apresentado na Figura 3.7, sendo testados os doze catalisadores sintetizados. As reações foram

conduzidas em quatro etapas, sendo que todas as reações foram realizadas em duplicata, conforme descrito a seguir:

1. Primeiramente, foram realizados ensaios de adsorção, onde 200 mL do efluente sintético foram mantidos em agitação na ausência de luz com uma concentração de catalisador de 1 g/L durante 60 min, para verificar em quanto tempo o equilíbrio de adsorção seria atingido. Foram realizadas coletas no tempos $t=0$, 5, 10, 20, 30 e 60 min.
2. Posteriormente, foram realizados testes preliminares de fotodegradação utilizando o efluente sintético (BTX) e os doze catalisadores, com uma concentração de catalisador de 1 g/L e um volume de 200 mL de efluente. A atividade dos catalisadores foi avaliada sob radiação visível e UVA e o tempo de reação foi de 120 min. As reações foram ajustadas para uma cinética de primeira ordem.
3. Após a realização dos ensaios preliminares de fotodegradação, três catalisadores foram selecionados para a realização do planejamento fatorial com o objetivo de otimizar as variáveis concentração de catalisador, pH do efluente e tempo de adsorção inicial. Foi utilizado o planejamento composto central com oito experimentos no planejamento fatorial, seis experimentos nos pontos axiais e triplicatas no ponto central. Os resultados foram analisados através do método da superfície de resposta (TEÓFILO e FERREIRA, 2006). Os níveis estabelecidos para o planejamento são apresentados na Tabela 3.1.
4. Finalmente, após a otimização dos parâmetros acima, os três catalisadores foram aplicados na fotodegradação do efluente real de posto de combustível sob radiação visível, adotando as melhores condições encontradas por meio do planejamento CCD. O efluente real foi submetido à fotocatalise durante 240 min. Foram avaliadas a redução da DQO, turbidez e concentração de BTX.

Tabela 3.1 – Planejamento composto central (CCD) para otimização dos parâmetros da reação fotocatalítica.

Experimento	C _{Cat} (g/L)	pH	t _{ads} (min)
1	0,5 (-1)	4,0 (-1)	10,0 (-1)
2	1,5 (+1)	4,0 (-1)	10,0 (-1)
3	0,5 (-1)	10,0 (+1)	10,0 (-1)
4	1,5 (+1)	10,0 (+1)	10,0 (-1)
5	0,5 (-1)	4,0 (-1)	30 (+1)
6	1,5 (+1)	4,0 (-1)	30 (+1)
7	0,5 (-1)	10,0 (+1)	30 (+1)
8	1,5 (+1)	10,0 (+1)	30 (+1)
9	0,16 (-1,68)	<i>in natura</i> (0)	20,0 (0)
10	2,0 (+1,68)	<i>in natura</i> (0)	20,0 (0)
11	1,0 (0)	2,0 (-1,68)	20,0 (0)
12	1,0 (0)	12,0 (+1,68)	20,0 (0)
13	1,0 (0)	<i>in natura</i> (0)	13,2 (-1,68)
14	1,0 (0)	<i>in natura</i> (0)	47,0 (+1,68)
15	1,0 (0)	<i>in natura</i> (0)	20,0 (0)
16	1,0 (0)	<i>in natura</i> (0)	20,0 (0)
17	1,0 (0)	<i>in natura</i> (0)	20,0 (0)

Em todos os casos, a concentração de BTX foi avaliada por meio de cromatografia gasosa, utilizando a técnica de *headspace*.

3.6 – ENSAIOS DE TOXICIDADE MICROTOX[®]

A determinação da toxicidade do efluente real antes e após o tratamento fotocatalítico foi realizada pelo método de bactérias luminescentes, conhecido como Microtox[®]. O Microtox[®] é um ensaio de toxicidade padronizado para testes de toxicidade aquática. O procedimento de análise consiste em aplicar o micro-organismo bioluminescente *Vibrio fischeri*, uma bactéria marinha, como organismo teste. Essas bactérias emitem luz como mecanismo de liberação de energia durante seu metabolismo normal, sendo que essa luz diminui quando as bactérias são expostas a uma amostra tóxica

(ESPOSITO, 1995). Desta forma, para a realização do teste de toxicidade, as bactérias são expostas a uma série de concentrações do material a ser testado e a redução na intensidade da luz emitida pelas bactérias é medida com soluções padrão e amostras controle. As mudanças na saída de luz e na concentração do composto tóxico produzem uma relação dosagem/resposta. Esse resultado é normalizado e a EC50 (concentração produzindo uma redução de 50% da luz) é calculada (www.leederconsulting.com).

A Figura 3.8 apresenta o equipamento Microtox® Model 500 Analyser da Ambriex, localizado no Laboratório de Gestão, Controle e Preservação Ambiental do DEQ/UEM, utilizado para a leitura das amostras e as ampolas contendo as bactérias liofilizadas. Os ensaios foram realizados seguindo o procedimento operacional padrão da Companhia de Ambiental do Estado de São Paulo (Cetesb), SQ PR/LB-018 (Anexo 1).



Figura 3.8 – Analisador Microtox® e bactérias *Vibrio fischeri* liofilizadas.

Os resultados são expressos em CE50, sendo esta a concentração da amostra que causa 50% de efeito tóxico (inibição de emissão de luz da bactéria), foram classificados conforme a Tabela 3.2 a seguir.

Tabela 3.2 – Classificação do teste de toxicidade aguda com *Vibrio fischeri*.

Categoria	Ponderação
Não Tóxica	CE50 > 81,9%
Moderadamente tóxica	50% < CE50 = 81,9%
Tóxica	25% < CE50 = 50%
Muito Tóxica	CE50 ≤ 25%

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

4.1.1 – Análise Textural

A seguir são apresentadas as isotermas de adsorção dos catalisadores antes e após a calcinação a 380 °C e 500 °C, e os resultados numéricos da caracterização textural. A área específica dos catalisadores foi calculada pelo método BET baseado na isoterma de adsorção de N₂ no intervalo de pressão relativa de 0,05 a 0,35. O volume de poros foi calculado da quantidade de N₂ adsorvida na pressão relativa de 0,99.

Na Figura 4.1 podemos ver a isoterma dos catalisadores Ti antes e após a calcinação. Antes da calcinação, o catalisador apresentou isoterma tipo I, típica de sólidos microporosos, onde a quantidade adsorvida tende a um limite quando P/P_0 tende a 1. Para os catalisadores Ti calcinados observa-se isoterma do tipo IV, associada à condensação capilar em mesoporos, evidenciada pela presença de histerese tipo H2 (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989). Com a calcinação, observa-se a diminuição da área específica e o aumento do diâmetro dos poros, causado possivelmente pela sinterização (Tabela 4.1).

Oropeza *et al.* (2010) encontraram uma área de 167 m²/g para o catalisador TiO₂ preparado pela mesma técnica e calcinado a 380 °C por 1 h, enquanto Porkodi *et al.* (2007) encontraram áreas de 206 m²/g e 139 m²/g para o TiO₂ calcinado a 380 °C e 500 °C, respectivamente, por 30 min. Collazzo *et al.* (2012) encontraram uma área de 86 m²/g quando o N-TiO₂ preparado pelo mesmo procedimento foi calcinado a 430 °C por 2 h. A diferença observada para os catalisadores sintetizados no presente podem ser relacionadas ao tempo de calcinação, que foi de 5 h, visto que um maior tempo de calcinação causa o aumento do tamanho do cristalito, levando à redução na área específica do sólido (OROPEZA *et al.*, 2010).

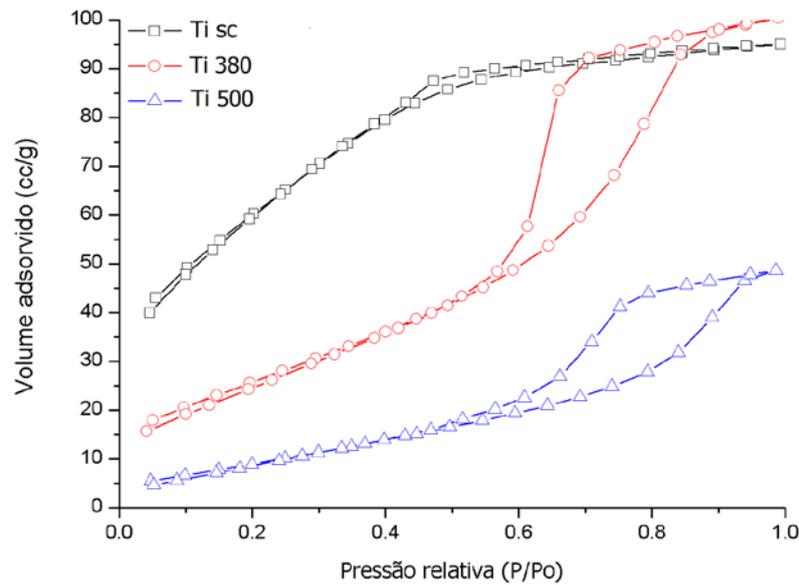


Figura 4.1 – Isotherma do catalisador Ti sem calcinar, calcinado a 380°C e 500°C.

Tabela 4.1 – Caracterização Textural dos Catalisadores Ti.

Catalisador	Área Específica BET (m ² /g)	C _{BET}	Diâmetro de Poros (nm)	Volume de Poros (cm ³ /g)	Volume de Microporos (cm ³ /g)
Ti sc	222,7	60,2	1,32	0,25	0,01
Ti 380	62,8	47,5	3,18	0,13	0,00
Ti 500	39,2	16,3	3,83	0,07	0,00

O catalisador TiZn apresentou o mesmo comportamento do catalisador Ti: isotermas tipo I e IV, antes e após o tratamento térmico, respectivamente (Figura 4.2). Na Tabela 4.2 observa-se o desaparecimento dos microporos, aumento do diâmetro de poros e diminuição do volume de poros com a calcinação. Catalisadores sintetizados de forma semelhante contendo 10% em massa de zinco apresentaram área de 85 m²/g quando calcinados a 500 °C/5h, sendo que a área variou inversamente com o aumento da porcentagem de zinco (PÉREZ-LARIOS *et al.*, 2012).

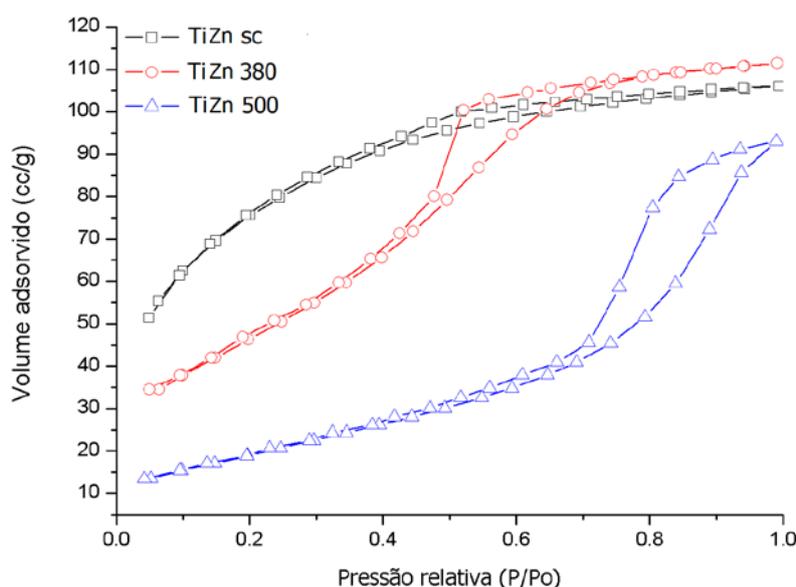


Figura 4.2 – Isoterma do catalisador TiZn sem calcinar, calcinado a 380°C e 500°C.

Tabela 4.2 – Caracterização Textural dos Catalisadores TiZn.

Catalisador	Área Específica BET (m ² /g)	C _{BET}	Diâmetro de Poros (nm)	Volume de Poros (cm ³ /g)	Volume de Microporos (cm ³ /g)
TiZn sc	267,1	109,3	1,23	0,17	0,05
TiZn 380	161,0	52,1	1,97	0,16	0,00
TiZn 500	71,7	52,3	4,01	0,14	0,00

Na Figura 4.3 observa-se a isoterma obtida para o TiNb antes e após a calcinação. Os catalisadores não calcinado e calcinado a 380 °C apresentaram isoterma do tipo II típica de sólidos não porosos ou macroporosos. Com a calcinação, houve formação de isoterma IV com histerese tipo H3 (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989), associada à presença de poros em fenda. Os resultados da análise textural são apresentados na Tabela 4.3, onde observam-se áreas de 94,7 e 54 m²/g para temperaturas de calcinação de 380 e 500 °C, respectivamente. Cui *et al.* (2005) sintetizaram catalisadores TiO₂/Nb₂O₅ a partir de isopropóxido de nióbio e TiO₂ comercial apresentaram áreas de 47, 46 e 44 m²/g para porcentagens de 3, 5 e 7% de Nb₂O₅, respectivamente.

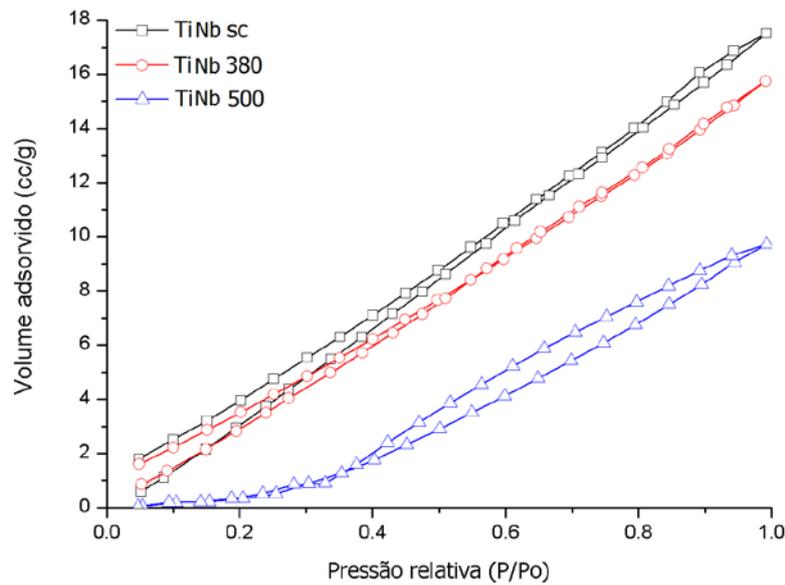


Figura 4.3 – Isoterma do catalisador TiNb sem calcinar, calcinado a 380°C e 500°C.

Tabela 4.3 – Caracterização Textural dos Catalisadores TiNb.

Catalisador	Área Específica BET (m ² /g)	C _{BET}	Diâmetro de Poros (nm)	Volume de Poros (cm ³ /g)	Volume de Microporos (cm ³ /g)
TiNb sc	211,7	8,3	2,50	0,26	0,00
TiNb 380	94,7	8,6	2,63	0,12	0,00
TiNb 500	54,0	9,4	2,77	0,08	0,00

O catalisador N-Ti apresentou isotermas tipo IV antes e após a calcinação, com histerese tipo H3 antes da calcinação e tipo H2 após a calcinação, indicando a presença de mesoporos (Figura 4.4). Oropeza *et al.* (2010) encontraram áreas de 164 e 115 m²/g para o catalisador N-TiO₂ calcinado a 380 e 450 °C por 1 h, sintetizado de forma semelhante a do presente trabalho. As diferenças encontradas podem novamente ser associadas à diferença no tempo de calcinação (Tabela 4.4). Colazzo *et al.* (2012) encontraram uma área de 113 m²/g quando o N-TiO₂ preparado pelo mesmo procedimento foi calcinado a 430 °C por 2 h.

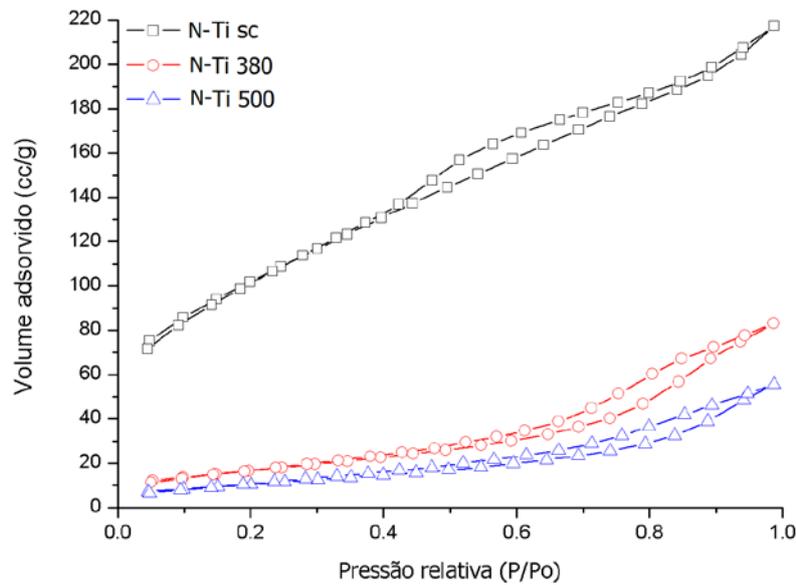


Figura 4.4 – Isoterma do catalisador N-Ti sem calcinar, calcinado a 380°C e 500°C.

Tabela 4.4 – Caracterização Textural dos Catalisadores N-Ti.

Catalisador	Área Específica BET (m ² /g)	C _{BET}	Diâmetro de Poros (nm)	Volume de Poros (cm ³ /g)	Volume de Microporos (cm ³ /g)
N-Ti sc	363,7	123,5	1,85	0,34	0,04
N-Ti 380	98,9	65,6	4,15	0,16	0,00
N-Ti 500	40,5	34,6	4,25	0,09	0,00

Os catalisadores N-TiZn apresentaram comportamento semelhante ao do N-Ti, com isotermas tipo IV antes e após a calcinação (Figura 4.5). Os resultados da análise textural são apresentados na Tabela 4.5. Observa-se que a heterojunção do TiO₂ com o ZnO levou ao aumento da área específica tanto nos catalisadores dopados quanto nos não dopados quando comparados aos catalisadores contendo apenas TiO₂ como semicondutor. Outros autores também reportaram aumento na área específica devido à junção do ZnO e TiO₂ (PÉREZ-LARIOS *et al.*, 2012).

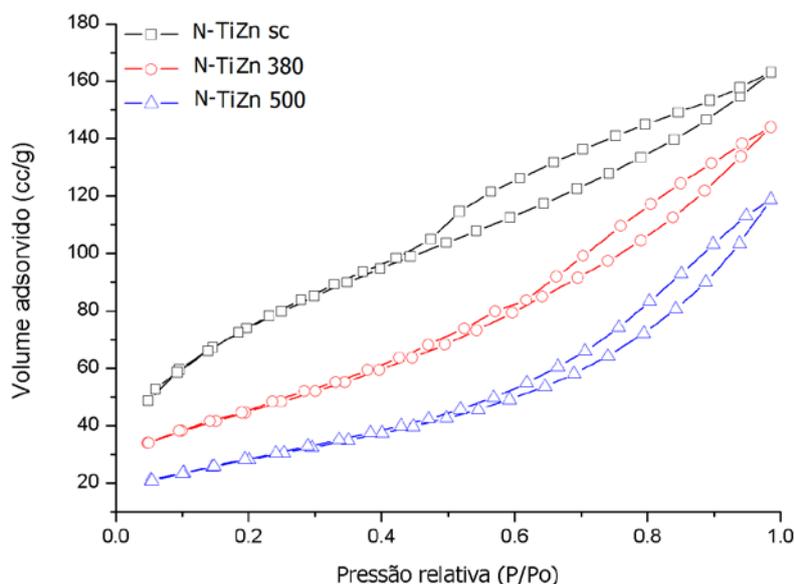


Figura 4.5 – Isoterma do catalisador N-TiZn sem calcinar, calcinado a 380°C e 500°C.

Tabela 4.5 – Caracterização Textural dos Catalisadores N-TiZn.

Catalisador	Área Específica BET (m ² /g)	C _{BET}	Diâmetro de Poros (nm)	Volume de Poros (cm ³ /g)	Volume de Microporos (cm ³ /g)
N-TiZn sc	271,6	63,4	1,86	0,25	0,02
N-TiZn 380	175,7	86,6	2,76	0,22	0,00
N-TiZn 500	102,1	122,4	3,60	0,18	0,00

Na Figura 4.6 observam-se as isotermas obtidas para o N-TiNb antes e após a calcinação. Os catalisadores apresentaram isotermas do tipo II típica de sólidos não porosos ou macroporosos, entretanto a Tabela 4.6 indica a formação de mesoporos. Não foram encontrados na literatura catalisadores mistos de TiO₂/Nb₂O₅ dopados com nitrogênio, portanto não foi possível fazer uma comparação com resultados de outros autores. Observa-se o aumento da área específica devido à dopagem com nitrogênio, e aumento do diâmetro de poros juntamente com redução do volume de poros devido à calcinação.

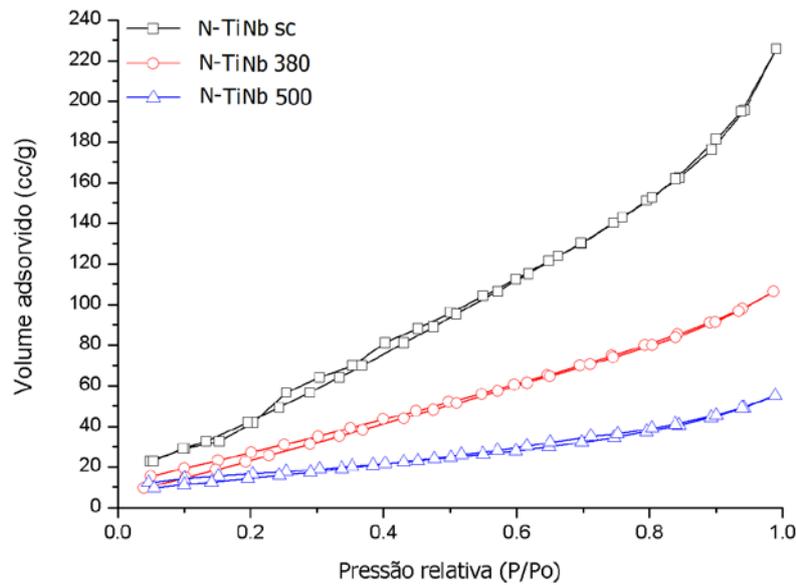


Figura 4.6 – Isoterma do catalisador N-TiNb sem calcinar, calcinado a 380°C e 500°C.

Tabela 4.6 – Caracterização Textural dos Catalisadores N-TiNb.

Catalisador	Área Específica BET (m ² /g)	C _{BET}	Diâmetro de Poros (nm)	Volume de Poros (cm ³ /g)	Volume de Microporos (cm ³ /g)x10 ²
N-TiNb sc	216,0	75,9	3,23	0,32	0,00
N-TiNb 380	121,5	15,7	2,70	0,15	0,00
N-TiNb 500	57,7	52,7	2,97	0,07	0,00

De maneira geral, observa-se que os catalisadores dopados apresentaram maior área específica que os catalisadores não dopados. Tal fato pode ser associado à presença do nitrogênio que leva à nucleação e crescimento controlados dos cristalitos, bem como à formação de uma estrutura mesoporosa bem ordenada (COLLAZZO *et al.*, 2012). A mesoporosidade (poros com diâmetro de 2 a 50 nm) foi observada em todos os catalisadores calcinados, sendo que antes da calcinação o Ti, N-Ti, TiZn e N-TiZn apresentaram a formação de microporos (poros menores que 2 nm), que desapareceram após o tratamento térmico.

O diâmetro de partícula dos catalisadores foi calculado a partir da área específica e é apresentado na Tabela 4.7. Para o cálculo do diâmetro de partícula foi adotada a densidade média teórica do TiO₂ com valor de 4,23 g/cm³ (FERGUSON *et al.*, 2004) para todos os catalisadores.

Tabela 4.7 – Diâmetro de Partícula dos Catalisadores.

Catalisador	D _{partícula} (nm)	Catalisador	D _{partícula} (nm)
Ti 380	22,6	Ti 500	36,2
TiZn 380	8,8	TiZn 500	19,8
TiNb 380	15,0	TiNb 500	26,3
N-Ti 380	14,3	N-Ti 500	35,0
N-TiZn 380	8,1	N-TiZn 500	13,9
N-TiNb 380	11,7	N-TiNb 500	24,6

Como era esperado, o aumento na temperatura de calcinação causou o aumento do diâmetro da partícula devido à sinterização. Todas as partículas apresentaram diâmetros em escala nanométrica. Diversos autores têm sintetizado nanocatalisadores e encontrado resultados superiores aos obtidos com catalisadores não nanométricos (PENG *et al.*, 2005; SUN *et al.*, 2008; ANANPATTARACHAI *et al.*, 2009).

4.1.2 – Difração de Raios-X (DRX)

Os catalisadores foram submetidos à análise de difração de raios-X. Os difratogramas foram analisados com o auxílio do banco de dados JCPDS, e podem ser visualizados nas Figuras 4.7 a 4.12.

Nas amostras do catalisador Ti (Figura 4.7) foi identificada apenas a fase anatase para o Ti 380 e as fases anatase e rutilo para o Ti 500. Os picos estão de acordo com os descritos na literatura (SU *et al.*, 2004).

A razão anatase/rutilo contida no catalisador Ti 500 foi obtida a partir da equação 4.1 (SU *et al.*, 2004), e o resultado é apresentado na Tabela 4.8.

$$F_R = \frac{1,26I_R}{I_A + 1,26I_R} \quad 4.1$$

Em que I_R e I_A são as intensidades dos picos mais fortes da fase rutilo (1 1 0) e anatase (1 0 1), respectivamente.

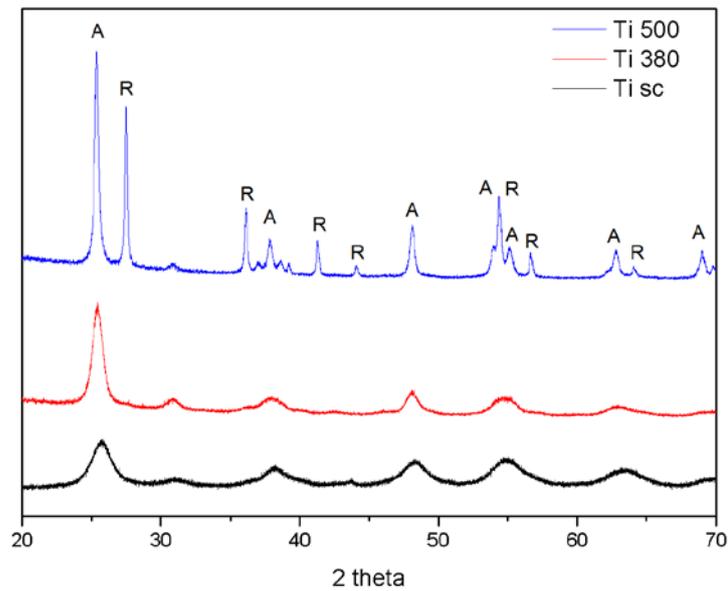


Figura 4.7 – Difratoograma dos catalisadores Ti. A: anatase; R: rutile.

Tabela 4.8 – Razão anatase/rutile dos catalisadores Ti.

Catalisador	A/R
Ti sc	-
Ti 380	-
Ti 500	0,49

Na Figura 4.8 observamos o difratograma do TiZn, onde foi identificada a fase zircita para o ZnO (TIAN *et al.*, 2009) e as fases rutile e anatase para o TiO₂. Observa-se a formação de cristalinidade com o aumento da temperatura de calcinação. Quando o catalisador foi calcinado a 500 °C foi observada uma razão anatase/rutile de 0,45 (Tabela 4.9). Perfis semelhantes foram encontrados para catalisadores TiO₂/ZnO preparado por metodologias parecidas (TIAN *et al.*, 2009; VAEZI, 2008). Cha *et al.* (2012) também observaram a formação da fase rutile em catalisadores mistos de TiO₂/ZrO₂ preparados pelo método sol-gel calcinados a 500 °C.

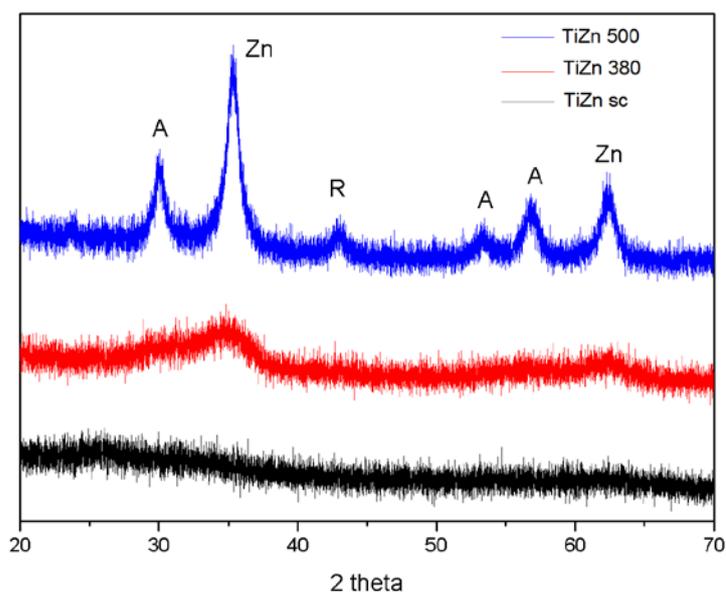


Figura 4.8 – Difratoograma dos catalisadores TiZn. A: anatase, R: rutile, Zn: zincita

É possível observar que não houve a formação de picos no catalisador TiZn 380, e sua característica amorfa justifica a alta área superficial encontrada para esse catalisador. Peng *et al.* (2005) observam que é comum a formação de precipitados amorfos derivados de processos sol-gel.

Tabela 4.9 – Razão anatase/rutile dos catalisadores TiZn.

Catalisador	A/R
TiZn sc	-
TiZn 380	-
TiZn 500	0,45

Os difratogramas obtidos para o TiNb são apresentados na Figura 4.9. Não foi observada a formação de TiO_2 na fase rutile. Observa-se a formação de poucos picos bem definidos.

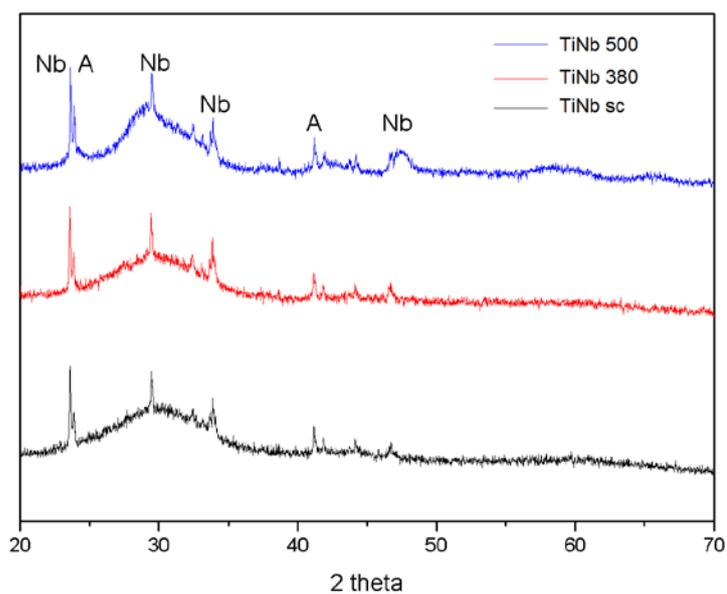


Figura 4.9 – Difratoograma dos catalisadores TiNb.

Os resultados da difratometria obtidos para o N-Ti são apresentados na Figura 4.10 a seguir.

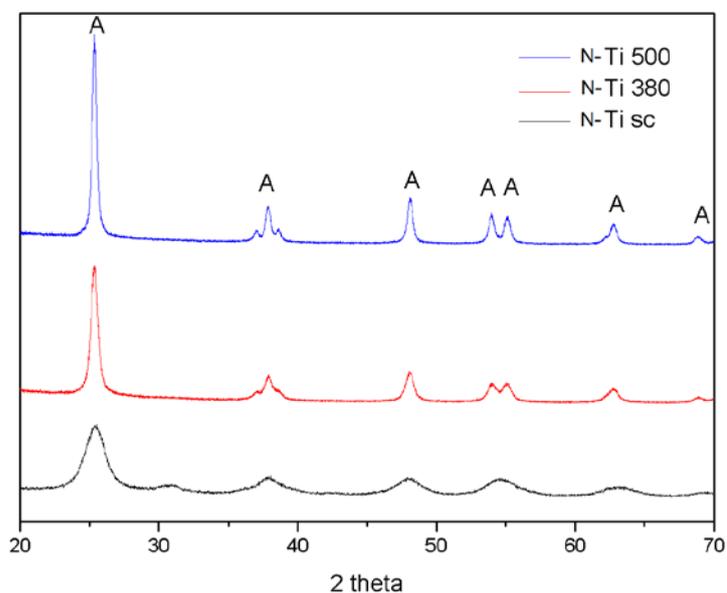


Figura 4.10 – Difratoograma dos catalisadores N-TiO₂.

Não foi observada a formação de TiO₂ na fase rutilo para o catalisador dopado, apenas o aumento na cristalinidade do óxido com o aumento da temperatura de calcinação.

Os resultados da difratometria obtidos para o N-TiZn são apresentados na Figura 4.12 e na Tabela 4.10. Quando o N-TiZn foi calcinado a 500 °C houve a formação de TiO₂ na fase rutilo, correspondendo a 41% do TiO₂ formado. O difratograma do catalisador N-TiZn 500 mostrou-se semelhante ao catalisador N-TiO₂/ZnO obtido por Tian *et al.* (2009) calcinado à mesma temperatura.

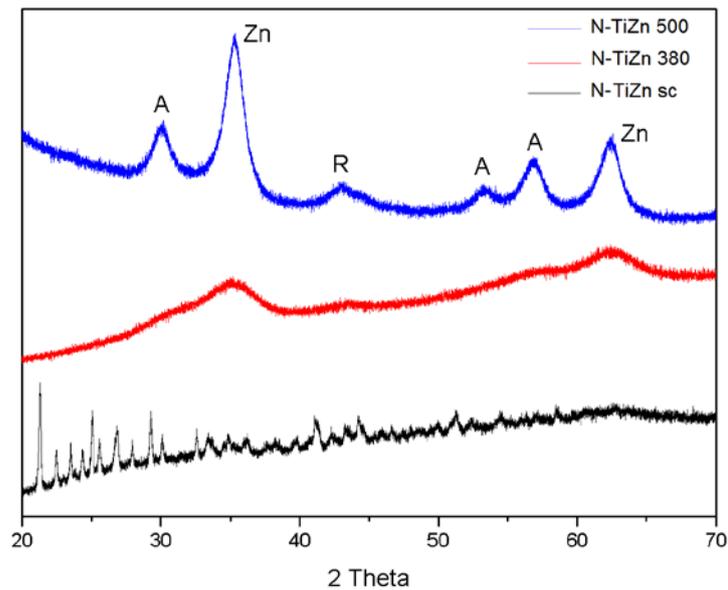


Figura 4.11 – Difratograma dos catalisadores N-TiZn.

Tabela 4.10 – Razão anatase/rutilo dos catalisadores N-TiZn.

Catalisador	A/R
N-TiZn sc	-
N-TiZn 380	-
N-TiZn 500	0,41

Os resultados obtidos pela difratometria do N-TiNb são apresentados na Figura 4.12. Não foram observadas diferenças na formação dos picos quando comparados ao catalisador TiNb não dopado.

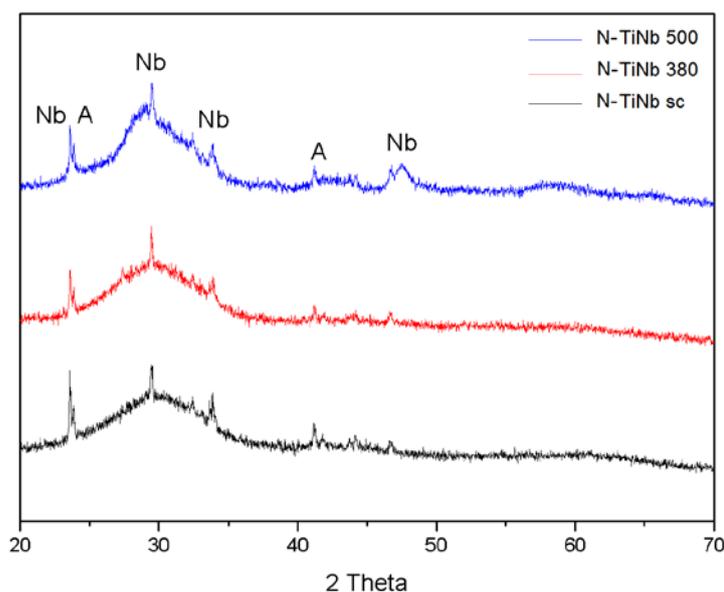


Figura 4.12 – Difratoograma dos catalisadores N-TiNb.

Devido à formação de picos mal definidos e às pequenas dimensões das partículas encontradas por meio a área BET, a equação de Scherrer não pôde ser aplicada ao cálculo dos tamanhos de cristalito.

4.1.3 – Ponto de Carga Nula

Os gráficos construídos para a obtenção do pH_{ZPC} dos catalisadores são apresentados no Apêndice 1, e os valores do pH_{ZPC} encontrados para os catalisadores calcinados são apresentados na Tabela 4.11. Observa-se que os catalisadores contendo TiO_2 e TiO_2/ZnO apresentaram ponto de carga zero próximo a 7, concordando com valores encontrados na literatura (MALATO *et al.*, 2009; FERRARI *et al.*, 2011). Malato *et al.* (2009) observaram que dependendo do método de síntese, catalisadores à base de TiO_2 podem apresentar valores de pH_{ZPC} variando de 4,5 a valores próximos a 7,0. Já os catalisadores contendo Nb_2O_5 apresentaram pH_{ZPC} próximo a 12, enquanto os valores encontrados na literatura para o pentóxido de nióbio comercial da CBMM mostraram-se ácidos, entre 2,0 e 6,0 dependendo da temperatura de calcinação (ZHA, 2007). Considerando que o pH_{ZPC} depende da metodologia de síntese, o valor básico apresentado para os catalisadores contendo $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ pode estar associado ao sal precursor do Nb_2O_5

utilizado, visto que o niobato de potássio é um sal básico proveniente de uma base forte, KOH.

Tabela 4.11 – Ponto de Carga Nula dos Catalisadores.

Catalisador	pH _{ZPC}	Catalisador	pH _{ZPC}
Ti 380	6,1	Ti 500	7,4
TiZn 380	7,6	TiZn 500	6,6
TiNb 380	11,9	TiNb 500	11,9
N-Ti 380	6,6	N-Ti 500	6,4
N-TiZn 380	7,5	N-TiZn 500	7,2
N-TiNb 380	11,7	N-TiNb 500	11,8

Apesar de toda a teoria envolvida no comportamento de uma reação fotocatalítica no que diz respeito ao pH do meio, Malato *et al.* (2009) alegam que a velocidade de uma reação fotocatalítica usualmente não sofre forte influência do pH do meio quando seu valor varia entre 4 e 10. Tal hipótese será averiguada na análise da influência do pH da solução no subitem 4.5.4 neste mesmo capítulo.

4.1.4 – Espectroscopia Fotoacústica

O entendimento das propriedades estruturais do fotocatalisador é de fundamental importância para descrever seu comportamento em uma reação. A absorção de radiação cuja energia seja igual ou superior à energia de *band gap* do catalisador é uma necessidade intrínseca ao processo fotocatalítico, pois é essa absorção que promoverá o elétron da banda de condução para a banda de valência do semicondutor, permitindo a geração de pares elétron-lacuna que conduzirão à formação dos radicais oxidantes (FERRARI, 2011). O conhecimento do valor da energia de *band gap* de um fotocatalisador é necessário para prever que quantidade de energia precisará ser fornecida para sua ativação e em que região do espectro eletromagnético essa energia se encontra.

Os espectros de absorção UV-VIS obtidos por meio da espectroscopia fotoacústica para os catalisadores calcinados são apresentados na Figura 4.19 (catalisadores não dopados) e Figura 4.20 (catalisadores dopados).

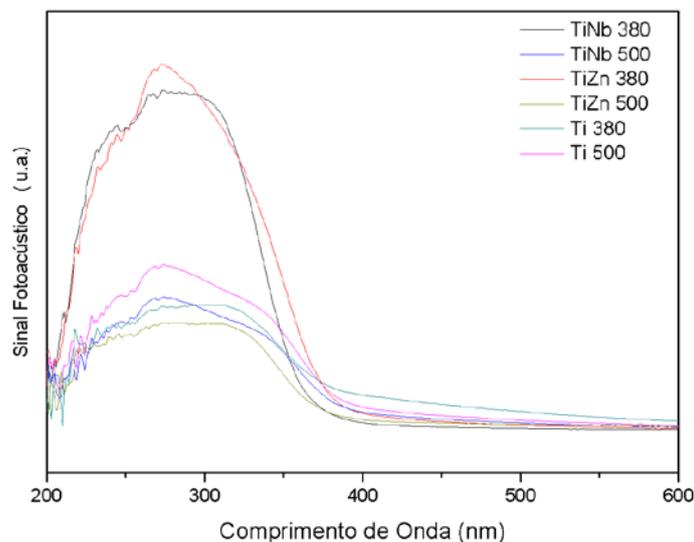


Figura 4.13 – Espectro de Absorção Fotoacústica UV-VIS dos catalisadores não dopados.

Observa-se que a dopagem dos catalisadores com nitrogênio causa um deslocamento no espectro de absorção para a região visível, fato já esperado e descrito por diversos autores, permitindo o uso de fontes de radiação de menor energia (ANANPATTARACHAI *et al.*, 2009; SUN *et al.*, 2008; LI *et al.*, 2005).

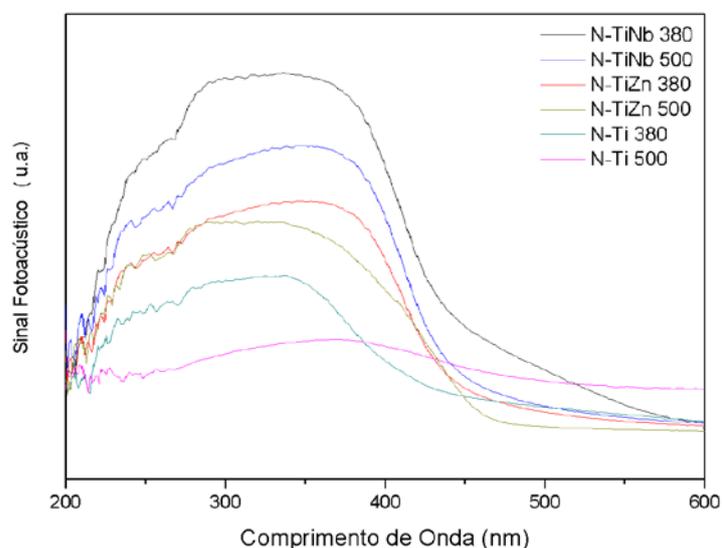


Figura 4.14 – Espectro de Absorção Fotoacústica UV-VIS dos catalisadores dopados.

A partir dos espectros de absorção, foram construídos os gráficos para a obtenção da energia de *band gap* pelo método direto (Apêndice 2). O comprimento de onda correspondente à energia de *band gap* dos catalisadores foi determinado a partir da Eq 4.2 (RUSSELL, 1994).

$$\lambda = \frac{hc}{E_c} = \frac{1240}{E_c} \quad 4.2$$

Em que:

λ é o comprimento de onda em nm;

c é a velocidade da luz no vácuo ($2,998 \times 10^{17}$ nm/s);

h é a constante de Planck ($4,136 \times 10^{-15}$ eV.s);

E_c é a energia em eV.

Os valores da energia de *band gap* calculados são apresentados na Tabela 4.12. Observa-se que os catalisadores dopados com nitrogênio apresentaram valores da energia de *band gap* (E_g) menores que as dos catalisadores não dopados, sendo que todos os comprimentos de onda de máxima absorção dos catalisadores dopados se encontraram na região visível do espectro eletromagnético ($\lambda > 400$ nm). A menor energia de *band gap* foi observada para o catalisador N-Ti 500 ($E_g = 2,78$). Desta forma, os catalisadores dopados podem absorver radiação visível e serem ativados pelo par elétron-lacuna gerado, que participam diretamente das reações fotocatalíticas.

Tabela 4.12 – *Band gaps* UV-VIS dos catalisadores.

Catalisador	Calcinado 380°C		Calcinado 500°C	
	<i>Band gap</i> (eV)	λ (nm)	<i>Band gap</i> (eV)	λ (nm)
TiO ₂	3,18	390	3,20	388
TiO ₂ /ZnO	3,34	371	3,36	369
TiO ₂ /Nb ₂ O ₅	3,40	365	3,28	378
N-TiO ₂	2,80	443	2,78	446
N-TiO ₂ /ZnO	2,94	422	2,88	430
N-TiO ₂ /Nb ₂ O ₅	3,04	407	3,02	410

Herrmann (1999) observa a necessidade de verificar se os reagentes, no caso os contaminantes, não absorvem luz no comprimento de onda da radiação incidente, para que seja garantida a exclusividade da fotoativação do catalisador e seja mantido um regime puramente fotocatalítico e não fotoquímico. Tal fato pode ser verificado pelo espectro de absorção do efluente na região de emissão das lâmpadas utilizadas na fotoativação, que será apresentado na Figura 4.41.

4.1.5 – Cálculo do Número de Fótons Absorvidos

A interação da radiação eletromagnética com a matéria é a base dos processos fotoquímicos, que ocorrem após a absorção de fótons por moléculas fotoativas e a promoção de elétrons de um estado fundamental para um estado ativado (MICHLE, 2006 apud GEROLA *et al*, 2012). Segundo Serpone (1997), um óxido metálico tal como uma partícula de TiO₂ nunca poderá absorver todo o fluxo fotônico incidente proveniente de uma fonte de radiação, tornando duvidosa a determinação da radiação absorvida pelo catalisador a partir dos métodos actinométricos homogêneos comumente utilizados. A diferença entre o número de fótons incidentes no reator e o número de fótons que serão absorvidos por um catalisador será função da sua capacidade de absorção nos comprimentos de onda emitidos pela fonte de radiação, além de sofrer interferência de fenômenos de espalhamento da radiação dentro do sistema.

A Figura 4.27 exemplifica a sobreposição do espectro de absorção fotoacústica do catalisador, no caso o Ti 500, com o espectro de emissão de radiação da luz negra no intervalo de 200 a 800 nm. Nos comprimentos de onda onde há coincidência dos picos, o catalisador absorverá a radiação emitida pela lâmpada de acordo com a sua capacidade de absorção.

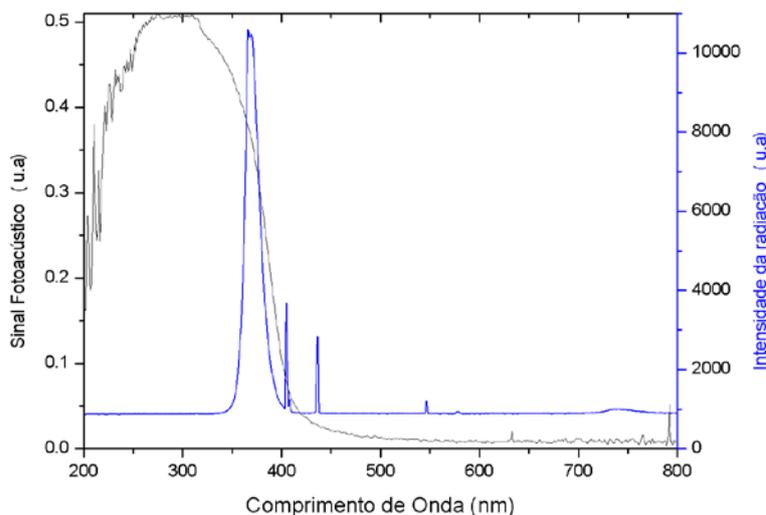


Figura 4.15 – Espectro de absorção do catalisador Ti 500 sobreposto ao espectro de emissão da luz negra.

A integral da Eq 2.30 foi resolvida numericamente com auxílio do programa OriginPro[®] a partir dos espectros de emissão e absorção obtidos para as lâmpadas e para os

catalisadores, respectivamente. O número de fótons absorvidos pelos catalisadores quando irradiados com a luz negra e a luz LED branca são apresentados na Tabela 4.13 a seguir.

Tabela 4.13 – Número de fótons absorvidos a partir da luz negra e LED branca após 120 min de irradiação.

Catalisador	Luz negra $N_{\text{abs},t=120\text{min}} (10^4 \text{ Mol})$	LED branca (10^4 Mol)	Catalisador	Luz negra $N_{\text{abs},t=120\text{min}} (10^4 \text{ Mol})$	LED branca (10^4 Mol)
Ti 380	17,12	1,25	N-Ti 380	18,19	2,26
Ti 500	11,13	1,03	N-Ti 500	23,03	2,10
TiZn 380	22,50	1,27	N-TiZn 380	23,48	3,79
TiZn 500	12,18	1,25	N-TiZn 500	17,10	2,41
TiNb 380	23,97	1,62	N-TiNb 380	26,04	6,01
TiNb 500	14,61	1,30	N-TiNb 500	21,73	4,55

Observa-se que os catalisadores dopados absorvem mais fótons quando comparados com os catalisadores não dopados tanto sob radiação visível quanto sob radiação UVA. De maneira geral, a lâmpada de LED branca causa uma absorção menor de fótons devido à sua baixa potência (16 W contra 46 W da luz negra). Herrmann (2009) atenta para o fato de que uma reação fotocatalítica é limitada pelo fluxo fotônico fornecido pela lâmpada e pelo rendimento quântico correspondente.

Herrmann (2009) observa ainda que o uso de lâmpadas com potência muito alta, especialmente em reatores de pequena escala, pode ser prejudicial ao rendimento da reação uma vez que, com o aumento do fluxo radiante, ocorre o aumento da quantidade de pares elétron-lacuna. Conseqüentemente, a taxa de recombinação aumenta seguindo uma cinética de segunda ordem dada pela Equação 4.3 e o sistema deixa de trabalhar em suas condições ótimas de operação.

$$r_r = k_r[e^-][h^+] = k_r[e^-]^2 \quad 4.3$$

Em que:

r_r é a taxa de recombinação;

k_r é a constante cinética de recombinação;

e^- e h^+ são os pares elétron-lacuna gerados.

Adicionalmente o uso de lâmpadas com potência muito alta pode eventualmente causar um efeito térmico dentro do reator, fato que também está associado à redução do rendimento da reação (HERRMANN, 2009).

4.1.6 – Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises por MEV/EDX foram realizadas com os catalisadores calcinados a 500 °C e os resultados podem ser visualizados a seguir. As micrografias obtidas para o catalisador Ti 500 são encontradas na Figura 4.28 e o espectro de EDX, na Figura 4.29. A figura mostra um material altamente particulado, formado por partículas não uniformes com tamanhos a partir de poucos nanômetros até 40 µm. Morfologia semelhante foi encontrada por Ananpattarachai *et al.* (2009) para o TiO₂ preparado a partir do tetraisopropóxido de titânio. Foram identificados no espectro de EDX os elementos Ti, O e C, além do Au devido à metalização do material. A porcentagem atômica encontrada foi de 37% de titânio e 62% de oxigênio, fornecendo uma razão Ti/O de aproximadamente 0,6.

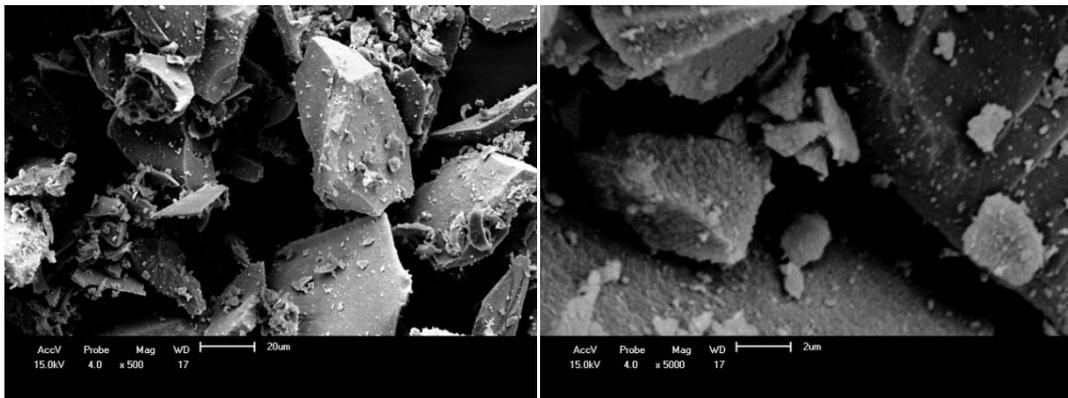


Figura 4.16 – Micrografias do catalisador Ti 500 (ampliação de 500x e 5000x).

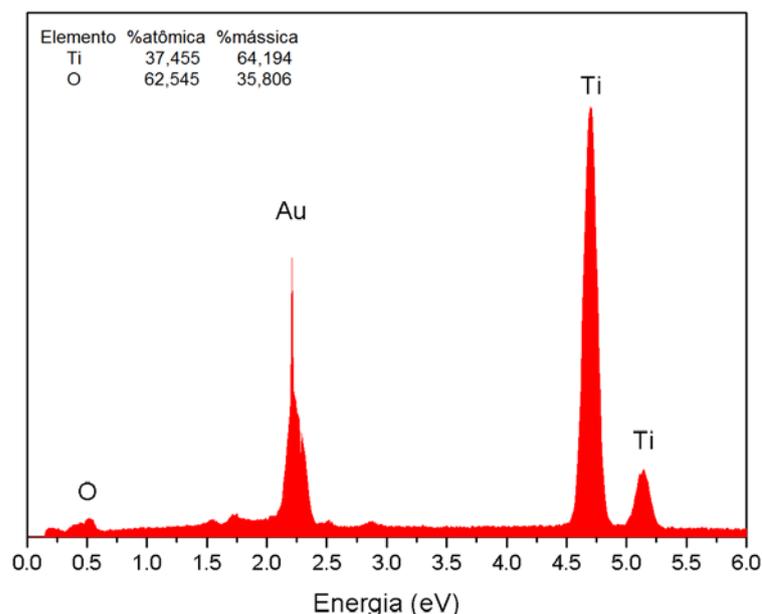


Figura 4.17 – EDX do catalisador Ti 500.

As micrografias obtidas por MEV para o catalisador TiZn 500 são apresentadas na Figura 4.30, e o espectro de EDX são apresentados na Figura 4.31. Observa-se a formação de partículas não uniformes com tamanhos a partir de 25 nm depositadas ou aglomeradas em partículas maiores, de até 40 μm . Foram identificados no espectro de EDX os elementos Ti, Zn O e C, além do Au. A porcentagem atômica encontrada foi de 8,7% de titânio, 57% de oxigênio e 35% de zinco, fornecendo uma razão Ti/Zn de 0,25. Pérez-Larios *et al.* (2013) obtiveram catalisadores mistos de TiO_2/ZnO a partir de butóxido de titânio e nitrato de zinco, obtendo morfologia uniforme e formação de pequenos aglomerados granulares quando o catalisador foi calcinado a 500 $^\circ\text{C}$ por 5 horas.

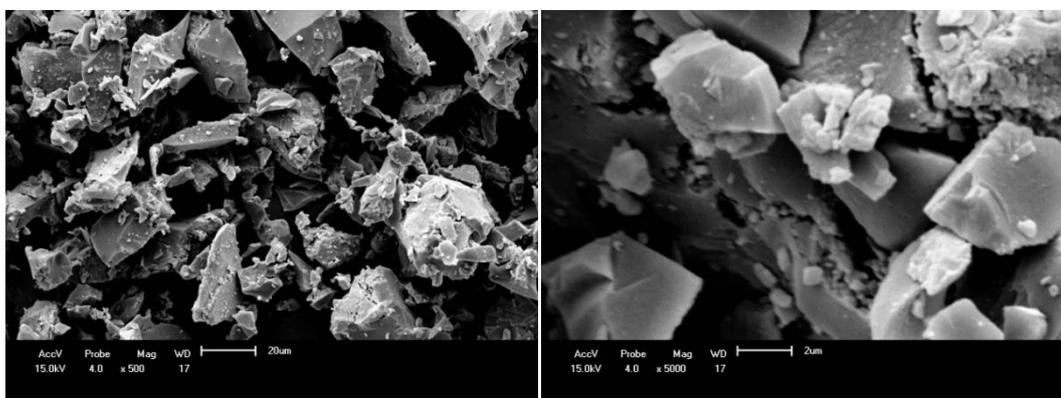


Figura 4.18 – Micrografias do catalisador TiZn 500 (ampliação de 500x e 5000x).

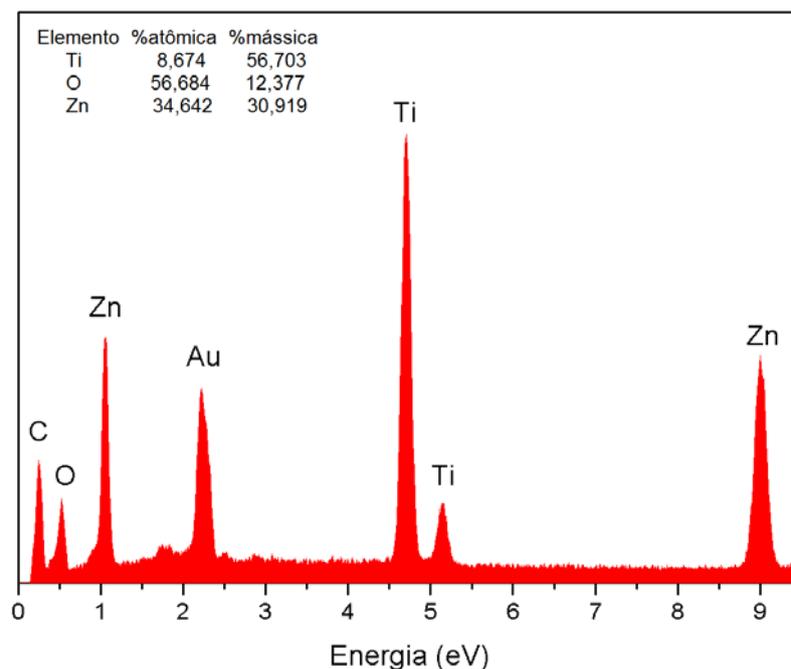


Figura 4.19 – EDX do catalisador TiZn 500.

As micrografias obtidas para o catalisador TiNb 500 podem ser vistas na Figura 4.32, e o espectro de EDX na Figura 4.33. As partículas formadas mostraram-se não uniformes e com uma grande variação de tamanho, partindo de aproximadamente 30 nm até cerca de 10 μm . Foram identificados no espectro de EDX os elementos Ti, Nb, O e contaminação por K e C, além do Au. A porcentagem atômica encontrada foi de 7% de titânio, 81% de oxigênio e 12% de nióbio, fornecendo uma razão Ti/Nb de 0,58.

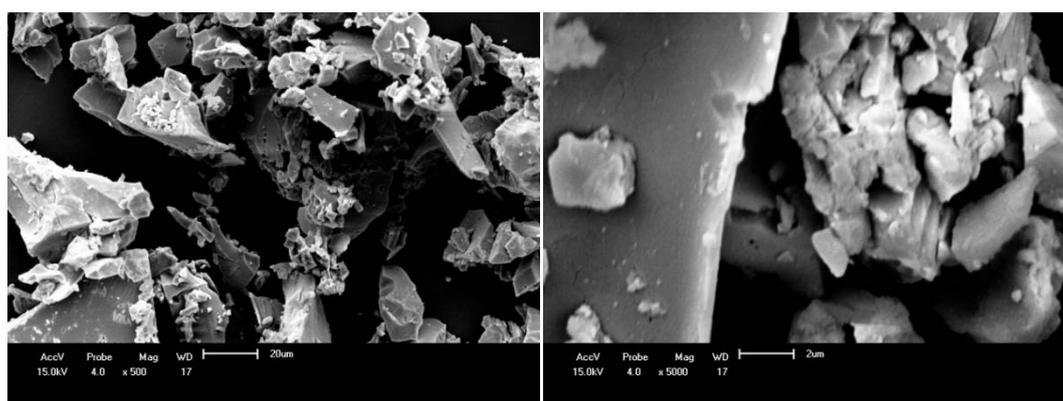


Figura 4.20 – Micrografias do catalisador TiNb 500 (ampliação de 500x e 5000x).

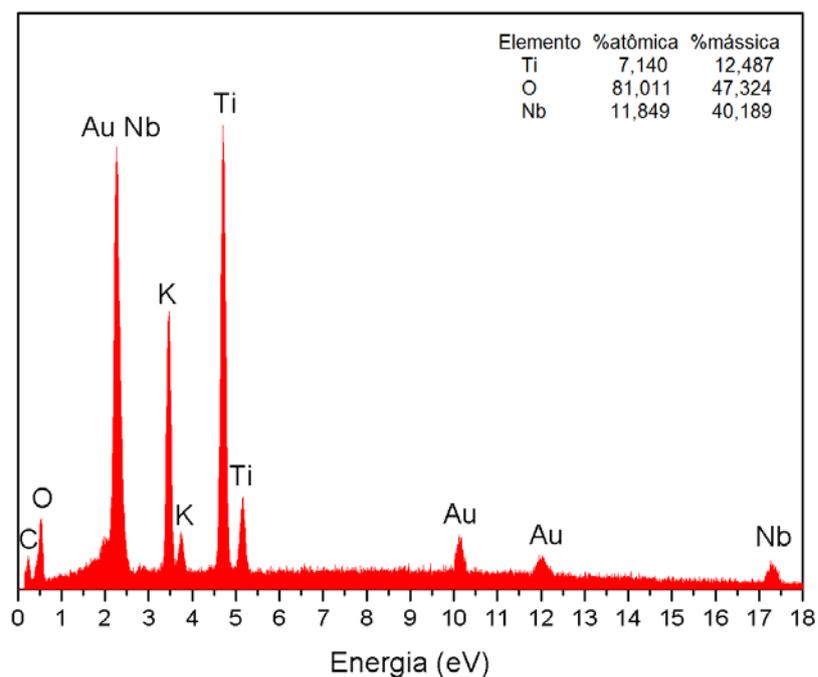


Figura 4.21 – EDX do catalisador TiNb 500.

A Figura 4.34 e a Figura 4.35 apresentam a micrografia obtida para o N-Ti 500 e o espectro de EDX, respectivamente. Foi observada a formação de partículas com cerca de 48 μm sobre as quais houve a deposição de aglomerados de partículas menores, com poucos nanômetros. Foram identificados no espectro de EDX os elementos N, Ti, O e C, além do Au. A porcentagem atômica encontrada foi de 27% de titânio e 72% de oxigênio, fornecendo uma razão Ti/O de 0,37. Devido ao fato de que o resfriamento do detector é feito com nitrogênio líquido, a porcentagem de nitrogênio nas amostras dopadas não puderam ser quantificadas.

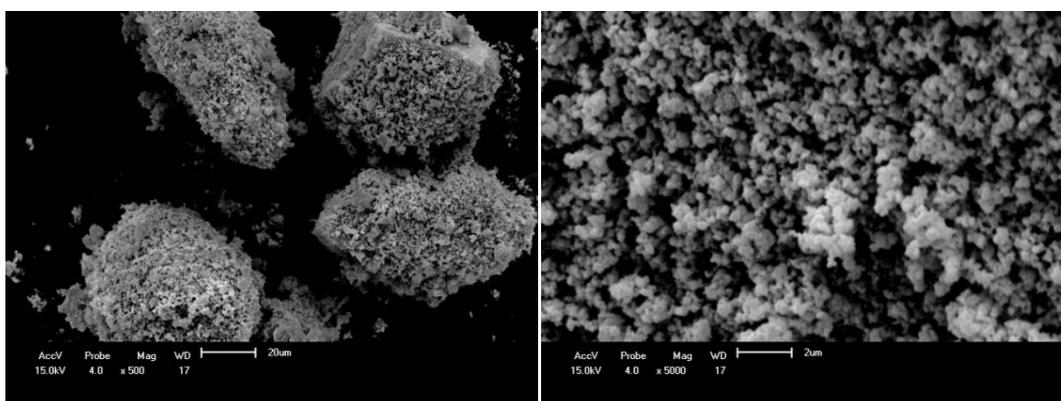


Figura 4.22 – Micrografias do catalisador N-Ti 500 (ampliação de 500x e 5000x).

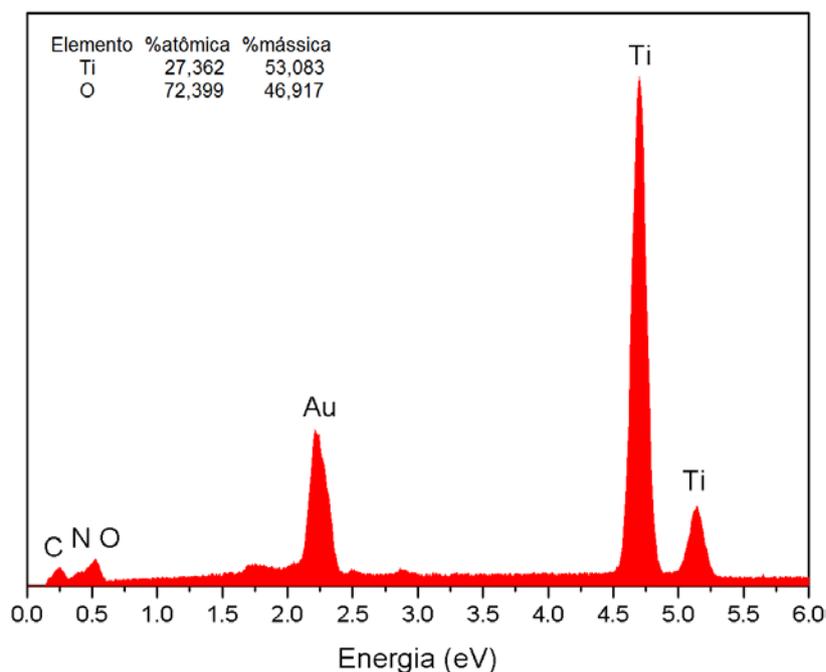


Figura 4.23 – EDX do catalisador N-Ti 500.

A Figura 4.36 e a Figura 4.37 apresentam a micrografia obtida para o N-TiZn 500 e o espectro de EDX, respectivamente. Foi observado o mesmo comportamento do catalisador N-Ti com relação à formação de partículas nanométricas depositada sobre partículas maiores. Foram identificados no espectro de EDX os elementos N, Ti, Zn, O e C, além do Au. A porcentagem atômica encontrada foi de 7% de titânio, 73% de oxigênio, e 20% de zinco, fornecendo uma razão Ti/Zn de 0,35. Tian *et al.* (2009) sintetizaram catalisadores de TiO_2/ZnO dopados com nitrogênio pelo método sol-gel e observaram por MEV que o material formado também era composto de pequenas partículas na superfície de partículas maiores, com morfologia bem semelhante à encontrada no presente trabalho.

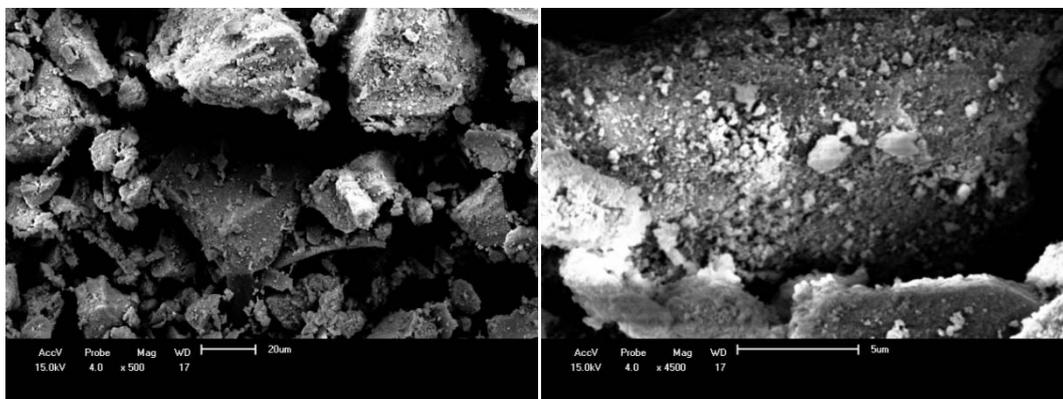


Figura 4.24 – Micrografias do catalisador N-TiZn 500 (ampliação de 500x e 5000x).

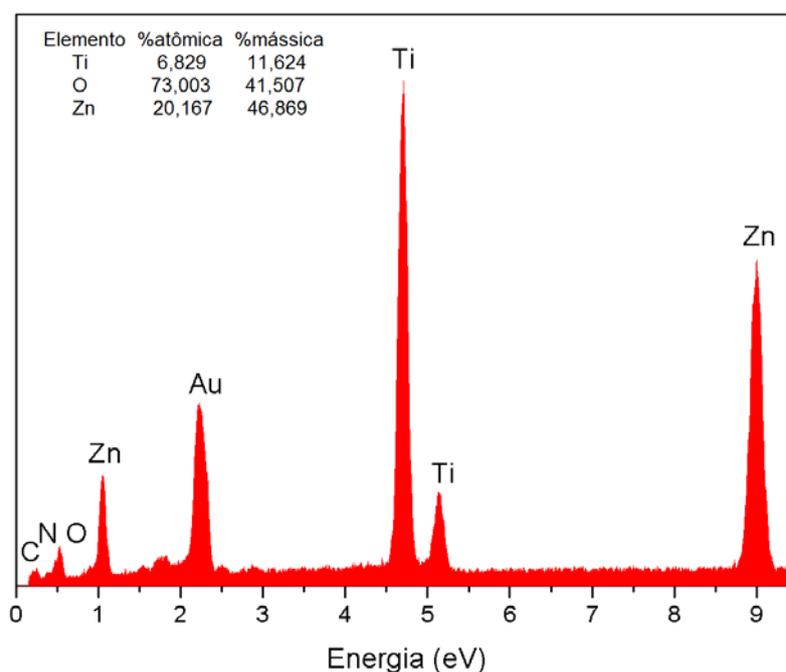


Figura 4.25 – EDX do catalisador N-TiZn 500.

As micrografias obtidas para o catalisador N-TiNb 500 são apresentadas na Figura 4.38 e o espectro de EDX na Figura 4.39. Foi observada a formação de aglomerados de aproximadamente 50 μm contendo partículas com poucos nanômetros. Foram identificados no espectro de EDX os elementos N, Ti, Nb, O e C, além do Au. A porcentagem atômica encontrada foi de aproximadamente 7% de titânio, 70% de oxigênio e 23% de nióbio, fornecendo uma razão Ti/Nb de 0,30.

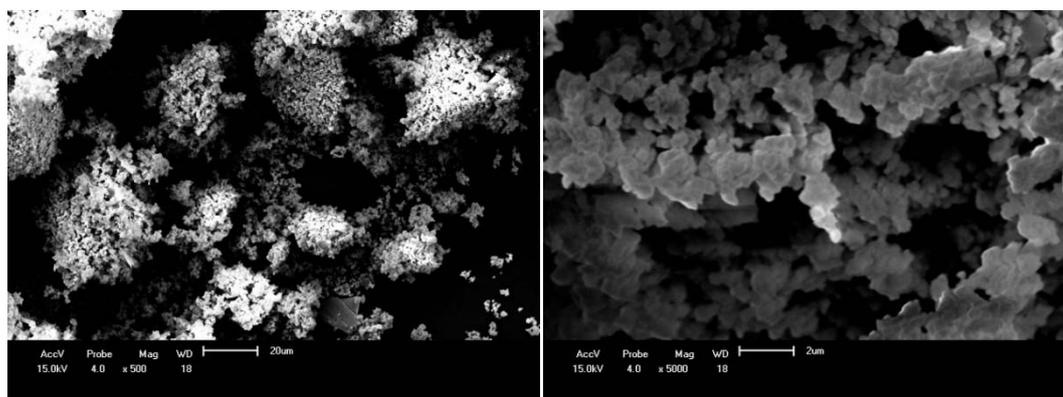


Figura 4.26 – Micrografias do catalisador N-TiNb 500 (ampliação de 500x e 5000x).

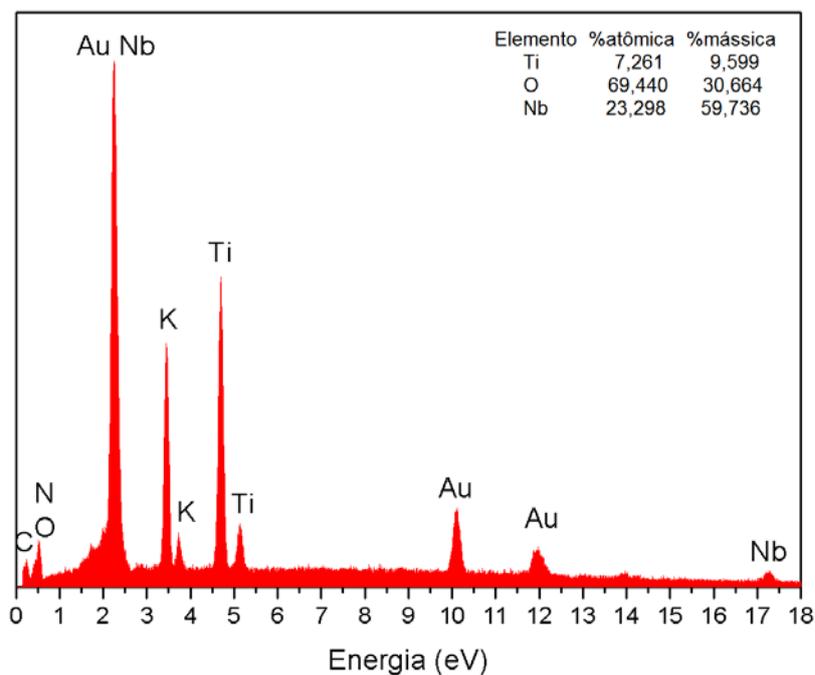


Figura 4.27 – EDX do catalisador N-TiNb 500.

De maneira geral, observa-se que os catalisadores foram formados por partículas relativamente grandes sobre as quais houve a deposição de partículas menores, formando aglomerados. Com a dopagem dos catalisadores houve a formação de partículas com dimensões menores, mais uniformes e mais porosas, concordando com os resultados encontrados na análise textural. O mesmo comportamento foi observado por Jacinto (2004) para a síntese de TiO_2 pelo método sol-gel.

4.1.7 – Espectroscopia Fotoeletrônica por Raios-X

Considerando que a técnica de XPS é uma técnica de análise superficial (≈ 5 nm de profundidade), os catalisadores foram submetidos à Espectroscopia Fotoeletrônica por Raios-X para avaliar a quantidade de Nitrogênio presente na superfície bem como avaliar o percentual de cada um dos óxidos. Devido à limitada disponibilidade do equipamento, as análises foram conduzidas apenas com os catalisadores calcinados a 500°C , por terem apresentado maior cristalinidade. O espectro de XPS do Ti é apresentado na Figura 4.40 a seguir.

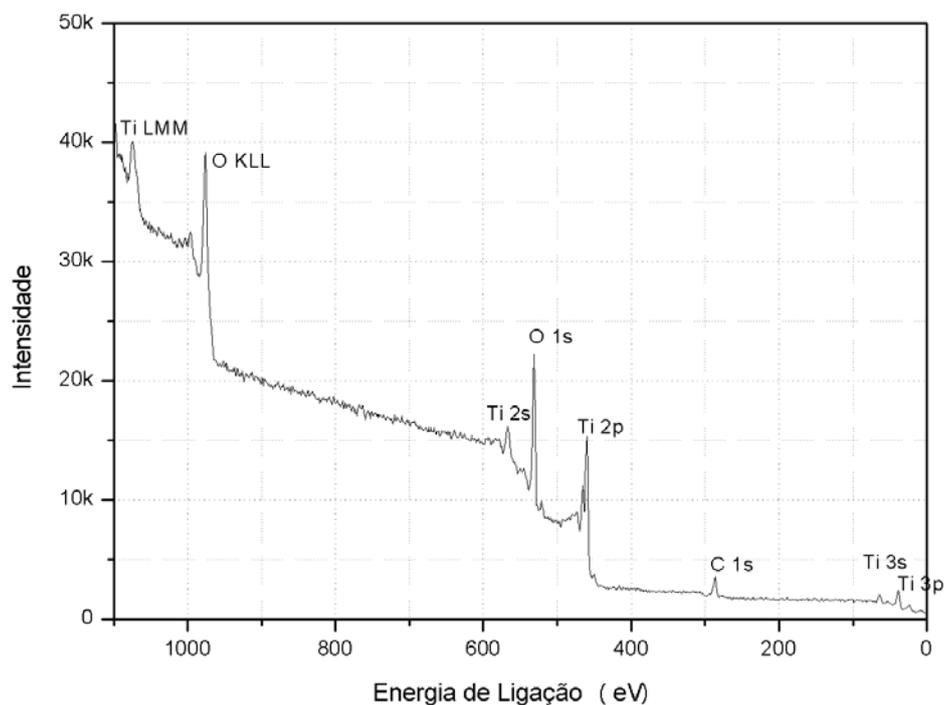


Figura 4.28 – XPS do catalisador Ti 500.

As energias de ligação dos principais picos dos espectros de XPS encontrados para o catalisador TiO_2 calcinado a 500°C são apresentados na Tabela 4.14.

Tabela 4.14 – Resultados de XPS do catalisador Ti 500.

Elemento	Energia de Ligação (eV)	Porcentagem atômica superficial (%)	Porcentagem mássica superficial (%)
Ti $2p_{3/2}$	459,40	26,30	53,77
O 1s	530,85	67,69	46,23

Um pico de oxigênio 1s foi identificado em 530,85 eV referente à ligação $\text{Ti}^{4+}\text{-O}$ e um pico do Ti $2p_{3/2}$ foi identificado em 459,40 eV, correspondente ao Ti^{4+} . A percentagem atômica encontrada foi de 26,30% de titânio e 67,69% de oxigênio, fornecendo uma razão Ti/O de 0,39.

A Figura 4.41 apresenta o espectro de XPS do catalisador TiZn 500 e as energias de ligação dos principais picos encontrados para o catalisador TiO_2 calcinado a 500°C são

apresentados na Tabela 4.15. Os picos de oxigênio 1s foram encontrados por deconvolução com auxílio do programa CasaXPS®.

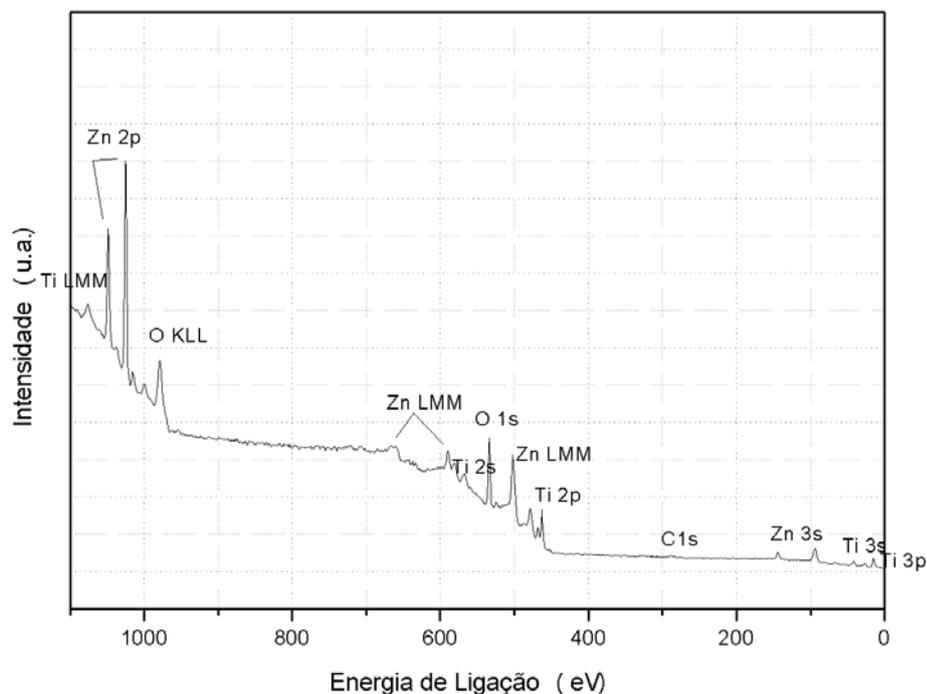


Figura 4.29 – XPS do catalisador TiZn 500.

Tabela 4.15 – Resultados de XPS do catalisador TiZn 500.

Elemento	Energia de Ligação (eV)	Porcentagem atômica superficial (%)	Porcentagem mássica superficial (%)
Ti 2p _{3/2}	462,20	12,81	18,15
O 1s	529,77	23,47	11,11
O 1s	530,33	29,24	13,84
Zn 2p _{3/2}	1025,00	29,40	56,88

Um pico de oxigênio 1s foi identificado em 529,77 eV referente à ligação Ti–O e outro em 530,33 eV referente à ligação Zn–O. Foi encontrado um pico do Ti 2p_{3/2} em 462,20 e um pico do Zn 2p_{3/2} em 1025,0 eV. A porcentagem atômica encontrada foi de 12,81% de titânio, 52,71% de oxigênio e 29,40% de zinco. A porcentagem mássica obtida foi de 30% de TiO₂ e 70% de ZnO.

Na Figura 4.42 pode-se observar o espectro de XPS obtido para o catalisador TiNb 500, cujos resultados são apresentados na Tabela 4.16.

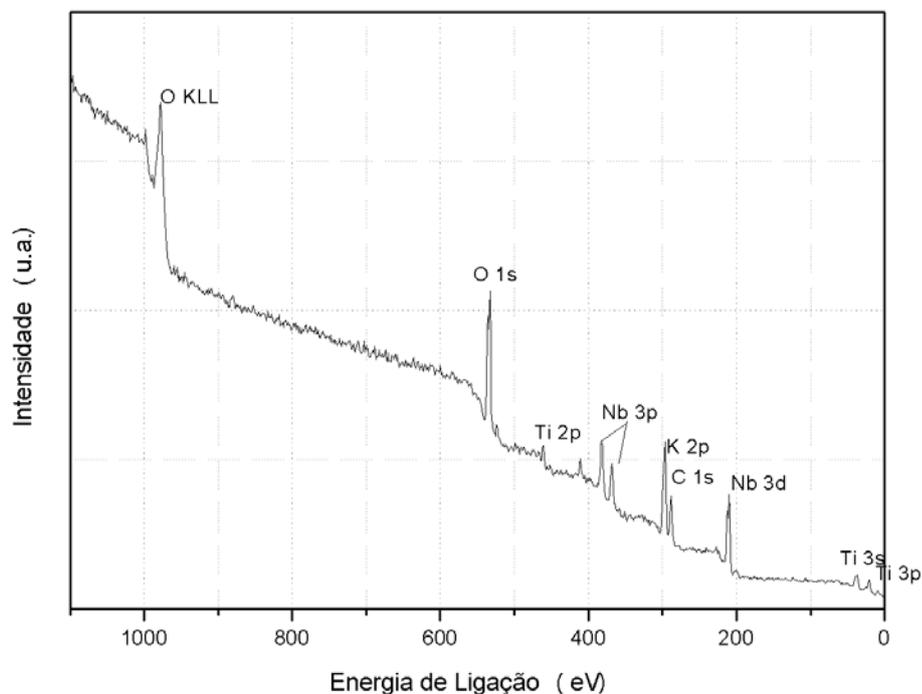


Figura 4.30 – XPS do catalisador $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$.

Tabela 4.16 – Resultados de XPS do catalisador TiNb 500.

Elemento	Energia de Ligação (eV)	Porcentagem atômica superficial (%)	Porcentagem mássica superficial (%)
Ti $2p_{3/2}$	460,7	4,50	9,47
O 1s	527,95	39,87	28,03
O 1s	528,72	40,23	28,29
Nb $3d_{5/2}$	209,6	8,38	34,20

Os picos de oxigênio 1s referente às ligações Ti-O e T-Nb foram encontrados por deconvolução em 527,95 e 528,72 eV, respectivamente. A porcentagem mássica obtida foi de 25% de TiO_2 e 75% de Nb_2O_5 , e a porcentagem atômica foi de 4,5% de titânio, 80,1% de oxigênio e 8,38% de nióbio.

O espectro de XPS do catalisador N-Ti 500 é apresentado na Figura 4.43, e os resultados são apresentados na Tabela 4.17.

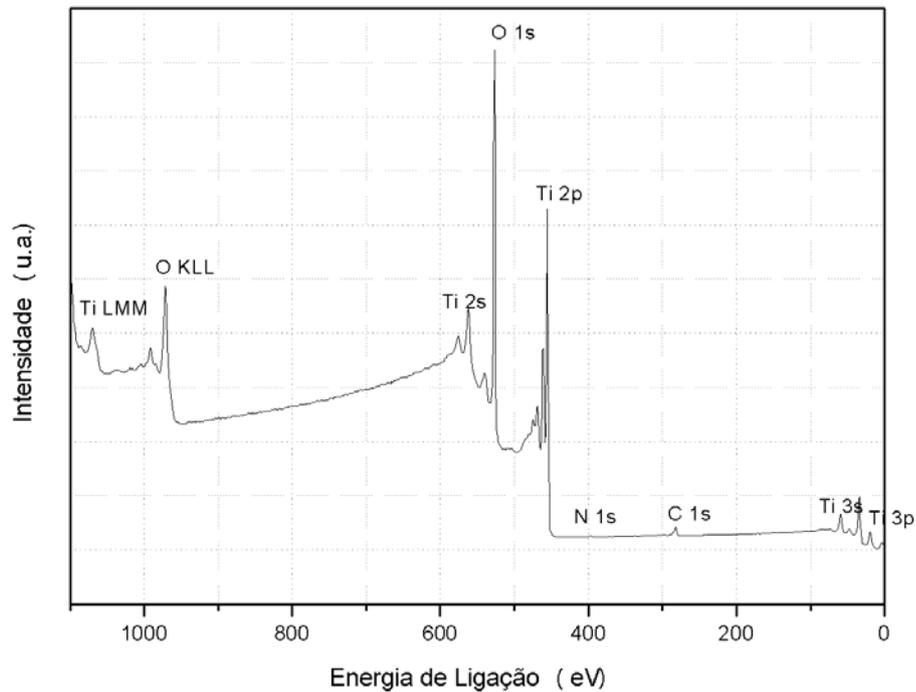


Figura 4.31 – XPS do catalisador N-Ti500.

Tabela 4.17 – Resultados de XPS do catalisador N-Ti 500.

Elemento	Energia de Ligação (eV)	Porcentagem atômica superficial (%)	Porcentagem mássica superficial (%)
Ti 2p _{3/2}	458,82	28,68	56,85
O 1s	530,18	64,80	42,90
N 1s	400,43	0,41	0,24

Um pico de oxigênio 1s foi identificado em 530,18 eV referente à ligação Ti⁴⁺-O e um pico do Ti 2p_{3/2} foi identificado em 458,82 eV. Nitrogênio 1s foi identificado em 400,43 eV.

Como a energia de ligação do nitrogênio foi de 400,43 eV, o nitrogênio no TiO₂ pode ser considerado intersticial. A porcentagem atômica encontrada foi de 28,68% de titânio e 64,80% de oxigênio e 0,41% de nitrogênio. São encontradas na literatura diferentes porcentagens de nitrogênio inseridos como dopante na estrutura do TiO₂, sendo que boa parte dos valores reportados encontraram-se abaixo de 1%, em porcentagem atômica quando precursores semelhantes foram utilizados (COLLAZZO *et al.*, 2012;

PARIDA e NAIK, 2009; SUN *et al.*, 2008; LI *et al.*, 2005). Peng *et al.* (2008) demonstraram que a atividade sob luz visível do TiO₂ dopado com nitrogênio intersticial foi maior que a do TiO₂ dopado com nitrogênio por substituição. A Figura 4.44 e a Tabela 4.18 apresentam o espectro de XPS e os resultados do catalisador N-TiZn 500.

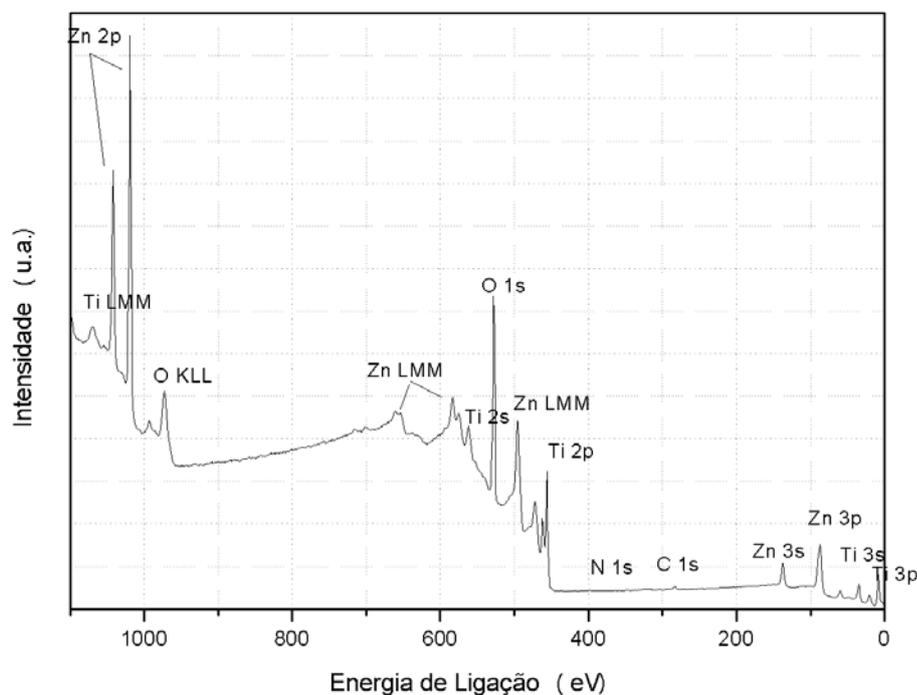


Figura 4.32 – XPS do catalisador N-TiZn 500.

Tabela 4.18 – Resultados de XPS do catalisador N-TiZn 500.

Elemento	Energia de Ligação (eV)	Porcentagem atômica superficial (%)	Porcentagem mássica superficial (%)
Ti 2p _{3/2}	458,82	14,23	20,71
O 1s	527,77	18,56	8,71
O 1s	530,33	33,35	15,6
Zn 2p _{3/2}	1021,55	28,82	57,24
N 1s	400,40	0,64	0,27

Um pico de oxigênio 1s foi identificado em 527,77 eV referente à ligação Ti–O e outro em 530,33 eV referente à ligação Zn–O. Foi encontrado um pico do Ti 2p_{3/2} em 458,82 e um pico do Zn 2p_{3/2} em 1021,55 eV. A porcentagem atômica encontrada foi de

14,23% de titânio, 51,91% de oxigênio, 28,82% de zinco e 0,64% de nitrogênio. A porcentagem mássica obtida foi de 56% de TiO_2 e 44% de ZnO .

Na Figura 4.45 observa-se o espectro de XPS do catalisador N-TiNb, cujos resultados são apresentados na Tabela 4.19.

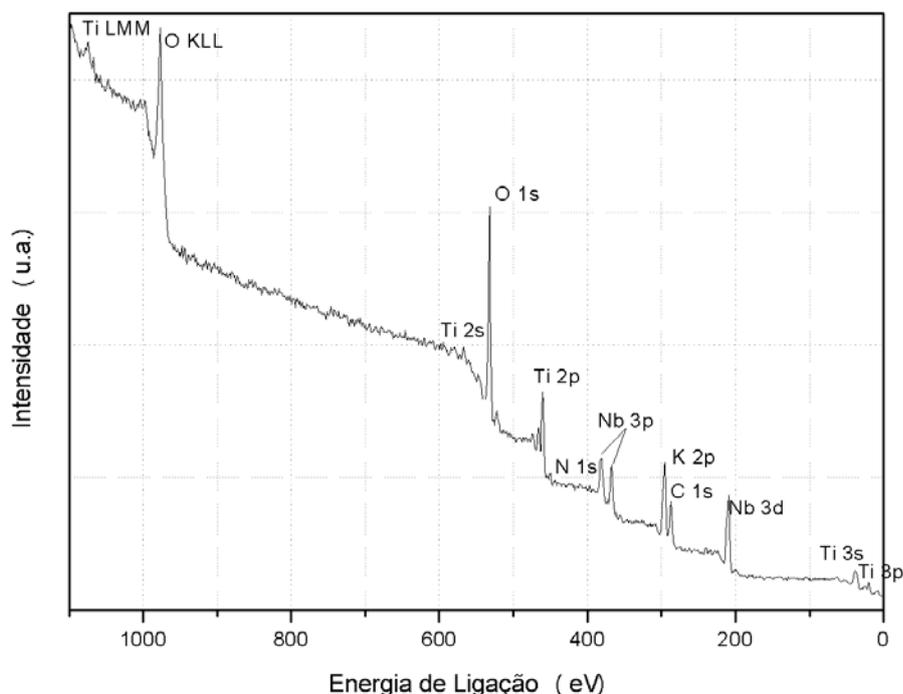


Figura 4.33 – XPS do catalisador N-TiNb 500.

Tabela 4.19 – Resultados de XPS do catalisador N-TiNb 500.

Elemento	Energia de Ligação (eV)	Porcentagem atômica superficial (%)	Porcentagem mássica superficial (%)
Ti $2p_{3/2}$	460,71	4,51	8,23
O 1s	530,73	44,10	26,85
O 1s	532,77	40,08	24,44
Nb $3d_{5/2}$	209,65	11,38	40,26
N 1s	405,43	0,49	0,26

Os picos de oxigênio 1s referente às ligações Ti-O e Ti-Nb foram encontrados por deconvolução em 530,73 e 532,77 eV, respectivamente. A porcentagem atômica de nitrogênio 1s foi 0,49%. A porcentagem mássica obtida dos óxidos foi 32,6% de TiO_2 e

67,4% de Nb_2O_5 . Não foram encontrados na literatura catalisadores mistos de TiO_2 e Nb_2O_5 dopados com nitrogênio.

Comparando os catalisadores N-Ti 500, N-TiZn 500 e N-TiNb 500 podemos notar que a porcentagem atômica de nitrogênio aumenta na seguinte ordem: N-Ti < N-TiNb < N-TiZn, da mesma forma, a área específica também aumenta nessa ordem, indicando a influência do nível da dopagem nesta característica dos catalisadores.

As diferenças encontradas na composição dos catalisadores quando comparados os métodos de análise por EDX e XPS são devidos especialmente à profundidade de penetração dos Raios-X nas duas análises, apesar de ambas serem consideradas análises de superfície. Enquanto a técnica de XPS permite uma análise precisa de finas camadas superficiais, a técnica de EDX, além de ter uma precisão menor, tem um alcance mais profundo, podendo chegar a dezenas de micrômetros (DEDAVID, 2007). Uma análise de absorção atômica poderia ser indicada caso houvesse interesse e determinar ainda a composição mássica dos catalisadores, além da composição superficial.

4.1.9 – Análise de Infravermelho por Transformada de Fourier

Os catalisadores calcinados foram submetidos a análises de FTIR na região de 500 a 4000 cm^{-1} . Os espectros obtidos para o Ti são apresentados na Figura 4.52.

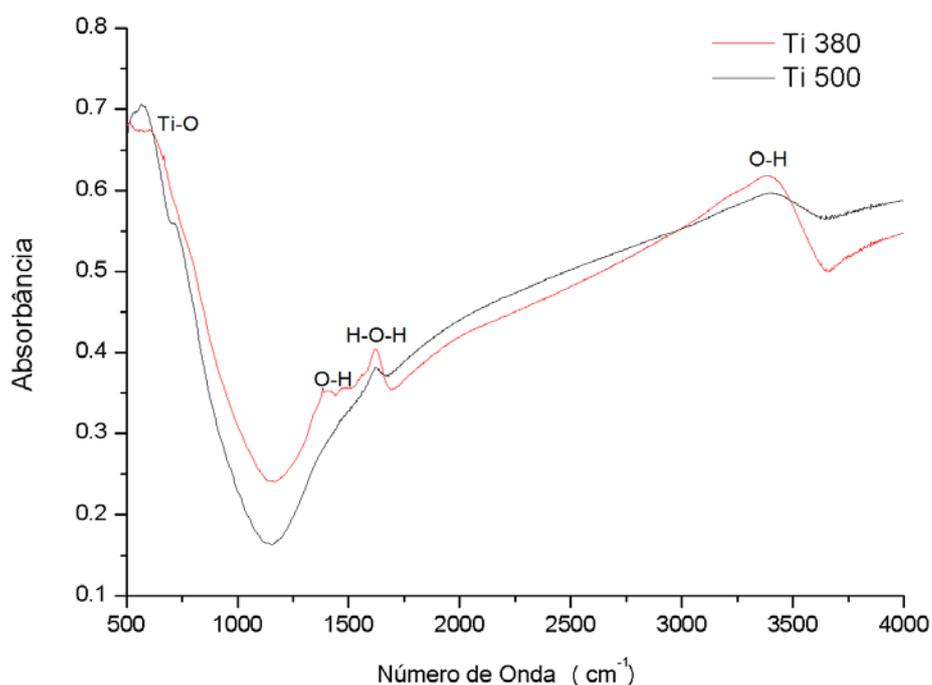


Figura 4.34 – Espectro de Infravermelho do catalisador Ti.

Na Figura 4.52, uma banda próxima a 500 cm^{-1} indica a presença de ligações Ti-O, enquanto o pico em 1620 cm^{-1} é referente à deformação angular de moléculas de água coordenadas e a banda alargada na região de 3300 a 3500 cm^{-1} corresponde ao estiramento das ligações O-H (hidroxilas superficiais). Perfis similares são apresentados por outros autores (KHALIL *et al.*, 1998; JING *et al.*, 2010).

Os espectros obtidos para o TiZn (Figura 4.53) mostraram-se semelhantes aos obtidos para o Ti, não tendo aparecido picos referente às ligações ZnO. Segundo Kanmani e Ramachandran (2012), as ligações Zn-O estão localizadas abaixo de 469 cm^{-1} , região não coberta pela análise realizada. Observa-se o desaparecimento do pico referente ao estiramento O-H com o aumento da temperatura de calcinação, evidenciando a ausência de $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}$ na superfície do catalisador.

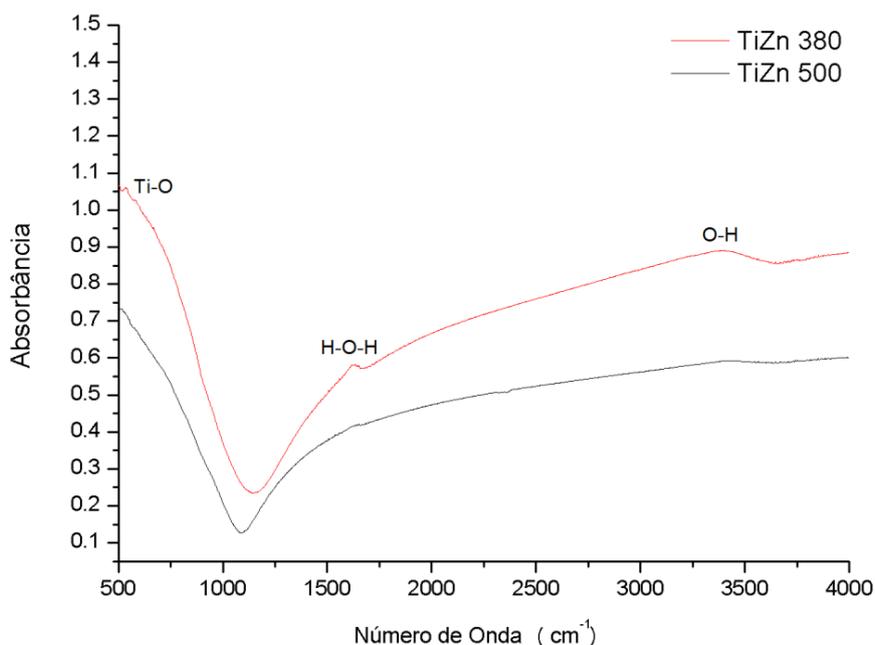


Figura 4.35 – Espectro de Infravermelho do catalisador TiZn.

Os espectros obtidos para o TiNb são apresentados na Figura 4.54. Observa-se, além das bandas referentes às ligações Ti-O, água e O-H, picos próximo a 750 e 875 cm^{-1} , que indicam a presença de ligações Nb-O e Nb=O, respectivamente, e um pico forte em 1384 cm^{-1} referente à presença de hidroxilas superficiais (PRADO *et al.*, 2008, RODRIGUES e SILVA, 2010). Este pico também foi observado no catalisador Ti 500, conforme pode ser visto na Figura 4.52.

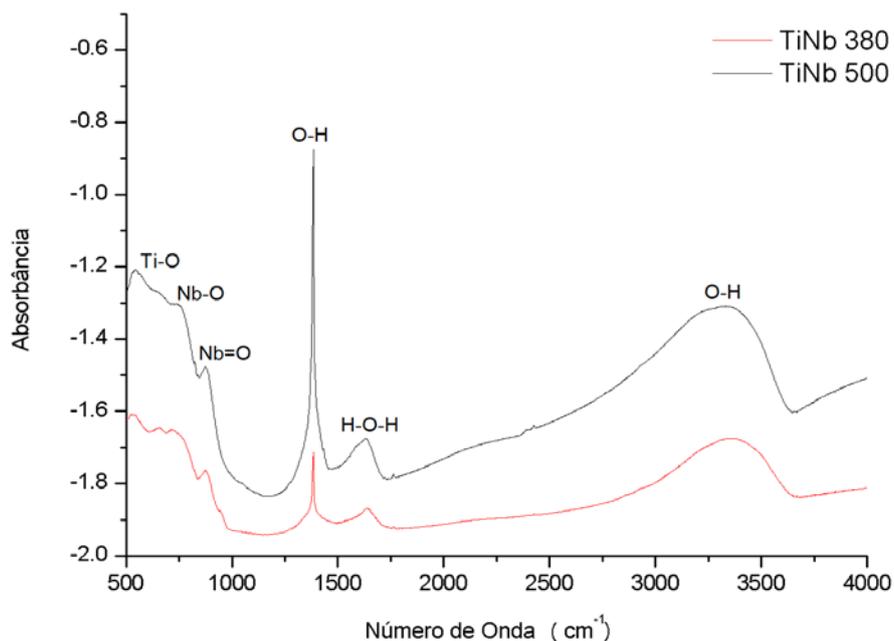


Figura 4.36 – Espectro de Infravermelho do catalisador TiO₂/Nb₂O₅.

A Figura 4.55 apresenta os espectros obtidos para o N-Ti, que se mostraram semelhantes aos observados para o Ti, sendo que não foram encontradas evidências da presença de nitrogênio na amostra analisada.

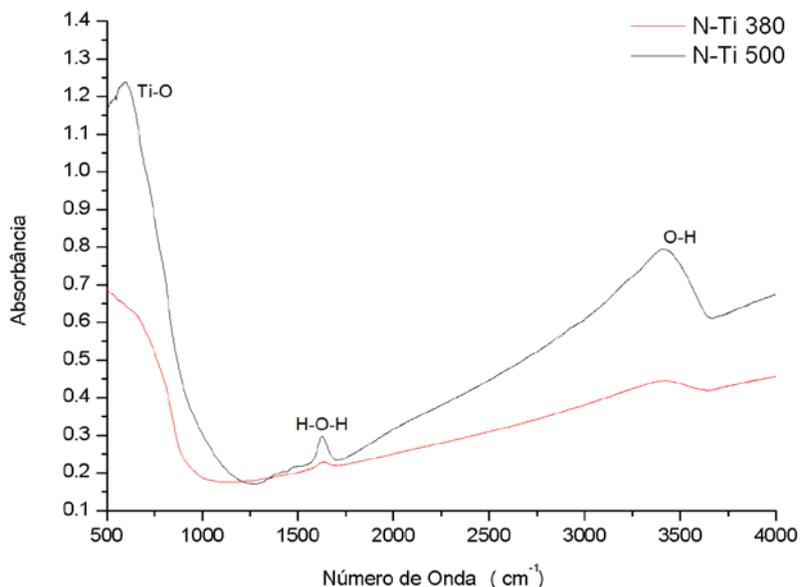


Figura 4.37 – Espectro de Infravermelho do catalisador N-TiO₂.

Os espectros dos catalisadores N-TiZn (Figura 4.56) e N-TiNb (Figura 4.57) também não apresentaram a formação de bandas diferentes das encontradas para os respectivos catalisadores não dopados. Tal fato pode estar associado à pequena quantidade de nitrogênio presente nas amostras.

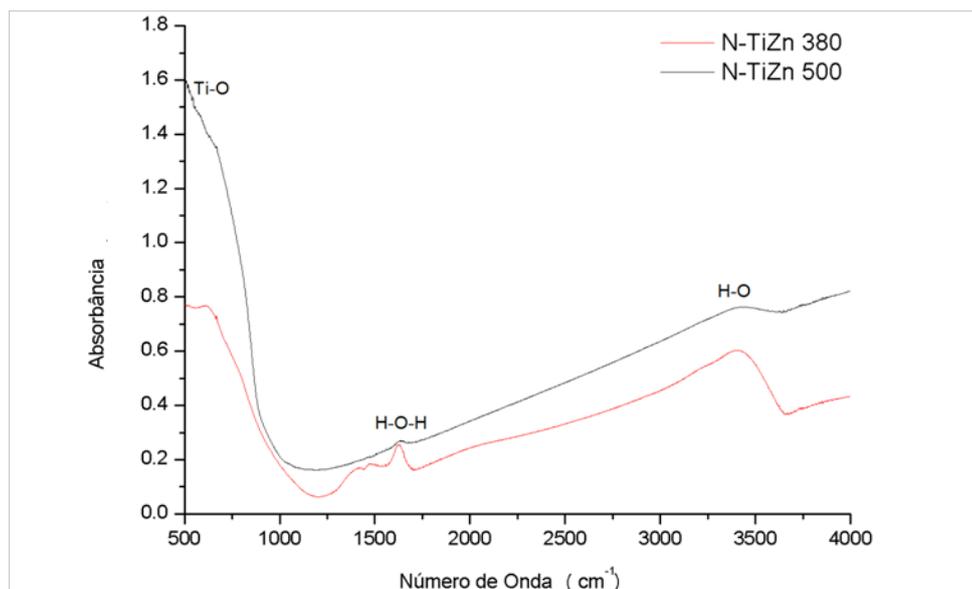


Figura 4.38 – Espectro de Infravermelho do catalisador N-TiO₂/ZnO.

Comparando a Figura 4.54 com a Figura 4.57, pode-se notar que a intensidade do pico referente à presença de hidroxilas superficiais em 1384 cm⁻¹ diminuiu consideravelmente com a dopagem do catalisador, não tendo sido observado para o N-TiNb 380.

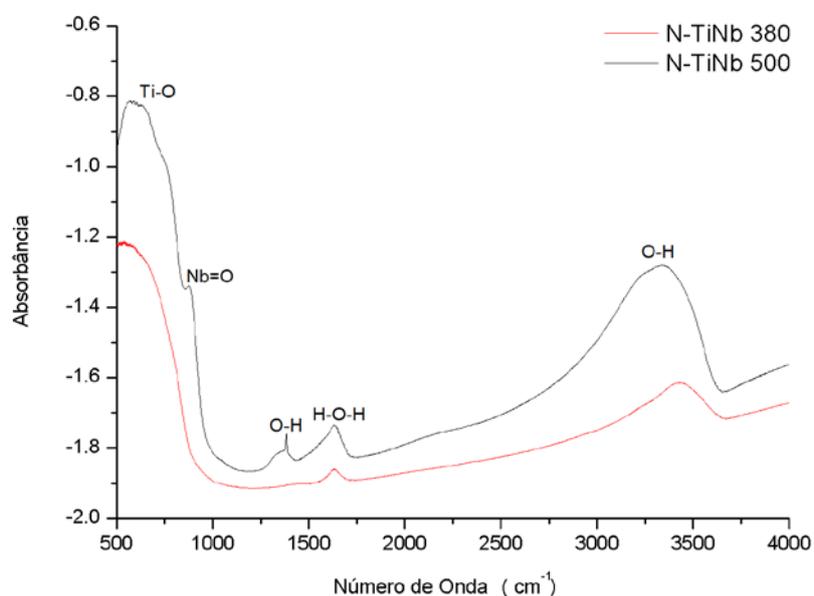


Figura 4.39 – Espectro de Infravermelho do catalisador N-TiNb.

Um resumo com os principais resultados da caracterização dos catalisadores pode ser encontrado no Apêndice 3.

4.2 – CARACTERIZAÇÃO DO MÓDULO REACIONAL

4.2.1 – Espectro de emissão das lâmpadas

O espectro da radiação emitida pelas lâmpadas utilizadas nas reações fotocatalíticas pode ser visto na Figura 4.58. A luz de LED branca apresentou picos somente na região visível, sendo um pico mais intenso próximo a 440 nm e outro pico alargado próximo a 545 nm (Figura 4.58). Pode-se considerar que o primeiro pico será o pico responsável pela ativação dos catalisadores dopados, cujos comprimentos de ondas de máxima absorção foram maiores que 400 nm. A lâmpada de luz negra foi utilizada como fonte de radiação UVA, 300 a 400 nm (KIM *et al.*, 2008), e apresentou picos em 366, 405 e 436 nm. Vale observar que o início do pico de maior energia se dá próximo a 350 nm, portanto, todos os catalisadores podem ser ativados pela luz negra (Tabela 4.12) se for considerado o intervalo de emissão do pico e não apenas o comprimento de onda onde ocorre a maior intensidade de emissão. Segundo Pelentridou *et al.* (2009), os semicondutores possuem uma ampla absorção de radiação UVA e se esta for apropriadamente dispersa pode ser utilizada com sucesso na fotocatalise, até mesmo se for a radiação UVA emitida pelo sol, cuja intensidade geralmente está na ordem de poucos mW/cm^2 .

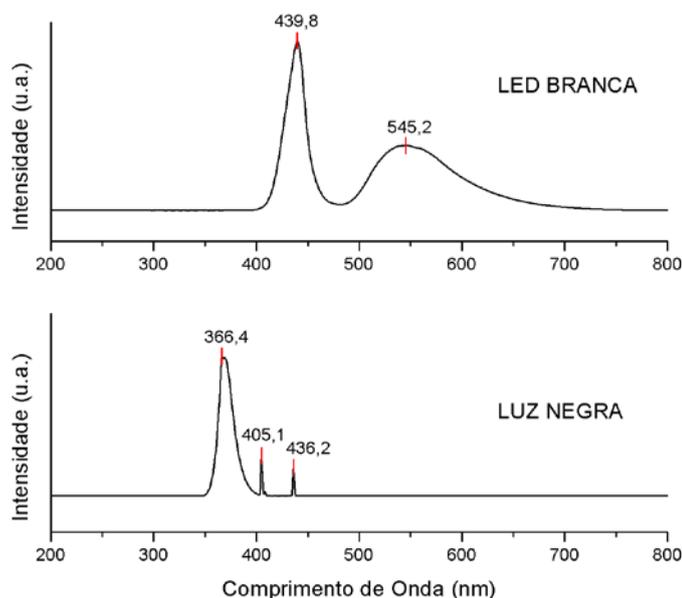


Figura 4.40 – Espectro de emissão das lâmpadas LED Branca e Luz Negra.

Na Figura 4.59 é apresentado o espectro de absorção do efluente sintético contendo BTX. Pode-se observar que não há picos nos comprimentos de onda onde há emissão de

radiação pelas lâmpadas (Figura 4.58), portanto não ocorrerá fotólise durante a irradiação da suspensão.

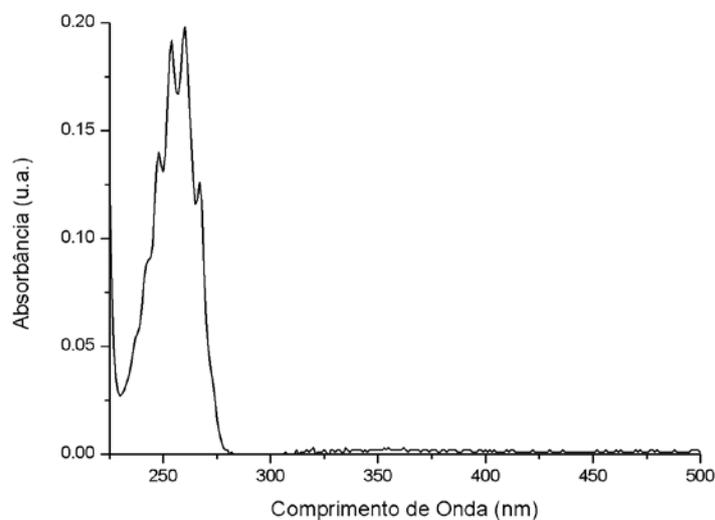


Figura 4.41 – Espectro de absorção UV-VIS do efluente sintético contendo BTX.

4.2.2 – Intensidade da radiação emitida

A intensidade da radiação emitida pelas lâmpadas LED e negra foi aferida em cada ponto de agitação e monitorada durante 60 min. A intensidade média da radiação incidente em cada ponto é apresentada na Figura 4.60.

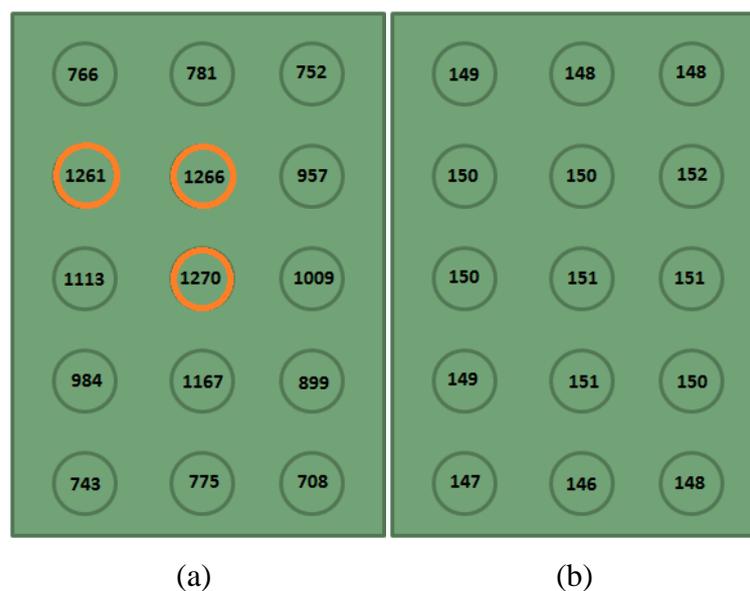


Figura 4.42 – Intensidade das radiações emitidas pelas lâmpadas (a) LED (b) negra.

Como a intensidade da radiação emitida pela lâmpada de LED branca variou em cada ponto de agitação, três pontos com intensidade de $1265,7 \pm 4,5$ lux foram selecionados para as reações, e como a intensidade da radiação emitida pela luz negra foi de $149,3 \pm 1,7$ mW/cm² nos 15 pontos de agitação, todos os pontos puderam ser utilizados nas reações. Essa diferença na intensidade da radiação emitida pela lâmpada de LED deve-se ao formato da mesma, que possui um fecho de 30°, como pode ser visto na Figura 3.5.

O ponto central do agitador foi selecionado para o acompanhamento da intensidade da radiação emitida ao longo do tempo. Como pode ser observado na Figura 4.61, após o patamar ter sido alcançado em cerca de 1 min, não houve variação expressiva da intensidade durante os 60 min em que as lâmpadas foram mantidas acesas.

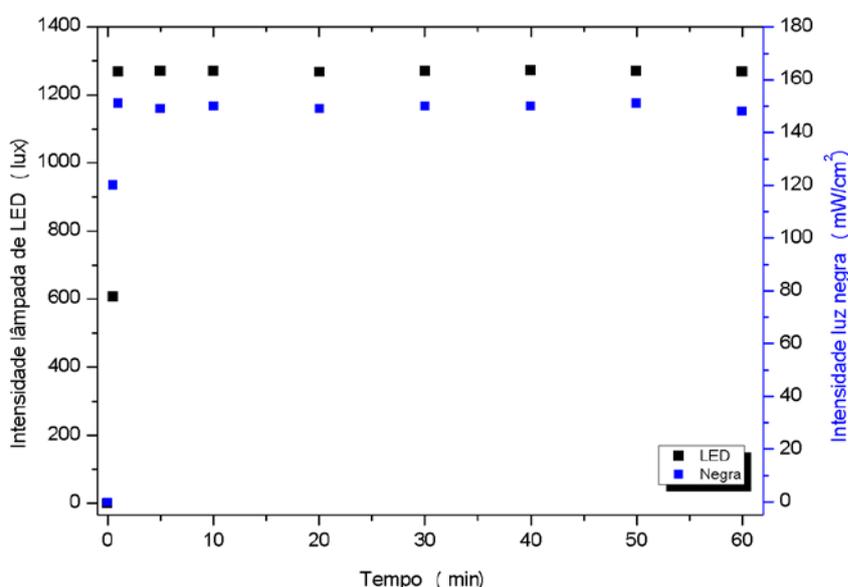


Figura 4.43 – Intensidade da radiação emitida pelas lâmpadas ao longo do tempo.

Neste sentido, para considerar uma intensidade constante de radiação incidente no efluente durante as reações fotocatalíticas, o tempo começou a ser cronometrado 1 min após o acendimento da lâmpada.

4.3 – TESTES FOTOCATALÍTICOS

Os ensaios fotocatalíticos foram realizados com o efluente sintético (BTX) e com o efluente *in natura* coletado no posto de combustível. O efluente sintético foi submetido às radiações visível e UVA durante 120 min e o efluente *in natura* foi submetido apenas à radiação UVA durante 240 min. No caso do efluente sintético, a degradação dos BTX foi avaliada por cromatografia gasosa utilizando a técnica de *headspace*, enquanto para o efluente real foram feitas, além das análises cromatográficas, caracterizações usuais de efluentes líquidos (turbidez, DQO, COT, sólidos totais, condutividade elétrica e toxicidade).

Ananpattarachai *et al.* (2009) atentam para o fato de que a recombinação do par elétron-lacuna ocorre em uma fração de nanosegundos, e que a separação de cargas só será cineticamente competitiva se espécies doadoras e aceptoras de elétrons estiverem adsorvidas na superfície do catalisador antes da geração do par elétron-lacuna. A velocidade com que as cargas se ligam a essas espécies é maior do que a velocidade com que elas difundem na superfície para se recombinarem, portanto, as espécies que atuarão como aceptoras de cargas precisam estar adsorvidas na superfície antes da chegada do fóton responsável pela ativação (FOX e DULAY, 1993). Neste sentido, antes do início das reações as suspensões foram mantidas em agitação no escuro por 30 min para que o equilíbrio de adsorção fosse alcançado e essas espécies fossem adsorvidas.

4.3.1 – Construção da curva padrão para análise cromatográfica

Observa-se na Figura 4.62 o cromatograma obtido para a solução de BTX 300 ppm, onde pode-se observar o tempo de retenção de cada composto. Os tempos de retenção foram de aproximadamente 1,94; 2,65; 3,99; 4,16 e 4,71 min para o benzeno, tolueno, orto, meta e para-xileno, respectivamente.

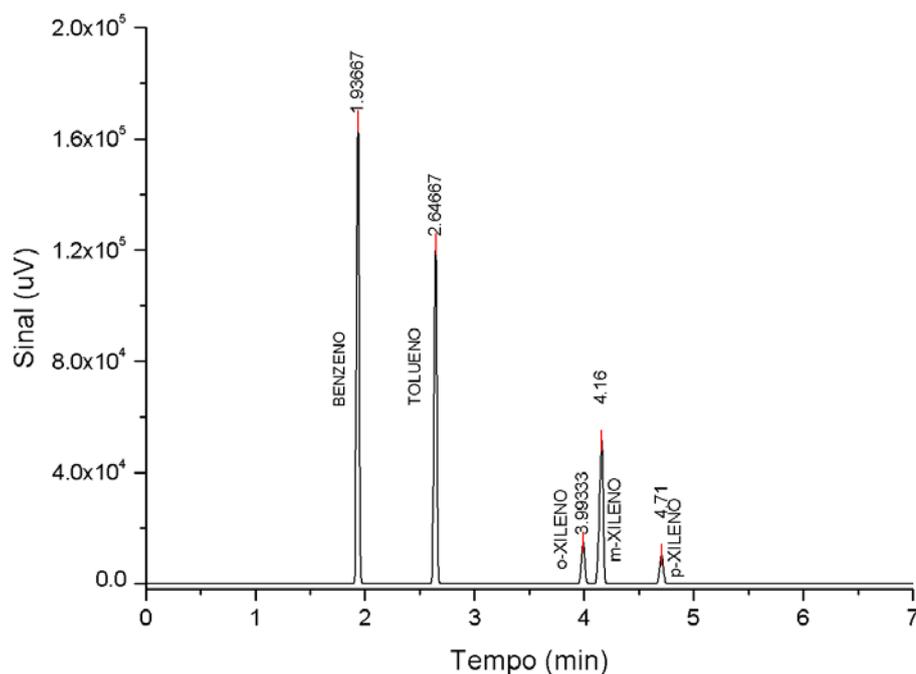


Figura 4.44 – Cromatograma dos BTX.

Para a construção da curva padrão no cromatógrafo foram feitas soluções de BTX nas concentrações de 100, 75, 50, 25, 10 e 1 ppm de cada composto. A partir das áreas obtidas foram ajustadas as equações para o cálculo da concentração de cada BTX nas amostras de efluente sintético e real. A curva padrão obtida pode ser vista na Figura 4.63 a seguir.

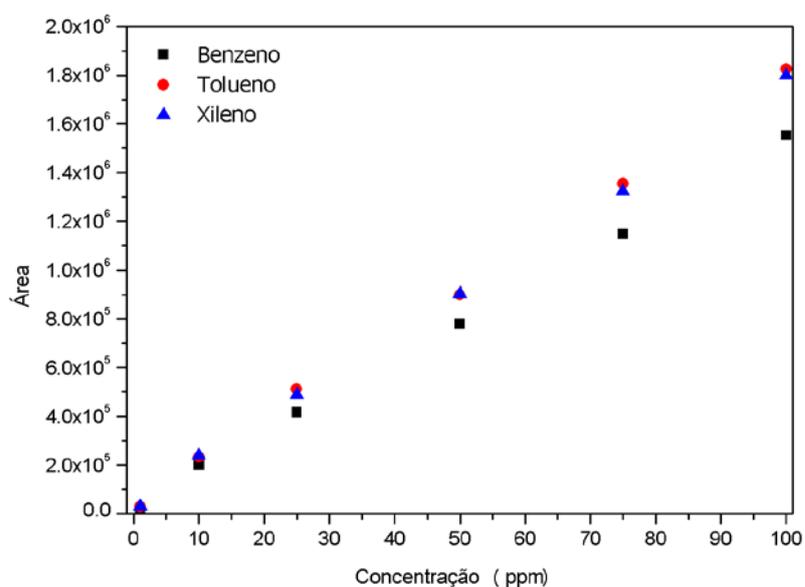


Figura 4.45 – Curva padrão dos compostos BTX para análise cromatográfica.

Como o xileno é formado por seus isômeros orto, meta e para-xileno, foi feito o ajuste linear para cada um deles, como pode ser visto na Figura 4.64.

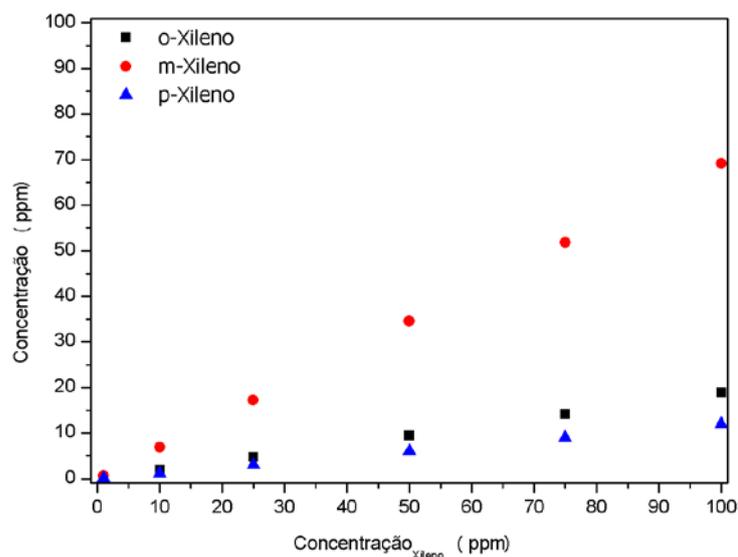


Figura 4.46 – Ajuste linear dos isômeros do Xileno.

Desta forma, a Tabela 4.20 apresenta as equações obtidas para a concentração de cada composto a partir das curvas padrão.

Tabela 4.20 – Equações das curvas padrão dos BTX obtidas por cromatografia.

Composto	Concentração (ppm)	R ²
Benzeno	$C = \frac{\text{área}}{15541,05999}$	0,99915
Tolueno	$C = \frac{\text{área}}{18260,43167}$	0,99882
o-Xileno	$C = 0,18866 \times \frac{\text{área}}{17988,64666}$	0,99998
m-Xileno	$C = 0,69112 \times \frac{\text{área}}{17988,64666}$	0,99999
p-Xileno	$C = 0,12022 \times \frac{\text{área}}{17988,64666}$	0,99998

4.3.2 – Cinética de Degradação do Efluente Sintético sob radiação UVA

A Figura 4.65 apresenta os testes realizados com o efluente sintético sob radiação UVA na ausência de catalisador. Como já foi discutido no subitem 4.4.1, os BTX não absorvem as radiações UVA e visível (Figura 4.59), logo a redução observada na Figura 4.65 não pode ser associada à degradação fotoquímica. Sabe-se que os hidrocarbonetos são compostos voláteis que evaporam facilmente, portanto, a redução dos compostos da solução sem catalisador pode estar relacionada ao processo de evaporação forçada devido à agitação. Tal fato pode ser confirmado observando-se que para os compostos mais voláteis a redução foi maior, seguindo a ordem benzeno>tolueno>xilenos.

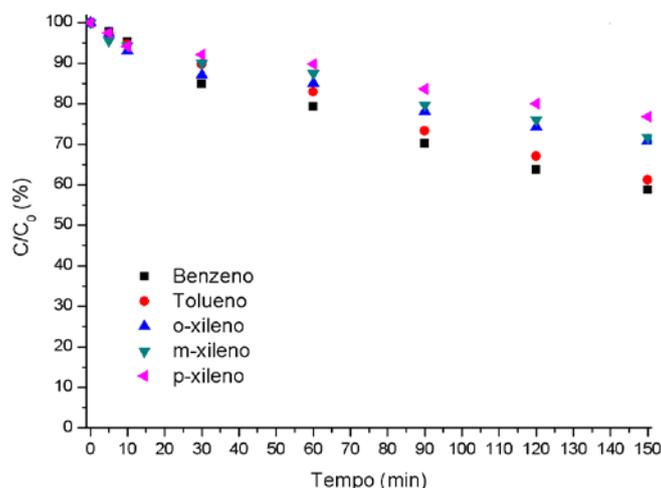


Figura 4.47 – Irradiação do efluente sintético sem catalisador (UVA).

A fotodegradação dos BTX sob radiação UVA utilizando os catalisadores Ti é apresentada na Figura 4.66. Observa-se que o equilíbrio de adsorção é alcançado após 30 min de agitação da suspensão na ausência de radiação para todos os catalisadores.

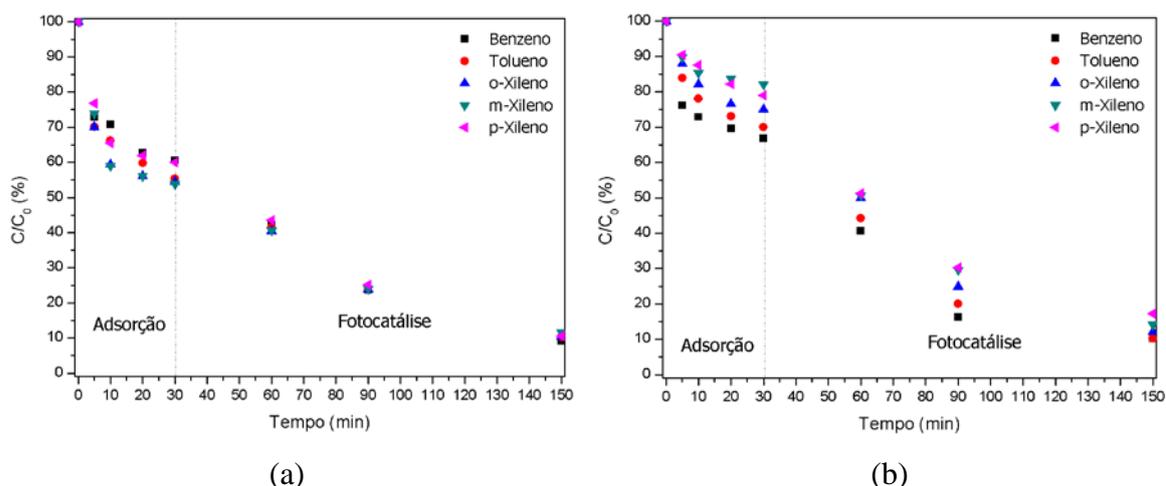


Figura 4.48 – Fotodegradação do efluente sintético com (a) Ti 380 (b) Ti 500 sob radiação UVA.

Os resultados do ajuste cinético são apresentados na Tabela 4.21. Todos os catalisadores avaliados ajustaram-se à cinética de primeira ordem aparente.

Como a solução de BTX foi formada por cinco diferentes compostos (benzeno, tolueno, o-xileno, m-xileno e p-xileno) foi possível obter uma constante cinética para cada um desses componentes (k_1 , k_2 , k_3 , k_4 e k_5 , respectivamente). Para facilitar a interpretação dos resultados, foi calculada uma constante de velocidade média, k_m , correspondente à média das cinco constantes obtidas.

Tabela 4.21 – Cinética de degradação de BTX com Ti sob radiação UVA.

Catalisador	Ti 380			Ti 500		
	$k \times 10^3$ (min^{-1})	R^2	$t_{1/2}$ (min)	$k \times 10^3$ (min^{-1})	R^2	$t_{1/2}$ (min)
k_1	$10,60 \pm 0,55$	0,9959	59,7	$12,48 \pm 0,65$	0,9339	55,5
k_2	$9,83 \pm 0,45$	0,9879	70,5	$12,24 \pm 0,51$	0,9416	56,6
k_3	$9,70 \pm 0,40$	0,9717	71,4	$11,31 \pm 0,42$	0,9699	61,3
k_4	$9,12 \pm 0,29$	0,9849	76,0	$10,96 \pm 0,21$	0,9533	63,2
k_5	$9,21 \pm 0,46$	0,9532	67,9	$10,71 \pm 0,60$	0,9536	64,7
k_m	$9,69 \pm 0,43$	-	71,5	$11,54 \pm 0,48$	-	60,1

A Figura 4.67 apresenta as curvas de fotodegradação dos BTX sob radiação UVA utilizando os catalisadores TiZn 380 e TiZn 500. O ajuste cinético de primeira ordem aparente pode ser observado na Tabela 4.22.

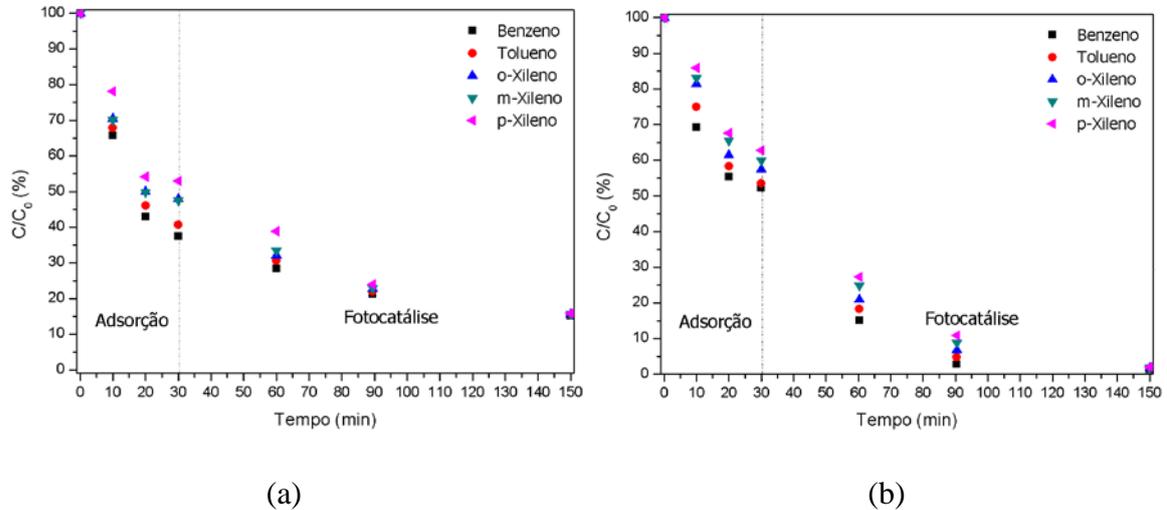


Figura 4.49 – Fotodegradação do efluente sintético com (a) TiZn 380 (b) TiZn 500 sob radiação UVA.

Tabela 4.22 – Cinética de degradação de BTX com TiZn sob radiação UVA.

Catalisador	TiZn 380			TiZn 500		
	$k \times 10^3 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2	$t_{1/2}$ (min)	$k \times 10^3 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2	$t_{1/2}$ (min)
k_1	$9,24 \pm 0,93$	0,9602	75,0	$26,97 \pm 0,25$	0,9442	25,7
k_2	$8,35 \pm 0,92$	0,9527	83,0	$25,53 \pm 0,80$	0,9443	27,1
k_3	$7,75 \pm 0,95$	0,9419	89,4	$25,15 \pm 0,84$	0,9508	27,6
k_4	$7,28 \pm 0,96$	0,9335	95,2	$24,27 \pm 0,83$	0,948	28,6
k_5	$6,79 \pm 0,93$	0,9296	102,1	$23,59 \pm 0,30$	0,9370	29,4
k_m	$7,88 \pm 0,94$	-	87,9	$25,10 \pm 0,60$	-	27,6

Pode-se observar na Figura 4.68 e na Tabela 4.23 os resultados da fotodegradação do efluente sintético sob radiação UVA utilizando os catalisadores TiNb.

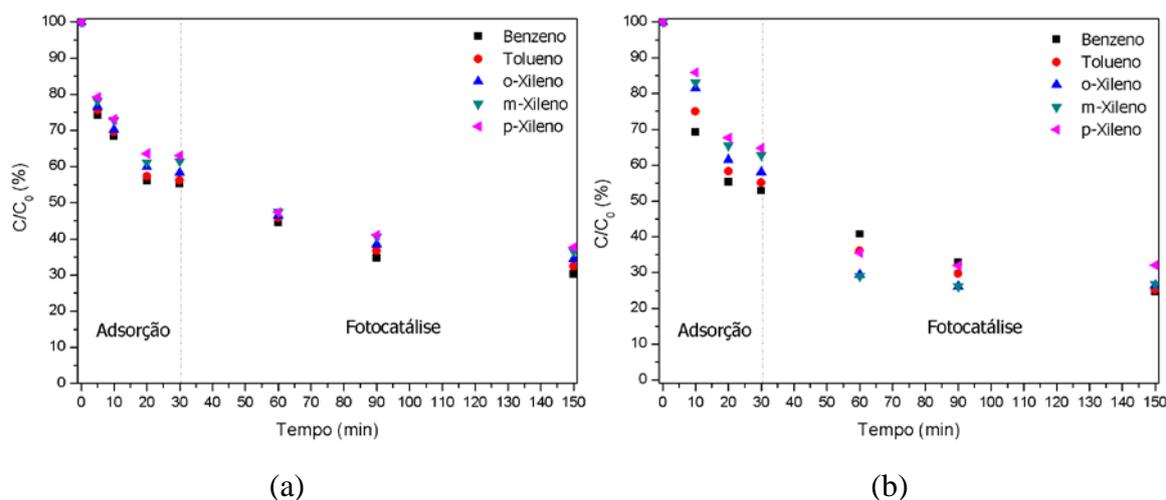


Figura 4.50 – Fotodegradação do efluente sintético com (a) TiNb 380 (b) TiNb 500 sob radiação UVA.

Tabela 4.23 – Cinética de degradação de BTX com TiNb sob radiação UVA.

Catalisador	TiNb 380			TiNb 500		
	$k \times 10^3 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2	$t_{1/2}$ (min)	$k \times 10^3 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2	$t_{1/2}$ (min)
k_1	$7,02 \pm 0,28$	0,9937	98,7	$4,94 \pm 0,48$	0,9622	140,3
k_2	$6,44 \pm 0,26$	0,9934	107,6	$5,62 \pm 0,70$	0,9805	123,3
k_3	$6,27 \pm 0,35$	0,9877	110,5	$6,56 \pm 0,39$	0,9919	105,7
k_4	$6,30 \pm 0,47$	0,9782	110,0	$7,22 \pm 0,60$	0,9794	96,0
k_5	$6,40 \pm 0,62$	0,9648	108,3	$5,85 \pm 0,22$	0,9791	118,5
k_m	$6,49 \pm 0,40$	-	106,8	$6,02 \pm 0,48$	-	115,1

Observa-se que os catalisadores Ti 500 e TiZn 500 apresentaram maior velocidade de fotodegradação quando comparados aos catalisadores calcinados a 380 °C. Tal fato pode ser associado à maior cristalinidade desses catalisadores quando calcinados a uma temperatura maior, mesmo diante da redução da área específica. O surgimento da fase rutilo com o aumento da temperatura de calcinação dos catalisadores Ti (Figura 4.7) e TiZn (Figura 4.8) pode ter exercido um papel determinante no aumento da atividade catalítica, como já foi observado em outros trabalhos (FERRARI *et al.*, 2010; SOUZA *et al.*, 2010; BEHNAJADY *et al.*, 2011). Behnajady *et al.* (2011) afirmam que o transporte de elétrons para a banda de condução da fase rutilo que está adjacente à fase anatase pode ser efetiva

na durabilidade dos pares elétron-lacuna, de forma que a atividade fotocatalítica do TiO_2 com fases anatase e rutilo é maior do que atividade apenas da fase anatase.

A influência da cristalinidade pode ser confirmada observando-se o comportamento dos catalisadores TiNb, que apresentaram velocidades semelhantes de fotodegradação e não apresentaram diferenças expressivas na cristalinidade (Figura 4.9).

O catalisador TiZn 500 apresentou um k_m de $25,10 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, valor significativamente maior que os encontrados para os demais catalisadores não dopados. Segundo Herrmann (2010), a consideração de uma maior atividade catalítica de um fotocatalisador requer um aumento da eficiência e em pelo menos um fator de dois. Esse aumento foi observado para o catalisador TiZn 500 quando comparado a todos o outros catalisadores não dopados.

O aumento na atividade do TiZn quando comparado aos respectivos óxidos puros é chamado de efeito sinérgico, ou seja, a heterojunção dos dois óxidos leva a uma atividade maior do que se cada um dos óxidos fosse aplicado isoladamente (OHTANI, 2010). Diversos autores têm estudado o efeito sinérgico da mistura dos óxidos TiO_2 e ZnO e de outros óxidos, e têm associado esse aumento de atividade à redução na taxa de recombinação do par elétron-lacuna, pois nesse caso os elétrons podem ser facilmente transferidos do TiO_2 para o ZnO por meio da interface entre os dois óxidos, resultando em uma completa separação das cargas, como pode ser visualizado na Figura 4.69 (WANG *et al.*, 2009, FERRARI *et al.*, 2012; HUANG *et al.*, 2012; FERRARI-LIMA *et al.*; 2013).

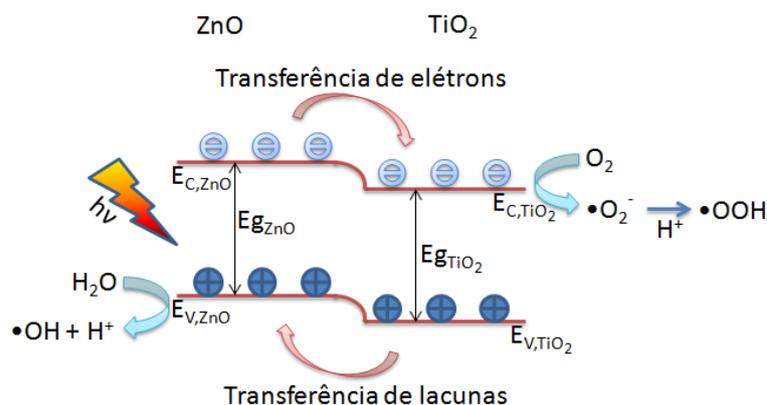


Figura 4.51 – Desenho esquemático da estrutura de bandas e separação da cargas no TiO_2/ZnO . Adaptado de Huang *et al.* (2012)

A Figura 4.69 mostra o mecanismo de separação de cargas no TiO_2/ZnO . Mesmo que os dois catalisadores tenham valores de *band gap* próximos, o potencial da banda de

condução e a banda de valência do ZnO são um pouco mais negativos. Quando o ZnO é combinado com o TiO₂ para formar um fotocatalisador misto, durante a ativação o ZnO é excitado primeiro e os elétrons foto gerados são transferidos para a banda de condução do TiO₂, enquanto as lacunas são transferidas da banda de valência do TiO₂ para a banda de valência do ZnO. Esse fenômeno interfacial aumenta a eficiência da separação das cargas, e sua transferência aos substratos adsorvidos na superfície é mais favorecida do que a recombinação.

A seguir são apresentados os resultados das reações de fotodegradação do efluente sintético sob radiação UVA utilizando os catalisadores dopados com nitrogênio. A fotodegradação com os catalisadores N-Ti 380 e N-Ti 500 é apresentada na Figura 4.70. Na Tabela 4.24 encontram-se os resultados do ajuste cinético para o N-Ti sob radiação UVA.

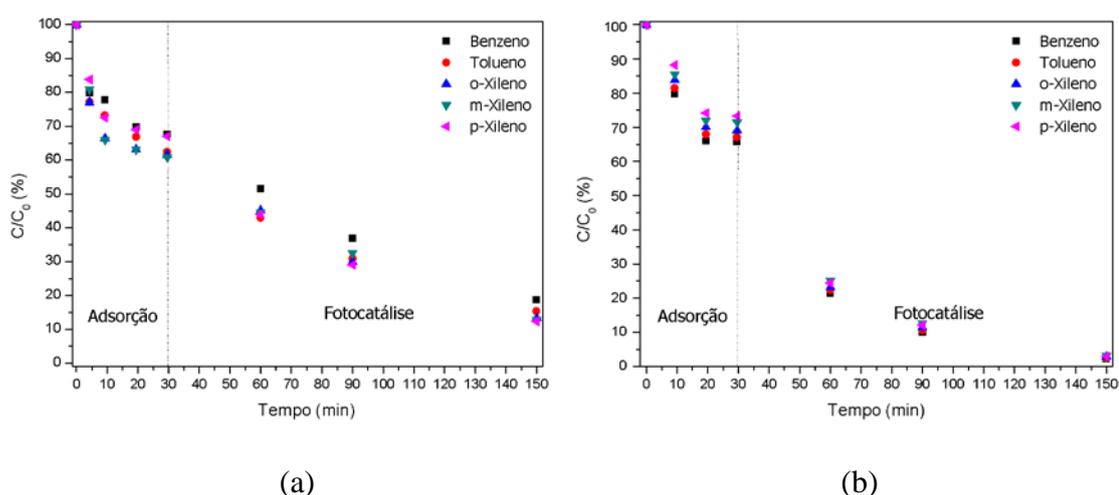


Figura 4.52 – Fotodegradação do efluente sintético com (a) N-Ti 380 (b) N-Ti 500 sob radiação UVA.

Tabela 4.24 – Cinética de degradação de BTX com N-Ti sob radiação UVA.

Catalisador	N-Ti 380			N-Ti 500		
	$k \times 10^3 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2	$t_{1/2} \text{ (min)}$	$k \times 10^3 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2	$t_{1/2} \text{ (min)}$
k_1	$10,90 \pm 0,61$	0,9929	63,6	$25,67 \pm 0,38$	0,9929	27,0
k_2	$12,82 \pm 0,69$	0,9542	54,1	$25,02 \pm 0,95$	0,9771	27,7
k_3	$13,06 \pm 0,74$	0,9725	53,1	$24,37 \pm 0,31$	0,9905	28,4
k_4	$13,26 \pm 0,75$	0,9636	52,3	$22,99 \pm 0,88$	0,9799	30,1
k_5	$13,49 \pm 0,72$	0,9782	51,4	$23,45 \pm 0,32$	0,9845	29,6
k_m	$12,71 \pm 0,70$	-	54,5	$24,30 \pm 0,57$	-	28,5

Os resultados para os catalisadores N-TiZn e N-TiNb podem ser vistos na Figura 4.71 e na Figura 4.72, respectivamente. Os ajustes cinéticos para os dois catalisadores encontram-se na Tabela 4.25 e na Tabela 4.26.

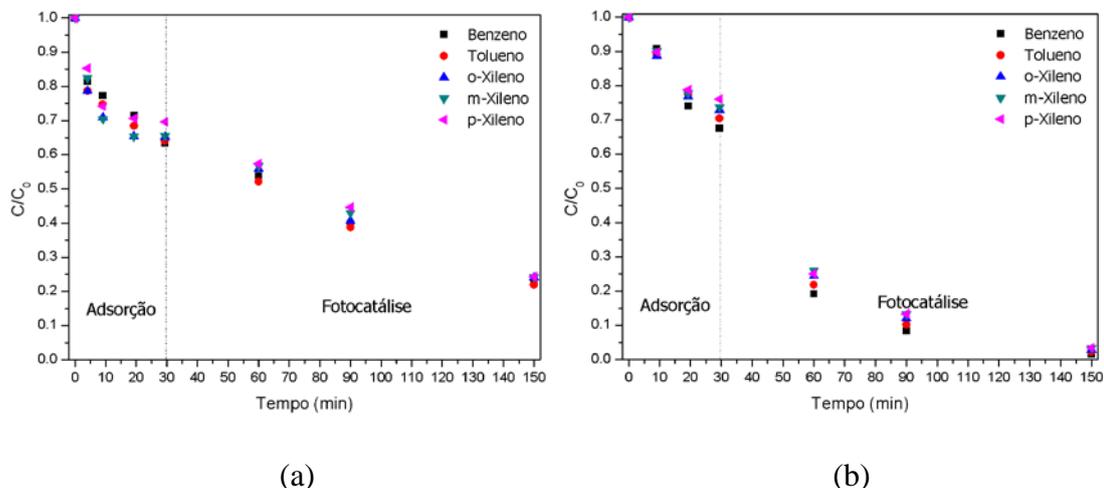


Figura 4.53 – Fotodegradação do efluente sintético com (a) N-TiZn 380 (b) N-TiZn 500 sob radiação UVA.

Tabela 4.25 – Cinética de degradação de BTX com N-TiZn sob radiação UVA.

Catalisador	N-TiZn 380			N-TiZn 500		
	$k \times 10^3 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2	$t_{1/2}$ (min)	$k \times 10^3 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2	$t_{1/2}$ (min)
k_1	$10,31 \pm 1,02$	0,9619	67,2	$27,55 \pm 0,90$	0,9544	25,2
k_2	$10,86 \pm 1,18$	0,9545	63,82	$25,35 \pm 0,50$	0,9861	27,3
k_3	$9,68 \pm 1,02$	0,9567	71,6	$23,46 \pm 0,30$	0,9947	29,5
k_4	$9,43 \pm 1,03$	0,9539	73,5	$22,46 \pm 0,10$	0,9973	30,9
k_5	$9,26 \pm 1,34$	0,9208	74,8	$22,37 \pm 0,20$	0,9834	31,0
k_m	$9,91 \pm 1,12$	-	69,9	$24,24 \pm 0,40$	-	28,6

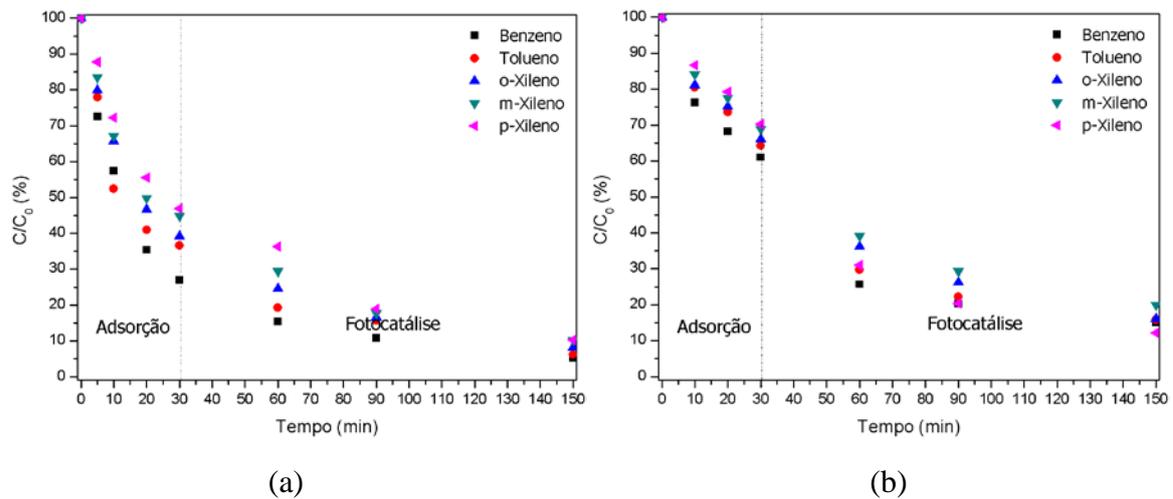


Figura 4.54 – Fotodegradação do efluente sintético com (a) N-TiNb 380 (b) N-TiNb 500 sob radiação UVA.

Tabela 4.26 – Cinética de degradação de BTX com N-TiNb sob radiação UVA.

Catalisador	N-TiNb 380			N-TiNb 500		
	$k \times 10^3 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2	$t_{1/2}$ (min)	$k \times 10^3 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2	$t_{1/2}$ (min)
k_1	$9,55 \pm 0,28$	0,9945	72,6	$10,29 \pm 0,41$	0,9292	67,4
k_2	$9,71 \pm 0,40$	0,9894	71,4	$10,03 \pm 0,21$	0,9441	69,1
k_3	$9,42 \pm 0,18$	0,9975	73,6	$9,42 \pm 0,91$	0,9639	73,6
k_4	$9,14 \pm 0,85$	0,9994	75,8	$8,45 \pm 0,86$	0,9602	82,0
k_5	$8,99 \pm 0,15$	0,9983	77,1	$12,06 \pm 0,25$	0,9585	57,5
k_m	$9,36 \pm 0,37$	-	74,0	$10,05 \pm 0,53$	-	69,0

Os catalisadores dopados também apresentaram maior atividade catalítica quando calcinados a 500 °C, sendo que a constante cinética média (k_m) praticamente dobrou no caso do N-Ti 500 comparando-o com o N-Ti 380 (Tabela 4.24) e quase triplicou para o N-TiZn 500 quando comparado ao N-TiZn 380 (Tabela 4.25). Os catalisadores N-Ti 500 e N-TiZn 500 apresentaram a melhor atividade catalítica entre os catalisadores dopados, com constantes cinéticas de $24,30 \times 10^{-3}$ e $24,24 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, respectivamente (valores estatisticamente iguais). Diante desse aumento na atividade catalítica dos catalisadores dopados sob radiação UVA, podemos relacionar o seu melhor desempenho com outros fatores além da redução na *band gap*. Por exemplo, o aumento da área específica dos

catalisadores, apresentado no subitem 4.1.1, e o aumento no número de fótons absorvidos, como já foi discutido no subitem 4.1.5. Adicionalmente, Shinde *et al* (2012) associaram os melhores resultados alcançados com catalisadores dopados à redução na taxa de recombinação dos pares elétron-lacuna. Outros autores também avaliaram a atividade de catalisadores dopados submetidos à radiação ultravioleta e concluíram que a dopagem aumenta a eficiência da fotodegradação (GURKAN *et al.*, 2012; HUANG *et al.*, 2012). Gurkan *et al.* (2012), por exemplo, obtiveram uma constante de velocidade de aproximadamente $26,4 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$ para a fotodegradação do antibiótico cefazolina com o catalisador N-TiO₂ contendo 0,5% de nitrogênio contra $13,4 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$ para o Ti não dopado sob radiação ultravioleta.

4.3.3 – Cinética de Degradação do Efluente Sintético sob radiação Visível

Os resultados da irradiação da solução de BTX com a lâmpada de LED na ausência de catalisador são apresentados na Figura 4.73. Como já foi discutido no subitem anterior, as reduções observadas são devidas à evaporação dos hidrocarbonetos.

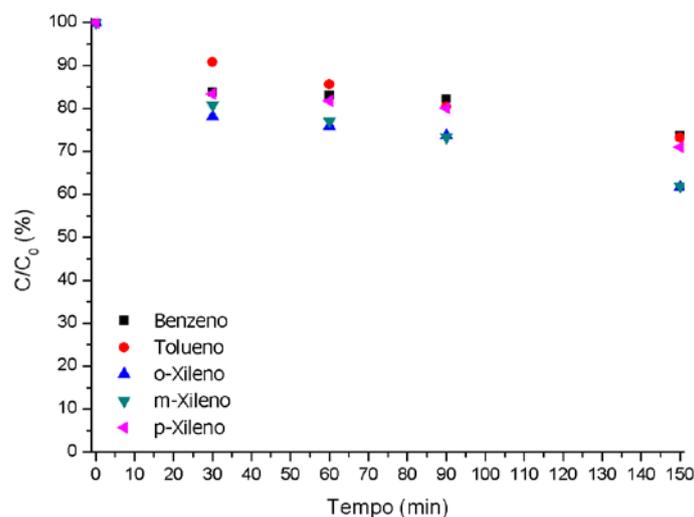


Figura 4.55 – Irradiação do efluente sintético sem catalisador (VIS).

Na Figura 4.74 pode-se observar a fotodegradação do efluente sintético sob radiação visível utilizando os catalisadores Ti.

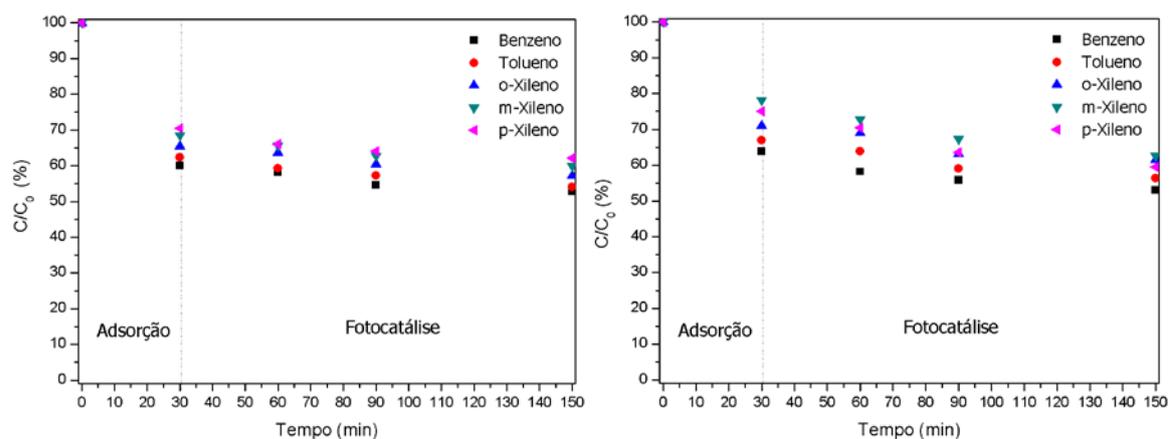


Figura 4.56 – Fotodegradação do efluente sintético com (a) Ti 380 (b) Ti 500 sob radiação VIS.

Os resultados obtidos para o ajuste cinético das reações são apresentados na Tabela 4.27 a seguir.

Tabela 4.27 – Cinética de degradação de BTX com Ti sob radiação VIS.

Catalisador	Ti 380			Ti 500		
	$k \times 10^3 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2	$t_{1/2}$ (min)	$k \times 10^3 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2	$t_{1/2}$ (min)
k_1	$0,85 \pm 0,11$	0,9335	815,5	$1,29 \pm 0,14$	0,9535	537,3
k_2	$0,91 \pm 0,08$	0,9638	761,7	$1,15 \pm 0,14$	0,9406	602,7
k_3	$0,82 \pm 0,10$	0,9353	845,3	$0,97 \pm 0,16$	0,9515	714,6
k_4	$0,87 \pm 0,09$	0,9579	796,7	$1,45 \pm 0,15$	0,9563	478,0
k_5	$0,89 \pm 0,10$	0,9476	778,8	$1,52 \pm 0,18$	0,9414	456,0
k_m	$0,87 \pm 0,09$	-	796,7	$1,26 \pm 0,15$	-	550,1

A Figura 4.75 e a Tabela 4.28 apresentam os resultados alcançados com a utilização dos catalisadores TiZn 380 e TiZn 500.

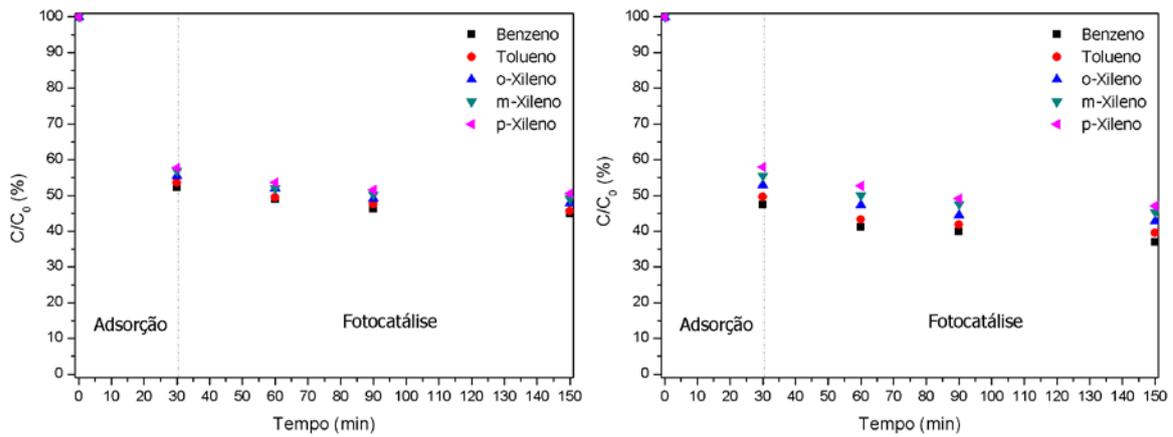


Figura 4.57 – Fotodegradação do efluente sintético com (a) TiZn 380 (b) TiZn 500 sob radiação VIS.

Tabela 4.28 – Cinética de degradação de BTX com TiZn sob radiação VIS.

Catalisador	TiZn 380			TiZn 500		
	$k \times 10^3 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2	$t_{1/2}$ (min)	$k \times 10^3 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2	$t_{1/2}$ (min)
k_1	$1,07 \pm 0,13$	0,9486	647,8	$1,75 \pm 0,20$	0,9474	396,1
k_2	$1,11 \pm 0,12$	0,9508	624,4	$1,65 \pm 0,21$	0,9360	420,1
k_3	$1,05 \pm 0,13$	0,9407	660,1	$1,55 \pm 0,19$	0,9370	447,2
k_4	$1,11 \pm 0,15$	0,9254	624,4	$1,45 \pm 0,16$	0,9483	478,0
k_5	$0,98 \pm 0,13$	0,9284	707,3	$1,48 \pm 0,17$	0,9451	468,3
k_m	$1,06 \pm 0,13$	-	653,9	$1,58 \pm 0,19$	-	438,7

A Figura 4.76 apresenta a fotodegradação do efluente contendo BTX sob radiação visível utilizando os catalisadores TiNb, enquanto a Tabela 4.29 traz os resultados do ajuste cinético para as mesmas reações.

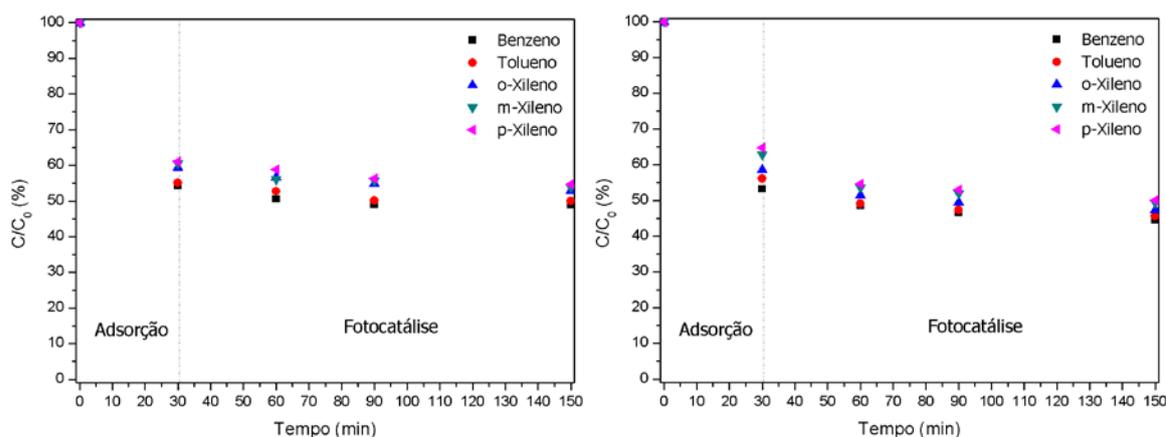


Figura 4.58 – Fotodegradação do efluente sintético com (a) TiNb 380 (b) TiNb 500 sob radiação VIS.

Tabela 4.29 – Cinética de degradação de BTX com TiNb sob radiação VIS.

Catalisador	TiNb 380			TiNb 500		
	$k \times 10^3 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2	$t_{1/2}$ (min)	$k \times 10^3 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2	$t_{1/2}$ (min)
k_1	$0,82 \pm 0,14$	0,9856	845,3	$1,26 \pm 0,15$	0,9462	550,1
k_2	$0,74 \pm 0,11$	0,9054	936,7	$1,54 \pm 0,22$	0,9876	450,1
k_3	$0,76 \pm 0,07$	0,9622	912,0	$1,56 \pm 0,21$	0,9914	444,3
k_4	$0,84 \pm 0,12$	0,9270	825,2	$1,79 \pm 0,26$	0,9216	387,2
k_5	$0,74 \pm 0,08$	0,9450	936,7	$1,91 \pm 0,27$	0,9211	362,9
k_m	$0,78 \pm 0,10$	-	888,6	$1,61 \pm 0,22$	-	430,5

Observa-se que a atividade dos catalisadores não dopados reduziu substancialmente quando estes foram submetidos à radiação visível em lugar da radiação UVA. Tal fato é devido especialmente ao valor da *band gap* desses catalisadores, que encontra-se fora da região de emissão da lâmpada de LED utilizada, prejudicando diretamente a ativação do catalisador. Nesse sentido, a redução observada dos BTX quando os catalisadores não dopados foram utilizados sob radiação visível pode estar sendo causada predominantemente por fatores secundários como evaporação e adsorção. Por outro lado, melhores resultados foram obtidos com os catalisadores dopados e radiação visível, como poderá ser visto nas figuras a seguir.

Os resultados das reações de fotodegradação do efluente sintético sob radiação visível obtidos com o catalisador N-Ti podem ser observados na Figura 4.77 e na Tabela 4.30.

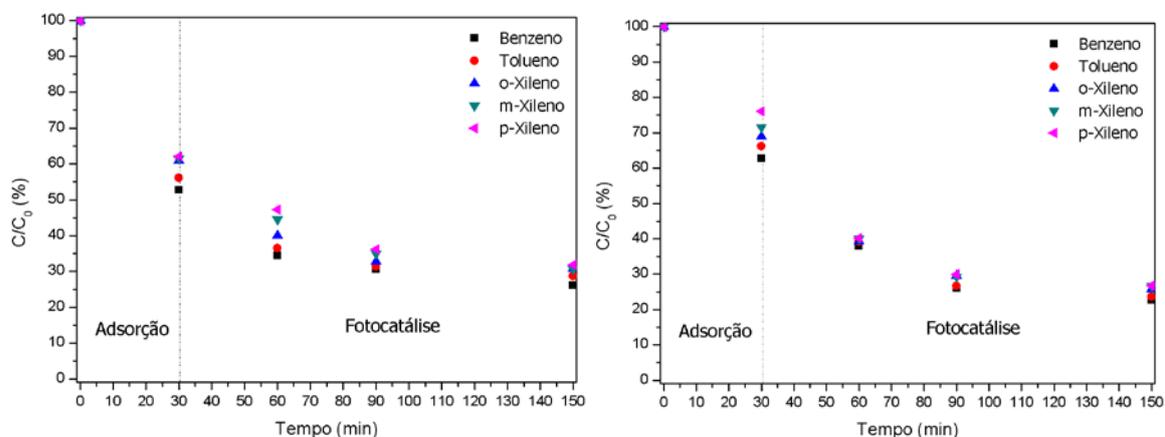


Figura 4.59 – Fotodegradação do efluente sintético com (a) N-Ti 380 (b) N-Ti 500 sob radiação VIS.

Tabela 4.30 – Cinética de degradação de BTX com N-Ti sob radiação VIS.

Catalisador	N-Ti 380			N-Ti 500		
	$k \times 10^3$ (min^{-1})	R^2	$t_{1/2}$ (min)	$k \times 10^3$ (min^{-1})	R^2	$t_{1/2}$ (min)
k_1	$5,23 \pm 0,08$	0,9330	132,5	$7,94 \pm 0,12$	0,9310	87,3
k_2	$5,12 \pm 0,07$	0,9513	135,4	$7,62 \pm 0,10$	0,9263	91,0
k_3	$5,10 \pm 0,06$	0,9104	135,9	$7,51 \pm 0,11$	0,9258	92,3
k_4	$4,99 \pm 0,06$	0,9419	138,9	$7,48 \pm 0,10$	0,9151	92,7
k_5	$4,71 \pm 0,06$	0,9425	147,1	$7,32 \pm 0,10$	0,9147	94,7
k_m	$5,03 \pm 0,07$	-	137,8	$7,57 \pm 0,11$	-	91,6

Comparando os resultados da Tabela 4.27 e da Tabela 4.30 pode-se observar que k_m aumentou de $0,87 \times 10^{-3}$ para $5,03 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ e de $1,26 \times 10^{-3}$ para $7,57 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ quando os catalisadores Ti 380 e Ti 500 foram dopados com nitrogênio. Esses valores representam um aumento de cerca de seis vezes na constante cinética média. Comparando as características desses catalisadores, pode-se constatar que as diferenças mais evidentes entre eles que podem ter contribuído com o aumento da atividade são os valores da *band gap* e o número de fótons absorvidos. A redução da *band gap* observada com a dopagem

foi de aproximadamente 13% (Tabela 4.12), enquanto o número de fótons absorvidos em 120 min de irradiação aumentou em cerca de $1,0 \times 10^5$ mol (Tabela 4.13). Desta forma, conclui-se que a dopagem com nitrogênio, mesmo em baixa percentagem (0,41%) contribui expressivamente com a atividade fotocatalítica do TiO_2 , reduzindo o valor da *band gap*, aumentando a capacidade de absorção de fótons, e ainda, segundo alguns autores, reduzindo a taxa de recombinação (SHINDE *et al.*, 2012).

A Figura 4.78 apresenta a fotodegradação do efluente sintético utilizando os catalisadores N-TiZn.

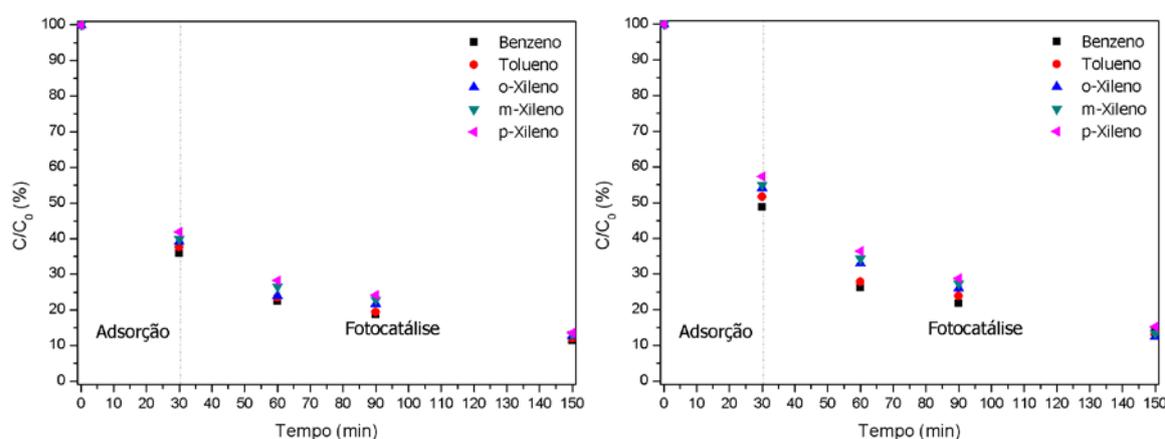


Figura 4.60 – Fotodegradação do efluente sintético com (a) N-TiZn 380 (b) N-TiZn 500 sob radiação VIS.

Na Tabela 4.31 pode-se observar as constantes cinéticas obtidas para a fotodegradação do efluente sintético utilizando os catalisadores N-TiZn.

Tabela 4.31 – Cinética de degradação de BTX com N-TiZn sob radiação VIS.

Catalisador	N-TiZn 380			N-TiZn 500		
	$k \times 10^3$ (min^{-1})	R^2	$t_{1/2}$ (min)	$k \times 10^3$ (min^{-1})	R^2	$t_{1/2}$ (min)
k_1	$7,92 \pm 0,06$	0,9652	87,5	$8,98 \pm 0,08$	0,9589	77,2
k_2	$7,84 \pm 0,07$	0,9654	88,4	$8,94 \pm 0,09$	0,9622	80,2
k_3	$7,38 \pm 0,07$	0,9601	93,9	$8,64 \pm 0,09$	0,9574	83,0
k_4	$6,36 \pm 0,07$	0,9590	108,9	$8,43 \pm 0,09$	0,9559	85,1
k_5	$6,15 \pm 0,07$	0,9563	112,7	$8,21 \pm 0,08$	0,9600	87,3
k_m	$7,13 \pm 0,7$	-	97,2	$8,64 \pm 0,09$	-	83,0

Uma comparação das atividades dos catalisadores à base de TiO_2 e ZnO permite observar que novamente os catalisadores dopados apresentaram melhor desempenho sob radiação visível. Relacionando os resultados da Tabela 4.28 e da Tabela 4.31 com os resultados da caracterização desses catalisadores notam-se diferenças na área específica, *band gap*, porcentagem dos óxidos e número de fótons absorvidos pelos catalisadores. Pelas análises de XPS (subitem 4.1.7) tem-se que a porcentagem mássica dos catalisadores não dopados foi de 30% de TiO_2 e 70% de ZnO , enquanto os catalisadores dopados apresentaram porcentagens de 56% de TiO_2 e 44% de ZnO , lembrando que a porcentagem teórica foi de 50% em massa. A área específica aumentou de 161 para 176 m^2/g (temperatura de calcinação de 380 °C) e de 72 para 102 m^2/g (temperatura de calcinação de 500 °C) com a dopagem. Pelas análises de PAS, encontrou-se uma redução na *band gap* de aproximadamente 11% e 14% com a dopagem para os catalisadores calcinados a 380 °C e 500 °C, respectivamente. Já o número de fótons absorvidos em 120 min aumentou três vezes para o N-TiZn 380 e duas vezes para o N-TiZn 500 quando comparados aos respectivos catalisadores não dopados. Neste sentido, a associação das diferenças obtidas com a dopagem dos catalisadores pode ser vista como responsável pelos melhores resultados alcançados.

Por fim, podem ser vistos na Figura 4.79 e na Tabela 4.32 os resultados obtidos para a fotodegradação do efluente sintético utilizando os catalisadores N-TiNb sob radiação visível.

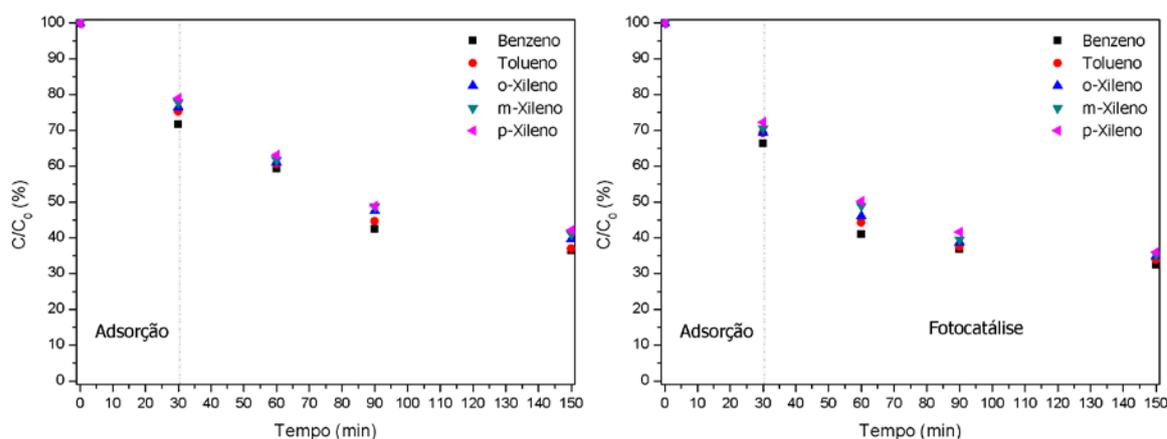


Figura 4.61 – Fotodegradação do efluente sintético com (a) N-TiNb 380 (b) N-TiNb 500 sob radiação VIS.

Tabela 4.32 – Cinética de degradação de BTX com N-TiNb sob radiação VIS.

Catalisador	N-TiNb 380			N-TiNb 500		
	$k \times 10^3$ (min^{-1})	R^2	$t_{1/2}$ (min)	$k \times 10^3$ (min^{-1})	R^2	$t_{1/2}$ (min)
k_1	4,74±0,06	0,9335	146,2	5,41±0,08	0,9410	128,1
k_2	4,56±0,06	0,9450	152,0	5,37±0,08	0,9814	129,1
k_3	4,40±0,05	0,9524	157,5	5,12±0,07	0,9832	135,4
k_4	4,33±0,05	0,9531	160,1	5,06±0,06	0,9341	137,0
k_5	4,30±0,05	0,9472	161,2	5,01±0,06	0,9428	138,3
k_m	4,47±0,05	-	155,1	5,19±0,07	-	133,5

Mesmo com a menor redução na *band gap* (Tabela 4.12), os catalisadores N-TiNb 380 e N-TiNb 500 apresentaram melhor atividade fotocatalítica sob radiação visível quando comparados aos catalisadores não dopados. Da mesma forma que o N-TiZn, os catalisadores N-TiNb 380 e 500 apresentaram maior porcentagem de TiO_2 do que a encontrada para o catalisador não dopado (32,6% contra 25%). O número de fótons absorvidos e a área específica também se mostraram maiores.

Uma análise geral permite notar que os melhores resultados sob radiação visível foram alcançados com os catalisadores dopados, especialmente o N-Ti 500, N-TiZn 380 e N-TiZn 500. Adicionalmente, uma análise geral das constantes cinéticas individuais permite observar que a velocidade de remoção ocorre na seguinte ordem, da maior para a menor: benzeno>tolueno>xilenos. Levando em conta que essa também é a ordem de evaporação desses compostos na solução, não é possível afirmar que o benzeno é degradado mais rapidamente pela fotocatalise, uma vez que Rodrigues *et al.* (2008) afirmam que existe uma preferência no processo fotocatalítico pelos hidrocarbonetos com maior densidade eletrônica, que são atacados primeiro. Neste sentido, a avaliação da velocidade real de fotodegradação dos BTX deveria incluir um termo correspondente à taxa de evaporação desses compostos durante o processo.

4.3.4 – Planejamento Fatorial

As condições de operação da fotodegradação do efluente sintético sob radiação visível foram otimizadas por meio do planejamento fatorial. Foi feito o planejamento composto central (CCD) para avaliar os efeitos da interação entre concentração de catalisador, pH do efluente e tempo de adsorção. Foram feitos oito experimentos no

planejamento fatorial, seis experimentos nos pontos axiais e triplicatas no ponto central. Os resultados foram analisados através do método da superfície de resposta (TEÓFILO e FERREIRA, 2006).

Os catalisadores selecionados para o planejamento fatorial foram: N-Ti 500, N-TiZn 500 e N-TiNb 500. Os dados do planejamento são apresentados nas Tabelas 4.33 a 4.35, em que “Yexp” corresponde à porcentagem residual de BTX no efluente após o tratamento fotocatalítico e “Ycalc” é o valor calculado pelo ajuste do planejamento.

Tabela 4.33 – Resultados do planejamento fatorial da degradação de BTX utilizando o catalisador N-Ti 500 sob radiação VIS.

Experimento	C _{Cat} (g/L)	pH	t _{ads} (min)	Y _{N-Ti} exp (%)	Y _{N-Ti} calc (%)
1	0,5 (-1)	4,0 (-1)	10,0 (-1)	60,85	59,16
2	1,5 (+1)	4,0 (-1)	10,0 (-1)	44,08	49,44
3	0,5 (-1)	10,0 (+1)	10,0 (-1)	47,16	43,88
4	1,5 (+1)	10,0 (+1)	10,0 (-1)	61,66	62,85
5	0,5 (-1)	4,0 (-1)	30 (+1)	20,91	27,86
6	1,5 (+1)	4,0 (-1)	30 (+1)	21,60	23,01
7	0,5 (-1)	10,0 (+1)	30 (+1)	17,58	10,36
8	1,5 (+1)	10,0 (+1)	30 (+1)	24,38	24,21
9	0,16 (-1,68)	<i>in natura</i> (0)	20,0 (0)	26,92	29,14
10	2,0 (+1,68)	<i>in natura</i> (0)	20,0 (0)	32,20	32,62
11	1,0 (0)	2,0 (-1,68)	20,0 (0)	47,70	49,66
12	1,0 (0)	12,0 (+1,68)	20,0 (0)	17,12	17,81
13	1,0 (0)	<i>in natura</i> (0)	13,2 (-1,68)	65,64	69,74
14	1,0 (0)	<i>in natura</i> (0)	47,0 (+1,68)	20,79	19,33
15	1,0 (0)	<i>in natura</i> (0)	20,0 (0)	36,33	36,99
16	1,0 (0)	<i>in natura</i> (0)	20,0 (0)	37,33	36,99
17	1,0 (0)	<i>in natura</i> (0)	20,0 (0)	37,83	36,99

Resolvendo a matriz de dados da Tabela 4.33 foi possível obter um polinômio de segunda ordem dado pela Eq. 4.4. Esse polinômio descreve a redução dos BTX sob as condições dadas, representando o peso de cada variável e a interação entre elas.

$$\begin{aligned}
 Y_{N-Ti} = & 36,99(\pm 0,24) + 1,03x_1(\pm 0,15) - 3,52x_2(\pm 0,15) - 15x_3(\pm 0,15) & 4.4 \\
 & - 2,16x_1^2(\pm 0,15) - 1,15x_2^2(\pm 0,15) + 2,66x_3^2(\pm 0,15) \\
 & + 4,67x_1x_2(\pm 0,19) + 1,22x_1x_3(\pm 0,19) - 0,55x_2x_3(\pm 0,19)
 \end{aligned}$$

No polinômio, x_1 , x_2 e x_3 representam os valores codificados para a concentração de catalisador, o pH e o tempo de adsorção, respectivamente. Os valores em parênteses indicam o erro relativo de cada coeficiente calculado.

Considerando apenas os efeitos de primeira ordem, a redução da concentração de BTX utilizando o catalisador N-Ti 500 e radiação visível é favorecida em baixa concentração de catalisador (x_1), alto pH (x_2) e alto tempo de adsorção (x_3), sendo que as duas últimas variáveis possuem maior efeito sobre o fator de resposta (Y_{N-Ti}). As três variáveis apresentaram um efeito quadrático moderado, sendo que o aumento simultâneo do pH e do tempo de adsorção favorecem a reação, como mostra o efeito de segunda ordem do último termo da Equação 4.4.

A Tabela 4.34 apresenta os dados do planejamento realizado para o catalisador N-TiZn 500.

Tabela 4.34 – Resultados do planejamento fatorial da degradação de BTX utilizando o catalisador N-TiZn 500 sob radiação VIS.

Experimento	C_{Cat} (g/L)	pH	t_{ads} (min)	Y_{N-TiZn} exp (%)	Y_{N-TiZn} calc (%)
1	0,5 (-1)	4,0 (-1)	10,0 (-1)	48,94	46,60
2	1,5 (+1)	4,0 (-1)	10,0 (-1)	39,66	42,48
3	0,5 (-1)	10,0 (+1)	10,0 (-1)	29,91	27,10
4	1,5 (+1)	10,0 (+1)	10,0 (-1)	33,18	30,01
5	0,5 (-1)	4,0 (-1)	30 (+1)	31,21	32,66
6	1,5 (+1)	4,0 (-1)	30 (+1)	32,52	33,61
7	0,5 (-1)	10,0 (+1)	30 (+1)	18,16	13,63
8	1,5 (+1)	10,0 (+1)	30 (+1)	20,99	21,62
9	0,16 (-1,68)	<i>in natura</i> (0)	20,0 (0)	25,55	29,62
10	2,0 (+1,68)	<i>in natura</i> (0)	20,0 (0)	34,52	32,88
11	1,0 (0)	2,0 (-1,68)	20,0 (0)	48,94	46,32
12	1,0 (0)	12,0 (+1,68)	20,0 (0)	14,79	19,83
13	1,0 (0)	<i>in natura</i> (0)	13,2 (-1,68)	36,98	39,43
14	1,0 (0)	<i>in natura</i> (0)	47,0 (+1,68)	20,67	20,65
15	1,0 (0)	<i>in natura</i> (0)	20,0 (0)	40,12	39,57
16	1,0 (0)	<i>in natura</i> (0)	20,0 (0)	39,61	39,57
17	1,0 (0)	<i>in natura</i> (0)	20,0 (0)	39,29	39,57

A partir da resolução da matriz de dados da Tabela 4.34 foi possível obter o polinômio de segunda ordem dado pela Eq. 4.5:

$$Y_{N-TiZn} = 39,57(\pm 0,13) + 0,97x_1(\pm 0,08) - 7,87x_2(\pm 0,08) - 5,58x_3(\pm 0,08) \quad 4.5$$

$$- 2,94x_1^2(\pm 0,08) - 2,29x_2^2(\pm 0,08) - 3,37x_3^2(\pm 0,08)$$

$$+ 1,76x_1x_2(\pm 0,17) + 1,27x_1x_3(\pm 0,10)$$

Na Equação 4.5, os valores cujo erro foi maior ou igual ao coeficiente foram omitidos. Considerando apenas os efeitos de primeira ordem, a redução da concentração de BTX utilizando o catalisador N-TiZn 500 e radiação visível é pouco influenciada pela concentração de catalisador, e favorecida por valores altos de pH e tempo de adsorção, sendo que as duas últimas variáveis possuem maior efeito sobre o fator de resposta. Efeitos quadráticos moderados são observados para as três variáveis. Apesar dos efeitos de primeira ordem mostrarem que o aumento do pH e do tempo de adsorção favorecem a reação, o aumento simultâneo da concentração de catalisador e do pH, ou da concentração de catalisador e do tempo de adsorção são prejudiciais à fotodegradação, como pode ser visto nos dois últimos termos de segunda ordem do polinômio.

A Tabela 4.35 apresenta os resultados do planejamento fatorial da degradação do efluente sintético utilizando o catalisador N-TiNb 500 sob radiação visível.

Tabela 4.35 – Resultados do planejamento fatorial da degradação de BTX utilizando o catalisador N-TiNb 500 sob radiação VIS.

Experimento	C _{Cat} (g/L)	pH	t _{ads} (min)	Y _{N-TiNb} exp (%)	Y _{N-TiNb} calc (%)
1	0,5 (-1)	4,0 (-1)	10,0 (-1)	48,94	49,56
2	1,5 (+1)	4,0 (-1)	10,0 (-1)	39,09	40,06
3	0,5 (-1)	10,0 (+1)	10,0 (-1)	29,91	25,29
4	1,5 (+1)	10,0 (+1)	10,0 (-1)	33,18	30,16
5	0,5 (-1)	4,0 (-1)	30 (+1)	31,21	30,77
6	1,5 (+1)	4,0 (-1)	30 (+1)	32,52	33,68
7	0,5 (-1)	10,0 (+1)	30 (+1)	18,16	13,64
8	1,5 (+1)	10,0 (+1)	30 (+1)	35,00	30,92
9	0,16 (-1,68)	<i>in natura</i> (0)	20,0 (0)	25,56	29,21
10	2,0 (+1,68)	<i>in natura</i> (0)	20,0 (0)	34,53	35,75
11	1,0 (0)	2,0 (-1,68)	20,0 (0)	48,61	45,51
12	1,0 (0)	12,0 (+1,68)	20,0 (0)	14,79	22,78
13	1,0 (0)	<i>in natura</i> (0)	13,2 (-1,68)	36,98	38,85
14	1,0 (0)	<i>in natura</i> (0)	47,0 (+1,68)	20,67	23,69
15	1,0 (0)	<i>in natura</i> (0)	20,0 (0)	47,09	47,07
16	1,0 (0)	<i>in natura</i> (0)	20,0 (0)	47,59	47,07
17	1,0 (0)	<i>in natura</i> (0)	20,0 (0)	46,91	47,07

A resolução da matriz de dados da Tabela 4.35 leva ao polinômio de segunda ordem dado pela Eq. 4.6:

$$\begin{aligned}
 Y_{N-TiNb} = & 47,07(\pm 0,13) + 1,94x_1(\pm 0,08) - 6,76x_2(\pm 0,08) - 4,51x_3(\pm 0,08) \quad 4.6 \\
 & - 5,16x_1^2(\pm 0,08) - 4,57x_2^2(\pm 0,08) - 5,58x_3^2(\pm 0,10) \\
 & + 3,59x_1x_2(\pm 0,10) + 3,10x_1x_3(\pm 0,10) + 1,79x_2x_3(\pm 0,10)
 \end{aligned}$$

Considerando apenas os efeitos de primeira ordem, a redução da concentração de BTX utilizando o catalisador N-TiNb 500 e radiação visível é influenciada negativamente pela concentração de catalisador, e favorecida por valores altos de pH e tempo de adsorção, sendo que novamente as duas últimas variáveis possuem maior efeito sobre o fator de resposta. Efeitos quadráticos moderados são observados para as três variáveis. Apesar dos efeitos de primeira ordem mostrarem que o aumento do pH e do tempo de adsorção favorecem a reação, o aumento simultâneo da concentração de catalisador e do pH, da concentração de catalisador e do tempo de adsorção, ou do pH e do tempo de adsorção são prejudiciais à fotodegradação, como pode ser visto nos dois últimos termos de segunda ordem do polinômio. Portanto, quando valores altos de pH forem adotados, devem ser utilizados tempos baixos de adsorção.

Sumarizando, os três catalisadores, N-Ti 500, N-TiZn 500 e N-TiNb 500 apresentaram melhores resultados quando uma baixa concentração de catalisador foi adotada. Para os catalisadores N-Ti 500 e N-TiZn 500, uma melhor atividade foi observada quando os valores de pH e tempo de adsorção inicial foram maiores, efeito especialmente pronunciado pelo último termo da Equação 4.4, no caso do catalisador N-Ti 500. Já o catalisador N-TiNb 500 apresentou efeito quadrático prejudicial quando ambas as variáveis pH e tempo de adsorção foram maiores. Tal fato pode estar relacionado ao pH_{ZPC} deste catalisador, que mostrou-se relativamente maior que dos outros catalisadores (Tabela 4.11), lembrando que diversos autores recomendam que os valores de pH da solução a ser degradada esteja distante do pH_{ZPC} do fotocatalisador para evitar a formação de clusters (MALATO *et al.*, 2009). Nesse sentido, seria recomendado adotar um valor menor de pH e um tempo maior de adsorção.

4.3.5 – Cinética de Degradação do Efluente Real sob radiação Visível

Os resultados da caracterização do efluente coletado no posto de combustível são apresentados na Tabela 4.36. A partir dos dados obtidos com o planejamento fatorial, os parâmetros reacionais foram fixados para a realização das reações fotocatalíticas com o efluente real. A concentração de catalisador adotada foi de 0,5 g/L e o tempo de adsorção foi mantido em 30 min. Como o pH do efluente mostrou-se levemente ácido, dois valores de pH foram adotados nos testes com o efluente real: pH *in natura* e pH 10,0.

Tabela 4.36 – Caracterização físico-química do efluente real.

Parâmetro	Unidade	Valor
Turbidez	NTU	66
pH	-	6,2
DQO	mg/L	1028
COT	mg/L	611
SST (sólidos suspensos totais)	mg/L	87
SSF (sólidos suspensos fixos)	mg/L	19
SSV (sólidos suspensos voláteis)	mg/L	68
SDT (sólidos dissolvidos totais)	mg/L	256
SDF (sólidos dissolvidos fixos)	mg/L	124
SDV (sólidos dissolvidos voláteis)	mg/L	133
Benzeno	mg/L	4,7
Tolueno	mg/L	1,5
Xileno	mg/L	7,9

Observa-se que a concentração de hidrocarbonetos no efluente real sem tratamento encontrou-se acima dos limites estabelecidos pela Resolução CONAMA 430/2011 que estabelece um limite máximo de 1,2 mg/L de benzeno, 1,2 mg/L de tolueno e 1,6 mg/L de xileno em efluentes líquidos. O valor da DQO também se encontrou fora do limite máximo estabelecido pela resolução SEMA 21/11 (DQO inferior a 300 mg/L), que dispõe sobre o licenciamento ambiental, estabelece condições e critérios para postos de combustíveis.

A cinética da degradação fotocatalítica com o efluente real foi acompanhada em termos da redução da DQO. Os resultados para os ensaios realizados com o efluente real e pH *in natura* são apresentados na Figura 4.89.

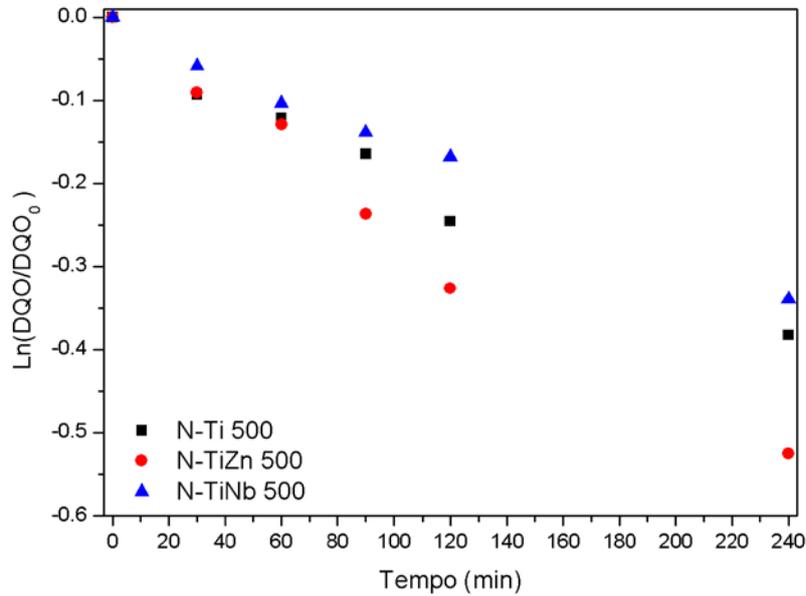


Figura 4.62 – Cinética de fotodegradação do efluente real com N-Ti 500, N-TiZn 500 e N-TiNb 500 sob radiação VIS e pH *in natura*.

As constantes obtidas pelo ajuste cinético de primeira ordem aparente são apresentadas na Tabela 4.37.

Tabela 4.37 – Cinética de redução da DQO do efluente real sob radiação VIS e pH *in natura*.

Catalisador	N-Ti 500		
	$k \times 10^3 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2	$t_{1/2} \text{ (min)}$
k_{ap}	$1,73 \pm 0,10$	0,9787	400,7
Catalisador	N-TiZn 500		
	$k \times 10^3 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2	$t_{1/2} \text{ (min)}$
k_{ap}	$2,33 \pm 0,10$	0,9881	297,5
Catalisador	N-TiNb 500		
	$k \times 10^3 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2	$t_{1/2} \text{ (min)}$
k_{ap}	$1,44 \pm 0,03$	0,9955	481,3

Podemos observar que o catalisador N-TiZn 500 apresentou a maior constante cinética, seguido do N-Ti 500 e N-TiNb 500.

A curva cinética para DQO dos testes realizado em pH 10,0 são apresentadas na Figura 4.90.

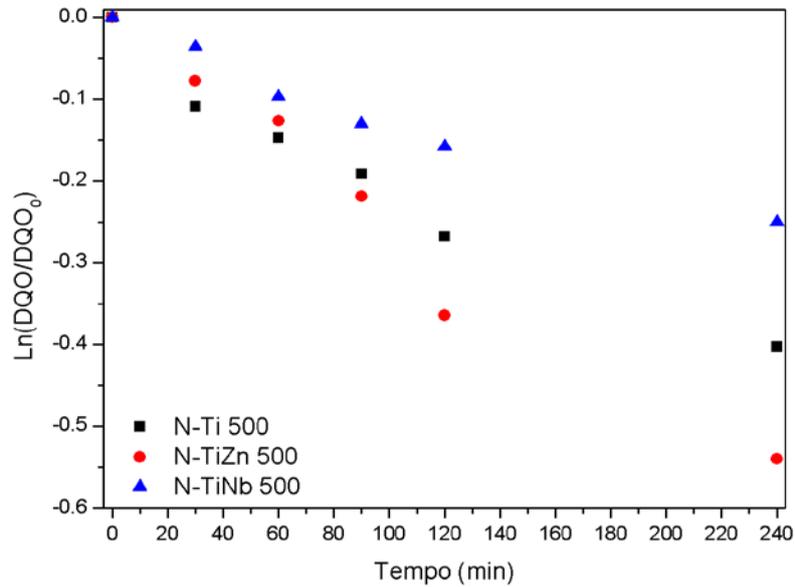


Figura 4.63 – Cinética de fotodegradação do efluente real com N-Ti 500, N-TiZn 500 e N-TiNb 500 sob radiação VIS e pH 10,0.

As constantes cinéticas obtidas podem ser visualizadas na Tabela 4.38 a seguir:

Tabela 4.38 – Cinética de redução da DQO do efluente real sob radiação VIS e pH 10,0.

Catalisador	N-Ti 500		
	$k \times 10^3 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2	$t_{1/2} \text{ (min)}$
k_{ap}	$1,87 \pm 0,14$	0,9663	370,7
Catalisador	N-TiZn 500		
	$k \times 10^3 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2	$t_{1/2} \text{ (min)}$
k_{ap}	$2,40 \pm 0,13$	0,9818	288,8
Catalisador	N-TiNb 500		
	$k \times 10^3 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2	$t_{1/2} \text{ (min)}$
k_{ap}	$1,15 \pm 0,08$	0,9733	602,7

Novamente os melhores resultados foram obtidos com o catalisador N-TiZn 500, cuja constante de velocidade foi de $2,40 \pm 0,13 \text{ min}^{-1}$, seguido do N-Ti 500 e N-TiNb 500. Vale notar que o catalisador N-TiNb 500 apresentou maior constante de velocidade em pH *in natura* do que em pH 10,0. Tal fato pode ser relacionado ao valor do pH_{ZPC} deste

catalisador, que encontrou-se próximo a 12, como previamente discutido no final do subitem 4.5.4.

Os catalisadores N-Ti 500 e N-TiZn 500 apresentaram resultados melhores em pH 10,0 concordando com os obtidos no planejamento fatorial. Entretanto, levando em consideração possíveis gastos com ajuste de pH, a diferença observada nas constantes de velocidade não foram tão elevadas a ponto de justificar a adoção do ajuste de pH diferente do pH natural do efluente.

O efluente foi caracterizado após a fotocatalise e os resultados obtidos para o N-Ti 500 são apresentados a seguir, na Tabela 4.39. Os resultados para a concentração de BTX não são apresentados, pois ficaram abaixo do limite de detecção confiável do cromatógrafo, que era de 1 mg/L. Observa-se que a redução da DQO foi de 32,9 e 34,4%, e a redução no COT foi de 40,9 e 44,2% para o efluente tratado com pH *in natura* e pH 10, respectivamente.

Tabela 4.39 – Caracterização físico-química do efluente tratado utilizando o N-Ti 500.

Parâmetro	pH <i>in natura</i>		pH 10,0	
	valor	Redução (%)	valor	Redução (%)
Turbidez (NTU)	28	57,6	14	78,8
pH final	6,2	-	9,5	-
DQO (mg/L)	690	32,9	674	34,4
COT (mg/L)	361	40,9	341	44,2

Os resultados obtidos para o N-TiZn 500 são apresentados na Tabela 4.40. A redução da DQO foi de 41,9 e 45,1%, e a redução no COT foi de 43,5 e 44,0% para o efluente tratado com pH *in natura* e pH 10, respectivamente.

Tabela 4.40 – Caracterização físico-química do efluente tratado utilizando o N-TiZn 500.

Parâmetro	pH <i>in natura</i>		pH 10,0	
	valor	Redução (%)	valor	Redução (%)
Turbidez (NTU)	21	68,1	13	80,3
pH final	6,4	-	9,6	-
DQO (mg/L)	597	41,9	564	45,1
COT (mg/L)	345	43,5	342	44,0

Os resultados obtidos para o N-TiNb 500 são apresentados na Tabela 4.41. A redução da DQO foi de 32,5 e 27,1%, e a redução no COT foi de 36,5 e 32,1% para o efluente tratado com pH *in natura* e pH 10, respectivamente. O catalisador N-TiNb 500 foi o único que apresentou melhores resultados em pH *in natura* do que em pH 10.

Tabela 4.41 – Caracterização físico-química do efluente tratado utilizando o N-TiNb 500.

Parâmetro	pH <i>in natura</i>		pH 10,0	
	valor	Redução (%)	valor	Redução (%)
Turbidez (NTU)	36	45,4	15	77,3
pH final	6,5	-	9,7	-
DQO (mg/L)	694	32,5	794	27,1
COT (mg/L)	388	36,5	420	32,1

Analisando as Tabelas 4.39 a 4.41, podemos observar que quando o efluente é submetido à fotocatalise em seu pH natural, o pH final do efluente após a reação aumenta ligeiramente com relação ao pH inicial, permanecendo constante apenas quando o N-Ti 500 é utilizado. Já no caso do pH inicial igual a 10,0, no final da reação nota-se uma redução no pH. Possivelmente essa diferença no comportamento do pH do meio reacional quando os valores iniciais são diferentes indica que as reações fotocatalíticas estão ocorrendo por mecanismos diferentes. Dallago *et al* (2009) afirmam que em pH ácido as lacunas (h^+) desempenham um papel predominante na oxidação, enquanto em pH neutro a alcalino os radicais hidroxila são predominantes devido à maior presença de íons hidróxido disponíveis na superfície do catalisador. Desta forma, o mecanismo da reação pode ser afetado pelo pH do meio.

4.3.6 – Ensaio de Toxicidade

Os ensaios de toxicidade foram realizados com o efluente real antes e após o tratamento. Foi utilizado o procedimento padronizado Microtox[®] para a realização dos ensaios. Os resultados foram obtidos para o efluente tratado com os catalisadores N-Ti 500, N-TiZn 500 e N-TiNb 500 sob radiação visível e pH *in natura* e 10,0.

Os gráficos gerados para o efluente real antes do tratamento são apresentados na Figura 4.91.

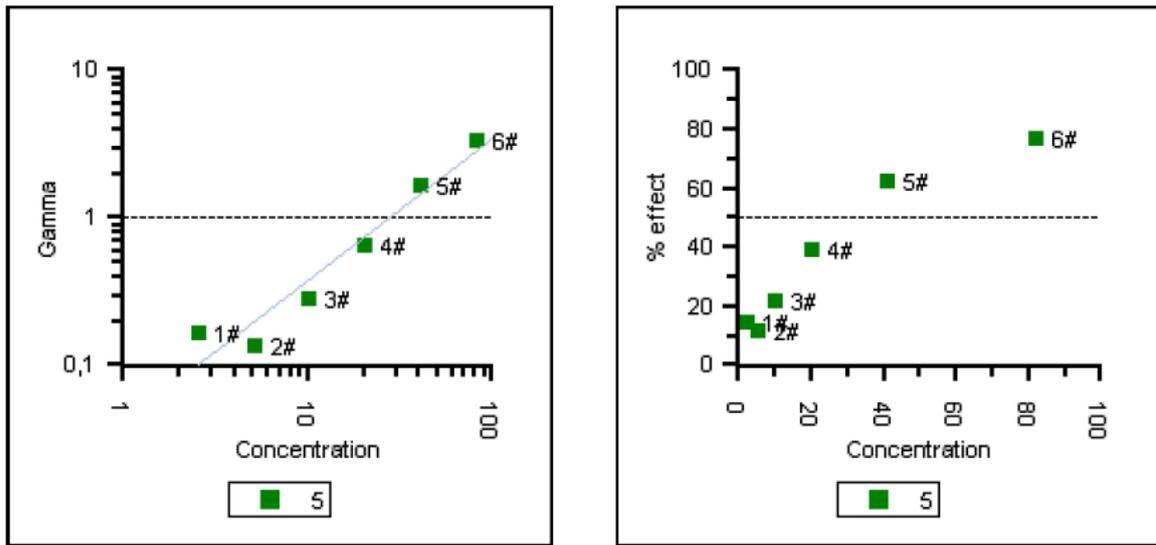


Figura 4.64 – Ensaio de toxicidade do efluente real sem tratamento.

A Figura 4.92 apresenta os gráficos obtidos para o efluente tratado com o catalisador N-Ti 500 sob radiação visível e pH *in natura*.

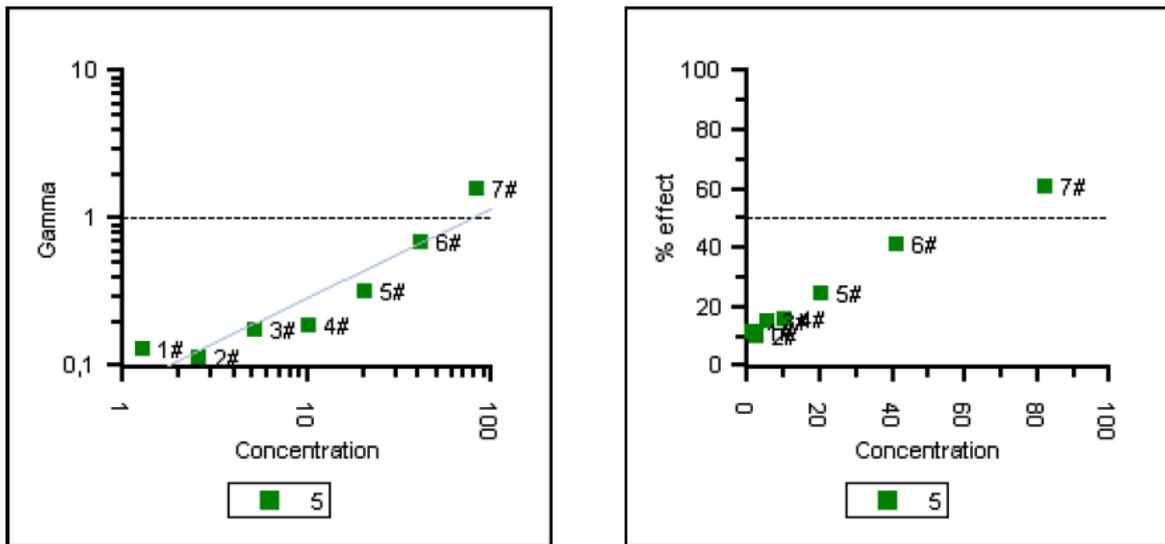


Figura 4.65 – Ensaio de toxicidade do efluente tratado com N-Ti 500 pH *in natura*.

Na Figura 4.66 encontram-se os gráficos obtidos para o efluente tratado com o catalisador N-TiZn 500 sob radiação visível e pH *in natura*.

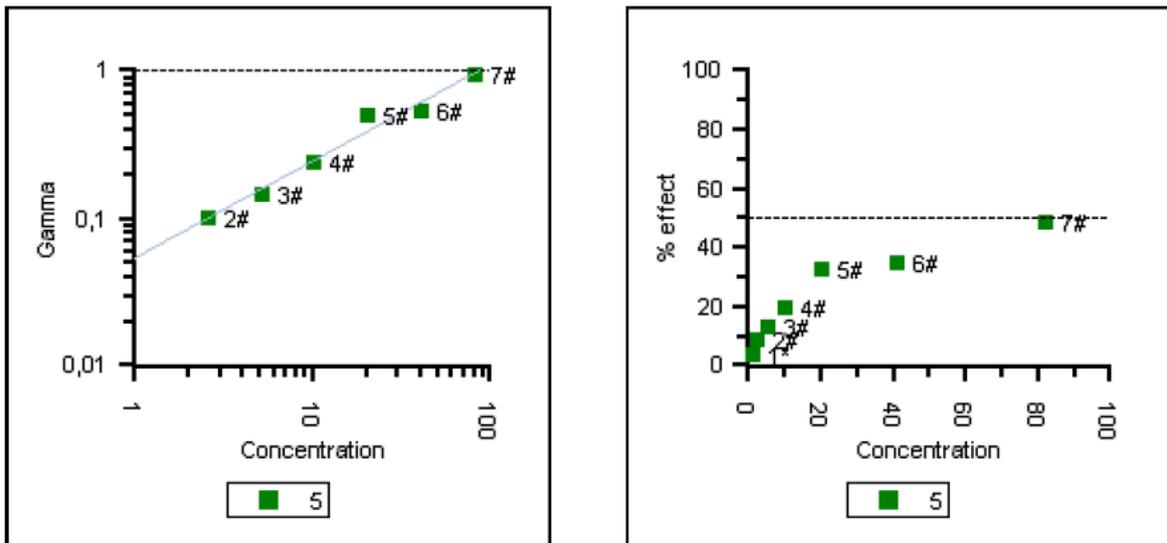


Figura 4.66 – Ensaio de toxicidade do efluente tratado com N-TiZn 500 pH *in natura*.

A Figura 4.94 apresenta os gráficos obtidos para o efluente tratado com o catalisador N-TiNb 500 sob radiação visível e pH *in natura*.

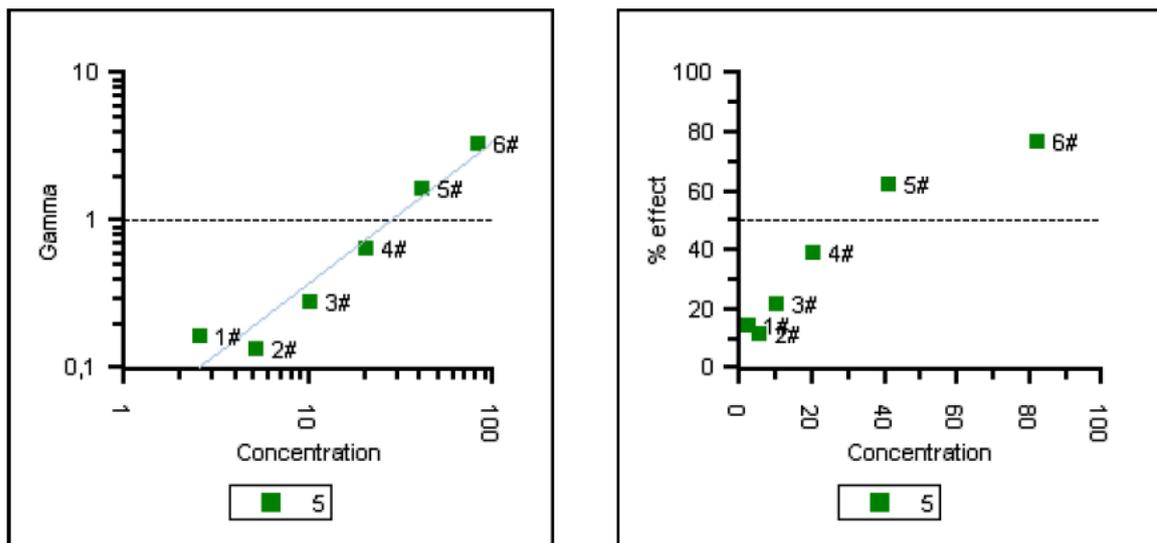


Figura 4.67 – Ensaio de toxicidade do efluente tratado com N-TiNb 500 pH *in natura*.

A Figura 4.95 apresenta os gráficos obtidos para o efluente tratado com o catalisador N-Ti 500 sob radiação visível e pH 10,0.

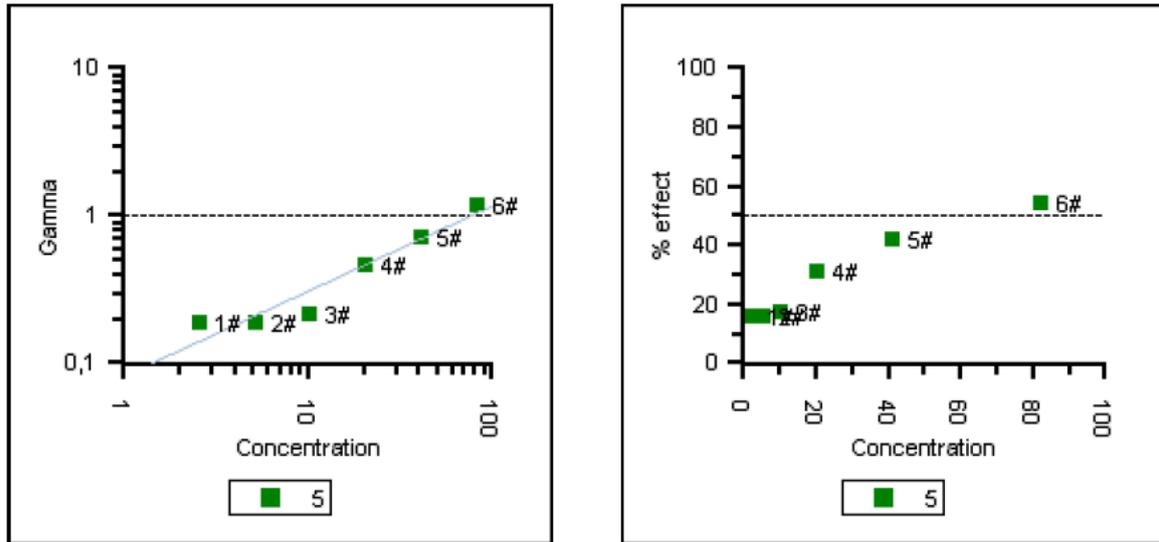


Figura 4.68 – Ensaio de toxicidade do efluente tratado com N-Ti 500 pH 10,0.

A Figura 4.96 apresenta os gráficos obtidos para o efluente tratado com o catalisador N-TiZn 500 sob radiação visível e pH 10,0.

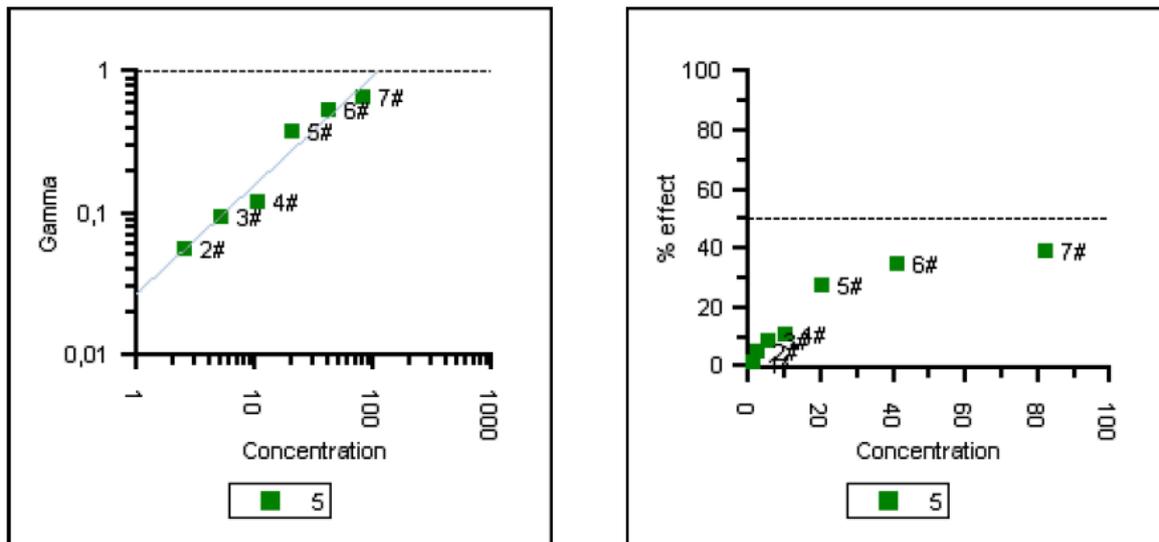


Figura 4.69 – Ensaio de toxicidade do efluente tratado com N-TiZn 500 pH 10,0.

A Figura 4.97 apresenta os gráficos obtidos para o efluente tratado com o catalisador N-TiNb 500 sob radiação visível e pH 10,0.

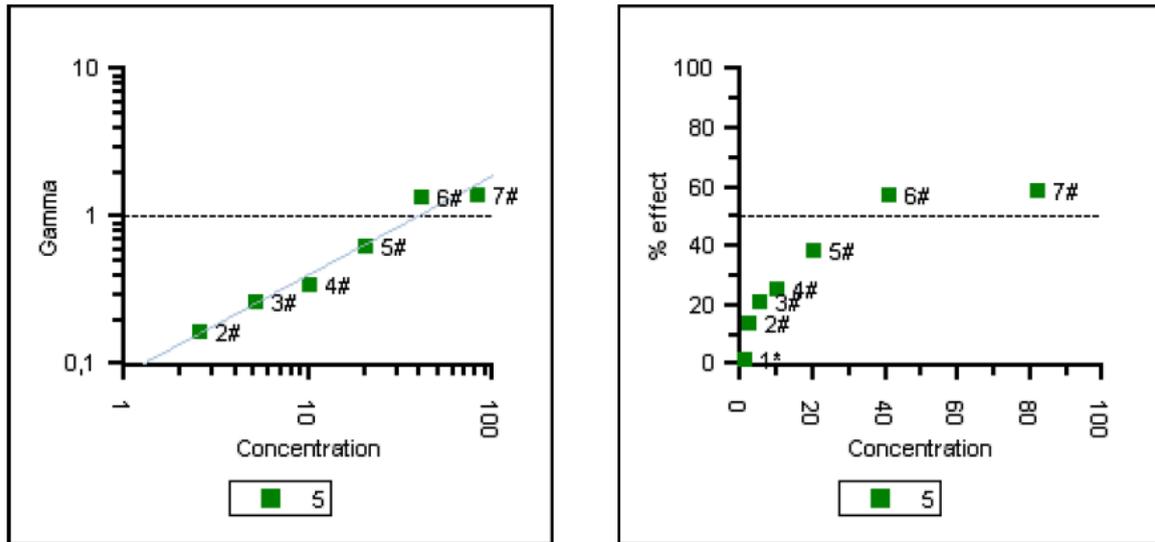


Figura 4.70 – Ensaio de toxicidade do efluente tratado com N-TiNb 500 pH 10,0.

Na Tabela 4.42 são apresentados os valores da EC50 para os sete ensaios analisados (Figura 4.91 a 4.97) bem como a classificação do efluente segundo a Tabela 3.2.

Tabela 4.42 – Caracterização físico-química do efluente tratado.

Amostra	EC50	R ²	Ponderação
Bruta	26,85%	0,9830	Tóxica
<i>pH in natura</i>			
N-Ti 500	61,54%	0,9756	Moderadamente Tóxica
N-TiZn 500	83,69%	0,9795	Não Tóxica
N-TiNb 500	40,02%	0,9975	Tóxica
<i>pH 10,0</i>			
N-Ti 500	67,33%	0,9148	Moderadamente Tóxica
N-TiZn 500	100,02%	0,9529	Não Tóxica
N-TiNb 500	38,15%	0,9674	Tóxica

Tanto em pH natural quanto em pH 10,0 o catalisador N-TiZn500 foi o único que eliminou totalmente a toxicidade do efluente após o tratamento. Ferrari-Lima *et al.* (2013) alcançaram a eliminação da toxicidade de efluente de posto de combustível utilizando o catalisador TiO₂/ZnO (50% em massa) com radiação ultravioleta e uma concentração de 1 g/L de catalisador.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES

Os catalisadores TiO_2 , TiO_2/ZnO e $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ e os respectivos catalisadores dopados com nitrogênio foram sintetizados e caracterizados, e as propriedades avaliadas puderam ser correlacionadas com os resultados obtidos nas reações fotocatalíticas.

A análise textural dos catalisadores mostrou que os sólidos sintetizados são mesoporos e que a dopagem com nitrogênio causou um aumento na área específica dos óxidos. A partir dos resultados de DRX foi possível concluir que os catalisadores sintetizados pelo método sol-gel precisam ser calcinados para que haja a formação de cristalinidade, e que os catalisadores TiO_2 e TiO_2/ZnO calcinados a $500\text{ }^\circ\text{C}$ apresentam a formação de TiO_2 na fase rutilo. A análise morfológica mostrou que os óxidos sintetizados foram formados por pequenas partículas na superfície de partículas com dimensões maiores.

O pH_{ZPC} dos catalisadores aproximaram-se dos valores de catalisadores comerciais, próximos a neutralidade, com exceção dos catalisadores contendo Nb_2O_5 , que apresentaram valores altos devido possivelmente ao sal precursor utilizado na síntese desses catalisadores.

O valor da *band gap* dos catalisadores foi reduzido com a dopagem, reduzindo a energia requerida para a ativação dos mesmos, sendo que a porcentagem atômica de nitrogênio dopada foi de aproximadamente 0,5 conforme os resultados obtidos pelas análises de XPS. O nitrogênio foi inserido no TiO_2 de forma intersticial.

O número de fótons absorvidos pelos catalisadores foi maior sob radiação ultravioleta do que sob radiação visível, sendo que os catalisadores dopados com nitrogênio absorveram mais fótons em 120 min de irradiação do que os catalisadores não dopados independente da radiação utilizada.

As reações de fotodegradação do efluente sintético tanto sob radiação UVA quanto sob radiação visível se ajustaram à cinética de primeira ordem. Na fotodegradação do efluente sintético sob radiação UVA, as maiores constantes cinéticas médias observadas foram de $25,10 \times 10^{-3}$ e $24,24 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para os catalisadores TiZn 500 e N-TiZn 500, respectivamente. Sob radiação visível, os melhores resultados foram obtidos para o N-Ti 500 e o N-TiZn 500, com k_m de $7,57 \times 10^{-3}$ e $8,64 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, respectivamente.

A otimização dos parâmetros concentração de catalisador, pH do efluente e tempo de adsorção inicial foram feitos por meio do planejamento composto central e foi

observado que o aumento da concentração de catalisador causou um efeito negativo no sistema, enquanto o aumento do pH e do tempo de adsorção foram benéficos à reação.

A fotodegradação do efluente real foi conduzida sob radiação visível com os catalisadores N-Ti 500, N-TiZn 500 e N-TiNb 500 no pH natural do efluente e em pH 10,0. As reações foram ajustadas com sucesso à cinética de primeira ordem aparente para a redução da DQO e novamente os melhores resultados foram obtidos para o catalisador N-TiZn, confirmando o efeito sinérgico da heterojunção dos dois semicondutores.

Para as reações conduzidas no pH *in natura*, as constantes cinéticas obtidas para a fotodegradação do efluente real foram $1,87 \times 10^{-3}$, $2,40 \times 10^{-3}$ e $1,15 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para os catalisadores N-Ti 500, N-TiZn 500 e N-TiNb 500, respectivamente. Em pH 10, as constantes obtidas foram de $1,73 \times 10^{-3}$, $2,33 \times 10^{-3}$ e $1,44 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para os catalisadores N-Ti 500, N-TiZn 500 e N-TiNb 500, respectivamente. O catalisador N-TiNb 500 foi o único que apresentou melhor resultado em pH *in natura* do que em pH 10, devido possivelmente ao valor do pH_{ZPC} desse catalisador.

A caracterização físico-química do efluente real antes e após o tratamento fotocatalítico permitiu avaliar a redução dos parâmetros turbidez, DQO e COT após o tratamento com cada um dos três catalisadores avaliados sob radiação visível. A toxicidade do efluente real foi determinada pelo método Microtox[®] e foi observado que com o catalisador N-TiZn 500 o tratamento eliminou completamente a toxicidade do efluente. A EC50 determinada para o efluente bruto foi de 26,85%, caracterizando o efluente como tóxico. Após o tratamento, o efluente tornou-se moderadamente tóxico quando foram utilizados os catalisadores N-Ti 500 e N-TiNb 500, e não tóxico quando foi utilizado o catalisador N-TiZn 500. Esses resultados demonstraram a possibilidade real de eliminação da toxicidade do efluente de posto de combustível por mineralização através da fotocatalise heterogênea.

CAPÍTULO 6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Uma pesquisa científica nunca chega ao fim, sendo que são inúmeras as possibilidades e parâmetros que podem ser analisados, determinados e modificados. Neste sentido, algumas sugestões para trabalhos futuros que venham a complementar o presente trabalho são propostas neste capítulo. São elas:

Sugestões para a síntese e caracterização dos catalisadores:

- ✓ Sintetizar catalisadores com diferentes porcentagens de nitrogênio e diferentes razões entre os óxidos, para avaliar a influência dessas duas variáveis na atividade catalítica;
- ✓ Controlar e variar as condições de síntese como pH e temperatura do meio, velocidade de agitação, tempo de envelhecimento e temperaturas de calcinação, e avaliar sua influência nas características do catalisador sintetizado;
- ✓ Caracterizar os catalisadores quanto à porcentagem mássica dos óxidos e de nitrogênio e compará-la com a porcentagem superficial;
- ✓ Estudar a desativação dos catalisadores e a fotocorrosão do ZnO.

Sugestões para as reações fotocatalíticas:

- ✓ Avaliar a influência do etanol na solubilidade e na fotodegradação dos BTX;
- ✓ Investigar um método analítico que permita a identificação dos BTX em concentrações menores que 1 ppm;
- ✓ Avaliar a influência de um pré-tratamento do efluente real antes da fotocatalise;
- ✓ Variar outros parâmetros da reação fotocatalítica como: intensidade da radiação incidente, área superficial do reator, aeração, etc.;
- ✓ Estudar as reações de fotodegradação em reatores contínuos;
- ✓ Estudar a eficiência da reação com os catalisadores imobilizados em um suporte.

CAPÍTULO 7 – REFERÊNCIAS

AHMED, S.; RASUL, M. G.; BROWN, R.; HASHIB; M.A.; Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, pp. 311-330, 2011.

ALFANO, O. M.; BAHNEMANN, D.; CASSANO, A. E.; DILLERT, R.; GOSLICH, R.; Photocatalysis in Water Environments using Artificial and Solar Light. **Catalysis Today**, v. 58, pp. 199–230, 2000.

AL-HARAHSEH, M.; SHAWABKEH, R.; AL-HARAHSEH, A.; TARAWNEH; K.; BATIHA, M. M.; Surface modification and characterization of Jordanian kaolinite: Application for lead removal from aqueous solutions. **Applied Surface Science**, v. 255, pp. 8098–8103, 2009.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA); **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 21th ed., AWWA, WPCF, Washington, D.C.; 2005.

ANANDAN, S.; OHASHI, N.; MIYAUCHI, M.; ZnO-based visible-light photocatalyst: Band-gap engineering and multi-electron reduction by co-catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 100, pp. 502–509, 2010.

ANANPATTARACHAI, J.; KAJITVICHYANUKUL, P.; SERAPHIN, S.; Visible light absorption ability and photocatalytic oxidation activity of various interstitial N-doped TiO₂ prepared from different nitrogen dopants. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, pp. 253–261, 2009.

AUGUGLIARO, V.; BELLARDITA, M.; LODDO, V.; PALMISANO, G.; PALMISANO, L.; YURDAKAL, S; Overview on oxidation mechanisms of organic compounds by TiO₂ in heterogeneous photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 13, pp. 224– 245, 2012.

BAYARRI, B.; ABELLÁN, M. N. GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS S.; Study of the wavelength effect in the photolysis and heterogeneous photocatalysis. **Catalysis Today**, v. 129, pp. 231–239, 2007.

BEHNAJADY, M. A.; ESKANDARLOO, H.; MODIRSHAHLA, N.; SHOKRI, M.; Investigation of the effect of sol–gel synthesis variables on structural and photocatalytic properties of TiO₂ nanoparticles. **Desalination**, v. 278, pp. 10–17, 2011

BLANCO, J.; AVILA, P.; BAHAMONDE, A.; ALVAREZ, E.; SÁNCHEZ, B.; ROMERO, M.; Photocatalytic destruction of toluene and xylene at gas phase on a titania based monolithic catalyst. **Catalysis Today**, v. 29, n. 1–4, pp. 437-442, 1996

BLOUNT, M. C.; FALCONER, J. L.; Steady-state surface species during toluene photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental** 39 (2002) 39–50

BORSATO, F. H.; Caracterização Física das Bacias de Drenagem do Município de Maringá e os Postos de Combustíveis como Potenciais Poluidores. **Dissertação de Mestrado**, UEM, Maringá-PR. 2005.

BRANDI, R. J.; CITRONI, M. A., ALFANO, O. M.; CASSANO, A. E.; Absolute quantum yields in photocatalytic slurry reactors. **Chemical Engineering Science**, v. 58, pp. 979 – 985, 2003.

BRASIL, NBR 13786 ABNT – Seleção de equipamentos e sistemas para instalações subterrâneas de combustíveis. 2001.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W.; **Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel** 1st edition, Processing. Academic Press, San Diego –CA, 1990.

BUI, T. D.; KIMURA, A.; HIGASHIDA, S.; IKEDA, S.; MATSUMURA, A.; Two routes for mineralizing benzene by TiO₂-photocatalyzed reaction. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 107, pp. 119– 127, 2011.

CALPA, L. R. S.; Estudo Preliminar da Sinterização de Membranas Macroporosas de Óxido de Magnésio. **Dissertação de Mestrado**, PUC, Rio de Janeiro-RJ, 2011.

CASSANO, A. E.; ALFANO, O. M.; Reaction Engineering of Suspended Solid Heterogeneous Photocatalytic Reactors. **Catalysis Today**, v. 58, pp. 167–197, 2000.

CHA, J.-A.; AN, S.-H. JANG,H.-D.; KIM, C.-S.; SONG, D.-K.; KIM, T.-O.; Synthesis and photocatalytic activity of N-doped TiO₂/ZrO₂ visible-light photocatalysts. **Advanced Powder Technology**, v. 23, pp. 717–723, 2012.

CETESB, Companhia Ambiental de São Paulo; Bioensaio de toxicidade aguda com *Vibrio fischeri* em amostras aquosas – SQ PR/LB-018, 2005.

CHEN, P. H.; JENQ, C. H.; Kinetics of Photocatalytic Oxidation of Trace Organic Compounds Over Titanium Dioxide. **Environment International**, v. 24, n. 8, pp. 871-879, 1998.

CHO, I.-H.; KIM, L.-H.; ZOH, K.-D.; *et al.* Solar Photocatalytic Degradation of Groundwater Contaminated with Petroleum Hydrocarbons. **Environmental Progress**, v. 25, n.2 (Jul), pp. 99-109, 2006.

COLLAZZO, G. C.; FOLETTI, 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, pp. 107-111, 1012.

CONAMA, CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE; **Resolução 430**, 2011.

CORSEUIL, H. X.; MARTINS, M. D. M.; Efeitos Causados pela Mistura de Gasolina e Álcool em Contaminações de Águas Subterrâneas. **Boletim técnico PETROBRAS**, Rio de Janeiro, v.41, n.3/4, p.133-138, jul./dez. 1998.

COSTA, E.; Síntese, caracterização e propriedades fotocatalíticas de diferentes nanocompósitos TiO₂/C. **Tese de Doutorado**, UFPR – Curitiba, 2011.

COSTA, E.; AVELLANEDA, C. O.; PAWLICKA, A.; Alternative Nb₂O₅-TiO₂ thin films for electrochromic devices. **Journal of Materials Science**, v. 36, PP. 1407–1410, 2001.

CUI, H.; DWIGHT, K.; SOLED, S.; WOLD, A.; Surface acidity and photocatalytic activity of Nb₂O₅/TiO₂ photocatalysts. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 155, pp. 187-191, 1995.

DALLAGO, R. M.; DOMENECH, F.; REOLON, J.; DI LUCCIO, M.; EGUES, S. M. S.; Estudo da degradação fotocatalítica de dimetil dissulfeto: avaliação estatística do efeito do pH da temperatura e concentração do contaminante orgânico. **Química Nova**, v. 32, n. 2, PP. 343-347, 2009.

DANTAS, J.; SILVA, A. S. A.; COSTA, A. C. F. M.; FREITAS, N. L.; Síntese, caracterização dos espinélios NiFe₂O₄ e CoFe₂O₄ e avaliação do desempenho na transesterificação e esterificação do óleo de algodão. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.7.3, pp. 174–179, 2012.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G.; **Microscopia Eletrônica De Varredura: Aplicações E Preparação De Amostras**. EDIPUCRS, Porto Alegre, RS, 2007.

DELATORRE JUNIOR, I.; MORITA, D. M.; Avaliação da Eficácia dos Critérios de Recebimento de Efluentes não Domésticos em Sistemas de Coleta e Transporte de Esgotos Sanitários em São Paulo. **Engenharia sanitária e ambiental**, v. 12, n. 1 (jan/mar), pp. 62-70, 2007.

DI VALENTIN, C.; FINAZZI, E.; PACCHIONI, G.; SELLONI, A.; LIVRAGHI, S.; PAGANINI, M. C.; GIAMELO, E.; N-doped TiO₂: Theory and experiment. **Chemical Physics**, v. 339, pp. 44-56, 2007.

DONAIRE, P. P. R.; Tratamento de Água Subterrânea Contaminada com BTEX Utilizando Fotocatálise Heterogênea. **Dissertação de Mestrado**, UNICAMP, Campinas-SP. 2007.

ESPINDOLA, J. S.; Produção fotocatalítica de hidrogênio a partir de soluções de etanol em água. **Dissertação de Mestrado**, UFRS, Porto Alegre –RS, 2010.

ESPOSITO, E.; Tratamento biológico de efluentes: parâmetros ótimos na utilização de um bioreator de leito recheado modificado. **Tese de Doutrado**. UNICAMP, Campinas – SP, 1995.

ESTEVES, A.; OLIVEIRA, L. C. A.; RAMALHO, T. C.; *et al.*; New materials based on modified synthetic Nb₂O₅ as photocatalyst for oxidation of organic contaminants. **Catalysis Communications**, v. 10, pp. 330–332, 2008.

FERGUSON, J. D.; YODER, A. R.; WEIMER, A. W.; GEORGE, S. M.; TiO₂ atomic layer deposition on ZrO₂ particles using alternating exposures of TiCl₄ and H₂O. **Applied Surface Science**, v. 226, pp. 393–404, 2004.

FERRARI, A. M. C. C.; Tratamento de Efluente de Terminal de Combustível: Coagulação/Floculação/Fotocatálise. **Dissertação de Mestrado**, UEM, Maringá-PR, 2011.

FERRARI, A. M. C. C.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C.; GIMENES, M. L.; Fotodegradação de Efluente de Posto de Combustível utilizando TiO₂ anatase/rutile In: **IX Encontro Regional de Catálise**, 2010, Lavras - MG.

FERRARI, A. M. C. C.; SOUZA, R. P.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C.; GIMENES, M. L.; Fotodegradação de efluente de posto de combustível com óxidos mistos após coagulação/floculação. In: **XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, 2012, Búzios-RJ.

FERRARI-LIMA, A. M.; MARQUES, R. G.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C.; GIMENES, M. L.; Photodegradation of petrol station wastewater after coagulation/flocculation with tannin-based coagulant. **Catalysis Today**, v. 219, pp. 79-83, 2013.

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

FINOTTI, A. R.; CAICEDO, N. O. L.; RODRIGUEZ, M. T. R. Contaminações Subterrâneas com Combustíveis Derivados do Petróleo: Toxicidade e a Legislação Brasileira. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 6, n.2, pp. 29-46, 2001.

FOX, M. A.; DULAY, M. T. Heterogeneous Photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 93, pp. 341-357, 1993.

GEROLA, A. P.; SEMENSATO, J.; PELLOSI, D. S.; BATISTELA, V. R.; RABELLO, B. R.; HIOKA, N.; CAETANO, W.; Chemical determination of singlet oxygen from photosensitizers illuminated with LED: New calculation methodology considering the influence of photobleaching; **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 232, pp. 14-21, 2012.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B.; A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, v. 8, pp. 501–551, 2004.

GURKAN, Y. Y.; TURKTEN, N. ; HATIPOGLU, A.; CINAR, Z.; Photocatalytic degradation of cefazolin over N-doped TiO₂ under UV and sunlight irradiation: Prediction of the reaction paths via conceptual DFT. **Chemical Engineering Journal**, v. 184, pp. 113-124, 2012.

HAYAT, K; GONDAL, M.A.; KHALED, M. M.; AHMED, S.; SHEMSI; A. M. Nano ZnO synthesis by modified sol gel method and its application in heterogeneous photocatalytic removal of phenol from water. **Applied Catalysis A: General**, v. 393, pp. 122–129, 2011.

HERRMANN, J.-M.; Fundamentals and misconceptions in photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 216, pp. 85–93, 2010.

HERRMANN, J.-M.; Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. **Catalysis Today**, v. 53, pp. 115–129, 1999.

HUANG, P. J.; CHANG, H.; YEH, C. T.; TSAI, C. W.; Phase transformation of TiO₂ monitored by Thermo-Raman spectroscopy with TGA/DTA. **Thermochimica Acta**, v. 297, pp. 85-92, 1997.

HUANG, Y., ZHANG Y., HU, X.; “Structural, morphological and electrochromic properties of Nb₂O₅ films deposited by reactive sputtering”, **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 77, pp. 155-162, 2003.

HUANG, Y.; WEI, Y.; WUA, J.; GUO, C.; WANG, M.; YIN, S.; SATO. T.; Low temperature synthesis and photocatalytic properties of highly oriented ZnO/TiO_{2-x}N_y coupled photocatalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.123– 124, pp. 9-17, 2012.

IAP, Instituto Ambiental do Paraná. Procedimento Técnico 01-PT-0172-DEA.

IBANEZ, J. G.; HEMANDEZ-ESPARZA, M.; DORIA-SERRANO, C.; FREGOSO-INFANTE, A; SINGH, M. M.; **Environmental Chemistry: Fundamentals**. Sprynger, New York – NY, 2007.

IUPAC. **Compendium of Chemical Terminology**, 2nd edition (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Disponível em: < <http://goldbook.iupac.org/>>. Acesso em 04/11/2010.

JACINTO, M. J.; Síntese e estudo catalítico dos óxidos TiO₂, CuO/TiO₂, Cu/TiO₂ obtidos pelo processo Sol-Gel envolvendo hidrólise homogênea. **Dissertação de Mestrado**. UEM, Maringá, 2004.

JCPDS – Joint Commite on Powder Diffraction Standars, International Center of Diffraction Data, Pensilvânia, USA, (CDROM), 1995.

JEHNG, J-M; WACHS, I. E.; Structural Chemistry and Raman Spectra of Niobium Oxides. **Chemistry of Materials**, v. 3, pp. 100-107, 1991.

JEON, M. S.; LEE, T. K.; KIM, D. H.; JOO, H.; KIM, H. K.; The enhancement of redox reactions with mixed oxide catalysts by the sol—gel process. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v.57, pp. 217—227, 1999.

JING, Z.; WANG, C.; WANG, G.; LI, W.; LU, D.; Preparation and antibacterial activities of undoped and palladium doped titania nanoparticles. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 56, n. 2, pp. 121-127, 2010.

JOSKOWSKA, D; POMONI, K.; VOMVAS, A.; KOŚCIELSKA, B.; ANASTASSOPOULOS, D.L.; On electrical and photoconductive properties of mixed Nb₂O₅/TiO₂ sol–gel thin films. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, pp. 2042–2048, 2010.

JO, W.-K.; KANG, H.-J.; LED Irradiation of a Photocatalyst for Benzene, Toluene, Ethyl benzene, and Xylene Decomposition. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 33, n. 9–10, pp. 1672-1680, 2012.

KANMANI, S. S.; RAMACHANDRAN, K.; Synthesis and characterization of TiO₂/ZnO core/shell nanomaterials for solar cell applications. **Renewable Energy**, v. 43, pp. 149-156, 2012.

KHALIL, K. M. S.; BAIRD, T.; ZAKI, M. I., E1-SAMAHY, A. A.; AWAD, A. M.; Synthesis and characterization of catalytic titanias via hydrolysis of titanium(IV) isopropóxido. **Colloids and surface A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 132, pp. 31-44, 1998.

KHAN, U.; BENABDERRAZIK, N.; BOURDELAIS, A. J.; *et al.* UV and solar TiO₂ photocatalysis of brevetoxins (PbTxs). **Toxicon**, v. 55, pp 1008–1016, 2010.

KIM, J. Y.; LEE, C.; CHO, M.; YOON, J.; Enhanced inactivation of E. coli and MS-2 phage by silver ions combined with UV-A and visible light irradiation. **Water Research**, v. 42, pp. 356–362, 2008.

KOROLOGOS, C. A.; NIKOLAKI, M D.; . ZERVA, C. N.; PHILIPPOPOULOS, C. J.; POULOPOULOS, S. G.; Photocatalytic oxidation of benzene, toluene, ethylbenzene and m-xylene in the gas-phase over TiO₂-based catalysts. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 244, pp. 24-31, 2012.

KOROLOGOS, C. A.; PHILIPPOPOULOS, C.; POULOPOULOS, S. G.; The effect of water presence on the photocatalytic oxidation of benzene, toluene, ethylbenzene and m-xylene in the gas-phase. **Atmospheric Environment**, v. 45, n. 39, pp. 7089-7095, 2011.

LIAO, S.; DONGGEN, H.; YU, D.; SU, Y.; YUAN, G.; Preparation and characterization of ZnO/TiO₂, SO₄²⁻/ZnO/TiO₂ photocatalyst and their photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 168, p.7, 2004.

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

LI, D.; OHASHI, N.; HISHITA, S.; KOLODIAZHNYI, T.; HANEDA, H.; Origin of visible-light-driven photocatalysis: A comparative study on N/F-doped and N–F-codoped TiO₂ powders by means of experimental characterizations and theoretical calculations. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 178, pp. 3293–3302, 2005.

LI, L.; XU, Z.; LIU, F.; SHAO, Y.; WANG, J.; WAN, H.; ZHENG, S.; Photocatalytic nitrate reduction over Pt–Cu/TiO₂ catalysts with benzene as hole scavenger. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry** v., 212, pp. 113–121, 2010.

LI, X.; KIKUGAWA, N.; YE, J.; Nitrogen-doped Lamellar Niobic Acid with Visible Lightresponsive Photocatalytic Activity. **Advanced Materials**, v. 20, pp. 3816–3819, 2008.

- LINSEBIGLER, A. L.; LU, G.; YATES, J. T. JR.; Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. **Chemistry Reviews**, v.95, 735-758, 1995.
- MALATO, S.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; MALDONADO, M.I.; BLANCO, J. GERNJAK, W.; Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. **Catalysis Today**, v. 147, pp.1–59, 2009.
- MARANA, N. L.; SAMBRANO, J. R.; SOUZA, A. R.; Propriedades Eletrônicas, Estruturais e Constantes Elásticas do ZnO. **Química Nova**, v. 33, n. 4, 810-815, 2010.
- MARCÍ, G.; ADDAMO, M.; AUGUGLIARO, V.; COLUCCIA, S.; GARCÍA-LÓPEZ, E.; LODDO, V.; MARTRA, G.; PALMISANO, L.; SCHIAVELLO, M.; Photocatalytic oxidation of toluene on irradiated TiO₂: comparison of degradation performance in humidified air, in water and in water containing a zwitterionic surfactant. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 160, pp. 105–114, 2003.
- MARQUES, R. G.; Decomposição Fotocatalítica de Gasolina Sintética e Comercial. **Dissertação de Mestrado**. UEM, Maringá-PR, 2005.
- MATTHEWS, R. W.; Photocatalytic oxidation of organic contaminants in water: An aid to environmental preservation. **Pure & Applied Chemistry**, v. 64, n. 9, pp. 1285-1290, 1992.
- MENDES, F. M. T.; **Introdução à técnica de espectroscopia fotoeletrônica por Raios-X (XPS)**. 1ª edição, Synergia, Rio de Janeiro – RJ, 2011.
- MILLS, A.; HUNTE, S. L.; An overview of semiconductor photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 108, pp. 1-35, 1997.
- MIRANDA-GARCÍA, N., MALDONADO, M. I.; CORONADO, J.M.; MALATO, S.; Degradation study of 15 emerging contaminants at low concentration by immobilized TiO₂ in a pilot plant. **Catalysis Today**, v.151, pp. 107-113, 2010.
- NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F.; A Fotocatálise Heterogênea e sua Aplicação Ambiental. **Química Nova**, v. 21, n. 1, pp. 69-72. 1998.
- NOLAN, N. T.; SYNNOTT, D. W.; SEERY, M. K.; HINDER, S. J.; WASSENHOVEN, A. V.; PILLAI, S. C.; Effect of N-doping on the photocatalytic activity of sol–gel TiO₂. **Journal of Hazardous Materials**, v. 211– 212, pp. 88– 94, 2012.
- NOORMORADI, H.; NIKAEEN, M.; KHIADANI, M. Removal of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX) from aqueous solutions by montmorillonite modified with nonionic surfactant: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study. **Chemical Engineering Journal**, v. 191, pp. 341– 348, 2012.
- OCHUMA, I. J.; OSIBO, O. O.; FISHWICK, R. P.; *et al.* Three-phase photocatalysis using suspended titania and titania supported on a reticulated foam monolith for water purification. **Catalysis Today**, v. 128, pp. 100–107, 2007.

OHTANI, B.; Photocatalysis A to Z—What we know and what we do not know in a scientific sense. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 11, pp. 157–178, 2010.

OLIVEIRA-MARTINS, C. R.; Avaliação da estrutura dos postos de revenda de combustíveis do Distrito Federal quanto à citotoxicidade e genotoxicidade. **Tese de Doutorado**. Unb, Brasília – DF, 2007.

OLIVEIRA-MARTINS, C. R.; GRISOLIA, C. K.; Toxicity and genotoxicity of wastewater from gasoline stations. **Genetics and Molecular Biology**, v.32, n. 4, pp. 853-856, 2009.

OROPEZA, F. E.; HARMER, J.; EGDELL, R. G.; PALGRAVE, R. G.; A critical evaluation of the mode of incorporation of nitrogen in doped anatase photocatalysts. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, pp. 960–969, 2010.

OUIDRI, S.; KHALAF, H.; Synthesis of benzaldehyde from toluene by a photocatalytic oxidation using TiO₂-pillared clays. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 207, pp. 268–273, 2009.

PARIDA, K. M.; NAIK, B.; Synthesis of mesoporous TiO_{2-x}N_x spheres by template free homogeneous co-precipitation method and their photo-catalytic activity under visible light illumination. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 333, pp. 269–276, 2009.

PATIL, A. B.; PATIL, K. R.; PARDESHIA, S. K.; Ecofriendly synthesis and solar photocatalytic activity of S-doped ZnO. **Journal of Hazardous Materials**, v. 183, pp. 315–323, 2010.

PELENTRIDOU, K.; STATHATOS, E.; KARASALI, H.; LIANOS, P.; Photodegradation of the herbicide azimsulfuron using nanocrystalline titania films as photocatalyst and low intensity Black Light radiation or simulated solar radiation as excitation source. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, pp. 756–760, 2009.

PENG, F.; CAI, L.YU, H. WANG; H.; YANG, J.; Synthesis and characterization of substitutional and interstitial nitrogen-doped titanium dioxides with visible light photocatalytic activity, **Journal of Solid State Chemistry**, v. 181, pp. 130–136, 2008.

PENG, T.;ZHAO, D.; DAI, K.; SHI, W.; HIRAO, K.; Synthesis of titanium dioxide nanoparticles with mesoporous anatase wall and high photocatalytic activity. **Journal of Physical Chemistry B** , v. 109, pp. 4947-4952, 2005.

PÉREZ-LARIOS, A.; LOPEZ, R.; HERNANDES-GORDILLO, A.; TZOMPANTZI, F.; GOMEZ, R.; TORRES, L. M. Improved hydrogen production from water splitting using TiO₂-ZnO mixed oxides photocatalysts. **Fuel**, v. 100, pp. 139–143, 2012

PRADO, A. G. S.; BOLZON, L. B.; PEDROSO, C. P.; MOURA, A. O.; COSTA, L. L.; Nb₂O₅ as efficient and recyclable photocatalyst for indigo carmine degradation. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 82, pp. 219-224, 2008.

- PUMA, G. L.; PUDDU, V.; TSANG, H. T.; GORA, A.; TOEPFER, B.; Photocatalytic oxidation of multicomponent mixtures of estrogens (estrone (E1), 17 β -estradiol (E2), 17 α -ethynylestradiol (EE2) and estriol (E3)) under UVA and UVC radiation: Photon absorption, quantum yields and rate constants independent of photon absorption. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, pp. 388–397, 2010.
- QU, X-G.; LIU, W.-X.; MA, J.; CAO, W.; Research on Photodegradation of Formaldehyde by Nanocrystalline N-TiO₂ Powders under Visible Light Irradiation. **Research on Chemical Intermediates**, v. 35, pp. 313–320, 2009.
- RIBEIRO, E. S.; FRANCISCO, M. S. P.; GUSHIKEM, Y.; GONÇALVES, J. E.; Princípios Básicos de XAS e XPS. **Chemkeys**, 2013.
- RISTIĆ, M.; POPOVIC, S.; MUSIC, S.; Sol-gel synthesis and characterization of Nb₂O₅ powders. **Materials Letter**, v. 58, pp 2658-2663, 2004.
- ROCHA, L. A.; Materiais meso-estruturados luminescentes. **Tese de Doutorado**, UNESP, Araraquara – SP, 2010.
- RODRIGUES, A. C.; BOROSKI, M.; SHIMADA, N. S.; GARCIA, J. C.; NOZAKI, J.; HIOKA, N.; Treatment of paper pulp and paper mill wastewater by coagulation–flocculation followed by heterogeneous photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. v. 194, pp. 1-10, 2008.
- RODRIGUES, L. A.; SILVA, M. L. C. P.; Synthesis of Nb₂O₅.nH₂O nanoparticles by water-in-oil microemulsion. **Journal off non-crystalline solids**, v. 356, pp. 125-128, 2010.
- ROSS, C. F.; **Headspace Analysis: Comprehensive Sampling and Sample Preparation**. 1st edition, Elsevier, v.2, pp. 27-50, 2012.
- RUSSEL, J.B.; **Química Geral**. 2^a edição, Makron Books, São Paulo-SP, v. 1, 1994. (Capítulo 6).
- SANGKHUN, W.; LAOKIAT, L.; TANBOONCHUY, V.; KHAMDAHSAG, P; GRISDANURAK, N.; Photocatalytic degradation of BTEX using W-doped TiO₂ immobilized on fiberglass cloth under visible light. **Superlattices and Microstructures**, v. 52, n. 4, pp. 632–642, 2012.
- SANTANA, V. S. Desempenho de semicondutores na degradação fotocatalítica do fenol e da vinhaça sob radiação Vis, UV e solar. **Tese de Doutorado**, UEM, Maringá-PR, 2006.
- SCARAMAL, J. P. S.; Incorporação de porfirinas em matrizes sol-gel: preparação e caracterização espectroscópica. **Dissertação de Mestrado**, UNICENTRO, Guarapuava-PR, 2010.
- SEMA, SECRETARIA ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS; **Resolução 021**, 2011.

SERPONE, N.; Relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.104, pp. 1-12, 1997.

SHIFU, C.; WEI, Z.; SUJUAN, Z.; WEI, L.; Preparation, characterization and photocatalytic activity of N-containing ZnO powder. **Chemical Engineering Journal**, v. 148, pp. 263–269, 2009.

SHINDE, S.S.; BHOSALE, C.H.; RAJPURE, K.Y.; Photocatalytic degradation of toluene using sprayed N-doped ZnO thin films in aqueous suspension. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 113, pp. 70-77, 2012.

SILVA, J. B.; RODRIGUES, J. A. J.; NONO, M. C. A.; Caracterização De Materiais Catalíticos. **Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais**, INPE, São José dos Campo-SP, 2008.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R.; **Principles of Instrumental Analysis**. 6th edition, Thomson Brooks/Cole, 2007.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B.; **Química Orgânica**. 8. Edição, Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2005.

SOUZA, E. E. S.; degradação fotocatalítica de derivados de petróleo em águas subterrâneas: estudo da influência do etanol. **Dissertação de Mestrado**. UNIT, Aracaju-SE, 2009.

SOUZA, R. P.; SANTANA, V. S.; GIMENES, M. L.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C.; Influência da Composição das Fases Anatase/Rutile na Degradação Fotocatalítica da Vinhaça. **Anais do XXII CICAT – Congresso Ibero-americano de Catálise**. Chile. 2010.

STRINI, A.; CASSESE, S.; SCHIAVI, L.; Measurement of benzene, toluene, ethylbenzene and o-xylene gas phase photodegradation by titanium dioxide dispersed in cementitious materials using a mixed flow reactor. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 61, n. 1–2, pp. 90-97, 2005.

SU, C.; HONG, B.-Y.; TSENG, C.-M.; Sol–gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide. **Catalysis Today**, v. 96, pp. 119–126, 2004.

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, pp. 312–319, 2008.

TANABE, K.; Catalytic application of niobium compounds. **Catalysis Today**, v. 78, pp. 65–77, 2003.

TANG, F.; YANG, X.; A “deactivation” kinetic model for predicting the performance of photocatalytic degradation of indoor toluene, o-xylene, and benzene. **Building and Environment**, v. 56, pp. 329-334, 2012.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: Planilhas Eletrônicas para Cálculos de Planejamentos Experimentais, um Tutorial. **Química Nova**, v. 29, n. 2, pp. 338-350, 2006.

TIAN, J.; CHEN, L.; DAI, J.; WANG, X.; YIN, Y.; WU, P.; Preparation and characterization of TiO₂, ZnO, and TiO₂/ZnO nanofilms via sol-gel process. **Ceramics International**, v. 35, pp. 2261-2270, 2009.

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA, disponível em <<http://www.fis.ufba.br>>. Acesso em 10/03/2013.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO, disponível em <<http://www.degeo.ufop.br>>. Acesso em 05/05/2013.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ, disponível em <<http://www.ufpa.br>>. Acesso em 23/05/2013.

VAEZI, M. R.; Two-step solochemical synthesis of ZnO/TiO₂ nano-composite materials. **Journal of materials processing technology**, v 205, pp. 332-337, 2008.

VALENTE, J. P. S.; PADILHA, P. M.; FLORENTINO, A. O.; Studies on the adsorption and kinetics of photodegradation of a model compound for heterogeneous photocatalysis onto TiO₂. **Chemosphere.**, v. 64, pp. 1128-1133, 2006.

WANG, J; JIANG, Z; ZHANG, L; KANG, P; XIE, Y; LV, Y; XU, R; ZHANG, X; Sonocatalytic degradation of some dyestuffs and comparison of catalytic activities of nano-sized TiO₂, nano-sized ZnO and composite TiO₂/ZnO powders under ultrasonic irradiation. **Ultrasonics Sonochemistry**, v.16, p. 225-231, 2009.

WANG, R.; XIN, J. H.; YANG, Y.; LIU, H.; XU, L.; HU, J.; The characteristics and photocatalytic activities of silver doped ZnO nanocrystallites. **Applied Surface Science**, v. 227, pp. 312-317, 2004.

YAO, T.; **Encyclopedia of Materials: Science and Technology**, 2008, pp. 9883-9887.

YAP, P.-S.; LIM, T.-T.; LIM, M., SRINIVASAN, M.; Synthesis and characterization of nitrogen-doped TiO₂/AC composite for the adsorption-photocatalytic degradation of aqueous bisphenol-A using solar light. **Catalysis Today**, v. 151, pp. 8-13, 2010.

ZHA, Y.; The Rational Preparation of Niobia Supported and Promoted Platinum Catalysts. **Tese de Doutorado**, University of Illinois-Chicago, 2007.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F.; Mecanismo de Fotodegradação de Compostos Orgânicos Catalisada por TiO₂. **Química Nova**, v. 21, n. 3, 1998.

APÊNDICE 1 – Gráficos do pH_{ZPC} dos catalisadores.

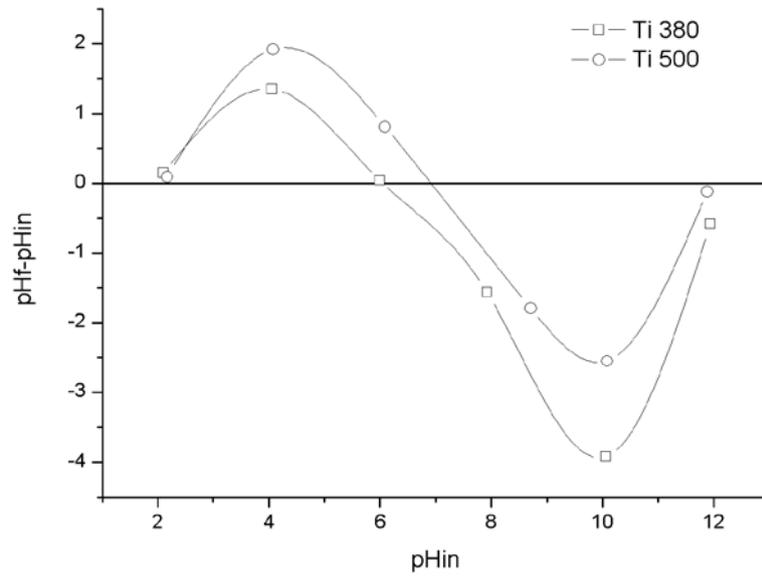


Figura A.1 – pH_{ZPC} dos catalisadores Ti 380 e Ti 500.

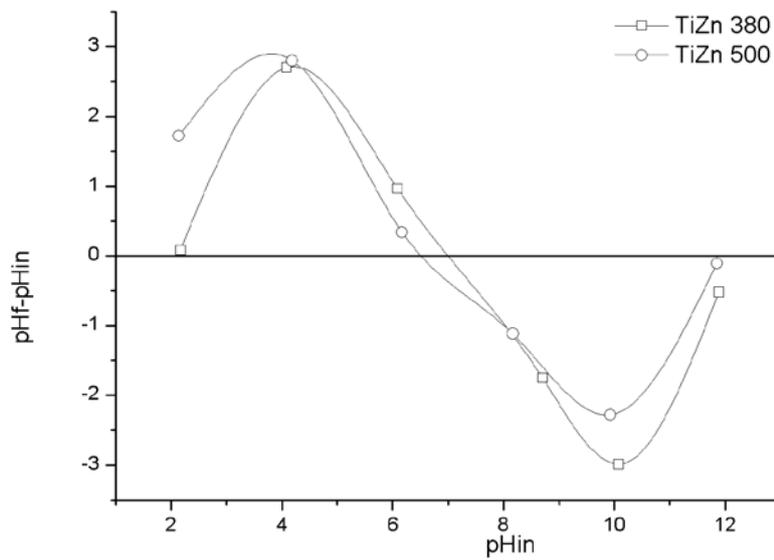


Figura A.2 – pH_{ZPC} dos catalisadores TiZn 380 e TiZn 500.

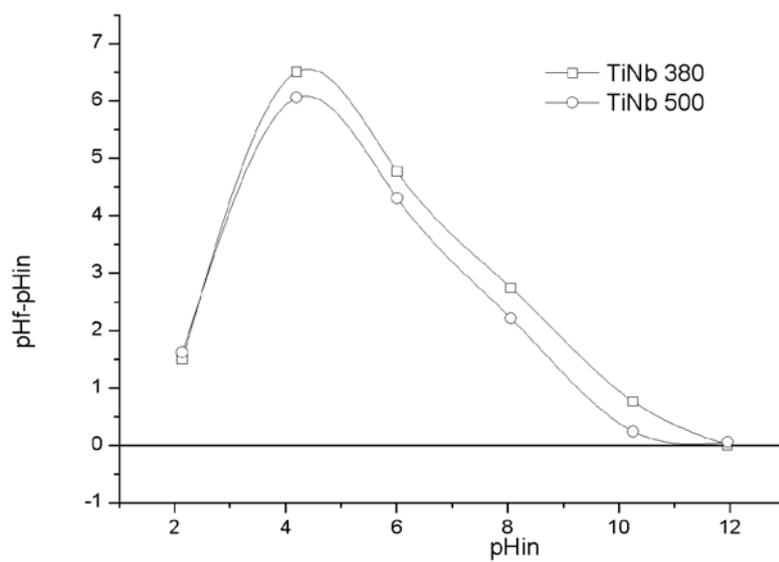


Figura A.3 – pH_{ZPC} dos catalisadores TiNb 380 e TiNb 500.

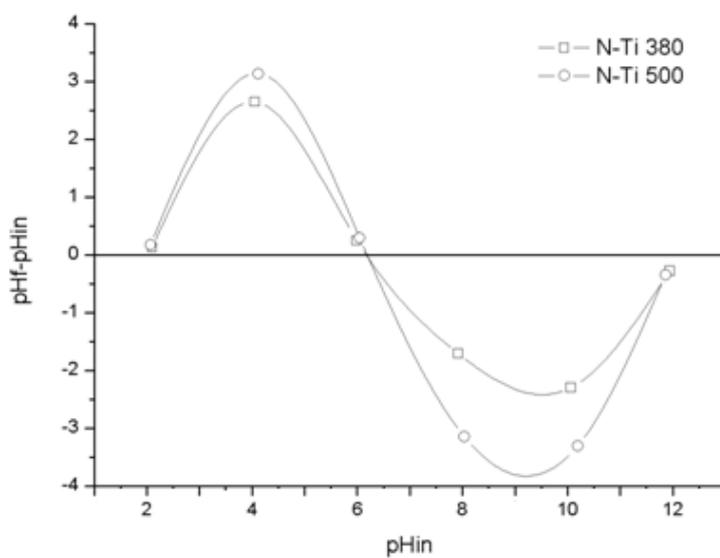


Figura A.4 – pH_{ZPC} dos catalisadores N-Ti 380 e N-Ti 500.

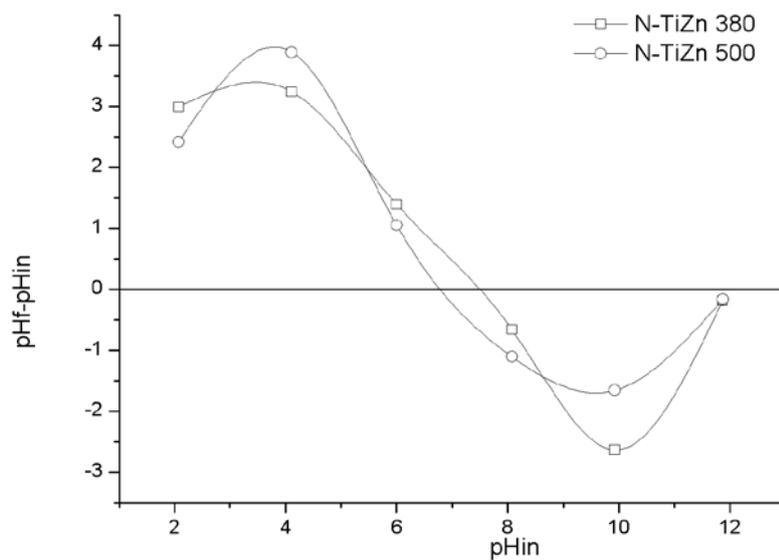


Figura A.5 – pH_{ZPC} dos catalisadores N-TiZn 380 e N-TiZn 500.

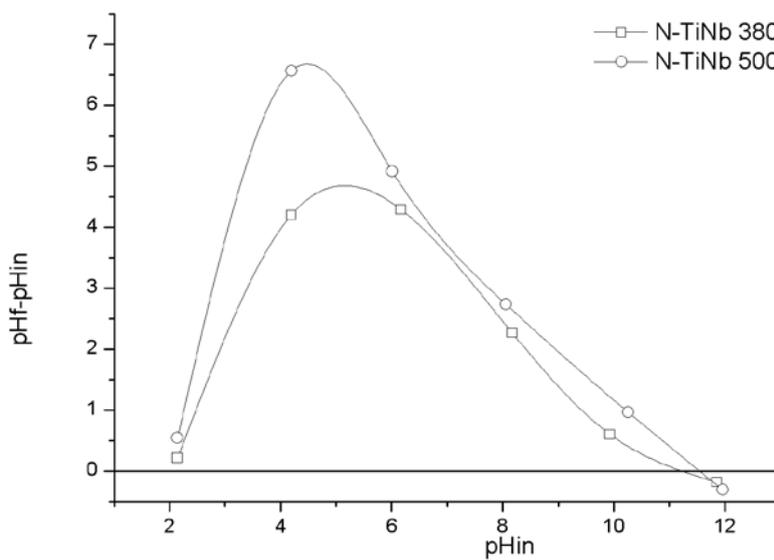


Figura A.6 – pH_{ZPC} dos catalisadores N-TiNb 380 e N-TiNb 500.

APÊNDICE 2 – Gráficos para obtenção da *band gap* dos catalisadores.

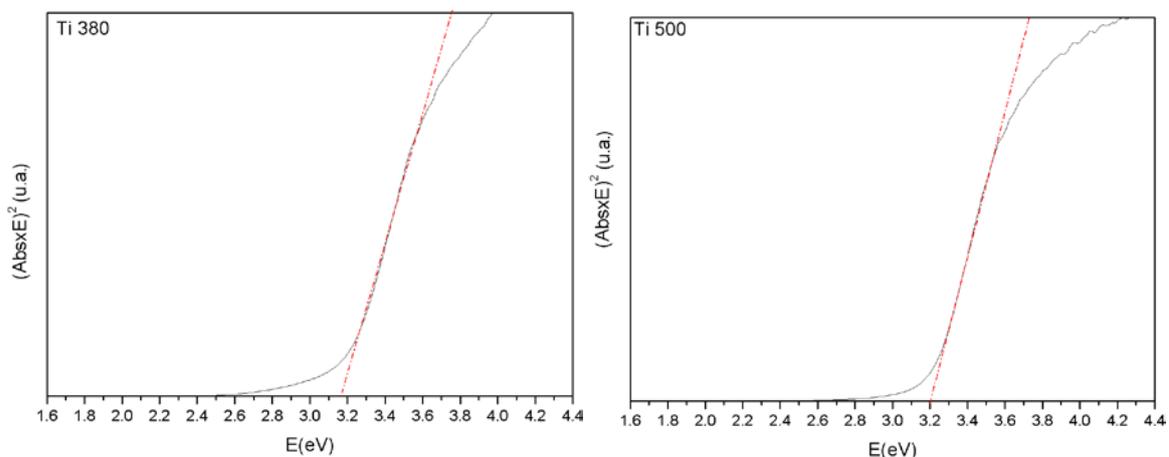


Figura A.7 – Energia de *Band gap* dos catalisadores Ti 380 e Ti 500.

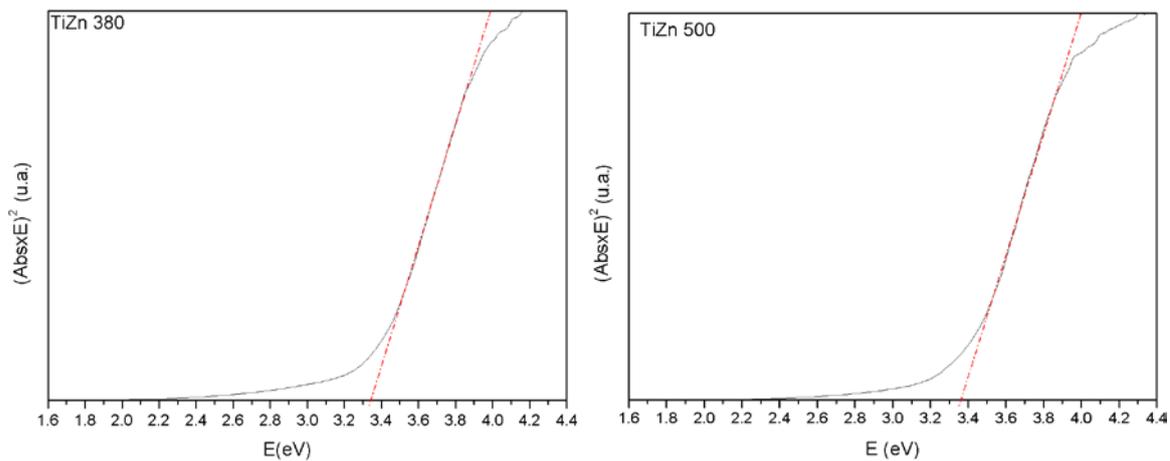


Figura A.8 – Energia de *Band gap* dos catalisadores TiZn 380 e TiZn 500°C.

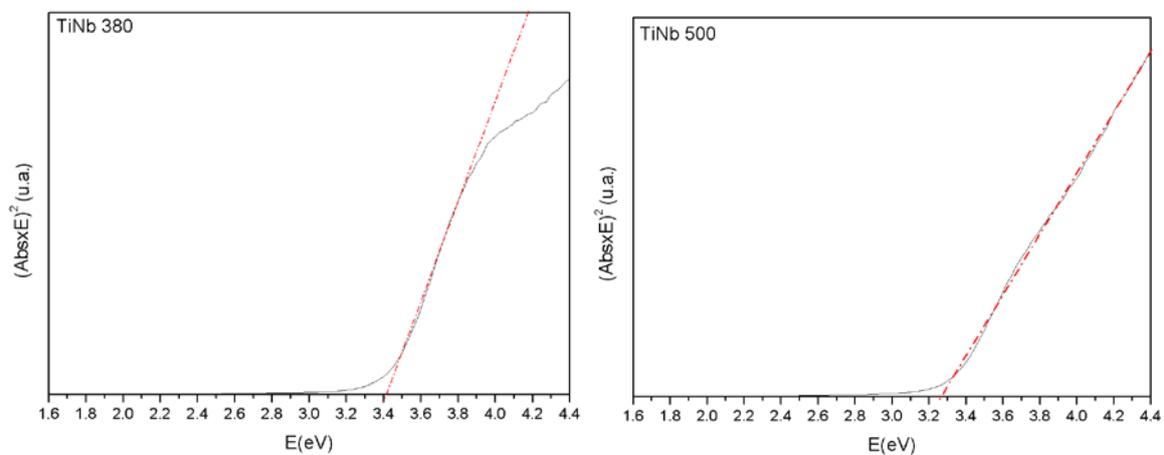


Figura A.9 – Energia de *Band gap* do catalisador TiNb 380 e TiNb 500.

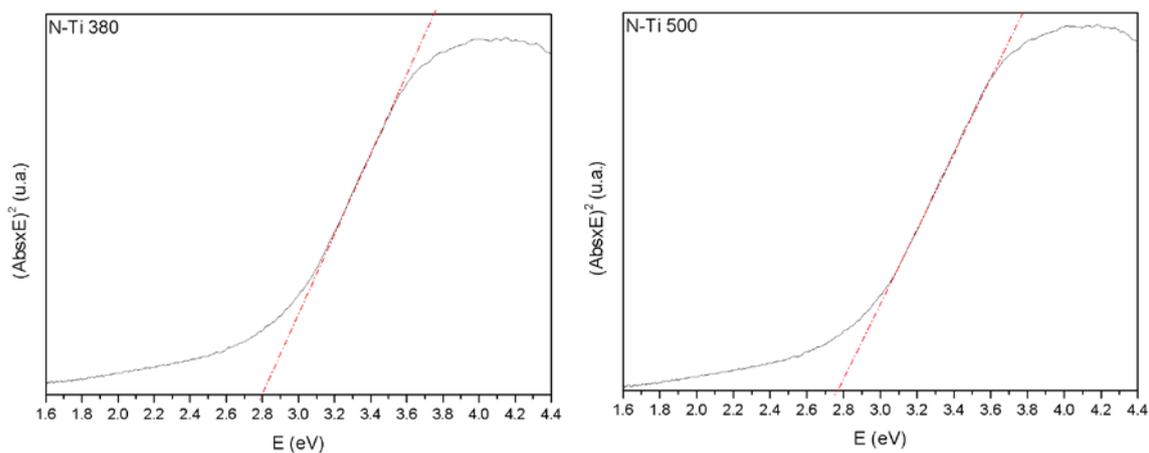


Figura A.10 – Energia de *Band gap* do catalisador N-Ti 380 e N-Ti 500.

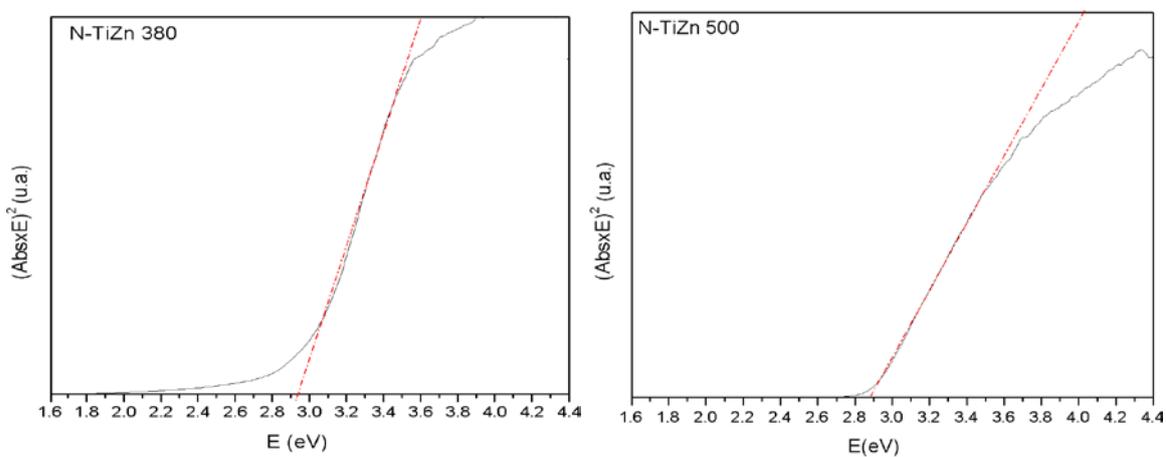


Figura A.11 – Energia de *Band gap* do N-TiZn 380 e N-TiZn 500.

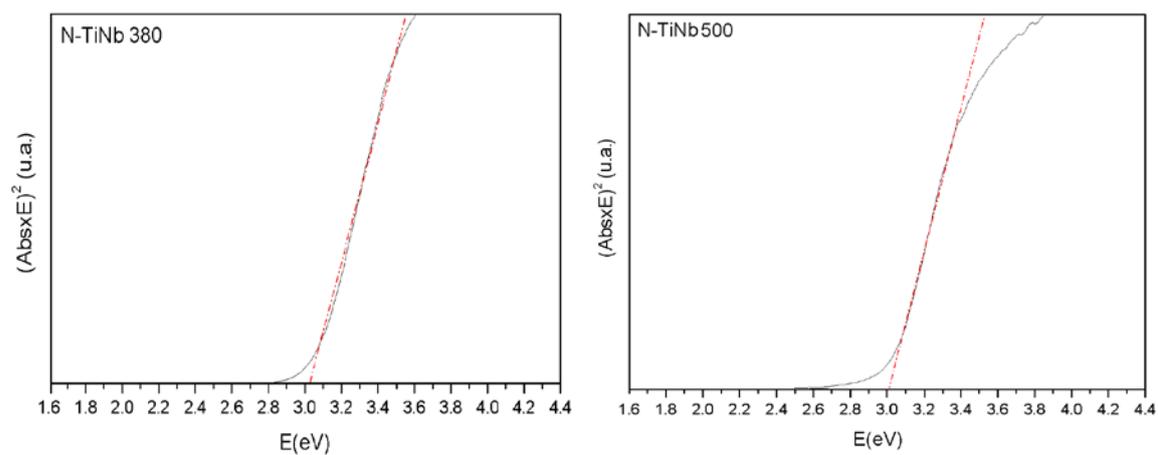


Figura A.12 – Energia de *Band gap* do N-TiNb 380 e N-TiNb 500.

APÊNDICE 3 – Resumo dos Resultados de Caracterização dos Catalisadores

Catalisador	Área Específica (m²/g)	Diâmetro de partícula (nm)	Diâmetro de poros (nm)	pH_{ZPC}	Band Gap (eV)	% atômica de Nitrogênio	N^o de fótons abs. luz negra (10⁴mol)	N^o de fótons abs. LED branca (10⁴mol)
Ti 380	62,8	22,6	3,18	6,1	3,18		17,12	1,25
Ti 500	39,2	36,2	3,83	7,4	3,20		11,13	1,03
TiZn 380	161,0	8,8	1,97	7,6	3,34		22,5	1,27
TiZn 500	71,7	19,8	4,01	6,6	3,36		12,18	1,25
TiNb 380	94,7	15,0	2,63	11,9	3,40		23,97	1,62
TiNb 500	54,0	26,3	2,77	11,9	3,28		14,61	1,3
N-Ti 380	98,9	14,3	4,15	6,6	2,80		18,19	2,26
N-Ti 500	40,5	35,0	4,25	6,4	2,78	0,41	23,03	2,1
N-TiZn 380	175,7	8,1	2,76	7,5	2,94		23,48	3,79
N-TiZn 500	102,1	13,9	3,60	7,2	2,88	0,64	17,10	2,41
N-TiNb 380	121,5	11,7	2,70	11,7	3,04		26,04	6,01
N-TiNb 500	57,7	24,6	2,97	11,8	3,02	0,49	21,73	4,55

APÊNDICE 4 – Planilhas de Cálculo do Planejamento Composto Central



Planejamento Composto Central - Modelo Quadrático Três Variáveis



Identificação: N-Ti 500 Data: 18/05/2013

Planejamento				Resp.	Estim.	Coeficientes		Erro	t(4)	p
Ensaio	X ₁	X ₂	X ₃	y	ŷ	SG	b _i			
1	-1	-1	-1	60.853	59.15944	SG	b ₀ 36.99 ±	0.246321537	150.2	1E-08
2	1	-1	-1	44.083	49.44106	SG	b ₁ 1.033 ±	0.149209485	6.921	0.002
3	-1	1	-1	47.156	43.87871	SG	b ₂ -3.522 ±	0.149209485	23.6	2E-05
4	1	1	-1	61.662	52.85268	SG	b ₃ -14.99 ±	0.149209485	100.4	6E-08
5	-1	-1	1	20.915	27.85673	SG	b ₁₁ -2.16 ±	0.149226773	14.48	1E-04
6	1	-1	1	21.604	23.0137	SG	b ₂₂ -1.153 ±	0.149226773	7.725	0.002
7	-1	1	1	17.584	10.35834	SG	b ₃₃ 2.665 ±	0.149226773	17.86	6E-05
8	1	1	1	24.382	24.20766	SG	b ₁₂ 4.673 ±	0.194961535	23.97	2E-05
9	-1.682	0	0	26.921	29.14471	SG	b ₁₃ 1.219 ±	0.194961535	6.252	0.003
10	1.682	0	0	32.202	32.61882	SG	b ₂₃ -0.554 ±	0.194961535	2.844	0.047
11	0	-1.682	0	47.7	39.65575					
12	0	1.682	0	17.124	27.80878					
13	0	0	-1.682	65.636	69.74278					
14	0	0	1.682	20.793	19.32675					
15	0	0	0	36.33	36.99376					
16	0	0	0	37.33	36.99376					
17	0	0	0	37.83	36.99376					
18	0	0	0	36.93	36.99376					
19	0	0	0	37	36.99376					
Nível de significância (α)									0.05	↕

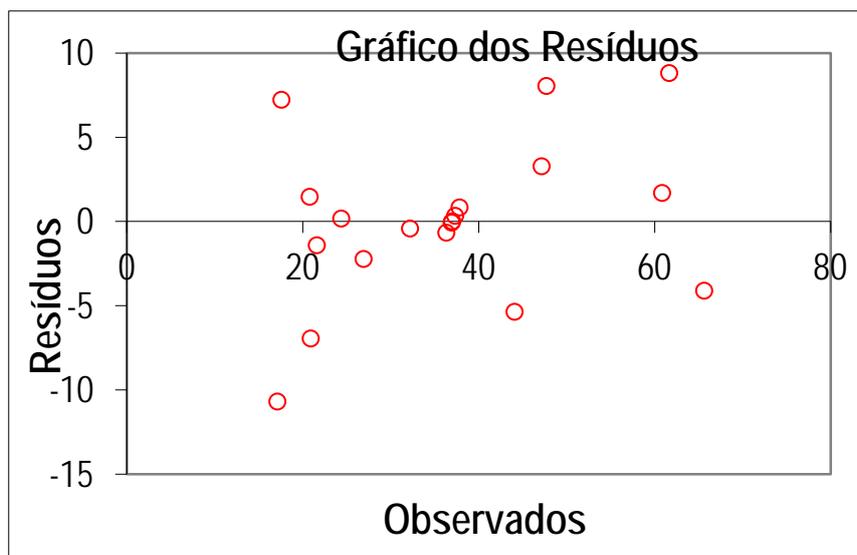
Parâmetros para a ANOVA

n° de parâmetros (p)	10
n° total de observações (n)	19
n° de níveis (m)	15
Nível de significância (α)	0.05



Análise de Variância - Modelo Quadrático

FV	SQ	nGL	MQ	Fcalc.	SG	p
Regressão	3649.72	9	405.524	8.55531	SG	0.001881
Resíduos	426.603	9	47.4003			
F. Ajuste	425.386	5	85.0773	279.786	SG	3.55E-05
Erro Puro	1.21632	4	0.30408			
Total	4076.32	18				
% variação explicada				89.5346		
% máx. de variação explicável				99.9702		





Planejamento Composto Central - Modelo Quadrático Três Variáveis

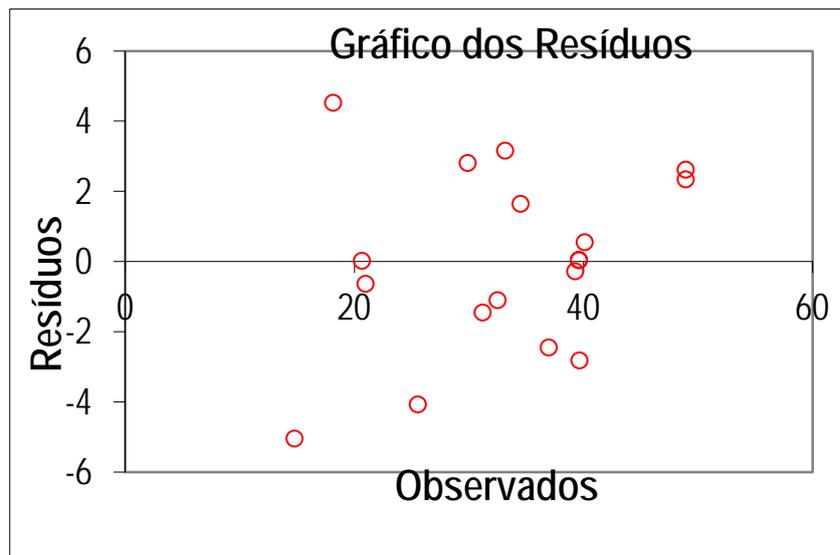


Identificação: N-TiZn 500 Data: 18/05/2013

Ensaio	Planejamento			Resp.	Estim.	Coeficientes		Erro	t(4)	p
	X ₁	X ₂	X ₃	y	\hat{y}					
1	-1	-1	-1	48.941	46.59676	SG	b ₀	39.57 ± 0.1330417	297.4	8E-10
2	1	-1	-1	39.663	42.47809	SG	b ₁	0.967 ± 0.0805901	12	3E-04
3	-1	1	-1	29.908	27.09724	SG	b ₂	-7.873 ± 0.0805901	97.7	7E-08
4	1	1	-1	33.177	30.01422	SG	b ₃	-5.582 ± 0.0805901	69.26	3E-07
5	-1	-1	1	31.213	32.66309	SG	b ₁₁	-2.939 ± 0.0805995	36.47	3E-06
6	1	-1	1	32.517	33.61507	SG	b ₂₂	-2.294 ± 0.0805995	28.46	9E-06
7	-1	1	1	18.161	13.63322	SG	b ₃₃	-3.368 ± 0.0805995	41.79	2E-06
8	1	1	1	20.989	21.62085	SG	b ₁₂	1.759 ± 0.1053015	16.7	8E-05
9	-1.682	0	0	25.555	29.62385	SG	b ₁₃	1.268 ± 0.1053015	12.04	3E-04
10	1.682	0	0	34.525	32.87766		b ₂₃	0.117 ± 0.1053015	1.115	0.327
Nível de significância (α) 0.05										
11	0	-1.682	0	48.94	46.31937		Parâmetros para a ANOVA			
12	0	1.682	0	14.791	19.83314		n° de parâmetros (p)	10		
13	0	0	-1.682	36.98	39.42578		n° total de observações (n)	19		
14	0	0	1.682	20.673	20.64873		n° de níveis (m)	15		
15	0	0	0	40.12	39.56644		Nível de significância (α)	0.05		
16	0	0	0	39.612	39.56644					
17	0	0	0	39.29	39.56644					
18	0	0	0	39.612	39.56644					
19	0	0	0	39.612	39.56644					

Análise de Variância - Modelo Quadrático

FV	SQ	nGL	MQ	Fcalc.	SG	p
Regressão	1592.34	9	176.927	14.034	SG	0.000275
Resíduos	113.464	9	12.6071			
F. Ajuste	113.109	5	22.6218	255.016	SG	4.27E-05
Erro Puro	0.35483	4	0.08871			
Total	1705.81	18				
% variação explicada				93.3484		
% máx. de variação explicável				99.9792		





Planejamento Composto Central - Modelo Quadrático
Três Variáveis



Identificação: N-TiNb 500 Data: 18/05/2013

Ensaio	Planejamento			Resp.	Estim.	Coeficientes		Erro	t(4)	p
	X ₁	X ₂	X ₃	y	\hat{y}	SG	b _i	±		
1	-1	-1	-1	48.941	49.56305	SG	b ₀	47.07 ± 0.1320188	356.5	4E-10
2	1	-1	-1	39	40.06206	SG	b ₁	1.945 ± 0.0799705	24.32	2E-05
3	-1	1	-1	29.908	25.2884	SG	b ₂	-6.758 ± 0.0799705	84.51	1E-07
4	1	1	-1	33.177	30.15991	SG	b ₃	-4.507 ± 0.0799705	56.36	6E-07
5	-1	-1	1	31.213	30.77272	SG	b ₁₁	-5.156 ± 0.0799798	64.46	3E-07
6	1	-1	1	32.517	33.67923	SG	b ₂₂	-4.569 ± 0.0799798	57.13	6E-07
7	-1	1	1	18.161	13.64157	SG	b ₃₃	-5.585 ± 0.0799798	69.83	3E-07
8	1	1	1	35	30.92058	SG	b ₁₂	3.593 ± 0.1044918	34.39	4E-06
9	-1.682	0	0	25.555	29.21347	SG	b ₁₃	3.102 ± 0.1044918	29.69	8E-06
10	1.682	0	0	34.525	35.75478	SG	b ₂₃	1.786 ± 0.1044918	17.09	7E-05
11	0	-1.682	0	48.609	45.51163					
12	0	1.682	0	14.791	22.77662					
13	0	0	-1.682	36.98	38.85209					
14	0	0	1.682	20.673	23.68915					
15	0	0	0	47.09	47.07054					
16	0	0	0	47.59	47.07054					
17	0	0	0	46.909	47.07054					
18	0	0	0	47.509	47.07054					
19	0	0	0	47.09	47.07054					

Nível de significância (α) 0.05

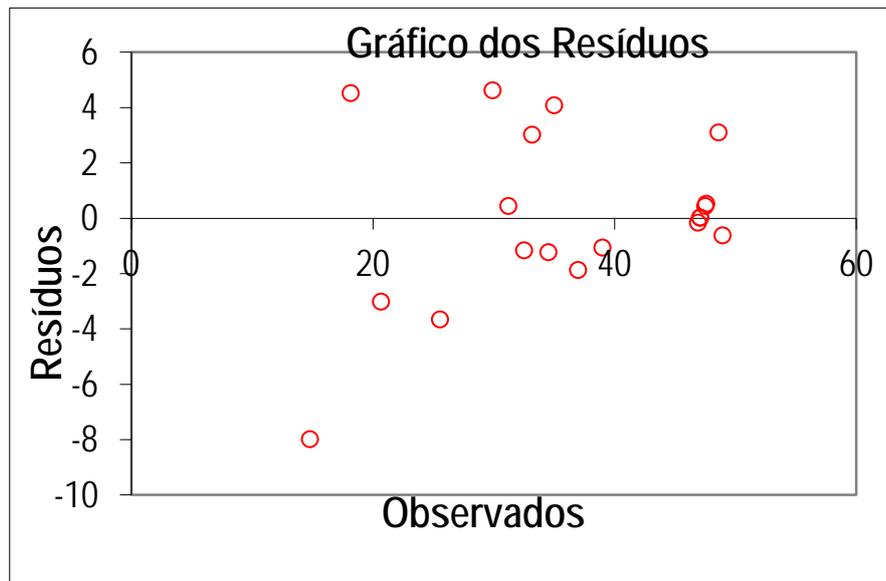
Parâmetros para a ANOVA

n° de parâmetros (p)	10
n° total de observações (n)	19
n° de níveis (m)	15
Nível de significância (α)	0.05



Análise de Variância - Modelo Quadrático

FV	SQ	nGL	MQ	Fcalc.	p
Regressão	1991.55	9	221.284	11.5841 SG	0.000589
Resíduos	171.921	9	19.1024		
F. Ajuste	171.572	5	34.3144	392.846 SG	1.8E-05
Erro Puro	0.34939	4	0.08735		
Total	2163.47	18			
% variação explicada				92.0535	
% máx. de variação explicável				99.9839	



ANEXO 1 – Procedimento da Cetesb para análise de toxicidade pelo método Microtox®

BIOENSAIO DE TOXICIDADE AGUDA COM VÍBRIO FISCHERI EM AMOSTRAS AQUOSAS - SISTEMA MICROTOX - SQ PRLB-018**1 - OBJETIVO**

Este Procedimento Operacional Padrão descreve o método do ensaio de toxicidade aguda com *Vibrio fischeri* utilizando o equipamento Analisador de Toxicidade Sistema Microtox Modelo 500 e Software MicrotoxOmni para a detecção do efeito tóxico de amostras ambientais aquosas.

2 - DEFINIÇÕES

- **Água altamente purificada** - água produzida em sistema de purificação que tenha resistividade mínima de 10 megohms-cm (condutividade inferior a 0,1 µS/cm)
- **CE50 15'** - Concentração efetiva da amostra que causa 50% de redução na quantidade de luz emitida por *Vibrio fischeri*, microrganismo teste, a 15 °C, após 15 minutos de exposição.
- **CE20 15'** - Concentração efetiva da amostra que causa 20% de redução na quantidade de luz emitida por *Vibrio fischeri*, microrganismo teste, a 15 °C, após 15 minutos de exposição
- **Dilúente Microtox** - Solução de cloreto de sódio a 2%
- **Efeito gama (γ)** - É a razão entre o decréscimo na quantidade de luz emitida pelo organismo-teste (*Vibrio fischeri*) e a quantidade de luz remanescente nesse período.
- **Reagente Microtox** - Cultura liofilizada de *Vibrio fischeri*, contendo 10⁸ células por ampola que deve ser estocada entre -25 °C e -20 °C. O reagente, Microtox Acute Reagent, é fornecido pela Azur Environmental com certificado de qualidade.
- **Software MicrotoxOmni**: Programa para computadores desenvolvido pelo Sistema Microtox aquisição, análise de dados e emissão de relatórios de testes com o Sistema Microtox
- **Solução de ajuste osmótico (SAO)** - Solução de cloreto de sódio a 22%
- **Solução de reconstituição** - Água altamente purificada para reconstituição do reagente Microtox.
- ***Vibrio fischeri*** - Bactéria marinha luminescente (anteriormente classificada como *Photobacterium phosphoreum*) utilizada como microrganismo-teste no bioensaio de toxicidade aguda.

3 - PROCEDIMENTOS**3.1 - PRINCÍPIO DO MÉTODO**

- 3.1.1 - Este bioensaio baseia-se na medida da quantidade de luz emitida pela bactéria marinha *Vibrio fischeri*, na presença e ausência da amostra em teste. Nessa bactéria, a emissão de luz visível ocorre através de um processo enzimático. A inibição de qualquer das inúmeras enzimas envolvidas neste processo irá causar diminuição da quantidade de luz emitida.
- 3.1.2 - Para realização do bioensaio, diferentes alíquotas das amostras a serem testadas são adicionadas a suspensões bacterianas (10⁸ células) e a produção de luz é medida após 5 e 15 minutos de contato.
- 3.1.3 - O decréscimo da quantidade de luz emitida nas diferentes concentrações é calculado e determinada a CE50.

3.2 - INTERFERÊNCIAS**3.2.1 - Coloração**

Amostras com coloração, principalmente vermelha ou marrom, podem causar uma redução não específica no nível de luz que não se diferencia da redução causada por uma substância tóxica. Nesse caso proceder como descrito na IOT Correção da absorvância para amostras coloridas.

3.2.2 - Turbidez

Resultante da presença de sólidos em suspensão pode também interferir na transmissão da luz emitida pela bactéria, e, portanto na estimativa da toxicidade da amostra. Amostras com alta

BIOENSAIO DE TOXICIDADE AGUDA COM VÍBRIO FISCHERI EM AMOSTRAS AQUOSAS - SISTEMA MICROTOX - SQ PRLB-018

turbidez podem ser centrifugadas a 5000 g por 10 minutos antes do teste ou testadas de acordo a IOT Correção da absorvância para amostras coloridas.

3.2.3 - pH

- 3.2.3.1 - Medir o pH das amostras antes dos testes. Valores de pH entre 6,0 e 8,5 não causam interferência no resultado analítico. Nos casos em que o pH não está nessa faixa contatar o cliente.
- OBS.:** Realizar o ensaio sem ajuste de pH, caso não seja possível entrar em contato com o cliente.
- 3.2.3.2 - Esclarecer ao cliente que as seguintes opções são disponíveis:
 - 3.2.3.2.1 - Realizar o ensaio no pH natural e liberar o boletim de análises com a seguinte nota: pH superior (ou inferior) à _____. Possível interferência nos resultados analíticos.
 - 3.2.3.2.2 - Ajustar o pH da amostra dentro da faixa adequada (6,0 a 8,5), adicionando-se ácido clorídrico ou hidróxido de sódio. A concentração de ácido ou base deve ser selecionada para limitar o volume adicionado à amostra, de modo que não represente mais do que 5% do volume total.
 - 3.2.3.2.3 - Efetuar o(s) ensaio(s) na(s) condição(ões) escolhida(s) pelo cliente.
- OBS.:** O volume de ácido ou base utilizados na correção do pH deve ser considerado no cálculo da concentração final da amostra testada.

3.2.4 - Salinidade

- 3.2.4.1 - Adicionar 0,1 mL de uma solução de NaCl a 22% para cada 1 mL de amostra testada. Amostras de águas salobras, salinas ou de origem desconhecida devem ter sua salinidade medida antes do início do ensaio (IOT Refratômetro Leica 10419). As amostras que apresentarem salinidade entre 20 e 50 g/L de NaCl equivalentes, não adicionar solução de NaCl 22%.
- 3.2.4.2 - Caso a salinidade seja maior que 50 g/L, realizar o ensaio sem a adição da solução de NaCl 22% e liberar o boletim de análises com a seguinte nota: Salinidade superior a 50 g/L. Possível interferência nos resultados analíticos.

3.3 - MATERIAIS

- 3.3.1 - Sistema analisador de toxicidade - Microtox Modelo 500.
- 3.3.2 - Reagente Microtox.
- 3.3.3 - Solução de reconstituição.
- 3.3.4 - Dilúente Microtox.
- 3.3.5 - Solução de ajuste osmótico (SAO).
- 3.3.6 - Cubetas de vidro borossilicato não tóxico.
- 3.3.7 - Solução de sulfato de zinco 100 mg/L.
- 3.3.8 - Software MicrotoxOmni.
- 3.3.9 - Micropipetadores automáticos da marca Gilson modelos Pipetman e/ou Disitriman.
- 3.3.10 - Pinça metálica.

3.4 - ENSAIO PARA CONCENTRAÇÃO DE ATÉ 45% (PROCEDIMENTO BÁSICO)

O teste utilizando o procedimento básico permite a análise da amostra na concentração máxima de 45%. Para o cálculo da CE50 ou CE20 são necessárias 4 concentrações da amostra e uma solução não tóxica controle (Dilúente Microtox). Utiliza-se nesse procedimento uma série geométrica de diluições, onde cada diluição é 50% da anterior.

No caso de amostras recebidas e/ou mantidas congeladas, estas devem ser retiradas do congelador no dia anterior ao teste e deixadas a temperatura ambiente, garantindo que as mesmas estejam descongeladas no momento do ensaio.

BIOENSAIO DE TOXICIDADE AGUDA COM VIBRIO FISCHERI EM AMOSTRAS AQUOSAS - SISTEMA MICROTOX - SQ PR/LB-018

- 3.4.1 - Preencher o Formulário de Ficha de Análise para o Sistema Microtox (cuja a impressão deverá ser solicitada ao Setor de Gráfica: A4 00434-V01).
- 3.4.2 - Ligar o computador que deve estar conectado ao analisador de toxicidade.
- 3.4.3 - Configurar o microcomputador, de forma a adequá-lo para software MicrotoxOmni, conforme as instruções abaixo:
- 3.4.3.1 - Acessar o software através do atalho Meu Computador/Painel de controle/Configurações regionais;
- 3.4.3.2 - Selecionar a tela "Número";
- 3.4.3.3 - Em "Símbolo Decimal", preencher o campo com um ponto ".";
- 3.4.3.4 - Em "Símbolo de Agrupamento de Dígitos", preencher o campo com uma vírgula "," e clicar em "aplicar" e depois em "OK".

OBS.: Não é necessário reiniciar o computador para que essas alterações sejam implementadas. Após o uso do MicrotoxOmni as configurações originais do seu computador poderão ser restabelecidas.

- 3.4.4 - Abrir o programa MicrotoxOmni;
- 3.4.4.1 - Acessar ao programa através do dígito do nome do usuário e sua respectiva senha

OBS.: O banco de dados db1.mdb armazena os dados gerados pelo programa e é salvo diretamente em servidor específico determinado pela informática da CETESB em área reservada para EAMIM com acesso controlado. O procedimento de back up (segurança) está descrito no anexo 1.

- 3.4.4.2 - Selecionar "Run a Test";
- 3.4.4.3 - Selecionar "Current Templates File" e em seguida "Templates.mtl";
- 3.4.4.4 - Selecionar protocolo Basic test e em seguida NEXT;
- 3.4.4.5 - Preencher o campo "Enter Test Description" Com a descrição da amostra.

OBS.: O campo "Test.Toxicant" não precisa ser preenchido.

- 3.4.4.6 - Selecionar a opção "Additional Data";
- 3.4.4.7 - Preencher o campo "Reagent Lot Number" com os dados relativos ao lote do reagente a ser utilizado no teste;
- 3.4.4.8 - Selecionar "Finish";
- 3.4.4.9 - Selecionar "Next";
- 3.4.4.10 - Preencher o campo sample1 com o número da amostra.
- 3.4.4.11 - Selecionar "OK".

3.4.5 - O programa possui um tutor que o guiará nas etapas seguintes até o final do teste. Essas etapas são sumarizadas a seguir:

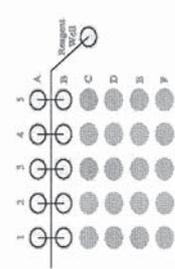


Figura 1 - Diagrama esquemático dos poços do Analisador de Toxicidade Aguda - Sistema Microtox, Modelo 500

- 3.4.5.1 - Colocar cubetas nos poços A1 a A5 (figura 1) e no poço do reagente.
- 3.4.5.2 - Transferir 1 mL de solução de reconstituição Microtox para a cubeta contida no poço do reagente.
- 3.4.5.3 - Aliquotar o diluente Microtox, colocando 10 mL em um frasco limpo.
- 3.4.5.4 - Adicionar 0,5 mL de diluente Microtox nas cubetas B1 a B5.
- 3.4.5.5 - Adicionar 1 mL de diluente Microtox nas cubetas A1 a A4. Descartar o restante do diluente aliquotado.

BIOENSAIO DE TOXICIDADE AGUDA COM VIBRIO FISCHERI EM AMOSTRAS AQUOSAS - SISTEMA MICROTOX - SQ PR/LB-018

- 3.4.5.6 - Adicionar 2,5 mL da amostra na cubeta A5 e em seguida 0,25 mL de SAO, na cubeta A5 e homogeneizar pelo menos 5 vezes com o auxílio de um pipetador. Descartar 0,75 mL do volume da cubeta A5.
- 3.4.5.7 - Fazer diluições seriadas 1:2, como mostra a figura 2, transferindo 1 mL e homogeneizando com o auxílio de um pipetador após cada transferência:

- A5 para A4
- A4 para A3
- A3 para A2

Descartar 1 mL da cubeta A2 e esperar 5 minutos;

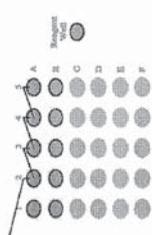


Figura 2 - Diagrama esquemático mostrando as etapas de diluição das amostras

- 3.4.5.8 - Reconstituição do reagente Microtox:
 - 3.4.5.8.1 - Retirar uma ampola do reagente Microtox mantida no freezer entre -20 °C e -25 °C e transportá-la no gelo.
 - 3.4.5.8.2 - Segurando a ampola apenas pela sua parte superior (para evitar aquecimento da cultura), remover a proteção de alumínio e a rolha de borracha da mesma, utilizando uma pinça metálica
 - 3.4.5.8.3 - Transferir a solução de reconstituição (1mL) contida na cubeta do poço do reagente para a ampola. A transferência deve também ser feita rapidamente.
 - 3.4.5.8.4 - Homogeneizar a ampola por 2 a 3 segundos utilizando um micropipetador e vertê-la novamente na cubeta contida no poço do reagente.
 - 3.4.5.8.5 - Homogeneizar novamente por 20 vezes com o auxílio de um micropipetador.
 - 3.4.5.8.6 - O reagente constituido pode ser usado durante 3 horas. Após esse período reconstituir outra ampola de reagente.
- 3.4.5.9 - Transferir 10 µL do reagente Microtox para as cubetas B1 a B5
- 3.4.5.8 - Homogeneizar, agitando suavemente cada cubeta. Esperar 15 minutos.
- 3.4.5.10 - Retirar a cubeta do poço B1, agitar suavemente, colocar no poço de leitura e pressionar o botão "SET" do analisador de toxicidade Aguda. Se for utilizar o Software MicrotoxOmni, pressionar a tecla de espaço do seu computador: Fazer a leitura de emissão de luz do tempo Zero (t₀) da cubeta B1, pressionando o botão "READ" do equipamento
- 3.4.5.11 - Fazer a leitura de emissão de luz do tempo Zero (t₀) das cubetas B2 a B5, utilizando o mesmo procedimento descrito no item 3.4.5.10.
- 3.4.5.12 - Transferir 0,5 mL das cubetas:
 - A1 para B1
 - A2 para B2
 - A3 para B3
 - A4 para B4
 - A5 para B5
- 3.4.5.13 - Pressionar a tecla de espaço do computador (o programa fará automaticamente a contagem de tempo para as próximas leituras).
- 3.4.5.14 - Após 5 minutos fazer as leituras de emissão de luz das cubetas B1, B2, B3, B4 e B5, agitando as cubetas suavemente antes de efetuar a leitura.
- 3.4.5.15 - Após 10 minutos repetir o procedimento do item anterior.

3.5 - ENSAIO PARA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE 81,9% DA AMOSTRA

BIOENSAIO DE TOXICIDADE AGUDA COM VIBRIO FISCHERIEI EM AMOSTRAS AQUOSAS - SISTEMA MICROTOX - SQ PR/LB-018

Amostras com baixa toxicidade, valores de CE50 ou CE20 maiores que 45,5%, devem ser testadas com a concentração inicial de 81,9% da amostra.

O programa MicrotoxOmni permite realizar testes variando o número de concentrações e o fator de diluição da amostra. A opção de utilização de um procedimento diferente do básico só poderá ser feita com a aprovação do técnico responsável ou do gerente técnico do laboratório. Para optar pelo procedimento com concentração inicial de 81,9% adotar os procedimentos descritos nos itens 3.4.4.3 a 3.4.4.9, selecionando a opção 81,9% Basic Test.

O programa possui um tutor que o guiará nas etapas seguintes até o final do teste. Essas etapas são sumarizadas a seguir:

3.5.1 - Colocar cubetas nos poços A1 a A5, B1 a B5 e F3 (figura 3) e no poço do reagente.

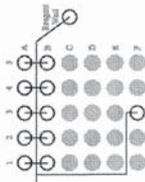


Figura 3 - Diagrama esquemático dos poços do Analisador de Toxicidade Aguda - Sistema Microtox, Modelo 500.

3.5.2 - Transferir 1 mL de solução de reconstituição Microtox para a cubeta contida no poço do reagente;

3.5.3 - Aliquotar o diluente Microtox, colocando 10 mL em um frasco limpo.

3.5.4 - Adicionar 1 mL de diluente Microtox nas cubetas A1 a A4.

3.5.5 - Adicionar 1,5 mL de diluente Microtox na cubeta F3.

3.5.6 - Descartar o restante do diluente alíquotado.

3.5.7 - Adicionar 2,5 mL da amostra e em seguida 0,25 mL de SAO na cubeta A5 e homogeneizar pelo menos 5 vezes com o auxílio de um pipetador. Descartar 0,75 mL do volume da cubeta A5.

3.5.8 - Fazer diluições seriadas 1:2, como mostra a figura 4, transferindo 1 mL e homogeneizar com o auxílio de um pipetador após cada transferência:

A5 para A4
A4 para A3
A3 para A2

Descartar 1 mL da cubeta A2 e esperar 5 minutos:

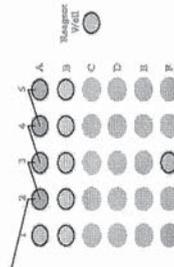


Figura 4 - Diagrama esquemático mostrando as etapas de diluição das amostras.

3.5.9 - Reconstituir o reagente Microtox conforme descrito no item 3.4.5.8.

3.5.10 - Transferir 150 µL do reagente Microtox para a cubeta F3.

3.5.11 - Homogeneizar, agitando suavemente a cubeta.

BIOENSAIO DE TOXICIDADE AGUDA COM VIBRIO FISCHERIEI EM AMOSTRAS AQUOSAS - SISTEMA MICROTOX - SQ PR/LB-018

3.5.12 - Transferir 100 µL do conteúdo da cubeta F3 para as cubetas B1 a B5. Homogeneizar, agitando suavemente cada cubeta. Esperar 15 minutos.

3.5.13 - Retirar a cubeta do poço B1, agitar suavemente, colocar no poço de leitura e pressionar o botão "SET" do analisador de toxicidade Aguda. Se for utilizar o Software MicrotoxOmni, pressionar a tecla de espaço do computador, fazer a leitura de emissão de luz do tempo Zero (t₀) da cubeta B1, pressionando o botão "READ" do equipamento.

3.5.14 - Fazer a leitura de emissão de luz do tempo Zero (t₀) das cubetas B2 a B5, utilizando o mesmo procedimento descrito no item anterior.

3.5.15 - Transferir 0,9 mL das cubetas:
A1 para B1
A2 para B2
A3 para B3
A4 para B4
A5 para B5

3.5.16 - Pressionar a tecla de espaço do computador (o programa fará automaticamente a contagem de tempo para as próximas leituras).

3.5.17 - Após 5 minutos fazer as leituras de emissão de luz das cubetas B1, B2, B3, B4 e B5, agitando as cubetas suavemente antes de efetuar a leitura.

3.5.18 - Após 10 minutos repetir o procedimento do item anterior.

3.6 - SALVAR OS DADOS

3.6.1 Para salvar os dados do teste preencher o campo "Enter a name for the test" com o número da amostra testada e em seguida clicar em "save".

3.7 - CÁLCULOS

3.7.1 - Programa MicrotoxOmni

3.7.1.1 - O programa MicrotoxOmni faz todos os cálculos automaticamente ao final do teste.

3.7.1.2 - São calculados as CE50 ou outras CEs (o operador pode optar) com os respectivos intervalos de confiança, os valores de gama e os valores de percentagem de inibição da emissão de luz. O programa exibe também a equação da reta de regressão entre valores de gama e concentrações da amostra, o fator de confiança da reta e o r da reta.

3.7.1.3 - Além desse cálculos existe também a opção de visualização dos gráficos da reta de regressão linear e percentagem de efeito versus concentração da amostra.

3.7.1.4 - Para selecionar opções como: Cálculos de diferentes valores de CEs, não visualização dos gráficos, apagar pontos da reta ou modificar valores consulte o manual do MicrotoxOmni.

3.7.2 - Calculadora Sharp modelo EI-5100

3.7.2.1 - Cálculo dos Valores de Gama

Os valores de gama são calculados de acordo com a seguinte fórmula:

$$\gamma(t, T) = \frac{\text{luz perdida}}{\text{luz remanescente}} = \frac{R(t).I(0) - I(t)}{I(t)} = \frac{R(t).I(0)}{I(t)} - 1$$

onde:

$\gamma(t, T)$ = o efeito gama calculado para um período de tempo (t) a uma dada temperatura T

$R(t)$ = razão do branco para um determinado tempo (t), onde:

$$R(t) = \frac{I(t)}{I(0)}$$

$I(0)$ = a leitura de luz inicial para cada uma dada cubeta no tempo "0", logo após a inoculação da bactéria.

BIOENSAIO DE TOXICIDADE AGUDA COM VIBRIO FISCHERI EM AMOSTRAS AQUOSAS - SISTEMA MICROTOX - SQ PRLB-018

(t) = a leitura de luz final para a cubeta teste correspondente no tempo (t)

- 3.7.2.2 - Cálculo da CE50
- 3.7.2.2.1 - Apertar a tecla on.
 - 3.7.2.2.2 - Apertar a tecla 2ndF
 - 3.7.2.2.3 - Apertar a tecla CE.
 - 3.7.2.2.4 - Apertar a tecla LN
 - 3.7.2.2.5 - Digitar o valor de gama (γ) previamente calculado e tabulado para a cubeta B2
 - 3.7.2.2.6 - Apertar a tecla (x,y)
 - 3.7.2.2.7 - Apertar a tecla LN
 - 3.7.2.2.8 - Digitar o valor da concentração da amostra correspondente ao gama teclado no item 3.7.2.5.
 - 3.7.2.2.9 - Apertar a tecla DATA. O primeiro par de dados já está memorizado pela calculadora.
 - 3.7.2.2.10 - Apertar a tecla LN.
 - 3.7.2.2.11 - Digitar o valor de γ (15) para B3.
 - 3.7.2.2.12 - Apertar a tecla (x,y)
 - 3.7.2.2.13 - Apertar a tecla LN.
 - 3.7.2.2.14 - Digitar a concentração da amostra para B3
 - 3.7.2.2.15 - Apertar a tecla DATA.
 - 3.7.2.2.16 - Apertar a tecla LN.
 - 3.7.2.2.17 - Digitar o valor de γ (15) para B4
 - 3.7.2.2.18 - Apertar a tecla (x,y)
 - 3.7.2.2.19 - Apertar a tecla LN.
 - 3.7.2.2.20 - Digitar a concentração da amostra para B4
 - 3.7.2.2.21 - Apertar a tecla DATA.
 - 3.7.2.2.22 - Apertar a tecla LN.
 - 3.7.2.2.23 - Digitar o valor de γ (15) para B5
 - 3.7.2.2.24 - Apertar a tecla (x,y)
 - 3.7.2.2.25 - Apertar a tecla LN
 - 3.7.2.2.26 - Digitar a concentração da amostra para B5
 - 3.7.2.2.27 - Apertar a tecla DATA
 - 3.7.2.2.28 - Apertar a tecla 2nd F.
 - 3.7.2.2.29 - Apertar a tecla r. Anotar o valor de r na ficha de análise.
 - 3.7.2.2.30 - Apertar a tecla e^x.
 - 3.7.2.2.31 - Apertar a tecla 2nd F.
 - 3.7.2.2.32 - Apertar a tecla a.
 - 3.7.2.2.33 - Apertar a tecla =. O valor da CE50 aparecerá no visor da calculadora.

3.8 - EXPRESSÃO DOS RESULTADOS**3.8.1 - Amostra não Tóxica**

A amostra será considerada não tóxica (NT) quando o valor de gama da maior concentração testada da amostra (gama máximo) for inferior a 0,25.

3.8.2 - Amostra Tóxica

Os resultados positivos são expressos através da CE50 ou CE20 em % de amostra, após 15 minutos de exposição a temperatura de 15°C. Em alguns casos pode-se expressar o resultado em outras unidades dependendo da amostra testada (g/L ou mg/L) e com diferentes tempos de exposição.
A determinação das CE50 e CE20 é feita através da reta de regressão linear obtida entre os logaritmos das concentrações testadas versus o logaritmo dos valores de gama obtidos. O gama de

BIOENSAIO DE TOXICIDADE AGUDA COM VIBRIO FISCHERI EM AMOSTRAS AQUOSAS - SISTEMA MICROTOX - SQ PRLB-018

valor igual a 1 corresponde a 50%, enquanto o gama de valor igual a 0,25 corresponde a 20% de redução na quantidade de luz emitida pelo microrganismo teste (V. fischeri).

- amostra será considerada tóxica quando o valor de gama máximo for maior que 0,25.
- quando 0,25 < gama máximo < 1, expressar o resultado em CE20
- quando gama máximo > 1, expressar o resultado em CE50

3.9 - CONTROLE DE QUALIDADE**3.9.1 - Controle positivo**

Realizar no mínimo um teste com uma substância de referência (com toxicidade conhecida), durante a semana em que amostras forem analisadas. Como substância referência usar preferencialmente o sulfato de zinco (ZnSO₄.7H₂O), preparado de acordo com IOT correspondente. Preencher o formulário Controle Positivo – teste de toxicidade aguda com *Vibrio fischeri* (disponível na cetesbnet). O resultado de CE50 (mg/L) de ZnSO₄.7H₂O deve estar entre 3,0 e 10.

OBS: Se o resultado não estiver dentro de intervalo esperado, repetir o ensaio. Caso o resultado mantenha-se insatisfatório, utilizar outra ampola de reagente. Se esse procedimento ainda não gerar dados satisfatórios informar ao gerente técnico do laboratório, que poderá autorizar execução de análises, caso os resultados obtidos estejam dentro dos limites da carta controle.

3.9.2 - Cartas controle

Construir cartas controle para os resultados obtidos para os controles positivos, de acordo com Standard Methods (1998) e WTI (1998). Cada carta controle deverá conter no mínimo 20 dados e ser afixada em local visível no laboratório.

3.9.3 - Controle de novos lotes de reagentes e soluções

Realizar um teste a cada novo lote recebido de reagente Microtox ou após o preparo das soluções de NaCl 2 e 22% para avaliar a adequabilidade dos mesmos.

3.10 - CRITÉRIOS PARA ACEITAÇÃO DO ENSAIO

- O ensaio deve ser realizado idealmente com quatro diluições, sendo o número mínimo de diluições igual a três.
- O fator de correção deve ser maior que 0,7.
- Para resultados expressos em CE50 o valor de gama correspondente (1) deve estar dentro do intervalo de diluições utilizado no teste.
- Para resultados expressos em CE20 o valor de gama correspondente (0,25) deve estar dentro do intervalo de diluições utilizado no teste.
- Atendimento ao item 3.9.1

3.11 - EMISSÃO DE FICHAS DE ANÁLISE A PARTIR DO PROGRAMA MICROTOXOMNI

Clique no ícone "Generate report from current file" na barra de ferramentas do programa MicrotoxOmni.

4 - REGISTROS

Formulário de Ficha de Análise para o Sistema Microtox A4 00434-V01

Formulário Controle Positivo – teste de toxicidade aguda com *Vibrio fischeri* (disponível na cetesbnet)

BIOENSAIO DE TOXICIDADE AGUDA COM VIBRIO FISCHERI EM AMOSTRAS AQUOSAS - SISTEMA MICROTOX - SQ PR/LB-018**5 - HISTÓRICO DE REVISÕES**

Será constituído pelo conjunto das alterações processadas sobre o documento normativo de referência. Essas alterações serão identificadas por um traço vertical na margem esquerda do documento, ao lado do item alterado.

As versões conterão apenas as alterações correspondentes.

6 - ANEXOS

Anexo 1 - Procedimentos para acesso, back up, manutenção e proteção de dados.

7 - REFERÊNCIAS

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Toxicity in: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20 ed. Washington, APHA, AWWA, WPCF, 1998. p. 8-1 - 8-83.

Water quality. Determination of the inhibitory effect of water samples on the light emission of *Vibrio fischeri* (Luminescente bacteria test). Part 3: Method using freeze-dried bacteria. (ISO 11348-3:1998).

8 - DOCUMENTOS COMPLEMENTARES

Azur Environmental. Model 500 Analyzer System Operating Manual., 1999.

CETESB. Teste de toxicidade aguda com a bactéria luminescente *Vibrio fischeri* – Método de ensaio. São Paulo, Norma Técnica L5.227, 2001. 11p.

CETESB. Relatório de Validação de equipamento Microtox modelo 500 - O.S. 12200200, 2000.

WTI Water Technology International Corporation – Curso de Controle de Qualidade Analítica. São Paulo, Apostila de curso, 1998.

SQ PR/LB-014 - Emissão de Boletins de Análises para o Bioensaio de Toxicidade Aguda com *Vibrio fischeri* Sistema Microtox

SQ IOT/LB-029 - Análise de toxicidade Modelo 500 - Sistema Microtox

SQ IOT/LB-033 - Operação do pipetador repetitivo DistriMan

SQ IOT/LB-053 - Correção da absorbância para amostras coloridas – Sistema Microtox

SQ IOT/LB-054 - Solução de sulfato de zinco heptahidratado (ZnSO₄.H₂O) 100 mg/L – Sistema Microtox

SQ IOT/LB-060 - Preparo de soluções de cloreto de sódio (NaCl) a 2% e 22% - Sistema Microtox

SQ IOT/LB-061 - Recebimento, Armazenamento e Manuseio de Amostras Destinadas ao Bioensaio de Toxicidade Aguda com *Vibrio fischeri*

SQ IOT/LB-137 - Operação dos micropipetadores automáticos Pipelman modelos F2, P10, P20, P100, P200, P1000 e P5000

SQ IOT/LB-048 - Refratômetro Leica 10419

BIOENSAIO DE TOXICIDADE AGUDA COM VIBRIO FISCHERI EM AMOSTRAS AQUOSAS - SISTEMA MICROTOX - SQ PR/LB-018**Anexo 1 Procedimento para acesso, back up, manutenção e proteção de dados**

Acesso ao software MicrotoxOmni: O acesso ao software é restrito e feito através das senhas de acesso do usuário a Intranet da CETESB e do próprio programa MicrotoxOmni.

Acesso aos dados: O acesso aos dados do servidor Srv1s1, na área reservada à EAMM (laudopop) é restrito e feito através de senha pessoal e confidencial

Manutenção de dados: os resultados gerados pelo programa MicrotoxOmni são gravados em bancos de dados na área reservada do servidor Srv1s1, são mantidos pela área responsável pela Informática da CETESB e armazenados em fitas de backup específicas para gravação diária, semanal e mensal.

Proteção dos dados contra ajustes: O programa pode ser acessado por dois tipos de senha: as senhas de usuário que tem acesso restrito e a senha gerencial.

As senhas de usuário não permitem que dados sejam alterados.

Com a senha gerencial é possível adicionar novos usuários, retirar antigos usuários ou alterar senhas já existentes e também editar dados. Os dados editados ficam evidenciados e é também possível obter um histórico de todas as alterações realizadas, como mostra a figura abaixo.

Somente o gerente técnico do laboratório e o técnico responsável pelas análises possuem senhas com acesso gerencial

