

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

**Efeito da moagem do TiO<sub>2</sub> e da razão Si/Al da zeólita na foto-oxidação de corante têxtil catalisada por TiO<sub>2</sub> suportado em zeólita ZSM-5**

**JEAN CÉSAR MARINOZI VICENTINI**

**Dissertação de Mestrado submetida à Universidade Estadual de Maringá como parte integrante dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química, área de Catálise, Cinética e Reatores.**

**Maringá- PR,  
Fevereiro de 2016**

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

Efeito da moagem do  $\text{TiO}_2$  e da razão Si/Al da zeólita na foto-oxidação de corante têxtil catalisada por  $\text{TiO}_2$  suportado em zeólita ZSM-5

Jean César Marinozi Vicentini

Engenheiro Químico, UEM, 2013.

Orientador: Prof. Dr. Marcos de Souza

Co-orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dra. Mara Heloísa Neves  
Olsen Scaliante

Dissertação de Mestrado submetida à Universidade Estadual de Maringá como parte integrante dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química, área de Catálise, Cinética e Reatores.

Maringá-PR,  
Fevereiro de 2016

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)

Vicentini, Jean César Marinozi

V657m Efeito da moagem do TiO<sub>2</sub> e da razão Si /Al da zeólita na foto-oxidação de corante têxtil catalisada por TiO<sub>2</sub> suportada em zeólita ZSM-5 / Jean César Marinozi Vicentini. -- Maringá, 2016.

149 f; Il. tabs.

Orientador: Prof. Dr. Marcos de Souza.

Co-orientadora: Profa. Dra. Mara Heloísa Neves Olsen Scaliante.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- Universidade Estadual de Maringá, Pós-graduação em Engenharia Química. Departamento de Engenharia Química.

1.Catálise.2.Fotocatálise heterogênea. 3. Síntese de zeólita.4.TiO<sub>2</sub>-Moagem.

5. Espectroscopia-mossbauer. I.Souza, Marcos de, orient.II.Scaliante, Mara Heloísa Neves Olsen, coorient.

III. Universidade Estadual de Maringá. Pós-graduação em Engenharia Química. Departamento de Engenharia Química.

IV. Título.

660.2844 21.ed.

Cicilia Conceição de Maria

CRB9- 1066

CC-003166

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

Esta é a versão final da Dissertação de Mestrado apresentada por Jean César Marinozi Vicentini perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 22 de fevereiro de 2016.

COMISSÃO JULGADORA



Prof. Dr. Marcos de Souza  
Orientador / Presidente

*Giane Gonçalves Lenzi*  
Profª Drª Giane Gonçalves Lenzi  
Membro

*Nádia Regina C. Fernandes Machado*  
Profª Drª Nádia Regina Camargo Fernandes Machado  
Membro

*A minha mãe Maria de Lourdes, a meu pai Antônio, a meu pai José e a toda minha família que me apoiaram e incentivaram.*

***Dedico***

## AGRADECIMENTOS

*A Deus pela vida, pela saúde e força que concedestes a mim.*

*Ao meu orientador Marcos de Souza e co-orientadora Mara Heloísa pelo apoio, amizade e auxílio para viagens à congresso.*

*À professora Nádia Regina por ter me ajudado em todas as etapas desse meu projeto.*

*À minha família, especialmente a minha mãe, Maria de Lourdes, pelo amor.*

*Ao meu pai de coração José Valdir, pelo amor.*

*Ao meu pai Antônio, meu irmão Rodrigo, minha cunhada Daiane e meu sobrinho Pedro.*

*À minha prima Gabriela pela forte amizade e confiança.*

*Ao professor Marcelino pela parceria e ajuda na submissão e apresentação de um trabalho na Grécia.*

*Ao engenheiro Valmir pela ajuda com seu vasto conhecimento sobre catálise.*

*Ao físico Valdecir pela ajuda teórica e prática no manuseio do moinho de bolas do DFI/UEM e na análise e discussão dos resultados da técnica de Mössbauer.*

*Ao professor Flávio DFI/UEM pela espectroscopia de Mössbauer e discussão da mesma.*

*Aos grandes amigos Fernando e Isabela por terem me ajudado constantemente no laboratório e na discussão de resultados.*

*Ao Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa por algumas caracterizações.*

*Ao amigo Lindomar pela parceria científica nas análises de ELS realizadas na UFABC.*

*Às minhas amigas de mestrado Fernanda e Laura pela ajuda na pesquisa e também nas descontrações.*

*Ao meu amigo Lucas Borban pela ajuda na pesquisa.*

*Aos meus amigos Gimerson e Rodrigo pela amizade e pelos bons momentos vividos.*

*Às minhas amigas Flávia e Aline pela amizade desde criança. E a minha amiga Amanda que surgiu na faculdade e será para a vida toda.*

*Ao meu amigo, xará, e técnico de informática Jean Carlos pela imensurável ajuda que me deste no fim do mestrado.*

*Aos Lindos & Sedutores pela forte amizade, forte apoio, incentivo e pela compreensão dos muitos momentos que estive ausente.*

*Pela amizade imensurável de Ana Letícia da Silva Coelho. Ter convivido com ela foram os momentos mais marcantes do mestrado e espero levar para a vida toda. Sua alegria, seu sorriso, sua força me emocionam e contagiam. Desejo muito sucesso, saúde e amor.*

*Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo auxílio financeiro.*

**Efeito da moagem do TiO<sub>2</sub> e da razão Si/Al da zeólita na foto-oxidação de corante têxtil catalisada por TiO<sub>2</sub> suportado em zeólita ZSM-5**

Autor: Jean César Marinozi Vicentini

Orientador: Marcos de Souza

Co-orientadora: Mara Heloísa Neves Olsen Scaliante

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, Bloco E-46, Sala 09; CEP 87020-900 – Maringá-PR-Brasil, defendido em 22 de fevereiro de 2016.

**RESUMO**

A fotocatalise heterogênea é uma técnica oxidativa avançada com positivos avanços na degradação de poluentes por meio da ação oxidante de radicais transientes que são gerados por reações de oxirredução de moléculas de água e O<sub>2</sub> adsorvidos na superfície de catalisadores, quando estes absorvem energia suficiente para ativação. A síntese e escolha de catalisadores adequados que absorvam radiação na região do visível, para foto-excitação com luz solar, com capacidade de promover a adsorção de moléculas do poluente ou de moléculas de água é uma etapa fundamental para estudos de fotocatalise. Amostras de titânia Kronos (100% anatase) foram tratadas em moinho do tipo Pulverisette da Fritsh com a finalidade de diminuir o tamanho do cristalito para posterior deposição em superfície de zeólita ZSM-5 de diferentes razões Si/Al. Após a moagem verificou-se que houve mudança da fase da titânia de anatase para rutilo, acompanhada de uma redução do tamanho da partícula e com presença de contaminantes dos tipos pseudobrookita e hematita, proveniente do desgaste do vaso e das bolas de moagem. Os ensaios fotocatalíticos resultaram na melhor atividade para os catalisadores com maior porcentual de anatase e menor concentração dos óxidos de ferro. Para as diferentes razões Si/Al da ZSM-5 foi constatado que com mais átomos de alumínio na rede zeolítica, maior a acidez protônica e maior a capacidade de adsorver moléculas de água, promovendo uma maior quantidade reações oxirredução na superfície do catalisador, aumentando a atividade fotocatalítica.

**Effect of TiO<sub>2</sub> milling and Si/Al ratio in a textile dye photo oxidation catalyzed by  
TiO<sub>2</sub> supported on ZSM-5 zeolite**

Author: Jean César Marinozi Vicentini

Supervisor: Marcos de Souza

Co-supervisor: Mara Heloísa Neves Olsen Scaliante

Master Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá; Colombo Av., 5790, E-46-09; ZIP 87020-900 – Maringá-PR-Brazil, presented in February, 22<sup>nd</sup> 2016.

**ABSTRACT**

The heterogeneous photocatalysis is a powerful oxidative technique with positive developments in degradation of pollutants by transient radical oxidant, which are generated by reactions of redox from water and O<sub>2</sub> molecules adsorbed on the catalysts surface, when they absorb sufficient energy for activation. The synthesis and select appropriate catalysts is an essential step for photocatalysis studies to absorb radiation in the visible region to photo-excitation with sunlight, with capacity to promote pollutant or water molecules adsorption. Samples of Kronos titania (anatase 100%) were treated in the mill Pulverisette type Fritsh to reduce the crystallite size for subsequent deposition on zeolite ZSM-5 surface with different Si / Al ratios. After the grinding treatment was found that there was a change of phase from anatase to rutile, accompanied by a reduction of the particle size and presence of contaminant pseudobrookite and hematite, from the vessel and the grinding balls. The photocatalytic tests resulted in better activity for the catalysts with higher percentage of anatase and lower concentrations of iron oxides. For different Si/Al of ZSM-5 was found that more aluminum atoms in the zeolitic network, the higher the proton and higher acidity ability to adsorb water molecules, promoting a greater amount redox reactions on the catalyst surface, increasing the activity photocatalytic.

## Índice

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>xiv</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....</b>	<b>16</b>
<b>2.1. Indústria têxtil e seus efluentes.....</b>	<b>16</b>
2.1.1. Corantes .....	17
2.1.2. Corantes reativos .....	18
<b>2.2. Métodos convencionais de tratamento de efluentes têxteis.....</b>	<b>20</b>
2.2.1. Métodos de transferência de fase.....	20
2.2.2. Métodos oxidativos convencionais.....	21
<b>2.3. Processos oxidativos avançados.....</b>	<b>22</b>
<b>2.4. Sistemas homogêneos.....</b>	<b>22</b>
<b>2.5. Sistemas heterogêneos .....</b>	<b>23</b>
2.5.1. Fotocatálise heterogênea.....	23
2.5.2. Reações envolvendo radicais hidroxila .....	27
2.5.2.1. Abstração do átomo de hidrogênio .....	27
2.5.2.2. Adição eletrofílica.....	27
2.5.2.3. Transferência eletrônica.....	27
2.5.2.4. Reações radical-radical .....	28
2.5.3. Energia de “ <i>band gap</i> ” .....	28
2.5.4. Suporte catalítico .....	29
2.5.4.1. Zeólitas.....	30
2.5.4.1.1. ZSM-5.....	34
2.5.5. Parâmetros reacionais em fotocatalise heterogênea .....	35
2.5.5.1. Efeito da concentração do poluente .....	35
2.5.5.2. Efeito da intensidade luminosa .....	35
2.5.5.3. Efeito da concentração do catalisador no suporte.....	36
2.5.5.4. Efeito da concentração do catalisador em solução .....	37
2.5.5.5. Efeito da temperatura reacional .....	38
2.5.5.6. Efeito do pH.....	38
2.5.5.7. Efeito do tempo de exposição à radiação.....	39
2.5.5.8. Efeito da forma do reator .....	40
2.5.5.9. Efeito da estrutura molecular e propriedades do corante.....	40
2.5.5.10. Efeito da presença de ión inorgânicos.....	41
2.5.5.11. Efeito da presença de agentes oxidantes auxiliares.....	42
2.5.5.12. Efeito do suporte .....	43
2.5.5.13. Efeito do tempo de vida do catalisador suportado .....	43
<b>2.6. Dióxido de titânio .....</b>	<b>44</b>
2.6.1. Defeitos intrínsecos e estequiometria .....	47
2.6.2. Defeitos extrínsecos.....	48
<b>2.7. Moinho Planetário .....</b>	<b>48</b>
2.7.1. Parâmetros de moagem.....	49
2.7.1.1. Tipo de moinho .....	49

2.7.1.2.	Material do vaso de moagem .....	52
2.7.1.3.	Material das bolas de moagem.....	53
2.7.1.4.	Velocidade de rotação.....	54
2.7.1.5.	Tempo de moagem.....	55
2.7.1.6.	Razão mássica entre bolas de moagem e amostra processada.....	55
2.7.1.7.	Atmosfera de moagem .....	56
2.7.1.8.	Agentes controladores de processo .....	56
2.7.1.9.	Volume preenchido do recipiente de moagem.....	57
2.7.1.10.	Temperatura do meio de moagem.....	58
<b>2.8.</b>	<b>Caracterização do suporte e catalisadores .....</b>	<b>59</b>
2.8.1.	Espectroscopia de absorção atômica .....	59
2.8.2.	Difração de raios X.....	60
2.8.3.	Análise textural.....	61
2.8.4.	Microscopia eletrônica de varredura .....	63
2.8.5.	Espectroscopia de energia dispersiva de raios X.....	64
2.8.6.	Microscopia eletrônica de transmissão.....	65
2.8.7.	Espectroscopia de fotoacústica.....	67
2.8.8.	Infravermelho por transformada de Fourier .....	68
2.8.9.	Dessorção à temperatura programada de NH <sub>3</sub> .....	69
2.8.10.	Espectroscopia Mössbauer .....	71
2.8.11.	Espalhamento de luz eletroforético .....	72
<b>3.</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>75</b>
<b>3.1.</b>	<b>Materiais .....</b>	<b>75</b>
<b>3.2.</b>	<b>Síntese de zeólita ZSM-5 .....</b>	<b>75</b>
<b>3.3.</b>	<b>Tratamento energético do TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>76</b>
<b>3.4.</b>	<b>Preparação dos catalisadores.....</b>	<b>77</b>
<b>3.5.</b>	<b>Técnicas de Caracterização.....</b>	<b>78</b>
<b>3.6.</b>	<b>Testes fotocatalíticos .....</b>	<b>80</b>
3.6.1.	Unidade reacional.....	80
3.6.2.	Sistema de irradiação.....	82
3.6.3.	Medida de atividade fotocatalítica.....	84
3.6.3.1.	Varredura de absorção para o corante RB250 .....	84
3.6.4.	Cinética das reações.....	85
3.6.5.	Determinação da energia de ativação (E <sub>a</sub> ) .....	86
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>88</b>
<b>4.1.</b>	<b>Estudo prévio dos parâmetros de moagem.....</b>	<b>88</b>
4.1.1.	Difração de raios X e Espectroscopia de absorção atômica .....	89
4.1.2.	Espectroscopia de fotoacústica.....	94
4.1.3.	Espectroscopia Mössbauer .....	96
<b>4.2.</b>	<b>Nomenclatura dos catalisadores preparados .....</b>	<b>96</b>
<b>4.3.</b>	<b>Caracterização do suporte e catalisadores .....</b>	<b>98</b>
4.3.1.	Espectroscopia de absorção atômica .....	98

4.3.2.	Difração de Raios X .....	100
4.3.2.1.	DRX dos catalisadores não suportados.....	100
4.3.2.2.	DRX dos suportes e catalisadores suportados .....	101
4.3.3.	Análise textural.....	104
4.3.4.	Microscopia eletrônica de varredura .....	107
4.3.4.1.	MEV para TiO <sub>2</sub> .....	108
4.3.4.1.1.	Energia Dispersiva de Raios X.....	109
4.3.4.2.	MEV para zeólitas e catalisadores suportados.....	110
4.3.5.	Microscopia eletrônica de transmissão.....	112
4.3.6.	Espectroscopia de fotoacústica.....	114
4.3.7.	Dessorção à temperatura programada de NH <sub>3</sub> .....	115
4.3.8.	Infravermelho por transformada de Fourier .....	117
4.3.8.1.	FTIR dos catalisadores não suportados .....	117
4.3.8.2.	FTIR dos suportes e catalisadores suportados .....	118
4.3.9.	Espectroscopia Mössbauer .....	121
4.3.10.	Espalhamento de luz eletroforético .....	123
<b>4.4.</b>	<b>TESTES FOTOCATALÍTICOS .....</b>	<b>124</b>
4.4.1.	Efeito da concentração do corante.....	125
4.4.2.	Influência dos parâmetros de moagem .....	126
4.4.3.	Influência da imobilização em suporte zeolítico .....	128
4.4.4.	Influência do tipo de irradiação .....	130
4.4.5.	Influência da concentração dos contaminantes Fe(III).....	131
4.4.6.	Efeito do pH da solução.....	132
4.4.7.	Influência da razão Si/Al .....	134
4.4.8.	Influência da concentração de TiO <sub>2</sub> suportado .....	136
4.4.9.	Influência da temperatura do meio reacional .....	138
<b>5.</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>139</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>140</b>

## *Índice de figuras*

<b>Figura 1</b> - Grupos que constituem a estrutura de um corante reativo (HILDERBRAND, 1978).....	18
<b>Figura 2</b> - Estrutura molecular do Azul Reativo 250 (RB250). .....	19
<b>Figura 3</b> - Esquema da formação de radicais após a excitação eletrônica do catalisador (CHONG et al., 2010). .....	24
<b>Figura 4</b> - Porcentagem dos comprimentos de onda referentes ao espectro solar.....	26
<b>Figura 5</b> - Níveis energéticos dos materiais. (a) Isolante (b) Semicondutor (c) condutor (d) condutor em que as bandas de valência e condução se sobrepõem (overlap). BV – Banda de Valência e BC – Banda de Condução.....	28
<b>Figura 6</b> - Estrutura de bandas de energia para (a) band gap direto e (b) band gap indireto. ....	29
<b>Figura 7</b> - Esquema ilustrativo de uma UBC (à esquerda) e uma USC (à direita) com compensação catiônica às cargas negativas geradas pelos átomos de alumínio. Fonte: Guisnet & Ribeiro (2004). .....	31
<b>Figura 8</b> - Tipos de seletividade em zeólitas. Fonte: Luna & Schuchardt (2001).....	33
<b>Figura 9</b> - (a) Lâmina de ZSM-5 e (b) estrutura porosa de ZSM-5.....	34
<b>Figura 10</b> - Estrutura básica da rede cristalina da titânia, em que (•) representa o metal de transição, como o $Ti^{4+}$ , que pode ser deslocado por outro átomo e (○) os átomos de oxigênio. ....	46
<b>Figura 11</b> - Defeitos intrínsecos na estrutura da titânia. ....	47
<b>Figura 12</b> - Progresso na publicação científica relacionada a moagem até o dia 24 de Janeiro de 2016. ....	48
<b>Figura 13</b> – Tipos de moinho. (a) Moinho tipo mixer, (b) moinho planetário, (c) moinho do tipo Attritor e (d) moinho do tipo Ball-milling.....	51
<b>Figura 14</b> - Ilustração da trajetória do vaso de moagem dentro do moinho planetário, (a) rotação e (b) translação.....	52
<b>Figura 15</b> - Ilustração do mecanismo de quebra, solda e ressolda do material processado entre (a) as bolas e entre (b) bolas e parede.....	52
<b>Figura 16</b> - Tipos de isotermas de adsorção-dessorção. Fonte: Figueiredo & Ribeiro (1989). ....	62
<b>Figura 17</b> - Cristalito de HZSM-5 padrão. Fonte: Bjorgen (2008). ....	64
<b>Figura 18</b> - MET para ZSM-5 e $TiO_2/ZSM-5$ .....	66
<b>Figura 19</b> - Exemplo de determinação da energia de band gap de transição direta por ajuste linear da curva. ....	68
<b>Figura 20</b> - Adsorção de água em zeólitas ZSM-5 de diferentes razões Si/Al.....	70
<b>Figura 21</b> - Dupla camada elétrica e medida do potencial zeta. ....	72
<b>Figura 22</b> - Capacidade de adsorção dos corantes OG e Y28 na titânia em diferentes valores de pH (a); e o potencial zeta da titânia em solução aquosa e nas soluções dos corantes (b); mecanismo de adsorção na superfície da titânia do corante OG (c) e do Y28 (d). ....	74
<b>Figura 23</b> - Meio de moagem consistindo em (a) titânia antes do processamento; (b) após processamento em meio seco e (c) em meio úmido com acetona. ....	77
<b>Figura 24</b> - Posições dos reatores dentro da unidade multirreacional. ....	80
<b>Figura 25</b> - Unidade multirreacional. (a) Foto externa com unidade à esquerda banho termostático à direita e (b) foto interna à unidade. ....	81

<b>Figura 26</b> - Ensaio fotocatalítico utilizando titânio sob UV-vis à 25°C comparando posições de diferentes intensidades luminosas da unidade multirreacional. ....	81
<b>Figura 27</b> - Espectro das lâmpadas utilizadas nos testes fotocatalíticos. ....	83
<b>Figura 28</b> - Varredura de Absorção para corante Azul Reativo 250 (RB250) à concentração de 10ppm. ....	85
<b>Figura 29</b> - Difratoograma de raios X das amostras de T1 a T5. “A” indica titânia anatase e “R” titânia rutilo. ....	90
<b>Figura 30</b> - Difratoograma de raios X das amostras de T6 a T11. “A” indica titânia anatase e “R” titânia rutilo. ....	91
<b>Figura 31</b> - Difratoograma de raios X das amostras de (a) T11-T15 e (b) T16-T20. ....	92
<b>Figura 32</b> – Espectroscopia de fotoacústica. Gráficos de sinal normalizado por energia (eV) para as amostras do estudo prévio dos parâmetros de moagem. (a) T1-T5; (b) T6-T10; (c) T11-T15 e (d) T16-T20. ....	95
<b>Figura 33</b> - Espectroscopia Mössbauer para a amostra de titânia referenciada por T20. ...	96
<b>Figura 34</b> - DRX das amostras de titânio selecionadas para estudos de fotocatalise. ....	100
<b>Figura 35</b> - DRX para (a) ZSM-5 (Si/Al=30) e respectivos catalisadores; (b) ZSM-5 (Si/Al=100) e catalisador; (c) ZSM-5 (Si/Al=15) e catalisadores; (d) ZSM-5 (Si/Al=50) e catalisadores e (e) zeólito (Si/Al=10) e catalisador. ....	103
<b>Figura 36</b> - Isotermas de adsorção/dessorção para as zeólitas e respectivos catalisadores. ....	107
<b>Figura 37</b> - Micrografias eletrônicas de varredura para as amostras de titânia selecionadas para os testes fotocatalíticos (P, F1-F6). ....	109
<b>Figura 38</b> - Gráficos de espectroscopia dispersiva de Raios X para as amostras de titânia selecionadas para testes fotocatalíticos. ....	110
<b>Figura 39</b> - Micrografias eletrônicas de varredura para as zeólitas e respectivos catalisadores suportados. ....	112
<b>Figura 40</b> - Micrografias eletrônicas de transmissão para amostra de titânia com e sem tratamento, zeólita ZSM-5 (Si/Al=30) e de catalisador suportado. ....	114
<b>Figura 41</b> - Espectro no infra vermelho para as amostras de titânia selecionadas. ....	118
<b>Figura 42</b> - IR para (a) ZSM-5 (Si/Al=30) e (b) catalisadores suportados; (c) ZSM-5 (Si/Al = 10, 15, 30, 50 e 100) e catalisadores (d); (e) catalisadores suportando em ZSM-5 (Si/Al=15); (f) catalisadores com titânia suportado em 3, 7 e 12% em ZSM-5 (Si/Al=50). ....	120
<b>Figura 43</b> - Espectroscopia Mössbauer para a amostra de titânia referenciada por F6. ....	122
<b>Figura 44</b> - Potencial zeta e ponto isoelétrico para (a) ZSM-5 (Si/Al=30) pura, titânia (P) e respectivo catalisador suportado; (b) titânia referenciada por F6 e respectivo catalisador suportado em ZSM-5 (Si/Al=30); (c) diferentes razões Si/Al. ....	124
<b>Figura 45</b> - (a) Ensaio fotocatalítico utilizando catalisador A3CP sob UV-vis na fotodescoloração de soluções de corante RB250 em concentração entre 10 e 40ppm. (b) Amostra antes da irradiação e (c) após 5h de irradiação. ....	126
<b>Figura 46</b> - (a) Ensaio fotocatalítico sob UV-vis com parâmetros cinéticos de constante cinética e tempo de meia vida (canto superior direito); (b) varredura de absorbância para as alíquotas finais do teste fotocatalítico e (c) teste de adsorção. ....	128
<b>Figura 47</b> - Ensaio fotocatalítico utilizando titânia in natura, ZSM-5 (Si/Al=30) pura e fotocatalise direta na descoloração da solução de corante RB250. E parâmetros cinéticos de constante cinética e tempo de meia vida (canto superior direito). ....	129
<b>Figura 48</b> - Ensaio fotocatalítico sob (a) UVA e (b) Visível. ....	131

<b>Figura 49</b> - Ensaio fotocatalítico para verificar a intervenção do elemento ferro presente no catalisador na atividade do mesmo. ....	132
<b>Figura 50</b> - Ensaio fotocatalítico em (a) pH igual a 3; (b) pH igual a 9 e (c) pH igual a 12. ....	134
<b>Figura 51</b> - (a) Ensaio fotocatalítico com catalisadores suportados em ZSM-5 de diferentes Si/Al. (b) Amostras antes da irradiação e (c) amostras após 5h de irradiação. Entre parênteses (Si/Al). ....	136
<b>Figura 52</b> - Ensaio fotocatalítico variando a concentração de titânia depositada em ZSM-5. ....	137
<b>Figura 53</b> - Ensaio fotocatalítico variando a temperatura do meio reacional. ....	138

*Índice de Tabelas*

<b>Tabela 1</b> - Tipos de moinho e suas respectivas capacidades e níveis energéticos.....	50
<b>Tabela 2</b> - Quantidade de reagentes para as sínteses das zeólitas ZSM-5 de diferentes razões Si/Al.....	76
<b>Tabela 3</b> - Picos de absorvância para o corante RB250.....	85
<b>Tabela 4</b> - Nomenclatura das amostra de titânia processadas no estudo prévio dos parâmetros de moagem.....	89
<b>Tabela 5</b> - Percentual de fases da titânia e concentração do elemento ferro nas amostras do estudo prévio dos parâmetros. ....	93
<b>Tabela 6</b> - Valores da energia de band gap das amostras preparadas para estudo prévio. .	95
<b>Tabela 7</b> - Nomenclatura das amostra de titânio selecionadas e dos catalisadores suportados. ....	97
<b>Tabela 8</b> - Concentração do elemento ferro para as amostras selecionadas de titânia. ....	98
<b>Tabela 9</b> - Absorção atômica para os catalisadores suportados.....	99
<b>Tabela 10</b> - Porcentual das fases do TiO <sub>2</sub> nas amostras tratadas no moinho e o diâmetro dos cristais.....	101
<b>Tabela 11</b> - Parâmetros texturais das zeólitas e catalisadores suportados.....	105
<b>Tabela 12</b> - Valores de energia de band gap para os catalisadores in natura e suportados em ZSM-5.....	115
<b>Tabela 13</b> - Acidez para zeólitas e catalisadores suportados.....	117

## 1. INTRODUÇÃO

A recente crise hídrica que assolou parte do Brasil no início de 2015 junto a outros fatores, aponta para uma trágica perspectiva de futuro para com os recursos naturais. O crescimento populacional, a urbanização, a industrialização e a busca insistente do homem por uma vida com mais conforto, benefícios e conquistas, que segundo a UNESCO (2015), quando associados à vulnerabilidade dos sistemas sociais, econômicos e ambientais, culmina em uma situação na qual mais de 40% da população mundial enfrentará um déficit de água até 2030.

O mercado do século XXI é caracterizado por ser mais conscientizado, exigente e questionador. Esse mercado faz com que as empresas se atentem às questões ambientais, executando ações sustentáveis em seu setor produtivo. Essas ações transmitem uma imagem positiva para o público e conseqüentemente, tornam-se fatores de competitividade nesse meio corporativo.

Priorizar a gestão da água para reduzir a poluição, melhorar a distribuição, conter o desperdício e evitar conflitos entre o desenvolvimento econômico e a preservação dos recursos naturais, caracteriza hoje um dos maiores desafios da humanidade, frente a uma nova geração proativa na busca por legislações e tecnologias de simples operações para superar essas dificuldades atuais, como em procedimentos operacionais no reuso e tratamento de despejos industriais, programas de controle de emissão de gases poluentes, de eficiência energética e de abastecimento urbano e industrial.

O objetivo geral deste trabalho é avaliar o efeito do tamanho dos grãos do  $\text{TiO}_2$  quando tratados em um moinho planetário, na atividade fotocatalítica do  $\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$  na descoloração de uma solução sintética de corante azul reativo (RB250).

Para atingir o objetivo geral proposto os seguintes objetivos específicos foram estabelecidos:

- Analisar o  $\text{TiO}_2$  modificado em moinho planetário sob diferentes condições operacionais (tempo de operação, velocidade rotacional e meio de moagem) para verificar a redução dos tamanhos dos grãos e outras possíveis alterações na estrutura do óxido, tais como contaminação, danificação e mudança de fase.
- Caracterizar as amostras de  $\text{TiO}_2$  modificadas e a partir dessa caracterização selecionar os melhores parâmetros para posterior imobilização em zeólitas ZSM-5.

- Avaliar a influência dos parâmetros de moagem na imobilização do  $\text{TiO}_2$  em ZSM-5.
- Sintetizar zeólitas ZSM-5 de diferentes razões Si/Al, verificando em seguida o efeito da hidrofobicidade da zeólita na adsorção e na foto-oxidação de uma solução de RB250.
- Realizar testes comparativos entre o  $\text{TiO}_2$  suportado e não suportado para verificar a influência do suporte na adsorção e na foto-oxidação do RB250.
- Verificar, por meio de testes laboratoriais, a concentração ideal de óxido a ser imobilizado em ZSM-5.

Esta dissertação de mestrado foi dividida em cinco capítulos, sendo que este primeiro capítulo traz uma visão geral do trabalho com a justificativa e os objetivos propostos.

A revisão bibliográfica tratada no segundo capítulo inicia-se com a apresentação da indústria têxtil e da classe dos corantes, descrevendo os métodos convencionais e oxidativos avançados no tratamento desses efluentes têxteis, a diferença entre os sistemas oxidativos homogêneos e heterogêneos, continua com uma apresentação das propriedades e aplicações do  $\text{TiO}_2$  e sobre o moinho planetário; segue com técnicas comumente usadas na caracterização de catalisadores e suportes, introduzindo em seguida uma revisão sobre as técnicas de caracterização utilizadas.

No terceiro capítulo são apresentadas os materiais utilizados, as metodologias na síntese de zeólita ZSM-5 e preparação de catalisadores desenvolvidas neste trabalho finalizando com a metodologia dos testes de fotocatalise.

No quarto e quinto capítulos os resultados são apresentados e discutidos à luz do conhecimento registrado na revisão bibliográfica (Capítulo 2), que após análise crítica relatam-se as conclusões finais.

E por último relacionam-se as principais referências que contribuíram para a concretização deste trabalho.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1. Indústria têxtil e seus efluentes

Mais de um milhão de toneladas de corante são produzidas anualmente e estima-se que a demanda per capita desses compostos continuem crescendo com o avanço das tecnologias de tingimento (KHATRI *et al.*, 2015).

A etapa inicial do procedimento industrial de tinturaria consiste na obtenção da matéria-prima (fibras naturais ou artificiais) que segue para fiação, tecelagem ou malharia, para em seguida receber o corante na etapa chamada de tinturaria. Após a coloração, a fibra segue para a confecção da roupa ou tecido e finalmente para o acabamento, onde o produto passa por sucessivas lavagens na lavanderia, para retirada do excesso de corante não aderido à fibra, seguindo então para as estamparias e bordadeiras. (SALEM, 2010)

O procedimento de tingimento das fibras têxteis por corantes reativos exige uma elevada carga do composto para atingir o padrão estético comercial desejável, visto que em geral, 20% a 50% da quantidade total de corante utilizado não reage e desprende-se do material nas sucessivas lavagens do processo, resultando em despejos industriais carregados de matéria orgânica (SMITH, 2013), impactando, sobretudo, nos gastos operacionais e de tratamento, uma vez que as lavagens e o tratamento desses resíduos representam 50% dos custos totais do processo industrial (MOHSIN *et al.*, 2013).

Os corantes são considerados, atualmente, como um dos maiores agentes poluidores dos recursos hídricos do século XXI, estes como poluentes afetam os padrões de qualidade, físico-químicos e estéticos da água, pois, além de muitos serem considerados cancerígenos, afetam a transparência da água, mesmo quando em baixas concentrações (inferior a 5µg/L para os corantes reativos), reduzem a penetração da luz dificultando a realização da fotossíntese pelas algas e organismos fotossintetizantes no leito do corpo receptor, diminuindo por conseguinte concentração do oxigênio dissolvido pela elevada carga de DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio) e DQO (Demanda Química de Oxigênio) existente, podendo ocasionar a eutrofização do leito (BRITES-NÓBREGA *et al.*, 2011).

Por lei as empresas e indústrias são responsáveis pelos seus resíduos, sendo portanto obrigados a tratá-los antes de descarregar em rios e córregos dentro do padrão de qualidade imposto pela resolução CONAMA nº 430/2011 (TEIXEIRA *et al.*, 2011). A

indústria têxtil, por outro lado, apresenta problemas nas plantas de tratamento, pois os corantes são recalcitrantes, são de difícil ou quase desprezível degradação em tratamentos convencionais, sendo, portanto necessárias tecnologias mais efetivas na degradação desses poluentes.

### 2.1.1. Corantes

Os corantes são substâncias com inúmeras aplicações, por exemplo, indústria têxtil, alimentícia, farmacêutica, de papel e celulose, cosmética e no desenvolvimento direto e indireto de novos produtos (funcionando como marcadores em reações e traçadores em reatores).

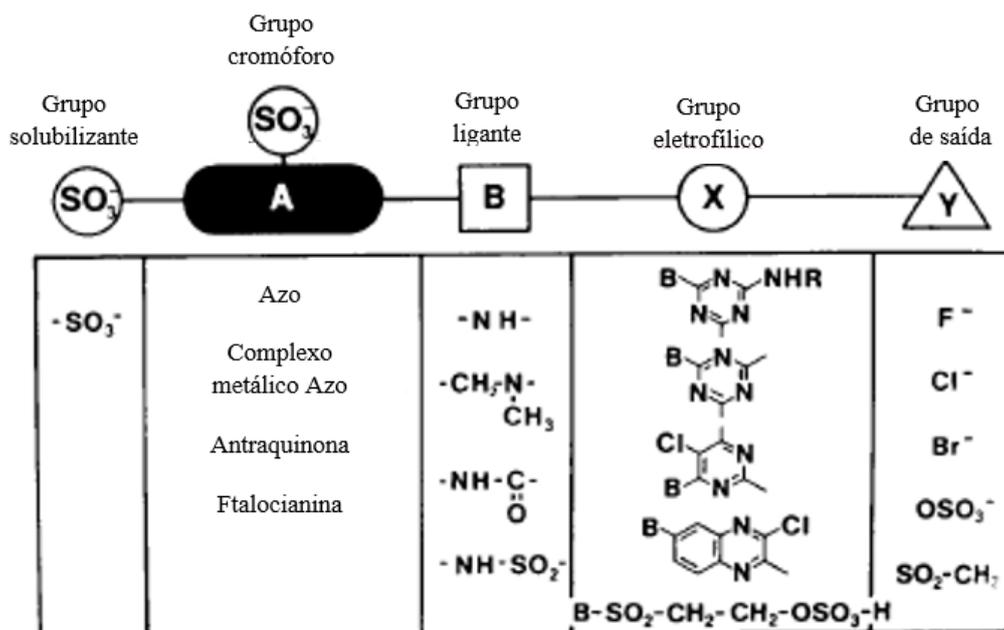
Os corantes são conhecidos por conter certos grupos funcionais denominados de cromóforos, grupos insaturados responsáveis pela coloração, e os auxocromos, responsáveis pela afinidade, ou reatividade, com o substrato. Os mecanismos físicos e químicos que garantem a reatividade do corante com o substrato durante a sorção incluem as ligações de hidrogênio, ligações covalentes, forças de van der Waals, ligações hidrofóbicas e permuta catiônica (SALEM, 2010).

Existem dois métodos distintos de classificação dos corantes. O primeiro classifica quanto aos diferentes grupos cromóforos e auxocromos. Para os cromóforos têm-se os azo(-N=N-), nitroso (-N=O), nitro (-NO<sub>2</sub>), carbonil (-C=O) e alcenil (-C=C-), enquanto para os auxocromos existem os grupos funcionais ácidos e básicos como ácido sulfônico (-SO<sub>3</sub>H), fenólico (-OH), ácido carboxílico (-COOH), amino terciário (-NR<sub>2</sub>) e amônio quaternário (-NR<sub>4</sub><sup>+</sup>). O segundo método de classificação é relacionado com a aplicação, que envolve o tipo de fibra, faixa de pH e temperatura de tingimento, que são os azoicos, ácidos, básicos, diretos, dispersos, mordantes, naturais, pigmentos, reativos, solventes e sulfurosos.

Produtos químicos como os umectantes, sequestrantes, eletrólitos, retardantes, dispersantes, entre outros, são necessários para que haja maior fixação deles nas fibras têxteis, assim como para atingir o grau estético de coloração exigida pelo fabricante mais facilmente (SALEM, 2010).

### 2.1.2. Corantes reativos

A estrutura dos corantes reativos contém alguns grupos funcionais, que são os grupos cromóforos, o solubilizante e o reativo. O grupo reativo é composto por um grupo ligante, um eletrofílico e um de troca, como pode ser observado na Figura 1, que também apresenta os grupos mais conhecidos para cada parte da estrutura de um corante reativo.

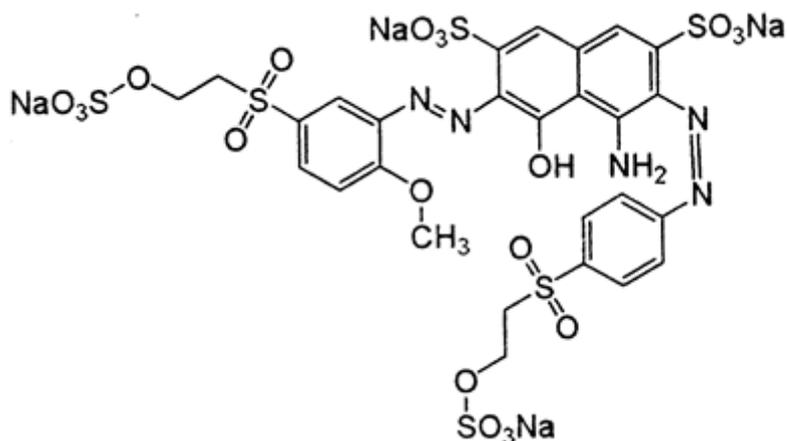


**Figura 1** - Grupos que constituem a estrutura de um corante reativo (HILDERBRAND, 1978).

A forte solubilização em água pode facilitar os procedimentos de tinturaria quanto à estabilidade do corante, contudo dificulta a fixação do mesmo na fibra têxtil. Esse desprendimento ocorre, pois além da reação de formação de ligações covalentes com os grupos hidroxila das fibras celulósicas por substituição nucleofílica aromática, ocorrem também as reações de hidrólise do corante. Esse desprendimento pode atingir níveis altíssimos e aumentar os custos dos tratamentos de resíduos (SALEM, 2010; ALCÂNTARA & DALTIM, 1996).

Uma alternativa para reduzir a exaustão do corante da fibra é a síntese de novos corantes com mais grupos reativos em sua estrutura. Seria ideal se não comprometesse às demais propriedades do corante, como a cor, por exemplo, necessitando de uma maior quantidade de corante para atingir o mesmo padrão estético imposto pelo fabricante.

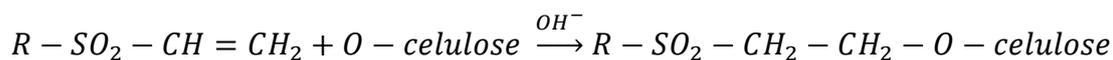
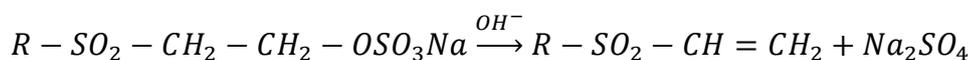
O corante azul reativo, de fórmula química  $C_{27}H_{23}N_5Na_4O_{20}S_6$  e massa molecular igual a 1021,84 g/mol, tem sua estrutura molecular apresentada na Figura 2. Sua estrutura comporta dois grupos cromóforos do tipo azo, dois grupos reativos vinilsulfona, hidroxietilsulfona ( $-SO_2-CH_2-CH_2-OSO_3-H$ ) com dois grupos sulfato ( $-OSO_3^-$ ) de troca e 2 grupos  $SO_3^-$ , que conferem a solubilidade em meio aquoso para o corante.



**Figura 2** - Estrutura molecular do Azul Reativo 250 (RB250).

Fonte: <http://www.worlddyevariety.com/reactive-dyes/reactive-blue-250.html>

A reação da fibra celulósica com o grupo reativo vinilsulfona do corante RB250, conforme comentado, acontece por adição nucleofílica ao grupo hidroxila da fibra celulósica ou da água, no caso de hidrólise. O esquema abaixo representa um exemplo de reação com a fibra, no qual a reação ocorre apenas após a liberação do grupo sulfato ( $OSO_3$ ) em meio alcalino (GUARATINI & ZANONI, 2000).



## 2.2. Métodos convencionais de tratamento de efluentes têxteis

Os procedimentos convencionais de tratamento de resíduos em geral podem ser alocados em dois grupos distintos. São eles: tecnologias em que ocorre a transferência de fase dos poluentes e em tecnologias oxidativas, onde a matéria é completamente ou parcialmente destruída.

### 2.2.1. Métodos de transferência de fase

A dificuldade no tratamento desses resíduos industriais têxteis vem da alta estabilidade desses compostos, fazendo com que os tratamentos convencionais resultem em uma poluição secundária, com mudança de fase do poluente (LIOTTA *et al.*, 2009), neste caso tem-se no final do tratamento duas fases: uma composta pela água limpa e outra pelo poluente concentrado.

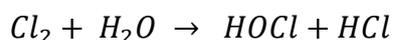
Coagulação, floculação, flotação por ar dissolvido, sedimentação e centrifugação são procedimentos que possuem um bom rendimento da remoção dos poluentes, contudo formam contaminantes sólidos que precisam ter um destino apropriado ou tratamento adequado. Na adsorção quando o adsorvente estiver saturado com o contaminante, o mesmo é descartado para incineração ou compostagem (dependendo do contaminante) ou direcionados a uma estação de recuperação do adsorvente, o que pode elevar os custos operacionais. Na utilização de membranas, como em microfiltração, ultrafiltração e osmose reversa, dependendo da concentração do poluente vai ocorrer o *fouling*, que consiste no entupimento da membrana, sendo necessário retirar o material aderido (o contaminante) com sucessivas lavagens ácidas e/ou básicas de acordo com as especificações da membrana (KORDOULI *et al.*, 2015; MARTÍNEZ-HUITLE & BRILLAS, 2009 e KONSTANTINOUS & ALBANIS, 2004)

Tratamentos biológicos são ineficazes sozinhos na descoloração e degradação de efluentes com elevada carga de corantes reativos, isso devido a presença dos anéis aromáticos, os quais são tóxicos a muitos agentes biológicos (KORDOULI *et al.*, 2015) além de serem sensíveis a uma restrita faixa de temperatura e pH e sujeito à formação da biomassa que é separada para um posterior tratamento. Contudo podem ser efetivos se combinados a procedimentos eletroquímicos e oxidativos (RAMTEKE & GOGATE, 2015).

### 2.2.2. Métodos oxidativos convencionais

Diferentemente dos procedimentos de alternância de fase dos contaminantes, os processos oxidativos tem a capacidade de degradar as moléculas orgânicas por meio de tratamentos químicos (cloração), físicos (incineração) e biológicos.

A cloração é usualmente utilizada para desinfetar águas de agentes patogênicos (CALDERON, 2000). O cloro é um forte agente oxidante e quando posto em solução aquosa se hidrolisa rapidamente em ácido hipocloroso e ácido clorídrico. O ácido hipocloroso tem carga neutra e logo penetra com facilidade na superfície negativa dos patógenos desintegrando a camada lipídica da membrana celular e reagindo com enzimas e proteínas intracelulares inativando, portanto, os microorganismos.



Contudo, se o efluente detiver alta concentração de carbono orgânico total (COT), o cloro, inconvenientemente, poderá oxidar parcialmente os compostos hidrocarbonetos em derivados ainda mais prejudiciais, os Trihalometanos, os quais são produtos recalcitrantes (POC – Persistent Organic Chemicals), tóxicos e cancerígenos em níveis inaceitáveis, superiores a 0,1 mg/L (WEI *et al.*, 1994 e PADILHA *et al.*, 2011).

A incineração é um procedimento no qual ocorre a completa mineralização dos compostos orgânicos, submetendo-os a elevadas temperaturas, reduzindo o volume dos resíduos sólidos em até 90%. Os resíduos da incineração são gases da combustão, calor e materiais inertes (cinzas e escórias de metal), sendo que essas cinzas podem ser recicladas na forma de borracha, cerâmicas e artesanatos, e o calor pode ser usado para produzir vapor e recuperar energia. Embora a incineração seja considerada uma das técnicas mais efetivas por alguns pesquisadores (HAYASHI, 1993) ela é dotada de alguns pontos negativos como dificuldade de operação, pois a temperatura necessária é superior a 850°C, é preciso uma quantidade de energia muito superior para efluentes aquosos e pode possibilitar a formação de compostos ainda mais tóxicos como dioxinas e furanos (TANGRI, 2003), que são compostos químicos bioacumulativos capazes de causar uma série de problemas na saúde do homem que incluem câncer no cancro, no sistema imunológico e no reprodutor. Além desses compostos químicos a incineração pode acarretar em liberação de gases ácidos que são precursores da chuva-ácida e de outros metais pesados como mercúrio, chumbo, cádmio, arsênio, cromo e berílio.

Os tratamentos biológicos oxidantes (aeróbio) constituem-se em procedimentos nos quais são empregados microrganismos na conversão da matéria orgânica em produtos inócuos. Embora possam ser aplicados a grandes volumes de efluentes e serem taxados de baixo custo, esses procedimentos são lentos e podem não ter uma efetividade muito alta se o efluente tiver uma elevada concentração de orgânicos. Segundo Ramteke & Gogate (2015), a utilização de micro-organismos do tipo *Pseudomonas* sp combinadas com digestão anaeróbia pode promover a quase completa descoloração de efluentes e degradação de compostos benzênicos devido à capacidade de excretar uma elevada quantidade de enzimas extracelulares.

### 2.3. Processos oxidativos avançados

Uma alternativa eficaz são os Processos Oxidativos Avançados (POAs) que partem do princípio da geração de espécies transitórias *in situ* por meio de agentes químicos auxiliares e/ou energia luminosa, os quais são capazes de reagir com uma série de substâncias e ocasionar a completa mineralização dos poluentes em compostos inócuos, como produtos da hidrólise da água e ácidos minerais de baixa massa molecular, de forma limpa, ágil e não-seletiva (HACHEM *et al.*, 2001; QI *et al.*, 2002; SHU & CHANG, 2005). Dentre os radicais formados se destacam a hidroxila ( $\text{OH}\cdot$ ), íon superóxido ( $\text{O}_2\cdot^-$ ) e o hidroperoxíil ( $\text{HO}_2\cdot$ ).

Os processos oxidativos avançados se subdividem em duas classes, sistemas homogêneos e sistemas heterogêneos. Ambos os sistemas podem ser ou não irradiados por energia luminosa e combinados entre si.

### 2.4. Sistemas homogêneos

O sistema homogêneo tem seu princípio na formação de radicais fortemente oxidativos por três vias: fotólise, geração de radicais hidroxila por meio de agentes ou técnicas auxiliares e por último a termólise.

A fotólise é o método no qual a radiação é a única fonte capaz de produzir os radicais e destruir a matéria orgânica. Isso desencadeia uma série de reações de hidrólise na

água. Embora não apresente bons resultados ela é usada para realizar comparações em sistemas que contenham agentes precursores de radicais ou catalisadores (em sistemas heterogêneos) e avaliar o efeito desses.

A geração de radicais hidroxila é obtida por injeção de precursores como  $O_3$  (ANDREOZZI *et al.*, 2003) e  $H_2O_2$  (PENG *et al.*, 2015), os quais aumentam a produção de radicais reagindo com a água, ou por meio da oxidação eletroquímica/descarga pulsada (JIN *et al.*, 2014), ultrassom e sono(foto)catálise (KHATAEE *et al.*, 2015; LIU *et al.*, 2014).

Na termólise, a conversão de energia absorvida em calor pode promover a degradação de espécies químicas susceptíveis termicamente.

## 2.5. Sistemas heterogêneos

O diferencial dos sistemas heterogêneos perante os homogêneos, é que nesses os catalisadores são semicondutores e estão em outra fase, e quando um sistema heterogêneo é irradiado por uma fonte luminosa tem-se a fotocatalise heterogênea.

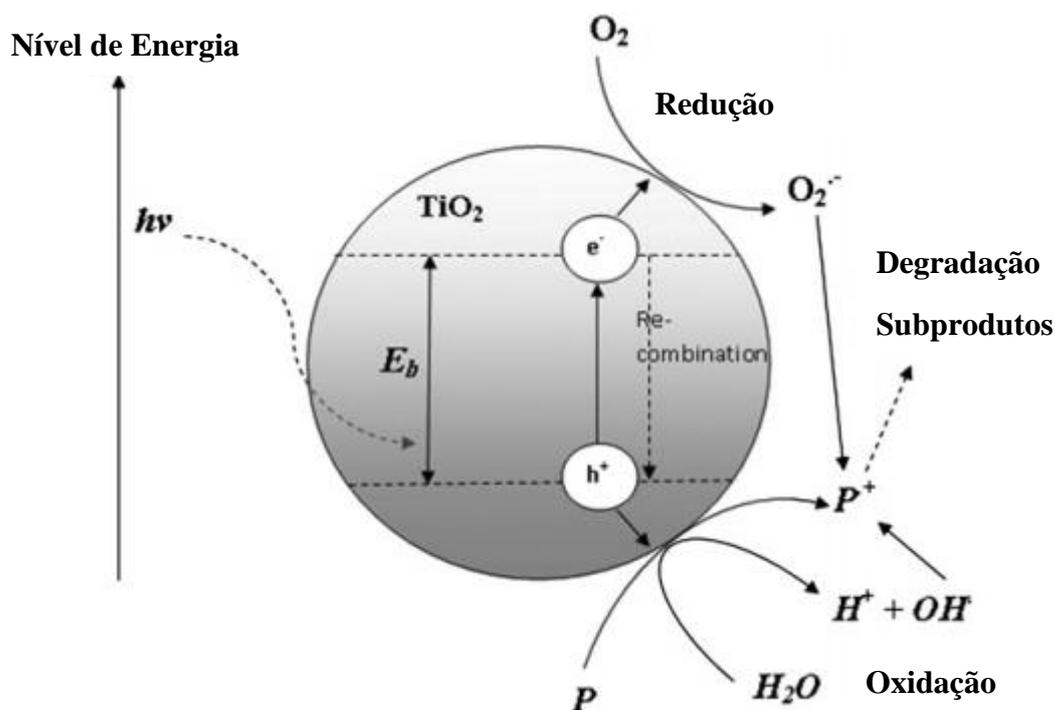
### 2.5.1. Fotocatálise heterogênea

O princípio da fotocatalise heterogênea se baseia na ativação do catalisador por luz artificial ou solar, sendo esta possibilidade de aplicação de radiação solar o que faz dessa uma importante e significativa técnica voltada a preservação do meio ambiente, uma tecnologia verde. Essa ativação por energia luminosa pode ocorrer por duas vias: a primeira por excitação direta do semicondutor, pela absorção de fótons e a segunda por excitação indireta, a qual excita primeiramente as moléculas adsorvidas na superfície do catalisador, que em seguida são capazes de injetar cargas, elétrons, no catalisador (CARP *et al.*, 2004).

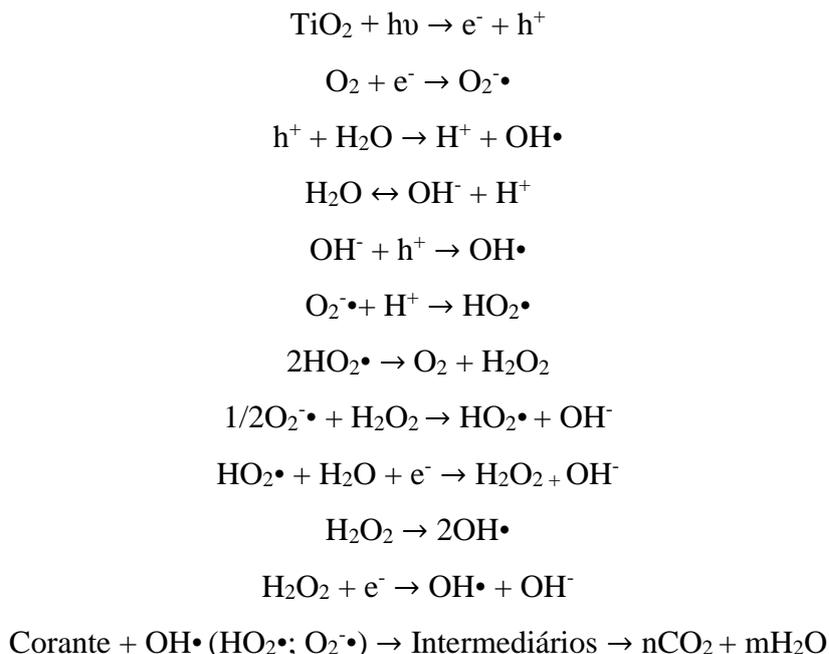
Os sólidos possuem duas regiões energéticas em sua estrutura, a banda de valência, onde a energia é mais baixa, e a banda de condução, onde a energia é mais alta. Quando um catalisador é irradiado, um elétron localizado na banda de valência é excitado e salta para a banda de condução, promovendo uma lacuna positiva fortemente oxidativa na região de valência. Essa lacuna e esse elétron promovem uma série de reações de oxidação e redução na superfície do catalisador, respectivamente, propiciando a formação dos radicais

oxidativos que no seio do meio reacional levam a destruição dos contaminantes. As reações de oxidação podem ocorrer entre a lacuna da banda de valência e a água ou com os íons hidroxila, produzindo radicais hidroxila, enquanto as reações de redução podem ocorrer entre o elétron da banda de condução e o oxigênio, gerando o íon superóxido, o qual em sequência pode encaminhar a formação dos radicais hidroxila (SURI *et al*, 1993), ou seja, em ambos polos do catalisador existem a formação dos radicais transientes.

Na Figura 3 é apresentado um esquema da região de oxirredução da superfície do  $\text{TiO}_2$  e os possíveis radicais que podem ser gerados em cada uma das bandas, logo em sequência, a série de reações de oxidação e redução que acontecem na superfície do catalisador após a absorção de fótons.



**Figura 3** - Esquema da formação de radicais após a excitação eletrônica do catalisador (CHONG *et al.*, 2010).



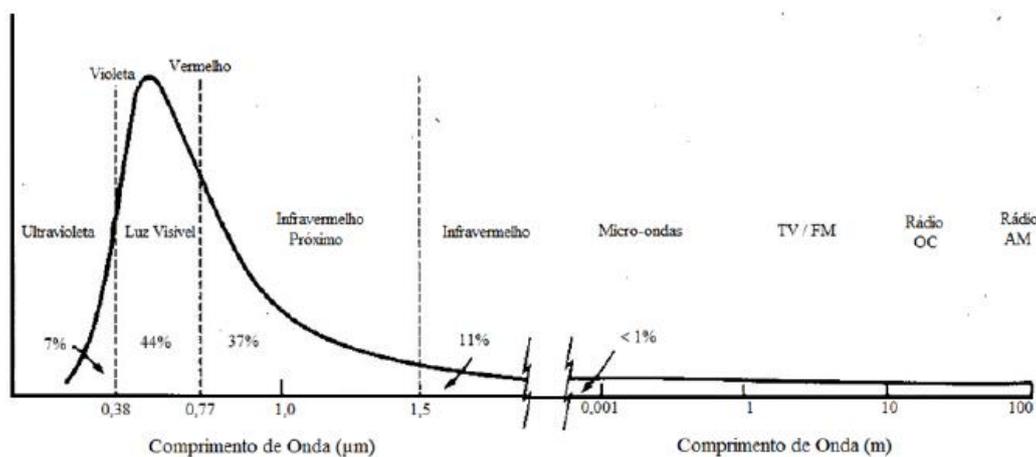
A eficiência das reações de oxirredução está diretamente ligada à probabilidade de recombinação dos pares elétron/lacuna ( $e^-/h^+$ ), quanto menor a recombinação, maior a eficiência do catalisador (MORAES *et al*, 2000), pois evita a desativação do catalisador devido a recombinação estar associada a liberação de calor.

Existe uma diversidade de materiais que podem ser empregados como fotocatalisadores, dentre os que mais se destacam na literatura têm-se o  $\text{TiO}_2$  (KONSTANTINO & ALBANIS, 2004),  $\text{ZnO}$  (EVGENIDOU *et al*, 2005),  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (PRADO *et al*, 2008), entre outros. Estes compostos são economicamente acessíveis e muitos deles participam de processos químicos na natureza. A escolha correta do fotocatalisador é primordial para a pesquisa, pois por meio da escolha adequada é possível controlar o grau de conversão dos poluentes e selecionar diferentes caminhos de reação, evitando a formação de intermediários indesejáveis (BRITTO & RANGEL, 2008).

Os semicondutores empregados na fotocatalise heterogênea, como por exemplo o  $\text{TiO}_2$ , necessita de um comprimento de onda igual ou inferior a 365nm, ou de energia superior a 3,2 eV, para que o material seja fotoativado e assim formar o par elétron/lacuna para a geração dos radicais transientes. Como se pode notar na figura 4, apenas 7% da luz solar possui comprimentos de onda abaixo de 400nm, enquanto 44% do total de radiação solar emitida têm comprimentos de onda entre 380 e 770 nm, na região do visível (ROBERT *et al*, 2003). Por isso o desenvolvimento de novos catalisadores que sejam

aptos em absorver energia em comprimentos na região do visível é um estudo bastante importante.

A dopagem de metais de transição e metais nobres nos semicondutores faz com que as propriedades ópticas e eletrônicas do catalisador sejam alteradas, como reduzindo a energia de *band gap* (MATSUOKA *et al.*, 2007). Segundo Matsouka *et al.* (2007) quanto maior o número de elétrons contidos na última camada do metal a ser dopado, menor é o comprimento de onda necessário para promover a excitação do elétron da banda de valência para a de condução, maior energia necessária para fotoativação dificultando, portanto, a excitação do elétron sobre o espectro do visível, isso porque o metal com mais elétrons na camada de valência é mais estável.



**Figura 4** - Porcentagem dos comprimentos de onda referentes ao espectro solar.

Fonte: [http://satelite.cptec.inpe.br/uv/img/espectro\\_percentual.jpg](http://satelite.cptec.inpe.br/uv/img/espectro_percentual.jpg)

De acordo com Bhatkhande *et al.* (2001), um procedimento de fotocatalise heterogênea é considerado ideal quando se tem um catalisador com estabilidade, fotoatividade sustentada, biologicamente e quimicamente inertes, não tóxicos e de baixo custo, adequado para aplicações próximas ou dentro do espectro do visível, que apresente elevada eficiência na mineralização dos poluentes orgânicos e seja apto a qualquer condição experimental e ambiental.

## 2.5.2. Reações envolvendo radicais hidroxila

Dependendo da estrutura molecular do contaminante a ser degradado podem ocorrer diferentes tipos de reações envolvendo o radical hidroxila, o mais forte dentre os formados nas reações de oxirredução, são as reações por abstração do átomo de hidrogênio, por adição eletrofílica, transferência eletrônica e reações radical-radical (LEGRINI *et al.*, 1993).

### 2.5.2.1. Abstração do átomo de hidrogênio

Os radicais hidroxila formados nas reações de oxirredução podem abstrair o hidrogênio de uma molécula do contaminante gerando um radical orgânico ( $R\bullet$ ), que em seguida reage com oxigênio molecular formando um radical organo-peróxido ( $RO_2\bullet$ ), que intermediam a reação até a completa mineralização.

### 2.5.2.2. Adição eletrofílica

A adição eletrofílica consiste na reação entre o radical hidroxila com compostos orgânicos que contenham ligação  $\pi$ , resultando na geração de radicais orgânicos.

### 2.5.2.3. Transferência eletrônica

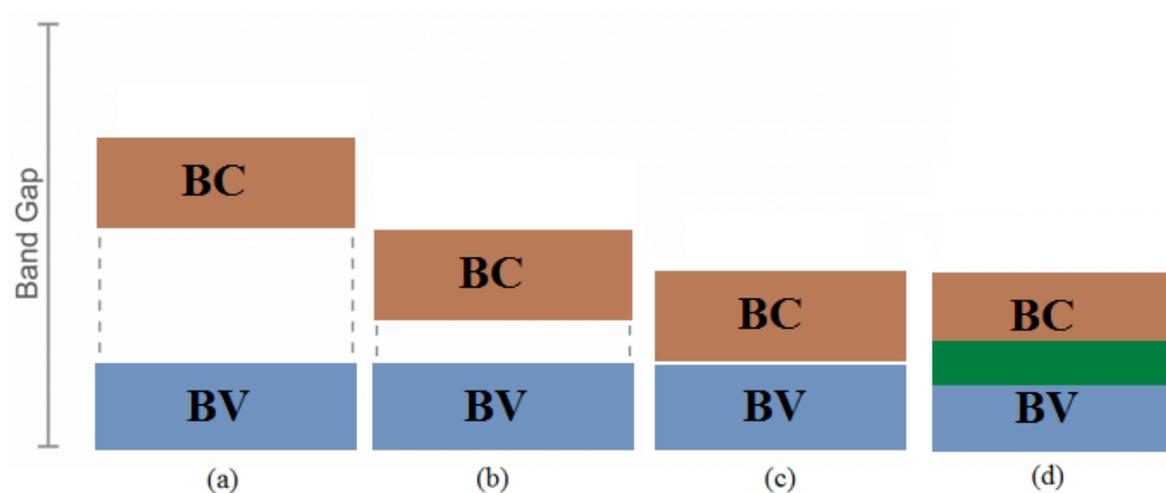
Essas reações ocorrem quando a adição eletrofílica ou abstração do átomo de hidrogênio são desfavoráveis, como no exemplo de hidrocarbonetos clorados em que o elétron é transferido do composto para o radical hidroxila.

#### 2.5.2.4. Reações radical-radical

Os radicais hidroxila quando em concentrações elevadas em solução podem reagir entre si e gerar peróxido de hidrogênio. Este, em seguida, reage com outro radical hidroxila formando um novo radical, o hidroperóxido ( $\text{HO}_2\bullet$ ), o qual apresenta um potencial de oxidação inferior à hidroxila. São consideradas, portanto reações indesejáveis, porque além de consumir o radical pode gerar um ainda mais fraco.

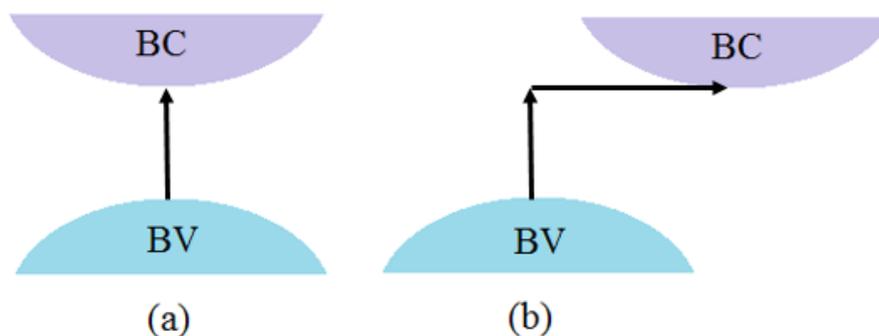
#### 2.5.3. Energia de “*band gap*”

A classificação dos materiais em isolantes, condutores ou semicondutores depende da posição das bandas de valência e condução. Se a faixa de energia proibida, a região que separa as duas bandas, também conhecida como *band gap*, for muito extensa (energia de gap muito elevada), o elétron necessita de um comprimento de onda muito baixo, sendo praticamente impossível sua excitação, caracterizando-se, portanto, um material isolante. Pelo contrário, se não houver desnível energético ou houver sobreposição das bandas, se caracteriza um material condutor de eletricidade. Para um meio termo, com a distância entre as bandas nem muito grande nem muito pequena, é caracterizado um material semicondutor, material que será abordado neste trabalho, como ilustrado na Figura 5.



**Figura 5** - Níveis energéticos dos materiais. (a) Isolante (b) Semicondutor (c) condutor (d) condutor em que as bandas de valência e condução se sobrepõem (*overlap*). BV – Banda de Valência e BC – Banda de Condução.

A energia de gap dos catalisadores ainda pode ser classificado como banda proibida direta ou banda proibida indireta, dependendo da configuração da estrutura de bandas do material. Se a configuração da banda de valência e da de condução estiverem na mesma direção, no mesmo vetor, a banda proibida é considerada direta. Quando as bandas estiverem em vetores diferentes, a banda proibida é considerada indireta, pois o elétron além de absorver energia para superar a energia mínima entre as bandas (a faixa proibida), precisará de energia extra para transformar a energia absorvida em quantidade de movimento para promover um deslocamento na diagonal até a banda de condução, como ilustrado na Figura 6.



**Figura 6** - Estrutura de bandas de energia para (a) *band gap* direto e (b) *band gap* indireto.

#### 2.5.4. Suporte catalítico

Como visto nos tópicos anteriores, são conhecidas as vantagens de se trabalhar com semicondutores como catalisadores em prol de pesquisas de aprimoramento das técnicas de tratamento de efluentes por fotocatalise. Contudo, por ser uma partícula de tamanho entre micro e nano escala torna difícil a remoção/separação para possível reutilização, além de haver uma atenção muito grande sobre os possíveis riscos ambientais de alguns desses materiais causados pela toxicidade direta ou indireta (XIONG *et al.*, 2011; GERLOFF *et al.*, 2012). Alguns sistemas de separação foram estudados com a finalidade de separar o catalisador do efluente, como sistemas de sedimentação, centrifugação e filtração, que embora sendo muito efetivos na finalidade que prometem, são técnicas que consomem tempo do operador e dotadas de elevados custos (MEYER *et al.*, 2004; SHAN *et al.*, 2010).

Com objetivo de solucionar esse problema algumas pesquisas vêm estudando a imobilização do catalisador em suportes estáveis, o que simplifica seu manuseio e possibilita sua separação e reuso.

Algumas características importantes devem possuir os suportes para serem empregados na fotocatalise como: devem ser transparentes às radiações UV, não afetar a reatividade do catalisador, oferecer uma área superficial elevada, estar quimicamente inerte, alta porosidade, tamanho de poros específicos para o contaminante, elevado calor específico, boa estrutura, boa condutividade térmica, tamanho de partícula maior, densidade maior que a do fluido, resistência ao atrito, dureza e resistência a compressão, estabilidade perante as condições de operação da reação e ser de síntese simples e economicamente viável (CÁRDENAS *et al.*, 2012).

Diferentes tipos de suportes foram relatados na literatura como os de carvão ativado (COSTA *et al.*, 2013), alumina (GRILLI *et al.*, 2015), sílica-gel (ZHANG *et al.*, 2007), *fly-ash* (DUTA & VISA, 2015), zeólitas (MEKATEL *et al.*, 2015; ESTEPHANE *et al.*, 2015; ÖKTE & YILMAZ, 2009) vidro quartzo (FU *et al.*, 2013), membranas (FERNÁNDEZ *et al.*, 2014) e recentemente por polímeros sintéticos (SOUKUPA *et al.*, 2014).

#### 2.5.4.1. Zeólitas

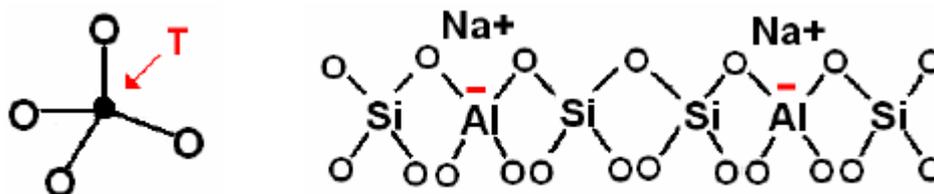
O termo zeólita vem do grego e significa “pedra que ferve”, relatada pelo pioneiro nesse estudo mineralogista, o sueco Axel Frederick Cronsted, em meados do século XVIII, quando ao fazer experimentos com a estilbita, mineral natural provindo de rochas vulcânicas, observou que esta apresentava o fenômeno de intumescência, ou seja, parecia entrar em ebulição e fundir simultaneamente quando sob aquecimento, pela dessorção da água fisissorvida (BRECK, 1976). No início do século XX, entre 1923 e 1932, com o avanço das pesquisas sobre esses materiais Mc Brain introduziu o conceito de peneira molecular ou zeótipos, o qual se aplica a materiais porosos como zeólitas, capazes de adsorver seletivamente moléculas de adsorbato cujo diâmetro cinético permite sua entrada nos canais.

Um das principais diferenças entre as zeólitas e as demais peneiras moleculares é o fato de que a estrutura de uma zeólita tem que ser obrigatoriamente

crystalina, enquanto que a estrutura de outras peneiras moleculares não necessariamente. A outra grande diferença entre uma zeólita e uma peneira molecular é que as zeólitas são constituídas apenas por átomos de Si, Al, O e um cátion de compensação qualquer, enquanto as peneiras moleculares podem possuir outros elementos em sua constituição, como por exemplo o fósforo, gálio, entre outros (LUNA & SCHUCHARDT *et al.*, 2001).

O diâmetro dos poros é um parâmetro amplamente utilizado na classificação das peneiras moleculares. As peneiras moleculares, segundo a classificação de Monteiro (1995), com tamanho médio de poros menores que 4,5Å são classificados como microporosos, os que estiverem entre 4,5 e 6Å são classificados como mesoporosos, entre 6 e 9Å como macroporosos e acima de 9Å poros super grandes.

As zeólitas, aluminossilicatos cristalinos, são compostas por duas unidades de formação da rede cristalina, a unidade básica de construção e a secundária (UBC e USC, respectivamente). A primeira, UBC, trata a formação básica da estrutura de uma zeólita que é uma rede tridimensional de tetraedros  $TO_4$ , em que o átomo T indica a presença dos átomos de Silício (Si) ou Alumínio (Al). Esses tetraedros, em sequência, se unem a outros gerando superestruturas dotadas de canais de dimensões moleculares, nos quais se encontram os cátions de compensação, moléculas de água ou outros adsorbatos e sais, essas superestruturas são chamadas de unidades secundárias de construção (Figura 7).



**Figura 7** - Esquema ilustrativo de uma UBC (à esquerda) e uma USC (à direita) com compensação catiônica às cargas negativas geradas pelos átomos de alumínio. Fonte: Guisnet & Ribeiro (2004).

A estrutura das zeólitas, como identificada na Figura 7, é carregada negativamente devido ao desbalanceamento entre os átomos de alumínio e silício, e essa carga é compensada pelos cátions denominados de compensação. Nas zeólitas naturais podem ser encontrados átomos de  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$  ou  $Ba^{2+}$ , enquanto nas sintéticas uma grande variedade como  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $La^{+3}$ , cátions orgânicos diversos, geralmente usados como direcionadores de estrutura ou *templates* tais como o cátion tetrapropilamônio,

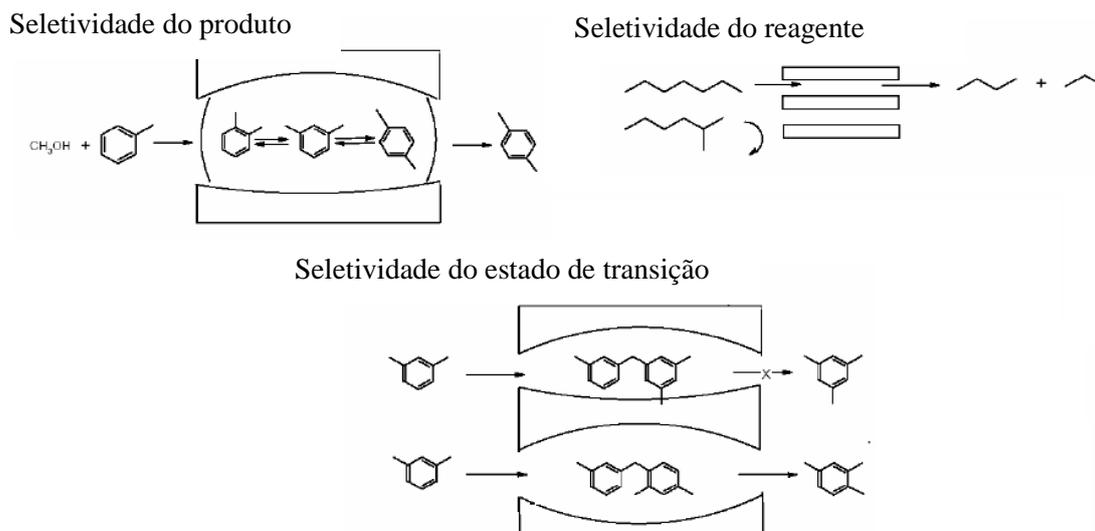
provenientes de síntese direta ou troca iônica (MONTEIRO, 1995). A troca iônica pode ser completa ou parcial (LUNA & SCHUCHARDT, 2001), sendo assim, quando na forma ácida, o número máximo de centros ácidos é igual ao número de átomos de alumínio na rede (*framework*), visto que pode haver átomos extra rede (*extra framework*). Pela regra de Loewenstein, a qual determina que átomos de alumínio não podem ser adjacentes, a quantidade máxima de centros ácidos protônicos para uma zeólita é quando uma razão Si/Al é igual a 1 (GUISNET & RIBEIRO, 2004), todavia esse número será sempre inferior, em virtude, por exemplo, da permuta incompleta dos cátions de compensação.

O sistema poroso de uma zeólita pode ser unidimensional, bidimensional e tridimensional, o que fornece ao material uma elevada superfície específica interna frente à sua superfície externa. A mobilidade das moléculas de solvente e adsorbato no interior de uma zeólita aumenta para com um sistema tridimensional de canais, diminuindo as chances de ocorrer *fouling*, ou entupimento dos canais (ARENDS *et al.*, 1997)

Segundo Luna & Schuchardt (2001), a eficiência das zeólitas em catálise se deve a algumas características peculiares, como por exemplo:

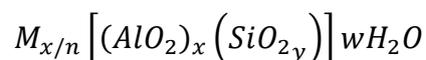
- Alta área superficial e capacidade de adsorção;
- Propriedades de adsorção que variam amplamente, desde altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas;
- Estrutura que permite a criação de sítios ácidos, cuja força e concentração podem ser controladas de acordo com a aplicação desejada;
- Tamanho de canais e cavidades compatíveis com a maioria das moléculas das matérias-primas usadas na indústria;
- Complexa rede de canais que lhes confere diferentes tipos de seletividade de forma, isto é, seletividade de reagente, de produto e de estado de transição.

A seletividade aos reagentes, segundo Guisnet & Ribeiro (2004), é a restrição de tamanhos de moléculas de reagentes que podem penetrar nos canais da zeólita. A seletividade aos produtos é considerada devido a diversidade de produtos que podem ser formados no interior dos canais e somente àqueles que possuem diâmetro cinético menores que o diâmetro dos canais poderão ser obtidos e coletados. A seletividade de estado de transição relata o espaço oferecido nas cavidades do catalisador permitindo que apenas determinadas configurações de estado de transição sejam obtidas, logo, apenas produtos deste estado são formados (Figura 8).



**Figura 8** - Tipos de seletividade em zeólitas. Fonte: Luna & Schuchardt (2001)

A estrutura geral das zeólitas pode ser representada por,



Onde  $M$  é o cátion de compensação de valência  $n$ ;  $w$  é o número de moléculas de água adsorvidas e  $x + y$  representa o número total de tetraedros na célula unitária característica da zeólita. A relação  $y/x$  (Si/Al) exerce uma grande influência sobre as propriedades físico-químicas, principalmente sobre as propriedades catalíticas, como as apresentadas por Luna & Schuchardt (2001).

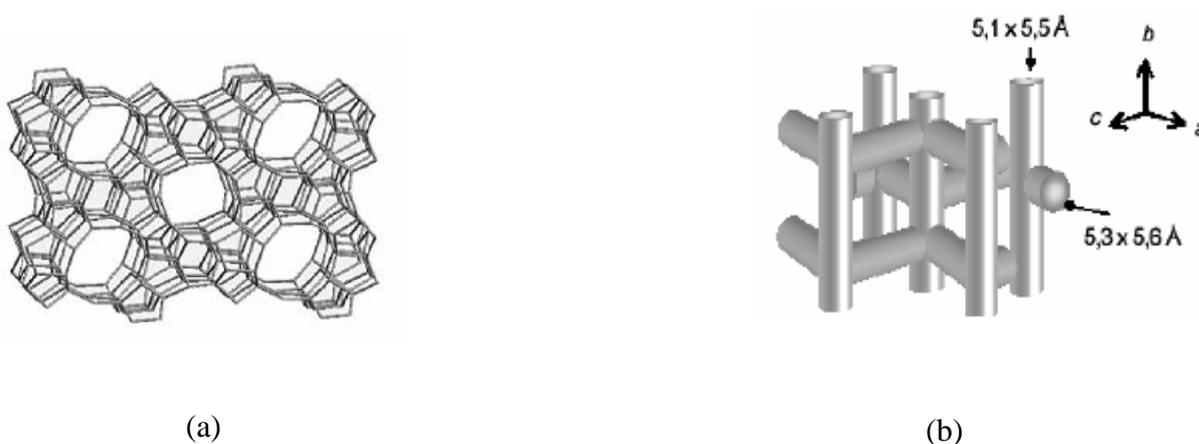
Segundo Guisnet & Ribeiro (2004), uma das vantagens essenciais das zeólitas sintéticas em relação às zeólitas naturais é a de permitir um ajuste exato das suas propriedades como dimensão dos cristalitos, composição e polaridade. Na segunda metade da década de 60, Mobil five registrou a síntese de zeólitas com elevadas razões molares Si/Al, como a Beta e a ZSM-5 (*MFI* – *Mobil Five*), usando cátions orgânicos volumosos como direcionador de estruturas (*templates*).

## 2.5.4.1.1. ZSM-5

A zeólita ZSM-5, das siglas, *Zeolite Socony Mobil*, ou também conhecida como MFI, nome oficial dado pela *International Zeolite Association* (IZA), pertence ao grupo pentasil e se caracteriza pelo poder de síntese de zeólitas com elevadas razões Si/Al ( $\text{Si/Al} > 15$ ) e apresenta uma estrutura cristalina ortorrômbica constituída por 96 tetraedros da forma  $\text{TO}_4$ . A ZSM-5, quando hidratada, possui a seguinte fórmula empírica.



A matriz cristalina da ZSM-5 forma-se a partir de unidades compostas por 8 anéis de 5 tetraedros e a combinação destas unidades geram as lâminas de dimensão tridimensional de ZSM-5. Existem 2 tipos de canais presentes na ZSM-5, os canais sinusoidais (de abertura  $5,3\text{\AA} \times 5,6\text{\AA}$ ) e os retos ( $5,1\text{\AA} \times 5,5\text{\AA}$ ), perpendiculares aos primeiros, conferindo a estrutura porosa da zeólita. Uma figura representativa da lâmina de zeólita e da estrutura porosa é apresentada na Figura 9.



**Figura 9** - (a) Lâmina de ZSM-5 e (b) estrutura porosa de ZSM-5.

O tamanho dos poros, a alta resistência térmica, a elevada razão Si/Al e a forte acidez prótonica caracterizam as principais características desse tipo de zeólita. Pelo fato da superfície interna formada pelos canais ser muito superior à superfície externa, os sítios ativos, em suma, se concentram nos poros.

### 2.5.5. Parâmetros reacionais em fotocatalise heterogênea

A atividade fotocatalítica é afetada por alguns parâmetros como o emprego de catalisadores de propriedades adequadas, o nível de concentração do poluente, a temperatura a qual o tratamento é aplicado, o pH do meio reacional, intensidade da fonte luminosa, o tempo de reação, a geometria e tipo do reator, a estrutura molecular do contaminante, presença de ânions inibidores e radicais auxiliares. Alguns desses parâmetros serão descritos e exemplificados neste tópico.

#### 2.5.5.1. Efeito da concentração do poluente

Segundo Fan *et al.* (2009), a descoloração de uma solução de corante alaranjado de metila sobre nanopartículas de ferro é afetada pela concentração inicial do composto, quanto mais elevada for a concentração menor será a remoção e maior será o tempo de descoloração. Fan *et al.* (2009) ainda informaram que a maior descoloração foi obtida no primeiro estágio, 10 min de reação, devido à superfície do ferro ter alta capacidade de adsorção e redução, que com o auxílio do borbulhamento de H<sub>2</sub> em solução manteve o fluido em movimento, não deixando acumular produtos de reação na superfície do ferro, contudo, acima de 10min de reação produtos de reação tomaram conta da superfície do catalisador comprometendo a reação.

Nikazar *et al.* (2008) estudaram a degradação do corante vermelho ácido 114 sobre TiO<sub>2</sub> suportado em zeólita natural tipo clinopitolita (CP) sob radiação UV-Vis. Nesse trabalho os autores identificaram a concentração ideal de poluente para ter um tratamento efetivo variando de 20 ppm a 80 ppm e confirmaram que quanto menor a concentração, melhor a atividade do catalisador e melhor o tratamento, indicando, portanto, que caso o efluente esteja com concentração elevada de contaminante, uma diluição prévia é necessária.

#### 2.5.5.2. Efeito da intensidade luminosa

A intensidade luminosa exerce um papel fundamental no processo fotocatalítico, dado que a formação dos radicais hidroxila depende da excitação dos elétrons

da banda de valência. As fontes de radiação podem ser naturais, provinda do sol, ou sintéticas, por lâmpadas. Existem uma infinidade de lâmpadas que emitem distintas faixas do espectro eletromagnético, como UV, Uv-Vis, UVA, UVB, visível e solar artificial, podendo ser apresentadas em baixas e altas potências, e quanto maior a potência, maior a intensidade luminosa, maior a quantidade de fótons emitidos por unidade de tempo. Se uma fonte de radiação emitir um comprimento de onda de baixa intensidade, a ponto de não superar a energia de *band gap* do semicondutor, a atividade fotocatalítica do catalisador será inferior em comparação a uma fonte luminosa que supere assim como verificado por Chong *et al.* (2010).

Outros dois fatores que podem interferir com a atividade de uma fotoreação relacionados diretamente com a intensidade luminosa são a altura da lâmpada dentro da unidade reacional e a posição do reator dentro da unidade reacional.

#### 2.5.5.3. Efeito da concentração do catalisador no suporte

Brites-Nóbrega *et al.* (2013) estudaram a fotodegradação de uma solução de corante azul 5G (C.I. 222) sobre óxidos metálicos (ZnO e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) suportados em carvão ativado e zeólita NaX sob radiação UV. Os autores avaliaram alguns parâmetros dentre eles a concentração da fase ativa dopada e relatou que o acréscimo da concentração do ZnO, para ambos suportes, aumentou a eficiência fotocatalítica, pela maior quantidade de sítios ativos disponíveis para a mesma quantidade de moléculas de corantes dispostas no mesmo volume reacional.

Nikazar *et al.* (2008) avaliaram a concentração de TiO<sub>2</sub> na zeólita natural clinopitolita na fotodegradação do corante vermelho ácido 114 e encontraram a concentração ótima da fase ativa no suporte, que corresponde a 10% TiO<sub>2</sub>/90%CP. Os autores justificam seu resultado com base no fato de a maior concentração de zeólita CP e menor concentração de TiO<sub>2</sub> mantém as moléculas de corante mais próximas ao catalisador, favorecendo a fotodegradação.

Zhang *et al.* (2013) estudaram a deposição do TiO<sub>2</sub> em HZSM-5 obtida por tratamento ácido da NaZSM-5 com ácido fosfórico em diferentes concentrações. Nesse estudo Zhang e colaboradores relataram a existência de uma quantidade ótima a ser depositada. Essa quantidade para os autores foi de 50%TiO<sub>2</sub>/0,5HZSM-5, que atingiu 50%

de fotodegradação sob luz visível em 30 min de irradiação contra 30% de fotodegradação utilizando apenas a titânia no mesmo intervalo de tempo. Acima da concentração de 50% de titânia em ZSM-5 as partículas do óxido tendem a se aglomerar segundo estudos de MEV dos autores, desfavorecendo a distribuição das partículas ao longo da superfície zeolítica, com consequente perda de fase ativa.

#### 2.5.5.4. Efeito da concentração do catalisador em solução

A fim de evitar o uso excessivo de catalisador é necessário determinar a concentração ótima em solução para uma eficiente remoção do contaminante.

Rajamanickam & Shanthi (2014) avaliaram a descoloração de uma solução de corante amarelo pôr-do-sol sobre  $\text{TiO}_2$  suportado em carvão ativado irradiado com radiação UVA com injeção de ar dissolvido. Os autores fizeram testes variando a concentração do catalisador de 50 mg a 300 mg em 50 mL de solução de corante amarelo pôr-do-sol sob irradiação UVA. Os autores obtiveram um acréscimo na descoloração partindo de 50mg até 200 mg de catalisador em 50 mL de solução, de 45,7% a 87,6%, respectivamente, isso pois, segundo os autores, o acréscimo de partículas de titânia e carvão ativado em solução aumenta a absorção de fótons, e assim, há maior descoloração da solução de corante.

Fan *et al.* (2009) avaliaram também a concentração ótima de catalisador em solução mantendo a concentração de poluente constante. Os autores relataram que houve maior remoção a maiores concentrações de catalisador em solução, justificando o ocorrido por meio da maior área de contato para adsorção e maior quantidade de sítios ativos para com o acréscimo da concentração. Contudo, essa regra estabelece um limite, que se ultrapassado, obtem-se um resultado bem próximo ao da quantidade ótima, desperdiçando, portanto, material.

Zhang *et al.* (2013) verificaram que quanto maior a concentração de  $\text{TiO}_2$  em solução, maior a taxa de fotodegradação do corante RBR X-3B, até uma concentração limite de 400 mg/L utilizando o catalisador de maior atividade 50% $\text{TiO}_2$ /0,5HZSM-5. Após essa concentração a curva de atividade tende a reduzir, isso porque a mesma quantidade de moles de corante presente permanece constante, e quanto maior a concentração da titânia em solução, maior o bloqueio da energia luminosa, dificultando a penetrabilização da luz à

profundidades cada vez maiores no reator e assim reduzindo a absorção de fótons e geração de radicais transientes.

#### 2.5.5.5. Efeito da temperatura reacional

Segundo a equação de Van't Hoffe-Arrhenius, a constante cinética é diretamente dependente da temperatura do efluente, quanto maior a temperatura, maior a constante cinética, mais rápida a velocidade da reação. O estudo foi desenvolvido visto que os efluentes podem ser gerados a uma ampla faixa de temperatura, podendo, portanto, ser interessante tratar um efluente de forma mais rápida a uma temperatura superior do que a uma inferior. Contudo, de acordo com Gaya & Abdullah (2008), efluentes com temperatura superiores a 80°C podem desfavorecer a adsorção do contaminante no catalisador e favorecer a recombinação dos pares elétron-lacuna, resultando na atuação somente da fotólise e não fotocatalise, reduzindo assim a atividade do catalisador.

Fan (2009) e colaboradores informaram que com o aumento da temperatura reacional, uma maior concentração de alaranjado de metila foi degradada, indicando, portanto que o aumento da temperatura favorece uma economia de tempo no tratamento, isso porque menos tempo é necessário para alcançar a mesma eficiência do efluente a uma temperatura superior.

Fan *et al.* (2009) estudaram a variação de temperatura entre 20 e 40°C e determinou a energia de ativação, pela equação de Van't Hoffe-Arrhenius, de uma solução de corante alaranjado de metila utilizando nanopartículas de Fe<sup>0</sup> igual a 35,9 kJ/mol. E Evgenidou *et al.* (2005) estimaram a energia de ativação de 36 kJ/mol para o TiO<sub>2</sub> P25 Degussa (65/35, Anatase/Rutilo) na degradação de uma solução contendo inseticida organofosforado.

#### 2.5.5.6. Efeito do pH

O pH da solução exerce um papel fundamental na eficiência fotocatalítica da degradação de uma ampla variedade de corantes, devido às propriedades superficiais do

catalisador suportado quando imersos no efluente, podendo favorecer ou não o fenômeno da adsorção.

Uma ampla faixa de pH foi considerada no trabalho de Fan *et al.* (2009) na descoloração do alaranjado de metila. No estágio inicial, nos primeiros 10 min, o valor do pH foi o fator discriminante, alcançando maiores remoções a valores mais ácidos. Ao contrário do decorrer da reação em que a descoloração se manteve constante em toda faixa de estudo. Maiores remoções a baixos valores de pH indicam, segundo os autores, que esse pH estando abaixo do pH<sub>pzc</sub> da nanopartícula de ferro a superfície desta estará carregada positivamente, e como a solução de corante é aniônica ocorre maior interação adsorvente/adsorbato. Pelo contrário, quando na faixa básica, o catalisador e o adsorbato se repelem eletrostaticamente.

Rajamanickam & Shanthi (2014) variaram o pH de 3 a 11 e verificaram que a maior adsorção de corante foi para o pH 7, logo, foi onde se obteve os melhores resultados de descoloração do corante amarelo pôr-do-sol.

Brites-Nóbrega (2013) e colaboradores avaliaram a eficiência fotocatalítica do corante C.I. 222 sob os valores de pH iguais a 3, 7 e 9 pela cinética dos catalisadores. Os catalisadores suportados em zeólita NaX indicaram resultados melhores com valores de constante cinética superiores às suportadas em carvão ativado independente da concentração de metal óxido suportado ou pH da solução, contudo com uma combinação de 5% de ZnO suportado em NaX sob pH 3 ou 9 relataram os melhores resultados discutidos no trabalho.

#### 2.5.5.7. Efeito do tempo de exposição à radiação

Na foto-oxidação do  $\alpha$ -metil-estireno sobre TiO<sub>2</sub> suportado em zeólitas como FAU, MOR e MFI (ZSM-5) sobre UV-Vis, Yahiro *et al.* (2007) avaliaram a influência do tempo de exposição de radiação na atividade fotocatalítica. Com isso, os autores identificaram que quanto maior o tempo de exposição à radiação, maior a remoção do poluente, isso é facilmente justificado pela constante absorção de fótons pelo catalisador em solução, favorecendo a também geração de radicais transientes e assim às reações de oxidação do composto.

#### 2.5.5.8. Efeito da forma do reator

A geometria, o volume do reator, o tamanho do agitador magnético e o tipo de reator (se com reciclo, contínuo, batelada, de recheio) são parâmetros importantes a serem considerados nos testes fotocatalíticos.

A geometria e o volume do reator podem dificultar a penetração da luz no meio reacional. Devido à maior profundidade, os fótons perdem energia o suficiente para não excitar os elétrons dos catalisadores que estão no fundo do reator. Assim como a dispersão do catalisador no seio do fluido depende exaustivamente do tamanho do agitador magnético e da velocidade de rotação, visto que é necessário um agitador magnético grande para um reator grande, para assim evitar que catalisador fique estagnado no fundo do reator, diminuindo a ativação deste pela luz que necessitaria penetrar muito mais ao longo do reator, e a velocidade ideal para mantê-lo em suspensão.

#### 2.5.5.9. Efeito da estrutura molecular e propriedades do corante

Os corantes apresentam muitas classes, como observado no item 2.1.1. Dependendo da classificação do corante o composto pode conter grupos distintos em sua estrutura, grupos estes que podem ser solúveis ou insolúveis em água. Antes de iniciar, portanto, o estudo de descoloração e degradação de um determinado corante é necessário conhecer o solvente correto a ser disperso/dissolvido o corante.

O tamanho da molécula é considerado um fator importante para a atividade fotocatalítica, dado que para catalisadores suportados a porosidade do material favorece a adsorção e difusão do corante na superfície e nas cavidades zeolíticas, logo se a molécula do corante for tiver um diâmetro cinético excessivamente grande em comparação ao diâmetro médio dos poros do zeólito ocorre o entupimento do próprio reduzindo a atividade do catalisador.

Mendes (2013) na degradação de soluções de corantes reativos RB222 e RB250, avaliaram a atividade fotocatalítica dos catalisadores  $Nb_2O_5$  e  $ZnO$  suportados em zeólita NaA. Os melhores resultados de descoloração, segundo os autores, foram para o corante RB250. O motivo pelo fato do corante RB250 ter apresentado maior descoloração

ao RB222, segundo Mendes (2013), é a menor quantidade de grupos receptores de elétrons do corante RB250 e uma maior quantidade de grupos doadores de elétrons que são característicos dos grupos amino, localizado na posição orto em relação à ligação azo, o que aumenta a densidade eletrônica em torno desta ligação, diferente do RB222, o que possui um átomo de cloro ligado a 1,3,5-triazina, que resulta em uma redução na densidade de elétrons perto da ligação azo. Além da queda na densidade eletrônica o impedimento estérico também é considerado pela autora, dado que para o corante RB250 houve menor impedimento em torno da ligação azo enquanto para o RB222 o grupo sulfona, localizado na posição orto em relação a ligação azo, aumentou o impedimento.

#### 2.5.5.10. Efeito da presença de íon inorgânicos

A presença de ânions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ) e cátions ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) nas águas residuais e efluentes é muito comum, logo a possibilidade de desativação ou redução da atividade fotocatalítica e foto-desinfetante do catalisador é grande.

Os íons  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  não exercem interferência na reação, diferente dos demais que de alguma forma inibem a atividade do catalisador e por consequência reduzem a eficiência fotocatalítica. O  $\text{Fe}^{2+}$  incrustado no catalisador pode conferir uma cor alaranjado-ferrugem referente a  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  segundo Choi *et al.* (1994) e também proporcionar reações paralelas de foto-fenton e eletro-fenton, que necessitam de condições ótimas de pH para terem eficiência desejável. Os íons fosfatos e cloretos, por exemplo, podem adsorver fortemente à superfície do  $\text{TiO}_2$  ocupando os sítios ativos e impossibilitando a formação de radicais hidroxilas e a degradação dos contaminantes, assim como os poluentes que contém grupos que quando em água formam os íons  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{HCO}_3^-$ . Íons bicarbonato, carbonato e cloreto ainda são hábeis em sequestrar os radicais hidroxila em solução, de acordo com Matthews & Envoy (1992) e Lindner *et al.* (1995).

Alguns íons podem aumentar a atividade fotocatalítica, como o  $\text{Mn}^{2+}$ , agindo na formação de mais pares elétrons-lacuna e evitando sua recombinação, como descrito por Mu (2004) e colaboradores.

Abdullah *et al.* (1990) ratificaram que os catalisadores a base de  $\text{TiO}_2$ , quando incrustados com íons sulfatos e fosfatos, podem ser lavados com soluções de NaOH, KOH

e  $\text{NaHCO}_3$ , para os íons sulfatos, e com água para os fosfatos e assim serem reutilizados em novos ciclos.

#### 2.5.5.11. Efeito da presença de agentes oxidantes auxiliares

Em contrapartida ao tópico anterior, o acréscimo de agentes oxidantes auxiliares como  $\text{H}_2\text{O}_2$  e os íons  $\text{ClO}_2^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{IO}_4^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^-$  e  $\text{BrO}_3^-$  podem aprimorar a atividade fotocatalítica favorecendo a formação de radicais hidroxila e superóxido além de evitar a recombinação elétron-lacuna dos catalisadores.

O peróxido de hidrogênio apresenta ótima capacidade de oxidação, geração de radicais hidroxilas, elevada solubilidade, simples operação, possibilidade de estoque, estabilidade térmica. Contudo, a taxa de oxidação química do contaminante é limitada pela taxa de formação de radicais, que é dependente da quantidade de matéria orgânica e de peróxido de hidrogênio adicionado. A quantidade adicionada, quando em excesso, reduz a atividade pois o  $\text{H}_2\text{O}_2$  age como receptor de radicais hidroxila segundo Legrini *et al.* (1993).

Dükkanci (2010) e colaboradores estudaram a descoloração do corante Rodamina 6G à 523nm e a degradação do grupo funcional benzeno do corante a 275nm, por foto-fenton sobre catalisadores de Cu e Fe dopados em ZSM-5. Um dos parâmetros avaliados pelo autor foi a quantidade ótima de peróxido de hidrogênio a ser adicionado em solução, para isso variou de 10 mmol a 80 mmol de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em 150 mL de solução de corante. Os autores verificaram que em maiores quantidades de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (40 mmol e 80 mmol) adicionada, a reação tem completa descoloração em menos tempo e o autor justifica pela formação de uma quantidade maior de radicais oxidantes, embora em até 2 h todas as amostras de 10 mmol a 80 mmol de peróxido atingiram a completa descoloração. Na degradação do grupo benzeno as amostras de 20 mmol e 40 mmol apresentaram a mesma degradação em torno dos 60%, contudo para as de 10 mmol e 80 mmol as reações aparentaram muito lentas. O aumento identificado entre as amostras de 10 mmol para as de 20 mmol e 40 mmol foi devido ao aumento da concentração de agentes oxidantes, enquanto para a de 80 mmol, o excesso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  provoca a formação de radicais hidroperóxil, pelo consumo do radical hidroxila (como descrito no tópico 2.5.2.4), sendo o hidroperóxil mais fraco que o de origem, diminuindo a efetividade da degradação do grupo benzeno. Os

autores, assim, ratificaram que a quantidade ótima de  $H_2O_2$  que deve ser adicionado a 150 mL do corante Rodamina 6G para uma boa descoloração e degradação foi de 40 mmol.

Rajamanickam & Shanthi (2014) aplicaram alguns oxidantes auxiliares para a descoloração do corante amarelo pôr-do-sol como  $KIO_4$ ,  $H_3K_5O_{18}S_4$  (oxone) e  $KBrO_3$ , fora o já utilizado oxigênio dissolvido. Foi aferido pelos autores que com o incremento dos agentes auxiliares houve uma maior geração de radicais extra e por consequência maior descoloração da solução. Foram obtidas remoções de 87,6%, 90,8%, 92,8% e 94,3% para os sistemas sem agentes auxiliares,  $KBrO_3$ , oxone e  $KIO_4$ , em ordem.

#### 2.5.5.12. Efeito do suporte

A seleção do catalisador e do suporte que melhor se enquadram na fotodegradação de determinada substância é um dos exaustivos trabalhos que devem ser desempenhados, em meio a uma infinidade de caracterizações que consomem muito tempo. Uma variedade de catalisadores e suportes é conhecida, portanto, infinitas combinações podem ser realizadas para encontrar os que melhores se adéquam para em seguida estabelecer as concentrações de dopagem e os demais parâmetros reacionais.

Brites-Nóbrega *et al.* (2013) estudaram a interferência do suporte e do catalisador e verificaram que para as mesmas condições de concentração de catalisador dopado e pH, os suportados em NaX e dopados com ZnO resultam em melhores resultados, mesmo embora os catalisadores  $Nb_2O_5$ /Carvão indicarem maiores parâmetros texturais frente os primeiros, que pode ser justificado pelas características do corante e do  $pH_{PCZ}$  dos catalisadores, que apresentam características atuantes em meio ácido e básico.

#### 2.5.5.13. Efeito do tempo de vida do catalisador suportado

A possibilidade de reutilização dos catalisadores tem adquirido muita importância, pois proporciona economia de tempo no preparo de novos catalisadores, de gastos e de geração de resíduos sólidos, pois o catalisador não será descartado. A dopagem

de catalisadores em suportes é uma maneira de tornar a separação mais fácil e com menos gastos.

Rajamanickam & Shanthi (2014) recuperaram os catalisadores de TiO<sub>2</sub> suportados em carvão ativado e testaram repetidamente na descoloração da solução de amarelo pôr-do-sol e verificaram que em até 4 ciclos foi atingida uma degradação de 93,3%, indicando, portanto, que o catalisador continuou ativo.

Dükkanci *et al.* (2010) recuperaram os catalisadores de CuFeZSM-5 para verificar o quanto reduziria a atividade fotocatalítica dos mesmos em novos ciclos. A recuperação foi realizada de duas formas, após separados por filtração, uma parte foi secada e a outra lavada com etanol e em seguida calcinada. Os autores observaram na descoloração que mesmo embora tenha sido apresentado pequenas diferenças para com os catalisadores novos e usados, após 2h a descoloração foi completa para todos.

## 2.6. Dióxido de titânio

O dióxido de titânio é um óxido metálico de muito reconhecimento científico devido ao fato de possuir algumas características como ser atóxico, de baixo custo, de fácil síntese e aplicação, insolúvel em água, bioativo, boa estabilidade química em uma ampla faixa de pH, possibilidade de imobilização em suportes, estável a condições adversas de temperatura e umidade, capacidade de oxidação fotocatalítica superior, anti-fotocorrosivo, fotossensibilidade e fotoestabilidade (HEWER, 2006; SUBHASH *et al.*, 2012; JIAO *et al.*, 2012; VELMURUGAN *et al.*, 2013; SUBHASH *et al.*, 2013). Assim, o dióxido de titânio, ou titânia, é considerado um material de futuro promissor em uma vasta gama de aplicações industriais como:

- Descontaminação de águas de poluentes orgânicos (NIKAZAR *et al.*, 2008)
- Descontaminação de poluentes gasosos. (VERBRUGGEN, 2015)
- Terapia fotodinâmica no tratamento contra o progresso de alguns tipos de câncer sob radiação UV (FENG *et al.*, 2015)
- Em aplicação biológica é utilizado como camada antioxidante e biocompatível em implantes ósseos de titânio metálico (FILIP *et al.*, 2001)
- Aditivos em indústrias de alimentos (YEMMIREDDY & HUNG, 2015)

- Indústria de cosméticos e fármacos especialmente no desenvolvimento de filtros solares (KWON *et al.*, 2013)
- Indústrias de tintas e papéis que utiliza o TiO<sub>2</sub> devido ao seu alto índice de refração (MONTEIRO *et al.*, 2015)
- Sensores de gases como o NO<sub>2</sub> pois o gás interage com os defeitos na superfície do semicondutor alterando a condutividade elétrica do material (XIE *et al.*, 2015)
- Aplicações em filmes anti-reflexos, filmes transparentes e espelhos dielétricos para lasers e filtros (NAKATA *et al.*, 2012.b)
- Na redução de metais pesados. (KU & JUNG, 2001)
- Na degradação de cianotoxinas. (PINHO *et al.*, 2015).

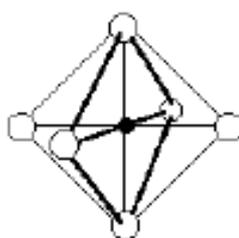
Fujishima & Onda (1972), foram os pioneiros na utilização do TiO<sub>2</sub> em células solares na hidrólise da água para a produção de hidrogênio. Contudo a aplicação do dióxido de titânio na fotocatalise ambiental aconteceu somente no fim do século XX e início do século XXI com Fox & Dulay (1993), Nakata & Fujishima (2012), Nakata *et al.* (2012), demonstrando a eficácia e a possibilidade de emprego do óxido no tratamento de efluentes visando a degradação e mineralização de compostos orgânicos. No mesmo período surgiram os primeiros estudos da utilização da titânia imobilizada na fotocatalise heterogênea.

Essas aplicações são baseadas nas propriedades elétricas, ópticas e estruturais únicas do TiO<sub>2</sub>, que podem ser modificadas com facilidade, como por dopagem com metais de transição. Além disto, é um óxido metálico semicondutor com *band gap* na região do ultravioleta, transparente e possui alto índice de refração (DIEBOLD, 2003). Os defeitos intrínsecos ligados à deficiência em oxigênio nas nanopartículas fazem um papel importante nas propriedades eletrônicas e ópticas do material, tornando o TiO<sub>2</sub> um dos óxidos binários mais importantes para aplicações tecnológicas (PRADO *et al.*, 2008).

Os elétrons dos orbitais 3d são os responsáveis pela condução no dióxido de titânio e são caracterizados por possuir baixa mobilidade. A fase anatase apresenta uma mobilidade ligeiramente superior à do rutilo, sendo iguais a 1 e 10 cm<sup>2</sup>/V, respectivamente (KAVAN *et al.*, 1996). Para a absorção óptica mostraram que o TiO<sub>2</sub> pode ser considerado um material de *gap* direto ou indireto, dependendo do conjunto de medidas realizadas por espectrofotometria de fotoacústica, contudo os valores de energia de *gap* estão na faixa de 3,20 e 3,02 eV para as fases anatase e rutilo (DIEBOLD, 2003).

A cor dos cristais de dióxido de titânio pode ser alterada pela dopagem de metais de transição, os quais são facilmente introduzidos na matriz cristalina por conta dos defeitos intrínsecos via tratamentos térmicos em atmosferas controladas ou não. Impurezas de ferro na estrutura cristalina conferem uma coloração acinzentada, antes de tratamento térmico, e avermelhada, após o tratamento térmico, característico de óxidos de  $\text{Fe}^0$  e  $\text{Fe}^{3+}$  (hematita), respectivamente (SEKIYA *et al.*, 2004).

A rede cristalina do dióxido de titânio é constituída por um octaedro contendo no centro o íon  $\text{Ti}^{4+}$  rodeado por outros 6 íons  $\text{O}^{2-}$  nas extremidades, conforme ilustrado na figura 10.



**Figura 10** - Estrutura básica da rede cristalina da titânia, em que (●) representa o metal de transição, como o  $\text{Ti}^{4+}$ , que pode ser deslocado por outro átomo e (○) os átomos de oxigênio.

Os octaedros dessas estruturas se ligam a outros semelhantes gerando as diferentes fases de titânio, anatase, rutilo e brookita. Cada átomo de oxigênio possui 3 titânios vizinhos, pertencendo a outros 3 octaedros distintos. A estrutura cristalina da fase rutilo é tetraédrica e sua célula unitária é composta por 2 moléculas de  $\text{TiO}_2$ , enquanto a anatase, também tetraédrica e estrutura mais alongada que a rutilo pois contém 4 moléculas de  $\text{TiO}_2$  e ocupa um volume maior por célula unitária como identificado na Figura 10.

O dióxido de titânio na forma anatase é atualmente a fase mais estudada em aplicações de nanotecnologia e a que comporta os melhores resultados em fotocatalise heterogênea (HANAOR & SORRELL, 2011). A transformação de fase irreversível de anatase para rutilo é esperada para temperatura acima de 600 °C (MISZCZAKN & PETRZYK, 2015), e esta temperatura pode ser alterada por alguns fatores como concentrações de defeitos no *bulk* e na superfície, pelos tamanhos de partículas e com pressão aplicada.

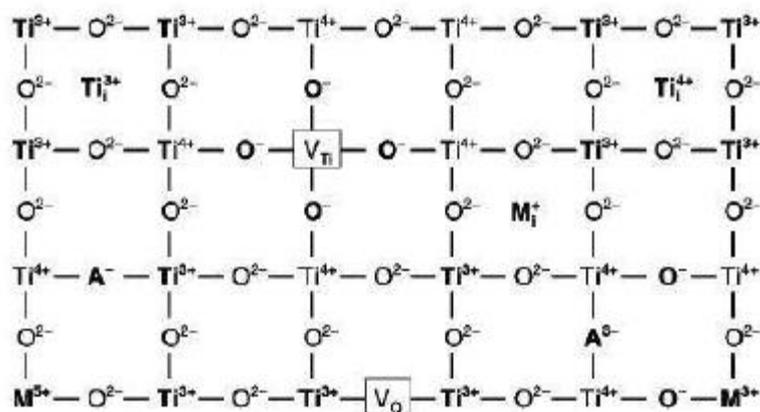
Kordouli *et al.* (2015) estudaram a variação da proporção anatase/rutilo nas amostras de titânia na fotodegradação do corante Orange G. O autor partiu de uma amostra de titânia P25 Degussa (80% anatase/20% rutilo) e da variação da temperatura e tempo de

calcinação. Kordouli e colaboradores verificaram que na degradação dos corantes as maiores atividades foram para as amostras com maior quantidade de anatase presente.

O  $\text{TiO}_2$  comercial P25 da Degussa é usualmente aplicado nos testes de fotocatalise a fim de comparação com outros catalisadores por conta do volume de trabalhos que o abordam. O  $\text{TiO}_2$  P25 Degussa apresenta uma mistura de fases de titânia, compreendendo entre 65 a 80% anatase e 20 a 45% de rutilo (EVGENIDOU *et al.*, 2005; CHONG *et al.*, 2010).  $\text{TiO}_2$  da marca Kronos, por sua vez, é 99,9% anatase segundo o fabricante.

### 2.6.1. Defeitos intrínsecos e estequiometria

A fórmula química correta para o dióxido de titânio é  $\text{TiO}_{2-x}$ , onde “X” representa a concentração de defeitos na rede, portanto o semiconductor em questão é conhecido como óxido metálico não-estequiométrico (MILLS *et al.*, 2003). O  $\text{TiO}_2$  tem a capacidade de suportar uma elevada concentração de defeitos, que alteram suas propriedades eletrônicas e ópticas, dentre estes destacam-se vacâncias de oxigênio ( $V_o$ ), titânio intersticial (Ti) e vacâncias de titânio ( $V_{Ti}$ ), como ilustrado na Figura 11.



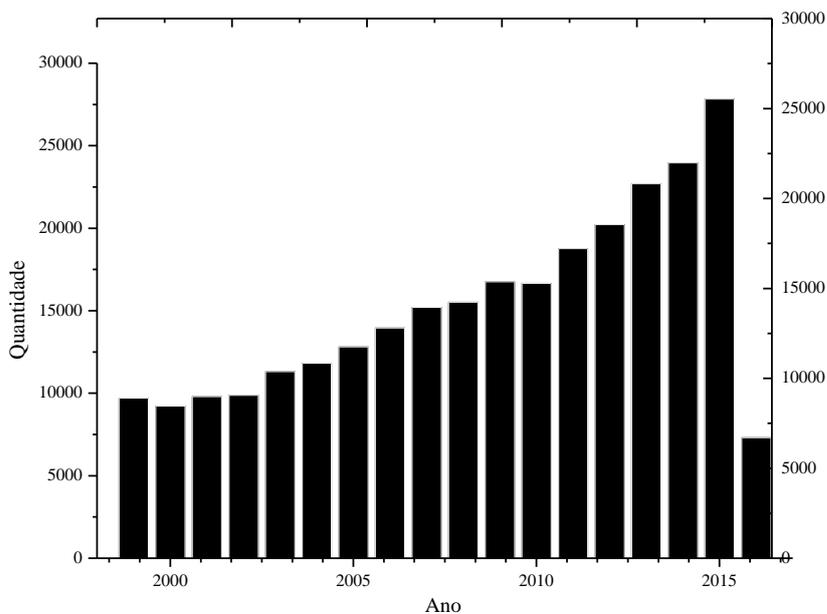
**Figura 11** - Defeitos intrínsecos na estrutura da titânia.

### 2.6.2. Defeitos extrínsecos

A rede cristalina do óxido de titânio contém sítios vazios que em determinadas condições podem receber e transportar íons de pequeno raio caracterizando um material de intercalação, assim como muitos outros óxidos metálicos. Dopagem com cátions de metais de transição podem aumentar a atividade do dióxido de titânio nas aplicações que envolvem a região visível do espectro eletromagnético. Dopando  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ , dentre outros na estrutura cristalina do dióxido de titânio, os íons  $\text{Ti}^{4+}$  serão substituídos na matriz cristalina introduzindo níveis de energia de *band gap* próximos da banda de valência, permitindo, portanto que sejam absorvidos fótons com energias menores que o ultravioleta na região de 400 nm a 650 nm (CARP *et al.*, 2004).

### 2.7. Moinho Planetário

A moagem é um procedimento antigo, simples e de uma vasta aplicabilidade que tem atraído a atenção de muitos pesquisadores com a evolução da ciência, assim como pode ser verificado na Figura 12.



**Figura 12** - Progresso na publicação científica relacionada a moagem até o dia 24 de Janeiro de 2016.

A moagem é uma técnica de processamento de fases fora do equilíbrio na qual as partículas se soldam, fragmentam e ressoldam repetidas vezes em um moinho de baixa, média ou alta energia, podendo ser aplicada para um único material como para uma mistura de materiais na síntese de ligas metálicas homogêneas (SURYANARAYANA, 2001; DABHADE *et al.*, 2007). O mecanismo de moagem é conhecido como “soldagem a frio” ou “soldagem de pressão a frio”, em que dois materiais se juntam por meio da aplicação de uma pressão intensa exercida pelas bolas de moagem. Esta técnica difere da solda comum pois não depende da temperatura para que os materiais se soldem, isso pois os materiais permanecem no estado sólido durante todo o procedimento.

A diferença entre moagem mecânica (MM) e síntese mecânica de ligas (MA) é que na primeira não ocorre o amálgama entre os materiais precursores, ou seja, não há mistura, contudo, poucos autores fazem essa distinção. Uma nomenclatura que deve ser diferenciada é quando uma reação ocorre durante o procedimento ou uma mudança de fase, nesse sistema a moagem é caracterizada por mecanosíntese (SURYANARAYANA *et al.*, 2001).

Embora sendo um procedimento simples existem alguns parâmetros que podem interferir no resultado da moagem, ocasionando maior ou menor redução de partículas, reação química, contaminação e mudança de fase do material. Esses parâmetros são o tipo de moinho, o material do vaso e das bolas de moagem, velocidade e tempo de moagem, a razão mássica entre bolas e material, atmosfera de moagem, a temperatura, o agente controlador de processo e o volume do vaso de moagem ocupado ou preenchido.

### 2.7.1. Parâmetros de moagem

#### 2.7.1.1. Tipo de moinho

O tipo de moinho exerce uma grande interferência no resultado final da moagem, dado que cada um apresenta uma capacidade máxima de material a ser processado. Assim, dependendo da capacidade e do tipo do moinho, um maior tempo e um maior gasto energético é necessário para movimentar todo o sistema contendo o recipiente de moagem. O aparato de um moinho, ou o meio de moagem, é composto pelo equipamento que promove a rotação, o vaso e as bolas de moagem (SURYANARAYANA *et al.*, 2001).

Os moinhos podem ser classificados em moinhos de baixa, média e alta energia. O que os torna caracterizáveis quanto a esse parâmetro é o máximo de velocidade rotacional do disco e o máximo de velocidade que as bolas atingem no interior do vaso de moagem, tornando o tratamento mais ou menos energético, como informado na Tabela 1.

Na Figura 13 é apresentado os tipos de moinho citados na Tabela 1.

**Tabela 1** - Tipos de moinho e suas respectivas capacidades e níveis energéticos.

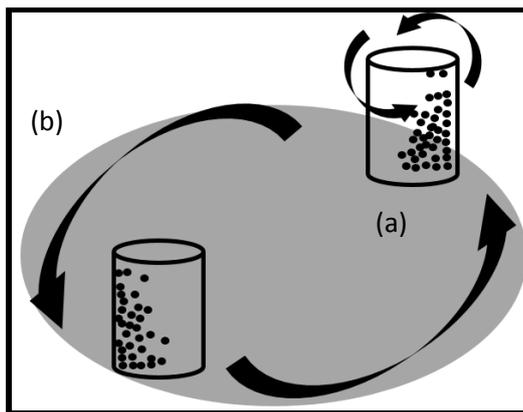
<b>Tipo</b>	<b>Massa (g)</b>	<b>Energia</b>	<b>Figura</b>
Moinho Mixer ou Shaker	Até 20g	Alta Energia	Figura 13a
Moinho Planetário	Até 250g	Média Energia	Figura 13b
Atritor	De 0,5 a 100kg	Baixa Energia	Figura 13c
Moinho Uni-ball	Até 2kg	Baixa Energia	Figura 13d

Fonte: Suryanarayana (2001)



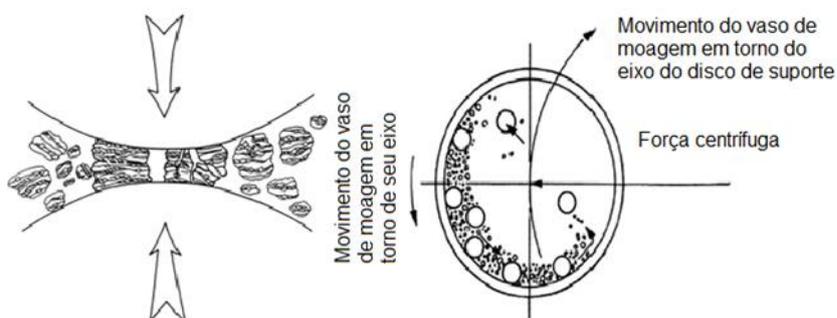
**Figura 13** – Tipos de moinho. (a) Moinho tipo mixer, (b) moinho planetário, (c) moinho do tipo *Attritor* e (d) moinho do tipo *Ball-milling*

O Moinho Planetário (Figura 13c) recebe esse nome devido à trajetória do vaso de moagem dentro do equipamento. O vaso de moagem possui um movimento rotacional em torno do próprio eixo, rotação (Figura 14a), e uma rotação contrária em torno do eixo do disco, translação (Figura 14b), disco no qual o vaso está preso, estabelecendo um trajeto que recorda o movimento dos planetas em órbita.



**Figura 14** - Ilustração da trajetória do vaso de moagem dentro do moinho planetário, (a) rotação e (b) translação.

O mecanismo de moagem é retratado na Figura 15. O mecanismo de solda a frio do material ocorre por dois modos distintos, com as bolas se chocando entre si (Figura 15a) e com as bolas se chocando contra as paredes do vaso de moagem (Figura 15b).



**Figura 15** - Ilustração do mecanismo de quebra, solda e ressolda do material processado entre (a) as bolas e entre (b) bolas e parede.

#### 2.7.1.2. Material do vaso de moagem

O vaso ou recipiente de moagem (*milling container, grinding vessel, vial, jar* ou ainda por *grinding bowl*) exerce uma enorme influência no resultado final da moagem, dado que pode haver incrustação de material do vaso no material tratado em virtude do choque das bolas com a superfície interna do vaso de moagem. Incrustação que pode

acarretar em uma contaminação ou mudança química do material processado. Desse modo é sugerido que seja utilizado um vaso de moagem de mesmo material da amostra a ser processada ou algum outro que ofereça uma contaminação menos indesejada.

O material do vaso de moagem pode ser de liga aço inoxidável, aço Cr, aço temperado, aço inoxidável Fe-Cr, carboneto de tungstênio(WC)-Co, WC-aço, Cu, Ti, ZrO<sub>2</sub>, porcelana, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 2.7.1.3. Material das bolas de moagem

As bolas de moagem (*grinding balls* ou *grinding médium*) podem ser encontradas nos mesmos materiais dos vasos de moagem citados em 2.7.1.2. A mesma recomendação é sugerida para o material da bolas de moagem, ou seja, utilizar se possível bolas de moagem de mesmo material da amostra a ser processada a fim de evitar contaminação (SURYANARAYANA, 2001).

Além da composição das bolas de moagem, o diâmetro delas também exerce forte influência na eficiência do procedimento, dado que pode alterar o produto final. As bolas de moagem são encontradas na faixa de 5 mm a 40 mm de diâmetro. É conhecido que diâmetros maiores transferem mais energia ao sistema, isso pois, a densidade das bolas é alta o suficiente para aumentar a intensidade do impacto entre as bolas e a amostra processada.

Em qualquer ensaio de moagem, no estágio inicial, uma quantia da amostra em processamento fica aderida à superfície interna do vaso de moagem e na superfície das bolas, talvez devido a rugosidade da superfície associado à força exercida sobre o material prensado na parede ou prensado entre as bolas. Essa quantia aderida é vantajoso, pois impede a contaminação excessiva da amostra pelo material do vaso e das bolas de moagem, contudo, se essa camada for muito espessa pode resultar em um produto não homogêneo (GILMAN & BENJAMIN, 1983), o que é fora de cogitação para o procedimento. Outra desvantagem dessa camada na superfície interna do recipiente e bolas de moagem é o motivo dela ser de difícil remoção.

É comum utilizar em um procedimento de moagem uma quantidade de bolas de mesmo diâmetro, contudo Gavrilov *et al.* (1995) afirma que bolas de diferentes diâmetros em um mesmo ensaio podem promover maior incremento energético. Esse aumento da energia do sistema favorece o desprendimento do material processado aderido à superfície das bolas de moagens, devido à maior randomização das trajetórias das bolas dentro do vaso.

#### 2.7.1.4. Velocidade de rotação

É coerente que à medida que se aumenta a velocidade da moagem, maior a choque das bolas no interior do vaso de moagem, aumentando, portanto, a energia do sistema. É dito, assim, que um sistema é mais energético que outro comparando as velocidades e tempos de moagem, quanto maior a velocidade e tempo, mais energético o sistema (SURYANARAYANA, 2001).

Dependendo do tipo de moinho utilizado e do seu respectivo limite superior de velocidade rotacional pode haver algumas limitações no procedimento. Se a velocidade de moagem for muito elevada, superior à velocidade crítica, as bolas de moagem ficarão aderidas a superfície interna do container de moagem devido a força centrífuga agindo de dentro para fora. Com isso as bolas não terão atividade cominutiva.

Foi descrito por Kuhrt *et al.* (1993) que em velocidades muito elevadas o tamanho do cristalito do material processado pode vir a aumentar. Uma possível explicação seria o fato das bolas de moagem não estarem exercendo o impacto no material devido a força atuante que as deixam mais aderidas na superfície lateral interna do vaso do que em movimento randômico, ou do mecanismo de solda se sobressair ao mecanismo de fratura do material. O ideal, desta maneira, é não ultrapassar a velocidade crítica para que as bolas exerçam total impacto no material a ser processado e possam atingir a energia de colisão máxima.

Outra limitação que pode ocorrer com o aumento da velocidade rotacional é o incremento de temperatura no interior do vaso de moagem. O aumento energético do sistema, de fato, aumenta a temperatura do meio e esse acréscimo pode trazer efeitos positivos e negativos. Por um lado, o acréscimo de temperatura pode ser vantajoso se o produto desejado for um material homogêneo, dado que a temperaturas elevadas a difusão mássica é favorecida. Por outro lado, em sistemas mais energéticos pode haver níveis maiores de contaminação do material processado pelo meio de moagem, mudança de fase ou decomposição do material dependendo de suas propriedades e também o desgaste do equipamento (SURYANARAYANA, 2001).

#### 2.7.1.5. Tempo de moagem

O tempo de processamento é fundamental para se obter o produto desejado. Vale lembrar que para selecionar um tempo ótimo é necessário antes verificar a quantidade de material a ser moído e a proporção mássica entre as bolas de moagem e o material, para em seguida determinar a velocidade ou intensidade do moinho.

É fundamental, portanto, proceder a realização da cominuição do material com o tempo ideal e não o ultrapassar, dado que quanto maior o tempo, maior a energia do sistema, maior o desgaste do equipamento, e maior a contaminação do material pelo meio.

#### 2.7.1.6. Razão mássica entre bolas de moagem e amostra processada

A razão mássica entre as bolas de moagem e o material a ser processado (BPR) ou ainda a razão de carga (CR) é um parâmetro importante para a atividade cominutiva. A CR a ser aplicada é dependente da capacidade do moinho. Caso um moinho tipo Mixer seja utilizado, uma baixa CR é necessária, por outro lado, se for um do tipo Attritor, uma elevada CR deve ser atribuída para atingir o mesmo resultado em um mesmo intervalo de tempo (SURYANARAYANA, 2001).

O incremento de CR no sistema faz com que o número de colisões por unidade de tempo também aumente, e por consequência o sistema se torna mais energético seguindo com um aumento de temperatura, podendo haver, portanto, mudança de fase do material, decomposição e uma maior contaminação do material pelo meio.

Para evitar a contaminação, além de tomar cuidado com o material do vaso e das bolas, a atmosfera, tempo e velocidade de moagem, é interessante proceder uma pré-moagem antes de utilizar as amostras a serem estudadas. A pré-moagem consiste em moer o mesmo material a ser estudado, porém, após o término é descartado. Acontece que, durante a pré-moagem o material fica aderido à superfície interna do cadinho e essa deposição diminui a contaminação do meio de moagem para as amostras sucessivas. Uma lavagem de limpeza é necessária caso o material a ser processado seja alterado para remover os resíduos incrustados na superfície interna do recipiente e na superfície das bolas. Essa lavagem pode ser feita com acetona ou água por um curto intervalo de tempo a uma alta velocidade de rotação, 5min à 400rpm, por exemplo.

### 2.7.1.7. Atmosfera de moagem

Das diversas formas possíveis de contaminação do material processado pelo meio de moagem há de se destacar também a atmosfera de moagem. Atmosferas de Argônio, Nitrogênio, Hidrogênio e Ar comum são utilizados no processamento de moagem e ligas metálicas. A escolha da atmosfera ideal é tida para com cada amostra a ser moída, o gás deve ser inerte, ou seja, sem possibilidade de o gás reagir com a amostra. Além disso, o recipiente de moagem deve estar bem vedado para não haver invasão de ar para o interior do vaso.

Hélio e Argônio são os mais comumente aplicados às atmosferas de moagem por serem os mais inertes para a maioria dos materiais a serem processados. Em atmosferas de nitrogênio ou amônia, o material processado pode reagir e formar nitretos, atmosferas de hidrogênio pode formar hidretos, assim como em atmosferas com ar comum pode haver a oxidação do material devido aos defeitos intrínsecos e extrínsecos dos semicondutores.

### 2.7.1.8. Agentes controladores de processo

Os agentes controladores de processo (ACP), ou surfactantes, tensoativos e lubrificantes têm a finalidade, principalmente, de manter a energia do sistema a níveis baixos, controlando a temperatura do meio de moagem, quando utilizadas. São substâncias que podem ser encontradas no estado sólido, líquido ou gasoso e atuam como agente de atividade superficial, pois alteram as propriedades superficiais e interfaciais do material a ser processado adsorvendo na superfície do mesmo, impedindo que aja ressolda das partículas durante o procedimento, logo, evitando maiores aglomerações. Quando o ACP é líquido têm-se a moagem úmida (SURYANARAYANA, 2001).

A natureza e a quantidade do ACP utilizado podem determinar a qualidade, pureza, forma e tamanho das partículas do produto processado. A desvantagem, assim como para com o vaso, as bolas e a atmosfera de moagem, um agente surfactante, dependendo de sua composição, podem vir a contaminar o material a ser processado.

Metanol, etanol, hexano, benzeno e propanona (STASZEWSKI *et al.*, 2012) são alguns dos compostos mais utilizados como agentes tensoativos. Estes possuem a vantagem de possuir elevada volatilidade, e com essa característica após o procedimento de moagem podem ser facilmente separados do material processado por evaporação simples.

Anand *et al.* (2015) estudou a redução do tamanho de partículas e da área superficial específica do ZnO sobre moagem úmida utilizando Dispersol F como ACP em 3 concentrações distintas, 2%, 3% e 4% (g de ACP/g de água destilada) em uma mesma, com velocidade rotacional de 35 rpm e CR de 1:5. O autor verificou que independente da concentração do surfactante a redução do tamanho da partícula é observada até um tempo equivalente a 6h de moagem, após isso as partículas começam a se agregar e aumentar pouco de tamanho e conseqüentemente a área superficial, ou seja, o mecanismo de solda a frio se sobressai ao mecanismo de fratura. A maior dispersão causada pela maior concentração de ACP faz com que a aglomeração das partículas seja dificultada, segundo o autor, quanto maior a carga do Dispersol F maior o potencial zeta e menor a interação partícula-partícula. O autor relatou resultados melhores para a redução do tamanho das partículas adicionando o procedimento de ultrassom após a moagem úmida, dado que essa técnica propicia a cavitação, formação de pequenas bolhas, que quebram as aglomerações e as ligações van-der-waals dos aglomerados.

O mesmo foi identificado por Jung *et al* (2015) na cominuição de partículas de boro em um moinho tipo mixer. Partindo de partículas com aproximadamente 800nm de tamanho, na moagem seca após 4h atingiram uma média de 58nm, enquanto na úmida com hexano e ácido oleico, como ACPs, 220nm. O autor justificou que na moagem úmida, por causa da viscosidade do ACP, há amortecimento do choque das bolas entre as partículas, diminuindo a velocidade de redução destas.

#### 2.7.1.9. Volume preenchido do recipiente de moagem

A carga do vaso de moagem é um fator que deve ser levado em consideração, dado que as bolas precisam de espaço livre para randomizar e fragmentar as partículas de amostra. Baixa e alta ocupação do volume do container acarreta em desvantagens, a primeira por não ter fragmentação efetiva e por haver possibilidade de maior contaminação do material pelo meio de moagem, e a segunda pela formação de um material heterogêneo devido à formação de uma camada espessa aderida à superfície interna do container ou ainda causando a inativação das bolas pela incapacidade de movimentação e até baixa eficiência do equipamento pelo fato de excesso de massa contido no recipiente.

É relatado que juntos, o material a ser processado, as bolas de moagem e o agente surfactante devem ocupar aproximadamente 50% do volume útil do recipiente de

moagem para que ocorra transferência de energia adequada para a amostra e não prejudique a qualidade do material e a eficiência do equipamento.

#### 2.7.1.10. Temperatura do meio de moagem

Como visto nos tópicos anteriores, a velocidade de rotação, o tempo de processamento e a razão mássica CR podem tornar a moagem mais energética com um acréscimo de temperatura de forma indireta. Entretanto, a temperatura pode ser controlada de forma direta injetando gotas de nitrogênio líquido, para reduzir a temperatura, ou realizando pausas de 10 min a cada 30 min de moagem, ou de 30 min a cada 2 h. E por meio da eletricidade pode se aumentar diretamente a temperatura do sistema.

Uma melhor difusão entre os materiais na formação de ligas com o incremento de temperatura é vantajoso, pois, há maior mobilidade atômica, enquanto a elevada contaminação, mudança de fase e desgaste do equipamento, as desvantagens.

Segundo Koch *et al.* (1994) um procedimento sem bolas de moagem atinge uma temperatura na faixa de 40°C e 42°C, contudo na presença de treze bolas a temperatura aumenta para 50°C, devido ao choque elástico das bolas no interior do recipiente. Na literatura foi encontrado temperaturas muito maiores na moagem que acarretou a transformação de boemita e gibisita em  $\alpha$ -alumina, na faixa de 1000°C (TONEJC *et al.*, 1994).

Tem de ser claro que esses aumentos de temperatura observados é a temperatura macroscópica. A microscópica, ou a local, pode atingir valores muito superiores, ultrapassando pontos de fusão ou de mudança de fase dos materiais processados, essa temperatura, contudo, é de difícil mensuração devido a dinâmica natural do procedimento de moagem. Modelos apropriados podem estimar a temperatura local, como o de Bhattacharya & Arzt (1992) dentre outros na literatura.

O que pode diferenciar a temperatura de mudança de fase de um óxido, como o TiO<sub>2</sub>, são os fatores apresentados por Hanaor & Sorrell (2011): método de produção do óxido, presença de impurezas e o tamanho do grão.

## 2.8. Caracterização do suporte e catalisadores

Há uma infinidade de caracterizações possíveis e aplicáveis a zeólitas e catalisadores de modo a estudar suas propriedades químicas, físicas e físico-químicas que podem ser escolhidas e combinadas para explicar os resultados obtidos no preparo dos catalisadores e nas reações de fotocatalise. Caracterizações como o tamanho e a forma dos cristalitos, a estrutura e identidade, a composição química global e da malha elementar, as propriedades elétricas e ópticas, as propriedades de adsorção, a natureza e força dos centros protônicos e o estado de oxidação do metal dopado são características importantes para ter conhecimento sobre o catalisador preparado. Neste tópico serão apresentadas algumas dessas caracterizações com uma breve descrição da técnica e do objetivo a ser alcançado a partir dela.

### 2.8.1. Espectroscopia de absorção atômica

A composição química global das amostras de catalisadores suportados e não suportados são determinadas por espectroscopia de absorção atômica em chama (AA), método baseado na incidência de luz de um comprimento de onda específico sobre átomos em estado fundamental. Estes átomos absorvem a luz e ocorre uma transição para um nível mais alto de energia. A intensidade desta transição é relacionada com a concentração original de átomos no estado fundamental. A fonte de emissão de luz mais comum são as lâmpadas de catodo oco, específicas para cada elemento. Essa técnica visa assegurar a quantidade de óxido metálico suportado na zeólita, assim como quantificar a presença dos outros elementos que compõem o catalisador suportado como Silício, Alumínio e Ferro (proveniente da contaminação pelo meio de moagem), permitindo-se aqui determinar a razão molar ou mássica *bulk* entre silício e alumínio, quantificando todos os átomos dentro ou fora da rede cristalina.

Furlani (2014) em uma parte de seu estudo avaliou a moagem de titânia (Aldrich) em um moinho do tipo SPEX utilizando vaso de moagem de zircônia e bolas de alumina, e ao fim do processamento relatou a presença de metais provenientes do meio de moagem. Dabhade (2007) identificou nas amostras finais de titânia tratadas por 75h em um moinho do tipo Attritor a presença de Fe=1,15%, Cr=0,26%, Ni=0,18%, Mn=0,11%, relatando que a contaminação é proporcional ao tempo de moagem.

### 2.8.2. Difração de raios X

O método de difração de raios X (DRX) é uma análise estrutural que permite identificar as fases cristalinas, as estruturas, os arranjos atômicos e a determinação do diâmetro de partícula com auxílio da equação de Scherrer.

A difração ocorre quando um feixe colimado de radiação eletromagnética é espalhado ou difratado pela rede cristalina na mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação utilizada de acordo com a lei de Bragg. A intensidade é aferida como função do ângulo de difração  $2\theta$  e da orientação da amostra. No procedimento em ângulos de difração baixos é possível investigar a porosidade da zeólita enquanto para ângulos altos avaliar a cristalinidade, as fases, estruturas e o efeito de uma deposição de óxido metálico no suporte zeolítico, se houve interação ou não com o suporte.

Bjorgen *et al.* (2008) estudaram a conversão de metanol em gasolina por meio do tratamento alcalino da zeólita ZSM-5. Na difração de raios X foi observada fase cristalina típica de amostras zeolíticas tipo MFI, porém, junto a um pequeno deslocamento do parâmetro de célula para com as amostras tratadas a diferentes concentrações de NaOH. É conhecido pelos autores que a formação de mesoporos identificada não interfere nos parâmetros de cela, contudo, a dessilicação, interfere deslocando para parâmetros de célula maiores, ao contrário do observado nos testes de Bjorgen. O autor relatou que pelo motivo do alumínio estar extra rede pode ter resultado nessa redução dos parâmetros.

Mohamed *et al.* (2005) avaliou a influência do método de impregnação do  $\text{TiO}_2$  em ZSM-5. Os métodos utilizados pelos autores foram impregnação úmida e interação sólido-sólido (deposição física) no estudo da fotodegradação do EDTA. Pela análise de DRX foi verificada além da presença do dióxido de titânio em sua fase anatase também na forma de titânio silicato. E que a intensidade dos picos foi aumentada à proporção que foi aumentada a concentração do semiconductor no suporte zeolítico. Os autores relataram que houve uma boa inserção do  $\text{TiO}_2$  na rede cristalina da ZSM-5 pelo método de impregnação úmida devido às mudanças verificadas nos parâmetros de célula dos catalisadores. O volume de célula unitário foi maior para o catalisador com 2%  $\text{TiO}_2$  suportado, enquanto para as maiores concentrações houve uma queda devido ao bloqueio e preenchimento dos poros, existindo, portanto, titânia extra rede.

Zhang *et al.* (1999) estudaram a impregnação de  $\text{TiO}_2$  em ZSM-5 na degradação do corante alaranjado de metila. ZSM-5 foi sintetizada utilizando cinco diferentes fontes de amônio, foram elas NBA (n-butilamina), TEABr (brometo de

tetraetilamônio), HDA (diamina 1,6-hexametileno), TPAOH (hidróxido de tetrapropilamônio) e TPABr (brometo de tetrapropilamônio) Na difração por raios X foram identificadas as fases e os compostos nas amostras e calculada a cristalinidade realizando o somatório das intensidades dos picos em  $2\theta$  iguais a  $7,88^\circ$ ,  $8,78^\circ$ ,  $22,98^\circ$ ,  $23,68^\circ$  e  $24,38^\circ$  e comparados com uma amostra da zeólita preparada com TPABr. Zhang relatou que as maiores cristalinidades foram obtidas para os suportes zeolíticos preparados com TPAOH e TPABr. Após a impregnação, a cristalinidade para todas as amostras decaiu aproximadamente 10%.

Zhang *et al.* (2013) estudaram o tratamento de NaZSM-5 com ácido fosfórico em diferentes concentrações e após impregnou titânia para fins fotocatalíticos na degradação do corante vermelho brilhante 3-XB. Os autores verificaram que não houve mudança nas linhas de difração com o tratamento ácido da zeólita, porém, com a impregnação do titânio houve uma redução da intensidade devido ao recobrimento da zeólita pela titânia, isso porque o diâmetro médio do poro da ZSM-5 é inferior ao diâmetro médio da partícula de óxido, ocupando, assim, mais a superfície que no interior dos poros.

### 2.8.3. Análise textural

A partir das isotermas de adsorção obtidas, quando uma quantidade de adsorbato é aferida em uma faixa de pressão relativa a temperatura constante, é possível entender mais sobre a área superficial e da porosidade do material. Os seis tipos de isotermas (Figura 16) propostos por Figueiredo e Ribeiro (1989) são:

Tipo I – Isotermas de Langmuir, características de materiais microporosos com baixa área superficial externa, como carvão e zeólitas. Representa uma monocamada completa.

Tipo II – A isoterma representa formação de uma monocamada incompleta, seguida de uma condensação capilar, ocorre principalmente em materiais macroporosos, mas podem ocorrer em não porosos também.

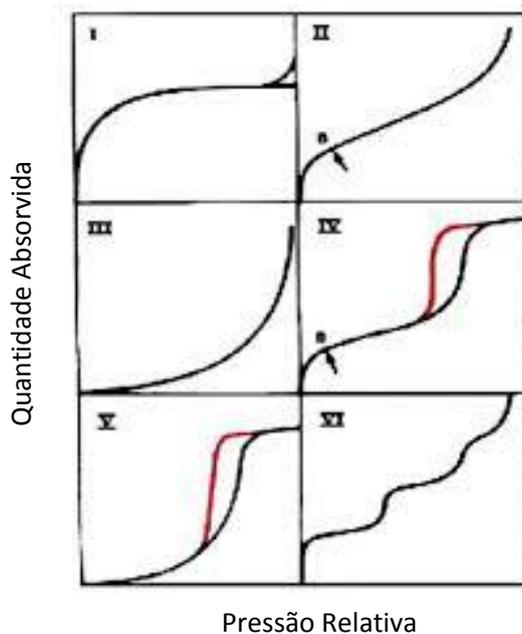
Tipo III – São raramente encontradas. A quantidade de adsorbato adsorvido tende ao infinito, correspondendo à adsorção física em multicamadas sobrepostas e ocorre em sólidos não porosos e macroporosos.

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 dessorção quando comparado à adsorção.

Tipo V – Atinge a saturação dos poros, porém apresenta histerese durante a dessorção, justamente porque o gás adsorvido não desorve facilmente, recondensando devido a formação de menisco nos capilares. A isoterma representa sólidos mesoporosos e a quantidade adsorvida é finita, o que corresponde a enchimento dos poros.

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

Com o auxílio das isotermas foi possível determinar a área específica, volume específico de poros, tamanho e distribuição de tamanho de poros.



**Figura 16** - Tipos de isotermas de adsorção-desorção. Fonte: Figueiredo & Ribeiro (1989).

O método BET embora não sendo eficaz na quantificação dos parâmetros texturais de materiais microporosos, como as zeólitas, pois o poro de uma zeólita é menor que o diâmetro cinético da molécula de adsorbato  $N_2$ , fornece uma boa estimativa da superfície zeolítica. Em função disso a técnica deve ser usada com restrições para esses materiais (BRECK, 1976).

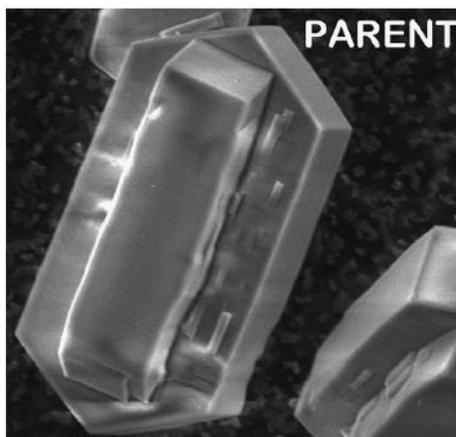
Bjorgen (2008) e colaboradores estudaram a dessilicação de ZSM-5 por tratamento alcalino com NaOH e verificaram pela análise textural houve um aumento significativo da área total BET e área da superfície externa da zeólita, isso pois o tratamento favorece dissolução da rede cristalina e a formação de mesoporos, dado que não houve incremento na superfície de microporos. Nas isotermas BET foram identificadas isotermas do tipo I, característica de microporos e a formação de histereses tipo loop nas amostras zeolíticas tratadas em solução alcalina, podendo ser associada à formação dos mesoporos.

Zhang *et al.*(2013) verificaram que o aumento da concentração de ácido fosfórico no tratamento de NaZSM-5 interfere bem pouco nos parâmetros texturais da zeólita, contudo a imobilização da titânia faz com que o valor da área superficial reduza devido a deposição, e mais, que a titânia não obstrui os poros da zeólita pois o valor de área obtido para o catalisador suportado é maior que a soma das áreas superficiais da zeólita e da titânia separadas.

#### 2.8.4. Microscopia eletrônica de varredura

A avaliação da superfície da amostra, morfologia e topologia dos catalisadores pode ser realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), a qual ilustra a deposição do óxido metálico na superfície do suporte, como está distribuída essa deposição metálica, assim como identificar o tamanho, a forma dos grãos e dos aglomerados, a porosidade, como estão distribuídos, se material homogêneo ou heterogêneo, características essas que podem ser combinadas com outras caracterizações como DRX e análise textural (B.E.T). No MEV a geração das imagens é de forma indireta, por meios das interações entre os elétrons do feixe primário, gerado um filamento de tungstênio quando aquecido, e a superfície da amostra. Esse feixe de elétrons é acelerado por um sistema de eletrodos para em seguida o ser colimado por lentes condensadoras que o desmagnificam. Esse feixe ao incidir na amostra proporciona um espalhamento da radiação, dentre elas os elétrons secundários, os quais são oriundos das interações inelásticas com a amostra e mesmo embora sendo gerados em todo o volume de interação somente os da superfície da amostra são emitidos, pois equivalem aos elétrons de menor energia e os responsáveis pelas imagens. Para a maioria dos catalisadores sólidos, o recobrimento metálico com Au é necessário pois aumenta a emissão de elétrons secundários contribuindo para uma melhor resolução.

Na Figura 17 tem-se um exemplo de micrografia para zeólita ZSM-5 relatada por Bjorgen *et al.* (2008). Os autores verificaram a presença do cristal característico da ZSM-5 em forma de prisma em meio a um aglomerado de cristais, no entanto, o formato é de fácil percepção, assim como descrito também por Chang *et al.* (2015) e Zhang (2013).



**Figura 17** - Cristalito de HZSM-5 padrão. Fonte: Bjorgen (2008).

Furlani *et al.* (2014) visualizaram por micrografias eletrônicas de varredura e pela equação de Sherrer que houve uma redução de 70 nm para 27 nm, para a amostra de  $\text{TiO}_2$  (Aldrich) tratada no moinho do tipo SPEX nos tempos de 3 h, 6 h e 9 h. Uma heterogeneidade de tamanho de partículas também foi identificado por Furlani (2014) e colaboradores, o qual observou partículas isoladas pequenas e outras grandes, cujas são formadas por partículas de menor tamanho formando aglomerados porosos. Dabhade *et al.* (2007) verificaram que após 5h de moagem as amostras de titânia apresentaram formas mais achatadas, em flocos, devido ao choque das bolas contra o material, dado que a titânia é uma material dúctil, e com o aumento do tempo de moagem apresentou uma nova aglomeração de partículas, explicada pela sobressaída do mecanismo de solda frente ao de fratura.

#### 2.8.5. Espectroscopia de energia dispersiva de raios X

Por meio da microanálise típica de raios X característicos ou espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX), é possível obter os picos relativos aos elementos presentes em uma determinada região da amostra. Os raios X característicos são emitidos

quando um elétron de uma camada mais interna do átomo é ejetado pela interação com o feixe primário, criando um buraco que é instantaneamente ocupado por outro elétron proveniente das camadas subsequentes ou mais energéticas. A diferença de energia entre esses estados iniciais e finais da respectiva transição é equivalente aos raios X característicos. A transição de elétrons pelas camadas está associada à emissão de radiação, dado que a intensidade da emissão depende do número atômico, que é uma característica singular de cada elemento, da absorção e fluorescência de raios X. Quanto maior o número atômico do elemento, maior a intensidade do sinal de raios X emitidos.

Zhang *et al.* (2013) verificaram por EDX que após o tratamento ácido da ZSM-5, nenhum íon  $\text{Na}^+$  foi encontrado, isso porque houve a completa troca do cátion de compensação por  $\text{H}^+$  em concentrações de ácido fosfórico maiores que 0,5mol/L.

Khatamian *et al.* (2010) realizaram EDX para a ZSM-5 com e sem  $\text{TiO}_2$  imobilizado e verificaram tanto pelas micrografias eletrônicas de varredura (pelos pontos mais brilhantes na imagem) quanto pela espectroscopia dispersiva de raios X, o pico referente ao elemento titânio.

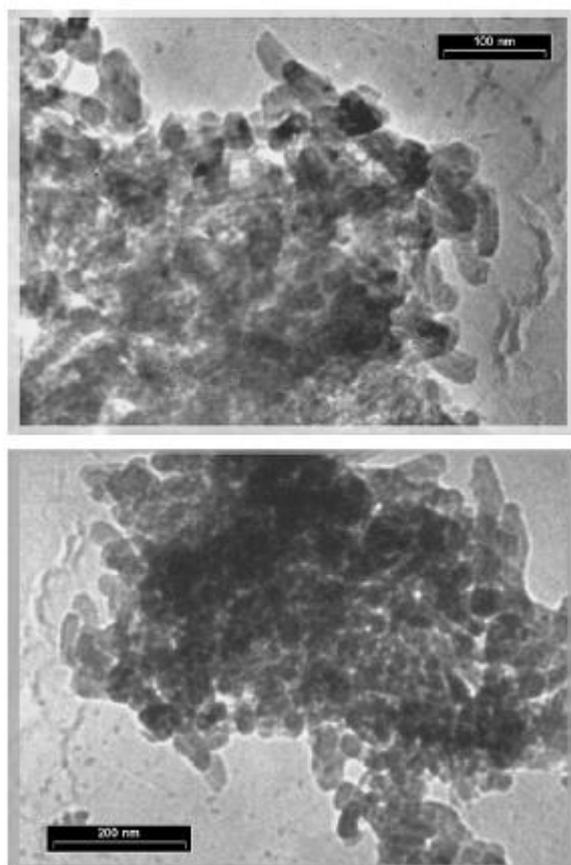
#### 2.8.6. Microscopia eletrônica de transmissão

O uso da microscopia eletrônica de transmissão (MET) se faz necessária para um bom entendimento de sistemas nanométricos. Através das imagens pode-se obter informações importantes a respeito das nanopartículas, como por exemplo tamanho, crescimento, orientações, entre outros. Além disso, através das imagens de alta resolução podem-se observar os planos cristalográficos do cristal sendo possível confirmar as fases obtidas pelo método de síntese e avaliar o nível de cristalinidade.

Assim como descrito no MEV, na microscopia eletrônica de transmissão, o feixe de elétrons também é gerado e incidido na amostra, a diferença é que a coluna óptico-eletrônica do MET é mais longa que a do MEV devido à maior quantidade de lentes, outra diferença é a maior voltagem de aceleração dos elétrons que pode chegar entre 80 kV e 200 kV, voltagem esta que permite que os elétrons atravessem o material em análise. Para que os elétrons possam atravessar a amostra é necessário que esta esteja transparente a elétrons, pois, os sinais mais importantes para a geração de imagens na microscopia eletrônica de transmissão são relativos a regiões com maior ou menor absorção de elétrons, ao

espalhamento em pequenos ângulos e ao espalhamento dependente da estrutura cristalina do material.

Na micrografia eletrônica de transmissão, indicada pela Figura 18, destacada por Khatamian *et al.* (2010) verifica-se a estrutura zeolítica da ZSM-5 com baixa densidade eletrônica na primeira imagem e com alta densidade eletrônica na segunda, referente à presença do TiO<sub>2</sub> imobilizado na zeólita.



**Figura 18** - MET para ZSM-5 e TiO<sub>2</sub>/ZSM-5

### 2.8.7. Espectroscopia de fotoacústica

Esse procedimento consiste na incidência de radiação sobre a amostra, que está em uma pequena célula contendo ar atmosférico separada por uma janela de vidro para a radiação modulada passar, considerando-se que o gás não absorve energia proveniente da radiação. Na lateral adaptou-se um microfone capaz de detectar as flutuações de pressão do gás. O sinal fotoacústico consiste em considerar uma pequena camada do gás que está em contato com a amostra, capaz de responder termicamente às variações de temperatura induzidas pela absorção do feixe incidido, gerando ondas de pressão que são detectadas pelo microfone. As ondas acústicas de pressão são formadas com base em três principais fenômenos: difusão térmica, expansão térmica e flexão termoelástica.

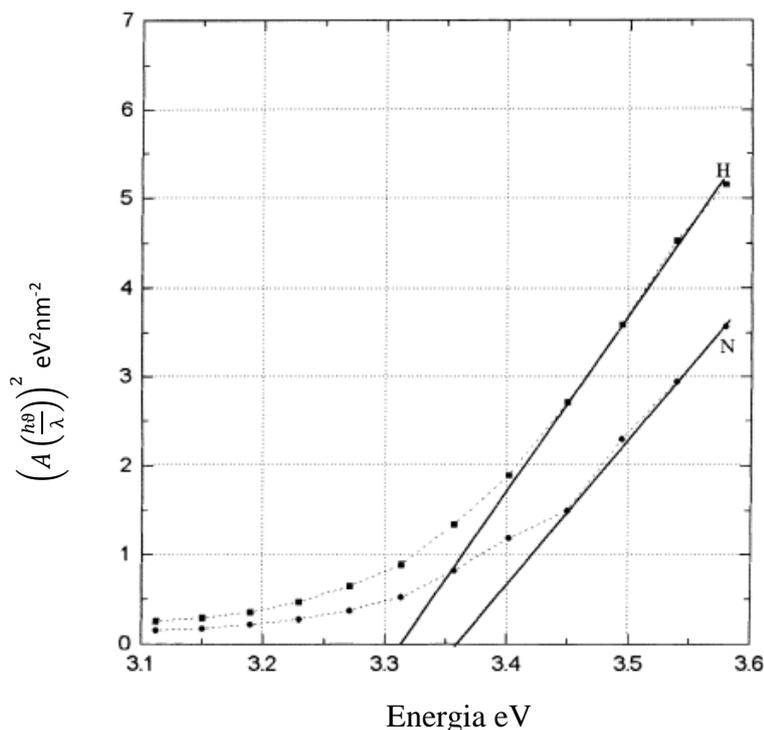
A equação para determinar a energia de *band gap* é a relatada por Tauc (1996), que segue.

$$\left( A \left( \frac{h\nu}{\lambda} \right) \right)^m = C \left( \frac{h\nu}{\lambda} - E_{op} \right)$$

Onde  $A$  é o sinal normalizado entre a amostra tratada e um padrão de carvão (corpo negro), o coeficiente de absorção,  $h$  constante de plank,  $\nu$  a velocidade da luz,  $\lambda$  o comprimento de onda ( $h\nu/\lambda$ , é portanto, a energia do fóton),  $m$  o parâmetro de transição, o qual depende do material, e  $E_{op}$  a energia de *band gap*. Esse parâmetro é obtido plotando-se um gráfico do sinal normalizado  $(A(h\nu/\lambda))^m$  por  $h\nu/\lambda$ , conforme a equação.

$$\left( A \left( \frac{h\nu}{\lambda} \right) \right)^m = C \left( \frac{h\nu}{\lambda} \right) - CE_{op}$$

Com a inclinação da reta,  $C$ , determinada, divide-se o coeficiente linear ( $-C/E_{op}$ ) pela própria constante. A reta, indicada na Figura 19, é a região onde os elétrons estão sendo excitados pela energia proveniente dos comprimentos de onda na varredura do espectro eletromagnético. O parâmetro “ $m$ ” para o  $\text{TiO}_2$ , segundo Reddy *et al.* (2002), tem o melhor coeficiente de linearidade para banda proibida de transição direta ( $m=2$ ).



**Figura 19** - Exemplo de determinação da energia de *band gap* de transição direta por ajuste linear da curva.

#### 2.8.8. Infravermelho por transformada de Fourier

É conhecido que os métodos espectroscópicos se baseiam na interação da radiação com a matéria, aferindo a quantidade dela produzida ou absorvida, portanto, essas técnicas são importantes para a elucidação da estrutura molecular e nas determinações qualitativas e quantitativas de compostos orgânicos e inorgânicos. A espectroscopia do infravermelho por transformada de Fourier é uma técnica útil para identificação de compostos ou grupos funcionais que fazem parte da estrutura de um composto por meio das vibrações sensíveis e insensíveis à estrutura por meio de radiação no espectro do infravermelho (IR). As vibrações sensíveis correspondem à topologia da rede cristalina, às vibrações das ligações externas entre tetraedros, enquanto as insensíveis à estrutura correspondem às vibrações internas aos tetraedros.

Mohamed *et al.* (2005) em seu estudo de avaliar o método de impregnação do  $\text{TiO}_2$  na zeólita ZSM-5 verificaram que para ambos métodos foi identificada a presença do pico em  $960\text{cm}^{-1}$  característico da inserção do  $\text{TiO}_2$  na rede cristalina do suporte.

Zhang *et al.* (1999) avaliou também a formação do pico em  $960\text{cm}^{-1}$  para a zeólita ZSM-5 preparada com cinco tipos distintos de precursores, fontes de amônio (descritas no tópico 2.8.2), e verificou que para as amostras preparadas com NBA (a), TEABr (b) e HDA (c) foram identificados notáveis picos, em contrapartidas as preparadas com TPAOH (d) e TPABr (e) apenas foram observados ombros. Essa banda é característica da vibração do alongamento da ligação Si-O devido a perturbação pelo Ti(IV), e foi relatado que quanto maior a intensidade do pico, maior a quantidade de titânio na rede.

### 2.8.9. Dessorção à temperatura programada de $\text{NH}_3$

A acidez protônica é importante para a ZSM-5, pois a adsorção do corante azul reativo RB250 é facilitada devido a grupos sulfônicos na estrutura do corante, o qual após contato em solução gera uma diferença de potencial dado pelas cargas positivas da zeólita e negativas dos grupos sulfurosos do corante. Segundo Kosinov *et al.* (2015), quanto mais átomos de Al ou menor a razão Si/Al de uma zeólita, maior a acidez protônica do material, e assim maior a hidrofiliabilidade. Zeólitas com características hidrofílicas conferem maior atividade na remoção de orgânicos enquanto zeólitas com características hidrofóbicas são indicadas para a recuperação de materiais orgânicos em água.

A quantificação dos sítios ácidos, portanto, é de extrema importância para com a atividade fotocatalítica dos catalisadores, pois, o óxido metálico suportado pode cobrir os sítios e diminuir a acidez protônica.

A acessibilidade do centro protônico é outro fator muito importante para a atividade da zeólita. Pelo fato do tamanho pequeno dos cristalitos de ZSM-5, a grande maioria dos centros protônicos estão localizados nos microporos, sendo a concentração na superfície externa quase desprezível. Assim, no caso, a acessibilidade dos centros ativos depende da estrutura porosa da zeólita e do tamanho da molécula de adsorbato. Na ZSM-5, por exemplo, os centros protônicos se localizam no interior dos largos canais, acessíveis a numerosas moléculas orgânicas, e centros quase inacessíveis nas cavidades laterais (Figura 9b).

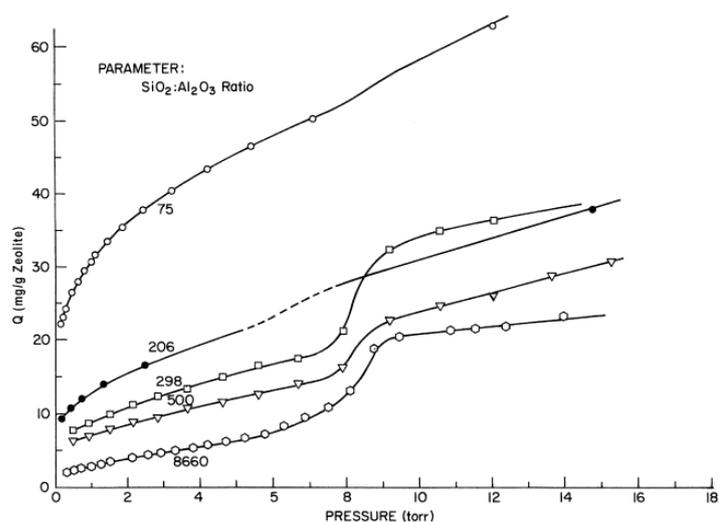
No trabalho apresentado por Bjorgen *et al.* (2008), a adsorção de amônia no suporte catalítico ZSM-5 indica, segundo o autor, somente os alumínio em rede, estes em conformação tetraédrica. O procedimento de dessilicação em meio alcalino proposto pelo autor aumenta a concentração de átomos de alumínio o que deveria aumentar a acidez

zeolítica, contudo não foi observado, isso porque os átomos de alumínio presentes ou estavam em sua forma amorfa ou fora da rede, não agindo com propriedade ácida.

Olson *et al.* (2000) relataram sobre adsorção de água em ZSM-5 que quanto maior a quantidade de alumínios na rede, maior a acidez, maior a característica hidrofílica da zeólita, e por conseguinte maior a adsorção de água.

A baixa capacidade de adsorção de água por zeólitas com alto teor de sílica é explicada pelo aumento das ligações não polares hidrofóbicas do tipo Si-O-Si e a concomitante redução das ligações parcialmente iônicas, centros hidrofílicos associados a  $AlO_4$ . A força de interação entre as moléculas de água e a zeólita é explicada pelas características das ligações na superfície do suporte. Ligações do tipo Si-O são covalentes enquanto as do tipo Al-O são 40% covalentes e 60% iônicas, e pelo fato da água ter uma polaridade forte devido à elevada eletronegatividade do átomo de oxigênio, elas interagem mais fortes com superfícies catiônicas contra superfícies neutras e aniônicas (TAKEUCHI *et al.*, 2007).

Olson *et al.* (2000) verificaram a adsorção de água em zeólita ZSM-5 com razões  $SiO_2/Al_2O_3$  entre 74 e 8660 em uma ampla faixa de pressão. Da Figura 20 pode-se verificar que a baixas pressões, como a pressão ambiente, a adsorção da água aumenta com a redução da razão sílica/alumina. Em pressões elevadas, acima de 2 torr, pode-se constatar que a razão sílica/alumina tem menos efeito na adsorção da água, especialmente para zeólitas com essa razão maior que 206.



**Figura 20** - Adsorção de água em zeólitas ZSM-5 de diferentes razões Si/Al.

### 2.8.10. Espectroscopia Mössbauer

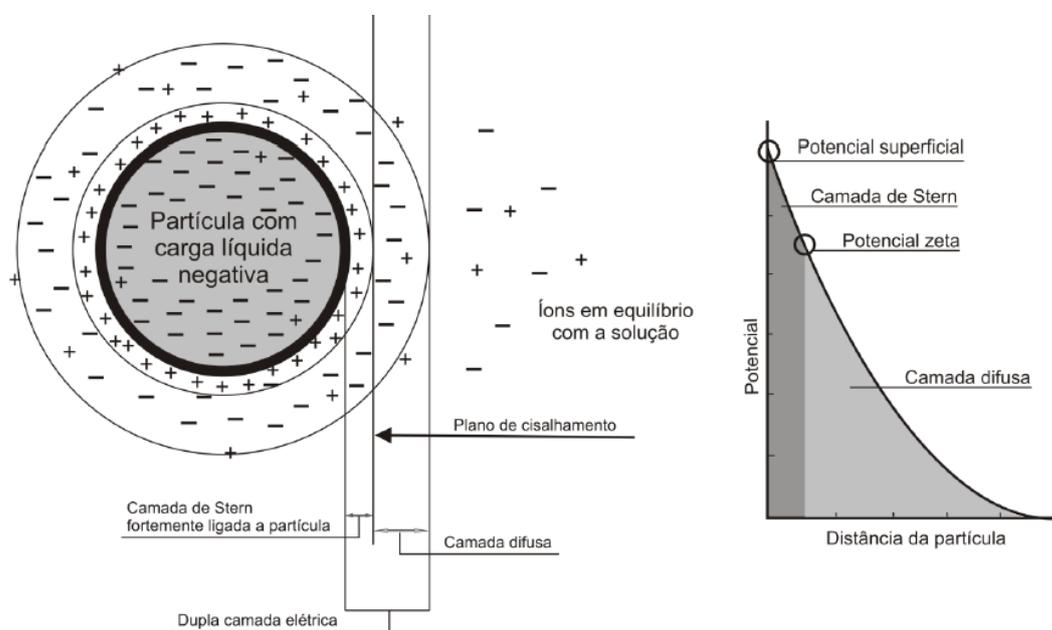
A técnica de absorção nuclear ressonante de radiação gama ou espectroscopia de Mössbauer consiste no uso do efeito Mössbauer na identificação de espécies químicas, como do metal de transição ferro em seus números de oxidação Fe(0), Fe(I), Fe(II) e Fe(III), usando radiação gama, que são produzidas por transições nucleares de um estado instável de alta energia para um estado estável de baixa energia.

A metodologia da espectroscopia Mössbauer de transmissão consiste em uma fonte radioativa fixada na ponta de um eixo ligado a um transdutor que executa um movimento oscilatório longitudinal. O fóton de radiação gama que é emitido pela fonte sofre uma modulação de energia por efeito Doppler. Quando esse fóton atinge a amostra contendo o elemento com núcleo idêntico ao emissor, ela pode ser absorvida ou não, dependendo das condições da ressonância. Quando o fóton não é absorvido ele atravessa a amostra e atinge o detector. Quando é absorvido, o fóton é reemitido não necessariamente na direção do detector, pelo efeito ressonante. Assim quando há ressonância, a taxa de contagem de fótons que chega ao detector é sensivelmente menor do que o observado quando a amostra não absorve os fótons.

Os núcleos são positivamente carregados e podem ter vários tipos de momentos nucleares, os quais interagem com o campo magnético e elétrico na região nuclear provocando perturbações nos níveis de energia do átomo considerado. A tais perturbações denominam-se Interação Hiperfina Nuclear. Onde os principais tipos são: Deslocamento Isomérico ( $\delta$ ); Desdobramento Quadrupolar ( $\Delta E$ ) e Interação Magnética ( $B_{hf}$ ). O deslocamento isomérico pode ser entendido como a interação eletrostática entre a carga nuclear e elétrons que estejam dentro da região nuclear, ou seja, uma medida de densidade eletrônica no absorvedor (amostra), das quais podem ser extraídas informações químicas com relação à valência do átomo. O desdobramento quadrupolar é utilizado para sondar a configuração eletrônica e os íons vizinhos do átomo estudado. A interação magnética é o resultado entre o dipolo nuclear e o campo magnético eventualmente existente na região nuclear possibilitando, assim, determinar o campo magnético efetivo que atua sobre o núcleo.

### 2.8.11. Espalhamento de luz eletroforético

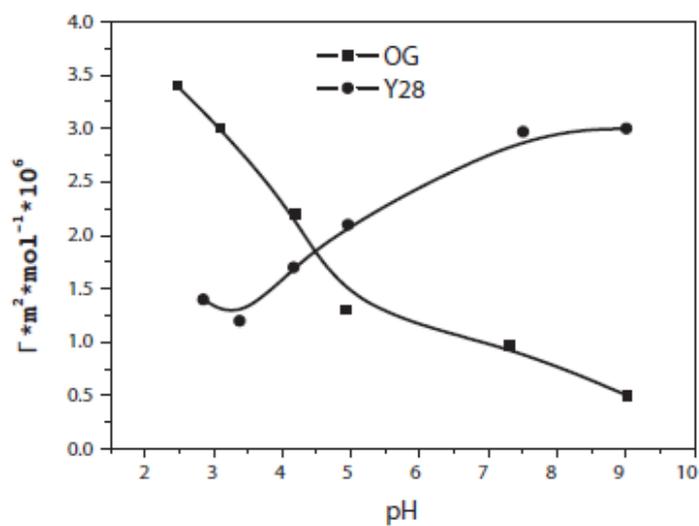
A determinação do potencial zeta para os catalisadores é de suma importância pois, quando os catalisadores são imergidos em um meio aquoso polar a superfície destes adotam cargas elétricas, principalmente pela ionização de grupos superficiais, ou adsorção de outras espécies carregadas. Essas cargas superficiais provocam uma perturbação no meio e modificam a distribuição dos íons circundantes, aumentando a concentração de contra íons junto à superfície, formando, assim, uma dupla camada elétrica na interface, superfície da partícula e o meio. Dependendo do poluente a ser tratado, a superfície da partícula pode proporcionar forças atrativas ou repulsivas de acordo com o pH do meio, possibilitando aumento ou redução da atividade fotocatalítica, respectivamente. Essa dupla camada se divide em duas regiões, a primeira onde os íons estão fortemente ligados a superfície, se movendo, portanto, como uma unidade, nomeada de camada de Stern, e a segunda, em que a distribuição dos íons é determinada pelo equilíbrio entre forças eletrostáticas, pH e pelo movimento térmico. O potencial zeta, portanto, é determinado pela diferença entre os potenciais da camada de íons fortemente ligados à superfície e a camada difusa, a qual depende do pH do meio, no plano de cisalhamento que separa ambas camadas (Figura 21).



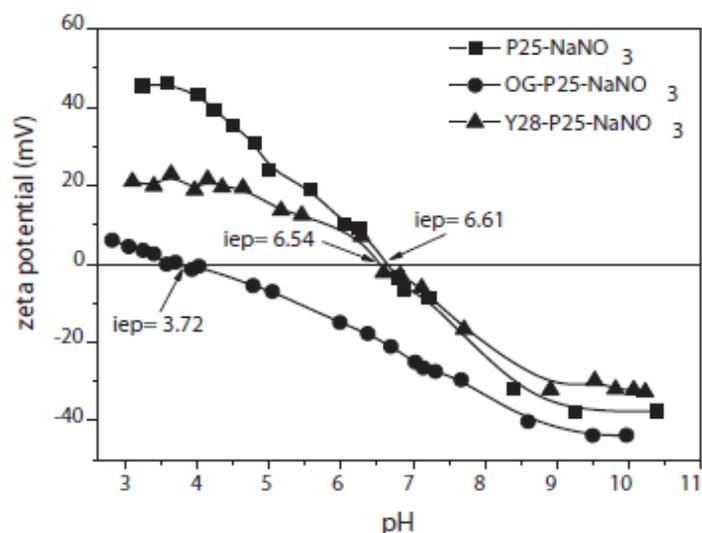
**Figura 21** - Dupla camada elétrica e medida do potencial zeta.

O espalhamento de luz eletroforético (ELS) é uma técnica que possibilita a determinação do potencial zeta. O princípio físico da técnica é o da eletroforese, que corresponde ao movimento da unidade eletrocinética (superfície carregada mais íons ligados) em relação ao líquido estacionário sob a ação de um campo elétrico externo formado por dois eletrodos. Quando a dispersão é inserida nesse campo e sofre incidência de um feixe de radiação laser em uma frequência devidamente conhecida ocorrerá um espalhamento da luz e as partículas começarão a migrar em direção ao eletrodo com carga contrária a sua com uma velocidade eletroforética (ou velocidade de deslocamento) que é proporcional a frequência de espalhamento da luz e à carga da partícula. A partir dessa velocidade é possível determinar a mobilidade eletroforética e com esta o potencial zeta por correlações apropriadas.

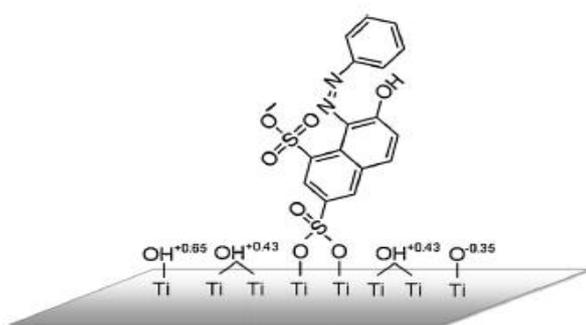
Kordouli *et al.* (2015) estudaram a adsorção de dois corantes azo, o corante ácido Orange G (OG) e o básico Yellow 28 (Y28), na superfície do TiO<sub>2</sub> P25 Degussa para em seguida avaliar a atividade fotocatalítica. Os autores verificaram que em meio ácido o corante OG adsorve em maior quantidade na superfície da titânia que o Y28 (Figura 22a), isso é justificado por conta dos grupos aniônicos presentes na estrutura do corante OG que são atraídos pela superfície da titânia positiva a baixo valor de pH (Figura 22b), enquanto em soluções básicas o corante básico Y28 apresenta maior adsorção por conta dos grupos catiônicos do corante que são atraídos pela superfície negativa da titânia em pH alto. Na figura 23b, o ponto isoelétrico (iep) e o potencial zeta da titânia em solução de corante OG teve um grande deslocamento quando comparada com o da titânia P25, justamente pelo fato do corante OG ser aniônico, cujo deslocou para baixos valores de potencial por conta da adsorção do corante na superfície da titânia, enquanto para com o corante Y28 foi identificada uma pequena diferença devido ao pequeno grupo aniônico presente na molécula (Figuras 22c,d)



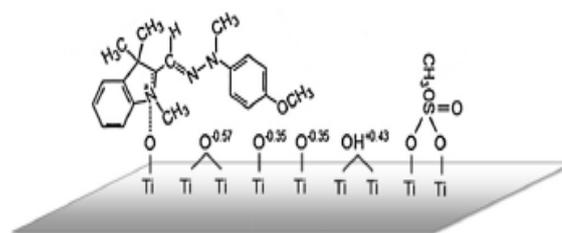
(a)



(b)



(c)



(d)

**Figura 22** - Capacidade de adsorção dos corantes OG e Y28 na titânia em diferentes valores de pH (a); e o potencial zeta da titânia em solução aquosa e nas soluções dos corantes (b); mecanismo de adsorção na superfície da titânia do corante OG (c) e do Y28 (d).

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Materiais

Os produtos químicos utilizados no presente trabalho foram de pureza analítica: dióxido de Titânio (Kronos); hidróxido de Sódio (Vetec); Sílica SiO<sub>2</sub> (AEROSIL 380); Semente de zeólita ZSM-5 (SR98 - cedida pelo Cenpes, Petrobrás); sulfato de alumínio Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>18H<sub>2</sub>O (Synth); Álcool etílico (Synth); corante azul reativo 250 (cedido pela Sintex tinturaria); lâmpada de vapor de mercúrio 250W (ECP), com e sem bulbo, emitindo radiação Visível e UV-Visível, respectivamente, e uma lâmpada de luz negra 46W (GOLDEN) emitindo comprimentos de onda na região do UVA.

#### 3.2. Síntese de zeólita ZSM-5

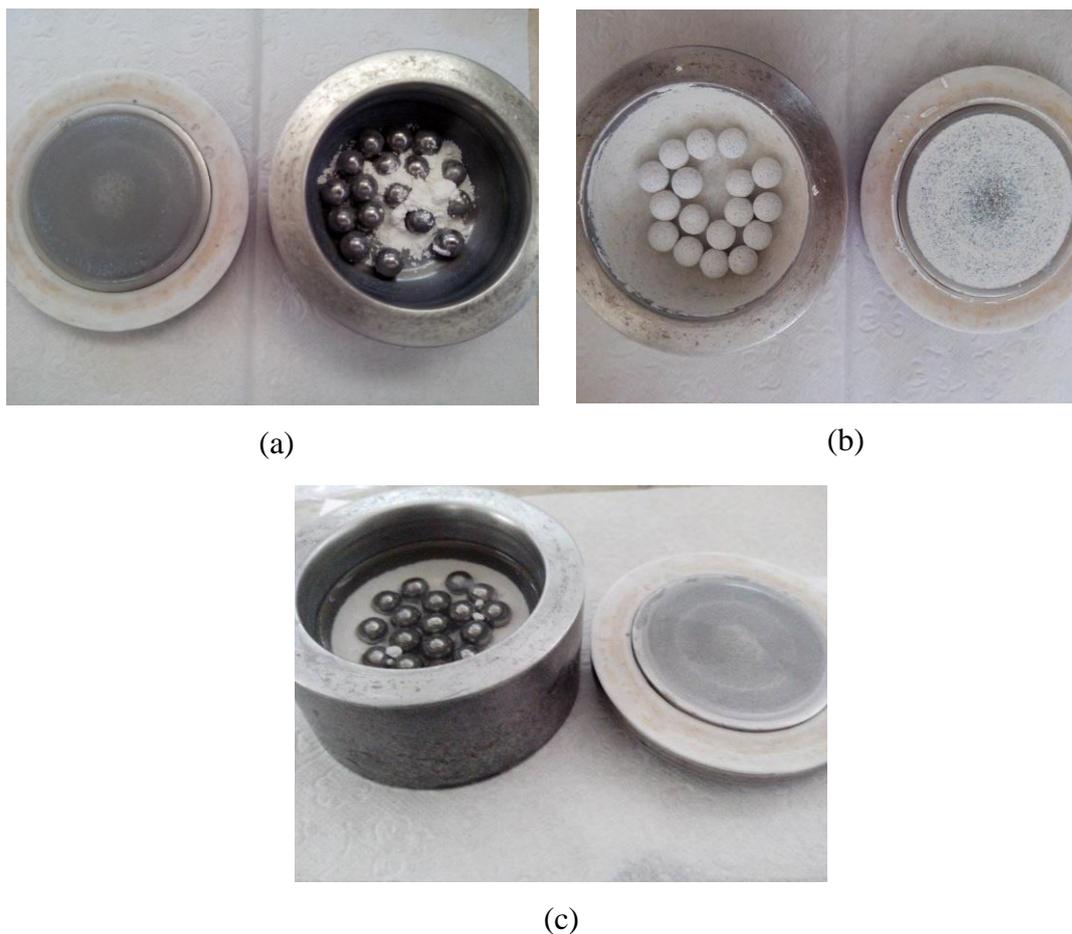
A obtenção de zeólita ZSM-5, ou MFI, de razão Si/Al igual a 30 foi realizada pelo método em gel de síntese. Foram utilizadas 178,65g de água deionizada, 1,5g de semente de ZSM-5, 15g de SiO<sub>2</sub>, 2,83g de Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>18H<sub>2</sub>O, 3,6 de NaOH e 11,5g de álcool etílico (direcionador). Além das variáveis de composição da mistura reacional têm-se as variáveis físicas que agem diretamente sobre a formação da estrutura, como o tempo, temperatura e agitação. A mistura foi homogeneizada por 20min e em seguida inserida em uma autoclave a uma temperatura de 170°C por 4 dias, sendo então filtrada e lavada, para retirar os resquícios de gel não cristalizado, secada e calcinada por 5h a 500°C, para queima do direcionador da estrutura presente no interior dos canais zeolíticos. Para a síntese das demais razões Si/Al da zeólita ZSM-5 foi seguido a mesma metodologia apenas respeitando a quantidade de sílica e alumina adicionadas para cada fração (Tabela 2).

**Tabela 2** - Quantidade de reagentes para as sínteses das zeólitas ZSM-5 de diferentes razões Si/Al.

Regentes	Massa (g)				
	Si/Al=10	Si/Al=15	Si/Al=30	Si/Al=50	Si/Al=100
Água deionizada	178,65	178,65	178,65	178,65	178,65
Semente ZSM-5	1,5000	1,5000	1,5000	1,5000	1,5000
SiO <sub>2</sub>	12,000	14,000	15,000	18,100	18,050
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 18H <sub>2</sub> O	6,6000	5,0000	2,8300	2,0000	1,0000
NaOH	3,6000	3,6000	3,6000	3,6000	3,6000
Álcool Etilíco	11,500	11,500	11,500	11,500	11,500

### 3.3. Tratamento energético do TiO<sub>2</sub>

O dióxido de titânio foi tratado no Moinho Planetário Pulverisette 6 Fritsch (DFI/UEM), apresentado na Figura 13c, tendo como parâmetro fixo a razão entre massa de bolas e massa de dióxido de titânio, 30:1, e os parâmetros que foram variados foram tempo de moagem (10 min, 30 min, 2 h e 6 h), velocidade de rotação (300 rpm e 400 rpm) e meio (seco ou com acetona). Quando tratadas em acetona, o volume adicionado do agente controlador de processo é de aproximadamente 20 mL, até recobrir o dióxido de titânio e as bolas de moagem, tomando cuidado para não ultrapassar os 50% do volume total do vaso de moagem. As bolas de moagem do moinho são de material aço cromo de 15mm de diâmetro e o vaso de moagem é de liga aço inoxidável de composição 0,7Fe-0,18Cr-0,09Ni de volume igual a 80 mL. Foram totalizadas 21 amostras modificadas para que seja possível um estudo dos parâmetros de moagem na atividade fotocatalítica. Na Figura 23 é apresentado o vaso de moagem com a titânia antes e depois do processamento e após, em meio seco e úmido.



**Figura 23** - Meio de moagem consistindo em (a) titânia antes do processamento; (b) após processamento em meio seco e (c) em meio úmido com acetona.

#### 3.4. Preparação dos catalisadores

Os catalisadores foram preparados por metodologia de deposição física da titânia em ZSM-5. As zeólitas e as amostras de  $\text{TiO}_2$  previamente secas à  $100\text{ }^\circ\text{C}$  por 24 h foram pesadas para 3%, 7% e 12% (m/m) de catalisador, inseridas em um balão volumétrico adicionando água deionizada até cobrir o material. Após homogeneização, o material foi seco completamente em um rotaevaporador a  $70\text{ }^\circ\text{C}$  sob vácuo e em seguida deixado na estufa a  $100^\circ\text{C}$  por 12h. Os catalisadores foram calcinados a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  por 5 h, segundo Ökte & Yilmaz (2009).

### 3.5. Técnicas de Caracterização

Espectroscopia de absorção atômica: a) Abertura da amostra: A técnica de abertura de amostra consiste em adicionar 0,5 mL de água régia ( $\text{HNO}_3$  e  $\text{HCl}$  na proporção 1:3) e 3 mL de ácido fluorídrico em um recipiente de teflon contendo 200mg de amostra e levar a uma chapa de aquecimento. Após o volume reduzir significativamente a amostra se solubilizar, foi retirado o recipiente da chapa e esperou esfriar. Posteriormente, foi adicionado 10 mL de água deionizada, 5 mL de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (4%) e 1 mL de  $\text{HCl}$  concentrado (fumeante) e foi levado novamente para a chapa de aquecimento. A solução foi retirada da chapa assim que apresentou um aspecto límpido. Após resfriada, a solução foi transferida para um balão de 100 mL, completando o volume com água deionizada.

b) Determinação da concentração dos íons: As concentrações (porcentagem) dos íons metálicos foram então determinadas nestas soluções das amostras solubilizadas por espectrometria de absorção atômica em chama no equipamento Spectra AA, Modelo 50B da Varian.

Difração de raios X: Os difratogramas de raios X das amostras em pó foram obtidos utilizando um difratômetro de raios X da Brucker com  $2\theta$  variando entre  $4^\circ$  e  $65^\circ$ , com radiação  $\text{Cu-K}\alpha$ , localizado na COMCAP (Complexo de centrais de apoio à pesquisa)/UEM. As linhas do difratograma foram identificadas com auxílio das fichas disponíveis no banco de dados do programa ICDD PDF2 (Philips). E os diâmetros das partículas foram obtidos pela equação de Sherrer (SCHMALL, 2011).

Análise Textural: Os catalisadores suportados e as zeólitas foram submetidos à adsorção-desorção de  $\text{N}_2$  a 77 K para caracterização textural empregando-se os métodos BET (Brunauer – Emmett – Teller) e BJH no equipamento QuantaChrome do DEQ/UEM.

Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia dispersiva de raios X: A metodologia de análise consiste em depositar uma pequena quantidade de amostra em uma fita de carbono dupla-face em um *stub* de alumínio e jateadas por átomos de Au pelo método de pulverização catódica por 40s para em seguida as imagens e gráficos serem geradas pelo microscópio Superscan SS-550 da SHIMADZU, localizado na COMCAP/UEM.

Microscopia eletrônica de transmissão: Na preparação de catalisadores em pó para a geração das imagens é necessário dispersar uma pequena quantidade do material em álcool etílico e deixar sobre ultrassom por um intervalo de tempo de aproximadamente 10min, em seguida gotejar 1 ou 2 gotas em um grid de carbono. Assim que os grids estiverem secos foram geradas as imagens no microscópio eletrônico JEM-14000 da JEOL, localizado na COMCAP/UEM.

Espectroscopia de fotoacústica: O mapeamento óptico das amostras foi realizado por espectroscopia de fotoacústica do departamento de física DFI/UEM utilizando os filtros F, 2F e TRACK, com 3 médias a 300Å de corrente e com tempo de espera de 1s por ponto aferido.

Infravermelho por transformada de Fourier: As amostras foram submetidas à varredura de IR no equipamento Varian (DFI/UEM), com transmitância em pastilha de KBr, intervalo entre 400 e 4000  $\text{cm}^{-1}$ , 8  $\text{cm}^{-1}$  de resolução, 100 varreduras, 5 KHz de frequência e background realizado com padrão de KBr.

Dessorção à temperatura programada de  $\text{NH}_3$ : As análises foram feitas em uma unidade multipropósito CHEMBET 3000 da QuantaChrome Instruments com detector de condutividade térmica (DEQ/UEM), usando cerca de 100 mg de amostra. Inicialmente, a amostra foi submetida a um pré-tratamento a temperatura de 300 °C, com fluxo de nitrogênio, a uma vazão de 20 mL/min, por 1 h, para retirar a água adsorvida. Procedeu-se, então, a adsorção de amônia a 100 °C por 30 min. Em seguida, a amônia fisissorvida foi removida com fluxo de  $\text{N}_2$  constante por 2 h. A dessorção de  $\text{NH}_3$  quimissorvida foi acompanhada numa taxa de 10 °C/min e a temperatura final foi de 700°C. A quantificação da acidez total foi feita por comparação com um padrão do mesmo material.

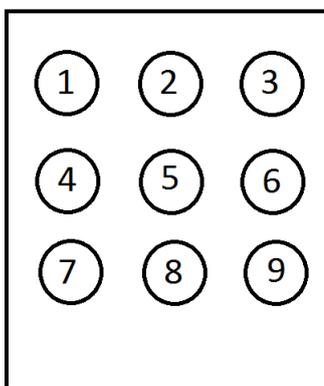
Espectroscopia Mössbauer: A técnica de absorção nuclear ressonante de radiação gama ou espectroscopia de Mössbauer foi realizada no departamento de física DFI/UEM.

Espalhamento de luz eletroforético: A medida do potencial zeta por potencial eletroforético foi realizado no equipamento ZetaSizer NanoZS do centro de ciências naturais e humanas da UFABC/SP.

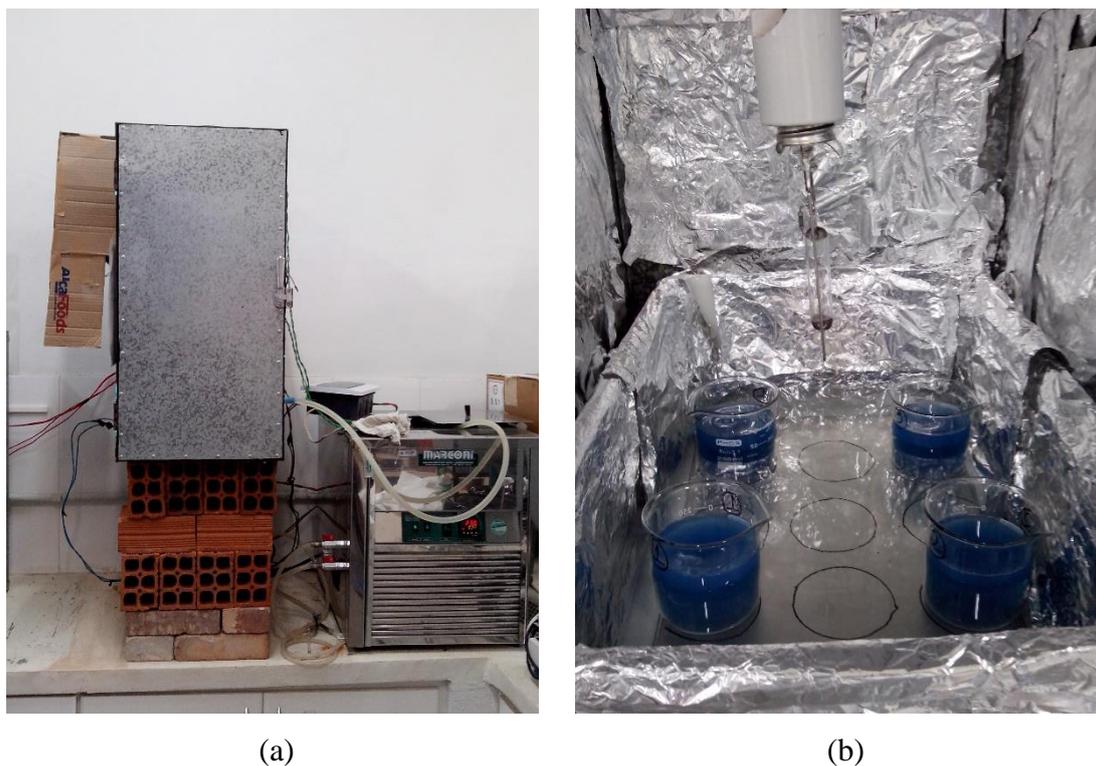
### 3.6. Testes fotocatalíticos

#### 3.6.1. Unidade reacional

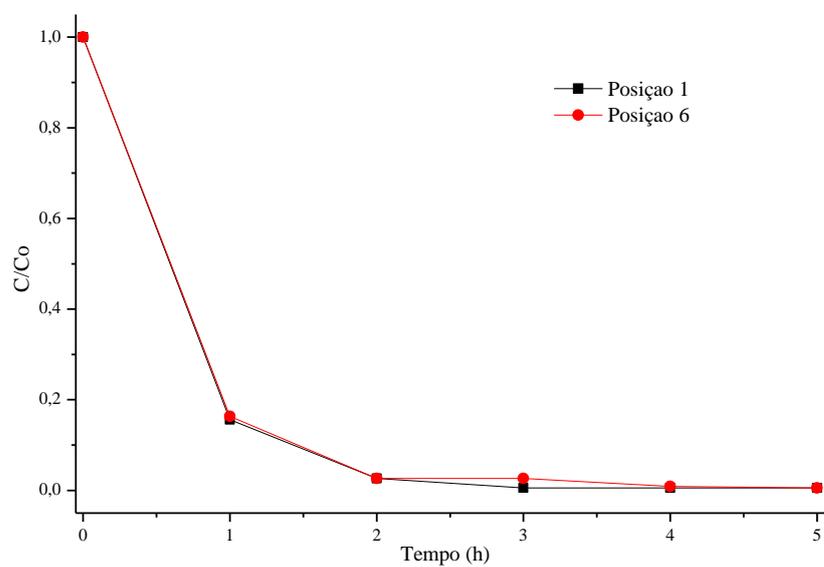
Os testes fotocatalíticos foram realizados em uma unidade multirreacional com capacidade de serem realizadas até 8 reações simultâneas sob agitação magnética (Figura 24). Toda unidade é irradiada pela mesma lâmpada e tem a temperatura interna mantida a 25 °C por meio do banho termostático e de 2 ventoinhas posicionadas na parte superior da unidade multirreacional, como pode ser visto na Figura 25. O esquema representado na figura 25 indica as posições dos reatores do tipo béquer de 250 mL dentro da unidade. Foi realizado a medida de intensidade luminosa por luxímetro Instrutherm LD300 e verificou que as posições mais enérgicas obedecem a seguinte relação  $5 > 2-4-6-8 > 1-3-7-9$ . A posição de nº 5 aponta uma intensidade muito superior às demais, quanto as restantes apontam uma intensidade mais próxima. Foi verificado por um teste fotocatalítico utilizando  $\text{TiO}_2$  nas posições 1 e 6 sob irradiação UV-visível que a diferença na fotodescoloração não ultrapassou os 5%, podendo assim ser utilizada todas posições da unidade exceto a de nº5 (Figura 26).



**Figura 24** - Posições dos reatores dentro da unidade multirreacional.



**Figura 25** - Unidade multirreacional. (a) Foto externa com unidade à esquerda banho termostático à direita e (b) foto interna à unidade.



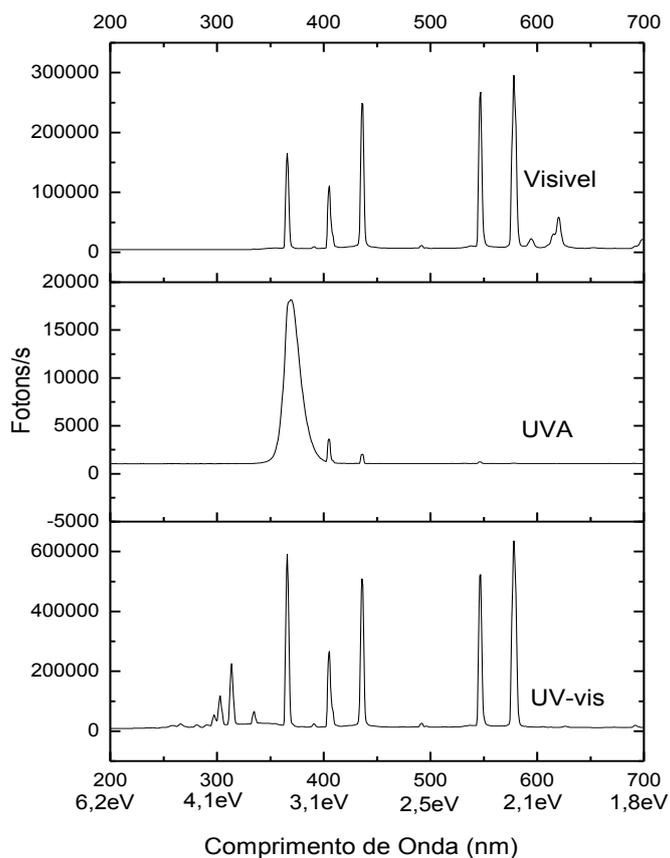
**Figura 26** - Ensaio fotocatalítico utilizando titânio sob UV-vis à 25°C comparando posições de diferentes intensidades luminosas da unidade multirreacional.

Os testes fotocatalíticos foram realizados com 250 mL de solução de corante (10 mg/L), com e sem ajuste de pH, e sistema irradiado por Luz Negra 46 W e lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W, com e sem os filtros de UV, emitindo preferencialmente

radiação no visível e no UV-visível, respectivamente, na presença de catalisador a 1 g/L, em solução, de catalisador durante 5 h. Alíquotas foram coletadas em intervalos regulares de 1 hora e filtrada com membranas Millipore 0,22 $\mu$ m. Após os ensaios a solução residual é armazenada para posterior descarte em local seguro.

### 3.6.2. Sistema de irradiação

A unidade multirreacional é irradiada por lâmpadas de Vapor de Mercúrio 250W com e sem o filtro de proteção UV emitindo preferencial radiação no espectro do visível e UV-visível, na ordem, e também por uma lâmpada de luz negra do tipo BLB 46W que emite comprimento de onda na região do UVA. A lâmpada de luz negra utilizada, do tipo BLB de fluoroborato dopado com európio, emite preferencialmente UVA com pico único na faixa de 368-371nm no espectro eletromagnético, assim como o ratificado pela ISO 10677: 2011 (MILLSA *et al.*, 2012). Na Figura 27 são representados os espectros das 3 lâmpadas utilizadas nos testes fotocatalíticos realizado pelo espectrômetro VS140 Linear Array VIS-NIR da HORIBA dentro da unidade multirreacional ilustrada na Figura 25.



**Figura 27** - Espectro das lâmpadas utilizadas nos testes fotocatalíticos.

Assim, como introduzido no fim do tópico 2.5.1, 45% do espectro da energia luminosa proveniente do sol são correspondentes ao espectro do visível (entre 380-770nm) e apenas de 4-7% da energia solar corresponde à radiação do tipo UV devido aos filtros proporcionados pelas camadas atmosféricas, em especial a camada de ozônio, que refletem para o espaço ou absorvem o excesso de energia e os comprimentos de onda de alta energia nocivos à vida terrestre (ROBERT *et al.*, 2003). Como a excitação do  $\text{TiO}_2$  acontece com energia maiores ou iguais à energia de *band gap* de 3,2 eV ou comprimentos de onda inferiores a 387nm, a lâmpada que emite a maior quantidade de fótons abaixo dos 387 nm é a que emite comprimento de onda no espectro do UV-vis, seguido pela Visível e UVA, por conta da baixa intensidade, ou fótons/s, emitido pelas duas últimas.

### 3.6.3. Medida de atividade fotocatalítica

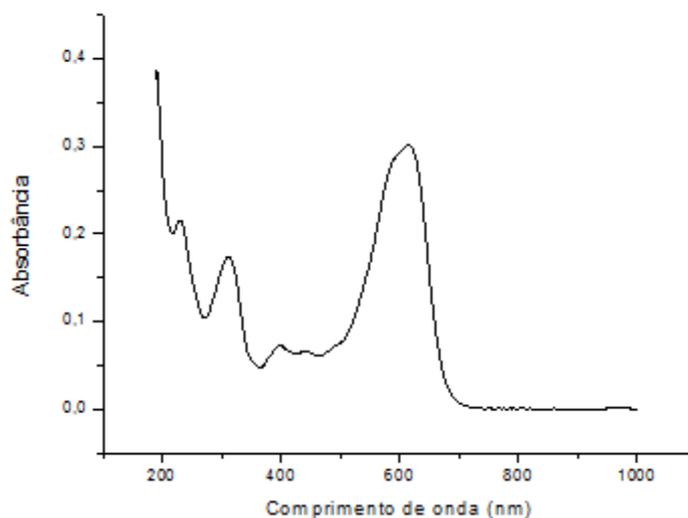
As alíquotas foram coletadas de hora em hora e analisadas utilizando espectrofotometria de UV-Vis (espectrofotômetro portátil DR 2700 - HACH). A percentagem de descoloração foi calculada pela equação 1 e a concentração de corante foi determinada em comprimento de onda de 617 nm, comprimento de onda esse determinado pela varredura de absorbância de 190 a 1000 nm pelo Espectrofotômetro HACH Lange CADAS-DR 5000 do Laboratório de Gestão, Controle e Preservação Ambiental do DEQ/UEM.

$$\text{Descoloração (\%)} = \frac{(C_{inicial}-C) \times 100}{C_{inicial}} \quad (1)$$

A concentração do corante é determinada por uma curva de calibração de absorbância por concentração. Os padrões são previamente preparados em concentrações conhecidas do corante (0; 2; 4; 6; 8; 10; 12ppm) e em seguida cada uma é aferida o respectivo valor em absorbância. Tendo os dados em mãos, um gráfico linear é plotado e a equação da reta é obtida.

#### 3.6.3.1. Varredura de absorção para o corante RB250

Pela varredura de absorbância para o corante RB250 foi encontrado os quatro principais grupos da molécula (Tabela 3 e Figura 28). O pico em 617nm é característico do grupo cromóforo (-N≡N-), pelo qual as alíquotas assim que coletados do reator são aferidas em um espectrofotômetro (DR 700 – HACH) e por meio da curva de calibração é encontrada a concentração da alíquota, representando o residual de corante na solução.



**Figura 28** - Varredura de Absorção para corante Azul Reativo 250 (RB250) à concentração de 10ppm.

**Tabela 3** - Picos de absorbância para o corante RB250.

Nº	Comprimento de Onda (nm)	Absorbância
1	617,00	0,2740
2	400,50	0,0226
3	314,00	0,0781
4	238,5	0,0127

#### 3.6.4. Cinética das reações

A cinética química das reações segue o modelo proposto por Langmuir-Hinshelwood na foto-oxidação de compostos orgânicos em solução aquosa, onde “k” é a constante cinética e “K” a constante de adsorção na equação 2.

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{1+KC} \quad (2)$$

Quando a solução for diluída para concentração inferior a  $50\text{mgL}^{-1}$ , a lei de velocidade pode ser simplificada considerando-se  $KC \ll 1$  (BRITES-NÓBREGA, 2011). Com essa simplificação, a integração da equação 2 fornece a equação 3.

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k \times t \quad (3)$$

O tempo de meia vida da reação definido como o tempo necessário para que a solução atinja 50% de descoloração em relação a concentração de corante inicial ( $C = C_0/2$ ) é informada na equação 4.

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (4)$$

Onde  $C_0$  é a concentração inicial,  $C$  é a concentração no tempo  $t$  de exposição,  $k$  a constante cinética da reação e  $t_{1/2}$  é o tempo de meia-vida.

### 3.6.5. Determinação da energia de ativação ( $E_a$ )

Assim como apresentado no Tópico 2.5.5.5 (Efeito da temperatura do meio reacional), a temperatura exerce uma influência direta na velocidade de reação, de acordo com a equação de Van't Hoff-Arrhenius (Equação 5) e a cinética para corantes diluídos.

$$k = k_0 e^{-E_a/RT} \quad (5)$$

Para determinar a energia de ativação ( $E_a$ ) do sistema catalisador/solução testes em diferentes valores de temperatura devem ser realizados, terem suas respectivas cinéticas calculadas e em seguida um gráfico entre  $\ln k \times 1/T$ , com a temperatura em Kelvin, resultando no coeficiente angular, que é a razão  $-E_a/R$  (Equação 6), sendo  $R$  a constante dos gases ideais igual a  $8,314462 \text{ J (mol K)}^{-1}$ .

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (6)$$

Efluentes têxteis reais apresentam-se numa faixa de temperatura entre 28 e 33°C, logo não se faz necessário testes a temperaturas muito maiores ou menores à essa faixa para poder estimar a energia de ativação do sistema catalisador/solução.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados estão organizados a partir do estudo prévio do tratamento de moagem do TiO<sub>2</sub> Kronos 100% anatase variando os parâmetros em tempo, velocidade e meio de moagem como descrito no tópico 3.3. Em seguida foram apresentadas as caracterizações para esses óxidos tratados e por meio delas foram selecionados os melhores catalisadores com os melhores parâmetros de moagem para aplicações em fotocatalise.

Com os melhores parâmetros selecionados os catalisadores foram novamente preparados e em seguida suportados nas zeólitas ZSM-5. As caracterizações serão descritas primeiramente para os catalisadores não suportados e em seguida para os suportes e catalisadores imobilizados.

### 4.1. Estudo prévio dos parâmetros de moagem

As amostras de dióxido de titânio com referência “Ti”,  $i = 1, 2, 3, \dots, 20$ , formam o total de tratamentos realizados no moinho planetário variando os parâmetros de velocidade, tempo e meio de moagem. Na Tabela 4 as amostras de titânia foram referenciadas de acordo com os parâmetros processados, enquanto as caracterizações constantes no Tópico 4.1 foram realizadas sem tratamento térmico das amostras, ou seja, sem prévia calcinação.

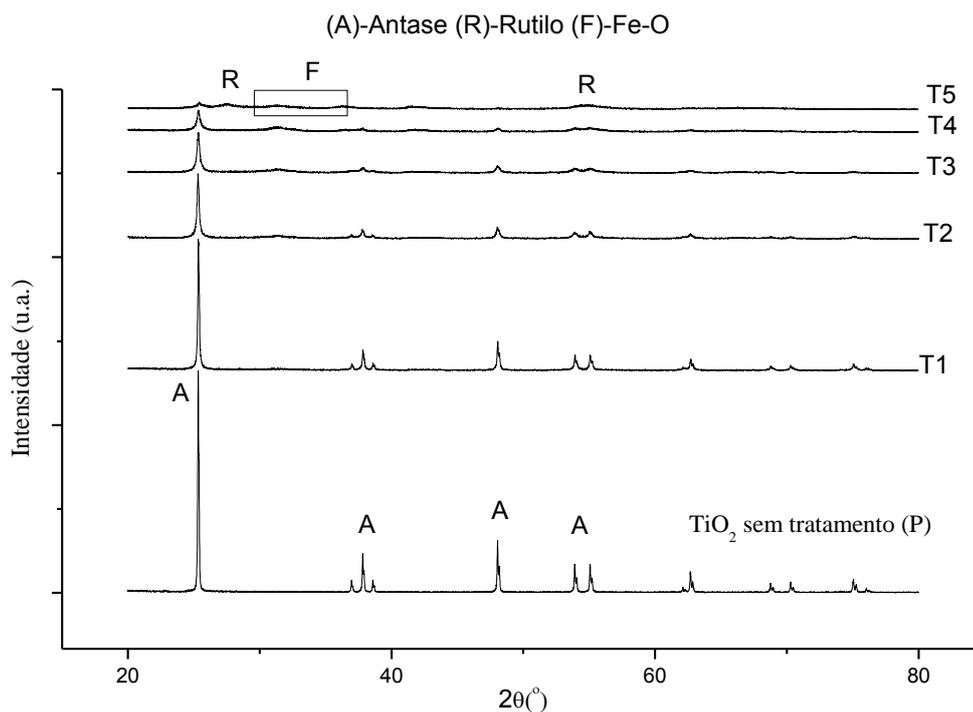
**Tabela 4** - Nomenclatura das amostra de titânia processadas no estudo prévio dos parâmetros de moagem.

<b>Amostra TiO<sub>2</sub></b>	<b>Velocidade (rpm)</b>	<b>Tempo de moagem</b>	<b>Meio de moagem</b>
P		Sem Tratamento	
T1	300rpm	10min	Seco
T2	300rpm	30min	Seco
T3	300rpm	1h	Seco
T4	300rpm	2h	Seco
T5	300rpm	6h	Seco
T6	400rpm	10min	Seco
T7	400rpm	30min	Seco
T8	400rpm	1h	Seco
T9	400rpm	2h	Seco
T10	400rpm	6h	Seco
T11	300rpm	10min	Acetona
T12	300rpm	30min	Acetona
T13	300rpm	1h	Acetona
T14	300rpm	2h	Acetona
T15	300rpm	6h	Acetona
T16	400rpm	10min	Acetona
T17	400rpm	30min	Acetona
T18	400rpm	1h	Acetona
T19	400rpm	2h	Acetona
T20	400rpm	6h	Acetona

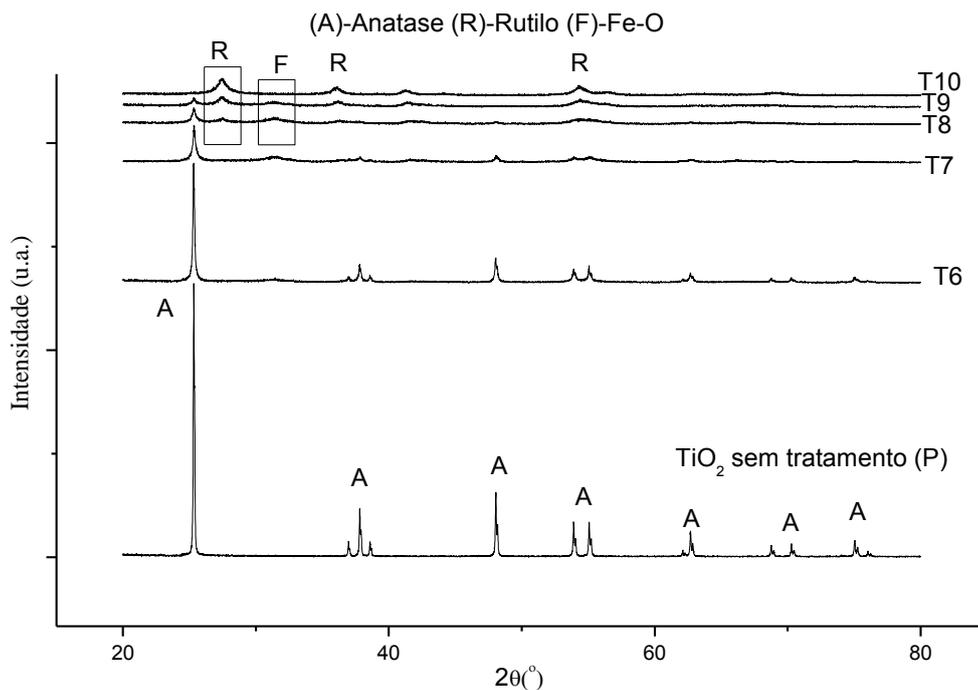
#### 4.1.1. Difração de raios X e Espectroscopia de absorção atômica

A análise das linhas de difração de raios X das Figuras 29 e 30 indicaram uma redução da cristalinidade, de acordo com a redução da intensidade dos picos de titânia anatase, para as amostras tratadas em meio de moagem a seco a medida que o sistema foi se

energizando, acompanhada de uma amorfização das amostras indicadas pelo alargamento dos picos. Uma mudança de fase de anatase para rutilo (indicando a mecanossíntese de acordo com o Tópico 2.7) também pode ser verificado, que ocorreu por conta da temperatura microscópica descrita no Tópico 2.7.1.10. A mesma mudança de fase foi observada por autores como Rodríguez-Torres *et al.* (2004) e Furlani *et al.* (2014). É identificável no DRX das amostras mais energéticas a presença de picos referentes a óxidos de ferro (FeO) provenientes da contaminação pelo meio de moagem, como informado no Tópico 2.5.5.

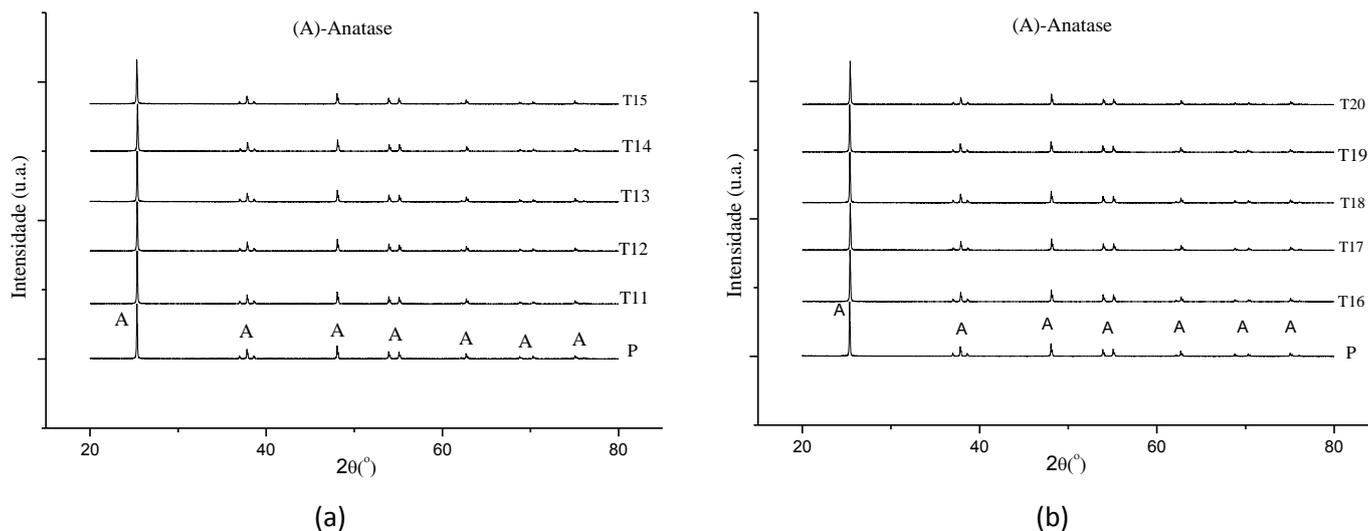


**Figura 29** - Difratoograma de raios X das amostras de T1 a T5. “A” indica titânia anatase e “R” titânia rutilo.



**Figura 30** - Difratograma de raios X das amostras de T6 a T11. “A” indica titânia anatase e “R” titânia rutilo.

Em contrapartida, as amostras tratadas em meio com acetona, na moagem úmida, não houve alargamento dos picos, nem amorfização e também não apresentou mudança de fases, conforme pode ser visto na Figura 31, diferente das apresentadas pelas amostras tratadas à seco. Pela Tabela 5 também pode-se verificar que não houve mudança de fases visto que a porcentagem de cada uma não ter sido alterada com o incremento energético, exceto para a amostra referenciada por T12, onde provavelmente ocorreu um descuido experimental como, por exemplo, limpeza inadequada do vaso e bolas de moagem provenientes do procedimento anterior. A discrepância para com os tratados à seco se deve ao fato da acetona agir como um agente controlador de processo, mantendo a energia do sistema baixo, não havendo, portanto, elevação da temperatura macroscópica e microscópica ao longo do procedimento.



**Figura 31** - Difratoograma de raios X das amostras de (a) T11-T15 e (b) T16-T20.

Os diâmetros das partículas calculados foram alocados na tabela 5. Os valores achados afirmaram uma maior redução do tamanho das partículas para os tratamentos realizado à seco visto aos tratados na moagem úmida, 79% contra 6% de redução, respectivamente. A causa pelo qual a redução foi maior para moagem à seco é o incremento energético, que nestes casos foram muito superiores aos da moagem com acetona. Além disso, a acetona, como agente surfactante, age envolvendo todas as partículas, bolas e todo o meio de moagem, amortecendo os choques e facilitando a solda e ressolda a frio, uma das características da moagem. E nesse estudo prévio o mecanismo de fratura das partículas de titânia prevaleceu contra o mecanismo de solda e ressolda, favorecendo a redução das partículas.

A partir de períodos de moagem superiores a 1 h (para velocidade de moagem igual a 300 rpm em meio seco) ou superiores a 30min (para velocidade igual a 400 rpm em meio seco) foi possível identificar picos referentes a fase a rutilo (Tabela 5). O diâmetro do cristalito da fase rutilo, assim que formado, reduziu com o aumento do período de moagem em aproximadamente 90% para as amostras tratadas a 300 rpm e 42% para as tratadas em 400 rpm. Essa redução no tamanho do cristalito observada para os cristais de rutilo foi maior que a obtida para os cristais anatase (~79%) em ambas as velocidades de moagem, pois segundo Hanaor & Sorrell (2011) a dureza da fase rutilo é significativamente superior que o da fase anatase, na faixa de 6 a 6,5 e 5,5 a 6 Mohs, respectivamente, e quanto mais duro o material a ser cominuído maior a redução do tamanho. Pela Tabela 5 nota-se que o tamanho mínimo que as fases anatase e rutilo podem atingir no procedimento de moagem são de 19

e 8 nm, respectivamente, e o motivo pelo qual os cristais de anatase aparentemente reduziram mais que os de rutilo a 400 rpm em meio seco é porque a fase rutilo começou a se formar antes dos 30 min iniciais, indicando que o tamanho dos cristais da fase rutilo tratados a 400 rpm antes dos primeiros 30 min tenha sido próximo ao obtido em 1h a 300 rpm a seco (80 nm), o que resultaria em uma redução próxima aos 90% obtidas a 300 rpm.

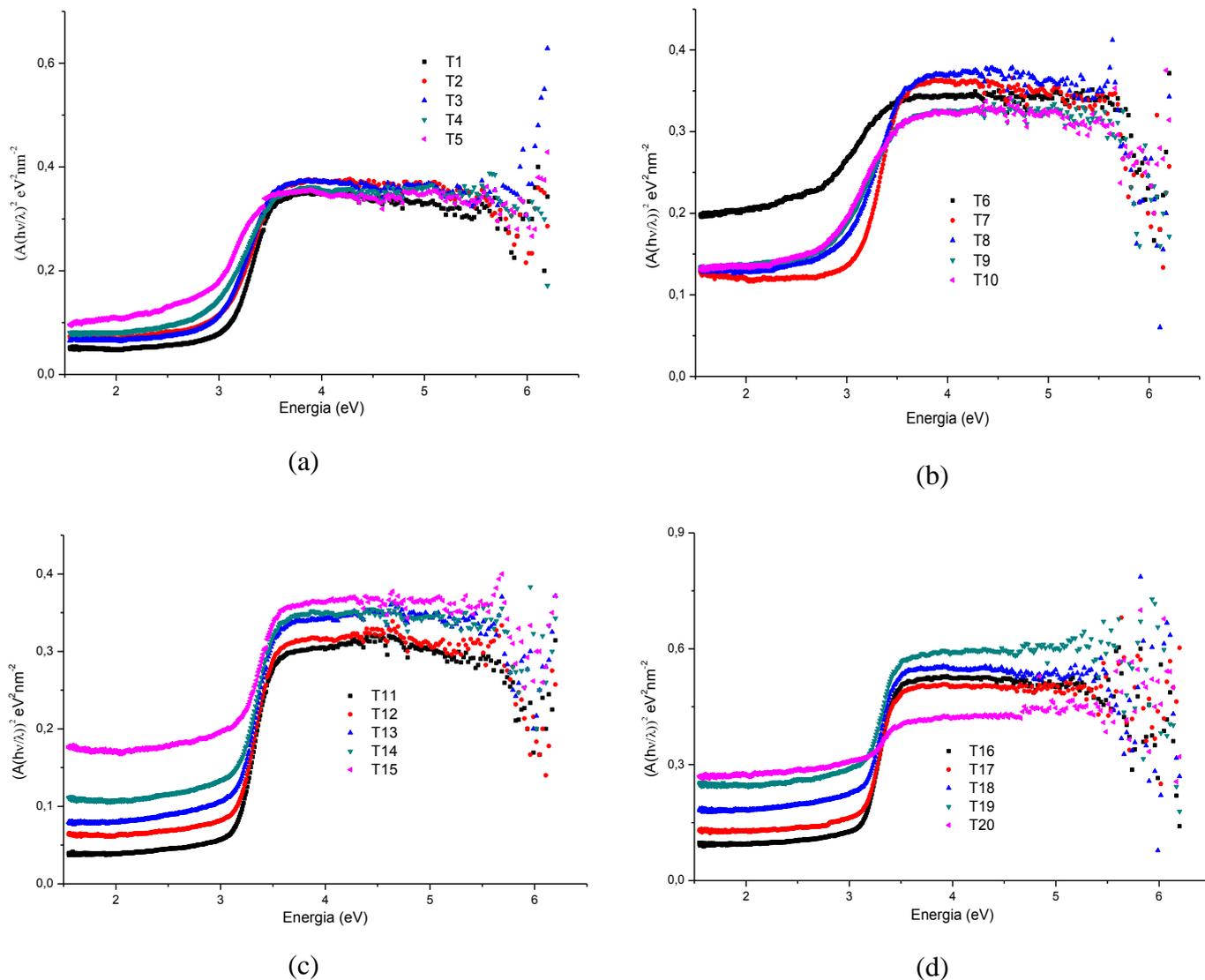
**Tabela 5** - Percentual de fases da titânia e concentração do elemento ferro nas amostras do estudo prévio dos parâmetros.

Amostra	Tempo	Vel./Meio <sup>a</sup>	%TiO <sub>2</sub>		D <sub>cristalito</sub> (nm)		%Ferro
			Anatase	Rutilo	Anatase	Rutilo	
P	--	--	100	0	87	--	0,0182
T1	10 min	300/S <sup>b</sup>	100	0	59	--	0,0457
T2	30 min	300/S	100	0	34	--	0,0652
T3	1 h	300/S	98,9	1,1	25	80	0,0779
T4	2 h	300/S	83,4	16,6	22	9,0	0,1338
T5	6 h	300/S	20,2	79,8	19	8,2	0,1047
T6	10 min	400/S	100	0	47	--	0,1564
T7	30 min	400/S	91,5	8,5	24	14	0,1667
T8	1 h	400/S	42,1	57,9	21	8,1	0,0667
T9	2 h	400/S	13,9	86,1	19	8,4	0,4569
T10	6 h	400/S	0	100	--	8,8	1,1235
T11	10 min	300/A <sup>c</sup>	100	0	86	--	0,0133
T12	30 min	300/A	99	1	84	8,5	0,0411
T13	1 h	300/A	100	0	84	--	0,0977
T14	2 h	300/A	100	0	84	--	0,1665
T15	6 h	300/A	100	0	82	--	0,6220
T16	10 min	400/A	100	0	85	--	0,0344
T17	30 min	400/A	100	0	84	--	0,0770
T18	1 h	400/A	100	0	84	--	0,1654
T19	2 h	400/A	100	0	84	--	0,3436
T20	6 h	400/A	100	0	83	--	0,8639

<sup>a</sup> Velocidade e Meio de moagem; <sup>b</sup> S – Meio seco; <sup>c</sup> A – Meio com Acetona

#### 4.1.2. Espectroscopia de fotoacústica

A presença ferro incrustado na titânia processada, por obra dos defeitos extrínsecos, pode alterar as propriedades ópticas do mesmo, como a energia de *band gap*. O ferro presente em todos os tratamentos, em razão da contaminação pelo meio de moagem é um metal de transição, e pode reduzir o valor do *band gap* do TiO<sub>2</sub>, o qual apresenta uma absorção na região do UVA, e deslocar a absorção da radiação para dentro do espectro visível, possibilitando o uso do material sobre luz solar. A energia de *band gap* foi obtida pela equação proposta por Tauc *et al.* (1996) conforme discutido no tópico 2.8.7. Na Figura 32 é possível verificar os desníveis energéticos à proporção que as amostras foram ficando mais contaminadas pelo ferro, de acordo com a absorção atômica apresentada na Tabela 5. Os valores das energias de *band gap* calculadas foram alocadas na tabela 6. Avaliando juntas as tabelas 5 e 6 é perceptível que quanto maior a energia do sistema, maior a contaminação por ferro e maior a porcentagem da fase rutilo, fatores esses que podem ter ocasionado a redução da energia de *band gap*.



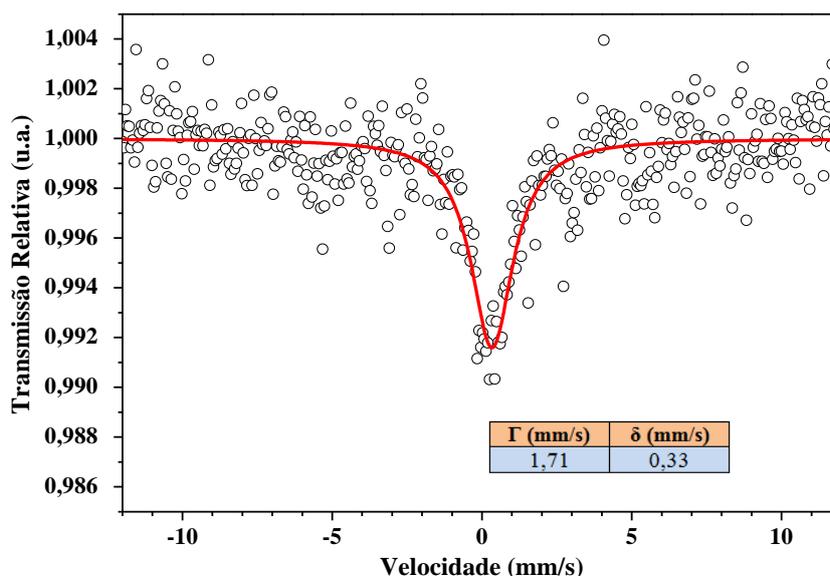
**Figura 32** – Espectroscopia de fotoacústica. Gráficos de sinal normalizado por energia (eV) para as amostras do estudo prévio dos parâmetros de moagem. (a) T1-T5; (b) T6-T10; (c) T11-T15 e (d) T16-T20.

**Tabela 6** - Valores da energia de *band gap* das amostras preparadas para estudo prévio.

Tempo	Tratamento à seco		Tratamento com acetona	
	300rpm	400rpm	300rpm	400rpm
10min	3,21	3,16	3,20	3,19
30min	3,15	3,04	3,18	3,16
1h	3,12	2,88	3,16	3,15
2h	3,03	2,79	3,13	3,13
6h	2,92	2,52	3,07	2,92

#### 4.1.3. Espectroscopia Mössbauer

O espectro Mössbauer foi realizado apenas para a amostra referenciada por T20 (Tabela 4), pois, é uma das amostras com maior quantidade do elemento ferro contaminante (Tabela 5), e o objetivo a partir dela é encontrar as formas dos óxidos presentes nas amostras de titânia. Na Figura 33 foi confirmado o discutido nos resultados do DRX apresentados no tópico 4.1.1, sobre o não reconhecimento da estrutura do ferro. Mesmo embora o deslocamento isomérico ( $\delta$ ) ter confirmado ser Fe(III), o sistema está cheio de defeitos, por conta de resquícios de acetona ou defeitos na matriz do óxido de ferro, por isso os pontos aferidos estão desordenados, sem apresentar característica de qualquer desdobramento quadrupolar, a princípio, necessitando de um tratamento térmico, como a calcinação, para “limpar” os defeitos da amostra, dado que nos testes fotocatalítico serão utilizados apenas catalisadores calcinados.



**Figura 33** - Espectroscopia Mössbauer para a amostra de titânia referenciada por T20.

#### 4.2. Nomenclatura dos catalisadores preparados

Tendo em vista os resultados obtidos para com o estudo prévio dos parâmetros de moagem no tópico 4.1, foram selecionados algumas condições de tratamento do  $\text{TiO}_2$  (P, T1, T2, T4, T5, T10 e T20, da tabela 4) que possibilitasse um estudo sobre os

parâmetros de moagem. Essas amostras foram então novamente processadas em maior quantidade para a preparação dos catalisadores e caracterizações. Na tabela 7 está a nova nomenclatura e a relação antiga (Tabela 4) para as amostras de titânia processadas.

As amostras referenciadas por F1 a F4 foram selecionadas para verificar a interferência do tempo de moagem, assim a redução do tamanho de cristalito e a variação da concentração da fase anatase. A amostra F5 foi selecionada para verificar a interferência da velocidade de moagem e a amostra F6 para avaliar o efeito do tratamento de moagem com acetona. As amostras F1 e F6, juntas, para verificar a interferência da presença do ferro nas amostras com fase anatase dominante.

As amostras de titânia foram então suportados em ZSM-5 de diferentes razões Si/Al (10, 15, 30, 50 e 100) para verificar a influência da hidrofiliabilidade do suporte nos testes de foto descoloração do corante RB250. A nomenclatura dos catalisadores suportados se encontra na Tabela 7.

**Tabela 7** - Nomenclatura das amostra de titânio selecionadas e dos catalisadores suportados.

<b>Catalisadores</b>	<b>Ref.</b>	<b>Catalisadores</b>	<b>Ref.</b>
TiO <sub>2</sub> sem tratamento	P	7% TiO <sub>2</sub> (F4) / ZSM-5 (Si/Al=30)	CF4
TiO <sub>2</sub> (10min – 300rpm – seco)	F1/T1	7% TiO <sub>2</sub> (F5) / ZSM-5 (Si/Al=30)	CF5
TiO <sub>2</sub> (30min – 300rpm- seco)	F2/T2	7% TiO <sub>2</sub> (F6) / ZSM-5 (Si/Al=30)	CF6
TiO <sub>2</sub> (2h – 300rpm – seco)	F3/T4	3% TiO <sub>2</sub> (P) / ZSM-5 (Si/Al=50)	A3CP
TiO <sub>2</sub> (6h – 300rpm – seco)	F4/T5	7% TiO <sub>2</sub> (P) / ZSM-5 (Si/Al=50)	ACP
TiO <sub>2</sub> (6h – 400rpm – seco)	F5/T10	12% TiO <sub>2</sub> (P) / ZSM-5 (Si/Al=50)	A12CP
TiO <sub>2</sub> (6h – 400rpm – acetona)	F6/T20	7% TiO <sub>2</sub> (P) / ZSM-5 (Si/Al=10)	BCP
7% TiO <sub>2</sub> (P) / ZSM-5 (Si/Al=30)	CP	7% TiO <sub>2</sub> (P) / ZSM-5 (Si/Al=100)	FCP
7% TiO <sub>2</sub> (F1) / ZSM-5 (Si/Al=30)	CF1	7% TiO <sub>2</sub> (P) / ZSM-5 (Si/Al=15)	GCP
7% TiO <sub>2</sub> (F2) / ZSM-5 (Si/Al=30)	CF2	7% TiO <sub>2</sub> (F1) / ZSM-5 (Si/Al=15)	GF1
7% TiO <sub>2</sub> (F3) / ZSM-5 (Si/Al=30)	CF3	7% TiO <sub>2</sub> (F6) / ZSM-5 (Si/Al=15)	GF6

### 4.3. Caracterização do suporte e catalisadores

#### 4.3.1. Espectroscopia de absorção atômica

Por meio de uma análise de espectroscopia de absorção atômica em chama foi possível quantificar a concentração do elemento ferro nas amostras selecionadas de titânia. E assim como no Tópico 4.1.1, a concentração de ferro na titânia aumentou com o aumento energético do sistema de moagem, por conta do maior desgaste do vaso e das bolas de moagem (Tabela 8). Embora a amostra F6 tenha sido tratada em meio com acetona, um sistema menos energético que as tratadas em meio seco, a contaminação por ferro foi a maior quantificada, pois, agente controlador de processo age no amortecimento da redução das partículas e não para evitar a contaminação. O meio líquido isento de íons ferro propicia a transferência de massa do recipiente e das bolas de moagem, desgastados, para o meio de moagem junto material em processamento, e junto ao intenso choque das bolas no interior do vaso de moagem o ferro pode entremear à rede da titânia, cujo após a secagem da acetona e calcinação do material o ferro pode formar óxidos.

**Tabela 8** - Concentração do elemento ferro para as amostras selecionadas de titânia.

<b>Amostras</b>	<b>%Fe</b>
P	0,0000%
F1	0,0206%
F2	0,0229%
F3	0,0644%
F4	0,1009%
F5	0,5416%
F6	0,7039%

Na Tabela 9 foram alocados os dados de absorção atômica para as concentrações de titânia e a razão Si/Al *bulk* dos catalisadores, para assim confirmar a deposição física das quantidades de 3%, 7% e 12% (m/m) de TiO<sub>2</sub> nas ZSM-5 preparadas e a razão total entre todos os átomos de silício e alumínio, dentro e fora da rede. Essa razão *bulk* é diferente da ressonância magnética nuclear, a qual indica a coordenação do átomo de Al na rede cristalográfica da zeólita. Pode-se verificar que alguns catalisadores apresentam

a razão  $\text{Si}/\text{Al}_{\text{bulk}}$  próximo a esperada, contudo, outras não. A justificativa é a existência de átomos de alumínio fora da rede, assim como identificado por Bjorgen *et al.* (2008) na dessilicação de ZSM-5.

A porcentagem de titânia suportada nas zeólitas, de acordo com a Tabela 9, está concordando com a quantidade aferida na preparação dos catalisadores imobilizados (Tabela 7). Alguns apresentam uma diferença pequena por conta de água adsorvida pela ZSM-5, o que aumentou a concentração de titânia na amostra.

**Tabela 9** - Absorção atômica para os catalisadores suportados.

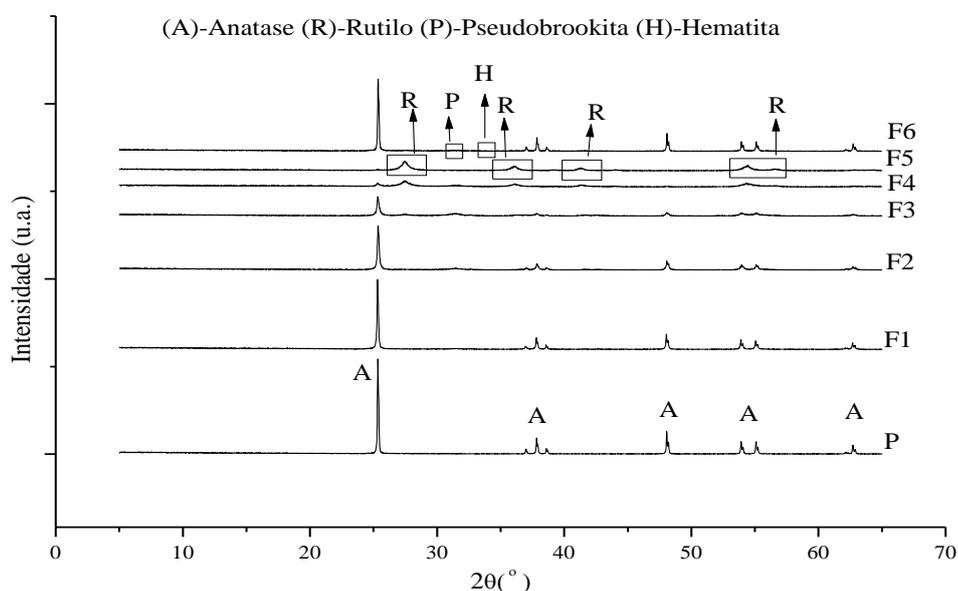
<b>Catalisador</b>	<b><math>\text{Si}/\text{Al}_{\text{bulk}}</math></b>	<b>%Ti</b>
CP	19,70	7,5%
CF1	18,63	7,3%
CF2	18,85	7,1%
CF3	20,97	7,7%
CF4	19,21	9,9%
CF5	21,14	6,9%
CF6	17,41	6,9%
BCP	10,23	7,7%
ACP	28,00	7,9%
A3CP	23,17	4,1%
A12CP	22,90	12,8%
FCP	59,16	7,7%
GCP	12,43	7,5%
GF1	11,84	7,6%
GF6	12,80	7,8%

### 4.3.2. Difração de Raios X

#### 4.3.2.1. DRX dos catalisadores não suportados

No DRX das amostras de  $\text{TiO}_2$  não suportados (Figura 34) observa-se uma redução da cristalinidade em comparação com a amostra sem tratamento (P), um alargamento dos picos e uma mudança de fase de anatase para rutilo, de acordo com o Tópico 4.1.1 do estudo prévio dos parâmetros de moagem. O aumento energético do sistema de moagem proporciona maior heterogeneidade dos tamanhos dos grãos da titânia e maior stress nestes grãos, acarretando na amorfização das linhas de difração e na redução da intensidade dos picos, assim como informado por Dabhade *et al.* (2007).

Quanto maior a energia do procedimento, maior o desgaste, maior a contaminação do material pelo meio de moagem, como identificado pela presença de pseudobrookita e hematita nas linhas de difratogramas da Figura 34 (aproximadamente em  $2\theta$  igual a  $31^\circ$  e  $33^\circ$ , respectivamente). A quantificação do elemento ferro foi obtida por absorção atômica e os dados foram alocados na Tabela 8 já apresentada.



**Figura 34** - DRX das amostras de titânio selecionadas para estudos de fotocatalise.

Assim como no Tópico 4.1.1 foi elaborado a Tabela 10 com as porcentagens das fases da titânia quantificadas e o diâmetro médio do cristalito determinado pela equação de Sherrer. Pela Tabela 10, a visualização da mudança paulatina da fase à proporção que o sistema se energiza é mais perceptível. Assim como a mudança de fase, há uma maior

redução do tamanho da partícula para com o aumento de tempo e velocidade do meio de moagem, de aproximadamente 75% da amostra referenciada por P para F3, uma redução próxima à observada por Furlani *et al.* (2014). As amostra de TiO<sub>2</sub> referenciadas por F4 e F5 alcançaram diâmetros maiores pois nesse procedimento de moagem houve domínio do mecanismo de solda contra o de fratura, ou seja, existiu um limite máximo de energia para que ocorresse a redução das partículas. Assim, moagens com duração superior ou igual a 6h com velocidade superior ou igual a 300 rpm pode acarretar na predominância do mecanismo de solda ou aglomeração de partículas (Discutido no Tópico 2.7.1.4).

A amostra de TiO<sub>2</sub> referenciada por F6 teve redução no tamanho pouco significativa (~ 7%) porque o tratamento foi realizado sobre acetona, que amortece o choque no interior do vaso de moagem devido a viscosidade do fluído, assim como discutido por Jung *et al.* (2015).

**Tabela 10** - Porcentual das fases do TiO<sub>2</sub> nas amostras tratadas no moinho e o diâmetro dos cristais.

<b>Ref.</b>	<b>%Anatase</b>	<b>%Rutilo</b>	<b>Dcristalito (Anatase)</b>	<b>Dcristalito (Rutilo)</b>
P	100,0%	0,0%	87nm	--
F1	100,0%	0,0%	58nm	--
F2	98,2%	1,8%	31nm	22nm
F3	76,2%	23,8%	22nm	8nm
F4	11,2%	88,8%	26nm	8nm
F5	0,6%	99,4%	81nm	9nm
F6	98,1%	1,9%	81nm	9nm

#### 4.3.2.2. DRX dos suportes e catalisadores suportados

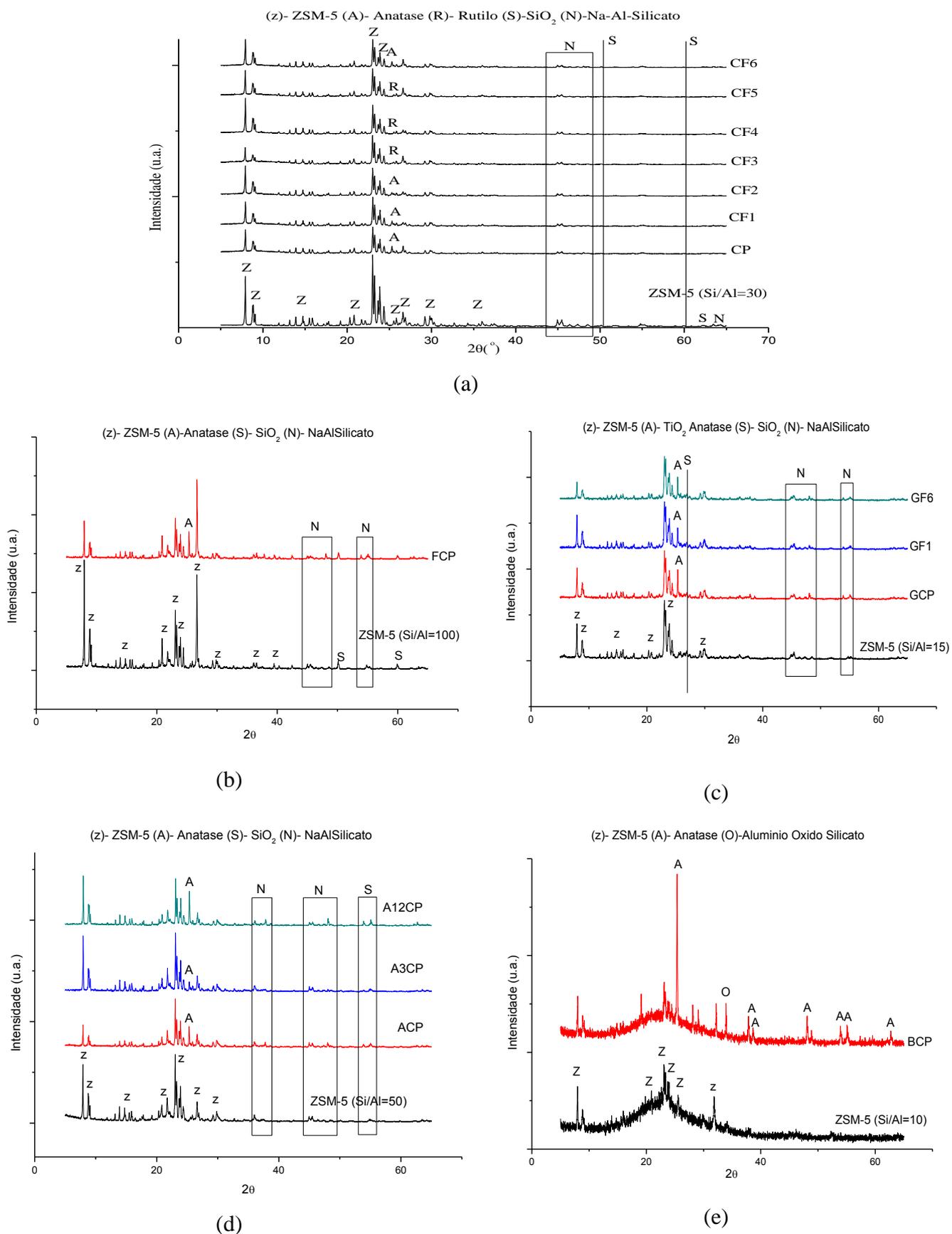
Na análise das linhas de difração de raios X dos catalisadores suportados em zeólita ZSM-5 (Figura 35) foi possível identificar os picos característicos da zeólita na região

de 5° a 25° em todas as sínteses, exceto para a de Si/Al igual a 10. Foi constatada uma leve redução na intensidade dos picos quando comparada ao DRX da amostra de ZSM-5 pura, por conta da deposição da titânia na superfície da zeólita e da perda de material amorfo durante as etapas de preparação dos catalisadores, porém não foi constatado destruição da zeólita após a deposição. O ato de depositar TiO<sub>2</sub> na ZSM-5 reduz a intensidade dos picos, contudo não afeta a cristalinidade do metal depositado e do suporte, assim como discutido por Zhang *et al.* (2013).

Os picos referentes à fase ativa do catalisador, TiO<sub>2</sub>, são de difícil percepção em alguns catalisadores (Figura 35a) devido a boa distribuição ao longo da superfície e a proximidade com o pico referente a ZSM-5 (25,35° para fase anatase e 25° para ZSM-5) e não pela baixa concentração do óxido, dado que para o catalisador referenciado por A3CP (Figura 35d) foi possível identificar pico referente a titânia anatase.

Picos referentes a Sódio Alumino Silicato e referentes a Quartzo puderam ser visualizados em todas as sínteses e foram marcadas pelas letras “S” para quartzo e “N” para sódio-alumínio-silicato (Figura 35). A pseudobrookita e a hematita não foram identificadas nessas linhas de difração devido à baixa concentração dessas fases na composição global do catalisador suportado.

A zeólita de Si/Al igual a 10 (Figura 35e), conforme comentado no primeiro parágrafo, não apresenta todos os picos característicos da zeólita ZSM-5, aparentemente, por conta disso, apresenta uma mistura de um material cristalino e não cristalino, e assim não pode ser caracterizado como ZSM-5 e sim como um zeótipo, assim como destacado no Tópico 2.5.4.1.1 a não existência de ZSM-5 com Si/Al < 10. Contudo, mais técnicas de caracterização foram realizadas em seguida.



**Figura 35** - DRX para (a) ZSM-5 (Si/Al=30) e respectivos catalisadores; (b) ZSM-5 (Si/Al=100) e catalisador; (c) ZSM-5 (Si/Al=15) e catalisadores; (d) ZSM-5 (Si/Al=50) e catalisadores e (e) zeólito (Si/Al=10) e catalisador.

#### 4.3.3. Análise textural

Uma análise textural indicou que houve uma leve redução da área total BET, área superficial de microporos, volume e diâmetro de microporos com a deposição física do  $\text{TiO}_2$  nos suportes quando comparado com as zeólitas puras (Tabela 11). Para os catalisadores suportados nomeados de CF2, CF6 e GCP houve aumento da área total BET comparando com a respectiva zeólita, isso pois houve perda de material amorfo durante as etapas de imobilização do semicondutor indicado pelo aumento no volume de microporos para esses catalisadores. A baixa redução nos parâmetros texturais nos demais catalisadores suportados indicaram que houve uma boa distribuição do  $\text{TiO}_2$  na superfície da ZSM-5.

O aumento do diâmetro médio dos poros dos catalisadores suportados em comparação com o da respectiva zeólita de origem pode ser explicado pelo acúmulo de aglomerados de titânia na boca do poro, permitindo a falsa impressão de aumento do diâmetro do poro.

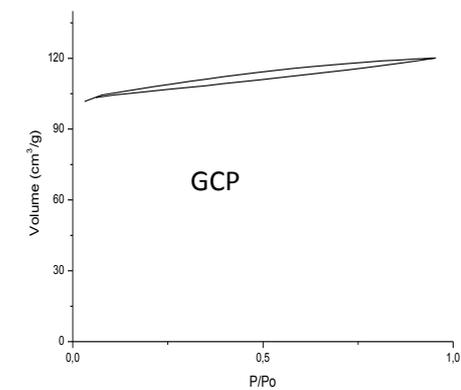
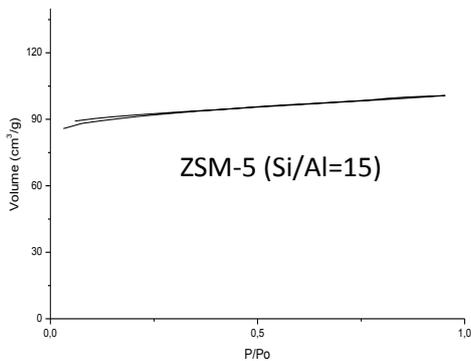
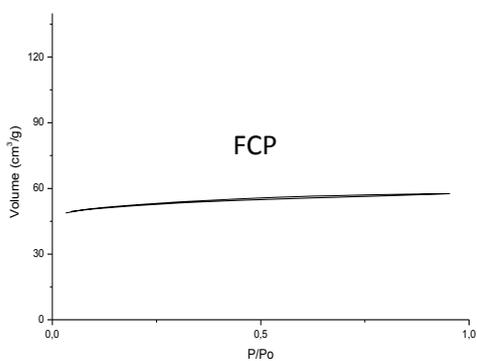
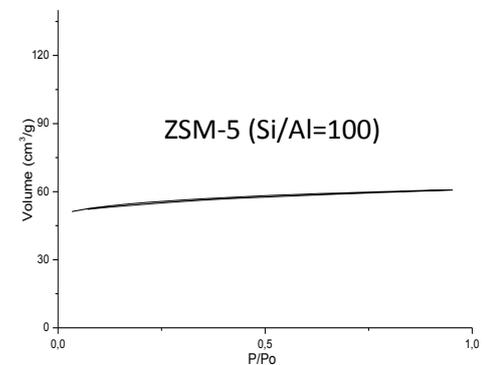
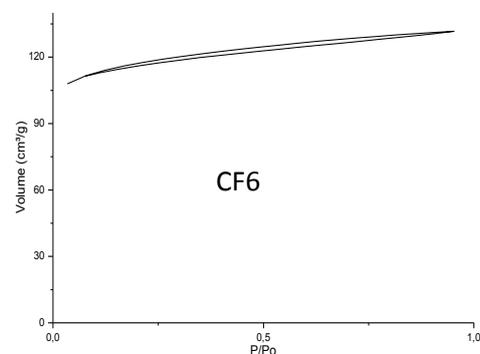
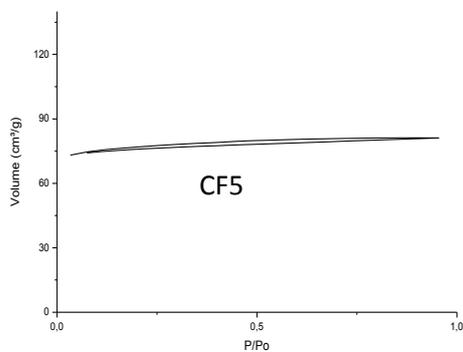
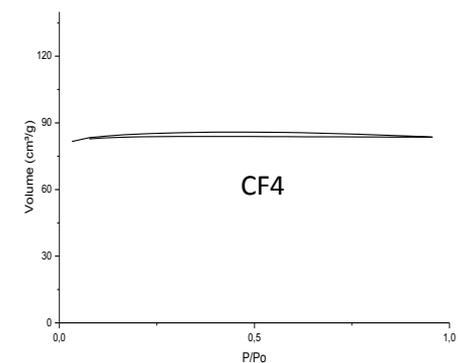
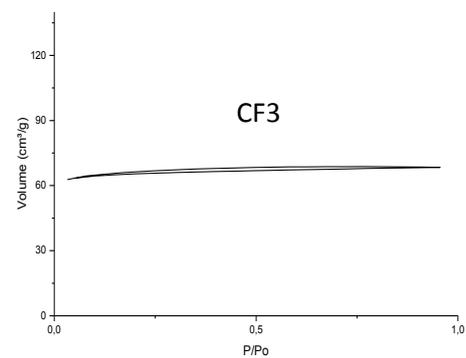
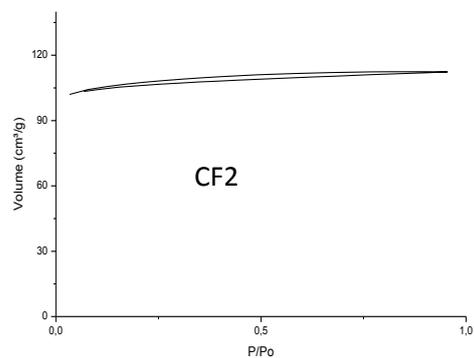
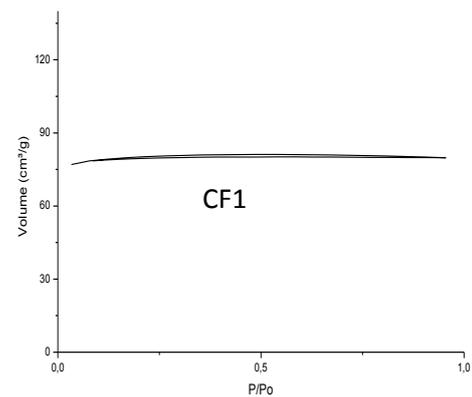
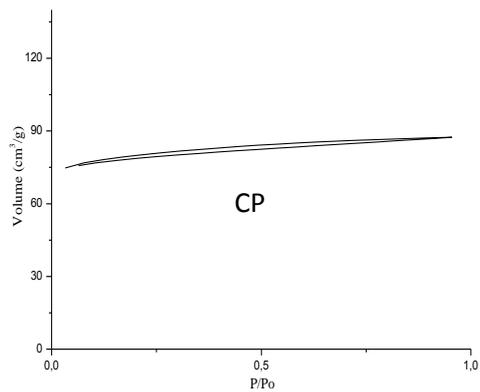
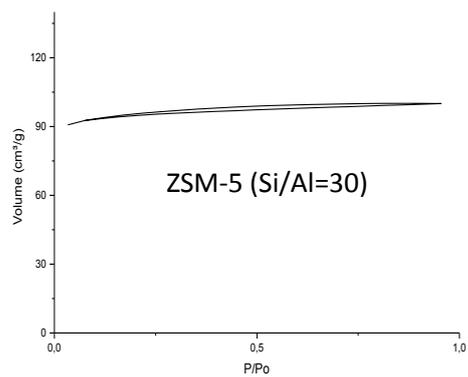
A constante “C” como negativa para todas zeólitas e catalisadores, exceto para a de Si/Al igual a 10 e seu respectivo catalisador, indica a incerteza da aplicação do método B.E.T para materiais microporosos.

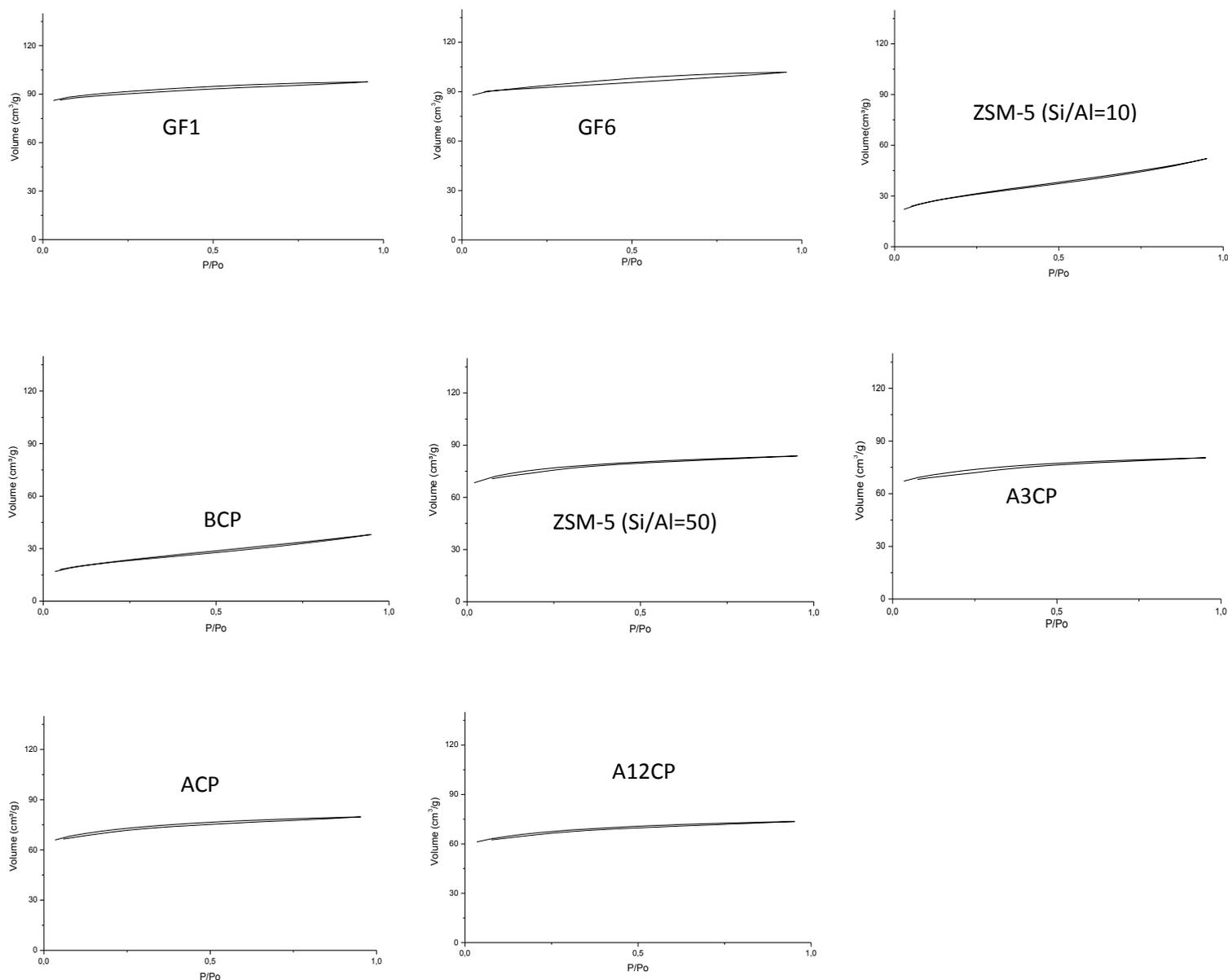
**Tabela 11** - Parâmetros texturais das zeólitas e catalisadores suportados.

Ref.	$S_{BET}^a$ (m <sup>2</sup> /g)	$S_{micr}$ (m <sup>2</sup> /g)	$S_{ext}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_{micr}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$D_p$ (Å)	$C$
ZSM5 (30)	328	287	41	0,13	5,7	-96,3
CP	263	217	45	0,12	6,9	-80,171
CF1	271	249	21	0,12	4,7	-75,9
CF2	351	308	43	0,15	5,9	-70,6
CF3	244	208	37	0,09	5,3	-283,3
CF4	302	279	24	0,12	4,2	-130,5
CF5	274	239	35	0,1	5,4	-150,1
CF6	385	304	81	0,14	7,9	-75,6
ZSM5(50)	228	168	60	0,12	9,5	-45,2
ACP	228	169	60	0,11	8,6	-69,1
A3CP	225	177	49	0,11	8,4	-54,18
A12CP	218	166	52	0,10	8,4	-80,108
ZSM5(10)	106	25	81	0,05	13,6	259,9
BCP	80	22	58	0,04	13,1	331,6
ZSM5(100)	181	146	35	0,09	7,5	-77,219
FCP	169	135	34	0,08	7,1	-72,01
ZSM5(15)	291	253	40	0,14	6,1	-55,311
GCP	335	296	39	0,17	5,8	-24,728
GF1	286	246	40	0,14	6,1	-61,855
GF6	231	203	29	0,15	6,8	-19,363

<sup>a</sup> Área superficial BET,  $S_{BET}$ , é calculada a partir da parte linear da trama BET ( $0,1 \leq P/P_0 \leq 0,3$ );  $S_{micr}$  área de microporos;  $S_{ext}$  área externa;  $V_{micr}$  volume de microporos;  $D_p$  diâmetro médio de poros e constante “C”.

As zeólitas e os catalisadores suportados indicaram todos isotermas mais próximas do tipo I (Figura 36), que se define a partir de pressões relativas baixas e correspondem ao mecanismo de adsorção em microporos, assim como analisado na Tabela 11, em que a área correspondente a microporos é muito superior à área externa, exceto para zeólito de Si/Al = 10. O patamar inicial corresponde ao enchimento completo dos microporos, e assim, sua altura é proporcional ao volume de microporos.





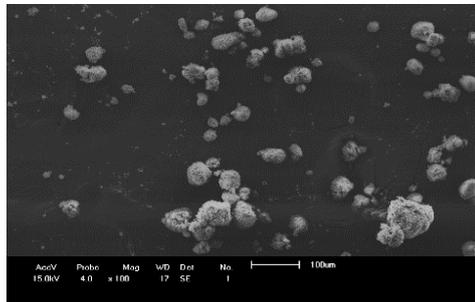
**Figura 36** - Isothermas de adsorção/dessorção para as zeólitas e respectivos catalisadores.

#### 4.3.4. Microscopia eletrônica de varredura

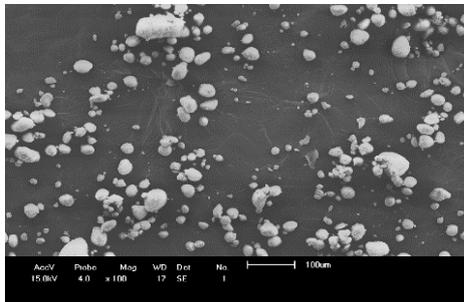
As micrografias eletrônicas de varredura foram realizadas para o metal-óxido e catalisador suportado. Análises de energia dispersiva de raios X (EDX) para o  $\text{TiO}_2$  também foram realizadas para confirmar a presença do elemento ferro na rede cristalina do  $\text{TiO}_2$  processado no moinho. Se necessário, verificar as nomenclaturas das amostras de titânio, zeólitas e catalisadores suportados na Tabela 7 do Tópico 4.2.

4.3.4.1. MEV para TiO<sub>2</sub>

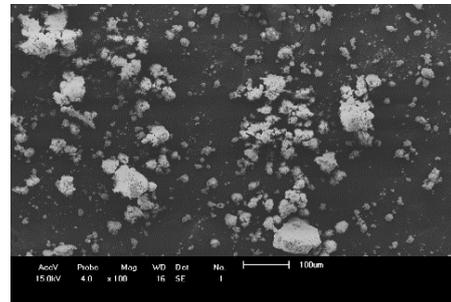
As micrografias para as amostras de TiO<sub>2</sub> com e sem tratamento no moinho de bolas são vistas na Figura 37. A amostra de titânio sem tratamento aponta uma heterogeneidade de tamanho de partículas com formato arredondado, assim como encontrado por Furlani *et al.* (2014). Os grãos apresentam um tamanho médio em torno dos 80nm de diâmetro com partículas pequenas e grandes (aglomerados), assim como identificado pela equação de Sherrer no tópico 4.3.2. É observado uma redução do tamanho médio das partículas acompanhado de uma deformação/achatamento da partícula com o aumento energético do sistema de moagem, o mesmo observado por Dabhade *et al.* (2007), devido a intensidade do choque entre as bolas ter aumentado. A amostra referenciada por F6 ainda apresenta uma heterogeneidade de tamanhos de cristalitos, mas ainda permanece com formato arredondado, provavelmente pelo efeito da acetona como agente surfactante, ou controlador de processo, que por meio da viscosidade amortece o choque das bolas no interior do recipiente de moagem, assim como descrito no Tópico 3.7.1.8.



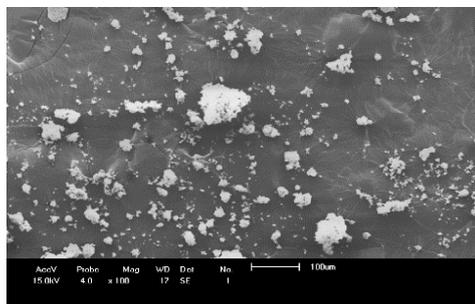
P



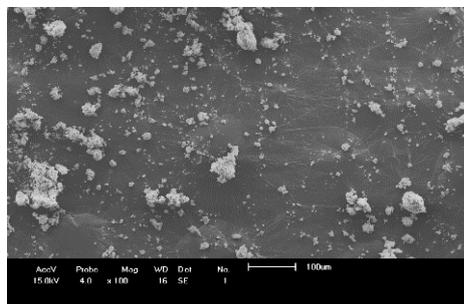
F1



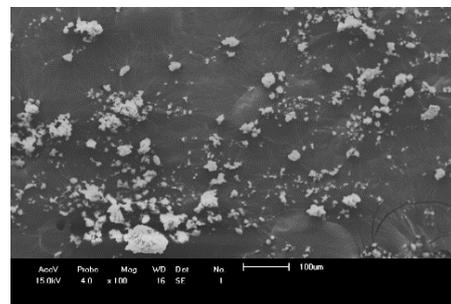
F2



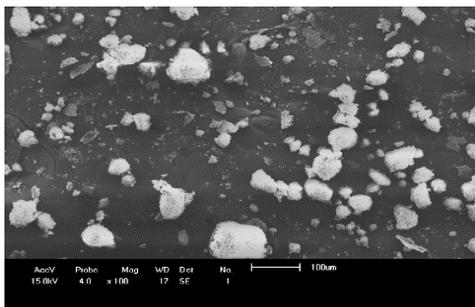
F3



F4



F5

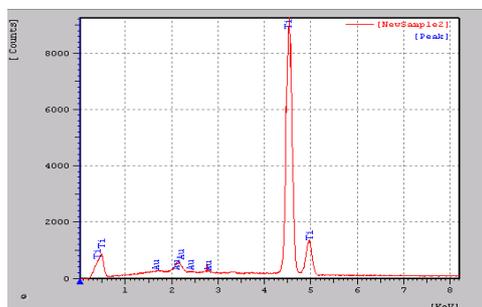


F6

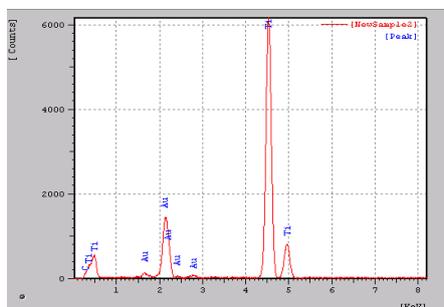
**Figura 37** - Micrografias eletrônicas de varredura para as amostras de titânia selecionadas para os testes fotocatalíticos (P, F1-F6).

#### 4.3.4.1.1. Energia Dispersiva de Raios X

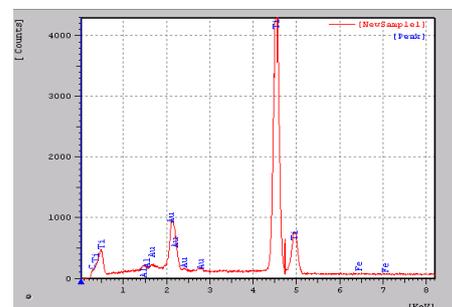
Pela espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX), Figura 38, é possível verificar a presença do pico referente ao elemento ferro nas amostras de F2 a F6. A não identificação na amostra F1 se deve ao fato da baixa concentração do elemento em sua composição química global, de acordo com os dados de espectroscopia de absorção atômica em chama (Tópico 4.3.1, Tabela 8).



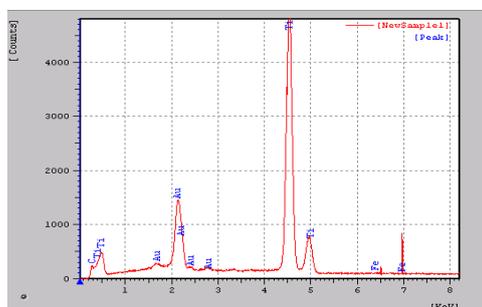
P



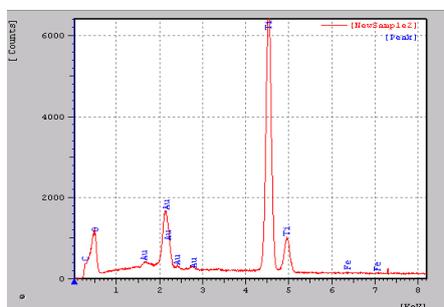
F1



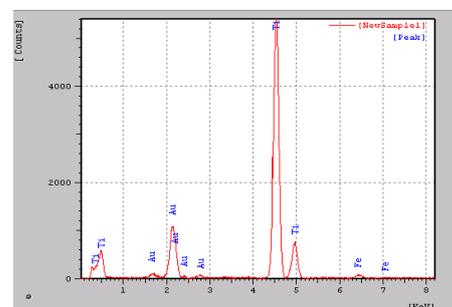
F2



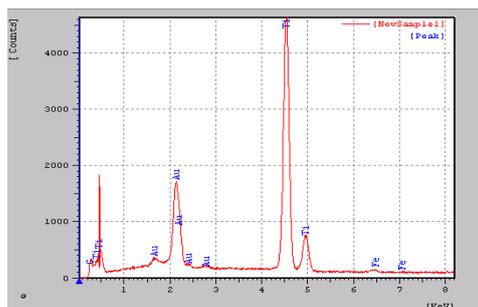
F3



F4



F5



F6

**Figura 38** - Gráficos de espectroscopia dispersiva de Raios X para as amostras de titânia selecionadas para testes fotocatalíticos.

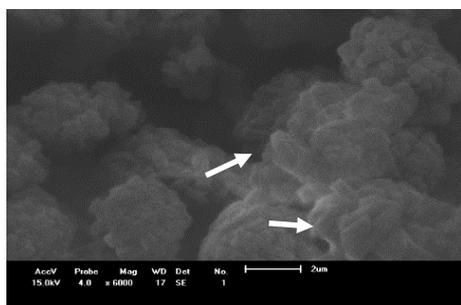
#### 4.3.4.2. MEV para zeólitas e catalisadores suportados

Nas micrografias eletrônicas de varredura para as zeólitas de diferentes razões Si/Al (Figura 39) foram verificadas a estrutura básica de zeólita ZSM-5 (destacadas nas micrografias por uma seta mais espessa), como destacado no Tópico 2.8.4. Na Figura 39 são mostradas micrografias das zeólitas com e sem TiO<sub>2</sub> para indicar que não houve destruição da estrutura zeolítica após a deposição física da titânia em nenhum dos casos. Algumas partículas aglomeradas de TiO<sub>2</sub> podem ser também visualizadas nas micrografias de alguns catalisadores em tons mais claros (destacadas nas micrografias por setas menos espessas), em outras a distribuição do metal ficou bem uniforme, como no catalisador referenciado por GCP. Para consulta da nomenclatura, se necessário, verificar Tópico 4.2, Tabela 7.

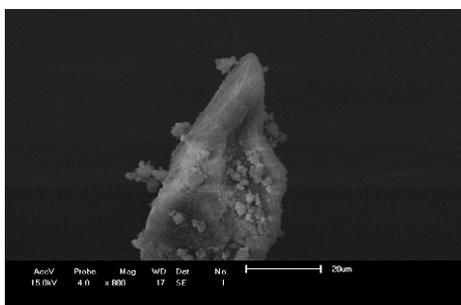
Nas micrografias da amostra de zeólita de razão Si/Al igual a 10 é visto que parte dela compreende o mesmo formato da unidade prismática de um cristal de ZSM-5, porem outra parte (Figura ao lado) indica um material sem poros não cristalizado durante a síntese. No tópico 2.5.4.1.1 é discutido que a razão mínima existente para zeólita do tipo MFI (ZSM-5) é Si/Al  $\geq$  11, por isso que as linhas de difração de raios X para a respectiva zeólita ficaram discrepantes das demais com a ausência de alguns picos cristalográficos característicos da ZSM-5 e também ela análise textural (Tópico 4.3.3) quando foi visto que a área superficial da amostra da zeólita de Si/Al igual a 10 é bem inferior quando comparada com as demais, justificando o fato da heterogeneidade da amostra, entre uma parte cristalina e outra não.

O formato mais diferenciado da partícula da ZSM-5 de razão Si/Al igual a 15 pode ser explicado pela maior quantidade de átomos de alumínio na rede zeolítica,

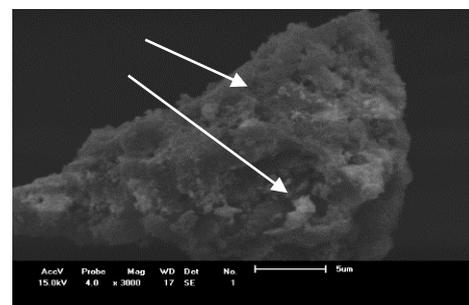
conferindo maior acidez protônica e assim maior repulsão eletrostática entre esses centros, resultando em uma estrutura em formato de “carrapicho”.



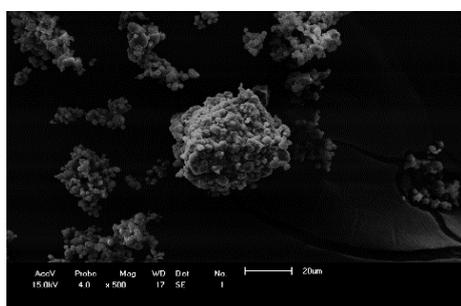
ZSM-5 (Si/Al=10)



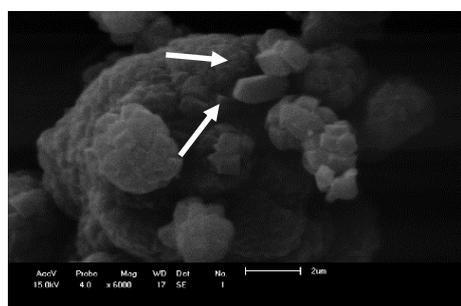
ZSM-5 (Si/Al=10)



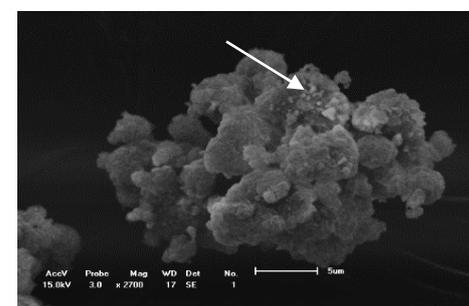
BCP



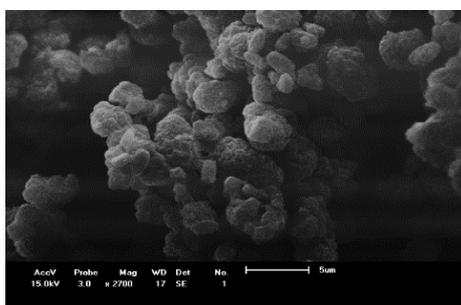
ZSM-5 (Si/Al=30)



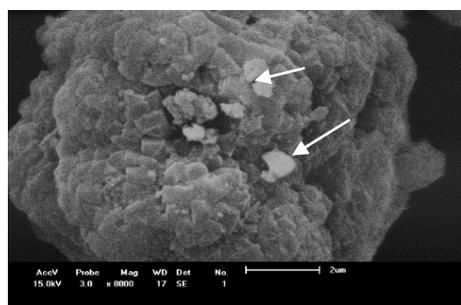
ZSM-5 (Si/Al=30)



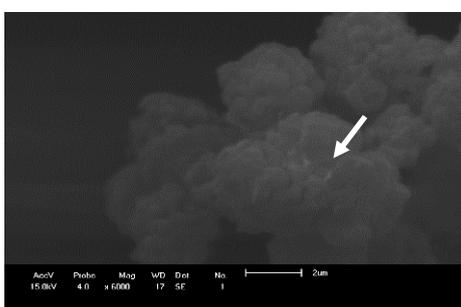
CP



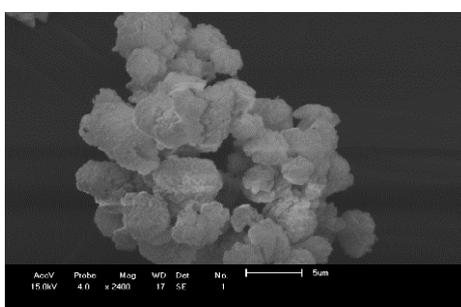
CF1



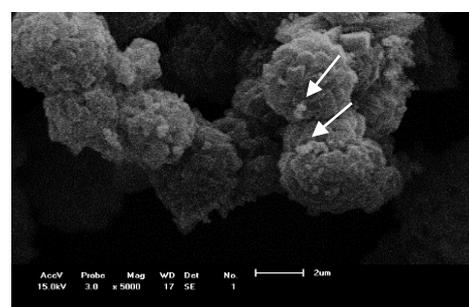
CF5



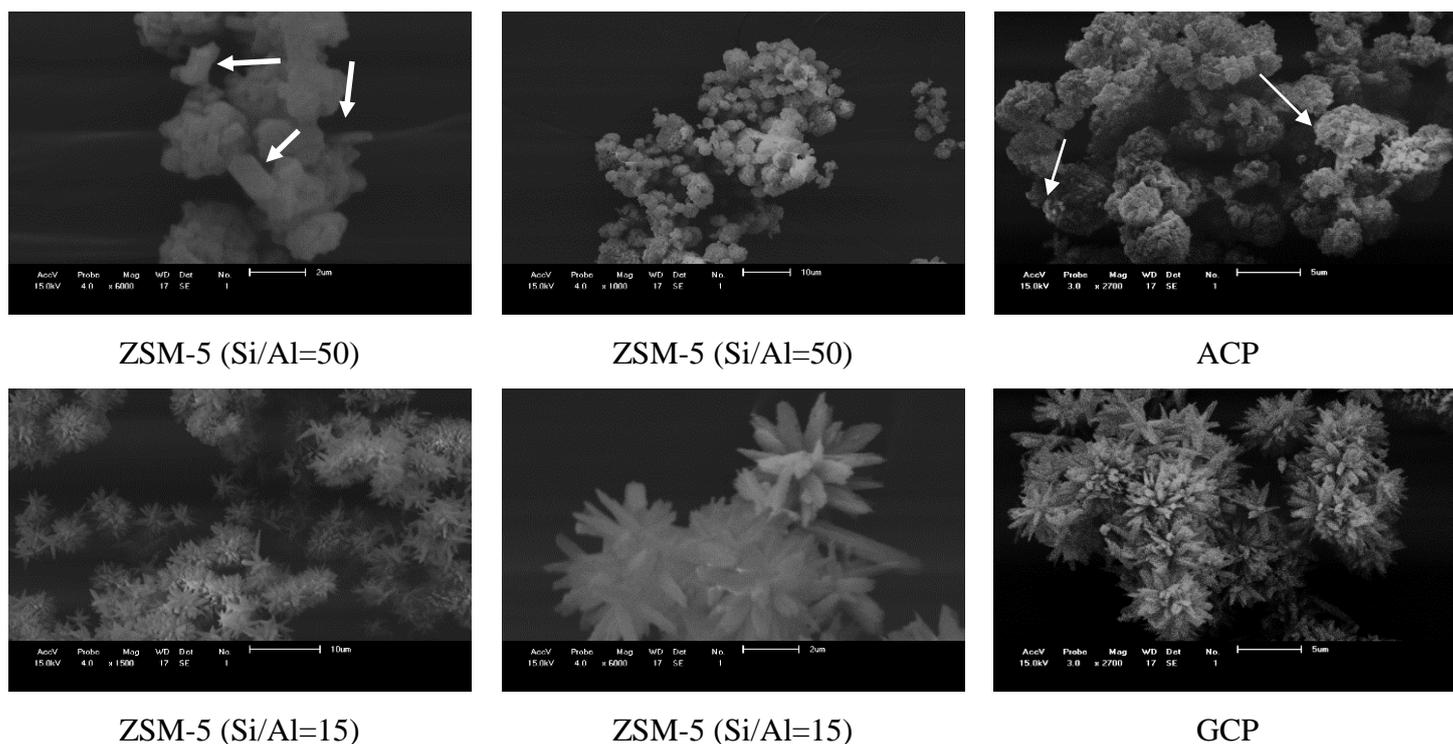
ZSM-5 (Si/Al=100)



ZSM-5 (Si/Al=100)



FCP



**Figura 39** - Micrografias eletrônicas de varredura para as zeólitas e respectivos catalisadores suportados.

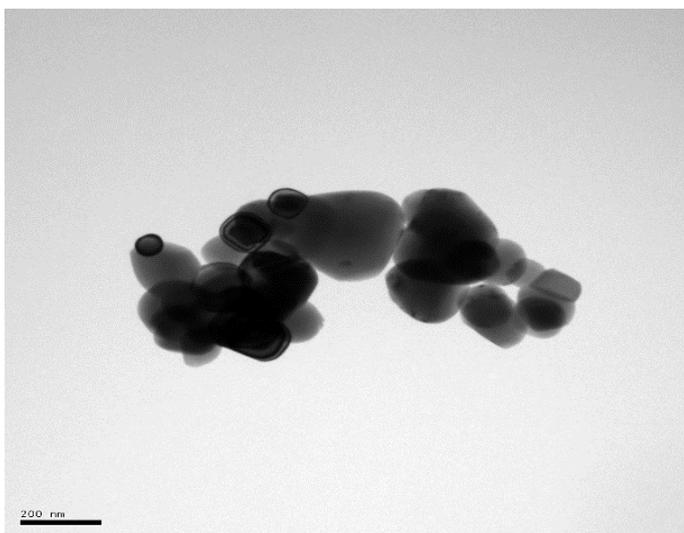
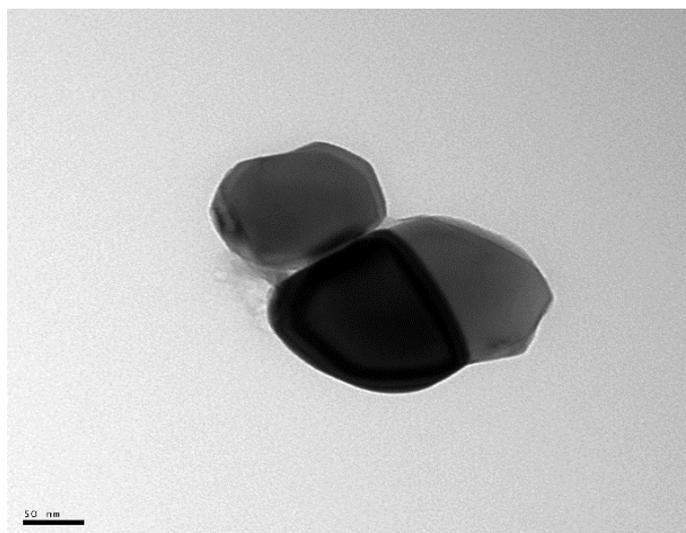
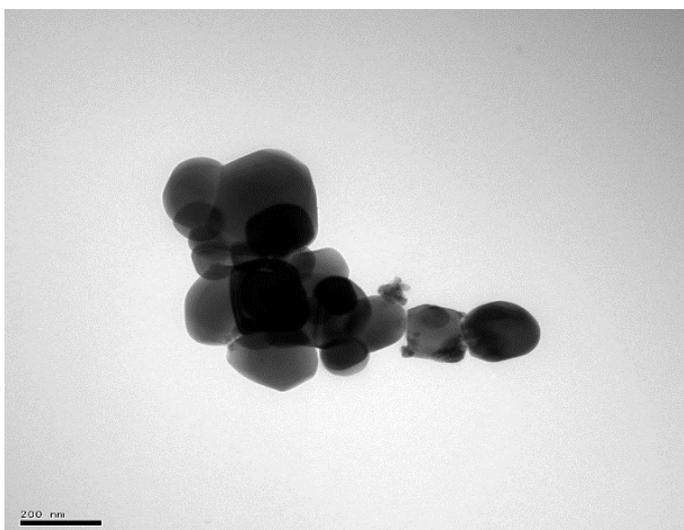
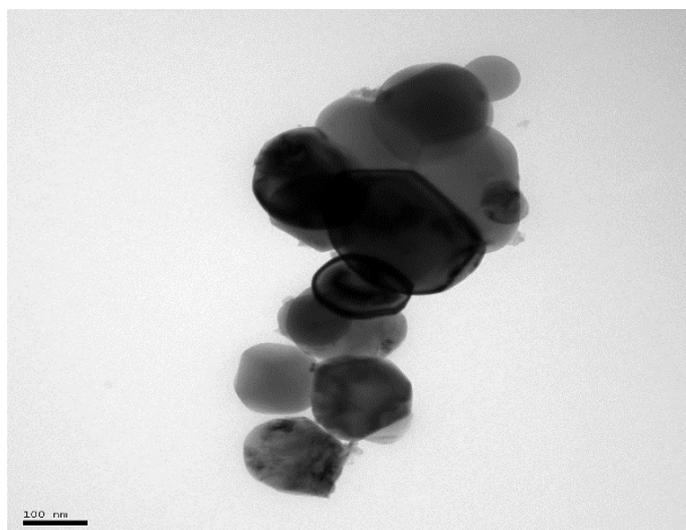
#### 4.3.5. Microscopia eletrônica de transmissão

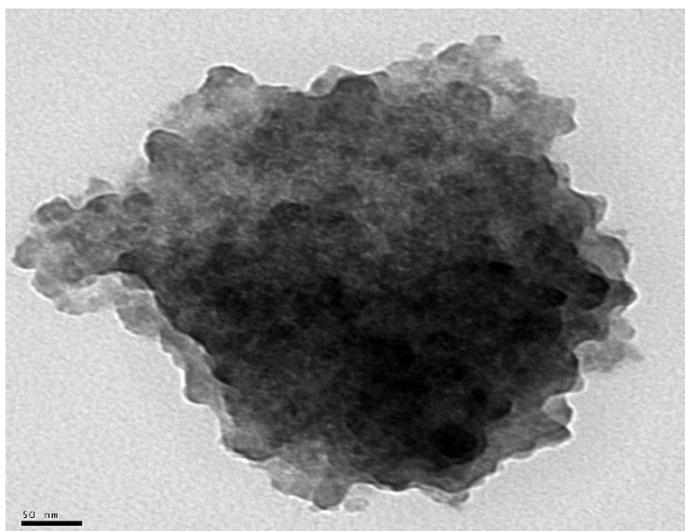
As informações de estrutura e tamanho dos cristalitos de  $\text{TiO}_2$  obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (Figura 40) corroboram com as informações obtidas pela equação de Sherrer (Tabela 10) e na microscopia eletrônica de varredura (Tópico 4.3.4.1). Se necessário verificar Tabela 7 para nomenclatura dos catalisadores.

Para a amostra de titânia pura são visualizados alguns aglomerados formados em suma por partículas entre 5 nm e 100 nm junto a outras maiores, em menor quantidade, de em média 200nm, porém não são visualizados estresses nessas partículas, isso porque não tratamento de moagem na amostra pura (P). Ao contrário, para a amostra de titânia referenciada por F6, mesmo embora não tendo reduzido tanto o tamanho da partícula (Tabela 10), ainda é possível identificar um estres diferenciado em algumas partículas dos aglomerados formados, causados pela moagem. Ambas as amostras, P e F6 apresentam formatos esféricos e poliédricos, assim como percebido por Zainudim *et al.* (2010).

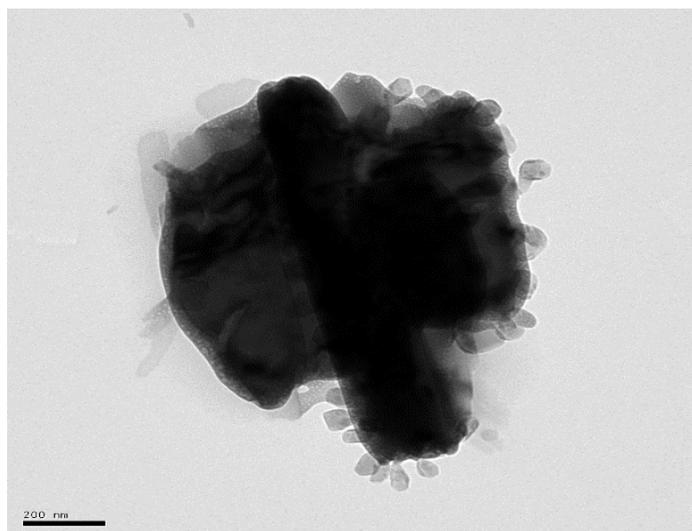
Na micrografia eletrônica de transmissão para ZSM-5 (Si/Al=30) e para o respectivo catalisador suportado CP foi observado que a primeira ficou bem coerente com a

ZSM-5 apresentada por Khatamian *et al.* (2010), uma estrutura bem porosa e com regiões com alta densidade eletrônica devido ao volume da partícula, e a segunda, o catalisador suportado indica que o suporte zeolítico ficou completamente envelopado com o  $\text{TiO}_2$ , dado pela elevada densidade eletrônica sobre a zeólita. Partículas isoladas de titânia, entre 50 nm e 80 nm, podem ser visualizadas externas a zeólita indicadas por pequenos pontos claros.

Amostras de  $\text{TiO}_2$  sem tratamento (P)Amostra de  $\text{TiO}_2$  sem tratamento (P)Amostra de  $\text{TiO}_2$  processada F6Amostra de  $\text{TiO}_2$  processada F6



ZSM-5 (Si/Al=30)



Catalisador suportado CP

**Figura 40** - Micrografias eletrônicas de transmissão para amostra de titânia com e sem tratamento, zeólita ZSM-5 (Si/Al=30) e de catalisador suportado.

#### 4.3.6. Espectroscopia de fotoacústica

Nas amostras de titânia selecionadas (P, F1-F6) foi verificado que houve um ligeiro deslocamento na faixa de absorção de fótons de 3,2 eV para 3,0 eV (Tabela 12), isso pode ser justificado pela mudança de fase de anatase para rutilo (HANAOR & SORRELL, 2011), por conta da contaminação pelos óxidos de ferro ou ainda devido a nanoparticularização, formação de partículas com tamanho abaixo de 50 nm, (SCHMALL, 2011). A nanoparticularização pode acarretar em mudanças nas propriedades físico-químicas, ópticas e elétricas do material, enquanto a presença do ferro reduzir a energia de *band gap* por ser considerado um metal de transição (SURYANARAYANA, 2001).

Os valores calculados de energia de *band gap*, pela equação proposta por Tauc *et al.* (1966), para as zeólita ZSM-5 não necessariamente indicam o valor da energia de excitação dos elétrons da banda de valência. Zeólitas não são semicondutores, logo a energia calculada é referente a excitação dos átomos de alumínio na estrutura zeolítica (BRITES-NÓBREGA *et al.*, 2015).

A redução da energia de *band gap* com a deposição do TiO<sub>2</sub> se deve ao efeito sinérgico entre a zeólita e o metal óxido suportado denominado efeito plasma. Na imobilização do catalisador pode ocorrer a formação de nanocristais nos canais e poros da

zeólita acarretando na redução da energia de absorção dos fótons (UENO *et al.*, 2013), assim como observado pela redução do volume de microporos após a deposição.

**Tabela 12** - Valores de energia de band gap para os catalisadores in natura e suportados em ZSM-5.

<b>Ref.</b>	<b>Band gap</b>	<b>Ref.</b>	<b>Band gap</b>
P	3,2	CF6	3,2
F1	3,2	ZSM5(50)	4,5
F2	3,2	ACP	3,3
F3	3,2	A3CP	3,3
F4	3,1	A12CP	3,3
F5	3,1	ZSM5(10)	4,4
F6	3,0	BCP	3,3
ZSM5 (30)	4,5	ZSM5(100)	4,4
CP	3,3	FCP	3,3
CF1	3,3	ZSM5(15)	4,6
CF2	3,3	GCP	3,3
CF3	3,2	GF1	3,3
CF4	3,1	GF6	3,2
CF5	2,9	--	--

#### 4.3.7. Dessorção à temperatura programada de NH<sub>3</sub>

Foi realizada a determinação da acidez total para todas as amostras de ZSM-5 de diferentes razões Si/Al por conta da diferença da característica hidrofílica e para os catalisadores suportados referenciados por CP, CF1, CF5, ACP, A3CP, A12CP, BCP, FCP e GCP (Tabela 7) para verificar o comportamento da deposição física do TiO<sub>2</sub> com grãos de tamanhos reduzidos no suporte zeolítico, o efeito do aumento da concentração de óxido na zeólita.

Pela Tabela 13 é verificado que a dessorção indica a presença de dois grupos ácidos, um mais fraco e outro mais forte, como relatado pelas temperaturas de dessorção, nas quais a temperatura mais fraca de dessorção indica o número total de sítios ácidos fracos e a temperatura de dessorção mais elevada é atribuída à de composição de sítios ácidos. Houve uma redução na acidez com a imobilização do óxido metálico (para todas as razões Si/Al das zeólitas), dada pela ocupação dos sítios ácidos e um deslocamento do grupo ácido mais forte para temperaturas mais baixas. A maior redução da acidez para o catalisador nomeado de CF5, por exemplo, pode ser devido a maior área total BET associada ao menor volume de microporos em comparação aos catalisadores (CP e CF1), assim como discutido na espectroscopia de fotoacústica.

De acordo com Takeuchi *et al.* (2007), a redução da razão Si/Al das zeólitas sintetizadas com o aumento do teor de alumínio na rede cristalina provoca um aumento da força ácida dos sítios ácidos observado pelo aumento da temperatura de dessorção da amônia, assim como identificado nas informações contidas na Tabela 13, de 208°C do o sítio ácido mais fraco e 318 °C do sítio mais ácido forte da ZSM-5 de razão Si/Al igual a 100 para 265 °C e 355 °C, respectivamente sítio ácido mais fraco e mais forte, para a zeólita de Si/Al igual a 15.

Para Takeuchi (2007) e colaboradores a adsorção de moléculas de água em superfícies zeolítica pode ocorrer em três diferentes magnitudes. Magnitude fraca com interação da água com grupos silanóis, os quais podem ser dessorvidos à temperatura ambiente. Em magnitude média com água interagindo com sítios  $H^+$ , vizinhos de átomos de  $Al^{3+}$ , por ponte de hidrogênio ou por formação de íon  $H_3O^+$ . E em magnitude forte com moléculas de água interagindo com cátions  $Na^+$  do precursor zeolítico por interação eletrostática. Portanto o aumento da força protônica com a redução do teor de silício das zeólitas é devido às interações médias e fortes com os sítios de  $H^+$  e  $Na^+$ .

Os valores de temperatura referentes aos sítios ácidos da ZSM-5 de Si/Al igual a 10 fogem do padrão pois assim como discutido no tópico sobre ZSM-5 (Tópico 2.5.4.1.1), a menor razão Si/Al possível para ZSM-5 é  $Si/Al \geq 11$ , assim como também relatado pelas análises de DRX, análise textural e microscopia eletrônica de varredura.

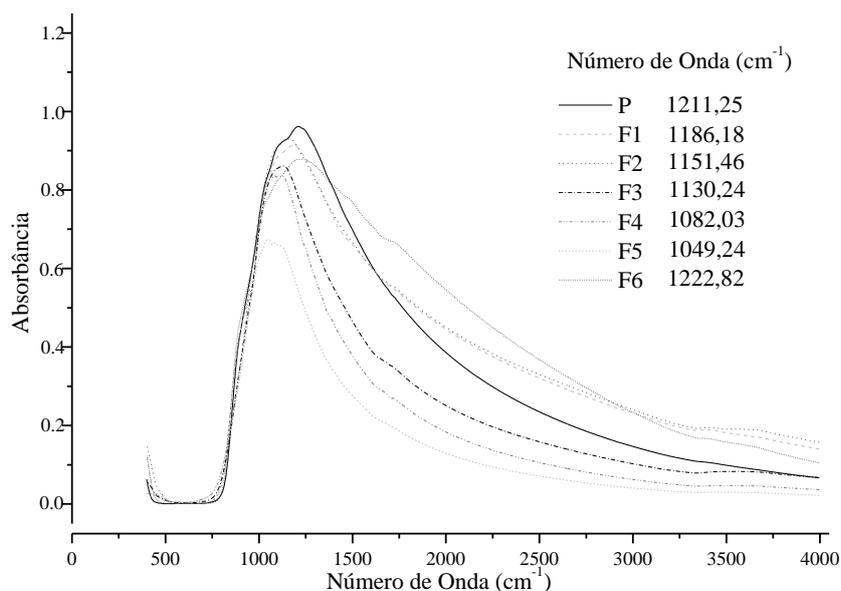
**Tabela 13** - Acidez para zeólitas e catalisadores suportados.

<b>Amostras</b>	<b>mmol NH<sub>3</sub>/g catalisador</b>	<b>Temperatura do 1º sítio ácido (°C)</b>	<b>Temperatura do 2º sítio ácido (°C)</b>
ZSM-5 (10)	0,0245	247	290
ZSM-5 (15)	1,3119	265	355
ZSM-5 (30)	1,1215	252	347
ZSM-5 (50)	0,8099	245	330
ZSM-5 (100)	0,7897	208	318
CP	0,9055	250	330
CF1	0,9557	251	331
CF5	0,8922	250	337
ACP	0,6176	245	333
A3CP	0,6079	245	330
A12CP	0,5336	250	325
BCP	0,0889	230	300
FCP	0,5540	235	343
GCP	1,2572	260	355

#### 4.3.8. Infravermelho por transformada de Fourier

##### 4.3.8.1. FTIR dos catalisadores não suportados

Foram obtidos espectros por infravermelho das amostras selecionadas de TiO<sub>2</sub> tratadas no moinho de bolas. Foi verificado que houve um deslocamento do pico único no espectro (Figura 41). Esse deslocamento pode ser explicado pela mudança de fase da titânia de anatase para rutilo, pois à medida que a concentração de rutilo foi aumentando o deslocamento também foi maior. Conforme ratificado na literatura, o pico referente a anatase do TiO<sub>2</sub> se localiza próximo a 1200cm<sup>-1</sup> (ZHANG *et al.*, 2013), e para a fase rutilo 1050 cm<sup>-1</sup>. Os picos intermediários da Figura 41 indicam as misturas de ambas as fases como também pode ser verificado nos difratogramas da Figura 34 e pela Tabela 10.



**Figura 41** - Espectro no infra vermelho para as amostras de titânia selecionadas.

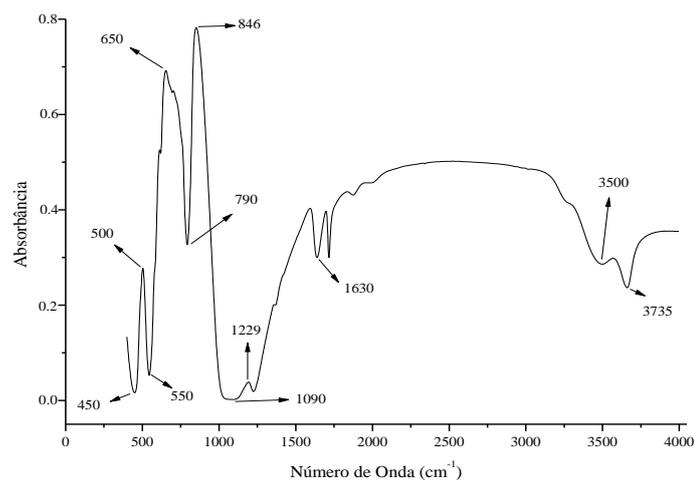
#### 4.3.8.2. FTIR dos suportes e catalisadores suportados

No espectro de absorção por infravermelho da zeólita ZSM-5 de Si/Al igual a 30, Figura 42a, foi possível identificar bandas de absorção referentes às vibrações internas e externas a tetraedros, que são as mesmas bandas encontradas nas demais amostras. Banda a  $450\text{cm}^{-1}$  indica a vibração angular das ligações Al(Si)-O (WANG *et al.*, 2014) e a  $500\text{cm}^{-1}$  vibrações estruturais do tipo Si-O. Na banda de absorção igual a  $550\text{cm}^{-1}$  marca a presença da vibração simultânea do anel duplo da ZSM-5 (PHU *et al.*, 2001). Em  $650\text{cm}^{-1}$  indica interação entre alumina tetraédrica da zeólita com o íon  $\text{Al}^{3+}$ . Entre  $790\text{-}800\text{cm}^{-1}$  marca a vibração da ligação simétrica externa do tipo Al(Si)-O. Banda de absorção em  $742\text{cm}^{-1}$  marca presença de ligações simétricas externas entre  $\text{AlO}_4$  e  $\text{SiO}_4$ . Em  $846\text{cm}^{-1}$  indica a vibração relativa à estrutura tetraédrica  $\text{SiO}_4$  (ZHANG *et al.*, 2013), assim como em  $1090\text{cm}^{-1}$  que indica a vibração tetraédrica assimétrica interna referente a Al(Si)-O (WANG *et al.*, 2014). A posição inalterável da banda de absorção em  $1090\text{cm}^{-1}$  após a deposição física do  $\text{TiO}_2$  indica que não houve destruição da matriz zeolítica com o procedimento. Em  $1229\text{cm}^{-1}$  marca a presença da banda de absorção referente a ligação assimétrica externa do tipo Al(Si)-O-Al(Si) (ÖKTE & YILMAZ, 2009). Entre  $1500\text{-}1700\text{cm}^{-1}$ , junto a banda de absorção em  $3500\text{cm}^{-1}$ , indicam a presença de água adsorvida na superfície do catalisador proveniente da amostra ou KBr úmido. A ausência do pico em  $960\text{cm}^{-1}$  indica a não

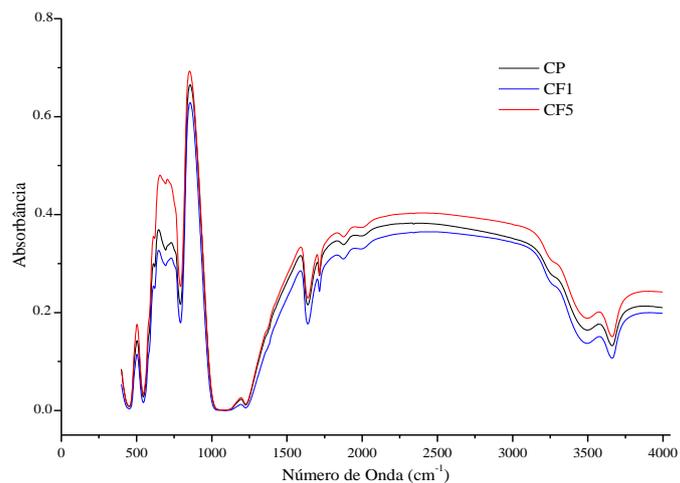
incorporação do titânio na rede cristalina da zeólita ZSM-5 (MOHAMED *et al.*, 2005). O espectro do infravermelho indica a presença de grupos OH na banda de absorção a  $3735\text{cm}^{-1}$  pertencentes a grupos silanóis (Si-OH) seguidas da presença de grupos alumina (Al-OH) em  $3743\text{cm}^{-1}$  assim como também a presença de alumina em  $1000\text{cm}^{-1}$  (OTHMAN *et al.*, 2006).

Nas Figuras 42b, 42e, 42f houve uma diferença perceptível na intensidade do pico a  $650\text{cm}^{-1}$  e do ombro a  $3000\text{cm}^{-1}$ . A discrepância entre os catalisadores suportados analisados nessas figuras e o motivo pela redução nas intensidades são a contaminação pelo metal ferro (Tabela 8), a menor presença de fase ativa por conta do ferro (Tabela 9) e na fase ativa maior presença da fase rutilo (Tabela 10).

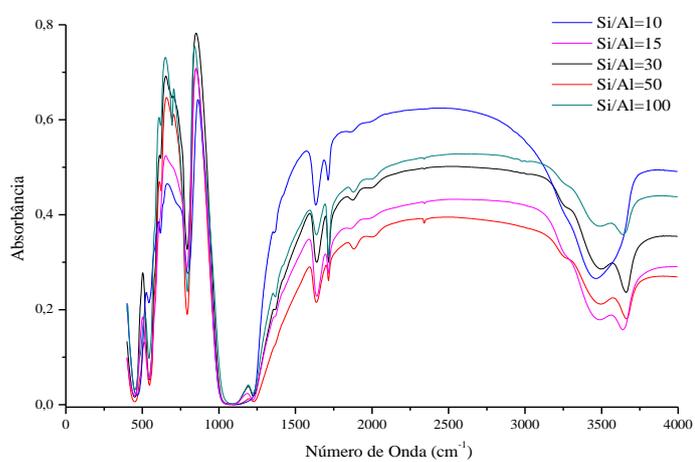
A diferença no espectro do infravermelho para as diferentes razões Si/Al (Figura 42c) quando comparado com a acidez protônica calculada na tabela 13, pode ser justificado pela formação de mais grupos silanóis (Si-OH), segundo Li *et al.* (2010). Grupos silanóis são sítios ácidos fracos, ou também pela maior concentração de cátions de compensação (proveniente do precursor da síntese de ZSM-5), que são correspondentes a ácidos mais fortes (TAKEUCHI *et al.*, 2007). A Figura 42d seguiu mesmo modelo da Figura 42c.



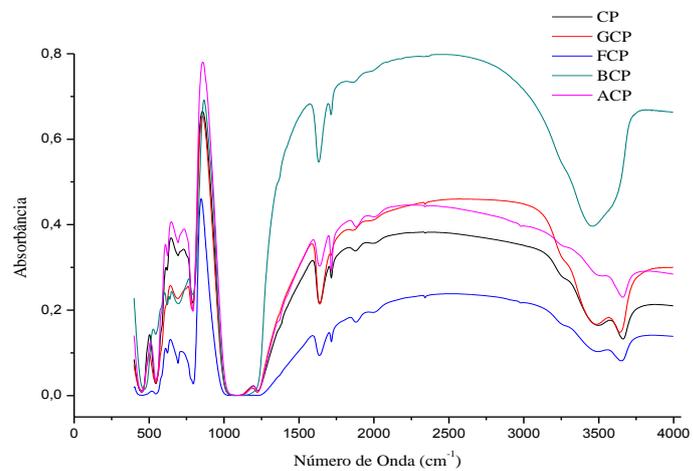
(a)



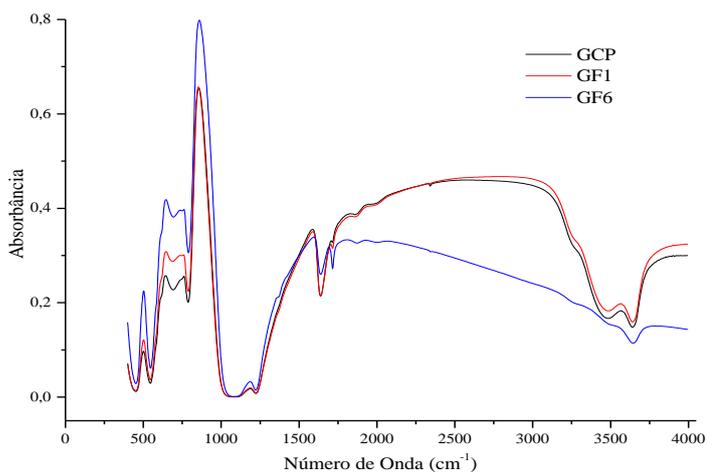
(b)



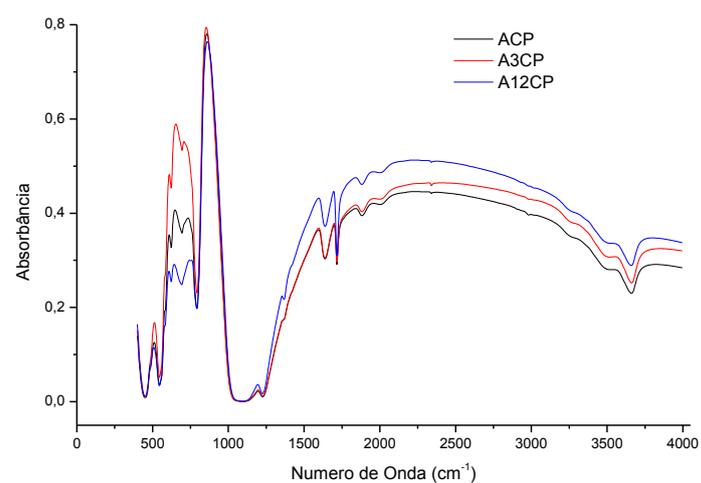
(c)



(d)



(e)



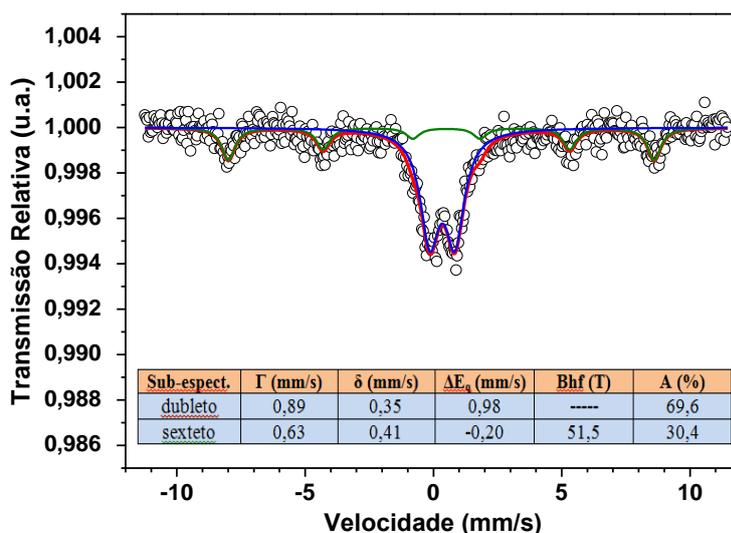
(f)

**Figura 42** - IR para (a) ZSM-5 (Si/Al=30) e (b) catalisadores suportados; (c) ZSM-5 (Si/Al = 10, 15, 30, 50 e 100) e catalisadores (d); (e) catalisadores suportando em ZSM-5 (Si/Al=15); (f) catalisadores com titânia suportado em 3, 7 e 12% em ZSM-5 (Si/Al=50).

#### 4.3.9. Espectroscopia Mössbauer

No Tópico 4.1.3 foi realizado o espectro Mössbauer da amostra referenciada por T20, sem calcinação (Figura 33). Após preparação dessa amostra de titânio nos mesmos parâmetros de moagem da amostra T20 e calcinação a 500 °C (amostra F6, Tabela 7) foi refeito o espectro Mössbauer com a finalidade de agora determinar os estados de oxidação do ferro contaminante na amostra de TiO<sub>2</sub>.

De acordo com os parâmetros hiperfinos (Figura 43) obtidos pela espectroscopia Mössbauer (realizada para a amostra F6) foi identificada a presença do estado de oxidação do Fe(III) na forma de dois subspectros, um dubleto distribuído e um sexteto discreto, considerando a faixa do deslocamento isomérico ( $\delta$ ) para o Fe<sup>3+</sup> de 0,2 mm/s a 0,7 mm/s. O dubleto distribuído é referente à pseudobrookita (Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>), já identificada no DRX (Figura 34), o qual consiste em dois sítios, um dubleto de maior quadrupolo (Desdobramento quadrupolar,  $\Delta E$ , igual a 0,92 mm/s), juntamente com um dubleto de menor área e quadrupolo ( $\Delta E = 0,60$  mm/s). O dubleto menor é localizado na forma de ombros nas linhas laterais do espectro da pseudobrookita. Com essas informações pode ser explicado a origem do valor de 0,98 mm/s para o desdobramento quadrupolar da pseudobrookita, uma sobreposição dos dois sítios (PAL *et al.*, 1999). Outro fator que marca a presença da pseudobrookita é a ausência de campo magnético. O sexteto discreto indica hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), dado pelo campo magnético de 51,5T e do  $\Delta E$  de -0,20 mm/s corroborando com a literatura (CAMMON, 1995). A pseudobrookita aparece em maior quantidade, com 69,6% contra 30,4% da hematita na amostra F6, isso implica que a pseudobrookita exercerá maior influência na rede da titânia que a hematita.



**Figura 43** - Espectroscopia Mössbauer para a amostra de titânia referenciada por F6.

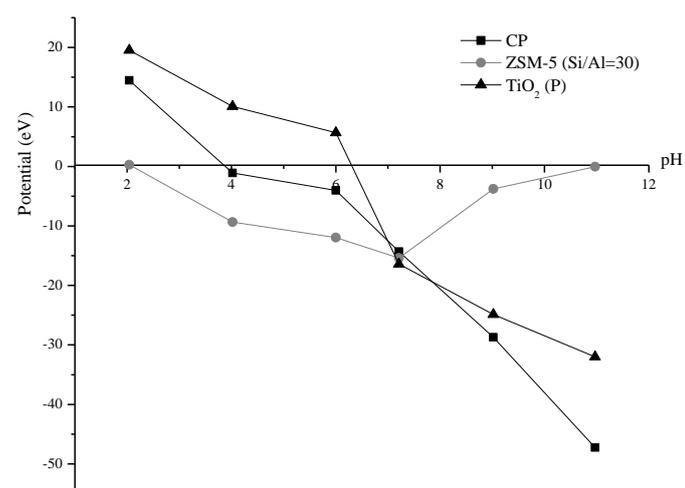
A concentração de ferro no seu estado de excitação  $\text{Fe}^{3+}$  aumenta a absorção de fótons devido ao metal reduzir a energia de *band gap* do  $\text{TiO}_2$  permitindo que este absorva comprimentos de onda na região do visível, como a presença de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) em  $\text{TiO}_2$  (RODRÍGUEZ-TORRES *et al.*, 2008). Contudo dependendo do meio, o  $\text{Fe(III)}$  pode, por meio da difusão, estabelecer uma solução sólida na rede do  $\text{TiO}_2$  formando estruturas como a pseudobrookita ( $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ ). A permuta entre o  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Ti}^{4+}$  é favorecida pela similaridade entre os raios dos íons,  $0,67\text{\AA}$  e  $0,64\text{\AA}$ , respectivamente (PAL *et al.*, 1999). No Tópico 2.6.1, Figura 11, e Tópico 2.6.2 verifica-se como os defeitos intrínsecos e extrínsecos podem corroborar com as mudanças na matriz do  $\text{TiO}_2$  que ocorreram nesta pesquisa.

A diferença entre as Figuras 33 e 43 (espectroscopia Mössbauer da amostra de titânia F6 sem calcinação apresentada no Tópico 4.1.3) é nítida, se tratando da mesma amostra, diferenciando-se apenas que na Figura 44 a amostra referenciada por F6 teve tratamento térmico de calcinação a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  por 5 h. Com o tratamento térmico foi possível limpar os defeitos presentes e assim identificar as estruturas de pseudobrookita e hematita.

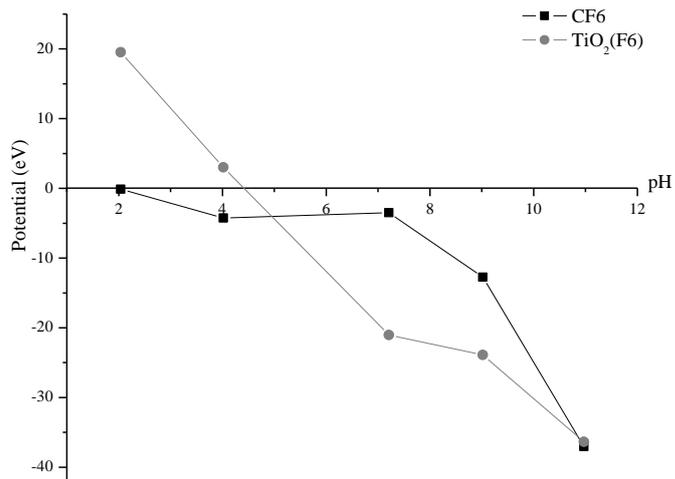
#### 4.3.10. Espalhamento de luz eletroforético

A medida do potencial zeta foi determinado por eletroforese para a ZSM-5,  $\text{TiO}_2$  e para o catalisador suportado  $\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$  e são apresentadas na figura 44. Foi verificado que o potencial zeta para o dióxido de titânio sem tratamento no moinho foi em pH igual a 6,3, dentro da faixa de 6,0 a 6,8 relatado por Kosmulski (2011). Enquanto para o tratado a 6h, 400rpm em meio com acetona (F6) o ponto isoelétrico foi em pH igual a 4,5. Essa redução no valor do ponto isoelétrico entre as amostras de  $\text{TiO}_2$  tratada e não tratada pode ser explicada pela redução do tamanho de partícula e pela contaminação por ferro. A zeólita pura apresenta o ponto isoelétrico em pH igual a 4, bem próximo ao reportado por Kosmulski (2009) e com a deposição o pH diminui para 2,0 para ambos catalisadores (CP e CF6). Como o pH da solução de corante é igual a 6,0 por apresentar grupos ácidos sulfônicos, tanto os catalisadores suportados e não suportados adquirem carga superficial negativa, o que favorece a adsorção do corante, dado que existe uma diferença entre o ponto de carga zero dos catalisadores e o pH da solução.

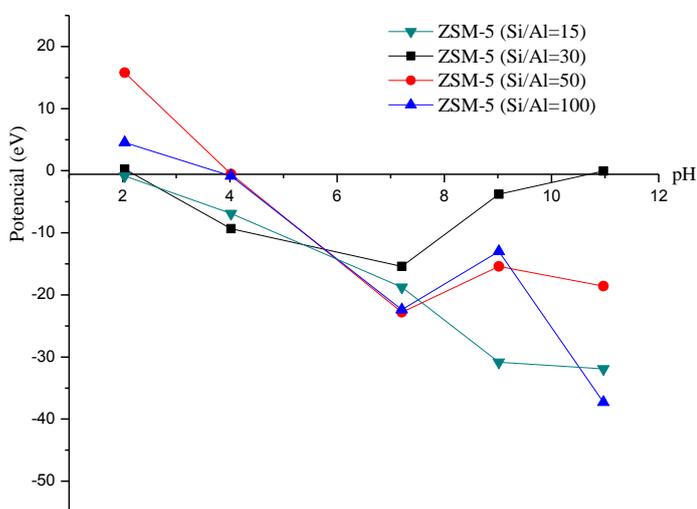
É observado, portanto, que em pH igual a 6 (pH original da solução de RB250), todas zeólitas e catalisadores suportados (Figuras 44a,b,c) apresentam superfície carregada negativamente, o que repele os grupos sulfato presentes na estrutura do corante (Figura 2), dificultando a adsorção.



(a)



(b)



(c)

**Figura 44** - Potencial zeta e ponto isoelétrico para (a) ZSM-5 (Si/Al=30) pura, titânia (P) e respectivo catalisador suportado; (b) titânia referenciada por F6 e respectivo catalisador suportado em ZSM-5 (Si/Al=30); (c) diferentes razões Si/Al.

#### 4.4. TESTES FOTOCATALÍTICOS

Os resultados dos testes fotocatalíticos foram separados de modo a ter um foco em cada tópico. A ordem de apresentação, portanto será:

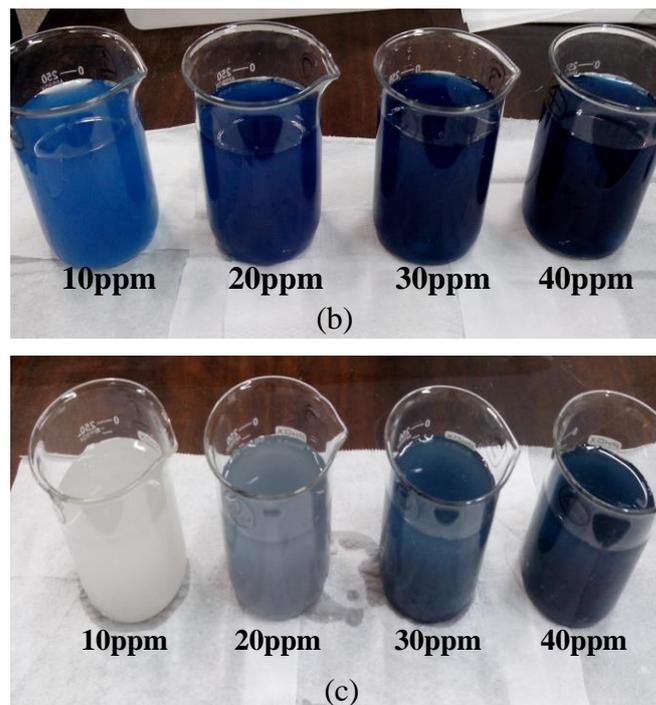
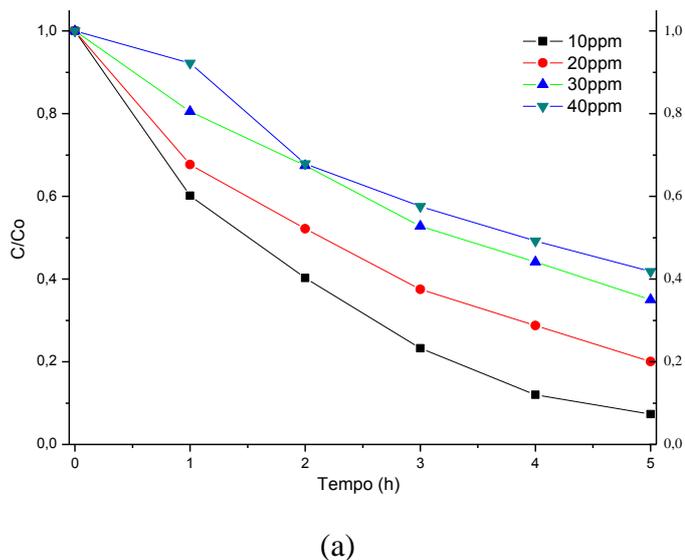
- Efeito da concentração do corante;
- Influência dos parâmetros de moagem;

- Influência da imobilização em suporte zeolítico;
- Influência do tipo de irradiação;
- Influência da concentração dos contaminantes Fe(III);
- Efeito do pH da solução;
- Influência da razão Si/Al;
- Influência da concentração de TiO<sub>2</sub> suportado;
- Influência da temperatura do meio reacional.

#### 4.4.1. Efeito da concentração do corante

Um teste foi realizado para com a finalidade de determinar qual a concentração ideal de uma solução de corante que após 5 h sob irradiação no UV-visível com presença de catalisador proporcione uma descoloração quase completa. Para o seguinte teste apresentado na Figura 45a foi utilizado o catalisador referenciado por A3CP (Tabela 7) e seguido o procedimento de reação fotocatalítica descrito no Tópico 3.5.

Avaliando a atividade do catalisador nas diferentes concentrações de corante é possível afirmar que quanto menor a concentração do efluente maior é a descoloração, o mesmo foi observado por Fan *et al.* (2009) e Nikazar *et al.* (2008). Algumas das justificativas são porque dificulta a penetrabilidade da energia luminosa no seio da solução, mesmo sobre intensa agitação, reduzindo a geração de radicais hidroxila por conta do déficit de absorção de fóton pelo catalisador, diminuindo a velocidade de reação, assim como verificado por Barbosa *et al.* (2015). Outra justificativa é com a saturação da superfície do catalisador pelas moléculas de corante, o que acontece ao se aumentar a concentração de catalisador em solução, porém esse aumento tem de ser proporcional às dimensões do reator para evitar o agravamento da situação devido ao bloqueio da energia luminosa pelo catalisador em suspensão e após com sua separação da solução. Nas Figuras 45b e 45c é visto nitidamente a diferença entre a descoloração das soluções de diferentes concentrações de corante.



**Figura 45** - (a) Ensaio fotocatalítico utilizando catalisador A3CP sob UV-vis na fotodescoloração de soluções de corante RB250 em concentração entre 10 e 40ppm. (b) Amostra antes da irradiação e (c) após 5h de irradiação.

Essa informação é útil pois caso o efluente têxtil original apresente uma concentração superior à ideal para ser tratada com o respectivo catalisador no tempo pré-determinado, o efluente possa então ser diluído para posterior aplicação do tratamento fotocatalítico.

#### 4.4.2. Influência dos parâmetros de moagem

O teste foi realizado utilizando os catalisadores referenciados por CP, CF1-CF6, nos quais foram variados os parâmetros de moagem. Se necessário, consultar a nomenclatura dos catalisadores na Tabela 7. Para a reação foi utilizada irradiação UV-visível com lâmpada vapor de mercúrio sem a proteção de filtro UV por um tempo total de 5 h de irradiação, sob intensa agitação e temperatura controlada a 25 °C.

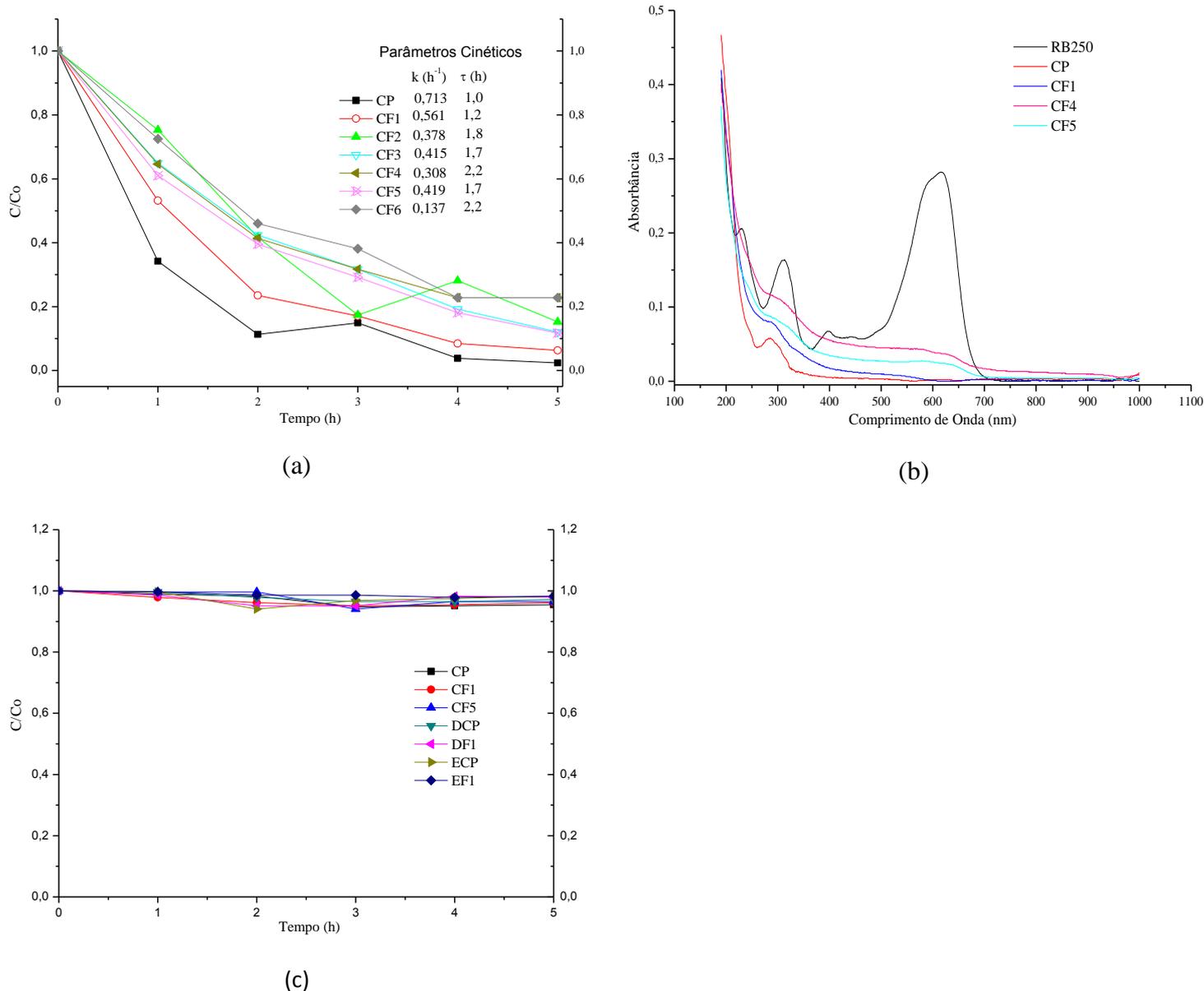
Estudando os catalisadores suportados na figura 46a foi observado que os melhores resultados foram para CP seguido de CF1. Os catalisadores reduzem sua atividade a medida que aumenta a concentração da fase rutilo do TiO<sub>2</sub> em sua composição, assim como se relata na literatura (HANAOR & SORRELL, 2011; KORDOULI *et al.*, 2015). Segundo

Fox & Dulay (1993), a baixa atividade da fase rutilo perante anatase é por conta da incapacidade de adsorver  $O_2$ , elevando a velocidade da recombinação eletrônica, que emite radiação na forma de calor podendo desativar o catalisador.

A concentração das amostras de titânia pelo elemento ferro no geral também reduziu a atividade fotocatalítica à medida que a concentração foi aumentando com o aumento energético do tratamento de moagem. Isso ficou evidente por conta do catalisador referenciado por CF6, o qual mesmo embora apresentando 99% anatase na composição da titânia indicou atividade fotocatalítica tão baixa quanto um com elevada concentração de rutilo.

As mesmas observações puderam ser avaliadas nos dados cinéticos presentes no canto superior direito da Figura 46a, em que as maiores constantes cinéticas, que apontaram os menores tempos de meia vida da coloração da solução de corante, estão para os catalisadores com maior concentração de anatase e menor concentração de ferro. O grau de degradação, ou mineralização do corante, pode ser visualizado na varredura de absorvância de 100 nm a 1000 nm nas alíquotas finais da solução de corante tratado (Figura 46b), evidenciando que não há a formação de nenhum outro composto após o tratamento foto-oxidativo, apenas os produtos da hidrólise da água.

Um teste de adsorção (Figura 46c) foi efetuado para ver o tanto de corante que é adsorvido na superfície do catalisador. Pelos resultados observados no teste de adsorção junto a caracterização de espalhamento de luz eletroforético (Tópico 4.3.10), a adsorção do corante RB250 na ZSM-5 é desprezível, por isso o teste em escuro não será realizado nos testes subsequentes, exceto para o caso da variação da razão Si/Al, a qual altera as propriedades hidrofílicas da zeólita.



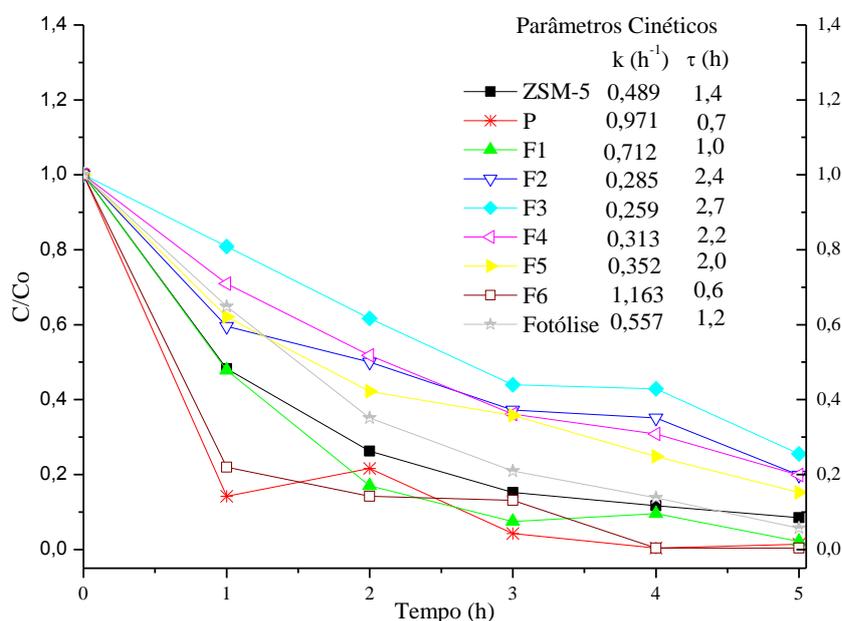
**Figura 46** - (a) Ensaio fotocatalítico sob UV-vis com parâmetros cinéticos de constante cinética e tempo de meia vida (canto superior direito); (b) varredura de absorvância para as alíquotas finais do teste fotocatalítico e (c) teste de adsorção.

#### 4.4.3. Influência da imobilização em suporte zeolítico

O teste foi realizado com as amostras de  $TiO_2$  selecionadas (Tabela 7) na concentração de 0,07 g/L a fim de comparação com o teste apresentado no item 4.4.2 para verificar o efeito causado pela imobilização em material zeolítico. O ensaio foi realizado sob irradiação UV-visível e foram seguidos os procedimentos apresentados no Tópico 3.5.

Nos ensaios fotocatalíticos com o catalisador não suportado (Figura 47) foi visto uma descoloração da solução de corante bem próxima da observada nos ensaios com catalisadores suportados (Figura 46a). Afirmando, portanto, que no caso dos catalisadores referenciados por CP, CF1, CF4 e CF6 (Figura 46a) houve pouca influência da difusão mássica quando na presença da zeólita ZSM-5, dado que os valores da constante cinética foram menores quando comparados com os catalisadores *in natura* P, F1, F4 e F5 (Figura 47). As constantes cinéticas para os catalisadores CF2, CF3 e CF5 foram maiores quando comparadas com F2, F3 e F5, indicando que a deposição no suporte evitou que o óxido ficasse em suspensão no seio fluido e afetasse a penetrabilidade da luz e a atividade da reação, permitindo agir nesse caso um pouco da ação da fotólise direta da água, pelo qual foi o motivo desses catalisadores suportados citados terem tido melhor desempenho frente aos não suportados.

O ensaio fotocatalítico com a zeólita pura, sem fase ativa, indica que o mesmo não possui atividade fotocatalítica nenhuma, como relatado por Zhang *et al.* (2013), isso porque, a eficiência obtida foi devido ao efeito da fotólise, como pode ser observado no teste de fotólise pela semelhança entre ambas as atividades.

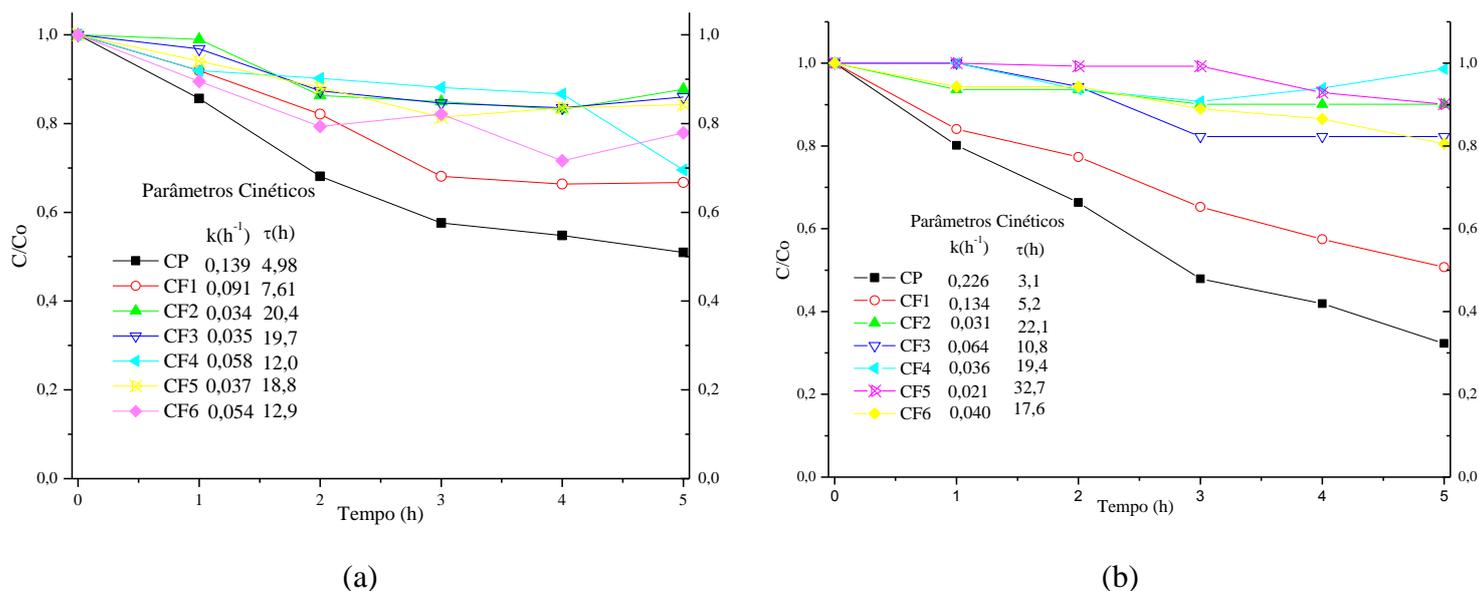


**Figura 47** - Ensaio fotocatalítico utilizando titânia *in natura*, ZSM-5 (Si/Al=30) pura e fotólise direta na descoloração da solução de corante RB250. E parâmetros cinéticos de constante cinética e tempo de meia vida (canto superior direito).

#### 4.4.4. Influência do tipo de irradiação

Os mesmos catalisadores aplicados no teste exemplificado no Tópico 4.4.2 sob irradiação UV-visível foram também postos sob irradiação UVA (proveniente de uma lâmpada de luz negra) e irradiação visível (proveniente de uma lâmpada vapor de mercúrio com o filtro de proteção UV). As marcas, tipo, potência e espectros das lâmpadas foram apresentados no Tópico 3.5.2.

Nos testes fotocatalíticos foi verificado que para a lâmpada vapor de Hg emitindo UV-vis (Figura 46a) proporcionou melhores resultados de degradação da solução do corante RB250, seguidos das lâmpadas de emissão do visível (Figura 48b) e UVA (Figura 48a). A diferença da quantidade de fótons emitidos entre as lâmpadas de vapor de Hg, com e sem filtro, é que a ausência do filtro possibilita a emissão de comprimentos de onda abaixo dos 380 nm (abaixo do visível), aumentando, portanto o espectro e quantidade de fótons emitidos por unidade de tempo e a intensidade da emissão. A discrepância para com a lâmpada de luz negra, além da presença de um pico único, é a baixa intensidade de emissão de fótons, por conta da diferença de potência entre as lâmpadas, 250 W e 46 W, Vapor de Hg e Negra respectivamente. Mesmo embora a energia de *band gap* (tópico 4.3.6) sendo menor para os catalisadores que foram tratados energeticamente (CF1-CF6), a ordem de atividade fotocatalítica para os catalisadores empregados nos testes sob diferentes espectros de radiação se deve a mesma justificativa apresentada nos tópicos anteriores, o aumento da concentração da fase rutilo e da pseudobrookita.



**Figura 48** - Ensaio fotocatalítico sob (a) UVA e (b) Visível.

#### 4.4.5. Influência da concentração dos contaminantes Fe(III)

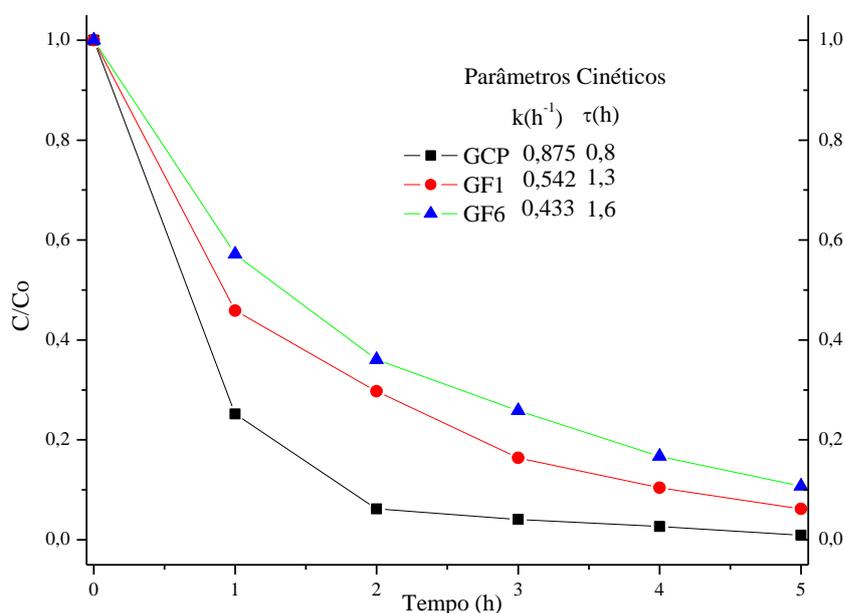
Com a finalidade de avaliar a ação dos óxidos de ferro na atividade fotocatalítica foi realizado um teste com os catalisadores referenciados por GCP, GF1 e GF6 em pH 6 irradiado por lâmpada UV-vis, demais procedimentos vide tópico 3.5.

Conforme o DRX (Figura 35c), esses catalisadores apresentam praticamente todo  $TiO_2$  suportado na fase anatase, para que assim seja possível estudar somente a interferência da concentração de ferro contaminante nas amostras de titânia. A concentração do elemento ferro presente nos catalisadores obedece a seguinte ordem  $GF6 > GF1 > GCP$ , assim como pode ser observado na tabela de absorção atômica para as amostras de  $TiO_2$  apresentadas na Tabela 8.

Foi verificado pelo ensaio ilustrado na Figura 49 que o catalisador que não possui os óxidos de ferro, pseudobrookita e hematita, em sua composição (GCP) apresentou a melhor eficiência na descoloração do composto, seguido pelos catalisadores referenciados por GF1 e GF6. Com o aumento da concentração dos óxidos de ferro, em especial a pseudobrookita, a foto-eficiência do procedimento é reduzida.

A presença de  $Fe_2TiO_5$  reduz a atividade fotocatalítica, de acordo com Rodríguez-Torres *et al.* (2008) e Pal *et al.* (1999), pois embora a energia de *band gap* da pseudobrookita seja 2,19 eV a atividade fotocatalítica deste óxido de ferro é bem reduzida.

Isso é explicado por Pal *et al.* (1999) pela baixa transferência de carga eletrônica para a água adsorvida durante o tempo de irradiação, reduzindo a velocidade das reações de oxirredução na superfície do metal, gerando um acúmulo de e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> o que causa a imediata recombinação eletrônica, diferente de quando o metal-óxido é a hematita (baixa recombinação). Além disso, a massa dos óxidos de ferro presente nas amostras de TiO<sub>2</sub> selecionadas foram consideradas no momento da pesagem do metal-óxido para preparação do catalisador suportado, decorrendo portanto, na falta de fase ativa no suporte zeolítico quando a amostra apresenta os óxidos de ferro na forma de contaminantes.



**Figura 49** - Ensaio fotocatalítico para verificar a intervenção do elemento ferro presente no catalisador na atividade do mesmo.

#### 4.4.6. Efeito do pH da solução

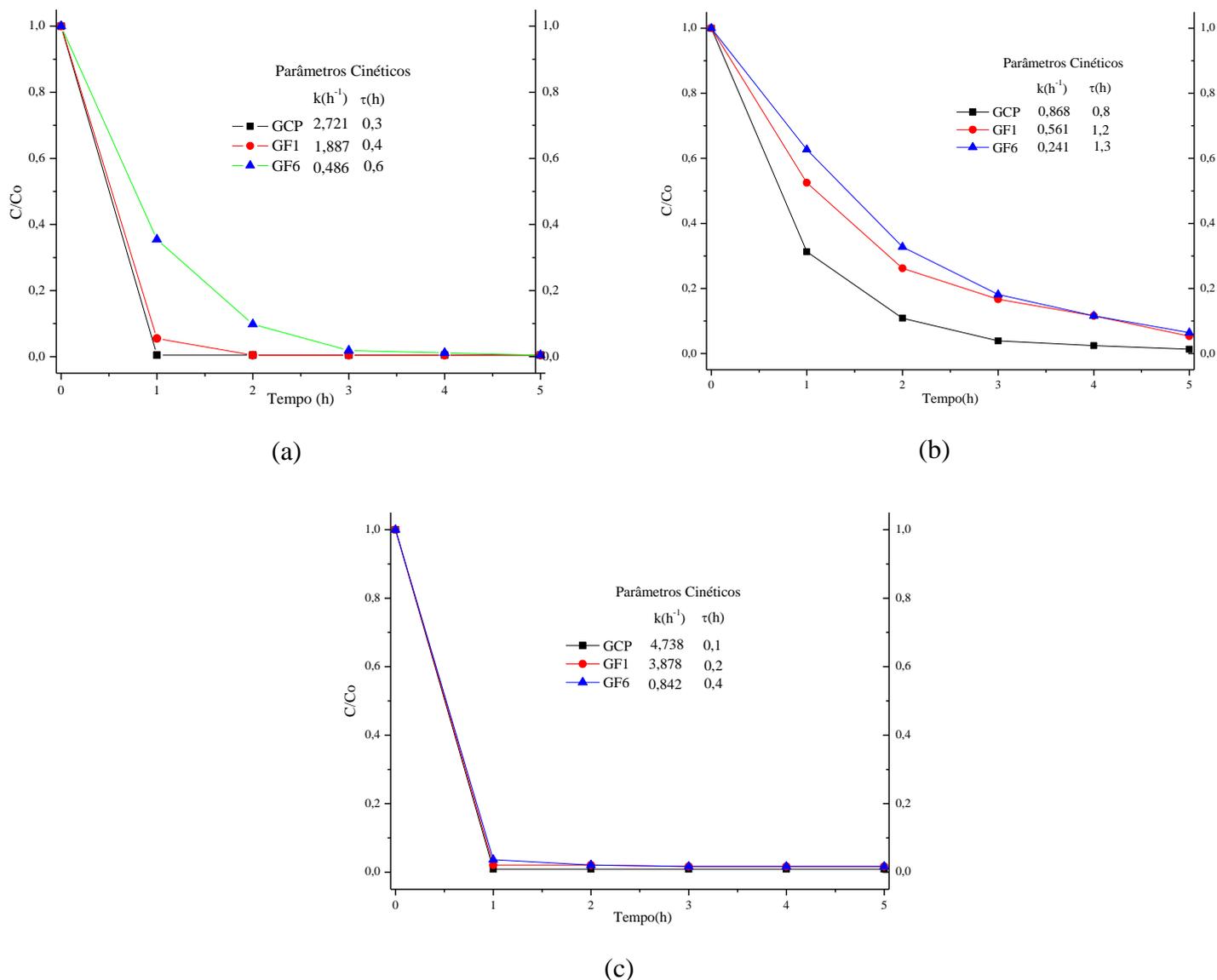
Assim como estudado por Fan *et al.* (2009) e Nikazar *et al.* (2008), dependendo do pH da solução a ser tratada o catalisador aplicado pode se comportar favorecendo ou não adsorção das moléculas do adsorbato, melhorando ou não a eficiência fotocatalítica.

No presente estudo os catalisadores referenciados por GCP, GF1 e GF6 foram postos em uma solução de 10 ppm do corante RB250 em valores de pH igual a 3, 6 (pH da

solução sem ajuste), 9 e 12. Foram utilizados  $H_2SO_4$  e  $NaOH$  para ajustar os valores de pH (NIKAZAR *et al.*, 2008). A metodologia do ensaio de fotocatalise seguiu o apresentado no tópico 3.5. O ensaio para pH igual a 6 foi apresentado no Tópico 4.4.5.

É verificado pelos ensaios (Figuras 50a,b) que tanto para a solução mais ácida (pH=3) quanto para a mais básica (pH=12) houve a completa descoloração do corante. As constantes cinéticas dos três catalisadores aplicados em ambos valores de pH aumentaram quando comparadas com o pH original da solução (Figura 49). Em pH igual a 3 é visto que o catalisador GF6 necessitou de maior tempo para obter a completa descoloração do corante, possivelmente pela presença da pseudobrookita na titânia. Geralmente, testes de fenton ou foto fenton utilizando óxidos de ferro na forma de hematita, por exemplo, dopada em titânia tem oferecido bons resultados quando em pH ácido ( $pH \leq 3$ ) (ALWASH *et al.*, 2012), contudo, de acordo com Pal *et al.* (1999) e os resultados da técnica de Mössbauer (Tópico 4.3.9) a alta concentração da pseudobrookita e sua elevada taxa de recombinação eletrônica afetam o procedimento como um todo.

Em pH fortemente básico (pH=12) houve completa descoloração para os três catalisadores utilizado em aproximadamente 1 h de irradiação. Provavelmente pelo aumento da concentração de radicais hidroxila provenientes do excesso de  $NaOH$  utilizado para ajuste do pH. Para o pH igual a 9 não foi verificada diferenças muito significativas para com o ensaio em pH igual a 6.



**Figura 50** - Ensaio fotocatalítico em (a) pH igual a 3; (b) pH igual a 9 e (c) pH igual a 12.

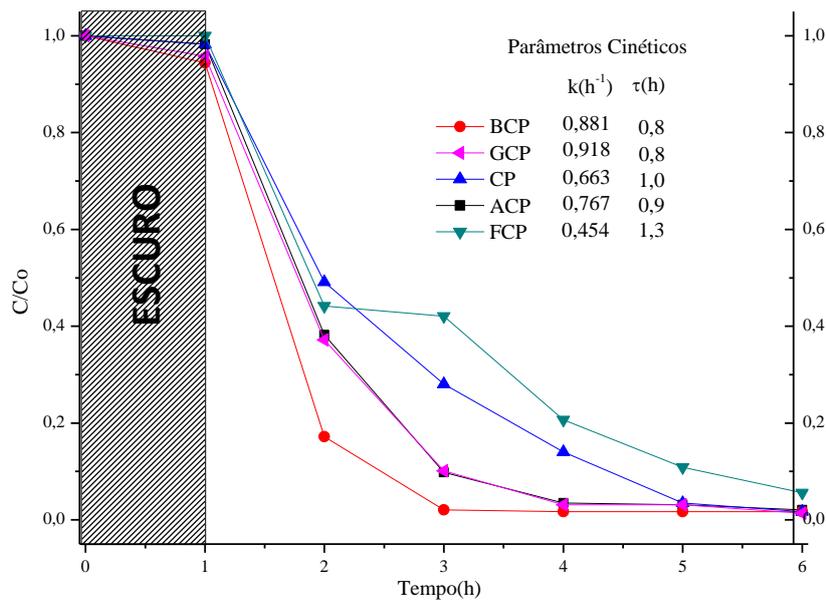
#### 4.4.7. Influência da razão Si/Al

A maior quantidade átomos de alumínio na rede confere maior característica hidrofílica à zeólita, dessa forma foram realizados testes variando somente a razão Si/Al. Os testes foram realizados com catalisadores com  $TiO_2$  sem tratamento por moagem (referenciado por P) suportado nas zeólitas de diferentes razões Si/Al (são os catalisadores referenciados por ACP, BCP, CP, FCP e GCP). O procedimento das reações fotocatalíticas segue o apresentado no Tópico 3.5, exceto para o fato que a 1ª hora de reação foi no escuro,

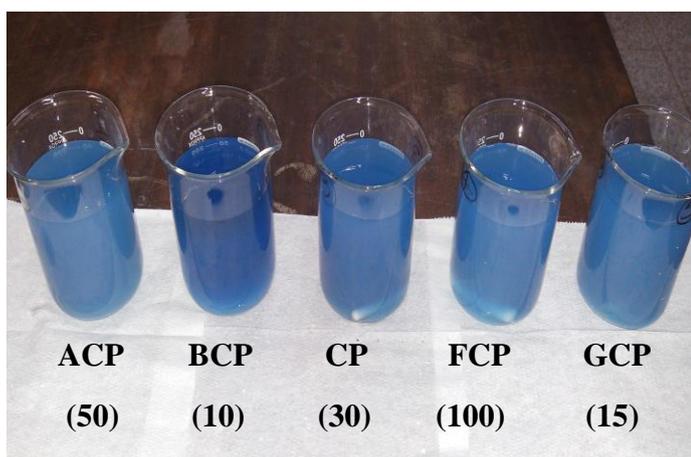
para haver o equilíbrio da adsorção, dado que são razões de Si/Al distintas e irradiados por lâmpada emitindo comprimentos de onda no UV-vísivel.

Dos resultados apresentados na Figura 51a observa-se que na 1ª hora os catalisadores suportados que apresentaram a maior taxa de adsorção dentre os testados foram na ordem BCP > GCP > CP, enquanto os demais não indicaram nenhuma taxa de adsorção no escuro. Esse primeiro fato corrobora com o encontrado por Olson *et al.* (2000), em que os catalisadores com menor razão Si/Al, apresentam maior acidez e portanto maior afinidade com a água, e assim pouca adsorção para as moléculas de corante. Essa baixa adsorção do corante, conforme discutido no Tópico 4.3.10 (Espalhamento de luz eletroforético), tanto a zeólita quanto o catalisador suportado, em pH 6, apresentam superfície com cargas negativas, que repelem os grupos  $\text{SO}_3^-$  presente na estrutura do corante (Figura 2). Nas Figuras 51b e 51c é possível visualizar que houve grande descoloração em ambas amostras para com a solução de corante de partida, contudo não é notável a diferença nitidamente entre as amostras de diferentes razões Si/Al.

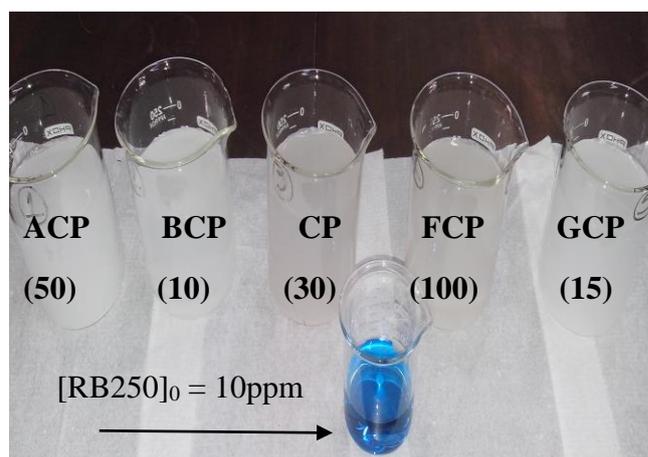
O período seguinte, de irradiação, seguiu o mesmo comportamento do período no escuro. A diferença é que a hidroflicidade da zeólita, embora diminua a adsorção do corante, aumenta a adsorção de água, o que favorece a maior formação de radicais transientes em solução, aumentando assim a taxa de descoloração do corante. É tido também, desse modo, pelos parâmetros cinéticos, que a medida que a razão Si/Al aumenta, a atividade fotocatalítica do catalisador diminui devido ao aumento da característica hidrofóbica da zeólita. Pois como introduzido no Tópico 2.5.4.1.1 sobre ZSM-5, zeólitas com característica hidrofílica são indicadas para remoção ou degradação de compostos, enquanto as com característica hidrofóbica, para recuperação, ou adsorção de compostos.



(a)



(b)



(c)

**Figura 51** - (a) Ensaio fotocatalítico com catalisadores suportados em ZSM-5 de diferentes Si/Al. (b) Amostras antes da irradiação e (c) amostras após 5h de irradiação. Entre parênteses (Si/Al).

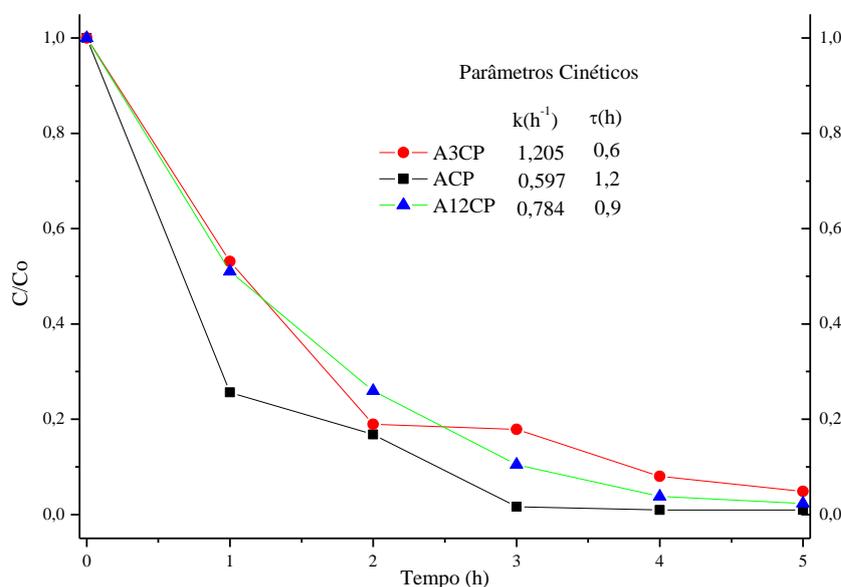
#### 4.4.8. Influência da concentração de $TiO_2$ suportado

A determinação da quantidade de  $TiO_2$  necessária para deposição na ZSM-5 é importante para evitar gastos excessivos com o material. O ensaio foi realizado com os catalisadores referenciados por A3CP, ACP e A12CP, com respectivamente 4%, 7% e 12%  $TiO_2$  (m/m) suportado em zeólita ZSM-5 (Tabela 8 – Absorção atômica). O sistema foi

irradiado por irradiação UV-visível e os demais procedimentos seguem o descrito no Tópico 3.5.

Na Figura 52 é visto que o catalisador com menos fase ativa exerce menos atividade na reação fotocatalítica, justamente por haver um contrabalanço entre moléculas de corante (maior quantidade) e sítios ativos. Para os catalisadores suportados em 12% TiO<sub>2</sub> (m/m) é verificado que a atividade fotocatalítica é prejudicada pela maior ocupação da superfície zeolítica no início da reação (Tabela 11 –Parâmetros texturais) e pelo desprendimento do catalisador durante a reação devido a agitação magnética (agressão física à estrutura suportada), enquanto o catalisador suportado a 7% (ACP) apontou uma atividade fotocatalítica levemente superior ao suportado a 12%.

Pode se concluir que que o uso excessivo, acima de 7% de TiO<sub>2</sub>, não é necessário de acordo com a relação custo/benefício. Nikazar *et al.* (2008) obteve resultados semelhantes como informado no Tópico 2.5.5.3, e justificou a concentração ótima como a razão ideal de área superficial da zeólita e área ativa, dado que a superfície zeolítica é favorecida pela adsorção de moléculas de corante (para o autor) e/ou para adsorção de moléculas de água (presente estudo).

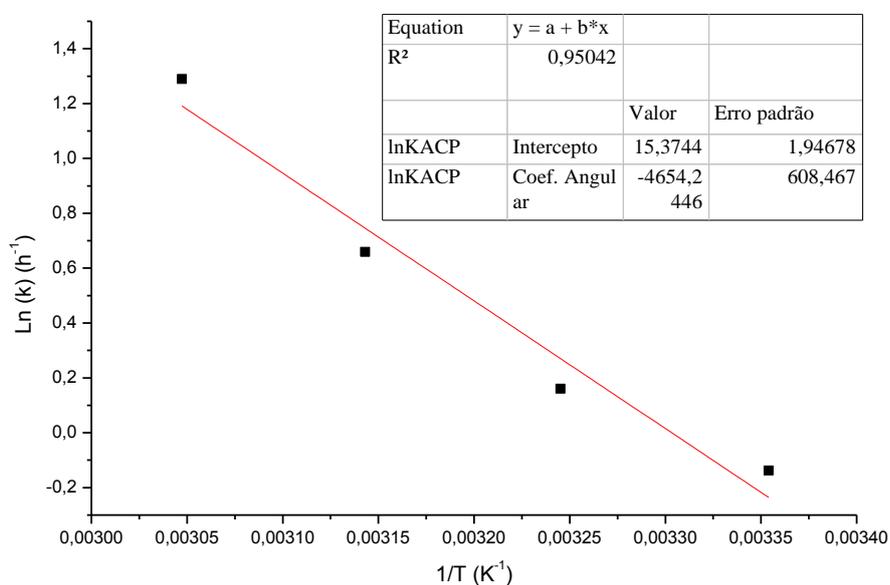


**Figura 52** - Ensaio fotocatalítico variando a concentração de titânia depositada em ZSM-5.

#### 4.4.9. Influência da temperatura do meio reacional

Ensaio para determinar a energia de ativação, energia mínima para que a reação aconteça, foram realizados nas temperaturas de 25 °C, 35 °C, 45 °C e 55 °C, os testes foram realizados sobre irradiação UV-visível utilizando o catalisador referenciado por ACP. Para o procedimento da reação foi seguido o descrito no Tópico 3.5.

A energia de ativação determinada para a solução de corante RB250 utilizando o catalisador referenciado por ACP foi de 38,7 kJ/mol (Figura 53). Considerando que a energia de ativação para reações térmicas ordinárias de decomposição de corantes estão na faixa de 60 kJ/mol a 250 kJ/mol (FAN *et al.*, 2009), a energia calculada em questão é tida como baixa.



**Figura 53** - Ensaio fotocatalítico variando a temperatura do meio reacional.

## 5. CONCLUSÃO

As conclusões obtidas nessa pesquisa foram descritas e alocadas em tópicos que seguem:

- Foi constatada uma redução do tamanho do cristalito da titânia com o aumento da energia do sistema de moagem, até um valor limite em que o mecanismo de fratura se sobressai ao de solda.
- Junto à redução do tamanho de partículas foi verificado uma mudança de fase de anatase para rutilo, por conta da alta temperatura microscópica.
- Não foi identificada redução significativa do tamanho do cristalito e nem mudança de fase nas amostras de titânia tratadas em meio úmido com acetona, pois, a acetona age como agente controlador de temperatura e surfactante.
- Pela espectroscopia Mössbauer realizada para amostra com maior quantidade de ferro indicou presença de hematita, em menor quantidade, e pseudobrookita, em maior quantidade, na amostra calcinada.
- No pH original da solução de corante RB250, ZSM-5 e catalisadores suportados apresentam superfície com cargas negativas que repelem os grupos sulfato presentes na estrutura dos corantes, dificultando a adsorção do mesmo, contudo, com a redução da Si/Al a adsorção de água é facilitada devido à maior hidrofiliabilidade da zeólita.
- Nos ensaios fotocatalíticos houve maior descoloração para as amostras com maior fase anatase e menor contaminação por ferro.
- A concentração ideal de titânia suportada em ZSM-5 para obter maior relação custo/benefício foi para 7% de deposição.
- Ensaios fotocatalíticos sob irradiação no espectro UV-vis fornecem melhores eficiências na descoloração devido a maior quantidade de fótons emitidos por unidade de tempo.
- Com o aumento da temperatura do meio reacional a constante cinética tem de aumentar. Foi encontrada uma energia de ativação de 38,7 kJ/mol para o sistema catalisador referenciado por ACP/solução RB250.

## REFERÊNCIAS

ABDULLAH, M., LOW, G.K.C., MATTHEWS, R.W. Effects of common inorganic anions on rates of photocatalytic oxidation of organic carbon over illuminated titanium dioxide. **Journal of Physical Chemistry**, V. 94, p. 6820-6825, 1990.

ALCÂNTARA, M. R.; DALTIM, D. A química do processamento têxtil. **Química Nova**, v. 19, p. 320-330, 1996.

ALWASH, A.H.; ABDULLAH, A.Z.; ISMAIL, N. Zeolite Y encapsulated with Fe-TiO<sub>2</sub> for ultrasound-assisted degradation of amaranth dye in water. **Journal of Hazardous Materials**, V.233– 234, p. 184– 193, 2012.

ANAND, K.; VARGHESE, S.; KURIAN, T. Preparation of ultra-fine dispersions of zinc oxide by simple ball-milling: Optimization of process parameters. **Powder Technology**, v. 271, p. 187–192, 2015.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; MAROTTA, R.; VOGNA, D. Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV system. **Water Research**, v. 37, p. 993–1004, 2003.

ARENDS, I.W.; SHELDON, R.A.; WALLAU, M.; SCHUCHARDT, U. Oxidative Transformations of Organic Compounds Mediated by Redox Molecular Sieves. **Angewandte Chemie International Edition in English**. V. 36, p. 1114, 1997.

BARBOSA, L.V.; MARC, L.; NASSAR, E.J.; CALEFI, P.S.; VICENTE, M.A.; TRUJILLANO, R.; RIVES, V.; GIL, A.; KORILI, S.A.; CIUFFI, K.J.; FARIA, E.H. Kaolinite-titanium oxide nanocomposites prepared via sol-gel as heterogeneous photocatalysts for dyes degradation. **Catalysis Today**, v. 246, p. 133–142, 2015.

BHATKHANDI, D.; PANGARKAR, V.; BEENACKERS, A. Photocatalytic degradation for environmental applications – A review. **Journal of Chemical Technology**, v. 77, p.102-116, 2001.

BHATTACHARYA, A.K.; ARZT, E. Temperature rising during mechanical milling. **Scripta Metallurgica et Materialia**, v. 27, p. 749-54, 1992.

BJORGEN, M.; JOENSEN, F.; HOLM, S.M.; OLSBYE, U.; LILLERUD, K.P.; SYELLE, S. Methanol to gasoline over zeolite H-ZSM-5: Improved catalyst performance by treatment with NaOH. **Applied Catalysis A: General**, v. 345, p. 43–50, 2008.

BRECK, D. Zeolite molecular sieves, 1976.

BRITES-NÓBREGA, F.F.; LACERDA, I.A.; SANTOSA, S.V.; AMORIMA, C.C.; SANTANA, V.S.; FERNANDES-MACHADO, N.R.C.; ARDISSON, J.D.; HENRIQUES, A.B.; LEÃO, M.M.D. Synthesis and characterization of new NaX zeolite-supported Nb, Zn, and Fe photocatalysts activated by visible radiation for application in wastewater treatment. **Catalysis Today**, v. 240, p. 168–175, 2015.

BRITES-NÓBREGA, F.F.; POLO, A.N.B.; BENEDETTI, A.M.; LEÃO, M.M.D.; SANTANA, V.S.; FERNANDES-MACHADO, N.R.C. Evaluation of photocatalytic

activities of supported catalysts on NaXzeolite or activated charcoal. **Chemical Journal of Hazardous Materials**, v. 263, p. 61–66, 2013.

BRITES-NÓBREGA, F.F.; SANTANA, V.S.; FERNANDES-MACHADO, N.R.C. Effect of Support on the Photocatalytic Degradation of Textile Effluents Using Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and ZnO: Photocatalytic Degradation of Textile Dye. **Topics in Catalysis**, v.54, p. 264–269, 2011.

BRITTO, J.M.; RANGEL, M.D.C. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. **Química Nova**, v. 31, p. 114-122, 2008.

CALDERON, R. L. The Epidemiology of Chemical Contaminants of Drinking Water. **Food and Chemical Toxicology**, v. 38, p. 13–20, 2000.

CAMMON, C.M.C. Mössbauer Spectroscopy of Minerals. **Mineral Physics and Crystallography A. Handbook of Physical Constants**, 1995.

CÁRDENAS, J.P.; CUELLAR, A.F.; BEDOYA, J.C.; ECHEVERRY, P.B.; PINILLA, C.C.; ROMERO, V.G.; RODRIGUEZ, A.P. Simultaneous decolorization and detoxification of black reactive 5 using TiO<sub>2</sub> deposited over borosilicate glass. **Universitas Scientiarum**, v.17, p. 53-63, 2012.

CARP, O.; HUISMAN, C.L.; RELLER, A.; Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress in Solid-State Chemistry**, V. 32, p. 33-177, 2004.

CHANG, C.T.; WANG, J.J.; OUYANG, T.; ZHANG, Q.; JING, Y.H. Photocatalytic degradation of acetaminophen in aqueous solutions by TiO<sub>2</sub>/ZSM-5 zeolite with low energy irradiation. **Materials Science and Engineering B**, v. 196, p. 53–60, 2015.

CHOI, W., TERMIN, A., HOFFMAN, M.R. The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO<sub>2</sub>: correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics. **Journal of Physical Chemistry**, V. 98, p. 13669-13679, 1994.

CHONG, M.N., JIN, B., CHOW, C.W.K., SAINT, C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. **Water Research**, v. 44, p. 2997- 3027, 2010.

CHONG, M.N.; CHO, Y.J.; POH, P.E.; JIN, B. Evaluation of Titanium Dioxide Photocatalytic Technology for the Treatment of Reactive Black 5 Dye in Synthetic and Real Greywater Effluents. **Journal of Cleaner Production**, v. 89, p. 196-202, 2015.

COSTA, E.; ZARBIN, A.J.G.; PERALTA-ZAMORA, P. Multi variate optimisation of TiO<sub>2</sub>/carbono nano composites for photocatalytic degradation of a reactive textile dye. **Materials Research Bulletin**, v. 48, p. 581-586, 2013.

DAASSI, D.; RODRIGUEZ-COUTO, S.; NASRI, M.; MECHICHI, T. Biodegradation of textile dyes by immobilized laccase from *Coriolopsis gallica* into Ca-alginate beads. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v.90, p. 71–78, 2014.

DABHADE, V.V.; MOHAN, T.R.R.; RAMAKRISHNAN, P. Nanocrystalline titanium powders by high energy attrition milling. **Powder Technology**, v. 171, p.177–183, 2007.

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

DÜKKANCI, M.; GÜNDÜZ, G.; YILMAZ, S.; PROHODKO, R.V. Heterogeneous Fenton-like degradation of Rhodamine 6G in water using CuFeZSM-5 zeolite catalyst prepared by hydrothermal synthesis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, p. 343–350, 2010.

DURGAKUMARI, V.; SUBRAHMANYAN, M.; RAO, K.V.S.; RATNAMALA, A.; NOORJAHAN, M.; TANAKA, K. An easy and efficient use of TiO<sub>2</sub> supported HZSM-5 and TiO<sub>2</sub> + HZSM-5 zeolite combine in the photodegradation of aqueous phenol and p-chlorophenol. **Applied Catalysis A: General**, v. 234, p. 155–165, 2002.

DUTA, A.; VISA, M. Simultaneous removal of two industrial dyes by adsorption and photocatalysis on a fly-ash–TiO<sub>2</sub> composite. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry** v. 306, p. 21–30, 2015.

ESTEPHANE, J.; AYOUB, M.; SAFIEH, K.; KAYDOUH, M.N.; CASALE, S.; ZAKHEM, H.E. CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> over highly active and stable  $\gamma$ RhNix/NaY catalysts. **C. R. Comptes Rendus Chimie**, v. 18, p. 277–282, 2015.

EVGENIDOU, E.; FYTIANOS, K.; POLIOS, I. Semiconductor-sensitized photodegradation of dichlorvos in water using TiO<sub>2</sub> and ZnO as catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental** v.59, p.81–89, 2005.

FAN, J.; GUO, Y.; WANG, J.; FAN, M. Rapid decolorization of azo dye methyl orange in aqueous solution by nanoscale zerovalent iron particles. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, p. 904–910, 2009.

FENG, X.; ZHANG, S.; WU, H.; LOU, X. A novel folic acid-conjugated TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> photosensitizer for cancer targeting in photodynamic therapy. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 125, p. 197–205, 2015.

FERNÁNDES, A.; LASSALETTA, G.; JIMÉNES, V.M., JUSTO, A., GONZÁLEZ-ELIPE, A.R., HERRMANN, J.M.; TAHIRI, H.; AIT-ICHOU, Y. Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub> photocatalysts supports on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 7, p. 49-63, 1995.

FERNÁNDEZ, R.L.; McDONALD, J.A.; KHAN, S.J.; LE-CLECH, P. Removal of pharmaceuticals and endocrine disrupting chemicals by a submerged membrane photocatalysis reactor (MPR). **Separation and Purification Technology** v. 127, p. 131–139, 2014.

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

FILIP, P.; LAUSMAA, J.; MUSIALEK, J.; MAZANEC, K. Structure and surface of TiNi human implants. **Biomaterials**, v. 22, p. 2138, 2001.

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

FU, Z.; ZHANG, N.; LIU, J.; LI, T.; XU, W.; WANG, F.; WANG, T.; ZHAI, Z.; LIU, L.; MAO, L.; WUA, Y. N-hydroxymethyl acrylamide polymer brush and its application in

catalyzing coupling reaction. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.394, p. 409–418, 2013.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, p. 37–38, 1972.

FURLANI, E.; ANEGGI, E.; LEITENBURG, C.; MASCHIO, S. High energy ball milling of titania and titania–ceria powder mixtures. **Powder Technology**, v. 254, p. 591–596, 2014.

GAVRILOV, D.; VINOGRADOV, O.; SHAW, W.J.D. In: Poursartip A, Street K. Proceeding of the International Conference on Composite Materials, ICCM-10. **Woodhead Publishing**, v. 3, p. 11, 1995.

GAYA, U.I., ABDULLAH, A.H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems. **Journal of Photochemical and Photobiological C: Photochemical**. Rev, v. 9, p. 1-12, 2008.

GERLOFF, K.; FENOGLIO, I.; CARELLA, E.; KOLLING, J.; ALBRICHT, C.; BOOTS, A.W.; FÖSTER, I.; SCHINS, R.P.F. Distinctive Toxicity of TiO<sub>2</sub> Rutile/Anatase Mixed Phase Nanoparticles on Caco-2 Cells. **Chemical Research Toxicology**, v. 25, p. 646–655, 2012.

GILMAN, P.S.; BENJAMIN, J.S. Mechanical alloying. **Annual Review Materials Science**, v. 13, p. 279-300, 1983.

GUARATINI, C.C.I.; ZANONI, M.V.B. CorantesTêxteis. **Química Nova**, v. 23(1), p. 71-78, 2000.

GUILLI, R.; CAMILLO, D.D.; LOZZI, L.; HOROVITZ, I.; MAMANE, H.; AVISAR, D.; BAKER, M.A. A Surface characterisation and photocatalytic performance of N-doped TiO<sub>2</sub> thin films deposited onto 200 nm pore size alumina membranes by sol-gel methods. **Materials Chemistry and Physics**, v. 159, p. 25-37, 2015.

GUINET, M.; RIBEIRO, R.F. Zeólitos um nanomundo ao serviço da catálise. **Ed. Fundação Calouste Gulbenkian**, p. 25, 2004.

HACHEM, C.; BOCQUILLON, F.; ZAHRAA, O.; BOUCHY, M. Decolourization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process. **Dyes and Pigments**, v. 49, p. 117–125, 2001.

HANAOR, D.A.H.; SORRELL, C.C. Review of the anatase to rutile phase transformation. **Journal of Materials Science**, v. 46, p. 855–874, 2011.

HAYASHI, J. Incinerando sólidos com qualidade – ver pra crer. **Revista Brasileira de Engenharia Química**, 1993.

HEWER, T.L.R. Síntese e modificação superficial do TiO<sub>2</sub> visando aumentar a eficiência do processo de fotocatalise heterogênea no tratamento de compostos fenólicos. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química da Universidade de São Paulo. São Paulo-SP, 2006.

- HILDERBRAND, D.R. Fiber reactive dyestuffs. **Chemtech**, v.4, p.224-228, 1978.
- JIAO, W.; WANG, L.Z.; LIU, G.; LU, G.Q.; CHENG, H.M.; Hollow Anatase TiO<sub>2</sub> Single Crystals and Mesocrystals with Dominant {101} Facets for Improved Photocatalysis Activity and Tuned Reaction Preference. **ACS Catalysis**, v. 2, p. 1854-1859, 2012.
- JIN, Y.; WU, Y.; CAO, J.; JIN, Y.W.Y.; WUA, Y.; CAO, J.; WUC, Y. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v.45, p. 589-595, 2014.
- JUNG, H.J.; SOHN, Y.; SUNG, H.G.; HYUN, H.S.; SHIN, W.G. Physicochemical properties of ball milled boron particles: Dry vs. wet ball milling process. **Powder Technology**, v. 269, p. 548-553, 2015.
- KAVAN, L., GRATZEL, M., GILBERT, S. E., KLEMENZ, C.; SCHEEL, H. J. Electrochemical and photoelectrochemical investigation of single-crystal anatase. **Journal of the American chemical society**, v. 118, p. 6716-6723, 1996.
- KHATAEE, E.; SHEYDAEI, M.; HASSANI, A.; TASEIDIFAR, M.; KARACA, S. Sonocatalytic removal of an organic dye using TiO<sub>2</sub>/Montmorillonite nanocomposite. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 22, p. 404-411, 2015.
- KHATAMIAN, M.; HASHEMIAN, S.; SEBAEE, S. Preparation and photo-catalytic activity of nano-TiO<sub>2</sub>-ZSM-5 composite. **Material and Science in Semiconductors Processing**, v. 13, p.156-161, 2010.
- KHATRI, A.; PEERZADA, M.H.; MOHSIN, M.; WHITE, M. A review on developments in dyeing cotton fabrics with reactive dyes for reducing effluent pollution. **Journal of Cleaner Production**, v. 87, p.50-57, 2015.
- KOCH, C.C. International Journal Mechanochemical and Mechanical Alloying 1994, v1, p56-67. In: SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in Materials Science**, v. 46, p. 1-184, 2001.
- KONSTANTINOOU, I.K; ALBANIS, T.A. TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review, **Applied Catalysis B**, v.49, p. 1-14, 2004
- KORDOULI, E.; BOURIKAS, K.; LYCOURGHOTIS, A.; KORDULIS, C. The mechanism of azo-dyes adsorption on the titanium dioxidesurface and their photocatalytic degradation over samples with various anatase/rutile ratios. **Catalysis Today** v. 252, p. 128-135, 2015.
- KOSINOV, N.; AUFFRET, C.; BORGHUIS, G.J.; STRIPATHI, V.G.P.; HENSEN, E.J.M. Influence of the Si/Al ratio on the separation properties of SSZ-13 zeolite membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 484, p. 140-145, 2015.
- KOSMULSKI, M. pH-dependent surface charging and points of zero charge. IV. Update and new approach. **Journal of Colloid and Interface Science** v. 337, p. 439-448, 2009.
- KOSMULSKI, M. The pH-dependent surface charging and points of zero charge V. Update. **Journal of Colloid and Interface Science** v. 353, p. 1-15, 2011.

KRISHNAKUMAR, B.; SELVAM, K.; VELMURUGAN, R.; SWAMINATHAN, M. Influence of operational parameters on photomineralization of Acid Black 1 with ZnO, **Desalination Water Treatment**, v. 24, p. 132–139, 2010.

KU, Y.; JUNG, I.L. Photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide. **Water Research**, v. 35, p. 135-142, 2001.

KUHRT, C.; SCHROPF, H.; SCHULTZ, L. In: BARBADILLO, J.J.; et al., editors. Mechanical alloying for structural applications. Materials Park, OH: **ASM International**, p. 269-73, 1993.

KWON, H.J.; LEE, Y.W.; KIM, H.S.; ZHOH, C.K.; PARK, K.W. One-dimensional TiO<sub>2</sub> nanostructures with improved UV-blocking properties. **Materials Letters**, v. 93, p. 175–178, 2013.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A.M. Photochemical Process for water treatment. **Chemical Review**. V.93, p. 671-698, 1993.

LI, X.; SHEN, B.; XU, C. Interaction of titanium and iron oxide with ZSM-5 to tune the catalytic cracking of hydrocarbons. **Applied Catalysis A: General**, v.375 p.222–229, 2010.

LI, Y.; WEI, X.; CHEN, J.; XIE, H.; ZHANG, Y. Photodegradation Mechanism of Sulfonamides with Excited Triplet State Dissolved Organic Matter: A Case of Sulfadiazine with 4-Carboxybenzophenone as a Proxy. **Journal of Hazardous Materials**, v. 290, p. 9–15, 2015.

LINDNER, M., BAHNEMANN, D.W., HIRTHE, B., GRIEBLER, W.D. Novel TiO<sub>2</sub> powders as highly active photocatalysts. In: STINE, W.R., TANAKA, T., CLARIDGE, D.E. Solar Water Detoxification. **Journal of Solar Engineering. ASME DC**, p. 339, 1995.

LIOTTA, L.F.; GRUTTADAURIA, M.; DI CARLO, G.; PERRINI, G.; LIBRANDO, V. Heterogeneous catalytic degradation of phenolic substrates: catalysts activity. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 588-606, 2009.

LIU, Y.; FU, J.; DENG, S.; ZHANG,X.; SHEN, F.; YANG, G.; PENG, H.; ZHANG, Y. Degradation of basic and acid dyes in high-voltage pulsed discharge. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, p. 2480–2487, 2014.

LUNA, F.J.; SCHUCHARDT, U. **Química Nova**, v. 24, p. 885-892, 2001.

MARTÍNEZ-HUITLE, C.A; BRILLAS, E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review, **Applied Catalysis B: Environmental**, v.87, p.105–145, 2009.

MATSUOKA, M., KITANO, M., TAKEUCHI, M., TSUJIMARU, K., ANPO M., THOMAS, J. M. “Photocatalysis for new energy production: Recent advances in photocatalytic water splitting reactions for hydrogen production”. **Catalysis Today**, v. 122, p. 51-61, 2007.

MATTHEWS, R.W., MC ENVOY, S.R. Photocatalytic degradation of phenol in the presence of near-UV illuminated titanium dioxide. **Journal of Photochemical and Photobiological A: Chemistry**, V. 64, p. 231, 1992.

MEKATEL, E.H.; AMOKRANE, S.; AID, A.; NIBOU, D.; TRARI, M. Adsorption of methyl orange on nanoparticles of a synthetic zeolite NaA/CuO. *C. R. Comptes Rendus Chimie*, v.18, p. 336–344, 2015.

MENDES, Samira Silva. Degradação fotocatalítica de corantes têxteis reativos utilizando catalisadores suportados em zeólita. (Dissertação de Mestrado). UEM. Engenharia Química, 2013.

MEYER, S.; GORGES, R.; KREISEL. *Thin Solid Films*, v. 450, p. 276–281, 2004.

MILLS, A.; HILL, G.; BHOPAL, S.; PARKIN, I.P.; ONEIL, S.A. Thick titanium dioxide films for semiconductor photocatalysis. *Journal of Photochemical and Photobiological A: Chemistry*, v. 160, p. 185, 2003.

MILLSA, A.; HILL, C.; ROBERTSON, P.K.J. Overview of the current ISO tests for photocatalytic materials. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 237, p. 7–23, 2012.

MISZCZAKN, S.; PETRZYK, B. Anatase–rutile transformation of TiO<sub>2</sub> sol–gel coatings deposited on different substrates. *Ceramics Internationa*, v. 141, p. 7461–7465, 2015.

MOHAMED, R.M.; ISMAIL, A.A.; OTHMAN, I.; IBRAHIM, I.A. Preparation of TiO<sub>2</sub>-ZSM-5 zeolite for photodegradation of EDTA. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, V. 238, p. 151–157, 2005.

MOHSIN, M., RASHEED, A.; FARROQ, A.; ASHRAF, M.; SHAH, A. Environment friendly finishing of sulphur, vat, direct and reactive dyed cotton fabric, *Journal of Cleaner Production*, v. 53, p. 341-347, 2013.

MONTEIRO, J. L. F. Introdução. In: CARDOSO, D.; GONZALEZ, E. A. U.; JAHN, S. L. (Ed.). *2º Curso iberoamericano sobre peneiras moleculares*. São Carlos: UFSCar, 1995.

MONTEIRO, R.A.R.; SILVA, A.M.T.; ÂNGELO, J.R.M.; SILVA, G.V.; MENDES, A.M.; BOAVENTURA, R.A.R. VILAR, V.J.P. Photocatalytic oxidation of gaseous perchloroethylene over TiO<sub>2</sub> based paint. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 311, p. 41–52, 2015.

MORAES, S.G.; FREIRE, R.S.; DURÁN, N. Degradation and toxicity reduction of textile effluent by combined photocatalytic and ozonation processes. *Chemosphere*, v. 40, p. 369-373, 2000.

MU, Y., YU, H.Q., ZHENG, J.C., ZHANG, S.J. TiO<sub>2</sub>-mediated photocatalytic degradation of Orange II with the presence of Mn<sup>2+</sup> in solution. *Journal of Photochemical and Photobiological A: Chemistry*, V. 163, p. 311-316, 2004.

NAKATA, K.; FUJISHIMA, A. TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, V. 13, p. 169–189, 2012.

NAKATA, K.; OCHIAI, T.; MURUKAMI, T.; FUJISHIMA, A. Photoenergy conversion with TiO<sub>2</sub> photocatalysis: New materials and recent applications. *Electrochimica Acta*, v. 84, p. 103–111, 2012.

NIKAZAR, M.; GHOLIVAND, K.; MAHANPOOR, K. Photocatalytic degradation of azo dye Acid Red 114 in water with TiO<sub>2</sub> supported on clinoptilolite as a catalyst. **Desalination**, v. 219, p. 293–300, 2008.

OTHMAN, I., MOHAMED, R.M., IBRAHIM, I.A., MOAHAMED MOKHTAR MOHAMED. Synthesis and modification of ZSM-5 with manganese and lanthanum and their effects on decolorization of indigo carmine dye. **Applied Catalysis A: General**, v.299, p.95–102, 2006.

ÖKTE, N.; YILMAZ, O. Characteristics of lanthanum loaded TiO<sub>2</sub>-ZSM-5 photocatalysts: Decolorization and degradation processes of methyl orange. **Applied Catalysis A: General**, v. 354, p. 132–142, 2009.

OLSON, D.H.; HAAG, W.O.; BORGHARD, W.S. Use of water as a probe of zeolitic properties: interaction of water with HZSM-5. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 35–36, p. 435–446, 2000.

PADILHA, A.R.S. Anexos da portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011. **Ministério da Saúde**, Distrito Federal, 2011. Acessado em: <[http://bvsmms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914\\_12\\_12\\_2011.html](http://bvsmms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html)> no dia 20 de janeiro de 2016.

PAL, B.; SHARON, M.; NOGAMI, G. Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> binary mixed oxides and its photocatalytic properties. **Materials Chemistry and Physics**, v. 59, p. 254-261, 1999.

PENG, H.; CUI, J.; ZHAN, H.; ZHANG, X. Improved photodegradation and detoxification of 2,4,6-trichlorophenol by lanthanum doped magnetic TiO<sub>2</sub>. **Chemical Engineering Journal**, v. 264, p. 316–321, 2015.

PHU, N.H.; HOA, T.T.K.H.; TAN, N.V.; THANG, H.V.; HÁ, P.L. Characterization and activity of Fe-ZSM-5 catalysts for the total oxidation of phenol in aqueous solutions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 34, p. 267–275, 2001.

PINHO, L.X.; AZEVEDO, J.; BRITO, A.; SANTOS, A.; TAMAGNINI, P.; VILAR, V.J.P.; VASCONCELOS, V.M.; BOAVENTURA, R.A.R. Effect of TiO<sub>2</sub> photocatalysis on the destruction of *Microcystis aeruginosa* cells and degradation of cyanotoxins microcystin-LR and cylindrospermopsin. **Chemical Engineering Journal**, V. 268, p. 144–152, 2015.

PRADO, A.G.S.; BOLZON, L.B.; PEDROSO, C.P.; MOURA, A.O.; COSTA, L.L. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as eficiente and recyclable photocatalyst for índigo carmine degradation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 82, p. 219-224, 2008.

QI, X.H.; ZHUANG, Y.Y.; YUAN, Y.C.; GU, W.X. Decomposition of aniline in supercritical water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 90, p. 51–62, 2002.

RAJAMANICKAM, D.; SHANTHI, M. Photocatalytic degradation of an azo dye Sunset Yellow under UV-A light using TiO<sub>2</sub>/CAC composite catalysts. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 128, p. 100–108, 2014.

RAMTEKE, L.P.; GOGATE, P.R. Removal of ethylbenzene and p-nitrophenol using combined approach of advanced oxidation with biological oxidation based on the use

of novelmodified prepared activated sludge. **Process Safety and Environmental Protection**, v.95, p. 146–158, 2015.

REDDY, K.M.; MANORAMA, S.V.; REDDY, A.R. Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, v.78, p. 239–245, 2002.

ROBERT, D.; DONGUI, J.V.; WEBER, J. Heterogeneous photocatalytic degradation of 3-nitroacetophenone in TiO<sub>2</sub> aqueous suspension. **Journal of Photochemistry and Photobiology: A Chemistry**, v. 156, p. 195- 200, 2003.

RODRÍGUEZ-TORRES, C.E.; CABRERA, A.F.; ERRICO, L.A.; ADÁN, C.; REQUEJO, F.G.; WEISSMANN, M.; STEWART, S.J.. Local structure and magnetic behaviour of Fe-doped TiO<sub>2</sub> anatase nanoparticles: experiments and calculations. **Journal of physics: condensed matter**. V.20, p. 135-210, 2008.

RODRÍGUEZ-TORRES, C.E.; CABRERA, A.F.; FÉRNANDES VAN RAAP, M.B.; SÁNCHEZ, F.H. Mössbauer study of mechanical alloyed Fe-doped TiO<sub>2</sub> compounds. **Physica B** v. 354, p. 67–70, 2004.

RUSSEL, J. B. Química Geral. São Paulo: **Makron Books**, v. 2, p. 1268, 1994.

SALEM, V. Tingimento Têxtil: fibras, conceitos e tecnologias. São Paulo: Blucher: Golden Tecnologia, 2010.

SCHMAL, M. **Catálise Heterogênea**, v. 1, p. 287, 2011.

SEKIYA, T.; YAGISAWA, T.; KAMIYA, N.; MULMI, D.D.; KURITA, S.; MURUKAMI, Y.; KODAIRA, T. Defects in anatase TiO<sub>2</sub> single crystal controlled by heat treatments. **Journal of the Physical Society Japan**, v.73, p. 703, 2004.

SHAN, A.Y.; GHAZI, T.I.M.; RASHID, S.A. Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review. **Applied Catalysis. A General**, v. 389, p. 1–8, 2010.

SHARMA, R.K.; GULATI, S.; PURI, A. Green Chemistry Solutions to Water Pollution. **Water Reclamation and Sustainability**, p. 57-75, 2014.

SHU, H.Y.; CHANG, M.C. Decolorization effects of six azo dyes by O<sub>3</sub>, UV/O<sub>3</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes. **Dyes and Pigments**, v. 65, p. 25-31, 2005.

SMITH, B. **Plastics and the Environment**. John Wiley and Sons Inc., p. 293-295, 2013.

SOUKUP, K.; TOPKA, P.; HEJTMÁNEKA, V.; PETRÁS, D.; VALES, V.; SOLCOVÁ, O. Noble metal catalysts supported on nanofibrous polymeric membranes for environmental applications. **Catalysis Today**, v. 236, p.3–11, 2014.

STASZEWSKI, M.; MYCZKOWSKI, Z.; BILEWSKA, K.; SOSIŃSKI, R.; LIS, M.; CZEPELAK, M.; KOŁACZ, D. High-energy milling as a method for obtaining tetragonal form of PbO. **Journal of achievements in material and manufacturing engineering**, v. 52, 2012.

SUBHASH, B.; KRISHNAKUMAR, B.; VELMURUGAN, R.; BALACHANDRAN, S.; SWAMINATHAN, M. Synthesis, characterization and catalytic activity of co-doped Ag–Au–ZnO for MB dye degradation under UV-A light. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 16, p. 859–867, 2013.

SUBHASH, B.; KRISHNAKUMAR, B.; VELMURUGAN, R.; SWAMINATHAN. Photodegradation of an azo dye with reusable SrF<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> under UV light and influence of operational parameters. **Separation and Purification Technology**, v. 101, p. 98–106, 2012.

SURI, R.P.S.; LIU, J.; HAAND, D.W.; CRITTENDEN, J.C.; PERRAM, D.L.; MULLINS, M.E. Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water. **Water Environmental Research**, v.65, p.665-673, 1993.

SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in Materials Science**, v. 46, p. 1-184, 2001.

TAKEDA, N.; TORIMOTO, T.; SAMPATH, S.; KUWABATA, S.; YONEYAMA, H. Effect of supports for titanium dioxide loading on enhancement of photodecomposition rate of gaseous propionaldehyde. **Journal of Physical Chemistry**, v. 99, p. 9986-9991, 1995.

TAKEUCHI, M.; KIMURA, T.; HIDAKA, M.; RAKHMAWATY, D.; ANPO, M. Photocatalytic oxidation of acetaldehyde with oxygen on TiO<sub>2</sub>/ZSM-5 photocatalysts: Effect of hydrophobicity of zeolites. **Journal of Catalysis**, v. 246, p. 235–240, 2007.

TANGRI, N. Essential Action, USA for the Global Alliance for Incinerator Alternatives/Global Anti-Incinerator Alliance (GAIA). "Waste Incineration: A Dying Technology" "Waste Incineration: A Dying Technology". 2003. Acessado em <<http://www.noburn.org/downloads/Waste%20Incineration%20%20A%20Dying%20Technology.pdf>> 20 de Julho de 2015.

TAUC, J.; GRIGOVVICI, R.; VANCU, A. Physical States Solid. V.15, p. 627. 1996. In: SILVA, K.C. Estudo das propriedades termo-ópticas de vidros teluretos e calcogenetos em função da temperatura e do comprimento de onda. Dissertação (Mestrado em Física). UEM, 2006.

TEIXEIRA, I. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Conselho Nacional Do Meio Ambiente – CONAMA. Ministério do Meio Ambiente. Distrito Federal, 2011. Acessado em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/res43011.pdf>> em 20 de janeiro de 2016.

TONEJC, A.; TONEJC, A.M.; BAGOVIĆ, D.; KOSANOVIĆ, C. Comparinon of the transformation sequence from  $\gamma$ -AlOOH (boehmite) to  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (corundum) induced by heating and by ball-milling. **Materials Science and Engineering: A**, V. 81–182, P. 1227–1231, 1994.

UENO, K., MISAWA, H. Surface plasmon-enhanced photochemical reactions. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* v.15, p. 31–52, 2013.

UNESCO. United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization. **Water for a sustainable world**, França, 2015. Disponível em: <<http://unwater.org>>. Acesso em: 6 junho 2015.

VELMURUGAN, R.; KRISHNAKUMAR, B.; SUBHASH, B.; SWAMINATHAN, M. Preparation and characterization of carbon nanoparticles loaded TiO<sub>2</sub> and its catalytic activity driven by natural sunlight. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 108, p. 205–212, 2013.

VERBRUGGEN, S.W. TiO<sub>2</sub> photocatalysis for the degradation of pollutants in gas phase: From morphological design to plasmonic enhancement. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 24, p. 64–82, 2015.

WANG, Q., HUI, J., YANG, L., HUANG, H., CAI, Y., YIN, S., DING, Y. Enhanced photocatalytic performance of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/H-ZSM-5 composite for rhodamine B degradation under UV light irradiation. **Applied Surface Science**, v. 289, p. 224–229, 2014.

WEI, C.; LIN, W.Y.; ZAINAL, Z.; WILLIAMS, N.E.; ZHU, K.; KRUZIC, A.P.; SMITH, R.L.; RAJESHWAR, K. Bactericidal activity of TiO<sub>2</sub> photocatalyst in aqueous media: toward a solar-assisted water disinfection system. **Environmental Science of Technology**, v. 28, p. 934–938, 1994.

XIE, T.; SULLIVAN, N.; STEFFENS, K.; WEN, B.; LIU, G.; DEBNATH, R.; DAVYDOV, A.; GOMEZ, R.; MOTAYE, A. UV-assisted room-temperature chemiresistive NO<sub>2</sub> sensor based on TiO<sub>2</sub> thin film. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 653, p. 255–259, 2015.

XIONG, D.; FANG, T.; YU, L.; SIMA, X.; ZHU, W. Effects of nano-scale TiO<sub>2</sub>, ZnO and their bulk counterparts on zebrafish: Acute toxicity, oxidative stress and oxidative damage. **Science of the total Environment**, v. 409, p. 1444–1452, 2011.

YAHIRO, H.; MIYAMOTO, T.; WATANABE, N.; YAMAURA, H. Photocatalytic partial oxidation of *p*-methylstyrene over TiO<sub>2</sub> supported on zeolites. **Catalysis Today**, v. 120, p. 158–162, 2007.

YEMMIREDDY, V.K.; HUNG, Y.C. Effect of binder on the physical stability and bactericidal property of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) nanocoatings on food contact surfaces. **Food Control**, v. 57, p. 82–88, 2015.

ZAINUDIN, N.F.; ABDULLAH, A.A.; MOAHAMED, A.R. Characteristics of supported nano-TiO<sub>2</sub>/ZSM-5/silica gel (SNTZS): Photocatalytic degradation of phenol. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, p. 299–306, 2010.

ZHANG, F.Z.; GUO, X.W.; WANG, X.S.; LI, G.Y.; ZHAO, Q.; BAO, X.H.; HAN, X.W.; LIN, L.W. Preparation and characterization of titanium-containing MFI from highly siliceous ZSM-5: effect of precursors synthesized with different templates. **Materials Chemistry and Physics**, v. 60, p. 215–220, 1999.

ZHANG, W.; BIA, F.; YUA, Y.; HEB, H. Phosphoric acid treating of ZSM-5 zeolite for the enhanced photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>/HZSM-5. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 372, p. 6–12, 2013

ZHANG, X.; YANG, H.; ZHANG, F.; CHAN, K.; Preparation and characterization of Pt-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> mesoporous materials and visible-light photocatalytic performance. **Materials Letter**, v. 61, p. 2231–2234, 2007.