

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

Diógenes Frederichi

**AVALIAÇÃO DE UM SISTEMA FOTOCATALÍTICO NA
DESCOLORAÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS UTILIZANDO TELAS
DE POLIÉSTER REVESTIDAS COM TiO₂ E ZnO**

Maringá-PR
Março de 2019

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

**AVALIAÇÃO DE UM SISTEMA FOTOCATALÍTICO NA
DESCOLORAÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS UTILIZANDO TELAS
DE POLIÉSTER REVESTIDAS COM TiO₂ E ZnO**

Diógenes Frederichi

Engenheiro Químico, UEM, 2017

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Mara Heloisa
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, nas áreas de Catálise, Cinética e
Reatores.

Maringá-PR
Março de 2019

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

F852a Frederichi, Diógenes
Avaliação de um sistema fotocatalítico na
descoloração de corantes têxteis utilizando telas de
poliéster revestidas com TiO_2 e ZnO / Diógenes
Frederichi. -- Maringá, PR, 2019.
109 f.: il. color.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Mara Heloisa Neves Olsen
Scaliante.

Dissertação (doutorado) - Universidade Estadual
de Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de
Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, 2019.

1. Efluente têxtil. 2. Tratamento fotocatalítico.
2. Poliéster. 3. Fotocatálise. I. Scaliante, Mara
Heloisa Neves Olsen, orient. II. Universidade
Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia.
Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Química. III. Título.

CDD 23.ed. 660.2995

Márcia Regina Paiva de Brito – CRB-9/1267

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 Diógenes Frederichi perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 27 de março de 2019.

COMISSÃO JULGADORA

Prof.^a Dr.^a Mara Heloisa Neves Olsen Scaliante
Orientadora / Presidente

Prof.^a Dr.^a Onélia Aparecida Andreo dos Santos
Membro

Prof.^a Dr.^a Valquíria Aparecida dos Santos Ribeiro
Membro

*Aos meus pais, Rivaldo e Maria de Fátima,
por sempre me apoiarem e serem exemplo
de dedicação e honestidade.*

Dedico

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a eterna gratidão a minha mãe Maria de Fátima, pelo grande exemplo e dedicação, por sempre apoiar minhas decisões e por todo seu amor. E também ao meu pai Rivaldo Francisco, pessoa de poucas palavras e de coração infinito, por ser exemplo de honestidade, mostrando que é por meio do trabalho que se constrói uma família.

Aos meus irmãos Daniela e Diego, pelo apoio e por torcerem pelo meu sucesso.

À minha namorada Rudimila, por me apoiar, incentivar e por fazer parte da minha vida.

Agradeço minha orientadora e professora, a Dr.^a Mara Heloisa Neves Olsen Scaliante, pelas orientações e principalmente pela oportunidade e a confiança a mim imposta nesse trabalho.

À banca examinadora, Dr.^a Valquíria Aparecida dos Santos Ribeiro e Dr.^a Onélia Aparecida Andreo dos Santos, pela colaboração e pelo aceite do convite.

Aos amigos da Engenharia Química, pelas dicas, esclarecimentos e momentos de descontração.

Aos Técnicos e Engenheiros do Departamento de Engenharia Química (UEM), pelo auxílio e prestação.

À Universidade Estadual de Maringá.

A todos que direta ou indiretamente me auxiliaram na execução desse projeto.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro a essa pesquisa.

AVALIAÇÃO DE UM SISTEMA FOTOCATALÍTICO NA DESCOLORAÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS UTILIZANDO TELAS DE POLIÉSTER REVESTIDAS COM TiO₂ E ZnO

AUTOR: DIÓGENES FREDERICHI

ORIENTADORA: MARA HELOISA NEVES OLSEN SCALIANTE

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, BL E46 – 11; CEP 87020-900 – Maringá – PR, Brasil, defendida em 27 de Março de 2019. 109p.

RESUMO

A preocupação com a gestão de resíduos aumentou consideravelmente com o crescimento das atividades industriais. Com isso, as técnicas de tratamento de efluentes ganharam espaço para mitigação desses impactos. Mas alguns contaminantes provenientes de processos industriais continuam sendo uma preocupação até mesmo após sua remoção das águas residuais, como é o caso dos efluentes têxteis, necessitando de técnicas mais avançadas para obter completa degradação de seus compostos. Dessa forma, os Processos Oxidativos Avançados, tendo a fotocatalise heterogênea como grande representante, tem ganhado a atenção da comunidade científica pelo seu grande potencial em eliminar moléculas orgânicas. O objetivo desse trabalho foi avaliar o desempenho de um sistema fotocatalítico na descoloração de corantes têxteis em um reator anular de fluxo empistonado com irradiação de luz artificial UVA e UVC. Os catalisadores TiO₂ e ZnO foram imobilizados em telas de poliéster para melhor funcionalização. Os revestimentos foram caracterizados de acordo com suas propriedades texturais e morfológicas. O sistema atingiu níveis de descoloração de até 91,70% para o sistema em refluxo com 200 minutos de reação e 76,28% para o sistema em fluxo contínuo com tempo de residência teórico de 200 minutos.

Palavras-chave: TiO₂; ZnO; revestimento fotocatalítico; poliéster; reator anular.

**EVALUATION OF A PHOTOCATALYTIC SYSTEM IN THE
DISCOLORATION OF TEXTILE DYES USING POLYESTER
SCREENS COATED WITH TiO₂ AND ZnO**

AUTHOR: DIÓGENES FREDERICHI

SUPERVISOR: MARA HELOISA NEVES OLSEN SCALIANTE

Master Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá; Colombo Av., 5790, BL E46 – 11; ZIP 87020-900 – Maringá – PR, Brazil, presented in March, 27th 2019. 109p.

ABSTRACT

Waste managing concern has considerably increased with the grown of industrial activities. Therefore, the effluent treatment techniques have gained space to mitigate these impacts. However some contaminants from industrial processes continue to be a concern even after removing them from the waste water, as in textile effluents, requiring more advanced techniques to obtain complete degradation of their compounds. Thus, the Advanced Oxidative Processes, having heterogeneous photocatalysis as a great representative, has gained the attention of the scientific community because of its great potential to eliminate organic molecules. The objective of this work was to evaluate the performance of a photocatalytic system in the discoloration of textile dyes in an annular plug flow reactor with UVA and UVC artificial light irradiation. The TiO₂ and ZnO catalysts were immobilized on polyester screens for better functionalization. The coatings were characterized according to their textural and morphological properties. The discoloration in the system reached levels of up to 91.70% using the reflux system in 200 minutes of reaction and 76.28% using the continuous flow system in a theoretical residence time of 200 minutes.

Keywords: TiO₂; ZnO; photocatalytic coating; polyester; annular reactor.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: estrutura química do Laranja Reativo 16.	20
Figura 2.2: esquema ilustrativo das reações de oxidação e redução no meio reacional.....	27
Figura 2.3: representação estrutural das fases (a) anatase, (b) rutilo e (c) brookita do TiO ₂ . .	30
Figura 2.4: representação estrutural da fase cristalina wurtzita do ZnO.	32
Figura 2.5: exemplos de reatores tipo tanque agitado com irradiação externa (a) e interna (b).	34
Figura 2.6: desenho esquemático de reator tipo tubular com irradiação luminosa externa (nesse caso solar) (a) e sua imagem real (b).	35
Figura 2.7: reator anular de leito empacotado (a) com vaso de reação (1), agitador (2), phmetro (3), fotoreator (4), lâmpada UV (5), termostato (6) e bomba seringa (7); e reator anular (b) com parede do reator (1), zona de reação (2), tubo de quartzo (3), lâmpada UV (4), entradas de ar (5,6), saída da amostra (7), entrada de amostra e catalisador (8), entrada e saída de água quente e fria (9,10) e agitador aquecedor (11).	36
Figura 2.8: desenho esquemático de um reator de escoamento laminar.	37
Figura 2.9: padrão de formação genérico da cadeia polimérica.	40
Figura 2.10: processo esquemático de polimerização do PET.	40
Figura 2.11: variação da velocidade de reação com a massa de catalisador (a), com o comprimento de onda de absorção (b), com a concentração de reagentes (c) e com a temperatura (d).	45
Figura 2.12: influência do fluxo luminoso (Φ) na velocidade de reação.	46
Figura 2.13: estrutura molecular do RB250 (a) e do RB222 (b).	48
Figura 3.1: esquema ilustrativo da metodologia do projeto.	51
Figura 3.2: visão frontal da cuba (a), visão superior da cuba (b) e tela de poliéster limpa com dimensões de 38cm x 18cm (c).	53
Figura 3.3: esquema ilustrativo do módulo experimental de espectroscopia fotoacústica.....	56
Figura 3.4: reservatório de efluente não tratado (1), bomba (2), agitador magnético (3), reator (4), válvula de estrangulamento (5), válvula controle de vazão (6), reservatório de efluente tratado (7) e reator eletrônico 15W (8).	59
Figura 3.5: ilustração da (a) altura do reator e (b) corte superior com dimensões da parede do reator (1), do catalisador (2), do tubo de quartzo (3) e lâmpada de 15W no centro (4).	60
Figura 3.6: varredura dos corantes utilizados nos ensaios.	62
Figura 4.1: difratogramas de raios X do TiO ₂ comercial (a) e do TiO ₂ revestimento (b).	65

Figura 4.2: difratogramas de raios X do ZnO comercial (a) e do ZnO revestimento (b).	66
Figura 4.3: MEV com ampliação de 500 (a) e 5000x (b) da tela revestida com TiO ₂	68
Figura 4.4: MEV com ampliação de 500 (a) e 5000x (b) da tela revestida com ZnO.	68
Figura 4.5: EDS das telas revestidas com TiO ₂ (a), com ZnO (b) e sem revestimento (c).	69
Figura 4.6: MEV da tela sem revestimento com ampliação de 500x (a) e 5000x (b).	69
Figura 4.7: espectro FT-Raman do TiO ₂ comercial (a) e do TiO ₂ revestimento (b).	72
Figura 4.8: espectro FT-Raman do ZnO comercial (a) e do ZnO revestimento (b).	73
Figura 4.9: espectro ATR do TiO ₂ comercial (a), ZnO comercial (c), TiO ₂ revestimento (b) e do ZnO revestimento (d).	75
Figura 4.10: método direto de plotagem Tauc para os espectros fotoacústicos do TiO ₂ comercial (a), TiO ₂ revestimento (b), ZnO comercial (c) e ZnO revestimento (d).	76
Figura 4.11: espectro fotoacústico do TiO ₂ comercial (i), ZnO comercial (ii), ZnO revestimento (iii) e do TiO ₂ revestimento (iv).	77
Figura 4.12: perfil de descoloração do RB 250 utilizando ZnO (a) e TiO ₂ (b).	80
Figura 4.13: perfil de descoloração do cortante RB222 em pH 4 (a) e 9 (b).	80
Figura 4.14: perfil de fotólise do cortante RB 250 (a) e do RB 222 (b).	81
Figura 4.15: variações de pH do RB 250 (a) e do RB 222 (b).	82
Figura 4.16: perfil de descoloração do cortante RB250 em pH 4 (a) e 9 (b).	82
Figura 4.17: perfil de descoloração do cortante RB250 em radiação UVA (a) e UVC (b).	83
Figura 4.18: perfil de descoloração do RB250 (a) e variação de pH (b).	84
Figura 4.19: regressão linear de $\ln CACA_0$ versus t com diferentes condições de reação para o RB250.	86
Figura 4.20: perfil de varredura UV-Vis utilizando TiO ₂ #Poliéster (a) e ZnO#Poliéster (b).	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: exemplo de variações nos parâmetros de qualidade de um efluente ao decorrer do ano em uma indústria de tingimento.....	19
Tabela 2.2: exemplos de grupos cromóforos e auxocromos.....	22
Tabela 2.3: sistemas típicos de processos oxidativos avançados.	26
Tabela 2.4: exemplos de semicondutores e suas aplicações.....	28
Tabela 2.5: exemplos de utilização do dióxido de titânio em processos catalíticos.....	30
Tabela 2.6: exemplos de aplicação do óxido de zinco.....	33
Tabela 2.7: exemplos de suportes catalíticos para uso em fotocatalise.....	38
Tabela 2.8: eficiência de remoção pelo método disperso e pelo método imobilizado.	39
Tabela 2.9: métodos de pré-tratamento e deposição catalítica.	42
Tabela 2.10: características dos revestimentos em polímeros encontrados na literatura.	43
Tabela 2.11: características dos corantes RB250 e RB222.	48
Tabela 3.1: faixas de radiação do Ultravioleta.	59
Tabela 3.2: variação dos parâmetros reacionais e seus níveis.....	61
Tabela 4.1: variações de massa no processo de síntese dos catalisadores.....	63
Tabela 4.2: parâmetros de fase dos catalisadores de TiO ₂	67
Tabela 4.3: área superficial pelos métodos BET, BJH e DH.	70
Tabela 4.4: volume total de poros e volume de poros pelos métodos BJH e DH.	71
Tabela 4.5: raio médio de poros e raio de poros pelos métodos BJH e DH.....	71
Tabela 4.6: modos vibracionais da estrutura de TiO ₂ em fase anatase.....	73
Tabela 4.7: energia de <i>band gap</i> (<i>E_{bg}</i>) dos fotocatalisadores por dois métodos distintos. ...	76
Tabela 4.8: desempenho das reações com sistema em batelada com refluxo.	79
Tabela 4.9: desempenho das reações com sistema em fluxo contínuo.....	84
Tabela 4.10: valores de <i>K_{ap}</i> utilizando radiação UVA e o corante RB250.....	85
Tabela 4.11: valores de <i>K_{ap}</i> utilizando radiação UVA e o corante RB250 por método iterativo.....	87
Tabela 4.12: parâmetros cinéticos utilizando iterações com o uso do MatLab® para o RB250 com irradiação UVA.....	88
Tabela 4.13: constantes de velocidade aparente encontradas na literatura pelo método LH. .	89

LISTA DE SIGLAS E NOMENCLATURAS

A(%)	Percentual de fase anatase
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
C_A	Concentração de A
C_{A0}	Concentração de A inicial
c	Velocidade da luz
COT	Carbono Orgânico Total
DBO ₅	Demanda Bioquímica de Oxigênio (média de 5 dias de incubação)
D(%)	Percentual de descoloração
DQO	Demanda Química de Oxigênio
e_{BC}^-	Elétron na banda de condução
E_g	Energia de <i>band gap</i>
E°	Potencial oxidativo
h	Constante de Planck
h_{BV}^+	Lacuna positiva na banda de valência
h_ν	Energia de fótons
I_A	Intensidade de pico na fase anatase
I_R	Intensidade de pico na fase rutila
K_{ap}	Constante cinética aparente
K	Constante de adsorção
k	Constante cinética
TiO ₂	Dióxido de titânio
TIT	Tetraisopropóxido de titânio
UT	Unidades de Toxicidade
UV	Ultravioleta
UVA	Ultravioleta de região A
UVC	Ultravioleta de região C
ZnO	Óxido de zinco

SUMÁRIO

RESUMO.....	V
LISTA DE FIGURAS.....	VII
LISTA DE TABELAS.....	IX
LISTA DE SIGLAS E NOMENCLATURAS.....	X
1 INTRODUÇÃO	14
1.1 Objetivos.....	16
1.1.1 Objetivos gerais.....	16
1.1.2 Objetivos específicos.....	16
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1 Efluentes industriais.....	17
2.1.1 Efluente de indústria têxtil.....	18
2.2 Corantes têxteis.....	19
2.3 Tratamento de efluente têxtil.....	22
2.3.1 Processos oxidativos avançados.....	24
2.4 Fotocatalisadores.....	27
2.4.1 Dióxido de titânio.....	29
2.4.2 Óxido de zinco.....	31
2.4.3 Compósitos a base de zinco e titânio.....	33
2.5 Reatores fotocatalíticos.....	33
2.6 Suporte catalítico.....	37
2.6.1 Poliéster.....	40
2.6.2 Revestimentos fotocatalíticos.....	41
2.7 Influência dos parâmetros reacionais.....	44
2.8 Avaliações cinéticas.....	47
2.9 Abordagem geral.....	48
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	50
3.1 Materiais para síntese dos catalisadores.....	50

3.2	Preparo da solução ligante	50
3.3	Revestimento com TiO ₂	52
3.4	Revestimento com ZnO	52
3.5	Caracterização dos catalisadores.....	53
3.5.1	Difração de raios X (DRX).....	54
3.5.2	Medidas de adsorção e dessorção de N ₂	54
3.5.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	55
3.5.4	Espectroscopia de energia dispersiva (EDS).....	55
3.5.5	Espectroscopia fotoacústica (PAS).....	56
3.5.6	Espectroscopia Raman por transformada de Fourier (FT-Raman).....	57
3.5.7	Espectroscopia de Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR).....	58
3.6	Módulo reacional	58
3.7	Planejamento experimental.....	60
3.8	Preparo do efluente	61
3.9	Análise do efluente tratado	61
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
4.1	Acúmulo de massa de catalisador no suporte	63
4.2	Caracterização dos materiais	64
4.2.1	DRX.....	64
4.2.2	MEV e EDS	67
4.2.3	Adsorção e dessorção de N ₂	70
4.2.4	FT-Raman.....	72
4.2.5	FTIR-ATR	74
4.2.6	PAS.....	75
4.3	Resultados fotocatalíticos	78
4.3.1	Sistema em batelada com refluxo.....	78
4.3.2	Sistema em fluxo contínuo	83

4.4	Cinética de reação	85
4.5	Ensaio com efluente industrial	90
5	CONCLUSÕES.....	92
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	93
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	94
	ANEXO A.....	107
	ANEXO B.....	108

1 INTRODUÇÃO

A grande variação de cores artificiais em produtos do mercado atual traz uma beleza agradável e atende diferentes gostos e opiniões, com isso, a indústria de corantes e pigmentos vem empregando uma larga produção para alimentar o mercado, seja do setor têxtil, de alimentos, de couros, de tintas, plásticos e muitos outros (DOS SANTOS et al., 2007). O simples despejo de águas residuais coloridas em um corpo hídrico pode causar o impedimento da passagem de luz, impossibilitando a fotossíntese de algas e plantas subaquáticas, desequilibrando totalmente a vida aquática local daquele sistema. Assim, passou-se a gerar uma grande preocupação ambiental em relação às indústrias que utilizam esse tipo de matéria-prima devido aos problemas relatados com essas atividades (CERVANTES et al., 2009; WEISBURGER, 2002), fazendo com que cresça cada dia mais a ciência e a pesquisa com o foco nesses tipos de materiais, seja para melhorar a qualidade de corantes e pigmentos ou para desenvolver processos que minimizem os impactos desses compostos no meio ambiente.

Vários métodos convencionais de tratamento de efluentes, como gradeamento, precipitação e outras técnicas mecânicas e químicas, não são capazes de retirar toda carga orgânica existente em águas residuais têxteis e, muitas vezes, apenas separam todos esses compostos do efluente, necessitando de outras técnicas para eliminá-los (ABID et al., 2017). Devido à formação de radicais hidroxila, por exemplo, que possui um alto potencial de oxidação, os processos oxidativos avançados (POA), segundo vários autores, atingem resultados promissores para mineralização de grande parte desses compostos em combinação com processos de tratamento tradicionais (HINCAPIÉ et al., 2005; SUDRAJAT; BABEL, 2016).

A fotocatalise heterogênea se enquadra como um POA, com o objetivo de obter mais viabilidade e melhores resultados de degradação (NOSSOL et al., 2016). O processo de degradação fotocatalítica consiste em oxidar ou reduzir moléculas por meio da excitação de um material com propriedades específicas utilizando a luz. Ao ser bombardeado por radiação eletromagnética em um comprimento de onda (λ) específico, o material absorve os fótons que possuem energia superior ou igual ao seu *band gap*, gerando pares de elétron/lacuna em sua superfície, que são chamados de banda de condução (e_{BC}^-) e banda de valência (h_{BV}^+), respectivamente. Esses pares de elétron/lacunas podem se recombinarem para seu estado menos energético ou proporcionar a oxidação ou redução de espécies do meio reacional (CHIOU et al., 2006).

Devido sua estabilidade química, baixo custo, não toxicidade, alta atividade fotoquímica e estabilidade em ampla faixa de pH, o dióxido de titânio (TiO_2) é o semicondutor mais utilizado em fotocatalise heterogênea, mas existem outros que apresentam resultados promissores nessa área, como é o caso do óxido de zinco (ZnO), sendo possível encontrar inúmeros trabalhos atuais sobre esse semicondutor na literatura (CERVANTES et al., 2009; SUDRAJAT; BABEL, 2016).

Um grande problema em fotocatalise heterogênea é a separação dos materiais fotocatalíticos do meio reacional, uma vez que processos de separação elevam o custo total do processo e requer mais tempo. Também há uma grande perda de atividade fotocatalítica e de material em todo esse processo, sem falar da dificuldade de dispersão de luz (GUO et al., 2012). Dessa forma, para minimizar esses fatores, a imobilização dos semicondutores em um suporte é uma boa alternativa, ainda mais quando se trata de sistemas contínuos, sendo que o grande foco é a não interrupção do processo de reação, maximizando-se a produção. Muitos estudos envolvendo suportes como cerâmicas (BORGES et al., 2016), vidro (CHIOU et al., 2006) e também aço inoxidável (MURGOLO et al., 2017), tem apresentado ótimos resultados de modo geral.

Dentre as inúmeras opções de materiais que podem ser utilizados como suporte, uma alternativa são os poliésteres, que é uma categoria de polímero que possui em sua estrutura o grupo funcional éster. Esses materiais poliméricos apresentam uma relativa estabilidade térmica e química, é flexível e moldável, possui resistência à luz UV e também é de baixo custo, podendo ser encontrado facilmente em centros comerciais (DONELLI et al., 2010). Por esses motivos é um excelente suporte catalítico, que atualmente vem sendo reportado por alguns pesquisadores (SUDRAJAT, 2017; ZEGHIOUD et al., 2017).

Em geral, para reações em fase líquida, é comumente utilizado Reatores Contínuos de Tanque Agitado (CSTR) (FOGLER, 2009), entretanto, devido à necessidade de irradiação luminosa em toda superfície do catalisador, a inserção de uma fonte de luz no centro do sistema faz com que o reator seja do tipo anular, sem agitação interna, com a reação ocorrendo ao longo do reator, característica semelhante a um PFR. Esse perfil de reator é muito explorado na literatura (MOHAMMADI; SABBAGHI, 2014).

Neste trabalho, utilizou-se dois semicondutores, TiO_2 e ZnO , que empregaram a função de fotocatalisadores após serem imobilizados em telas de poliéster (TiO_2 #Poliéster e ZnO #Poliéster, respectivamente), seguindo metodologia adaptada de Jo e Tayade (2016), com o objetivo de degradar os corantes reativos RB250 e RB222 em um reator anular de fluxo contínuo. Parâmetros como pH e tipo de irradiação ultravioleta foram investigados e análises

de descoloração foram feitas utilizando espectrofotômetro. Os catalisadores foram caracterizados de acordo com sua morfologia e textura, trazendo discussões relevantes em paralelo à literatura atual.

Espera-se que esse trabalho contribua para o planejamento e desenvolvimento de projetos industrial de sistemas contínuos de degradação fotocatalítica, atendendo a grande demanda do mercado por soluções limpas e acessíveis no que diz respeito à sustentabilidade ambiental.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivos gerais

O objetivo desta pesquisa foi desenvolver um sistema fotocatalítico de fluxo contínuo utilizando TiO_2 /Poliéster e ZnO /Poliéster como fotocatalisadores para degradar os corantes industriais *Reactive Blue C.I. 250* (RB250) e *Reactive Blue C.I. 222* (RB222).

1.1.2 Objetivos específicos

- Projetar e executar o projeto de um reator fotocatalítico de fluxo contínuo, bem como avaliar as melhores condições de operação;
- Adaptar metodologias adequadas para o revestimento de TiO_2 e também ZnO em telas de poliéster;
- Avaliar a degradação dos corantes industriais reativos RB250 e RB222, fazendo uma comparação entre os resultados obtidos entre o TiO_2 /Poliéster e o ZnO /Poliéster;
- Realizar testes fotocatalíticos em fluxo contínuo nas melhores condições de operação;
- Realizar testes fotocatalíticos com efluente de uma lavanderia têxtil.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesse capítulo serão apresentados os principais temas e assuntos que englobam a temática desse trabalho, fazendo ligações de pensamentos e conclusões de vários autores de diferentes áreas de pesquisa. E também a fundamentação teórica necessária para a compreensão geral do estudo.

2.1 Efluentes industriais

Um efluente industrial é todo despejo gerado e que é descartado em alguma etapa de um processo industrial, seja com componentes remanescentes do processo produtivo ou até mesmo produzidos durante as etapas. De maneira mais específica, segundo a Associação Brasileira de Normas Técnicas, efluentes líquidos industriais são:

Despejos líquidos provenientes das áreas de processamento industrial, incluindo os originados nos processos de produção, as águas de lavagem de operação de limpeza e outras fontes, que comprovadamente apresentem poluição por produtos utilizados ou produzidos no estabelecimento industrial (ABNT, 1987).

O rápido aumento dos setores industriais tem trazido efeitos prejudiciais provenientes de quase todas as áreas de produção que geram resíduos. Uma enorme gama de tratamentos de resíduos industriais foi adotada nos últimos anos, mas ainda assim, cinco grandes setores industriais se destacam pelo seu grande potencial poluente, que de acordo com Prabakar et al. (2018), são: indústria de papel e celulose, indústria do setor de fabricação de carvão, petroquímica, indústrias farmacêuticas e indústrias têxteis.

As indústrias de papel e celulose geram um efluente que pode ser fatal para a vida aquática, alterando o balanço iônico do meio e também causando deficiência na atividade de biotransformação enzimática. Nesse sentido, muitos estudos vêm sendo reportados na literatura para contornar os problemas provenientes desse tipo de indústria (MEYER et al., 2018), como precipitação termoquímica, processos de adsorção, eletrocoagulação e também processos oxidativos avançados (PANIZZA, 2018; PRABAKAR et al., 2018).

Segundo Panizza (2018), as águas residuais da indústria petroquímica são de extremo perigo ambiental, pois possuem alta DQO, concentração elevada de fenóis, benzeno, metais pesados, sólidos suspensos, surfactantes e inibidores de corrosão. Isso não é diferente nas

indústrias farmacêuticas, que são consideradas ativos de alto valor para o baixo volume de produtos que sintetizam. Esse setor utiliza matérias-primas baseadas em compostos orgânicos e inorgânicos, solventes e catalisadores. Seu efluente é caracterizado pela alta DBO e DQO.

A indústria de carvão está entre as principais responsáveis por poluir o ar atmosférico com metais pesados provenientes das queimas em seus processos de produção. Esses materiais são espalhados nas regiões industriais contaminando o solo e sendo absorvidos por ingestão direta e inalação, tendo ligação com câncer pulmonar e problemas cardiovasculares (TIKPANGI et al., 2018).

Dessa forma, existem inúmeros tipos de efluentes industriais que são gerados diariamente em todo o mundo com características únicas, trazendo diferentes preocupações do ponto de vista ambiental, o que faz crescer a pesquisa por novos métodos de tratamento de efluentes.

2.1.1 Efluente de indústria têxtil

O uso de corantes e pigmentos atribui a vários produtos comerciais uma estética muito agradável e aceitável, entretanto a geração de efluentes contaminados com essas substâncias geram grandes problemas ambientais e de saúde pública (DOS SANTOS et al., 2007). A indústria têxtil gera uma grande quantidade de águas residuais contaminadas com compostos não biodegradáveis. Essas águas contaminadas por corantes são caracterizadas por possuir principalmente estruturas com grupos azo e grupos reativos (ORTS et al., 2018), responsáveis pela cor e fixação nos materiais. Junto com isso, outras funções orgânicas são encontradas, como grupos de aminas aromáticas, por exemplo, apresentando forte risco à saúde de seres humanos e outros animais, sendo comprovado o desenvolvimento de doenças como câncer no fígado e na bexiga urinária (WEISBURGER, 2002). Com isso, a preocupação com águas residuais têxteis vem crescendo a cada ano com várias propostas de tratamento e controle de emissão.

Durante o processo de tingimento dos tecidos, uma grande quantidade de água de boa qualidade é necessária, gerando um efluente com ampla carga de produtos tóxicos, devido a grande taxa de não fixação dos corantes nas fibras dos tecidos e também por outros derivados do processo de tingimento (PIZATO et al., 2017).

Em uma indústria têxtil, as características das águas residuais variam muito ao decorrer do ano, devido ao perfil, quantidades variadas de produtos que são processados e também tipo de pigmento (PAŹDZIOR et al., 2017), como pode ser visto na **Tabela 2.1**. Isso

pode refletir em uma grande dificuldade em implementar apenas um processo de tratamento para todo o efluente industrial, fazendo com que eleve muito o custo para se obter uma água com características aceitáveis para qualquer uso posterior.

Tabela 2.1: exemplo de variações nos parâmetros de qualidade de um efluente ao decorrer do ano em uma indústria de tingimento.

Parâmetros	Unidade	18/03/15	20/05/15	12/08/15	09/06/15
pH		9.62	9.87	9.51	9.44
Condutividade	(mS. cm ⁻¹)	16.6	11.3	17.16	14.63
DBO ₅ ¹	(mgO ₂ . dm ⁻³)	200	300	270	270
DQO ²	(mgO ₂ . dm ⁻³)	850	1065	940	930
DBO ₅ /DQO		0.24	0.28	0.29	0.29
Carbono Orgânico Total (COT)	(mgC. dm ⁻³)	360	410	380	240
Absorbância:					
λ = 436 nm		0.611	1.041	1.283	0.741
λ = 520 nm		0.419	0.840	1.558	0.723
λ = 620 nm		0.269	0.398	1.597	0.421
Unidades de Toxicidade (UT)		16.58	33.67	44.05	23.26

¹ Demanda Bioquímica de Oxigênio (média de 5 dias de incubação)

² Demanda Química de Oxigênio

Fonte: adaptado de Paździor et al. (2017).

Algumas das características mais relevantes dos efluentes têxteis é o alto índice de DQO e DBO₅ que eles carregam, sendo muito superior ao permitido pela legislação que regulamenta sua emissão em corpos hídricos, além disso, compostos fenólicos e sólidos sedimentáveis também são encontrados (PIZATO et al., 2017).

2.2 Corantes têxteis

Há estudos que comprovam que o tempo de meia-vida de alguns corantes pode ser de décadas, como é o exemplo do *Reactive Blue 19-Vinyl Sulfone* (RB 19-VS), levando cerca de 46 anos para desintegrar metade de sua massa (WEBER; STICKEY, 1993). Isso mostra a

grande estabilidade dos corantes sintéticos presentes no mercado e a grande preocupação do livre despejo desses compostos no ambiente.

Corantes são substâncias orgânicas que conferem cor a um substrato específico pela seletividade em absorver luz. As moléculas desses compostos, de maneira geral, possuem um agrupamento responsável pela cor (grupos cromóforos) e outro pela fixação do composto no material desejado. Um grupo cromóforo largamente encontrado nos corantes sintéticos são os agrupamentos azo. E os compostos mais famosos de acordo com seu modo de fixação são os corantes reativos (KUNZ et al., 2002). A **Figura 2.1** mostra um exemplo de corante reativo com agrupamento azo ($-N=N-$).

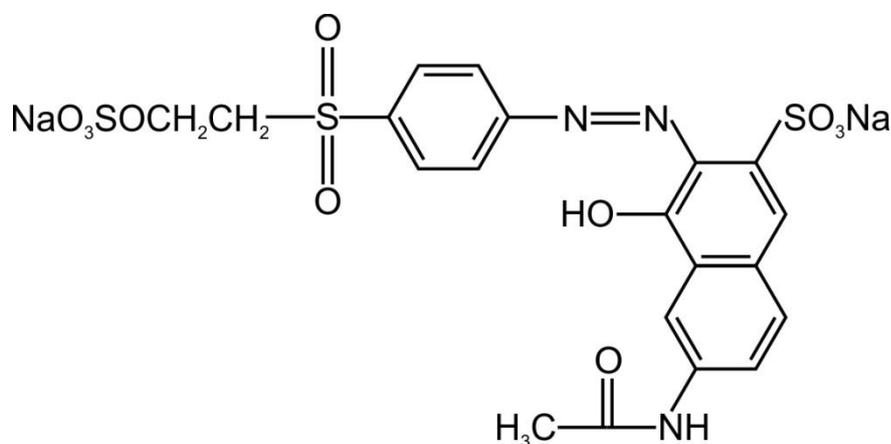


Figura 2.1: estrutura química do Laranja Reativo 16.

Segundo Guaratini e Zanoni (2000), em geral, os corantes podem fazer quatro tipos de interações com as fibras do tecido: ligações covalentes, ligações do tipo Van der Waals, ligações iônicas e ligações de hidrogênio, isso sempre dependendo do tipo de fibra e de corante que está sendo trabalhado. A seguir, uma descrição resumida de cada uma dessas interações apresentada pelos autores:

- Interações iônicas: essas interações são mútuas entre o centro positivo de agrupamentos amina e carboxilatos, que estão presentes nas fibras do tecido, e entre a carga iônica da molécula do corante ou vice-versa.
- Interações de Van der Waals: nos casos em que a molécula do corante é longa e/ou achatada, a aproximação entre orbitais π do corante e da fibra dão origem a ligações por afinidade entre as duas estruturas.
- Interações de hidrogênio: são provenientes de átomos covalentes de hidrogênio que se liga a átomos doadores, ou seja, com elétrons livres.

- Interações covalentes: essas ligações ocorrem com os resíduos nucleofílicos das fibras com a molécula do corante que possui grupos reativos (grupos eletrofílicos).

Existem inúmeros tipos de corantes no mercado, e para cada tipo de fibra de tecido, um novo corante surge com propostas de melhor fixação e padronização. Os corantes reativos, por exemplo, são excelentes no tingimento de tecidos, promovendo uma reação química com ligações covalentes com o material, porém parte desse corante acaba não reagindo com as fibras do tecido. Essa quantidade que não reage é hidrolisada e passa a fazer parte das águas residuais. Os corantes diretos, que geralmente possuem dois ou mais agrupamentos azo (bifuncionais), apresentam uma melhor fixação nos tecidos por ter mais regiões responsáveis para reagir quando comparados aos compostos que possuem apenas um agrupamento (monofuncionais), com fixações de aproximadamente 80% e 60%, respectivamente (ORTS et al., 2018), mas mesmo assim ainda é um problema nas águas residuais industriais.

Devido à ampla variação de características dessas moléculas, os pesquisadores costumam dividir os corantes em duas classes distintas: quanto ao seu modo de fixação e quanto a sua estrutura química. Guaratini e Zanoni (2000) mostram a classificação de alguns corantes segundo seu modo de fixação:

- Corantes Reativos: essa classe de corante possui como característica alta solubilidade em água e um grupo eletrofílico reativo que forma ligação covalente com grupos hidroxila das fibras de celulose, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras proteicas e também com grupos amino das poliamidas. Os principais corantes reativos possuem as funções azo e antraquinona como grupo cromóforo e clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila como grupos reativos;
- Corantes Diretos: esses corantes são solúveis em água e são capazes de tingir fibras de celulose como algodão e viscosa por meio de interações de Van der Waals. Tem a característica de possuir mais de um grupo azo em sua composição e, conseqüentemente, mais de um agrupamento reativo, que aumenta o grau de fixação nas fibras;
- Corantes Azóicos: o método de tingimento dos corantes azóicos é um pouco diferenciado. O material a ser tingido é impregnado com um composto conhecido como agente de acoplamento que apresenta alta afinidade por celulose. Em seguida a adição de um sal de diazônio (RN_2^+) provoca uma reação química com o agente de acoplamento já fixado nas fibras do material dando origem ao corante;

- **Corantes Ácidos:** esse é um grupo de corante aniônico que é caracterizado por possuir de um a três grupos sulfônicos em sua estrutura. Devido a estes grupos substituintes ionizáveis, o corante torna-se solúvel em água e tem ampla utilização no tingimento de fibras de poliamida sintética e fibras proteicas, como lã e seda.

Além desses descritos, também existem outros tipos como Corantes a Cuba, Corantes de Enxofre, Corantes Dispersivos e Corantes Pré-Metalizados.

Segundo Dos Santos et al. (2007), os corantes também podem ser classificados de acordo com sua estrutura química. Eles são compostos por grupos funcionais, chamados cromóforos, responsáveis pela sua cor, e também por auxocromos, que são estruturas anexas aos cromóforos que alteram o comprimento de onda ou a intensidade de absorção do grupo, causando ou intensificando a cor. A **Tabela 2.2** mostra alguns exemplos.

Tabela 2.2: exemplos de grupos cromóforos e auxocromos.

Cromóforos	Exemplo	Auxocromos	Exemplo
azo	$-N = N -$	amina	$-NH_3$
carbonil	$-C = O$	carboxila	$-COOH$
metino	$-CH =$	sulfonato	$-SO_3H$
nitro	$-NO_2$	hidroxila	$-OH$

Fonte: Dos Santos et al. (2007).

2.3 Tratamento de efluente têxtil

De forma geral, as etapas de tratamento de efluentes são divididas de acordo com o grau e nível de remoção de seus poluentes, e também com o tipo de destino que as águas residuais serão submetidas, seja para reuso nos processos industriais ou para consumo humano. Alguns efluentes acabam não necessitando de todas as etapas, mas as divisões mais comuns de acordo com uma empresa brasileira de tratamento de águas e efluentes (OPERSAN, 2019) são:

- **Tratamento preliminar:** nessa primeira etapa são removidos os sólidos grosseiros que podem danificar ou prejudicar as etapas posteriores do tratamento, garantindo uma maior segurança dos equipamentos. Esse tratamento pode ser realizado por grades metálicas que impedem a passagem do material ou até mesmo por processo de sedimentação (desarenação) para retirar areia e outros sólidos pesados contidos no efluente. Etapas com peneiras e caixas de retenção de óleo e gordura também são

utilizados. Mesmo que os processos avançados possuem uma alta especificidade, Prabakar et al. (2018) afirma que as etapas preliminares são de fundamental importância para preparar o efluente para as etapas posteriores, ou seja, a escolha adequada dos processos mais convencionais barateiam os processos mais avançados tornando o tratamento total dos resíduos economicamente mais viáveis;

- Tratamento primário: consiste em processos físico-químicos que visam remover os sólidos em suspensão, materiais flutuantes e matéria orgânica. As etapas desse tratamento consistem em decantação primária, reatores anaeróbios, flotação, neutralização e precipitação química. Aqui, parte da DBO já é removida;
- Tratamento secundário: nesse nível de tratamento a DBO e sólidos inorgânicos são removidos quase que totalmente. São adotados processos de lodo ativado, reatores anaeróbios de alta eficiência, filtros biológicos e precipitação química de alta eficiência;
- Tratamento terciário: nessa última etapa, o objetivo é obter um efluente de alta qualidade com etapas de adsorção em carvão ativado, osmose reversa, troca iônica, remoção de organismos patogênicos e também processos oxidativos avançados.

A descoloração de águas residuais têxteis não é uma tarefa simples. Muitos métodos incluem tratamento físico, químico, biológico e até mesmo combinações entre eles, tendo como objetivo resultados mais satisfatórios de descoloração, degradação e diminuição de toxicidade (HAO et al., 2000 e PAŹDZIOR et al., 2017), uma vez que, como já dito, as características do efluente podem variar de acordo com o tipo de corante utilizado. Em geral, a combinação de várias etapas para atingir níveis de qualidade ideais são utilizadas nas indústrias e também por pesquisadores, como reportado por Khataee e Zarei (2011), que utilizou ZnO imobilizado em conjunto com processo eletroquímico na presença de luz e também Santhanam et al. (2017), que estudaram uma combinação de processo eletroquímico, oxidação induzida pela luz (fotólise) e tratamento biológico, mostrando que essas combinações trazem resultados interessantes.

As técnicas tradicionais como gradeamento, coagulação, flotação e tratamento biológico são as mais utilizadas e viáveis no que se diz respeito a custos de implementação e manutenção. O grande problema dessas técnicas é a elevada quantidade de lodo que é gerada ao final do processo e também a ineficiência em relação à remoção de cor, toxicidade e mineralização dos compostos. Ainda têm-se os processos baseados em adsorção por carvão ativado que, como as técnicas citadas anteriormente, geram ainda uma grande quantidade de

resíduos concentrados, sem falar da seletividade que esse material apresenta, tendo dificuldade em adsorver moléculas catiônicas, por exemplo (KUNZ et al., 2002).

Em adicional, as indústrias têxteis também utilizam etapas biológicas de lodo ativado para tratamento do efluente, apresentando uma alta remoção de cor, mas infelizmente ainda não torna o processo destrutivo, gerando uma grande quantidade de lodo que deve ser destinado de forma correta posteriormente (KUNZ et al., 2002).

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) é o órgão federal que legisla e normatiza o despejo correto de efluentes industriais e cabe aos municípios seguirem suas resoluções (CONAMA, 2005). Na resolução 357 de 2005 do CONAMA, consta que não é permitida a presença de corantes provenientes de fontes antrópicas que não sejam removíveis por processos de coagulação, sedimentação e filtração convencionais. Dessa forma, alguns tipos de corantes passam a ser de grande preocupação, necessitando de técnicas mais avançadas de remoção ou de caráter destrutivo para mitigar esses problemas.

2.3.1 Processos oxidativos avançados

Os processos oxidativos avançados (POA) implicam na formação de radicais livres, como radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que possuem alto potencial oxidativo ($E^\circ=3,06\text{V}$). Esses radicais reagem de forma rápida promovendo a oxidação de uma grande gama de compostos orgânicos em um desencadeamento de reações consecutivas, podendo chegar a completa mineralização de moléculas orgânicas, formando CO_2 e H_2O como produtos finais (FIOREZE; PEREIRA; SCHMACHTENBERG, 2014), mas há muitos casos em que ocorrem formação de subprodutos. Os processos mais clássicos que envolvem a formação de radicais hidroxila são baseados em ozônio (O_3), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), luz ultravioleta (UV) e fotocatalise heterogênea (ALMEIDA; REGINA; APARECIDA, 2004).

Segundo estudos de Bilińsk et al. (2017), após POA com base em ozonização, as águas residuais têxteis podem ser reutilizadas como fonte de salmoura diretamente nos processos de tingimento têxtil, mostrando que as técnicas de POAs já é uma realidade para as indústrias do setor. Entretanto, ainda há uma grande inviabilidade na implementação de processos a base de ozônio (KHATAEE; ZAREI, 2011), por ainda possuírem custos elevados para as indústrias, uma vez que o ozônio possui uma grande instabilidade quando em fase gasosa, aproximadamente 3 segundos, necessitando da geração *in situ* para o uso em plantas de tratamento (ALMEIDA; REGINA; APARECIDA, 2004). As reações com ozônio são

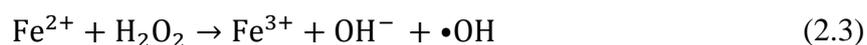
favorecidas em meio ácido, como reportado por Sharma, Ahmad e Flora (2018), seguindo a equação 2.1.



Como citado anteriormente, processos utilizando apenas O_3 já é capaz de gerar radicais hidroxila, mas Wen et al. (2016) afirma que a adição de H_2O_2 aumenta ainda mais a quantidade de radicais no meio reacional, sendo assim, uma outra técnica oxidativa avançada que apresenta bons resultados. A equação 2.2 representa o que acontece no sistema.



Processos em sistema Fenton, com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ também geram radicais hidroxila e são caracterizados como sistemas oxidativos avançados. Aqui o peróxido de hidrogênio é responsável pela geração de radicais hidroxila com o auxílio de ativadores ferrosos. A equação 2.3 exemplifica o sistema apesar de envolver muitas outras reações, mas representa o início da cadeia reacional. Esse processo tem-se mostrado muito acessível uma vez que não necessita de fontes externas como radiação UV e nem geradores, como é o caso da fotocatalise e da ozonização, respectivamente (MORAVIA et al., 2011).



Além desses, outras combinações com radiação ultravioleta também dão origem a radicais hidroxila. A **Tabela 2.3** mostra um resumo de combinações que podem ocorrer tanto com radiação ultravioleta quanto sem ela.

Tabela 2.3: sistemas típicos de processos oxidativos avançados.

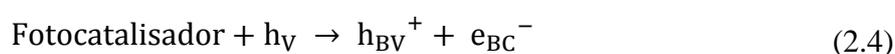
Tipo de processo	Homogêneo	Heterogêneo
Com irradiação	O ₃ /UV	Catalisador/UV
	H ₂ O ₂ /UV	Catalisador/O ₃ /UV
	O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	Catalisador/ H ₂ O ₂ /UV
	Foto-Fenton	Catalisador/O ₃ / H ₂ O ₂ /UV
Sem irradiação	O ₃ /HO ⁻	Catalisador/O ₃
	O ₃ /H ₂ O ₂	Catalisador/H ₂ O ₂
	Fenton	Catalisador/O ₃ /H ₂ O ₂

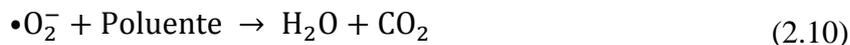
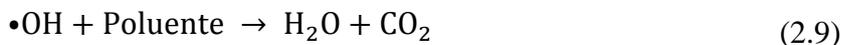
Fonte: adaptado de Fioreze, Pereira e Schmachtenberg (2014).

2.3.1.1 Fotocatálise heterogênea

O princípio da fotocatálise heterogênea consiste na absorção de irradiação eletromagnética (fótons) em um comprimento de onda (λ) específico por um material semicondutor (fotocatalisador), promovendo uma excitação eletrônica em sua superfície. Esses óxidos semicondutores possuem essa característica devido ao fato de apresentarem em suas estruturas eletrônicas uma banda de condução (BC) e uma banda de valência (BV) (MOURÃO et al., 2009).

Após a absorção de fótons, elétrons são excitados e passam da banda de valência para a banda de condução (e_{BC}^-) deixando uma lacuna positiva (h_{BV}^+), como representa a Eq. 2.4. Os pares elétron/lacuna ainda podem se recombinar liberando energia em forma de calor (Eq. 2.5). As lacunas positivas da banda de valência podem reagir com íons hidroxila ou água para formar radicais hidroxila (Eq. 2.6 e 2.7). Os elétrons da banda de condução reagem com oxigênio para formar radicais ânions superóxido, como mostra a Eq. 2.8. Dessa forma, os radicais hidroxila e os radicais ânions superóxido podem reagir com os poluentes, promovendo quebras de ligações e até mesmo fazendo a mineralização em CO₂, H₂O e sais minerais, como mostra as Equações 2.9 e 2.10. (BEHNAJADY et al., 2007; PELAEZ et al., 2012). A **Figura 2.2** ilustra de maneira didática e simplificada os mecanismos de oxidação e de redução que acontecem no meio reacional.





Ainda há algumas reações importantes que contribuem com a degradação dos poluentes, como a formação de peróxido de hidrogênio a partir de radicais ânions superóxidos e íons hidrogênio (Eq. 2.11, 2.12 e 2.13).

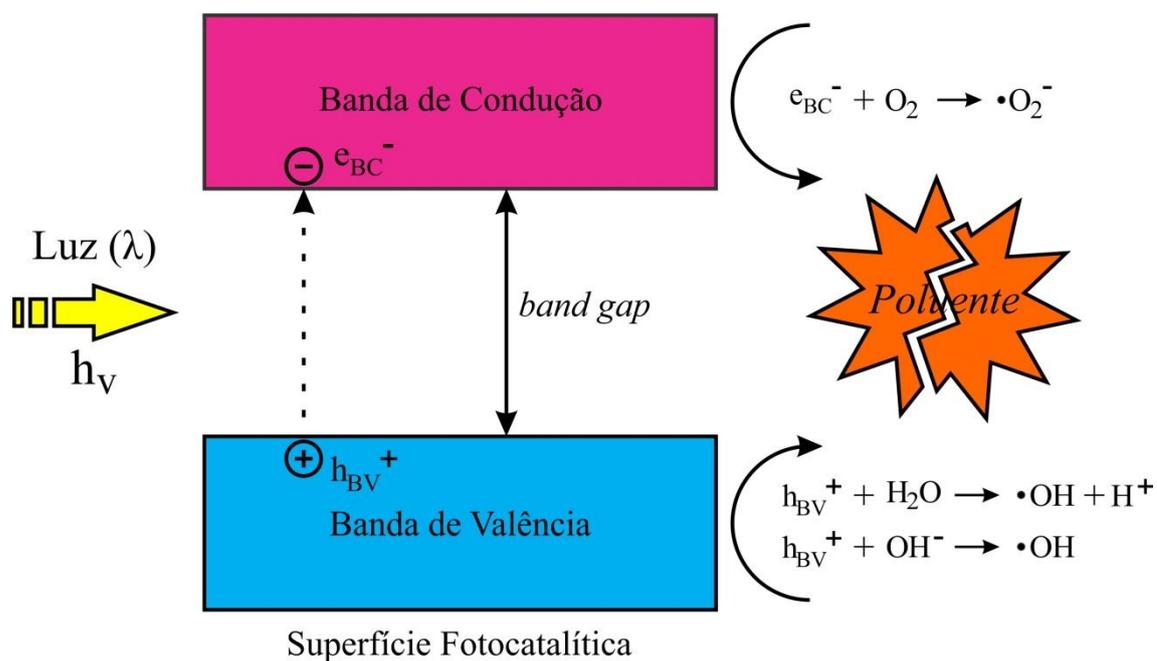
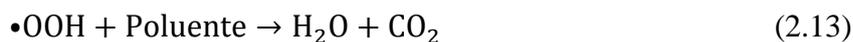
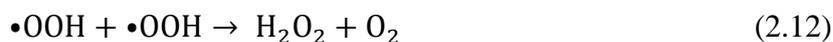


Figura 2.2: esquema ilustrativo das reações de oxidação e redução no meio reacional.

2.4 Fotocatalisadores

Existe uma gama enorme de materiais semicondutores que possuem características fotocatalíticas, a exemplo temos WO_3 , SnO_2 , SrO_3 , Fe_2O_3 , Cu_2O , CeO_2 , CdS e entre outros (CERVANTES; ZAIA; SANTANA, 2009; MOVAHEDI; MAHJOUR; JANITABAR-

DARZI, 2010). Esses materiais vêm sendo explorados de várias formas, seja para degradação de corantes quanto para melhorar atividades fotocatalíticas e elétricas de outros materiais (**Tabela 2.4**). Além desses, o dióxido de titânio e o óxido de zinco são fortes representantes, sendo muito explorados na literatura atual no ramo da fotocatalise heterogênea, seja na utilização como fotocatalisadores ou para sínteses fotocatalíticas em sistemas de degradação de compostos, sendo foco de estudo de muitos pesquisadores em todo o mundo e trazendo resultados satisfatórios para vários tipos de sistemas reacionais (CERVANTE et al., 2009; NOSSOL et al., 2016).

Esses semicondutores possuem ótimos resultados de degradação, porém sua atividade fotocatalítica é limitada à medida que se faz a reutilização dos materiais fotocatalíticos (DALT et al., 2016), com isso um dos desafios é propor e melhorar metodologias que maximizam o uso e reuso desses materiais de modo a tornar mais viável economicamente.

Tabela 2.4: exemplos de semicondutores e suas aplicações.

Semicondutores	Utilização	Resultados	Referência
WO ₃	Degradação de corantes com radiação de luz visível	Degradação de até 92%	Parthibavarman; Karthik; Prabhakaran, (2018)
SnO ₂	Síntese de eletrodos para eletrofotocatálise	Aumento na atividade elétrica e fotocatalítica de eletrodos de Pt/Grafite	Lei et al. (2015)
Cu ₂ O	Decomposição térmica catalítica de perclorato de amônio	Decréscimo de até 47% na temperatura de decomposição	Luo et al. (2015)
CeO ₂	Degradação de corantes com radiação ultravioleta	Degradação de até 89,25%	Pouretedal e Kadkhodaie (2010)

Há um grande destaque em fotocatalise heterogênea para os fotocatalisadores TiO₂ e ZnO por mostrarem boa atividade fotocatalítica, serem estáveis, de baixo custo e fácil de

serem obtidos (SUO et al., 2019). Por esses motivos são cada vez mais utilizados nesse ramo de pesquisa sempre buscando otimizações e resultados ainda melhores.

2.4.1 Dióxido de titânio

Segundo Feltrin et al. (2014), o dióxido de titânio (TiO_2) tem uma produção mundial em torno de 4,5 milhões de toneladas por ano, sendo um dos mais importantes pigmentos brancos produzidos no mundo e o Brasil é o maior representante da produção na América Latina, com aproximadamente 2% de toda produção mundial. Os principais usos estão em tintas e revestimentos, na indústria de plásticos e papéis, tintas para impressão e também uma pequena quantidade em produtos farmacêuticos, no setor de alimentos e indústria de cosméticos.

O dióxido de titânio é um pó branco e fino com baixa densidade, é um material polimórfico que pode ser encontrado em três formas estruturais distintas: rutilo, anatase e brookita. Após calcinação em temperaturas superiores a 600°C , as formas anatase e brookita acabam dando origem à forma rutilo, por ser termodinamicamente mais estável. As três formas possuem energia de *band gap* próximas, com 3.2eV para anatase, 3.0eV para rutilo e aproximadamente 3.2eV para a forma brookita (PELAEZ et al., 2012), que é energia mínima necessária para promover elétrons da banda de valência para banda de condução.

As estruturas anatase e rutilo possuem forma tetragonal com o átomo de titânio coordenado octaetricamente por seis átomos de oxigênio, já a fase brookita possui formato ortorrômbico (**Figura 2.3**) com a mesma coordenação de seis átomos de oxigênio, porém conectados pelos vértices, assim como a fase rutilo e a fase anatase conectada pelas arestas. A fase brookita é menos explorada pelos pesquisadores pela sua dificuldade de síntese, por isso poucos relatos são encontrados sobre ela (DAMBOURNET; BELHAROUAK; AMINE, 2010).

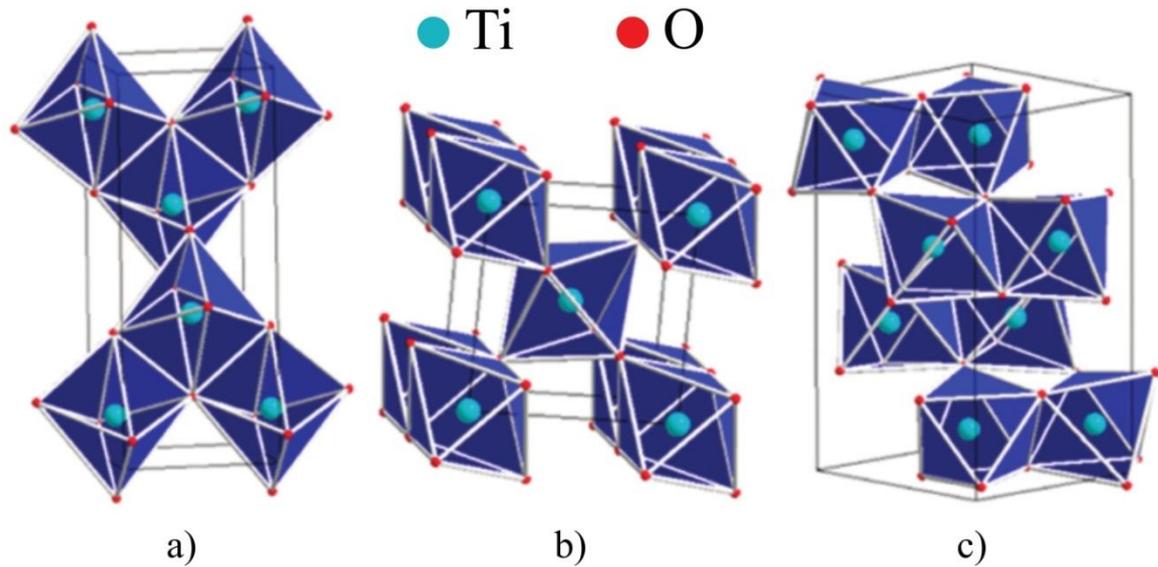


Figura 2.3: representação estrutural das fases (a) anatase, (b) rutilo e (c) brookita do TiO_2 .

Fonte: adaptado de Dambournet, Belharouak e Amine (2010).

Seu potencial fotocatalítico pode ser aplicado em diversos campos (**Tabela 2.5**) como purificação do ar, de águas, possui aplicabilidade como fungicida, bactericida e viricida, como agente esterilizador e para produção de combustíveis (FELTRIN et al., 2014; NESIC et al., 2014). Em estudos de fotocatalise heterogênea, o dióxido de titânio é amplamente explorado por ser um semicondutor de baixo custo, não tóxico, ter estabilidade química, alta atividade fotocatalítica, ser de fácil síntese e biologicamente inerte (CERVANTES; ZAIA; SANTANA, 2009).

Tabela 2.5: exemplos de utilização do dióxido de titânio em processos catalíticos.

Utilização	Método	Referência
Degradação de pesticida	Fotocatalise heterogênea	(ASSALIN et al., 2016)
Degradação de fármacos	Fotocatalise heterogênea	(YE et al., 2018)
Purificação de combustíveis	Catalise heterogênea	(BHADRA et al., 2019)
Inibição de bactérias	Catalise heterogênea	(NESIC et al., 2014)
Degradação de corantes	Fotocatalise heterogênea	(PERVEZ et al., 2018)
Produção de combustíveis	Fotocatalise heterogênea	(HARIFI et al., 2018)

Apesar do vasto número de vantagens em se trabalhar com o dióxido de titânio, a faixa de *band gap* de sua principal fase catalítica é de 3,2eV (fase anatase), que necessita de aproximadamente 387nm (faixa de irradiação UVA) de comprimento de onda para promover

elétrons da banda de valência para a banda de condução (MOHAMMADI; SABBAGHI, 2014). Para fins práticos, isso se torna um problema já que a luz solar possui pouca incidência nessa região, necessitando assim de uma fonte de irradiação artificial, que acaba gerando custos extras. Com isso, surgem as pesquisas para trazer essa faixa de ativação para a região do espectro visível, utilizando outros metais de transição como Cu, Ga, Mn, Si e entre outros. Mas essa técnica pode acabar diminuindo propriedades fotocatalíticas do material, trazendo discussões e aprofundando ainda mais as pesquisas que envolvem esse assunto (FELTRIN et al., 2014; KHAKSAR; AMINI; BOGHAEI, 2015).

2.4.2 Óxido de zinco

O óxido de zinco (ZnO) é um pó fino, amorfo, de coloração branca, muito parecido com o dióxido de titânio, possui densidade de aproximadamente $5,6\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, é uma molécula covalente com hibridização sp^3 e apresenta caráter anfótero, na natureza é encontrado no mineral zincita (MAYRINCK et al., 2014). Segundo a Agência Nacional de Mineração (2013), em 2013 o Brasil produziu 152 mil toneladas de zinco, tendo uma reserva estimada em 1,783 milhões de toneladas, o que corresponde a 0,7% das reservas mundiais, na qual uma boa parcela é destinada à produção de ZnO.

As três estruturas cristalinas mais conhecidas do óxido de zinco é a wurtizita (**Figura 2.4**), a blenda de zinco e a sal de rocha, sendo a fase wurtizita a mais termodinamicamente estável em condições ambientes, apresentando estrutura cristalina hexagonal com átomos de Zn^{2+} e O^{2-} coordenados tetraédricamente de forma alternada, ora átomos de O no centro, ora átomos de Zn, possuindo ótimas características como estabilidade térmica, baixo nível de toxicidade, vasta disponibilidade e é de baixo custo (ZOLFAGHARI, 2019). Com energia de *band gap* de aproximadamente 3,37eV, o ZnO se mostra mais eficiente quando exposto sob luz visível quando comparado ao dióxido de titânio (PASCHOALINO et al., 2012). É amplamente utilizado como um ingrediente ativo dermatológico em cremes, loções e pomadas devido sua boa atividade antibacteriana (ATAEEFARD; MIRJALILI, 2013).

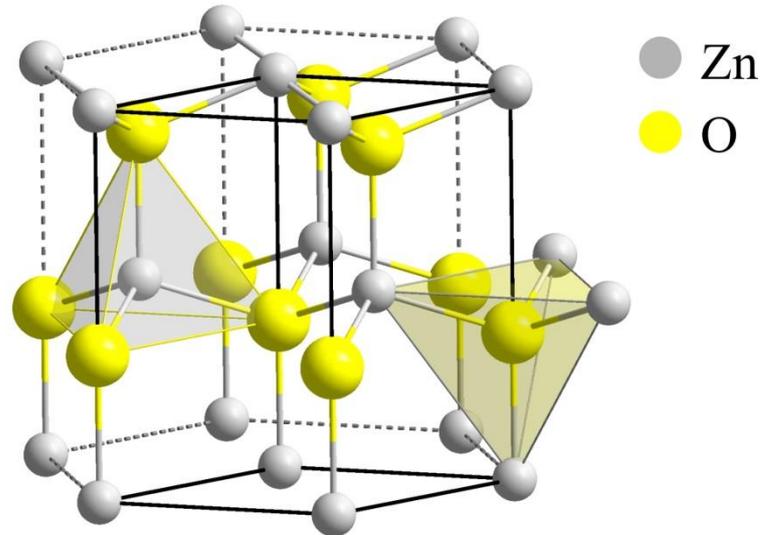


Figura 2.4: representação estrutural da fase cristalina wurtzita do ZnO.

Fonte: adaptado de Khaksar, Amini e Boghaei (2015).

A fim de melhorar propriedades fotocatalíticas, óticas e também elétricas, assim como é feito com o dióxido de titânio, muitos estudos focam na dopagem de ZnO com outros metais de transição como In, Al, Cu, Ni e entre outros. Alguns pesquisadores mostram que a dopagem com Sn aumenta as interações elétricas do material e a dopagem com Ga aumenta a atividade ótica (HORZUM et al., 2019), por exemplo. Zolfaghari (2019) afirma que a energia de *band gap* está relacionada com a distância dos átomos do cristal, uma vez que a energia de *band gap* depende da energia de campo desses cristais. Sendo assim, cargas de pressão ou de expansão também podem alterar as propriedades elétricas e óticas desses materiais em conjunto com dopagens tradicionais.

Seu potencial fotocatalítico é explorado para diversos fins, seja para degradação de compostos orgânicos, síntese de combustíveis e até mesmo para fins bactericidas (**Tabela 2.6**).

Mayrinck et al. (2014) reportam um crescimento enorme de publicações indexadas na base de dados *web of Science* sobre nanoestruturas de ZnO entre 2004 e 2013. Isso mostra o grande potencial desse material que ainda não havia sido explorado e tudo indica que ainda há muito a ser estudado sobre esse óxido semiconductor.

Tabela 2.6: exemplos de aplicação do óxido de zinco.

Utilização	Método	Referência
Inibição de bactérias	Exposição direta	(SUO et al., 2019)
Degradação de corante	Fotocatálise heterogênea	(HADJLTAIEF et al., 2017)
Degradação de Fenol	Fotocatálise heterogênea	(PASCHOALINO et al., 2012)
Síntese de combustíveis a partir de CO ₂	Fotocatálise heterogênea	(HE et al., 2015)
Síntese de tinta antibacteriana	Exposição direta	(ATAEEFARD; MIRJALILI, 2013)

2.4.3 Compósitos a base de zinco e titânio

Alguns estudos reportam a combinação de dióxido de titânio e óxido de zinco para melhorias em algumas características fotocatalíticas e físicas, formando os chamados materiais compósitos (WANG et al., 2013).

Reinosa et al. (2016) relatam uma melhoria na absorção de luz ultravioleta em até 60% em uma síntese de proporção 15:85 em massa de dióxido de titânio e óxido de zinco. Outras melhorias também são confirmadas para usos bactericidas por Suo et al. (2019).

Em muitas sínteses, o material compósito é constituído ainda pelos seus óxidos de origem, diferente do método de dopagem, ou seja, ainda possuem apenas TiO₂ e ZnO em sua estrutura. Entretanto, ao submeter o material sob algumas condições ácidas, térmicas ou físicas, surgem novas estruturas baseadas em Ti e Zn, como Zn_xTi_yO_z (titanatos de zinco), sendo que os valores de x, y e z podem variar de acordo com o tipo de processo de síntese. Essas estruturas estão sendo utilizadas como pigmentos brancos, sorvente catalítico para remoção de sulfatos em gases quentes de carvão e também fotocatalisadores (MEBREK et al., 2018).

2.5 Reatores fotocatalíticos

Um dos grandes desafios em fotocatalise é a disposição da fonte de irradiação luminosa, já que os catalisadores necessitam de incidência direta de luz para promover os elétrons para a banda de condução, como já foi visto anteriormente (RAY; BEENACKERS, 1998). Com isso, busca-se sempre o maior aproveitamento da área de contato dos

catalisadores com os raios de luz e também com o substrato em questão. Nesse sentido, a preocupação na configuração dos reatores de acordo com o tipo de catalisador e o tipo de substrato é de extrema importância, levando também em consideração que o substrato pode absorver parte da irradiação impedindo que atinja a superfície catalítica.

Na literatura existem vários tipos de reatores fotocatalíticos, os mais comuns são do tipo tanque agitado (YE et al., 2018) ou tubular (CHIOU et al., 2006), variando o posicionamento da irradiação luminosa e também o regime de operação, sendo a maioria em escala de bancada.

A **Figura 2.5** mostra dois exemplos de configuração com iluminação externa e interna em reatores de tanque agitado. Esse tipo de reator, em plantas industriais, é destinado para operações em pequena escala, para fabricação de produtos com alto valor agregado, para processos que sejam difíceis de converter em regime contínuo, para testar novos processos que não tenham sido desenvolvidos por completo e entre outros. Possui alto índice de conversão, uma vez que os reagentes podem ser mantidos em operação por longos períodos de tempo, mas possuem altos custos de operação (FOGLER, 2009). Por esses e outros motivos é muito utilizado em escala de bancada para estimar dados cinéticos e desenvolver novos estudos em uma infinidade de áreas.

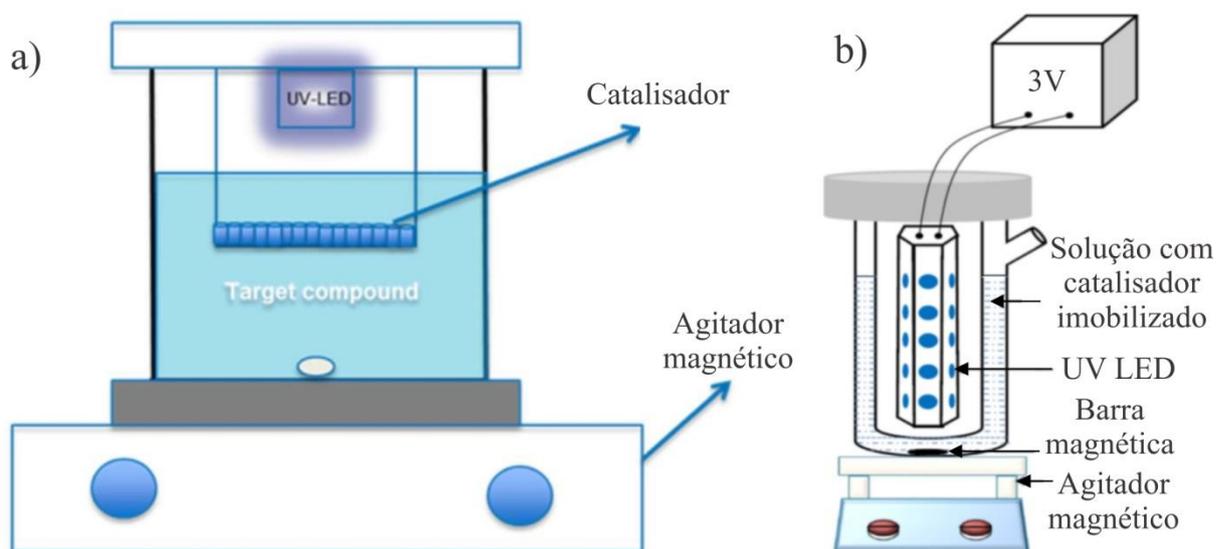


Figura 2.5: exemplos de reatores tipo tanque agitado com irradiação externa (a) e interna (b).

Fonte: adaptado de Jo e Tayade (2016) e Ye et al. (2018).

Reatores de tanque agitado ainda podem ser operados em regime contínuo, que são comumente chamados de CSTRs (reator contínuo de tanque agitado). É muito utilizado para

reações em fase líquida e operado na maioria das vezes em estado estacionário. Há sempre a consideração de mistura perfeita em todo seu volume reacional, levando conseqüentemente a outras considerações como temperatura sempre constante, velocidade de reação e concentração sempre as mesmas em qualquer ponto do reator (FOGLER, 2009).

Os clássicos reatores tubulares também são muito utilizados em fotocatalise heterogênea. Segundo Fogler (2009), nesse tipo, as reações vão acontecendo à medida que o substrato vai escoando ao longo do reator, ou seja, as concentrações variam na direção axial do reator e é operado em estado estacionário na maioria das vezes. A **Figura 2.6** mostra um reator tubular com irradiação externa (luz solar).

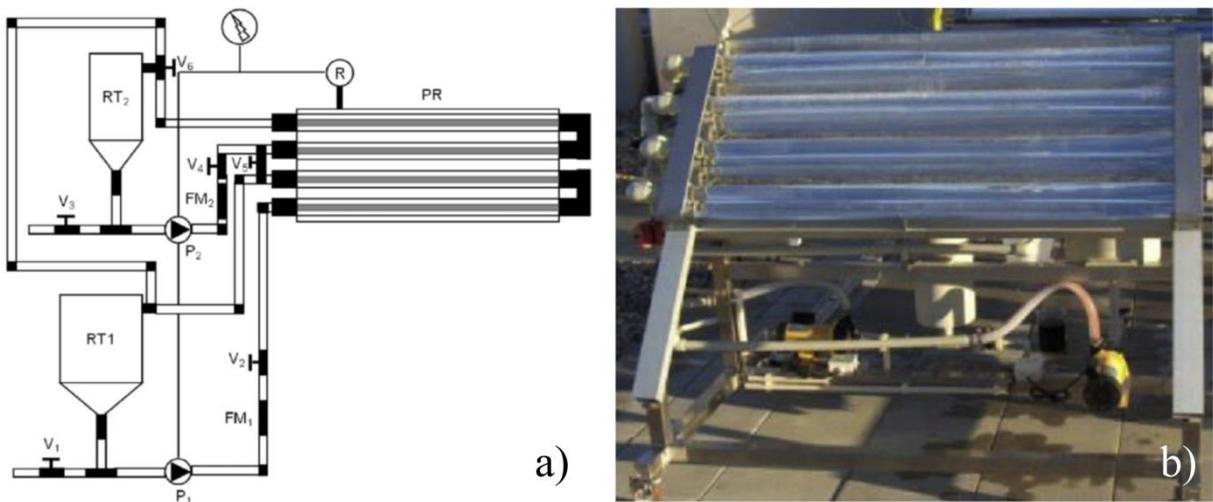


Figura 2.6: desenho esquemático de reator tipo tubular com irradiação luminosa externa (nesse caso solar) (a) e sua imagem real (b).

Fonte: Pereira et al. (2011).

Reatores tubulares com irradiação luminosa no centro são comumente chamados de reatores anulares, onde possuem um espaço no centro para acomodar a fonte de irradiação UV-Vis, uma entrada e uma saída para o efluente, um sistema de bombeamento contínuo e também reservatórios para o efluente tratado e não tratado, quando é o caso, ou apenas um tanque quando o sistema trabalha apenas com refluxo. A **Figura 2.7** mostra exemplos esquemáticos de reatores anulares encontrados na literatura.

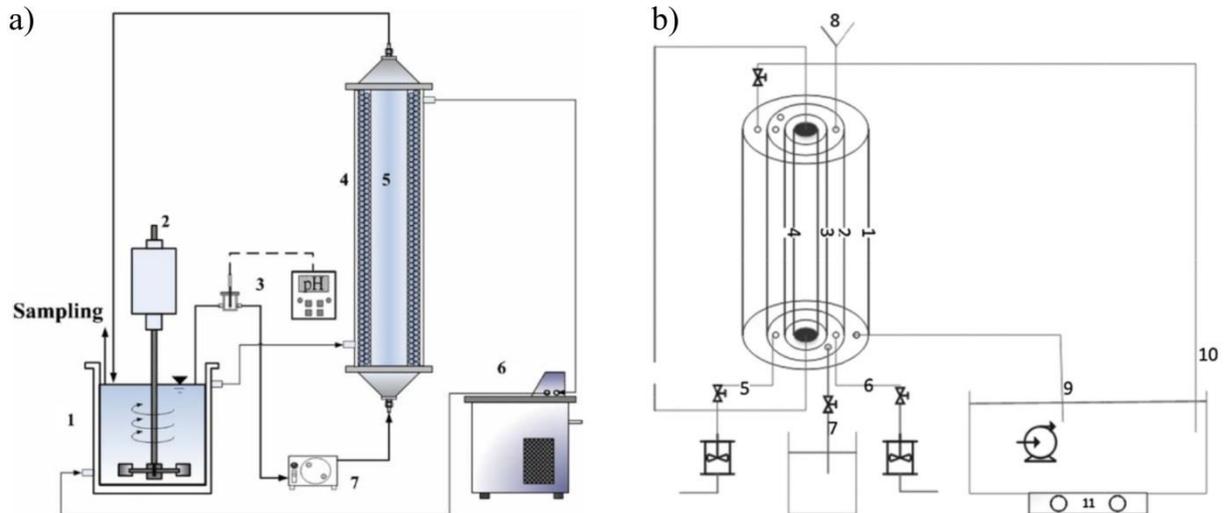


Figura 2.7: reator anular de leito empacotado (a) com vaso de reação (1), agitador (2), pHmetro (3), fotoreator (4), lâmpada UV (5), termostato (6) e bomba seringa (7); e reator anular (b) com parede do reator (1), zona de reação (2), tubo de quartzo (3), lâmpada UV (4), entradas de ar (5,6), saída da amostra (7), entrada de amostra e catalisador (8), entrada e saída de água quente e fria (9,10) e agitador aquecedor (11).

Fonte: adaptado de Chiou et al., (2006) e Mohammadi; Sabbaghi (2014).

Outra variação de reatores tubulares são os que trabalham com o leito empacotado (ou reator de leito com recheio), que nada mais é do que a disposição dos catalisadores em fase diferente da fase do substrato. Nesse caso, os catalisadores são imobilizados em algum tipo de suporte ou até mesmo dispersos no meio reacional, ou seja, apenas os reagentes e produtos entram e saem do reator, os catalisadores permanecem dentro do leito catalítico. Existem muitas desvantagens ao se trabalhar com esse tipo de sistema, como alta perda de carga, formação de caminhos preferenciais e muitas vezes etapas de imobilização e revestimento dos catalisadores. Em contra partida, possui vantagens como economia de material catalítico e a não necessidade de separação dos catalisadores do efluente final (CHIOU et al., 2006; JO; TAYADE, 2016; SUDRAJAT; BABEL, 2016).

Outro tipo de reator que é muito visto na literatura é o de escoamento laminar, que é muito utilizado quando o objetivo é utilizar a luz solar, já que sua configuração permite grande área de contato com os raios luminosos (**Figura 2.8**). Nesse tipo, o efluente escoam de maneira natural sobre uma placa plana que possui certa inclinação que pode ser ajustável e o ajuste da vazão faz com que o escoamento tenha espessura constante (SUDRAJAT; BABEL, 2016).

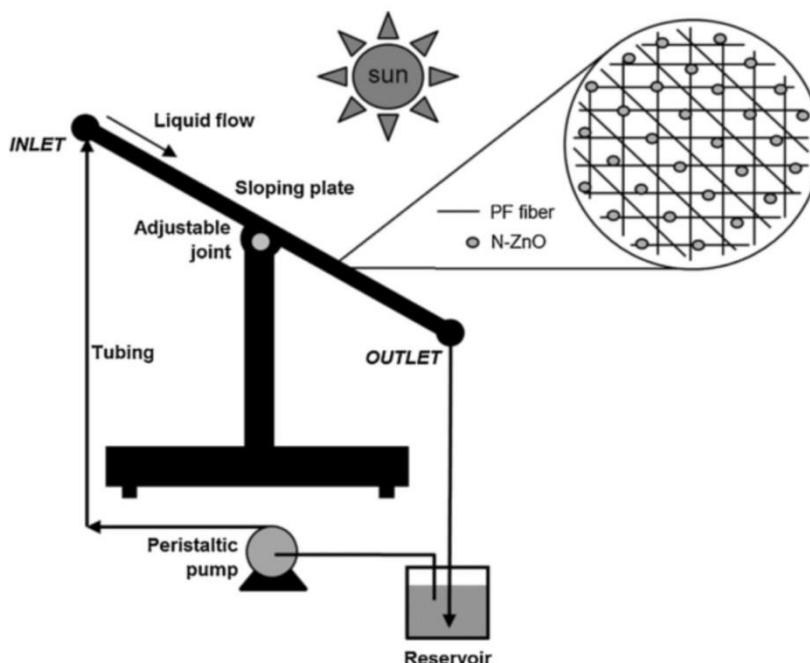


Figura 2.8: desenho esquemático de um reator de escoamento laminar.

Fonte: Sudrajat; Babel (2016).

Segundo Ray e Beenackers (1998), a maioria dos reatores fotocatalíticos são apenas uma variação do clássico reator anular ou do reator com radiação externa, variando a geometria do recipiente reacional e também a forma como os catalisadores são dispostos ou suportados.

2.6 Suporte catalítico

Muitos trabalhos utilizando TiO_2 e também ZnO são realizados com os catalisadores em suspensão, o que garante algumas vantagens como maior área superficial de contato e minimização de resistência a transferência de massa. Entretanto, as grandes desvantagens desse método está relacionada a perda de material catalítico, já que há muitos problemas na tentativa de recupera-los, e também na necessidade de adição de etapas para essa remoção (BORGES et al., 2016). Em virtude disso, muitos estudos direcionados ao revestimento de materiais como cerâmicas (MEILLE, 2006), concreto, vidro (PERVEZ et al., 2018), polímeros e muitos outros foram explorados nos últimos anos (**Tabela 2.7**).

Existem algumas características essenciais para que um material seja utilizado como suporte, tais como não afetar a reatividade dos catalisadores, oferecer uma área superficial elevada, ser quimicamente inerte no meio reacional e possuir uma configuração geométrica

adequada (CÁRDENAS et al., 2012), ou seja, não deve influenciar de forma negativa no desempenho catalítico do revestimento.

Tabela 2.7: exemplos de suportes catalíticos para uso em fotocatalise.

Suporte	Catalisador	Características	Referência
Vidro de borossilicato	TiO ₂	Revestimento em vidro por método de sedimentação em pH ácido para descoloração de corante	Cárdenas et al. (2012)
Concreto	TiO ₂	Revestimento catalítico em superfície de concreto para degradação de efluente fenólico	Delnavaz et al. (2012)
Cerâmica	TiO ₂ + dopantes	Estudo da transformação de fase anatase para rutilo no processo de imobilização	Feltrin et al. (2014)
Polímero P(VDF-TrFE)	ZnO e TiO ₂	Imobilização em partículas de P(VDF-TrFE) para degradação de azul de metileno	Teixeira et al. (2016)
Tecido de poliéster	TiO ₂	Revestimento catalítico em tecidos de poliéster para degradação de corante	Zeghioud et al. (2017)
Polipropileno	ZnO	Revestimento catalítico em peças de polipropileno para uso em reator anular	Ranjbari; Mokhtarani (2018)
Pedras	ZnO	Imobilização de óxido de zinco em pedras para tratamento da 4-Nitroanilina	Malakootian et al. (2019)

Ranjbari e Mokhtarani (2018) mostraram em seus estudos que o impacto negativo de se utilizar catalisadores imobilizados quando comparado com métodos disperso (ou método de lama), são minimizados ao decorrer da reação, como pode ser visto na **Tabela 2.8**, que mostra resultados de descoloração e demanda química de oxigênio (DQO). Nesse estudo, os

autores utilizaram ZnO disperso e também imobilizado em peças poliméricas para estudar os efeitos fotocatalíticos em um efluente de lixiviação, utilizando um reator anular. Esses resultados são interessantes e mostram que os catalisadores imobilizados em suportes podem atingir conversões até maiores do que o esperado, ou seja, quando comparado com os resultados dos catalisadores dispersos.

Tabela 2.8: eficiência de remoção pelo método disperso e pelo método imobilizado.

Tempo de reação (h)	Remoção de DQO (%)		Remoção de cor (%)	
	Disperso	Imobilizado	Disperso	Imobilizado
1	31	23	36	27
2	54	45	62	49
3	57	58	67	66
4	58	62	70	71
6	60	63	71	73
8	62	65	72	74

Fonte: adaptado de Ranjbari e Mokhtarani (2018).

Outro fator importante que é necessário ressaltar quando se trabalha com suportes catalíticos é a possível perda de carga do sistema devido ao empacotamento do material, envolvendo estudos que nem sempre são simples. Esse parâmetro é mais acentuado em reatores industriais, na qual as proporções são maiores do que as de escala de laboratório, uma vez que pequenos sistemas de bombeamento são suficientes, mas muitas coisas são levadas em consideração como as propriedades físicas do fluido que escoar e também as propriedades de interface entre fluido e leito (HANNAOUI et al., 2015). Dessa forma, a escolha adequada do tipo, geometria e também propriedades de empacotamento do suporte pode ser fator crucial para o bom desempenho de sistemas reacional fotocatalíticos.

Atendendo as características citadas anteriormente, o poliéster é um material interessante por estar disponível em inúmeras geometrias distintas que variam de esferas, fios, telas, tubos, placas e muitos outros. E alguns desses materiais ainda possuem a vantagem de serem flexíveis, o que o torna versátil para trabalhar em conjunto com sistemas fotocatalíticos que necessitem de curvaturas.

2.6.1 Poliéster

As fibras de poliéster são utilizadas em muitas aplicações, como vestuário, mobiliário doméstico, produtos de higiene e muito mais, sendo que sua produção chegou a 30,3 milhões de toneladas em 2008 incluindo fibras e fios, representando 72% do ramo da fiação sintética (DONELLI et al., 2010). Os poliésteres são polímeros que possuem a função éster em sua cadeia polimérica. Eles possuem propriedades termoplásticas, são resistentes a irradiações ultravioletas, são quimicamente inertes e são facilmente moldáveis (SUDRAJAT, 2017). Sua síntese é basicamente derivada de ácidos carboxílicos e álcoois (**Figura 2.9**).

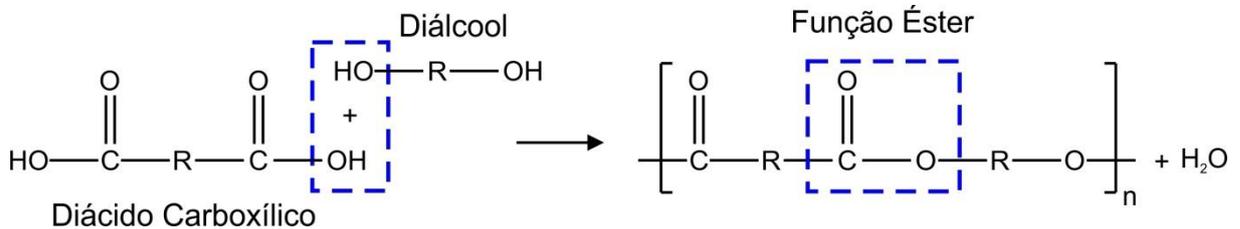


Figura 2.9: padrão de formação genérico da cadeia polimérica.

Fonte: adaptado de Pang; Kotek; Tonelli (2006).

O grande representante dessa classe de polímeros é o polietileno tereftalato (PET), que é fabricado a partir de etilenoglicol e ácido tereftálico pela rota de esterificação direta ou dimetil tereftalato pela rota de transesterificação (**Figura 2.10**).

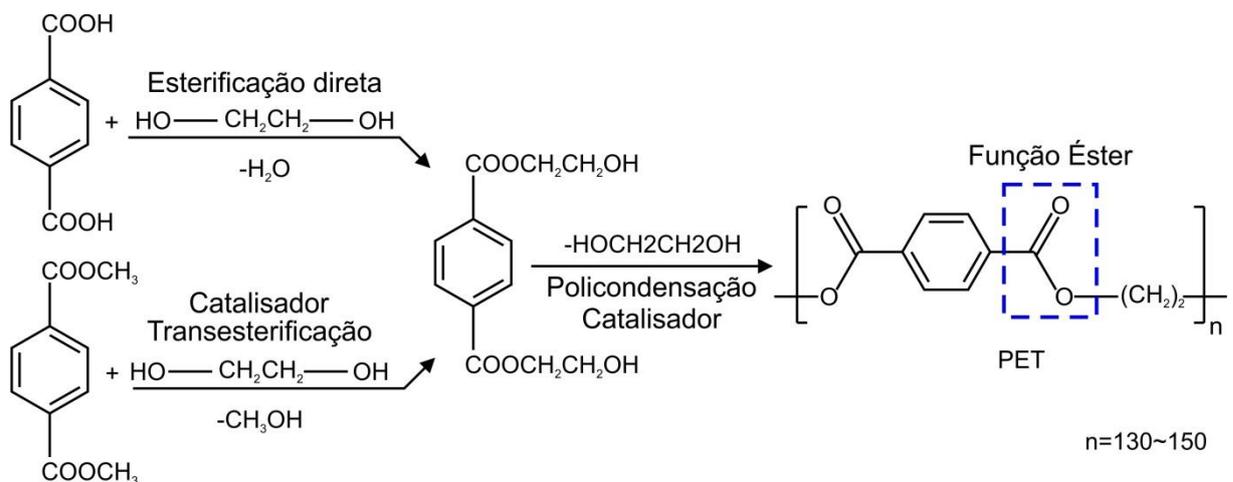


Figura 2.10: processo esquemático de polimerização do PET.

Fonte: adaptado de Pang; Kotek; Tonelli (2006).

Esse polímero é usado mundialmente na produção de fibras sintéticas, filmes, garrafas de bebidas, peças plásticas moldadas e outra infinidade de coisas, devido suas ótimas propriedades físicas (PANG; KOTEK; TONELLI, 2006).

Devido à importância desse polímero nos dias atuais, a ciência vem trabalhando para buscar novas rotas de produção de monómeros por via biológica, já que os recursos fósseis se tornaram de grande preocupação. A produção de bioplásticos totalizou aproximadamente 1,2 milhão de toneladas em 2011, mostrando que esse interesse por novas rotas é real e pode vir a crescer (ZHANG et al., 2015).

Nesse sentido, o poliéster vem sendo muito utilizado como suporte catalítico por vários pesquisadores e pouco se sabe sobre os malefícios que esse material trás para ramo da fotocatalise, sendo uma das únicas preocupações a escolha da metodologia adequada para fazer a imobilização ideal no material (DU et al., 2018; SULLALTI et al., 2016).

2.6.2 Revestimentos fotocatalíticos

Em 2006, Meille publicou um trabalho de revisão sobre os métodos de deposição catalítica em diferentes superfícies. A **Tabela 2.9** mostra um resumo de etapas de pré-tratamento do suporte e também os métodos físicos e químicos de deposição catalítica reportado pelo autor.

O pré-tratamento da superfície pode trazer uma melhor fixação catalítica, uma vez que processos simples de lavagem e secagem já garantem a remoção de pequenas partículas de impurezas, fazendo com que aumente a adesão do revestimento. Alguns pré-tratamentos mais sofisticados como irradiação de luz ultravioleta e tratamento químico também estão sendo reportados (SUDRAJAT; BABEL, 2016).

Tabela 2.9: métodos de pré-tratamento e deposição catalítica.

Pré-tratamento do suporte		Deposição	
Tipo	Características	Tipo	Características
Oxidação Anódica	Utilizado em superfícies com composição de Al	Suspensão	Deposição após processo de secagem de algum solvente Solução precursora que deposita espécies catalíticas na superfície após processo de secagem
Oxidação Térmica	Modificação da superfície	Sol-gel	União do tipo Sol-gel e Suspensão Tipo de deposição na qual o ânodo ou o cátodo é o material a ser revestido Muito utilizado quando o substrato (suporte) possui alta área superficial
Tratamento Químico (ácido ou básico)	Aumento de rugosidade	Sol-gel + Suspensão	
Lavagem convencional	Remoção de impurezas sólidas e líquidas	Deposição Anódica ou Eletroquímica	
Tratamento térmico	Remoção de umidade e substancias voláteis	Impregnação	

Fonte: Meille (2006).

Quando a opção é trabalhar com métodos de deposição por suspensão ou precursores sol-gel, existem algumas técnicas de revestimento que dizem respeito à maneira com que o material será depositado no suporte (MEILLE, 2006). Os métodos mais conhecidos são *dip-coating*, *spray-coating* e *wash-coating*, mas outras técnicas como *spin-coating* e *drop-coating* também podem ser citadas:

- *Dip-coating*: essa técnica consiste na utilização de motores para controlar a velocidade de imersão e emersão do suporte na solução;
- *Spray-coating*: ao invés de realizar a imersão, a solução precursora ou suspensa é aplicada utilizando um spray;
- *Wash-coating*: esse método é o mais simples, consistindo em imergir o suporte na solução e retirá-lo após um tempo, sem controle de velocidade de imersão e emersão.

Um dos grandes desafios no revestimento de materiais é adequar uma metodologia que una a resistência mecânica do material depositado e a homogeneidade do revestimento. A **Tabela 2.10** mostra algumas características de síntese de revestimentos em alguns polímeros encontrados na literatura.

Tabela 2.10: características dos revestimentos em polímeros encontrados na literatura.

Tipo de catalisador	Suporte e método	Tratamento do suporte	Características	Referência
TiO ₂	Tela de mosquito (wash-coating)	Tratamento químico	Solução precursora a base de TIT* e TiO ₂ comercial	Jo e Tayade (2016)
Bi ₂ WO ₆ /TiO ₂	Tecido de poliéster (deposição)	Lavagem com etanol + acetona	Suspensão aquosa de Bi ₂ WO ₆ /TiO ₂	Du et al. (2018)
TiO ₂	Tecido de poliéster (wash-coating)	Lavagem com detergente + etanol	Solução precursora a base de TIT e isopropanol a 80°C	Nesic et al. (2014)
ZnO	Tecido de poliéster (wash-coating)	Lavagem com detergente + tratamento com NaOH e luz UVC	Suspensão aquosa de nanopartículas de ZnO	Sudrajat e Babel (2016)
ZnO	Peças de polipropileno (deposição)	Deposição de finas camadas de cola	Aplicação direta de suspensão aquosa de ZnO	Ranjbari; Mokhtarani (2018)
Ag/ZnO	Tecido de poliéster (deposição)	Lavagem com acetona	Deposição catódica com Ag e Zn puros	Yuan et al. (2016)

*tetraisopropóxido de titânio

A escolha adequada da metodologia de revestimento nem sempre pode ser uma tarefa fácil, que irá refletir diretamente no desempenho de todo o sistema reacional. Por isso é necessário unir fatores como a geometria do suporte, o tipo de material que é feito o suporte e também os tipos de catalisadores que serão utilizados para fazer o revestimento e em que condições o material final irá ser utilizado para os estudos.

2.7 Influência dos parâmetros reacionais

Alguns parâmetros reacionais são de extrema importância para o bom desempenho de um sistema fotocatalítico para que ele atinja seu máximo desempenho ou chegue próximo desse objetivo. Por isso, a massa de catalisador, a quantidade e tipo de incidência luminosa, o pH, a concentração de substratos, diâmetro de partículas e muitos outros parâmetros são frequentemente discutidos, estudados e variados a fim de otimizar processos fotoquímicos (LIU et al., 2018; OHTANI, 2010).

A massa de catalisador e também o diâmetro de partículas aumentam o contato do substrato com a superfície catalítica, facilitando as reações de oxidação e redução. **A Figura 2.11a** mostra um gráfico representativo da dependência da velocidade de reação (r) em função da massa de catalisador (m), na qual a velocidade de reação aumenta conforme aumenta a massa de catalisador (LIU et al., 2018).

No entanto, a partir de certo valor de m o sistema passa a ficar inviável dependendo da geometria e de outras condições de operação, já que sobrecarga de catalisadores faz com que haja sobreposições. Segundo Herrmann (1999), existe um limite de concentração de catalisadores que serão expostos à irradiação luminosa de acordo com a geometria do sistema e disposição da fonte de irradiação. Isso é intuitivo, uma vez que os catalisadores necessitam de irradiação direta para serem ativados.

Os materiais fotocatalíticos possuem uma faixa de absorção na qual seu rendimento é máximo, ou seja, com o comprimento de onda correto que é irradiado o desempenho dos fotocatalisadores é maximizado. Algumas fontes luminosas artificiais possuem larga faixa de irradiação, mas dependendo do tipo de fotocatalisadores, sua faixa de ativação é mais estreita, fazendo com que grande parcela da irradiação que é recebida seja irrelevante (LIU et al., 2018). Dessa forma, a escolha adequada da fonte luminosa implica diretamente em economia de energia e de espaço no sistema reacional, uma vez que mais fontes luminosas seriam

necessárias para atingir o máximo potencial fotocatalítico. A **Figura 2.11b** exemplifica esse fenômeno.

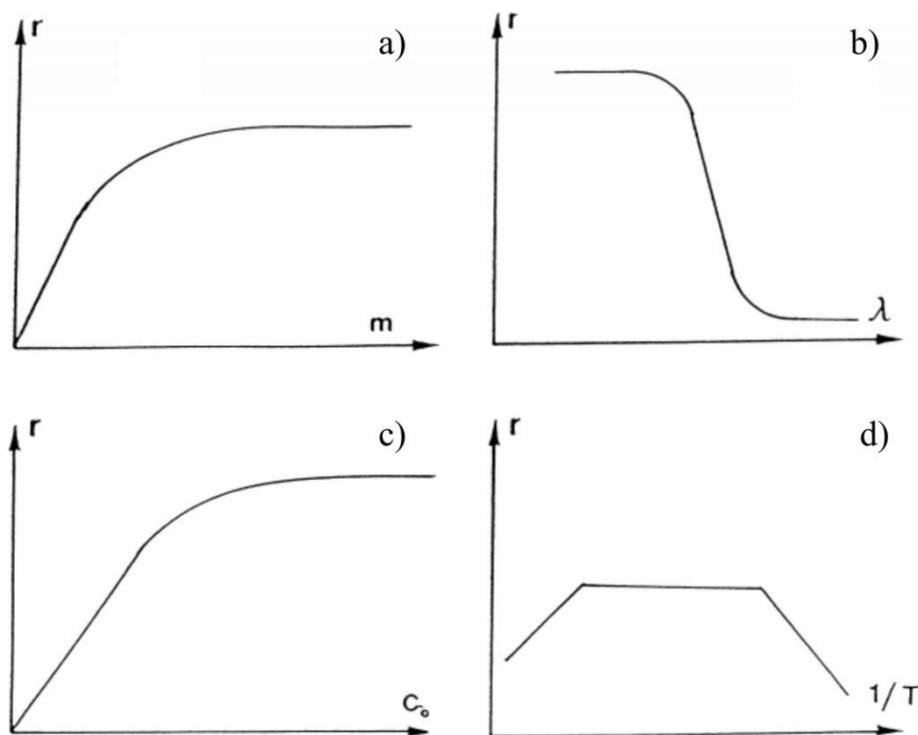


Figura 2.11: variação da velocidade de reação com a massa de catalisador (a), com o comprimento de onda de absorção (b), com a concentração de reagentes (c) e com a temperatura (d).

Fonte: adaptado de Herrmann (1999).

A quantidade de reagentes no sistema também pode fazer com que varie a velocidade de reação final. Na **Figura 2.11c**, nota-se que ao aumentar a concentração de reagentes inicial (C_0) no sistema, naturalmente a velocidade de reação também cresce, uma vez que o substrato se torna mais disponível e contato com agentes oxidantes e redutores também aumenta. Mas para isso também existe um limite ótimo para se trabalhar, como é o caso de quando se opera com efluentes na qual o objetivo é a degradação de corantes, sendo que o aumento da concentração inicial desse substrato faz com que a solução fique escura, dificultando a passagem de luz, logo, impedindo a ativação dos catalisadores (LIU et al., 2018).

Segundo Herrmann (1999), os sistemas fotocatalíticos não necessitam de ter um controle ótimo de aquecimento em faixas de temperaturas entre 20 e 80°C, por isso a maioria dos sistemas estão sendo operados em temperatura ambiente quando se trata de reações em fase líquida. Mas para temperaturas muito baixas ou muito altas a atividade fotocatalítica

diminui fazendo com que a velocidade de reação também caia (**Figura 2.11d**). Entretanto, isso não é uma regra. Meng et al. (2018) mostraram em seu trabalho sobre degradação do corante Congo Red que em temperaturas maiores, tanto reações com TiO_2 quanto com ZnO , os resultados foram melhores, com $45^\circ\text{C} > 25^\circ\text{C} > 4^\circ\text{C}$.

Além da exposição direta, os fotocatalisadores necessitam de certa quantidade de energia para promover os elétrons da banda de valência para a banda de condução, isto é, a intensidade dos raios luminosos que atingem o catalisador também influencia de forma direta no desempenho fotocatalítico. Com o aumento da intensidade de irradiação, a produção de radicais hidroxila também aumenta, fazendo com que o desempenho geral do sistema melhore (HERRMANN, 1999; LIU et al., 2018). Em 1999, Herrmann mostrou em seu trabalho que a velocidade de reação é diretamente proporcional ao fluxo luminoso até certa quantidade, depois disso a proporcionalidade muda e passa a ser proporcional a raiz quadrada do fluxo, ou seja, a velocidade de reação já não cresce mais como no início (**Figura 2.12**).

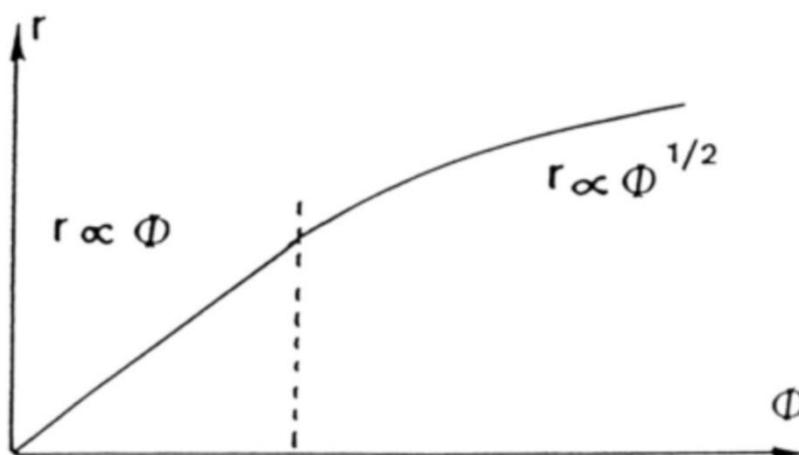


Figura 2.12: influência do fluxo luminoso (Φ) na velocidade de reação.

Fonte: adaptado de Herrmann (1999).

Um dos parâmetros mais importantes em fotocatalise heterogênea que afeta de forma direta nas reações fotoquímicas é o pH. Uma vez que o meio reacional necessite da disponibilidade de íons OH^- para formação de radicais hidroxila, esse parâmetro se mostra influenciar de forma direta no desempenho das reações. Mas em geral, isso depende também do tipo de substrato que está presente no sistema e a influencia que o suporte gera nas propriedades eletroquímicas dos catalisadores. Segundo Liu et al. (2018), o aumento do pH pode ser uma via de mão dupla, na qual a disponibilidade de OH^- aumente a formação de radicais hidroxila mas também faz com que cresça a quantidade de elétrons na banda de

condução, fazendo com que outras reações ocorram capturando íons OH^- . Nos trabalhos de Chiou et al, (2006), eles observaram pouca influência do pH utilizando TiO_2 imobilizado em esferas de vidro devido as interações do material suporte com o dióxido de titânio.

2.8 Avaliações cinéticas

O modelo de Langmuir-Hinshelwood (LH) de pseudo primeira ordem é muito utilizado para descrever a cinética de reação em estudos de degradação fotocatalítica de corantes (ELFALLAH et al., 2017; ZEGHIOUD et al., 2017). A equação do modelo envolve uma constante de velocidade k e uma constante de adsorção K , que são relacionadas pela **Equação 2.14**, sendo $-r_A$ é a taxa de degradação do corante (A) e C_A a sua concentração em função do tempo (KUMAR; PORKODI; ROCHA, 2008). É fato que, como mostrado nas sessões anteriores, a água participa de forma efetiva nas reações fornecendo íons hidroxila para a formação de radicais. Entretanto, como a quantidade de água é muito maior do que a quantidade de corante, considera-se que sua concentração não varia ao longo da reação, fazendo com que os cálculos e equações sejam em função apenas do desaparecimento de corante.

$$-r_A = \frac{dC_A}{dt} = k \frac{KC_A}{1 + KC_A} \quad (2.14)$$

Na **Equação 2.14** o termo kC_A é muito menor do que 1, já que a solução é muito diluída e o valor de K também é muito pequeno, então esse termo pode ser negligenciado, dando origem a **Equação 2.15**, na qual a constante kK pode ser considerada uma constante aparente de reação (K_{ap}).

$$-r_A = \frac{dC_A}{dt} = kKC_A = K_{ap}C_A \quad (2.15)$$

Integrando essa equação de 0 a t e de C_{A0} a C_A , temos a **Equação 2.16**, que relaciona a concentração em função do tempo, sendo fácil calcular K_{ap} plotando um gráfico de $\ln C_A/C_{A0}$ versus t e fazendo uma regressão linear, na qual a constante é o coeficiente angular dessa reta.

$$-\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = K_{ap}t \quad (2.16)$$

2.9 Abordagem geral

Grande parte da produção mundial de corantes destinados às indústrias do setor têxtil para tingimento de algodão é do tipo reativo (SARAF; VAIDYA, 2016). Dessa forma, há muitas justificativas para o fato de querer estudar maneiras para diminuir os impactos que esses compostos podem gerar por motivos já apontados anteriormente. Nesse sentido, os corantes reativos RB250 e RB222 são fortes representantes dessa classe, que apesar de serem parecidos na cor, possuem características distintas (**Tabela 2.11**).

Tabela 2.11: características dos corantes RB250 e RB222.

Corante	Fórmula molecular	Massa molar (g/mol)	Agrupamentos azo
RB222	$C_{37}H_{23}ClN_{10}Na_6O_{22}S_7$	1357,49	2
RB250	$C_{27}H_{23}N_5Na_4O_{20}S_6$	1021,84	2

Fonte: Saraf e Vaidya (2016).

Com coloração azul intensa, os corantes RB250 (**Figura 2.13a**) e RB222 (**Figura 2.13b**) possuem alto peso molecular e dois agrupamentos azo em suas estruturas.

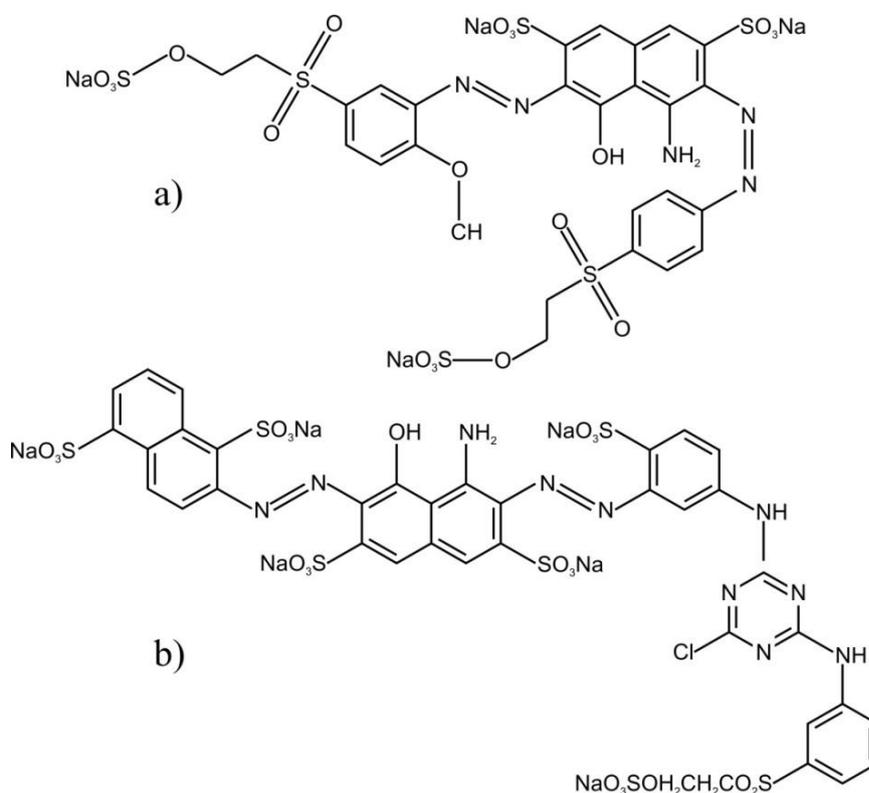


Figura 2.13: estrutura molecular do RB250 (a) e do RB222 (b).

Em fotocatalise heterogênea há sempre a preocupação de a irradiação luminosa atingir os catalisadores de forma adequada com o intuito de promover a maior taxa de ativação possível (NGUYEN; WU, 2018). E a partir do momento em que se opta por utilizar corantes no meio reacional essa preocupação aumenta ainda mais, já que a cor da solução pode ser mais um empecilho no desempenho do sistema. Uma maneira de contornar esse problema é diminuir a espessura do filme que fica entre a fonte luminosa e o fotocatalisador, facilitando o transporte de luz até o material fotocatalítico. Os reatores anulares de fluxo empistonado é uma opção quando projetado para essa finalidade, uma vez que a diminuição de seu diâmetro para estreitar o filme de efluente pode ser compensada com o aumento de seu tamanho mantendo o volume desejado.

Os materiais feitos de poliéster podem assumir inúmeras formas de acordo com a função que ele será destinado. Pensando em fotocatalisadores imobilizados, a tela de poliéster é uma ótima opção de suporte, já que é flexível, possui pouco volume, área superficial relativamente alta, é resistente a irradiação ultravioleta e quimicamente inerte (PANG; KOTEK; TONELLI, 2006). Com essas características as telas de poliéster são adequadas para trabalhar com geometrias como a dos reatores anulares.

As telas de poliéster possuem uma desvantagem que é não suportarem altas temperaturas, podendo facilmente ser destruídas ou sofrer modificações em sua geometria. Pensando nisso, a metodologia de revestimento deve ser adequada para esse tipo de material. Muitos processos de revestimento a temperatura ambiente ou ainda temperaturas brandas tem como justificativa esse tipo de problema. A metodologia reportada por Jo e Tayade (2016) é interessante nesse sentido, sendo que nenhum dos procedimentos ultrapassam a temperatura de 80°C e por ser um processo simples utilizando *wash-coating*.

3 MATERIAL E MÉTODOS

Nesse capítulo encontram-se descritos todos os materiais com suas características bem como as metodologias que foram utilizadas para execução de todo o projeto. A **Figura 3.1** mostra um resumo ilustrativo de toda a esquemática do projeto.

3.1 Materiais para síntese dos catalisadores

No preparo da solução ligante para os catalisadores, utilizou-se tetraisopropóxido de titânio (TIT) (Sigma-Aldrich), ácido acético glacial P.A. A.C.S. 100% (Synth), ácido nítrico P.A. A.C.S. 65% (Synth), água destilada e catalisadores comerciais TiO_2 (P25 Evonik) ou ZnO (Synth). A solução ligante é a mesma para os dois tipos de revestimento, tanto para o revestimento de TiO_2 quanto para o revestimento de ZnO . As rotas para a imobilização dos óxidos metálicos é uma adaptação do trabalho de Jo e Tayade (2016).

Para o suporte, utilizou-se telas de poliéster de 12 fios por cm^2 , com aproximadamente 1mm de abertura entre os fios monofilados e cortadas nas dimensões de 38cm x 18cm. O material foi obtido em uma loja de suplementos para serigrafia.

3.2 Preparo da solução ligante

Ao entrar em contato com ar atmosférico, o tetraisopropóxido de titânio oxida facilmente, por isso, antes da coleta das alíquotas para preparação da solução ligante, o tetraisopropóxido de titânio foi transferido para outro frasco com septo de silicone. Todo o procedimento de transferência foi realizado em uma capela com atmosfera inerte. A coleta da solução foi feita por meio de uma seringa com agulha.

Para o preparo da solução ligante, adicionou-se 12,5mL de tetraisopropóxido de titânio em 1,5mL de ácido acético sob agitação. Depois, 250mL de água destilada foi vagarosamente adicionada à solução a fim de evitar precipitação e, em seguida, 2,5mL de ácido nítrico foi adicionado gota a gota. A solução foi mantida sob agitação em um balão de fundo redondo de 500mL com condensador durante 3h a 80°C . Após esse período, a solução ligante foi resfriada naturalmente à temperatura ambiente, mantida sempre em agitação.

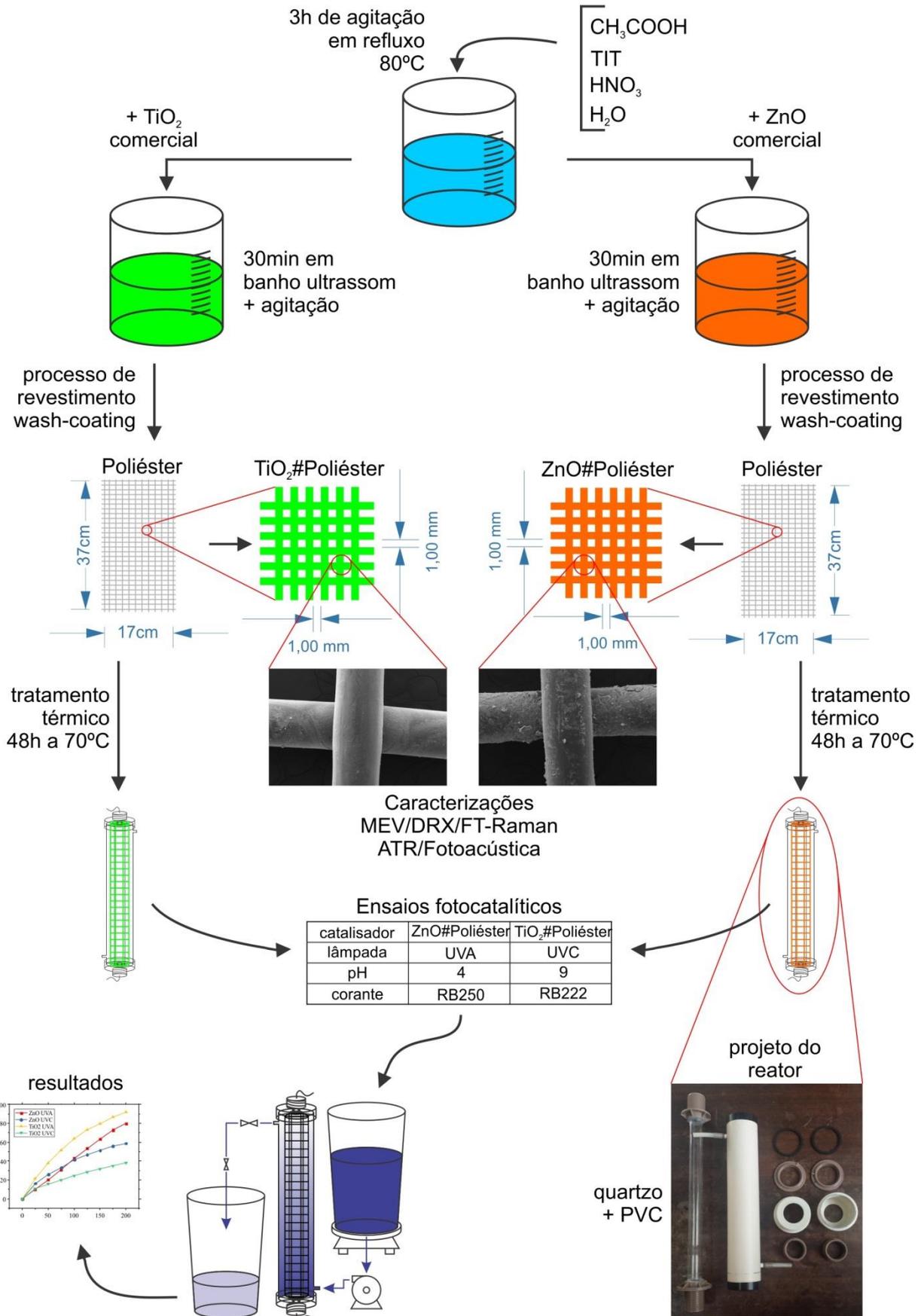


Figura 3.1: esquema ilustrativo da metodologia do projeto.

3.3 Revestimento com TiO₂

O catalisador comercial TiO₂, previamente peneirado em peneira de 0,150mm de abertura com intuito de facilitar a homogeneização, foi adicionado à solução ligante e posto sob agitação durante 15min. Para facilitar a desaglomeração das partículas, a solução foi posta em banho ultrassônico por 30min, seguido de mais 15min de agitação a temperatura ambiente.

As telas foram previamente lavadas com água, sabão neutro, álcool isopropílico e secas por 2h a 70°C. Para o revestimento utilizou-se o método *wash-coating*, um dos mais utilizados e simples (MAJUMDAR et al., 2017), que consiste em mergulhar o suporte na solução precursora de TiO₂ por 10min e posto para secagem a 70°C por 30min na posição vertical. Esse procedimento foi realizado três vezes. Após o processo de *wash-coating*, os catalisadores passaram por um tratamento térmico a 70°C durante 48h na posição vertical. Em seguida, foram levadas a um banho ultrassom por 30 minutos, a fim de lixiviar as partículas que não se prenderam junto ao revestimento e, por último, secos por mais 2h a 70°C.

3.4 Revestimento com ZnO

O procedimento para revestir a tela com ZnO foi idêntico ao procedimento do revestimento com TiO₂. Apenas houve a substituição do TiO₂ (P25 Evonik) pelo ZnO (Synth). Um detalhe para a preparação do revestimento de ZnO foi que ao adicionar 5g do catalisador comercial, a solução passou para um estado mais viscoso nos primeiros minutos, mas voltando a sua aparência normal em seguida.

Ambos os revestimento, com TiO₂ e com ZnO, foram feitos utilizando uma cuba de vidro, com dimensões internas de 38cm x 18cm x 0,3cm, totalizando um volume de 205,2mL. A **Figura 3.2a** mostra a visão frontal e a **Figura 3.2b** a visão superior do aparato com a solução precursora e também uma imagem da tela de poliéster na **Figura 3.2c**.



Figura 3.2: visão frontal da cuba (a), visão superior da cuba (b) e tela de poliéster limpa com dimensões de 38cm x 18cm (c).

3.5 Caracterização dos catalisadores

Em todo trabalho de nível experimental é importante à caracterização dos materiais que estão sendo sintetizados e utilizados ao longo do projeto. Algumas técnicas são fundamentais para entender e até prever o comportamento desses materiais de acordo com suas propriedades físico-químicas, morfológicas e texturais. Dessa forma, os catalisadores foram caracterizados por difração de raios X (DRX), adsorção e dessorção de N_2 , microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), espectroscopia fotoacústica (PAS), espectroscopia Raman (FT-Raman), espectroscopia de refletância total atenuada (FTIR-ATR).

As caracterizações de MEV e de EDS foram feitas com as telas já revestidas com os catalisadores. Já todas as outras caracterizações com o TiO_2 comercial (P25 Evonik), com o ZnO comercial (Synth), com o revestimento a base TiO_2 e com o revestimento a base de ZnO foram feitas com os respectivos materiais isolados, ou seja, sem as telas de poliéster.

3.5.1 Difração de raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X tem como objetivo principal a identificação de fases cristalinas dos materiais. É uma técnica que possui aplicação direta e baseia-se na incidência de feixes de raios X com características conhecidas sobre a amostra, que por sua vez difrata os raios incidentes de acordo com sua configuração cristalina. Essa difração é detectada de acordo com a intensidade e ângulo (2θ) que os raios são incididos e difratados no plano cristalino. Algumas amostras com mesma composição química podem possuir várias configurações cristalinas, ou seja, os chamados materiais polimorfos, que apresentam características físico-químicas diferentes de acordo com a variação de sua estrutura cristalina (THAKRAL et al., 2018).

As análises foram feitas em um aparelho da Shimadzu XRD 6000, utilizando cobre como fonte de irradiação ($\text{CuK}\alpha$). A velocidade de varredura foi de 2 graus por minuto com passo de $0,02^\circ$, voltagem de 40kV e corrente elétrica de 30mA na faixa de 10 a $80^\circ(2\theta)$.

De acordo com Jo e Tayade (2016), é possível calcular a porcentagem de fase anatase (A) dos catalisadores de TiO_2 com o auxílio da **Equação 3.1**, sendo que I_R é a intensidade do pico na fase rutila e I_A a intensidade do pico na fase anatase. Essa equação pode ser muito útil para mostrar possíveis variações de percentual de fase após processos de sínteses.

$$A(\%) = \frac{100}{1 + 1.265 \frac{I_R}{I_A}} \quad (3.1)$$

3.5.2 Medidas de adsorção e dessorção de N_2

Essa análise é muito importante para determinar a mudança da porosidade e área superficial dos catalisadores antes e depois do processo de revestimento. Essa metodologia consiste na adsorção e dessorção de N_2 a uma temperatura de 77K fazendo o uso do método Multipoint BET, desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller. A área específica é obtida pelas isotermas de adsorção, enquanto o volume específico de poros, tamanho e distribuição de tamanho de poros e dimensão de poros, que podem ser macro, meso ou microporos, são obtidos pelas isotermas de dessorção. A área BJH (Barrett, Joyner e Halenda) e DH (Dollimore e Heal) de mesoporos foi obtida com $P/P_0 > 0.35$, enquanto a área BET foi tomada com $0.05 < P/P_0 < 0.35$.

O equipamento utilizado foi um Quantachrome NOVA, que operou com temperatura de 100°C na ativação das amostras, a fim de eliminar espécies voláteis. As amostras de TiO₂ comercial e ZnO comerciais tiveram que passar por um processo de peletização a uma pressão de 3 toneladas e peneiradas entre peneiras de 0.35 e 0.60 mm de abertura, enquanto as amostras do revestimento apenas pela etapa de peneiras. Esses procedimentos foram necessários pelo fato dos materiais serem pós muito finos e de baixa densidade, podendo obstruir as tubulações do equipamento.

3.5.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura é capaz de produzir imagens de altíssima resolução da estrutura superficial dos materiais, levando a conclusões muito importantes acerca de aspectos topográficos e morfológicos.

As amostras foram previamente cortadas em pedaços de aproximadamente 0.5 cm² e fixadas em um pequeno porta amostras cilíndrico de alumínio. Em seguida foram inseridas em um processo de metalização em um aparelho Shimadzu IC-50, na qual uma fina camada de ouro foi depositada sobre o material para proporcionar condutividade elétrica em sua superfície. Após esse procedimento, as amostras já estavam prontas para serem analisadas no microscópio Quanta 250. Foram capturadas imagens com ampliações de 500 e 5000 vezes, mostrando características superficiais importantes das telas de poliéster antes e depois do revestimento.

3.5.4 Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

Para as análises de espectroscopia de energia dispersiva, as amostras foram as mesmas utilizadas no MEV, uma vez que a sonda de EDS é acoplada ao sistema de microscopia Quanta 250, localizado na Central de Microscopia do Complexo de Centrais de Apoio a Pesquisa (CMI-COMCAP) na Universidade Estadual de Maringá (UEM). Após selecionar regiões estratégicas da amostra, o sistema EDS é capaz de identificar elementos químicos presentes nessas superfícies, fazendo uma média entre elas e mostrando resultados de forma qualitativa.

3.5.5 Espectroscopia fotoacústica (PAS)

Pela espectroscopia fotoacústica é possível investigar a energia de *band gap* dos fotocatalisadores e comparar possíveis modificações em suas propriedades após processos de síntese. Os espectros fotoacústicos foram obtidos utilizando uma frequência de modulação de 21 Hz no intervalo de 200 a 800nm e normalizados com um espectro de carvão ultrapuro, já que a intensidade luminosa varia com o comprimento de onda. A **Figura 3.3** mostra um esquema ilustrativo do módulo de espectroscopia fotoacústica, localizado no Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá (DFI/UEM).

O aparato é constituído por uma lâmpada de xenônio de 1000W da Oriel Corporation, um monocromador Oriel Instruments 77250, um modulador mecânico Stanford Research Systems SR2540, um microfone capacitivo de alta sensibilidade com 12 mm de diâmetro da Bruel&Kaer modelo 2639, um amplificador modelo lock-in EG&G 5110 e um microcomputador.

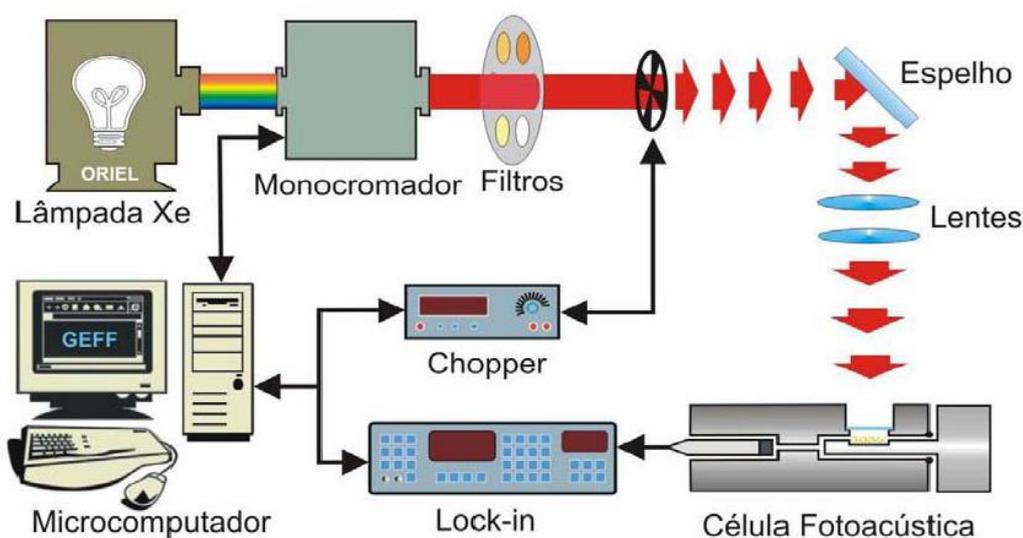


Figura 3.3: esquema ilustrativo do módulo experimental de espectroscopia fotoacústica.

Fonte: Mulati (2015).

A partir do espectro fotoacústico se pode calcular a energia de *band gap* segundo a teoria de absorção ótica entre bandas, plotando $(\alpha h_\nu)^n$ por h_ν da **Equação 3.2**, como reportado por Toyoda e Tsuboya (2003), na qual α é um coeficiente de absorção, h_ν a energia de fótons, n é o número que caracteriza o processo de transição, assumindo o valor 2 para transição direta e 0.5 para transição indireta, A é uma constante e E_g é a energia de *band gap*.

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (3.2)$$

Após a plotagem gráfica, é traçado uma tangente no ponto de inflexão da curva e extrapolado até o eixo ordinário, obtendo o valor da energia de *band gap*. Esse método é chamado de método linear de plotagem Tauc (SÁENZ-TREVIZO et al., 2016).

Alguns autores como Sudrajat (2017), utilizaram apenas o espectro de refletância difusa para determinar o mesmo valor, lembrando que essa análise utiliza outro método de detecção de sinal, entretanto o espectro fotoacústico também parece ser plausível para estimar esses valores de forma direta, uma vez que está normalizado com uma curva padrão de carvão ativo. O método é parecido com o método de plotagem Tauc, consistindo em traçar uma linha tangente ao ponto de inflexão da curva e extrapolar até o eixo ordenado, encontrando o comprimento de onda característico em nanômetros (λ). Com o auxílio da **Equação 3.3**, na qual h é a constante de Planck e c a velocidade da luz, é possível encontrar E , que é a energia de *band gap* dos catalisadores.

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (3.3)$$

3.5.6 Espectroscopia Raman por transformada de Fourier (FT-Raman)

Os espectros Raman das amostras de catalisador foram obtidos utilizando espectrômetro infravermelho com transformada de Fourier, modelo Vertex 70v com módulo Ram II, Bruker, Alemanha. A faixa espectral foi de 55 a 4000 cm^{-1} com uma resolução de 4 cm^{-1} e realizadas com laser Nd:YAG operando a 1064nm com potência de 5 a 200mV e equipado com um detector de Germânio refrigerado com nitrogênio líquido.

A espectroscopia FT-Raman é útil para mostrar características dos modos vibracionais das ligações químicas, como estiramento e flexões dentro e fora do plano estrutural da molécula, levando a concluir a fase em que se encontram os óxidos e até mesmo presença de impurezas (MANGOLIM et al., 2014). O aparelho utilizado está localizado no Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá (DFI/UEM).

3.5.7 Espectroscopia de Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR)

Com uma faixa espectral de número de onda de 400 a 4000cm^{-1} e leitura em transmitância ou absorvância, a espectroscopia FTIR-ATR foi uma técnica complementar a FT-Raman, uma vez que consegue mostrar com mais facilidade ligações iônicas, enquanto FT-Raman possui mais intensidade de sinal em amostras com ligações covalentes.

A análise consiste em pressionar a amostra em um cristal de ZnSe com alto índice de refração na banda do infravermelho. O acessório de infravermelho é um Atenuador Universal de Refletância Total (UATR – Platinum ATR) com incidência de 45° no cristal e o equipamento está localizado no Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá (DFI/UEM).

3.6 Módulo reacional

O módulo reacional pode ser visto de forma ilustrativa na **Figura 3.4**. O reator utilizado nos ensaios é do tipo anular com 1200mL de volume reacional, possui um tubo de quartzo no centro para proteger a lâmpada UV e os catalisadores foram acomodados de forma cilíndrica entre o tubo de quartzo e a parede do reator (**Figura 3.5b**). As dimensões reais do reator podem ser vistas na **Figura 3.5**.

Os materiais para confecção do reator são de Policloreto de Vinila (PVC), que é um material de baixo custo e de fácil acesso. A bomba utilizada é da marca Sarlo Better modelo SB2000 de 60W. O módulo possui um agitador magnético para manter o efluente homogêneo. O sistema consegue operar com vazões que variam entre 50 e 0.05mL/s e os reservatórios possuem capacidade máxima de 20L. Todos os equipamentos do módulo foram montados e instalados para uma tensão de 220V. Algumas imagens reais do reator do módulo reacional podem ser vistas no Anexo A.

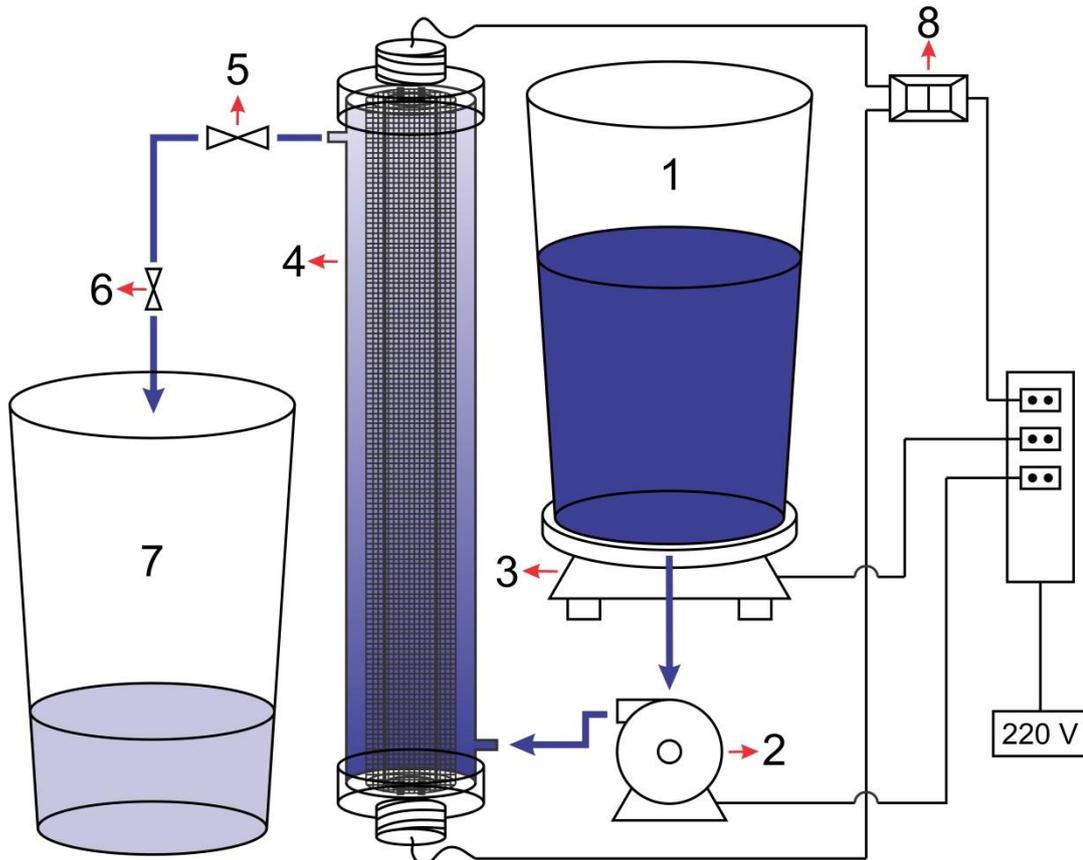


Figura 3.4: reservatório de efluente não tratado (1), bomba (2), agitador magnético (3), reator (4), válvula de estrangulamento (5), válvula controle de vazão (6), reservatório de efluente tratado (7) e reator eletrônico 15W (8).

As lâmpadas utilizadas nos ensaios eram de 15W de potência, uma emitindo radiação na região do UVC e a outra na região do UVA, sendo a primeira do tipo germicida, da marca Sylvania modelo T8 15W e a última uma lâmpada do tipo luz negra da marca GE modelo T8 BL 15W. Para todos os ensaios utilizou-se as lâmpadas separadamente, ou seja, o reator era capaz de acomodar apenas um lâmpada. A **Tabela 3.1** mostra as faixas de irradiação ultravioleta com suas divisões UVA, UVB e UVC.

Tabela 3.1: faixas de radiação do Ultravioleta.

Tipo de radiação	Faixa de radiação (nm)
UVA	315 a 400
UVB	280 a 315
UVC	100 a 280

Fonte: Liu et al. (2017).

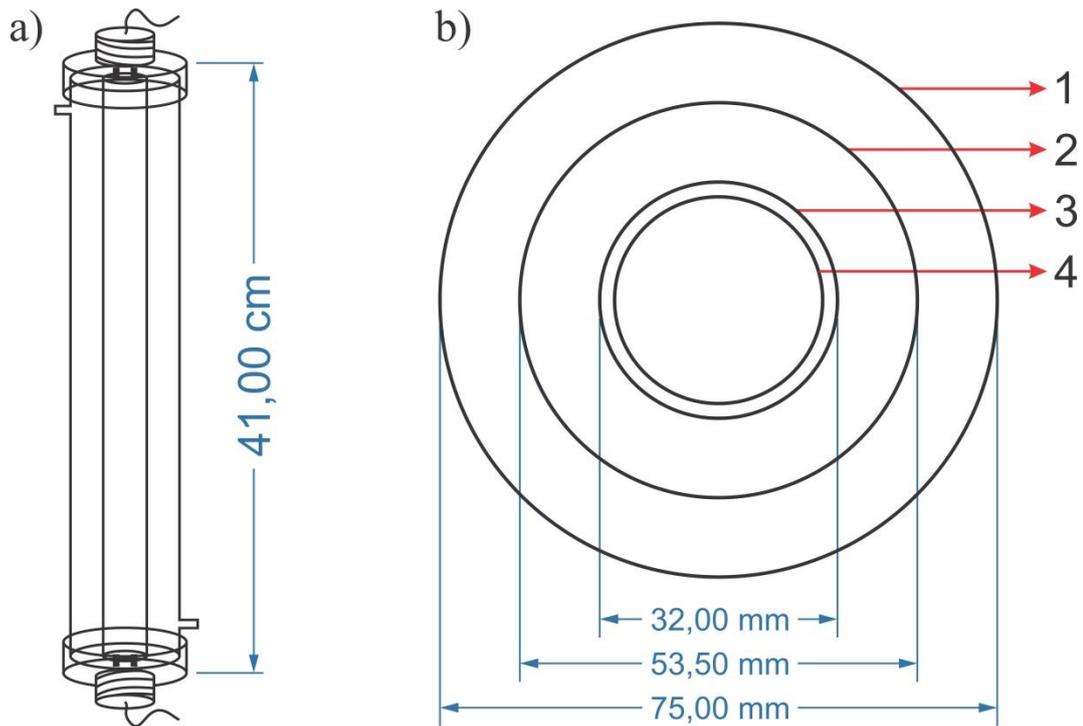


Figura 3.5: ilustração da (a) altura do reator e (b) corte superior com dimensões da parede do reator (1), do catalisador (2), do tudo de quartzo (3) e lâmpada de 15W no centro (4).

3.7 Planejamento experimental

Antes de realizar os ensaios em sistema contínuo, foi feito um planejamento experimental em batelada com refluxo, com o objetivo de obter as melhores condições de operação do módulo reacional. Na **Tabela 3.2** podem-se observar os parâmetros e em quais níveis cada um foi variado, ou seja, 2^3 ensaios distintos para cada corante. Após o levantamento e análise dos dados, selecionaram-se os melhores parâmetros e níveis para realizar os ensaios em sistema contínuo.

Para a escolha da melhor vazão e volume total de efluente, foram feitos alguns ensaios preliminares para se estabelecer um perfil adequado de descoloração, sendo que se optou por trabalhar com 200 minutos de tempo de reação com uma vazão de refluxo de 10 mL/s e 3000 mL de volume total de efluente para o sistema batelada com refluxo. Com uma vazão de 0.1mL/s, o sistema contínuo apresentou um bom perfil de descoloração e para avaliar a estabilidade do sistema após atingir o regime permanente, trabalhou com 400 minutos de tempo de reação, sendo 5000 mL o suficiente para realizar os ensaios.

Tabela 3.2: variação dos parâmetros reacionais e seus níveis.

Parâmetro	Nível 1	Nível 2
Catalisador	ZnO#Poliéster	TiO ₂ #Poliéster
Lâmpada	UVA	UVC
pH	4	9

Optou-se por variar o pH do efluente entre uma região mais ácida e uma região mais básica, seguindo metodologias de autores que afirmam ter evidenciado muita influência desse parâmetro nos ensaios (HADJLTAIEF et al., 2017; RANJBARI e MOKHTARANI, 2018; YE et al., 2018). Para o ajuste utilizou-se ácido clorídrico (HCl) 0.1mol/L e hidróxido de sódio (NaOH) 0.1mol/L.

3.8 Preparo do efluente

Para a preparação do efluente, utilizaram-se concentrações de 10ppm para o corante RB250 e 30ppm para o corante RB222, sempre a partir de uma solução estoque de 1000ppm para ambos, que foi preparada com 1g do corante em pó em 1L de água desionizada. Uma vez que o RB222 possui intensidade de absorbância menor, optou-se por trabalhar em uma concentração um pouco maior para que os dois corantes ficassem com os sinais de absorbância iniciais mais próximos, que foi de aproximadamente 0.280 para o RB250 e 0.220 para o RB222.

3.9 Análise do efluente tratado

Para ter conhecimento sobre a eficiência fotocatalítica do sistema, foi utilizada a técnica de Espectrofotometria UV-Vis para avaliar a porcentagem de descoloração.

Inicialmente foram feitas análises de varredura em um espectrofotômetro da Shimadzu UV-1800 entre 400 a 750nm dos dois corantes para ter conhecimento do comprimento de onda característico que cada um absorve. As análises de descoloração foram feitas em duplicata em outro espectrofotômetro da Shimadzu UVmini-1240 no comprimento de onda específico de cada corante. Para obter a porcentagem de descoloração ao longo dos ensaios, utilizou-se a **Equação 3.4**, na qual D é a porcentagem de descoloração, C_0 é a concentração no tempo igual a zero e C é a concentração no tempo avaliado. A **Figura 3.6** mostra os picos característicos de cada corante, com 617nm para o RB250 e 590nm para o RB222.

$$D(\%) = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \cdot 100 \quad (3.4)$$

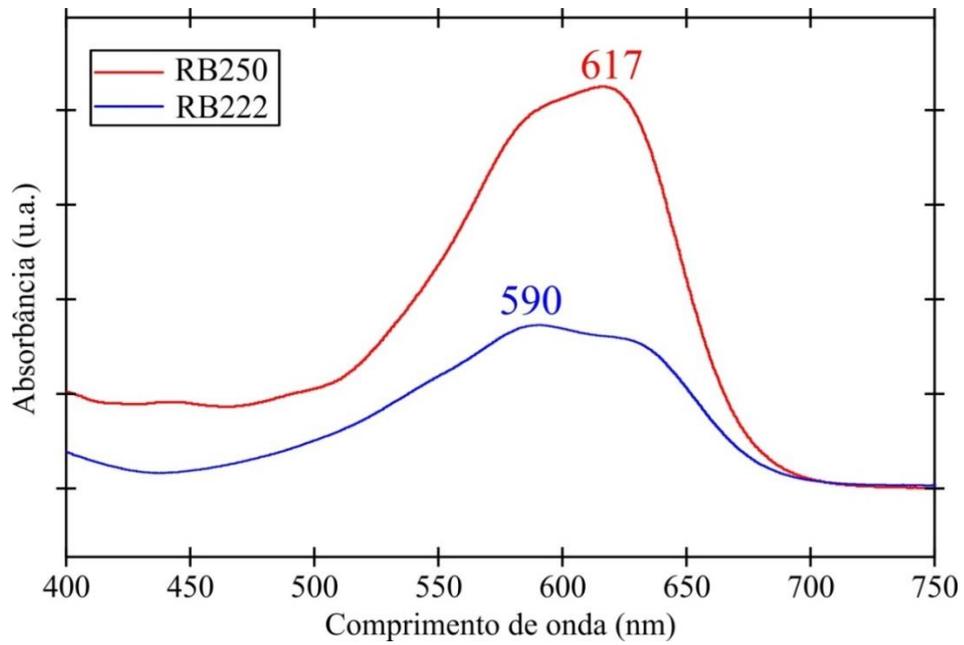


Figura 3.6: varredura dos corantes utilizados nos ensaios.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O presente capítulo fornece os resultados obtidos ao longo do projeto, trazendo de forma paralela os estudos contidos na literatura a fim de facilitar o entendimento do que foi diagnosticado nas sínteses e ensaios que foram realizados.

4.1 Acúmulo de massa de catalisador no suporte

A variação de massa dos catalisadores após o revestimento é um parâmetro muito importante para iniciar as discussões acerca das características dos materiais sintetizados. O revestimento do suporte foi realizado em uma área de 38cm x 18cm, resultando em 684cm² de área útil revestida, que é a área da cuba onde foi feito o processo de imersão. A **Tabela 4.1** mostra as variações de massa de seis catalisadores distintos, ou seja, três catalisadores de TiO₂#Poliéster e três de ZnO#Poliéster.

Tabela 4.1: variações de massa no processo de síntese dos catalisadores.

Catalisador	Massa inicial do suporte (g)	Massa após revestimento (g)	Massa após lixiviação (g)*	Acúmulo de massa (g)	Para cada 100g de suporte (g)**
TiO ₂ #Poliéster	7,8990	8,0061	8,0012	0,1022	1,2940
	7,9370	8,0422	8,0400	0,1030	
	7,7884	7,8908	7,8889	0,1005	
ZnO#Poliéster	8,2440	8,6180	8,5820	0,3380	4,0068
	8,3180	8,6970	8,6460	0,3280	
	8,2730	8,6490	8,6020	0,3290	

*Massa após o processo de lixiviação em banho ultrassom.

** Valores médios das três amostras de cada catalisador.

A média de acúmulo de massa final foi de 0,1019g para os catalisadores TiO₂#Poliéster, após perderem 2,86% de sua massa depositada após o procedimento de lixiviação e esse acúmulo final resulta em 0,149mg.cm⁻² de catalisador no suporte ou ainda 1,2940g de revestimento para cada 100g de suporte. Jo e Tayade (2016) mostra que seu revestimento em telas de mosquito foi de 0,0156 a 0,0234mg.cm⁻² de catalisador no suporte, quantidade bem menor quando comparada a este trabalho com o suporte de poliéster.

Já para os catalisadores ZnO#Poliéster, os valores foram superiores com 0,3317g de acúmulo de massa final após perderem em média 11,85% da massa depositada após o processo de lixiviação, tendo $0,485\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ de catalisador no suporte ou ainda 4,0068g de revestimento para cada 100g de suporte, que é um valor baixo quando comparado ao trabalho de Sudrajat e Babel (2016), com $1,35\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, lembrando que os respectivos autores utilizaram um poliéster sem furos, ou seja, um tecido de poliéster e não uma tela.

O maior desprendimento de massa está relacionado diretamente à quantidade de massa inicial que é depositada no suporte. O revestimento catalítico a base de ZnO teve uma maior redução de massa, assim como um maior acúmulo, uma vez que o diâmetro de partículas do ZnO comercial, que varia entre bastões de 100 a 400nm, é geralmente maior quando comparado ao TiO_2 , faixa entre 20 e 30nm (D'ELIA et al., 2011; DALT; KOPP; PÉREZ, 2016). Essa diferença de tamanho médio de partículas ocasiona mais aglomeração e, consequentemente, mais acúmulo de massa no suporte. Por outro lado, pode acabar gerando um revestimento mais espesso e menos homogêneo, ocasionando rachaduras e desprendimentos.

4.2 Caracterização dos materiais

4.2.1 DRX

As amostras de TiO_2 comercial (P25 Evonik) e do revestimento com TiO_2 feito na tela (TiO_2 revestimento) apresentaram picos idênticos em toda extensão 2θ , mostrando que não houve mudança de fase ativa após os procedimentos térmicos e químicos na preparação do revestimento, com uma única exceção de um pequeno pico em $31,08^\circ$ (**Figura 4.1b**), que representa a fase brookita, mas pela baixíssima intensidade do pico, pode ser apenas uma interferência. A **Figura 4.1a** mostra picos muito intensos em $25,4^\circ$ e $48,2^\circ$, que representa a fase anatase do dióxido de titânio (código ICSD 009852), provando a predominância desse tipo de estrutura no material (TEIXEIRA et al., 2016), como indicado pelo fabricante (80% anatase e 20% rutila). Picos mais suaves da fase rutila em $27,6^\circ$, $36,3^\circ$ e em $41,4^\circ$ (código ICSD 016636) também foram encontrados com suas respectivas redes cristalinas (110), (101) e (112).

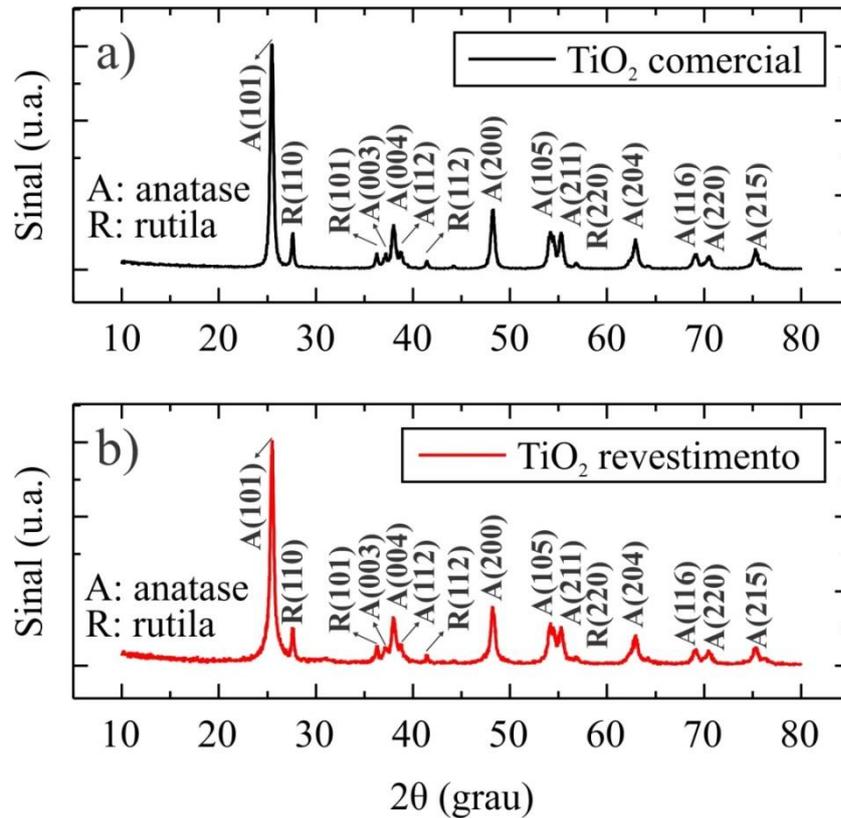


Figura 4.1: difratogramas de raios X do TiO₂ comercial (a) e do TiO₂ revestimento (b).

O ZnO comercial (Synth) revelou picos característicos de sua estrutura wurtzita (código ICSD 065121) em 31.9°, 34.6°, 36.4°, 47.7° 56.8° e 63° (**Figura 4.2a**) que são correspondentes as redes cristalinas (100), (002), (101), (102), (110) e (103), respectivamente, como diagnosticado por Teixeira et al. (2016) e Hadjltaief et al. (2017), diferenciando apenas em alguns décimos de grau, fato muito comum entre as análises de DRX.

Pelo difratograma da amostra do revestimento com ZnO feito na tela (ZnO revestimento), **Figura 4.2b**, apesar de conter muita interferência, pode-se notar picos em 25.3°, 27.7°, 38.4°, 53.8° e 54.8° que representam fase ativa de dióxido de titânio, provando que em ambos os revestimentos, utilizando tanto TiO₂ quanto ZnO, o tetraisopropóxido de titânio (TIT) fornece TiO₂ com fase ativa que participa de forma efetiva nas reações fotocatalíticas, ou seja, não tendo apenas a finalidade de auxiliar no revestimento. Em 34.7° e 47.5° nota-se ainda picos de wurtzita proveniente do ZnO.

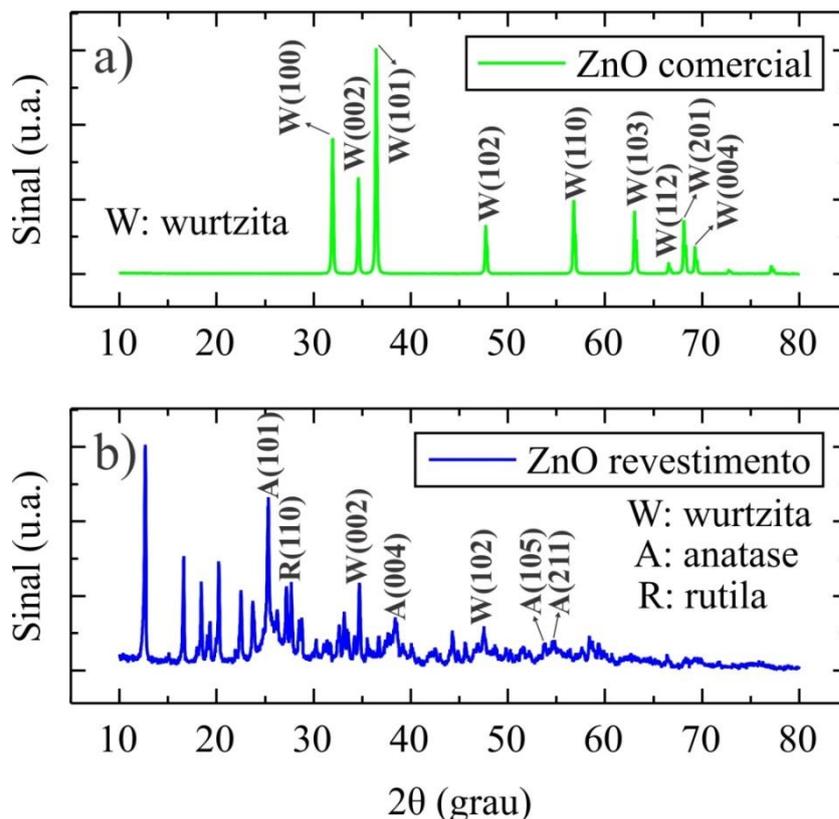


Figura 4.2: difratogramas de raios X do ZnO comercial (a) e do ZnO revestimento (b).

A faixa entre 10 e 25° da **Figura 4.2b**, mostra picos muito intensos que não foram encontrados nas outras três amostras. Acredita-se que isso ocorreu por conta de alguma interação entre os óxidos no processo de revestimento do suporte, como reportado por Arin et al. (2017) em uma síntese a 750°C encontrando Zn_2TiO_4 , mostrando um pico em suas análises de DRX entre 15° e 20° e também outros óxidos com variações de Ti e Zn também podem ter sido formados no processo, como $Zn_2Ti_3O_8$, que apresenta picos muito parecidos na faixa entre 25 e 65° com os do Zn_2TiO_4 , que foi mostrado pelos mesmos autores. Os picos em 12.67°, 16.62° e 19.04° são característicos do Ti_6O_{11} (código ICSD 009039) e os picos em 15.08°, 18.44° e 23.72° do Zn_2TiO_4 (código ICSD 083525). A presença de Ti também pode ser evidenciada nas análises de EDS e FT-Raman do ZnO revestimento.

Utilizando a **Equação 3.1** e os dados da **Tabela 4.2**, pode-se encontrar as porcentagens de fase anatase contidas nos catalisadores TiO_2 comercial e TiO_2 revestimento, que foram de 82,60 e 81,83%, respectivamente. Esses valores ficaram bem próximos, não sendo possível afirmar com qual tipo de fase ativa de TiO_2 o TIT contribuiu. O mesmo pode ser feito com a análise de ZnO revestimento, mas o valor encontrado não é absoluto em todo o material e sim apenas o percentual de fase rutila em relação a fase anatase de dióxido de titânio que é apenas uma parcela da amostra. Dessa forma, o valor encontrado foi de 60,05%

de fase anatase na amostra de ZnO revestimento, que pode ser uma explicação razoável para a pequena queda de fase anatase na amostra de TiO₂ revestimento.

$$A(\%) = \frac{100}{1 + 1.265 \frac{I_R}{I_A}} \quad (3.1)$$

Tabela 4.2: parâmetros de fase dos catalisadores de TiO₂.

Amostra	$2\theta_R$ (°)	$2\theta_A$ (°)	I_R (u.a)	I_A (u.a)	A(%)
TiO ₂ (P25 Evonik)	27,64	25,44	346	2082	82,60
TiO ₂ (Revestimento)	27,58	25,50	206	1174	81,83
ZnO (Revestimento)	27,70	25,34	570	1084	60,05

A confirmação exata de outras estruturas presentes no revestimento feito com ZnO não pôde ser comprovada apenas pelas análises de DRX, uma vez que o sinal apresentou muitos ruídos e acredita-se que vários picos dos óxidos se sobrepuseram, dificultando o diagnóstico. Nesse sentido as análises de FR-Raman são de grande ajuda no quesito qualitativo das investigações. As combinações utilizando o banco de dados do programa HighScore® com suas respectivas referências estão no Anexo B.

4.2.2 MEV e EDS

Pela **Figura 4.3a**, nota-se um revestimento mais uniforme e poroso para a tela revestida com TiO₂, quando comparado ao trabalho de Jo e Tayade (2016). Já para a tela com ZnO o revestimento ficou um pouco quebradiço e com rachaduras mais expressivas (**Figura 4.4a**) e também algumas áreas não ficaram tão homogêneas. Isso pode ser explicado pela afinidade do catalisador comercial TiO₂ com a solução ligante, já para o revestimento com ZnO, houve a formação de outros óxidos com titânio e zinco, como foi evidenciado nas análises de DRX, deixando o revestimento com algumas irregularidades. Sudrajat (2017) mostrou em outra metodologia para revestimento de ZnO em poliéster, uma superfície com mais aglomerações locais de nanopartículas de ZnO e ao que parece mais suscetível a desprendimento, indicando que revestimentos com ZnO são mais difíceis de atingir um estado ótimo de fixação.

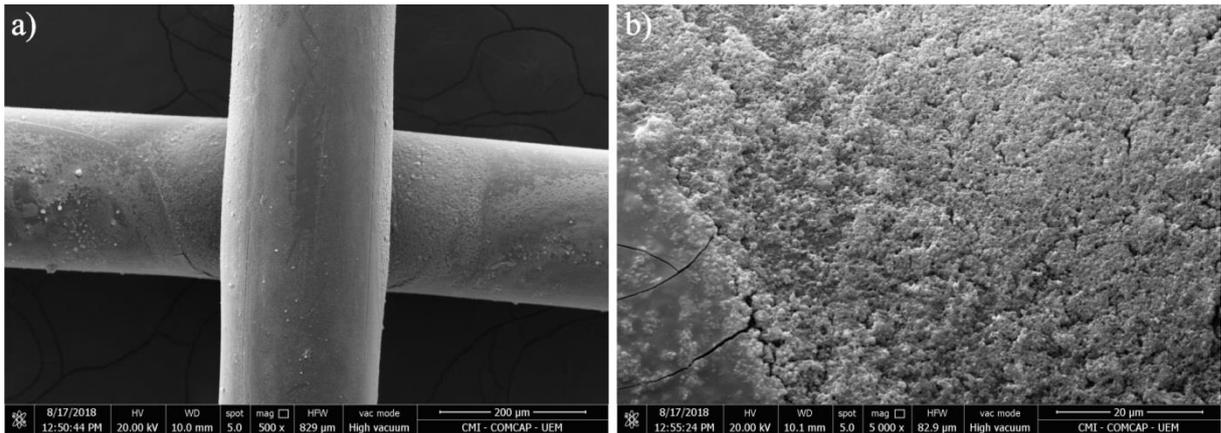


Figura 4.3: MEV com ampliação de 500 (a) e 5000x (b) da tela revestida com TiO_2 .

Outro fato é que a região do revestimento entre as linhas monofiladas de poliéster que formam a tela está mais propícia às quebras e rachaduras, devido aos atritos provocados no manuseio do material. Mas isso só é evidenciado nas telas revestidas com ZnO , que são mostradas na **Figura 4.4a**, confirmando um melhor resultado do revestimento com dióxido de titânio.

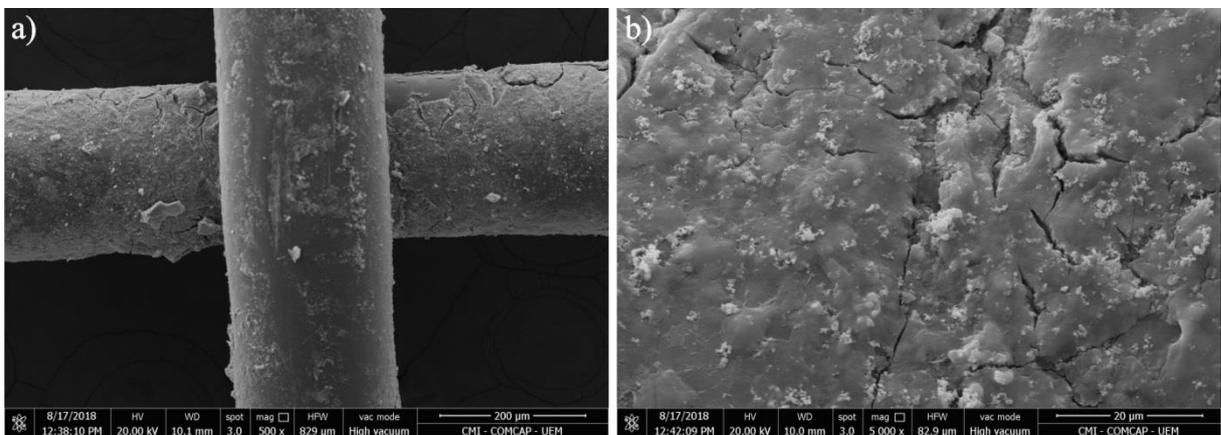


Figura 4.4: MEV com ampliação de 500 (a) e 5000x (b) da tela revestida com ZnO .

O EDS da tela revestida com ZnO (**Figura 4.5b**) mostra um pico com alto sinal de Ti em 4.52eV e também um mais suave em 0.26eV. Isso comprova o que foi evidenciado pelas análises de DRX, que uma parcela do Ti proveniente da solução de TIT colabora para a formação de TiO_2 e até mesmo outros óxidos ao auxiliar no revestimento do suporte. E é provável que o Ti proveniente da solução de tetraisopropóxido de titânio também esteja presente no revestimento das telas de poliéster com TiO_2 comercial.

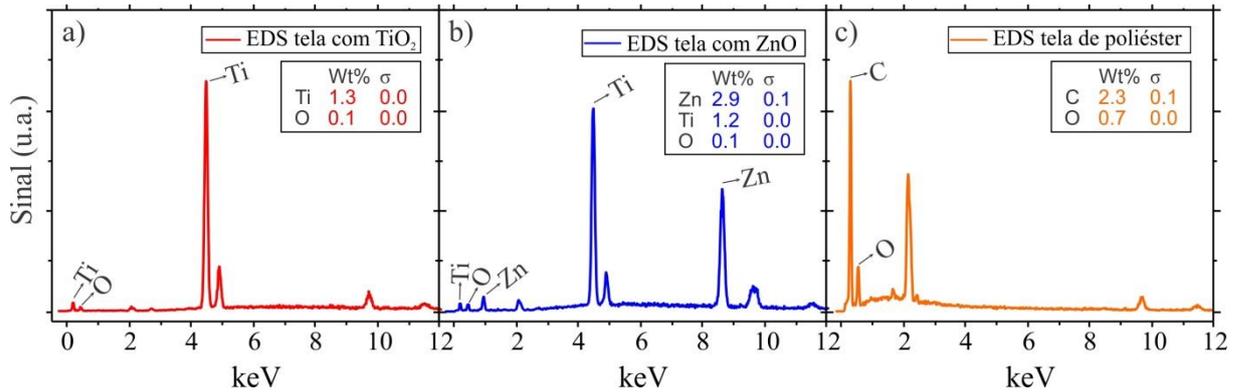


Figura 4.5: EDS das telas revestidas com TiO_2 (a), com ZnO (b) e sem revestimento (c).

Sabe-se que a cadeia polimérica do poliéster, derivado da função química éster (RCOOR) é constituída apenas por carbono, oxigênio e hidrogênio (SULLALTI et al., 2016). Pelo espectro de EDS da **Figura 4.5c**, esse fato se confirma apresentando apenas um pico de carbono e um de oxigênio em 0.27 e 0.53keV, respectivamente, lembrando que o pico de hidrogênio é comumente ocultado ao executar a extração de dados. Os picos não identificados em todas as análises de EDS são do elemento ouro, proveniente do processo de metalização, que na etapa de extração de dados acabou não sendo omitido como foi feito com o hidrogênio. O MEV da tela de poliéster revela uma superfície muito homogênea e sem rugosidades, assim como reportado por Sudrajat (2017), apesar de apresentar algumas impurezas que não fazem parte do material (**Figura 4.6**).

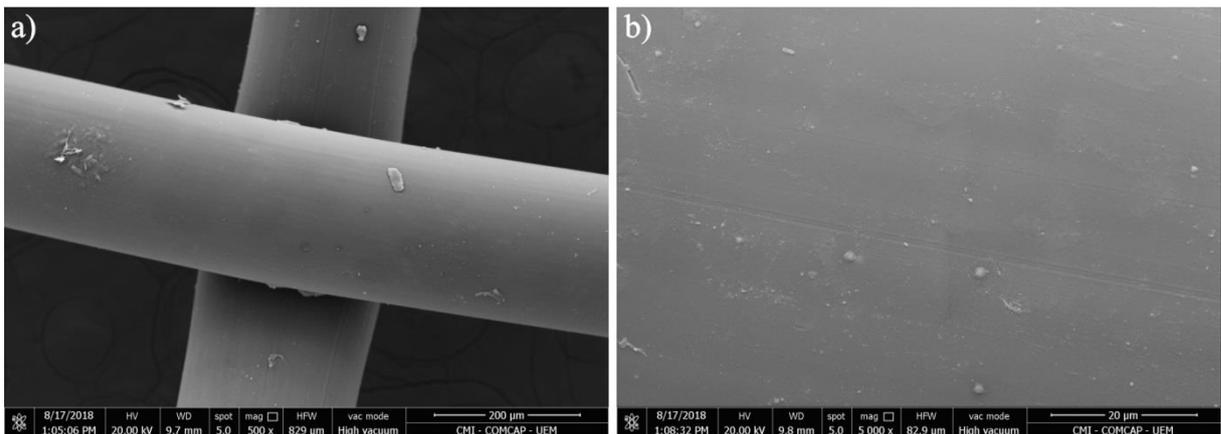


Figura 4.6: MEV da tela sem revestimento com ampliação de 500x (a) e 5000x (b).

4.2.3 Adsorção e dessorção de N₂

A área superficial BET encontrada do TiO₂ (P25 Evonik) e do ZnO (Synth) foi de 50m²g⁻¹ e 3m²g⁻¹, respectivamente. Esses valores se aproximaram dos encontrados por Teixeira et al. (2016), que foi de 56,00m²g⁻¹ para o TiO₂ P25 e 5,23m²g⁻¹ para o ZnO. Essa diminuição de área era esperada, mas ao que parece, o processo de peletização a 3 toneladas teve um efeito mais agravante para o ZnO do que para o TiO₂. Pela área BET da **Tabela 4.3**, nota-se um acréscimo considerável de 127,56% e 414,59% na área das amostras de revestimento de TiO₂ e ZnO, respectivamente, lembrando que a granulometria das quatro amostras foram ajustadas em peneiras de 0,35mm e 0,60mm de abertura. Esse aumento de área se deve ao material proveniente da solução ligante, ou seja, o dióxido de titânio adicional formado no processo de revestimento com TiO₂ comercial e o dióxido de titânio e também outros óxidos formados no processo de revestimento com ZnO comercial.

As áreas utilizando os métodos BJH e DH tiveram um aumento menos expressivo para a amostra de TiO₂ revestimento. Já para as amostras de ZnO revestimento, o aumento foi parecido quando comparados ao método BET.

Tabela 4.3: área superficial pelos métodos BET, BJH e DH.

Amostra	Área BET (m ² g ⁻¹)	Área BJH (m ² g ⁻¹)	Área DH (m ² g ⁻¹)
TiO ₂ (P25 Evonik)*	50	52	53
TiO ₂ (Revestimento)	114	62	65
ZnO (Synth)*	3	2	2
ZnO (Revestimento)	14	12	13

*materiais que passaram por processo de peletização com pressão de 3 toneladas.

Ao contrário da área, o volume de poros das amostras seguiu um padrão de redução para ambos os catalisadores (**Tabela 4.4**), passando de 0,3080cm³g⁻¹ para 0,1008 cm³g⁻¹ com as amostras de TiO₂ comercial e TiO₂ revestimento, respectivamente, e de 0,01525cm³g⁻¹ para 0,01261 cm³g⁻¹ com as amostras de ZnO comercial e ZnO revestimento, respectivamente. Essa redução foi evidenciada para todos os métodos de análise, sugerindo que ao trabalhar com algum substrato que necessite atingir sítios ativos do catalisador, o rendimento do processo pode ser menor. Não é o caso da fotocatalise, uma vez que as reações ocorrem na superfície dos catalisadores que é onde ocorre a absorção eletromagnética para ativar o material.

Tabela 4.4: volume total de poros e volume de poros pelos métodos BJH e DH.

Amostra	Volume (cm ³ g ⁻¹)	Método BJH	Método DH
		(cm ³ g ⁻¹)	(cm ³ g ⁻¹)
TiO ₂ (P25 Evonik)*	0,3080 (<396,59Å**)	0,3109	0,3041
TiO ₂ (Revestimento)	0,1008 (<422,77Å**)	0,06888	0,06924
ZnO (Synth)*	0,01525 (<401,79Å**)	0,01498	0,01459
ZnO (Revestimento)	0,01261 (<70,50Å**)	0,01141	0,01130

*materiais que passaram por processo de peletização com pressão de 3 toneladas.

**para poros com raio menor que o indicado.

O raio médio de poros está ligado diretamente ao volume dos poros, quanto maior o volume, maior será o raio. A **Tabela 4.5** mostra exatamente isso. O raio médio de ambos os revestimentos foi menor quando comparado ao valor dos óxidos comerciais, evidenciando uma maior compactação das estruturas cristalinas no processo de revestimento ou até mesmo o preenchimento dos poros dos catalisadores comerciais por outras estruturas ainda menores. Assim como reportado por vários autores (TAYADE et al., 2007; WANG et al., 2013), os materiais apresentam uma predominância mesoporosa, que segundo a IUPAC, varia de 20 a 500Å de diâmetro (SING et al., 1985).

Tabela 4.5: raio médio de poros e raio de poros pelos métodos BJH e DH.

Amostra	Raio médio (Å)	Método BJH (Å)	Método DH (Å)
TiO ₂ (P25 Evonik)*	123	107	107
TiO ₂ (Revestimento)	18	20	20
ZnO (Synth)*	108	206	206
ZnO (Revestimento)	17	17	17

*materiais que passaram por processo de peletização com pressão de 3 toneladas.

Wang et al. (2013) reportaram valores diferentes de diâmetro de poro e área superficial em seu trabalho sobre catalisadores compósitos de ZnO/TiO₂, 66,02Å e 76,258m²g⁻¹, respectivamente, mas o volume de poros ficou próximo, com 0,0119cm³g⁻¹. Entretanto, os autores diagnosticaram apenas estruturas de dióxido de titânio e óxido de zinco em suas análises de DRX, assim como Suo et al. (2019), que encontraram valores bem elevados de área superficial de 180m²g⁻¹.

4.2.4 FT-Raman

As **Figuras 4.7 e 4.8** mostram os espectros normalizados de FT-Raman para os óxidos comerciais e seus respectivos revestimentos. Os picos em 142, 195, 395, 515 e 636 cm^{-1} da **Figura 4.7a**, são característicos da fase anatase do dióxido de titânio e o pico 447 cm^{-1} da fase rutila (BEUVIER; RICHARD-PLOUET; BROHAN, 2009; NOSSOL et al., 2016).

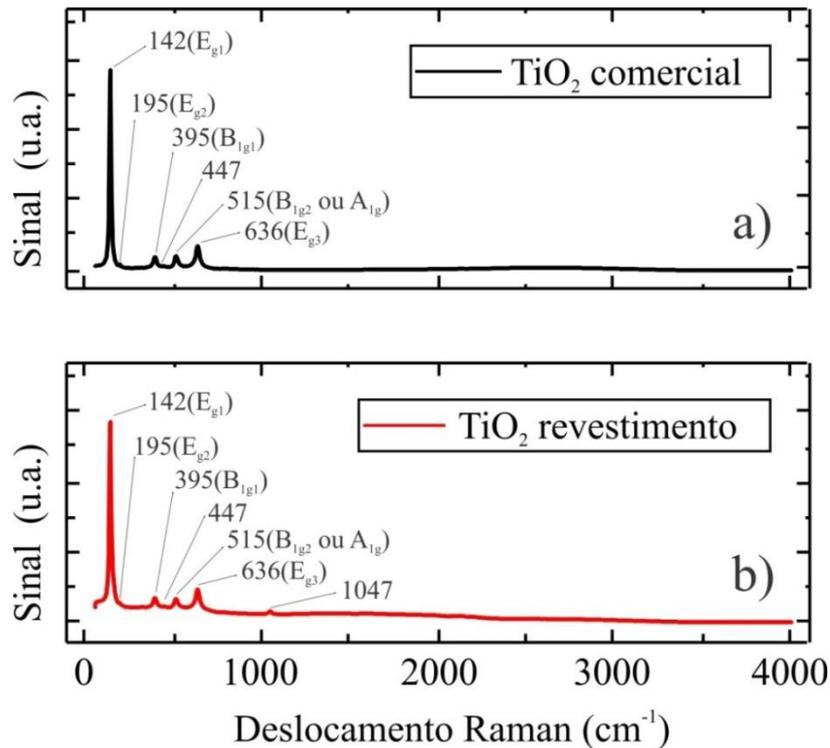


Figura 4.7: espectro FT-Raman do TiO₂ comercial (a) e do TiO₂ revestimento (b).

Os espectros Raman do TiO₂ comercial e do TiO₂ revestimento, assim como nas análises de DRX, ficaram praticamente idênticos, com uma pequena exceção de um pico em 1047 cm^{-1} na **Figura 4.7b**, que pode indicar o surgimento de uma outra fase na amostra do revestimento ou até mesmo alguma interferência. Segundo Sousa et al. (2016), os picos correspondentes às fases anatase e rutila podem ser confundidos devido suas proximidades e uma amostras de TiO₂ pode apresentar até dezoito picos distintos, correspondentes a outras fases sem ser anatase (YAHIA et al., 2009).

Nesse caso, os picos em 195, 395 e 636 cm^{-1} , podem se sobrepor e também representar a fase rutila, mas sabe-se pelas análises de DRX que essa contribuição para formação dos picos não é muito expressiva, já que o material possui, aproximadamente, apenas 20% de fase

rutila. As siglas logo após a identificação dos picos nos espectros Raman simbolizam os modos vibracionais das moléculas (**Tabela 4.6**).

Tabela 4.6: modos vibracionais da estrutura de TiO_2 em fase anatase.

Siglas	Modos Vibracionais
E_{g1}	$O_3-Ti_1-O_2, O_4-Ti_2-O_2, O_1-Ti_1-O_4, O_2-Ti_2-O_5$
E_{g2}	$O_4-Ti_1-O_2, O_3-Ti_2-Ti_2, O_2-Ti_1-O_4$
B_{1g1}	$O_2-Ti_1-O_2, O_4-Ti_1-O_4, O_3-Ti_2-O_3$
B_{1g2}	$O_1-Ti_1, O_3-Ti_1, O_2-Ti_2, O_4-Ti_2$
A_{1g}	$O_1-Ti_1, O_3-Ti_1, O_3-Ti_2, O_4-Ti_2, O_2-Ti_1-O_2, O_4-Ti_1-O_4, O_3-Ti_2-O_3$
E_{g3}	$O_2-Ti_1, O_4-Ti_1, O_3-Ti_2$

Fonte: adaptado de Yahia et al. (2009).

Os picos em 98 e 435cm^{-1} , segundo Horzum et al. (2019), representam vibrações da fase wurtzita do óxido de zinco, mostrado na **Figura 4.8a**.

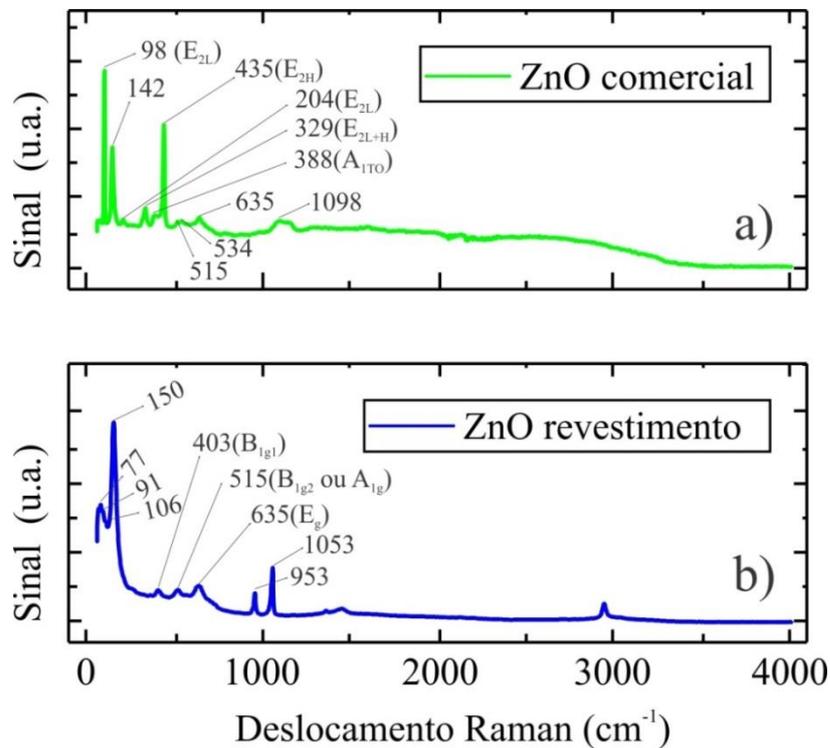


Figura 4.8: espectro FT-Raman do ZnO comercial (a) e do ZnO revestimento (b).

Zolfaghari (2019) apresenta um espectro muito semelhante feito com laser de 785nm de excitação, na qual os picos em 98, 204, 329, 388 e 435 cm^{-1} coincidem com os encontrados pelo autor em uma análise de ZnO puro. Muitos picos entre 200 e 1000 cm^{-1} que apareciam na amostra de ZnO comercial não aparecem nas análises do ZnO revestimento (**Figura 4.8b**).

O espectro Raman do ZnO comercial e do ZnO revestimento apresentaram poucas semelhanças em todo deslocamento Raman e apenas os picos em 515 e 635 cm^{-1} coincidiram. Isso mostra o grande índice de formação de novas estruturas derivadas de Zn e Ti, como discutido nos resultados das análises anteriores. Dessa forma, os picos em 77 e 150 cm^{-1} podem representar as vibrações dessas estruturas. Pelas análises de DRX, confirmou-se a presença de TiO₂ comercial na amostra de ZnO revestimento, isso leva a pensar que a sobreposição de picos entre 77 a 106 cm^{-1} representam o ZnO comercial. Além disso, os picos em 403, 515 e 635 cm^{-1} são muito semelhantes aos encontrados nas análises de TiO₂ comercial e TiO₂ revestimento com poucos deslocamentos, confirmando a presença de TiO₂ nos catalisadores ZnO#Poliéster em forma de anatase.

4.2.5 FTIR-ATR

A técnica FTIR-ATR é ótima para a identificação de umidade na superfície de óxidos metálico. Na **Figura 4.9** as análises apresentaram largas faixas entre 2800 e 3600 cm^{-1} que são características dos modos vibracionais O-H, inclusive um pequeno pico em 3691 cm^{-1} na **Figura 4.9a** (ATITAR et al., 2015). As faixas entre 1500 e 1650 cm^{-1} são características das vibrações H-O-H (SADOLLAHKHANI et al., 2014), que estão presentes em todas as amostras com mais expressividade nas amostras de revestimento, levando a concluir que o tratamento térmico a 70°C não foi capaz de retirar toda a umidade presente.

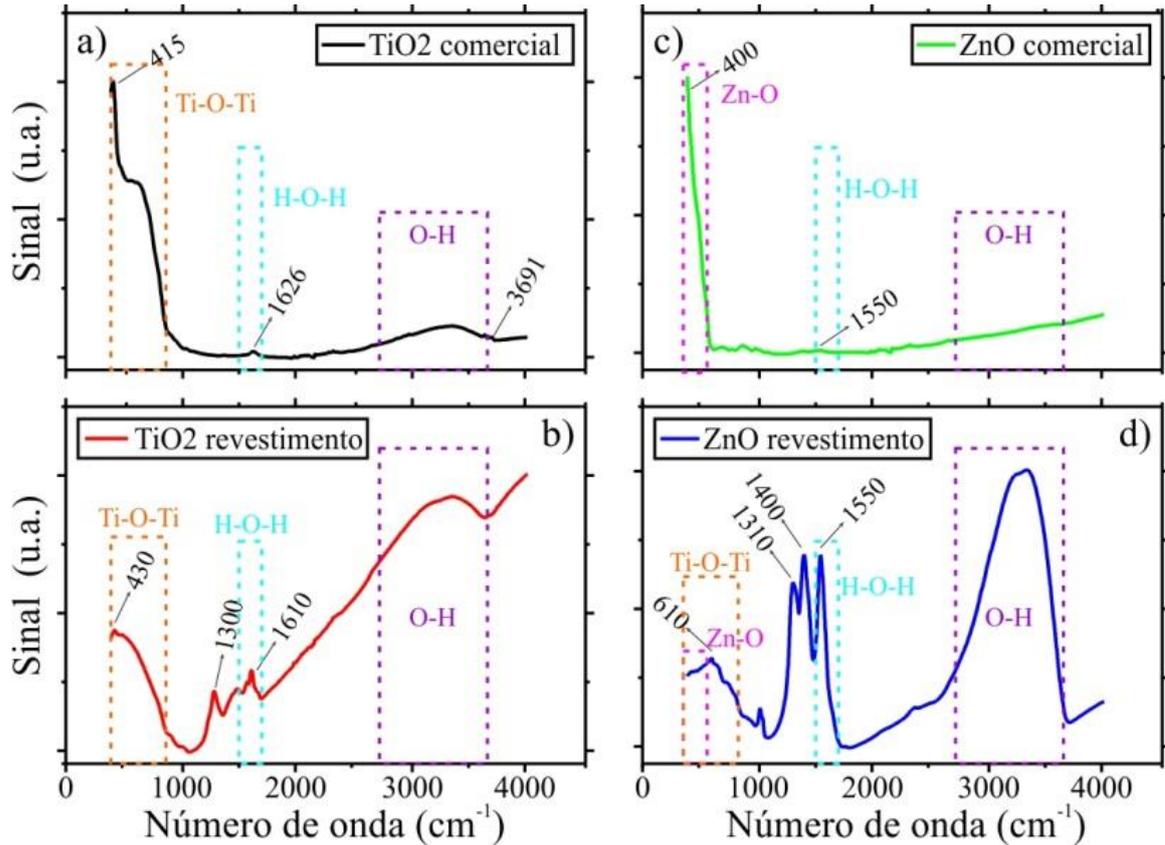


Figura 4.9: espectro ATR do TiO_2 comercial (a), ZnO comercial (c), TiO_2 revestimento (b) e do ZnO revestimento (d).

As faixas entre 415 e 871cm^{-1} , correspondem as vibrações das ligações Ti-O-Ti nas **Figuras 4.9a, b e d** (LEAL et al., 2017). E segundo Sadollahkhani et al. (2014), a faixa entre 400 e 500cm^{-1} corresponde às vibrações de Zn-O na **Figura 4.9c**. Nessa faixa, tanto a amostra de TiO_2 comercial quanto ZnO comercial apresentam intensidade, isso mostra uma grande dificuldade em identificar essas ligações na amostra de ZnO revestimento, que também apresenta sinal nessa região.

4.2.6 PAS

Para o método linear de plotagem Tauc, utilizou-se a **Equação 3.3** para transformar os valores de λ (nm) obtidos do espectro fotoacústico para energia E (eV), ou seja, encontrando os valores de $h\nu$, que é a energia de fótons. Considerando α da **Equação 3.2** como o sinal normalizado do espectro fotoacústico e assumindo n igual a 2, foi possível plotar os gráficos da **Figura 4.10** utilizando $(\alpha h\nu)^n$ versus $h\nu$.

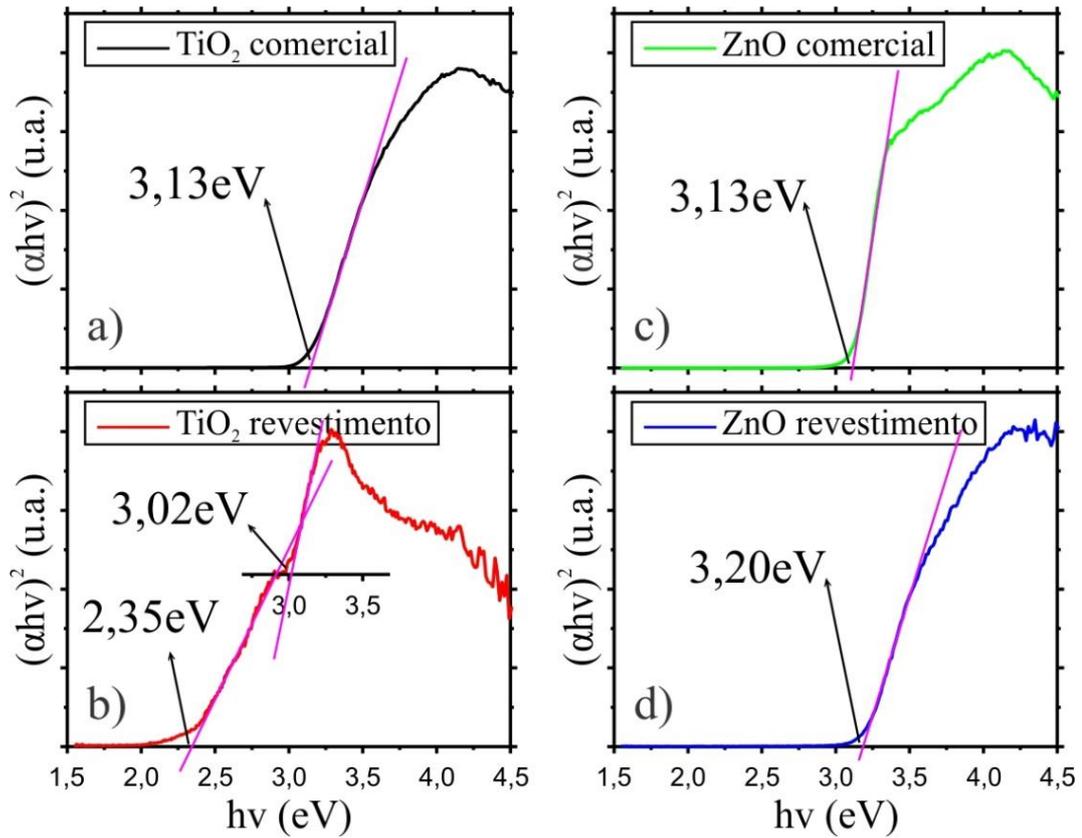


Figura 4.10: método direto de plotagem Tauc para os espectros fotoacústicos do TiO₂ comercial (a), TiO₂ revestimento (b), ZnO comercial (c) e ZnO revestimento (d).

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (3.2)$$

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (3.3)$$

Tabela 4.7: energia de *band gap* (E_{bg}) dos fotocatalisadores por dois métodos distintos.

Amostra	λ (nm)*	E_{bg} (eV)*	λ (nm)**	E_{bg} (eV)**
TiO ₂ (P25 Evonik)	410	3,02	396	3,13
TiO ₂ (Revestimento)	410 e 560	3,02 e 2,21	410 e 528	3,02 e 2,35
ZnO (Synth)	409	3,03	396	3,13
ZnO (Revestimento)	402	3,08	387	3,20

*pelo método direto utilizando o espectro fotoacústico.

**pelo método linear de plotagem Tauc.

Os valores encontrados com o auxílio da **Equação 3.3** pelo método direto deportado por Sudrajat (2017) e também utilizando o método linear da teoria de absorção ótica entre bandas estão listados na **Tabela 4.7** e o espectro fotoacústico na **Figura 4.11**.

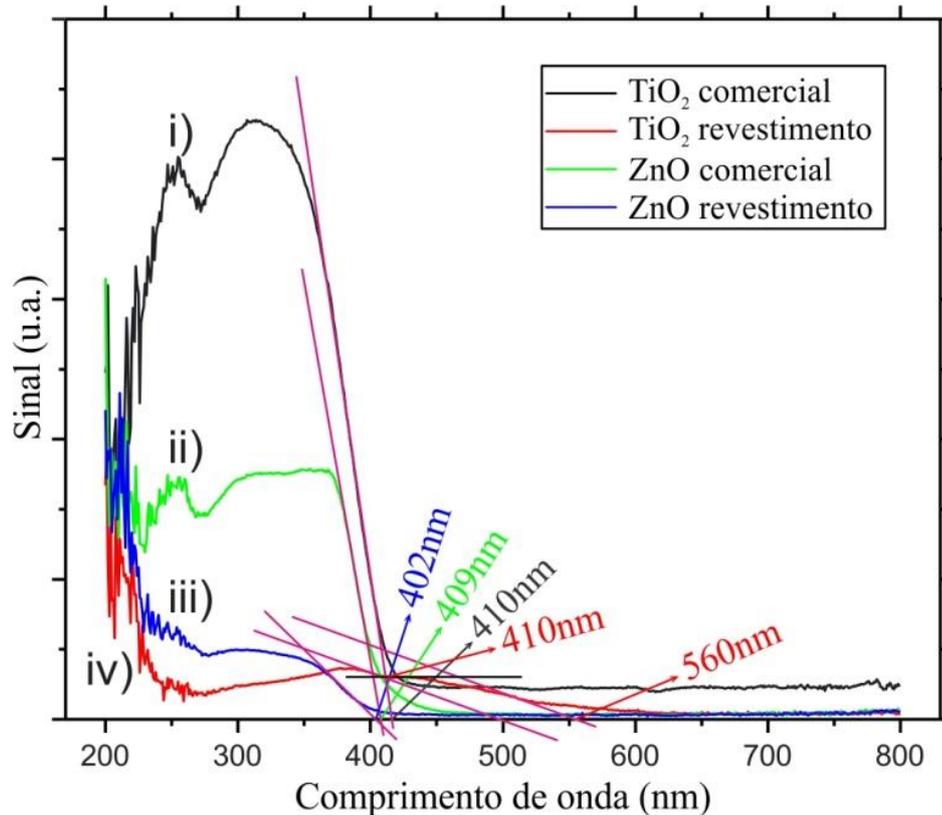


Figura 4.11: espectro fotoacústico do TiO₂ comercial (i), ZnO comercial (ii), ZnO revestimento (iii) e do TiO₂ revestimento (iv).

Nas análises do revestimento de TiO₂, pode-se encontrar dois pontos de inflexão distintos nas curvas (**Figura 4.10b e 4.11**), que conseqüentemente, trouxe valores distantes de *band gap*. É mais coerente considerar os valores mais altos de energia, uma vez que é sabido que o revestimento de TiO₂ não possui tanta contribuição de fase rutila, fato que já foi provado nas análises de DRX e FT-Raman, que nesse caso seria a única explicação para esse decaimento, já que o *band gap* da fase rutila é levemente mais baixo (MURGOLO et al., 2017) e também por Jo e Tayade (2016) terem reportado o valor de 3,2eV em suas análises, lembrando que a metodologia de revestimento desse trabalho foi baseada na dos respectivos autores.

Xu et al. (2017) mostrou uma queda no *band gap* de 3,05 para 2,98eV após utilizar um processo de revestimento de TiO₂ em polietileno (PET). O mesmo foi evidenciado nesse trabalho com a análise do revestimento de TiO₂, porém um pouco mais sutil, caindo de 3,13

para 3,02eV. Tudo indica que o processo de revestimento com tratamento ácido e térmico, reduz levemente a energia necessária para ativar o catalisador, trazendo a excitação eletromagnética necessária mais próxima da luz visível. Mesmo assim, os valores obtidos ficaram abaixo dos indicados por Feltrin et al. (2014) e Pelaez et al. (2012) para a fase anatase (3,2eV), que é um resultado muitas vezes desejável, já que a diminuição desse valor trás a ativação do catalisador próximo do espectro visível.

Cruz et al. (2012) também mostra uma queda no *band gap* de catalisadores de ZnO sol-gel após revestimento em vidro, de 3,02 para 2,58eV, porém a análise de ZnO revestimento não seguiu essa regra, subindo seu *band gap* para 3,20eV. O que leva a pensar que a formação das outras estruturas derivadas de Ti e Zn contribuíram para esse acréscimo. Outro fator é que a energia de *band gap* do Zn_2TiO_4 é de 3,20eV (HABIB et al., 2013), reforçando as evidências do surgimento de titanatos de zinco.

Dessa forma, pode-se considerar que a energia de *band gap* dos catalisadores basicamente se conserva após o revestimento, mostrando que o procedimento pouco influencia nesse parâmetro.

4.3 Resultados fotocatalíticos

O desempenho fotocatalítico do reator foi avaliado operando de duas maneiras distintas: sistema em batelada com refluxo e sistema em fluxo contínuo. Para o sistema em fluxo contínuo, utilizaram-se apenas as melhores condições de desempenho apresentadas nos resultados do sistema em batelada com refluxo, economizando tempo e material, uma vez que os dois sistemas iriam se comportar de forma análoga em relação ao perfil de descoloração.

4.3.1 Sistema em batelada com refluxo

Inicialmente, para fazer o levantamento e avaliar os parâmetros propostos para os ensaios, optou-se por trabalhar com o sistema em regime de batelada com refluxo, variando os parâmetros como foi mostrado na **Tabela 3.2** para cada corante. O regime de batelada com refluxo é mais simples de se trabalhar e leva menos tempo para atingir os níveis necessários de fotodegradação. Todos os resultados finais após 200 minutos de reação estão listados na **Tabela 4.8**.

Tabela 4.8: desempenho das reações com sistema em batelada com refluxo.

Corante	Catalisador	Lâmpada	pH	Descoloração (%)
RB250	TiO ₂ #Poliéster	UVA	4	91,70
RB250	TiO ₂ #Poliéster	UVA	9	54,18
RB250	TiO ₂ #Poliéster	UVC	4	37,89
RB250	TiO ₂ #Poliéster	UVC	9	9,25
RB250	ZnO#Poliéster	UVA	4	79,76
RB250	ZnO#Poliéster	UVA	9	82,68
RB250	ZnO#Poliéster	UVC	4	58,75
RB250	ZnO#Poliéster	UVC	9	38,11
RB222	TiO ₂ #Poliéster	UVA	4	25,32
RB222	TiO ₂ #Poliéster	UVA	9	5,93
RB222	TiO ₂ #Poliéster	UVC	4	3,70
RB222	TiO ₂ #Poliéster	UVC	9	9,96
RB222	ZnO#Poliéster	UVA	4	23,04
RB222	ZnO#Poliéster	UVA	9	6,41
RB222	ZnO#Poliéster	UVC	4	19,77
RB222	ZnO#Poliéster	UVC	9	3,10

De forma geral, as reações utilizando os catalisadores de ZnO#Poliéster sofreram menos variações nos perfis de descoloração quando comparado aos catalisadores de TiO₂#Poliéster (**Figura 4.12**), ou seja, todas as reações com ZnO#Poliéster ficaram entre o melhor e o pior desempenho das reações com TiO₂#Poliéster. Nesse caso, pode-se dizer que para trabalhar com efluentes que variam o pH ao longo do tempo ou que necessite de irradiação germicida (UVC) em alguma etapa do tratamento, os catalisadores de ZnO#Poliéster seriam uma boa opção.

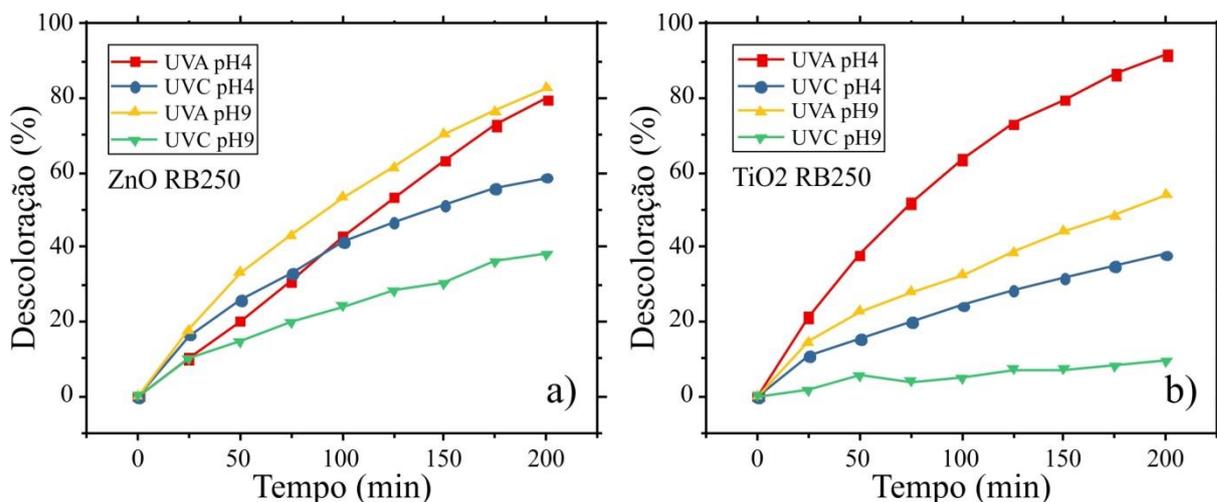


Figura 4.12: perfil de descoloração do RB 250 utilizando ZnO (a) e TiO₂ (b).

O corante RB222 mostrou uma grande resistência a descoloração fotocatalítica, tendo resultados um pouco melhores em pH ácido (**Figura 4.13a**). Além disso, também sofreu pouca fotólise, assim como o corante RB250, como pode ser verificado na **Figura 4.14**. A reação com lâmpada UVA e TiO₂#Poliéster teve um desempenho levemente maior, chegando a 25,32%, enquanto para radiação UVA e ZnO#Poliéster, chegou a 23,04%, ambas em pH 4. As reações com RB222 em pH 9 não apresentaram um perfil plausível que leve a conclusões sólidas, uma vez que existe uma pequena margem de erro ao executar, coletar e analisar os ensaios e também há uma pequena contribuição de fotólise nos ensaios fotocatalíticos.

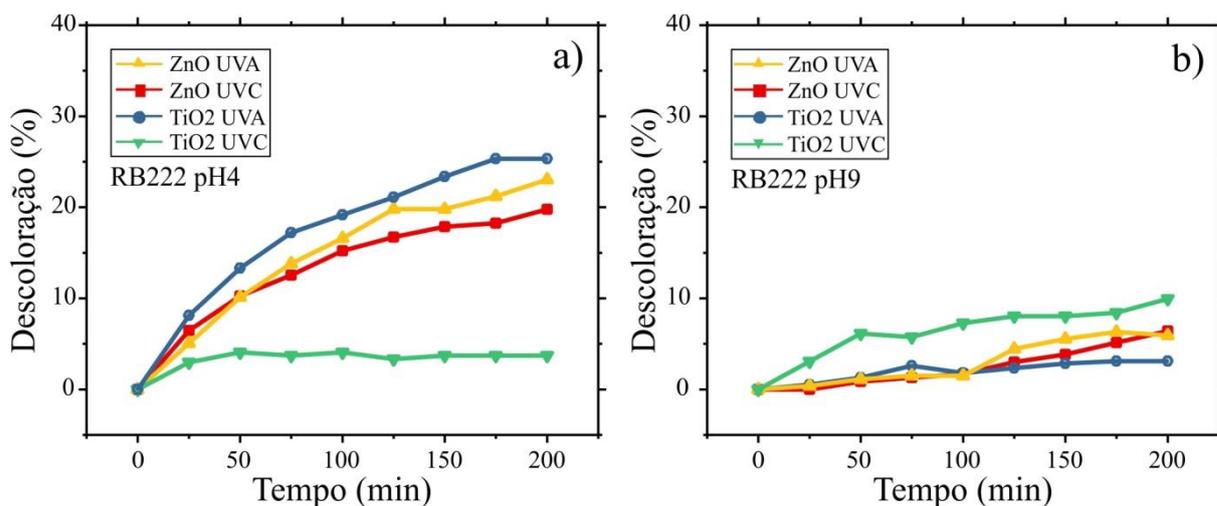


Figura 4.13: perfil de descoloração do cortante RB222 em pH 4 (a) e 9 (b).

Na molécula do corante RB222 existem dois agrupamentos NaO₃S- no anel aromático ligado ao agrupamento azo (-N=N-), enquanto que no corante RB250 existe apenas um

agrupamento NaO_3S^- . Isso pode levar a um impedimento estereogênico maior, quando as espécies oxidantes ($\bullet\text{OH}$) e redutoras ($\bullet\text{O}_2^-$) tentar se aproximar dos agrupamentos azo. Essa pode ser uma explicação para a grande diferença dos perfis de degradação dos dois corantes.

Os perfis de fotólise mostram que ambos os corantes sofrem pouca ou nenhuma descoloração nas condições propostas. Pode-se observar um resultado mais expressivo para a lâmpada UVC em pH ácido utilizando o corante RB250, chegando a um máximo de 9,09% de descoloração (**Figura 4.14a**), enquanto que para o RB222, chegou a um máximo de 5,16% com irradiação UVA e pH 4 (**Figura 4.14b**).

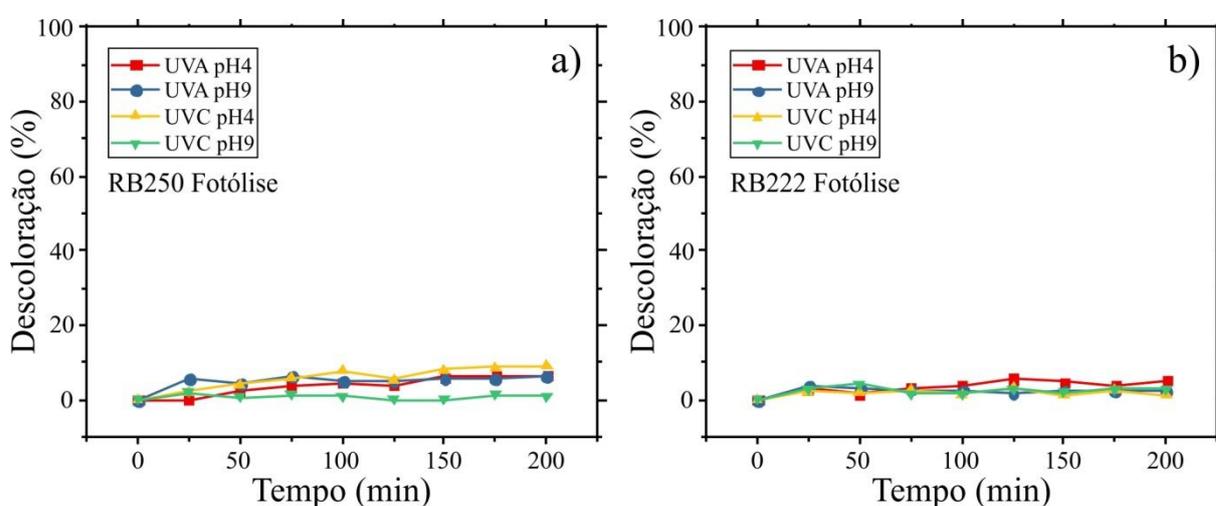


Figura 4.14: perfil de fotólise do cortante RB 250 (a) e do RB 222 (b).

4.3.1.1 Efeito do pH

A **Figura 4.15** mostra as variações de pH antes das reações fotocatalíticas e após o seu término. Nota-se que para o corante RB 250, tanto para pH ácido quanto para pH básico, houve uma tendência mais forte em atingir a neutralidade, ou seja, o $\text{pH} = 7$. Já para o corante RB222, essa tendência foi um pouco mais fraca quando se inicia a reação com pH 4. Isso mostra que o pH passa a ser menos relevante ao passar do tempo, uma vez as reações tendem a se neutralizar e esse parâmetro passa a não influenciar na velocidade de reação dos ensaios.

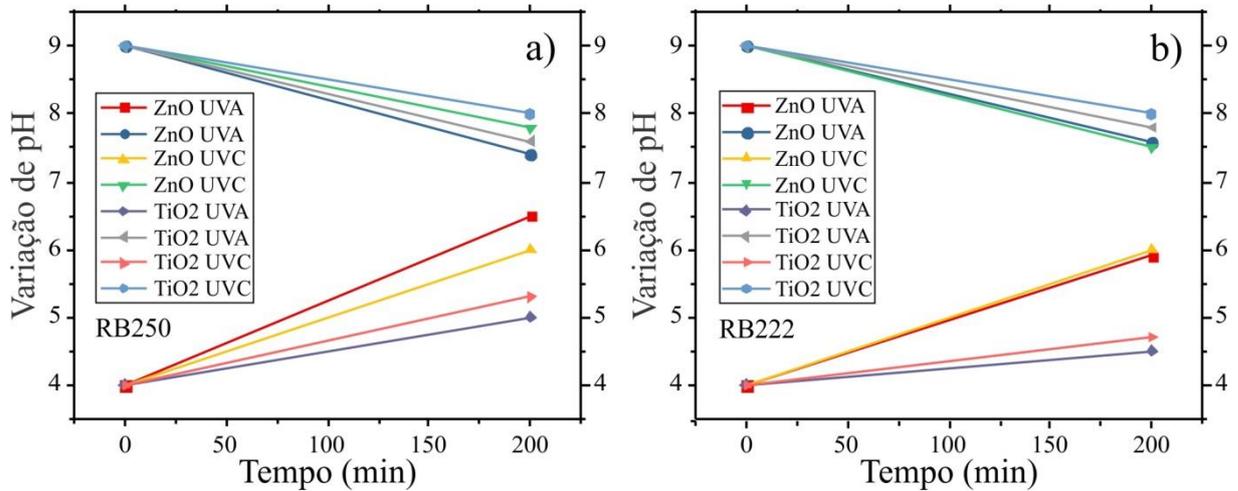


Figura 4.15: variações de pH do RB 250 (a) e do RB 222 (b).

Segundo Kormann, Bahnemann e Hoffmann (1991), o dióxido de titânio P25 possui $pH_{pcz} = 6.25$, que é o pH no ponto de carga zero, indicando que o meio com $pH < pH_{pcz}$ favorece uma menor eficiência quando há presença de alguns ânions na solução. No presente estudo, sabe-se que o corante RB250 é de caráter catiônico, fazendo com que aumente a eficiência dos catalisadores de TiO_2 em pHs menores (**Figura 4.16a**).

Ao que parece, a mesma tendência ocorre com os catalisadores com óxido de zinco, apesar do ensaio em $pH = 9$ ter ficado levemente maior do que o ensaio em $pH = 4$. Mas de forma geral, a **Figura 4.16** mostra um desempenho maior em basicamente todos os casos quando se trabalha com pHs mais ácidos.

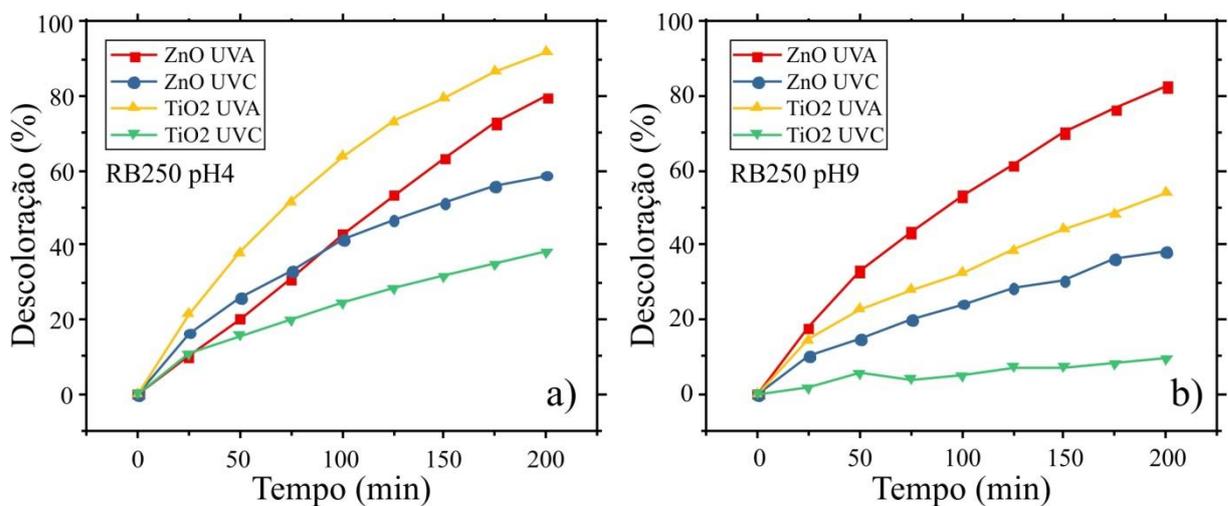


Figura 4.16: perfil de descoloração do cortante RB250 em pH 4 (a) e 9 (b).

4.3.1.2 Efeito da radiação UV

Os ensaios mostraram um maior desempenho para as reações utilizando a lâmpada UVA, seja em pH ácido ou pH básico (**Figura 4.17**). Isso era esperado devido ao fato dos catalisadores absorverem nessa região, como foi visto nas análises de fotoacústica pelo método Tauc, na qual os catalisadores absorvem em 410nm para o TiO₂#Poliéster e 387nm para o ZnO#Poliéster, lembrando que a região do UVA fica entre 315 e 400nm e a do UVC entre 100 e 280nm (LIU et al., 2017).

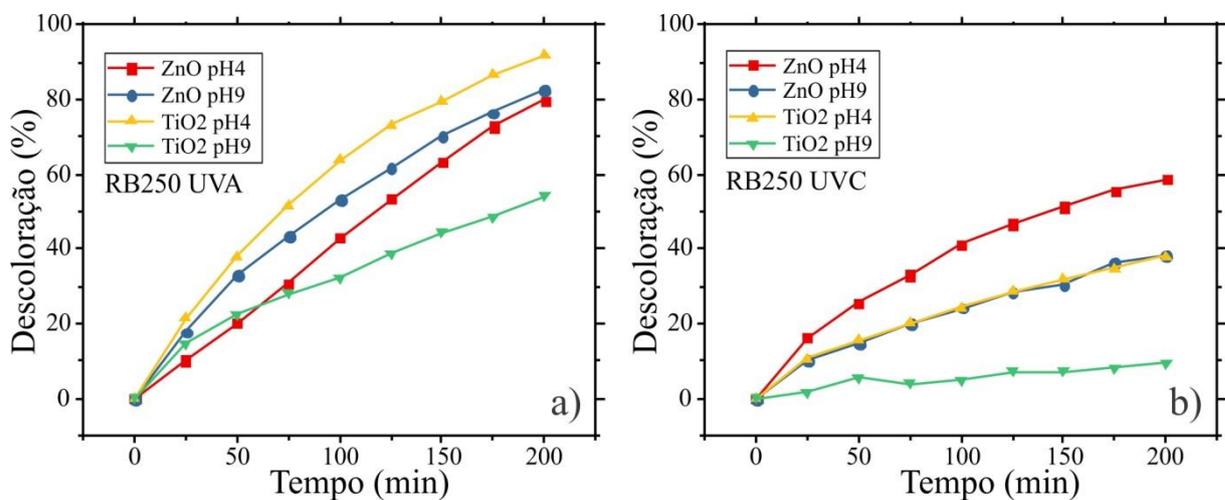


Figura 4.17: perfil de descoloração do cortante RB250 em radiação UVA (a) e UVC (b).

4.3.2 Sistema em fluxo contínuo

Utilizando a **Equação 4.1** pode-se calcular o tempo de residência ideal (τ_{ideal}) do efluente para a vazão de 0.1mL/s (v) e volume de 1200mL (V), ou seja, o tempo em que o reator demora para atingir o regime permanente, que nesse caso é de 200min. Mas sabe-se que o sistema não é ideal e pela **Figura 4.18a**, nota-se que o sistema atinge o regime permanente só após 250min. Existem vários fatores que provocam esse desvio da idealidade, como zonas mortas dentro do reator, o não controle exato de temperatura e até mesmo formação de canais preferenciais (FOGLER, 2009).

$$\tau_{ideal} = \frac{V}{v} \quad (4.1)$$

Assim como as reações em batelada com refluxo, o sistema contínuo apresentou pouca variação de pH utilizando o catalisador de TiO_2 com irradiação UVA em pH ácido (**Figura 4.18b**). Pelo perfil de degradação da **Figura 4.18a**, nota-se que mesmo após 250min de reação não houve evidências de perda de atividade fotocatalítica dos catalisadores, mostrando constância na velocidade de reação até 400min, indicando que essa mesma taxa ainda iria se prolongar por algum tempo.

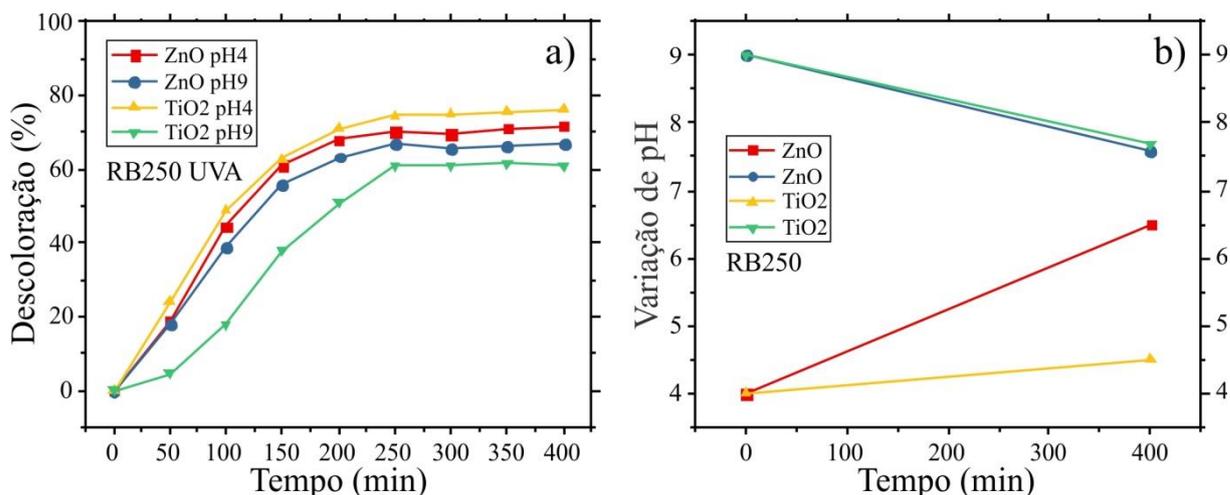


Figura 4.18: perfil de descoloração do RB250 (a) e variação de pH (b).

Em geral, o desempenho do sistema em fluxo contínuo (**Tabela 4.9**) seguiu os mesmos padrões do sistema em batelada com refluxo. As reações com ZnO#Poliéster ficaram entre a melhor e a pior condição das reações com TiO_2 #Poliéster, confirmando a menor sensibilidade ao pH e ao tipo de irradiação ultravioleta dos catalisadores sintetizados com o ZnO comercial.

Tabela 4.9: desempenho das reações com sistema em fluxo contínuo.

Corante	Catalisador	Lâmpada	pH	Descoloração (%)
RB250	TiO_2 #Poliéster	UVA	4	76,28
RB250	TiO_2 #Poliéster	UVA	9	61,07
RB250	ZnO#Poliéster	UVA	4	71,75
RB250	ZnO#Poliéster	UVA	9	67,13

4.4 Cinética de reação

As **Equações 2.14 a 2.16**, que já foram apresentadas anteriormente, foram utilizadas para descrever a cinética de Langmuir-Hinshelwood (LH) de pseudo primeira ordem como reportado por diversos autores da literatura.

$$-r_A = \frac{dC_A}{dt} = k \frac{KC_A}{1 + KC_A} \quad (2.14)$$

$$-r_A = \frac{dC_A}{dt} = kKC_A = K_{ap}C_A \quad (2.15)$$

$$-\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = K_{ap}t \quad (2.16)$$

O K_{ap} das reações com RB250 utilizando os catalisadores TiO₂#Poliéster e ZnO#Poliéster, radiação UVA e também pH 4 e 9 (a **Figura 4.16a** mostra os ensaios nessas condições) estão na **Tabela 4.10** e a regressão linear de $\ln C_A/C_{A0}$ versus t , na **Figura 4.19**. Nota-se que ambas as reações em pH 9 ficaram com melhor ajuste de R^2 , ou seja, isso pode indicar que o ajuste pela cinética de pseudo primeira ordem pode não ser o mais adequado ou até mesmo o modelo LH que foi utilizado.

Tabela 4.10: valores de K_{ap} utilizando radiação UVA e o corante RB250.

Catalisador	pH	K_{ap} (min ⁻¹)	R^2
TiO ₂ #Poliéster	4	0,01203	0,9831
TiO ₂ #Poliéster	9	0,00363	0,9917
ZnO#Poliéster	4	0,00795	0,9651
ZnO#Poliéster	9	0,00849	0,9914

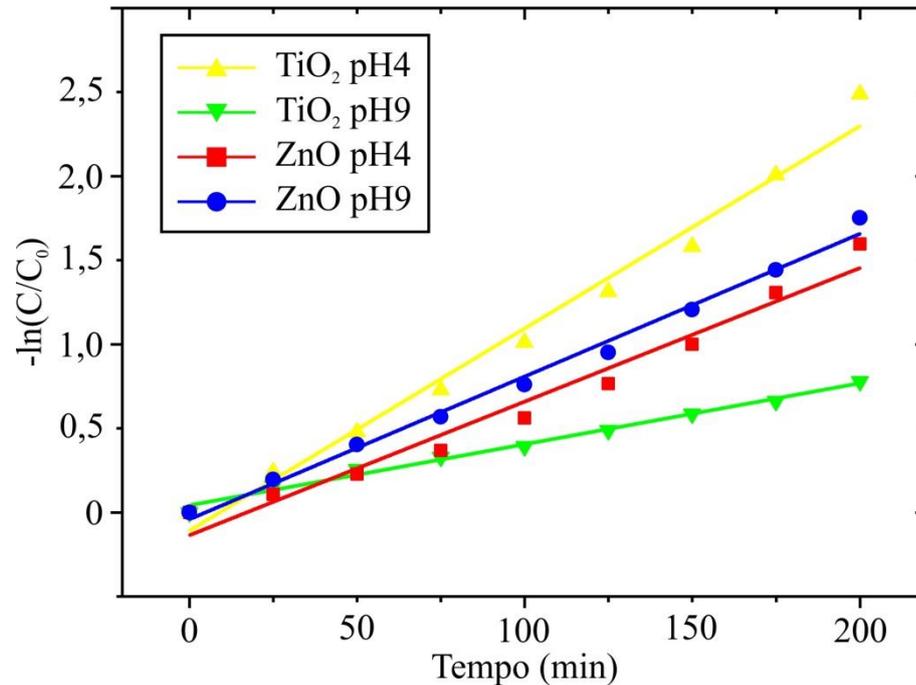


Figura 4.19: regressão linear de $\ln C_A/C_{A0}$ versus t com diferentes condições de reação para o RB250.

Outra maneira de encontrar as constantes cinéticas é utilizando métodos iterativos com o auxílio de um software por via da **Equação 2.14**. Nesse caso, não é feita a consideração de que $kK \ll 1$, gerando os resultados que podem ser vistos na **Tabela 4.11** com o uso do MatLab®, na qual kK ainda continua sendo considerado como K_{ap} . Comparando os valores de R^2 entre o método de linearização e o método iterativo, houve melhor ajuste para as reações com TiO₂#Poliéster em pH 4 e ZnO#Poliéster em pH 9, enquanto que para a reação com TiO₂#Poliéster em pH 9 o ajuste não foi tão bom e para ZnO#Poliéster em pH 4 o valor de R^2 ficou parecido. Mas apesar das divergências nos valores de R^2 , os valores de K_{ap} ficaram próximos. Isso mostra que a consideração $kK \ll 1$ para simplificar os cálculos e fazer o ajuste linear é razoável.

Tabela 4.11: valores de K_{ap} utilizando radiação UVA e o corante RB250 por método iterativo.

Catalisador	pH	K_{ap} (min^{-1})	R^2
TiO ₂ #Poliéster	4	0,01100	0,9958
TiO ₂ #Poliéster	9	0,00412	0,9796
ZnO#Poliéster	4	0,00656	0,9543
ZnO#Poliéster	9	0,00832	0,9974

Com as considerações utilizadas, a **Equação 2.15** se assemelha muito com as equações propostas por Fogler (2009) para sistemas empistonados sem a presença de catalisador. Essa comparação pode ser plausível já que no presente estudo a massa de catalisador é muito baixa (aproximadamente 0,10g de revestimento para TiO₂#Poliéster e 0,33g para ZnO#Poliéster) quando comparada ao volume total do sistema (1200mL) e também o catalisador não gera empacotamento, ou seja, a queda de pressão é insignificante em relação ao catalisador.

Então, ainda utilizando métodos iterativos para estimar os valores das constantes cinéticas, pode-se fazer uso da **Equação 4.3** na qual n é a ordem da reação, considerando, novamente, apenas o desaparecimento do corante (A), como mostra a **Equação 4.2**, mas dessa vez desconsiderando a massa de catalisador, ou seja, considerando uma reação homogênea.



$$-r_A = K_{ap} C_A^n \quad (4.3)$$

O método para obtenção dos valores consiste em fazer um chute inicial para a constante aparente de reação sem fixar valor para n , chegando a um valor de ordem de reação genérico fracionado que melhor se ajusta aos dados experimentais. Com esse valor, pode-se avaliar sua proximidade das ordens de reação zero, meio, primeira e segunda ordem. E por fim, fixando os valores de n para suas respectivas ordens de reação. Nesse caso, com o uso do software MatLab®, os valores da **Tabela 4.12** foram obtidos.

Tabela 4.12: parâmetros cinéticos utilizando iterações com o uso do MatLab® para o RB250 com irradiação UVA.

TiO₂#Poliéster pH 4	<i>K_{ap}</i>	R²
Ordem genérica n=0,744	0,01560 (-)	0,99963
Ordem Zero	0,04664 (mg.L ⁻¹ .min ⁻¹)	0,92867
Ordem 1/2	0,02282 (mg ^{1/2} .L ^{-1/2} .min ⁻¹)	0,99413
Primeira Ordem	0,01038 (min ⁻¹)	0,99418
TiO₂#Poliéster pH 9	<i>K_{ap}</i>	R²
Ordem genérica n=1,942	0,00063 (-)	0,99021
Ordem Zero	0,02838 (mg.L ⁻¹ .min ⁻¹)	0,94069
Ordem 1/2	0,01067 (mg ^{1/2} .L ^{-1/2} .min ⁻¹)	0,96485
Primeira Ordem	0,00400 (min ⁻¹)	0,98032
Segunda Ordem	0,00056 (L.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	0,99009
ZnO#Poliéster pH 4	<i>K_{ap}</i>	R²
Ordem genérica n=0,125	0,02892 (-)	0,99864
Ordem Zero	0,03574 (mg.L ⁻¹ .min ⁻¹)	0,99745
Ordem 1/2	0,01516 (mg ^{1/2} .L ^{-1/2} .min ⁻¹)	0,98886
Primeira Ordem	0,00631 (min ⁻¹)	0,95105
ZnO#Poliéster pH 9	<i>K_{ap}</i>	R²
Ordem genérica n=0,821	0,01073 (-)	0,99861
Ordem Zero	0,04091 (mg.L ⁻¹ .min ⁻¹)	0,95093
Ordem 1/2	0,01831 (mg ^{1/2} .L ^{-1/2} .min ⁻¹)	0,99254
Primeira Ordem	0,00794 (min ⁻¹)	0,99678

A reação com TiO₂#Poliéster em pH 4 apresentou valor de n genérico de 0,744, que pode ser aproximado para o ajuste de primeira ordem ou ordem 1/2 (n=1 ou n=0,5). Pelo valor de R² nota-se que os dois ajustes ficaram razoáveis, com R²=0,99413 para ordem 1/2 e R²=0,99418 para primeira ordem, mas com valores de *K_{ap}* muito diferente. Já a reação com TiO₂#Poliéster em pH 9 apresentou um valor de n genérico de 1,942, o que sugere uma reação de segunda ordem que apresenta ajuste muito melhor do que as outras três. Os dados da reação com ZnO#Poliéster em pH 4 ajustou-se melhor com o modelo de ordem zero, com n=0,125. E por último, os únicos dados que se ajustaram melhor em um modelo de primeira ordem foram os da reação com ZnO#Poliéster em pH 9, com n genérico igual a 0,821. Dessa

forma, outras ordens de reação podem ser mais bem ajustadas aos dados e descrever melhor o comportamento cinético dos ensaios.

A **Tabela 4.13** apresenta alguns resultados encontrados na literatura para a cinética do modelo Langmuir-Hinshelwood.

Tabela 4.13: constantes de velocidade aparente encontradas na literatura pelo método LH.

Catalisador	Características	Substrato	K_{ap} (min^{-1})	Referência
TiO ₂ imobilizado em concreto	$C_0 = 25\text{ppm}$ pH = 4* pH = 9**	Fenol	0,0120* 0,0161**	Delnavaz et al. (2012)
TiO ₂ imobilizado em vidro	$C_0 = 10\text{ppm}$ pH = 4.5 pH = 9	Dibutilftalato	0,0170 0,0176	Chiou et al. (2006)
TiO ₂ impregnado em poliéster	$C_0 = 5\text{ppm}^*$ $C_0 = 10\text{ppm}^{**}$ pH = 7	Reactive Green 12	0,0105* 0,0039**	Zeghioud et al. (2017)
ZnO imobilizado em pedras	$C_0 = 5\text{ppm}$ pH = 7	4-Nitroanilina	0,03	Malakootian et al. (2019)
ZnO imobilizado em poliéster	$C_0 = 5,6\text{ppm}$ pH = 7 15% m/m de catalisador no suporte	Azul de metileno	0,007	Teixeira et al. (2016)
ZnO impregnado em cellulose acetate-polyurethane	$C_0 = 20\text{ppm}$ pH = 7	Reactive Red 11* Reactive Orange 84**	0,1189* 0,0881**	Rajeswari; Vismaiya; Pius (2017)
ZnO nanopartículas	$C_0 = 6.5\text{ppm}$ pH = 7	Verde Malaquita	0,0675	Ravichandran; Sindhuja (2019)

*, ** variação de parâmetros e seus respectivos valores.

É complicado fazer comparações com os resultados encontrados nesse trabalho com o que é reportado na literatura, já que parâmetros como área de contato do substrato, massa de

catalisador, geometria e volume reacional possuem grande influência nos resultados e, é claro, muitos outros parâmetros que podem afetar a cinética de reação. Os resultados de Zeghioud et al. (2017) e de Teixeira et al. (2016) que trabalharam com corantes reportaram valores de K_{ap} muito próximos dos valores encontrados nesse estudo.

4.5 Ensaios com efluente industrial

Além dos ensaios com os corantes RB250 e RB222, também foram realizados testes com um efluente industrial têxtil utilizando os catalisadores $\text{TiO}_2\#\text{Poliéster}$ e $\text{ZnO}\#\text{Poliéster}$ com a lâmpada UVA com a finalidade de avaliar sua descoloração.

Antes dos ensaios, o efluente passou por um processo de filtração a vácuo com pressão de -700 mmHg utilizando papel filtro para remoção de sólidos suspensos. O efluente apresentava pH 7,6 e após uma diluição de 1:1 em água para diminuição da tonalidade seu pH diminuiu para 7,2. Não foi feito o ajuste desse pH com a finalidade de se trabalhar com o efluente na forma mais natural possível. Os ensaios foram realizados utilizando o sistema em fluxo contínuo e as amostras foram coletadas de 0 a 400 minutos.

Como não houve evidências visuais de descoloração, optou-se por analisar as amostras utilizando varredura UV-Vis na faixa de 190 a 1100nm de comprimento de onda. A **Figura 4.20** mostra os resultados obtidos.

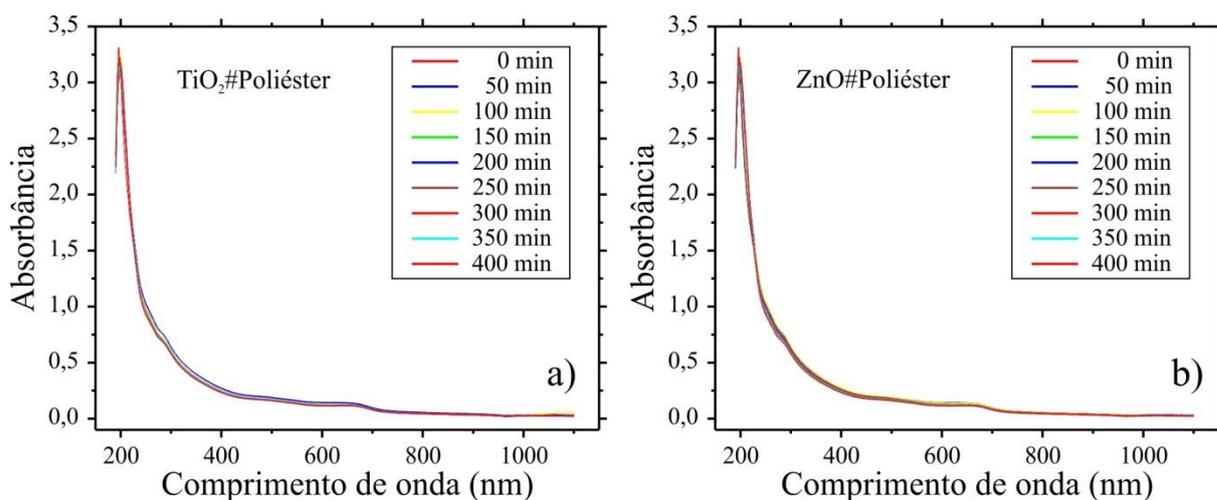


Figura 4.20: perfil de varredura UV-Vis utilizando $\text{TiO}_2\#\text{Poliéster}$ (a) e $\text{ZnO}\#\text{Poliéster}$ (b).

Infelizmente não houve evidências de descoloração nem utilizando o catalisador $\text{TiO}_2\#\text{Poliéster}$ (**Figura 4.20a**) e nem o catalisador $\text{ZnO}\#\text{Poliéster}$ (**Figura 4.20b**), uma vez

que as análises de varredura ficaram basicamente idênticas. As amostras não apresentaram pico característico de cor na região visível, apenas uma larga faixa de absorção entre 400 e 700 nm.

5 CONCLUSÕES

O reator fotocatalítico se comportou de forma esperada, atingindo regime permanente em aproximadamente 250 minutos para uma vazão de 0,1mL/s e ambos os catalisadores se mostraram com boa atividade fotocatalítica mesmo depois de decorridos 400 minutos de reação. O material utilizado (PVC) na construção do reator não influenciou na performance do sistema, mostrando-se muito eficaz e viável do ponto de vista econômico.

A solução ligante com tetraisopropóxido de titânio fornece fase ativa de TiO_2 tanto para o revestimento com dióxido de titânio comercial quanto para o revestimento com óxido de zinco comercial.

O revestimento com ZnO é um compósito, ou seja, possui TiO_2 , ZnO e outras estruturas com titânio e zinco em fase ativa proveniente da solução de TIT e dos processos químicos e térmicos de síntese, mas infelizmente não foi possível quantificar esses materiais.

As análises de DRX do revestimento de ZnO ficaram confusas devido a grande quantidade de interferência proveniente das novas estruturas sintetizadas. Apesar do corante RB222 ser de mesma classe e ter muita semelhança estrutural com o RB250, mostrou-se muito resistente as condições de descoloração propostas.

Nas análises de ATR, os catalisadores apresentaram faixas intensas que indicam a presença de umidade no material, ou seja, o tratamento térmico a 70°C durante 48h não foi capaz de retirar toda água dos catalisadores o que pode ser um indicativo de otimização para trabalhos futuros.

Como visto na literatura, os ensaios com a lâmpada de radiação UVA foi mais eficiente do que a lâmpada de radiação UVC. Isso mostra uma possibilidade muito grande dos catalisadores serem ativados com luz natural, principalmente o TiO_2 #Poliéster, que teve uma leve queda em sua energia de *band gap* em relação ao catalisador comercial.

A variação de pH do meio reacional influencia de forma significativa nos resultados finais para ambos os catalisadores, porém com menos sensibilidade para ZnO#Poliéster.

Dessa forma, a lâmpada com radiação na faixa do UVA e o pH do meio ácido são os parâmetros mais indicados utilizando ambos os catalisadores para se degradar o corante RB250 e também o RB222, apesar desse último apresentar mais resistência à descoloração.

A cinética de reação pôde ser abordada de várias formas distintas, atingindo resultados próximos ao método clássico de Langmuir-Hinshelwood reportado na literatura.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para dar continuidade ao presente trabalho, sugere-se:

- Avaliar a desativação dos catalisadores ZnO#Poliéster e TiO₂#Poliéster e também caracteriza-los de forma quantitativa, principalmente o ZnO#Poliéster, que apresentou formação de outras estruturas no processo de síntese que não puderam ser devidamente caracterizadas;
- Variar outros parâmetros reacionais como temperatura, outros níveis de pH, vazão e também a concentração inicial dos substratos, a fim de otimizar o processo, bem como adicionar outras fontes de radicais como H₂O₂ e O₃;
- Avaliar o sistema com substratos de outras classes como agrotóxicos, fármacos e também outros corantes, fazendo um levantamento de quais tipos e características de poluentes e micropoluentes que o sistema é mais efetivo;
- Realizar outras caracterizações com o efluente final como análises de níveis de toxicidade em ambiente de fauna e flora, Carbono Orgânico Total (COT), condutividade elétrica e também DBO e DQO;
- Adicionar outros materiais ou óxidos no revestimento fotocatalítico com o intuito de atribuir resistência mecânica e melhorar o potencial de formação de radicais, bem como trazer a ativação dos fotocatalisadores para o espectro visível.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABID, M. F.; ABDULLA, O. N.; KADHIM, A. F. Study on removal of phenol from synthetic wastewater using solar photo catalytic reactor. **Journal of King Saud University - Engineering Sciences**, 2017.

ABNT. Critérios para lançamento de efluentes líquidos industriais no sistema coletor público de esgoto sanitário. **NBR9800**, p. 9–11, 1987.

ALMEIDA, E.; REGINA, M.; APARECIDA, M. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. v. 27, n. 5, p. 818–824, 2004.

ARIN, J.; THONGTEM, S.; PHURUANGRAT, A.; THONGTEM, T. Template synthesis of Zn₂TiO₄ and Zn₂Ti₃O₈ nanorods by hydrothermal-calcination combined processes. **Materials Letters**, v. 193, p. 270–273, 2017.

ASSALIN, M. R.; FERRACINI, V. L.; QUEIROZ, S. C. N.; JONSSON, C. M.; CLEMENTE, Z.; SILVA, S. R. C. M. Degradação fotocatalítica de pesticida organofosforado de efluente agrícola por TiO₂ imobilizado sob radiação solar. **Rev. Ambient. Água**, v. 11, n. 4, p. 778–787, 2016.

ATAEEFARD, M.; MIRJALILI, F. Using mechanical technique for preparing antibacterial offset lithography ink with ZnO nanoparticles. **Composites: Part B**, v. 51, p. 92–97, 2013.

ATITAR, F. M.; BELHADJ, H.; DILLERT, R.; BAHNEMANN, D. W. The Relevance of ATR-FTIR Spectroscopy in Semiconductor Photocatalysis. In: **Emerging Pollutants in the Environment - Current and Further Implications**. [s.l: s.n.]. p. 202–227.

BEHNAJADY, M. A.; MODIRSHAHLA, N.; DANESHVAR, N.; RABBANI, M. Photocatalytic degradation of C.I. Acid Red 27 by immobilized ZnO on glass plates in continuous-mode. **Journal of Hazardous Materials**, v. 140, n. 1–2, p. 257–263, 2007.

BEUVIER, T.; RICHARD-PLOUET, M.; BROHAN, L. Accurate Methods for Quantifying the Relative Ratio of Anatase and TiO₂(B) Nanoparticles. v. 2, p. 13703–13706, 2009.

BHADRA, B. N.; SONG, J. Y.; UDDIN, N.; KHAN, N. A.; KIM, S. Oxidative denitrogenation with TiO₂@porous carbon catalyst for purification of fuel: Chemical aspects.

Applied Catalysis B: Environmental, v. 240, p. 215–224, 2019.

BILIŃSKA, L.; GMUREK, M.; LEDAKOWICZ, S. Textile wastewater treatment by AOPs for brine reuse. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 109, p. 420–428, 2017.

BORGES, S. S.; XAVIER, L. P. S.; SILVA, A. C. DA; AQUINO, S. F. DE; BORGES, S. S.; XAVIER, L. P. S.; SILVA, A. C. DA; AQUINO, S. F. DE. Imobilização de dióxido de titânio em diferentes materiais suporte para o emprego em fotocatalise heterogênea. **Química Nova**, v. 39, n. 7, p. 836–844, 2016.

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

CERVANTES, T. N. M.; ZAIA, D. A. M.; SANTANA, H. DE. Estudo da fotocatalise heterogênea sobre Ti/TiO₂ na descoloração de corantes sintéticos. **Química Nova**, v. 32, n. 9, p. 2423–2428, 2009.

CHIOU, C. S.; SHIE, J. L.; CHANG, C. Y.; LIU, C. C.; CHANG, C. T. Degradation of di-n-butyl phthalate using photoreactor packed with TiO₂ immobilized on glass beads. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, n. 2, p. 1123–1129, 2006.

CONAMA. **Conselho Nacional do Meio Ambiente**. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/>>. Acesso em: 7 jan. 2019.

CRUZ, M. R. A.; ORTEGA ZARZOSA, G.; MARTÍNEZ CASTAÑÓN, G.; MARTINEZ, J. R. Characterization of ZnO threads obtained using dip coating method at room temperature. **Materials Letters**, v. 78, p. 159–161, 2012.

D'ELIA, D.; BEAUGER, C.; HOCHEPIED, J. F.; RIGACCI, A.; BERGER, M. H.; KELLER, N.; KELLER-SPITZER, V.; SUZUKI, Y.; VALMALETTE, J. C.; BENABDESSELAM, M.; ACHARD, P. Impact of three different TiO₂ morphologies on hydrogen evolution by methanol assisted water splitting: Nanoparticles, nanotubes and aerogels. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 22, p. 14360–14373, 2011.

DALT, S. DA; KOPP, A.; PÉREZ, C. Preparation and Performance of TiO₂-ZnO/CNT

Hetero-Nanostructures Applied to Photodegradation of Organic Dye. **Materials Research**, v. 19, n. 6, p. 2–5, 2016.

DAMBOURNET, D.; BELHAROUAK, I.; AMINE, K. Tailored Preparation Methods of TiO₂ Anatase, Rutile, Brookite: Mechanism of Formation and Electrochemical Properties. **Chem. Mater.**, v. 22, n. 4, p. 1173–1179, 2010.

DELNAVAZ, M.; AYATI, B.; GANJIDOUST, H.; SANJABI, S. Kinetics study of photocatalytic process for treatment of phenolic wastewater by TiO₂nano powder immobilized on concrete surfaces. **Toxicological and Environmental Chemistry**, v. 94, n. 6, p. 1086–1098, 2012.

DONELLI, I.; FREDDI, G.; NIERSTRASZ, V. A.; TADDEI, P. Surface structure and properties of poly-(ethylene terephthalate) hydrolyzed by alkali and cutinase. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 9, p. 1542–1550, 2010.

DOS SANTOS, A. B.; CERVANTES, F. J.; VAN LIER, J. B. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 12, p. 2369–2385, 2007.

DU, Z.; CHENG, C.; TAN, L.; LAN, J.; JIANG, S.; ZHAO, L.; GUO, R. Enhanced photocatalytic activity of Bi₂WO₆/TiO₂ composite coated polyester fabric under visible light irradiation. **Applied Surface Science**, v. 435, p. 626–634, 2018.

ELFALLAH, W.; ASSADI, A. A.; BOUZAZA, A.; WOLBERT, D.; KIWI, J.; RTIMI, S. Innovative and stable TiO₂ supported catalytic surfaces removing aldehydes under UV-light irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 343, p. 96–102, 2017.

FELTRIN, J.; SARTOR, M. N.; DE NONI JR, A.; BERNARDIN, A. M.; HOTZA, D.; LABRINCHA, J. A. Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. Parte I: Síntese, estrutura e fotoatividade. **Cerâmica**, v. 60, n. 353, p. 1–9, 2014.

FIGLIOLINI, M.; PEREIRA, E.; SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados : fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletronica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, p. 79–91, 2014.

FOGLER, H. S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos S. A., 2009.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71–78, 2000.

GUO, W.; ZHANG, F.; LIN, C.; WANG, Z. L. Direct Growth of TiO₂ Nanosheet Arrays on Carbon Fibers for Highly Efficient Photocatalytic Degradation of Methyl Orange. **Advanced Materials**, v. 24, n. 35, p. 4761–4764, 2012.

HABIB, M. A.; SHAHADAT, M. T.; BAHADUR, N. M.; ISMAIL, I. M. I.; MAHMOOD, A. J. Synthesis and characterization of ZnO-TiO₂ nanocomposites and their application as photocatalysts. **International Nano Letters**, v. 3, n. 1, p. 5, 2013.

HADJLTAIEF, H. B.; AMEUR, S. BEN; COSTA, P. DA; ZINA, M. BEN; GALVEZ, M. E. Photocatalytic decolorization of cationic and anionic dyes over ZnO nanoparticle immobilized on natural Tunisian clay. **Applied Clay Science**, v. 152, p. 148–157, 2017.

HANNAOUI, R.; HORGUE, P.; LARACHI, F.; HAROUN, Y.; AUGIER, F.; QUINTARD, M.; PRAT, M. Pore-network modeling of trickle bed reactors: Pressure drop analysis. **Chemical Engineering Journal**, v. 262, p. 334–343, 2015.

HAO, O. J.; KIM, H.; CHIANG, P.-C. Decolorization of wastewater. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 30, n. 4, p. 449–505, 2000.

HARIFI, T.; MONTAZER, M.; DILLERT, R.; BAHNEMANN, D. W. TiO₂/Fe₃O₄/Ag nanophotocatalysts in solar fuel production: New approach to using a flexible lightweight sustainable textile fabric. **Journal of Cleaner Production**, v. 196, p. 688–697, 2018.

HE, Y.; WANG, Y.; ZHANG, L.; TENG, B.; FAN, M. High-efficiency conversion of CO₂ to fuel over ZnO/g-C₃N₄ photocatalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 168–169, p. 1–8, 2015.

HERRMANN, J.-M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. **ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition**, v. 53, p. 115–129, 1999.

HINCAPIÉ, M.; MALDONADO, M. I.; OLLER, I.; GERNJAK, W.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J.

A.; BALLESTEROS, M. M.; MALATO, S. Solar photocatalytic degradation and detoxification of EU priority substances. **Catalysis Today**, v. 101, n. 3–4 SPEC. ISS., p. 203–210, 2005.

HORZUM, S.; IYIKANAT, F.; SENGER, R. T.; ÇELEBI, C.; SBETA, M.; YILDIZ, A.; SERIN, T. Monitoring the characteristic properties of Ga-doped ZnO by Raman spectroscopy and atomic scale calculations. **Journal of Molecular Structure journal**, v. 1180, p. 505–511, 2019.

JO, W.-K.; TAYADE, R. J. Facile photocatalytic reactor development using nano-TiO₂ immobilized mosquito net and energy efficient UVLED for industrial dyes effluent treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 1, p. 319–327, 2016.

KHAKSAR, M.; AMINI, M.; BOGHAEI, D. M. Efficient and green oxidative degradation of methylene blue using Mn-doped ZnO nanoparticles (Zn_{1-x}M_xO). **Journal of Experimental Nanoscience**, n. January 2015, p. 37–41, 2015.

KHATAEE, A. R.; ZAREI, M. Photocatalysis of a dye solution using immobilized ZnO nanoparticles combined with photoelectrochemical process. **Desalination**, v. 273, n. 2–3, p. 453–460, 2011.

KORMANN, C.; BAHNEMANN, D. W.; HOFFMANN, M. R. Photolysis of Chloroform and Other Organic Molecules in Aqueous TiO₂ Suspensions. **Environ. Sci. Techno**, v. 25, n. 3, p. 494–500, 1991.

KUMAR, K. V.; PORKODI, K.; ROCHA, F. Langmuir-Hinshelwood kinetics - A theoretical study. **Catalysis Communications**, v. 9, n. 1, p. 82–84, 2008.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; DE MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Quimica Nova**, v. 25, n. 1, p. 78–82, 2002.

LEAL, E. L. C.; PEÑA, P. A.; ARGÜELLO, V. R. G.; TUTA, E. M. C. N and F Codoped TiO₂ Thin Films on Stainless Steel for Photoelectrocatalytic Removal of Cyanide Ions in Aqueous Solutions. **Materials Research**, v. 20, n. 2, p. 487–495, 2017.

LEI, F.; LI, Z.; YE, L.; WANG, Y.; LIN, S. One-pot synthesis of Pt/SnO₂/GNs and its electro-photo-synergistic catalysis for methanol oxidation. **International Journal of**

Hydrogen Energy, p. 1–10, 2015.

LIU, H.; HU, B.; ZHANG, L.; ZHAO, X. J.; SHANG, K. Z.; WANG, Y. S.; WANG, J. Ultraviolet radiation over China : Spatial distribution and trends. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, p. 1371–1383, 2017.

LIU, J.; WANG, Y.; MA, J.; PENG, Y.; WANG, A. A review on bidirectional analogies between the photocatalysis and antibacterial properties of ZnO. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 783, p. 898–918, 2018.

LUO, X.; WANG, M.; YANG, D.; YANG, J.; CHEN, Y. Hydrothermal synthesis of morphology controllable Cu₂O and their catalysis in thermal decomposition of ammonium perchlorate. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 32, p. 313–318, 2015.

MAJUMDAR, S. S.; CELIK, G.; ALEXANDER, A. M.; GAWADE, P.; OZKAN, U. S. In-situ incorporation of binder during sol-gel preparation of Pd-based sulfated zirconia for reduction of nitrogen oxides under lean-burn conditions: Effect on activity and wash-coating characteristics. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 202, p. 134–146, 2017.

MALAKOOTIAN, M.; GHARAGHANI, M. A.; DEHDARIRAD, A.; KHATAMI, M.; AHMADIAN, M.; HEIDARI, M. R.; MAHDIZADEH, H. ZnO nanoparticles immobilized on the surface of stones to study the removal efficiency of 4-nitroaniline by the hybrid advanced oxidation process (UV/ZnO/O₃). **Journal of Molecular Structure**, v. 1176, p. 766–776, 2019.

MANGOLIM, C. S.; MORIWAKI, C.; NOGUEIRA, A. C.; SATO, F.; BAESSO, M. L.; NETO, A. M.; MATIOLI, G. Curcumin– β -cyclodextrin inclusion complex: Stability, solubility, characterisation by FT-IR, FT-Raman, X-ray diffraction and photoacoustic spectroscopy, and food application. **Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research**, v. 7, n. 2, p. 173–177, 2014.

MAYRINCK, C.; RAPHAEL, E.; FERRARI, J.; SCHIAVON, M. A. Síntese , Propriedades e Aplicações de Óxido de Zinco Nanoestruturado. **Rev. Virtual Quim**, v. 6, n. 5, p. 1185–1204, 2014.

MEBREK, A.; ALLEG, S.; BENAYACHE, S.; BENABDESLEM, M. Preparation and characterization of spinel type Zn₂TiO₄nanocomposite. **Ceramics International**, v. 44, n. 9,

p. 10921–10928, 2018.

MEILLE, V. Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces. **Applied Catalysis A: General**, v. 315, p. 1–17, 2006.

MENG, F.; LIU, Y.; WANG, J.; TAN, X.; SUN, H.; LIU, S.; WANG, S. Temperature dependent photocatalysis of g-C₃N₄, TiO₂ and ZnO: Differences in photoactive mechanism. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 532, p. 321–330, 2018.

MEYER, T.; AMIN, P.; ALLEN, D. G.; TRAN, H. Dewatering of pulp and paper mill biosludge and primary sludge. **Biochemical Pharmacology**, v. 6, n. 5, p. 6317–6321, 2018.

MOHAMMADI, M.; SABBAGHI, S. Photo-catalytic degradation of 2,4-DCP wastewater using MWCNT/TiO₂ nano-composite activated by UV and solar light. **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management**, v. 1–2, p. 24–29, 2014.

MORAVIA, W. G.; CELINA, L.; CRISTINA, M.; AMARAL, S. Avaliação de processo oxidativo avançado pelo reagente de fenton em condições otimizadas no tratamento de lixiviado de aterro sanitário com ênfase em parâmetros coletivos e caracterização do lodo gerado. **Química Nova**, v. 34, n. 8, p. 1370–1377, 2011.

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

MOVAHEDI, M.; MAHJOUB, A. R.; JANITABAR-DARZI, S. Photodegradation of Congo Red in Aqueous Solution on ZnO as an Alternative Catalyst to TiO₂. **J. Iran. Chem. Soc.**, v. 12, n. 3, p. 570–577, 2010.

MULATI, A. C. N. **Avaliação físico química de complexos de inclusão de insulina e curcumina em ciclodextrinas: estudo com as espectroscopias Raman, FTIR e fotoacústica.** [s.l.] Universidade Estadual de Maringá, 2015.

MURGOLO, S.; YARGEAU, V.; GERBASI, R.; VISENTIN, F.; EL HABRA, N.; RICCO, G.; LACCHETTI, I.; CARERE, M.; CURRI, M. L.; MASCOLO, G. A new supported TiO₂ film deposited on stainless steel for the photocatalytic degradation of contaminants of emerging concern. **Chemical Engineering Journal**, v. 318, p. 103–111, 2017.

NESIC, J.; RTIMI, S.; LAUB, D.; ROGLIC, G. M.; PULGARIN, C.; KIWI, J. New evidence for TiO₂ uniform surfaces leading to complete bacterial reduction in the dark: Critical issues. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 123, p. 593–599, 2014.

NEVES, C. A. R. **Agência Nacional de Mineração**. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/zinco-sumario-mineral-2014>>. Acesso em: 11 jan. 2019.

NGUYEN, V.; WU, C. S. Recent developments in the design of photoreactors for solar energy conversion from water splitting and CO₂ reduction. **Applied Catalysis A, General**, v. 550, p. 122–141, 2018.

NOSSOL, A. B. S.; ROSA, S. M. C.; NOSSOL, E.; ZARBIN, A. J. G.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação fotocatalítica de corante utilizando-se nanocompósito TiO₂/Óxido de grafeno. **Química Nova**, v. 39, n. 6, p. 686–690, 2016.

OHTANI, B. Photocatalysis A to Z-What we know and what we do not know in a scientific sense. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 11, n. 4, p. 157–178, 2010.

OPERSAN. **Níveis de tratamento de efluentes**. Disponível em: <<http://info.opersan.com.br/niveis-de-tratamento-de-efluentes>>. Acesso em: 8 jan. 2019.

ORTS, F.; DEL RÍO, A. I.; MOLINA, J.; BONASTRE, J.; CASES, F. Electrochemical treatment of real textile wastewater: Trichromy Procion HEXL®. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 808, p. 387–394, 2018.

PANG, K.; KOTEK, R.; TONELLI, A. Review of conventional and novel polymerization processes for polyesters. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 31, n. 11, p. 1009–1037, 2006.

PANIZZA, M. Fine Chemical Industry, Pulp and Paper Industry, Petrochemical Industry and Pharmaceutical Industry. In: **Electrochemical Water and Wastewater Treatment**. Genoa: Elsevier Inc., 2018. p. 335–364.

PARTHIBAVARMAN, M.; KARTHIK, M.; PRABHAKARAN, S. **Facile and one step synthesis of WO₃ nanorods and nanosheets as an efficient photocatalyst and humidity**

sensing material. [s.l.] Elsevier Ltd, 2018.

PASCHOALINO, F. C. S.; PAES PASCHOALINO, M.; JORDÃO, E.; DE FIGUEIREDO JARDIM, W. Evaluation of TiO₂, ZnO, CuO and Ga₂O₃ on the Photocatalytic Degradation of Phenol Using an Annular-Flow Photocatalytic Reactor. **Open Journal of Physical Chemistry**, v. 2, n. August, p. 135–140, 2012.

PAŹDZIOR, K.; WREBIAK, J.; KLEPACZ-SMÓŁKA, A.; GMUREK, M.; BILIŃSKA, L.; KOS, L.; SÓJKA-LEDAKOWICZ, J.; LEDAKOWICZ, S. Influence of ozonation and biodegradation on toxicity of industrial textile wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 195, p. 166–173, 2017.

PELAEZ, M.; NOLAN, N. T.; PILLAI, S. C.; SEERY, M. K.; FALARAS, P.; KONTOS, A. G.; DUNLOP, P. S. M.; HAMILTON, J. W. J.; BYRNE, J. A.; O'SHEA, K.; ENTEZARI, M. H.; DIONYSIOU, D. D. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 125, p. 331–349, 2012.

PEREIRA, J. H. O. S.; VILAR, V. J. P.; BORGES, M. T.; GONZÁLEZ, O.; ESPLUGAS, S.; BOAVENTURA, R. A. R. Photocatalytic degradation of oxytetracycline using TiO₂ under natural and simulated solar radiation. **Solar Energy**, v. 85, n. 11, p. 2732–2740, 2011.

PERVEZ, A.; JAVED, K.; IQBAL, Z.; SHAHZAD, M.; KHAN, U.; LATIF, H.; SHAH, S. A.; AHMAD, N. Fabrication and comparison of Dye-sensitized solar cells by using TiO₂ and ZnO as photo electrode. **Optik - International Journal for Light and Electron Optics**, v. 182, p. 175–180, 2018.

PIZATO, E.; LOPES, A. C.; ROCHA, R. D. C.; BARBOSA, A. DE M.; CUNHA, M. A. A. DA. Caracterização de efluente têxtil e avaliação da capacidade de remoção de cor utilizando o fungo *Lasiodiplodia theobromae* MMPI. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, n. 0, p. 1–9, 2017.

POURETEDAL, H. R.; KADKHODAIE, A. Synthetic CeO₂ Nanoparticle Catalysis of Methylene Blue Photodegradation: Kinetics and Mechanism. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 31, n. 11–12, p. 1328–1334, 2010.

PRABAKAR, D.; K, S. S.; MANIMUDI, V. T.; MATHIMANI, T.; KUMAR, G.; RENE, E.

R.; PUGAZHENDHI, A. Pretreatment technologies for industrial effluents: Critical review on bioenergy production and environmental concerns. **Journal of Environmental Management**, v. 218, p. 165–180, 2018.

RAJESWARI, A.; VISMAIYA, S.; PIUS, A. Preparation, characterization of nano ZnO-blended cellulose acetate-polyurethane membrane for photocatalytic degradation of dyes from water. **Chemical Engineering Journal**, v. 313, p. 928–937, 2017.

RANJBARI, A.; MOKHTARANI, N. Post treatment of composting leachate using ZnO nanoparticles immobilized on moving media. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 220, p. 211–221, 2018.

RAVICHANDRAN, K.; SINDHUJA, E. Fabrication of cost effective g-C₃N₄+Ag activated ZnO photocatalyst in thin film form for enhanced visible light responsive dye degradation. **Materials Chemistry and Physics**, v. 221, p. 203–215, 2019.

RAY, A. K.; BEENACKERS, A. A. C. M. Novel Photocatalytic Reactor for Water Purification. **Environmental and Energy Engineering**, v. 40, n. 1, p. 73–83, 1998.

REINOSA, J. J.; LERET, P.; ÁLVAREZ-DOCIO, C. M.; DEL CAMPO, A.; FERNÁNDEZ, J. F. Enhancement of UV absorption behavior in ZnO-TiO₂ composites. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 55, n. 2, p. 55–62, 2016.

SADOLLAHKHANI, A.; KAZEMINEZHAD, I.; LU, J.; NUR, O.; HULTMAN, L.; WILLANDER, M. Synthesis, structural characterization and photocatalytic application of ZnO@ZnS core-shell nanoparticles. **RSC Advances**, v. 4, n. 70, p. 36940–36950, 2014.

SÁENZ-TREVIZO, A.; AMÉZAGA-MADRID, P.; PIZÁ-RUIZ, P.; ANTÚNEZ-FLORES, W.; MIKI-YOSHIDA, M. Optical Band Gap Estimation of ZnO Nanorods. **Materials Research**, v. 19, p. 33–38, 2016.

SANTHANAM, M.; SELVARAJ, R.; ANNAMALAI, S.; SUNDARAM, M. Combined electrochemical, sunlight-induced oxidation and biological process for the treatment of chloride containing textile effluent. **Chemosphere**, v. 186, p. 1026–1032, 2017.

SARAF, S.; VAIDYA, V. K. Elucidation of Sorption Mechanism of *R. arrhizus* for Reactive Blue 222 using Equilibrium and Kinetic Studies. **Journal of Microbial & Biochemical**

Technology, v. 8, n. 3, p. 236–246, 2016.

SHARMA, A.; AHMAD, J.; FLORA, S. J. S. Application of advanced oxidation processes and toxicity assessment of transformation products. **Environmental Research**, v. 167, p. 223–233, 2018.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; 6, J. R.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems With Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. **Pure Appl. Chem.**, v. 57, n. 4, p. 603–619, 1985.

SOUSA, R. R. M. DE; ARAÚJO, F. O. DE; COSTA, J. A. P. DA; NISHIMOTO, A.; VIANA, B. C.; ALVES JR., C. Deposition of TiO₂ Film on Duplex Stainless Steel Substrate Using the Cathodic Cage Plasma Technique. **Materials Research**, v. 19, n. 5, p. 1207–1212, 2016.

SUDRAJAT, H. Superior photocatalytic activity of polyester fabrics coated with zinc oxide from waste hot dipping zinc. **Journal of Cleaner Production**, v. 172, p. 1722–1729, 2017.

SUDRAJAT, H.; BABEL, S. A new, cost-effective solar photoactive system N-ZnO@polyester fabric for degradation of recalcitrant compound in a continuous flow reactor. **Materials Research Bulletin**, v. 83, p. 369–378, 2016.

SULLALTI, S.; TOTARO, G.; ASKANIAN, H.; CELLI, A.; MARCHESE, P.; VERNEY, V.; COMMEREUC, S. Photodegradation of TiO₂ composites based on polyesters. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 321, p. 275–283, 2016.

SUO, H.; PENG, C.; JING, F.; YU, S.; CUI, S.; SHEN, X. Facile preparation of TiO₂/ZnO composite aerogel with excellent antibacterial activities. **Materials Letters**, v. 234, p. 253–256, 2019.

TAYADE, R. J.; SUROLIA, P. K.; KULKARNI, R. G.; JASRA, R. V. Photocatalytic degradation of dyes and organic contaminants in water using nanocrystalline anatase and rutile TiO₂. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 8, n. 6, p. 455–462, 2007.

TEIXEIRA, S.; MARTINS, P. M.; LANCEROS-MÉNDEZ, S.; KÜHN, K.; CUNIBERTI, G. Reusability of photocatalytic TiO₂ and ZnO nanoparticles immobilized in poly(vinylidene

difluoride)-co-trifluoroethylene. **Applied Surface Science**, v. 384, p. 497–504, 2016.

THAKRAL, N. K.; ZANON, R. L.; KELLY, R. C.; THAKRAL, S. Applications of Powder X-Ray Diffraction in Small Molecule Pharmaceuticals: Achievements and Aspirations. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 107, n. 12, p. 2969–2982, 2018.

TIKPANGI, M.; UDDIN, M.; MOHD, Y.; HASIAH, W.; ABDULLAH, B.; BRADLEY, D. A.; ALZIMAMI, K. S. Results in Physics Assessment of health risk due to the exposure of heavy metals in soil around mega coal-fired cement factory in Nigeria. **Results in Physics**, v. 11, p. 755–762, 2018.

TOYODA, T.; TSUBOYA, I. Apparent band-gap energies of mixed TiO₂nanocrystals with anatase and rutile structures characterized with photoacoustic spectroscopy. **Review of Scientific Instruments**, v. 74, n. 1 II, p. 782–784, 2003.

WANG, L.; FU, X.; HAN, Y.; CHANG, E.; WU, H.; WANG, H.; LI, K.; QI, X. Preparation, Characterization, and Photocatalytic Activity of TiO₂/ZnO Nanocomposites. **Journal of Nanomaterials**, v. 2013, p. 0–5, 2013.

WEBER, E. J.; STICKEY, V. C. Hydrolysis kinetics of reactive blue 19-vinyl sulfone. **Wat. Res.**, v. 27, n. 1, p. 63–67, 1993.

WEISBURGER, J. H. Comments on the history and importance of aromatic and heterocyclic amines in public health. **Mutation Research**, v. 507, p. 9–20, 2002.

WEN, G.; ZHU, H.; WEI, Y.; HUANG, T.; MA, J. Formation of assimilable organic carbon during the oxidation of water containing *Microcystis aeruginosa* by ozone and an advanced oxidation process using ozone/hydrogen peroxide. **Chemical Engineering Journal**, v. 307, p. 364–371, 2016.

XU, Y.; WEN, W.; TANG, M.-Z.; WU, J.-M. Photocatalytically active TiO₂ microtubes assembled with radially aligned nanowires. **Materials Chemistry Frontiers**, v. 1, n. 7, p. 1453–1458, 2017.

YAHIA, M. BEN; LEMOIGNO, F.; BEUVIER, T.; FILHOL, J.; RICHARD-PLOUET, M. Updated references for the structural, electronic, and vibrational properties of TiO₂(B) bulk using first-principles density functional theory calculations. **The Journal of Chemical**

Physics, v. 2, p. 1–11, 2009.

YE, Y.; FENG, Y.; BRUNING, H.; YNTEMA, D.; RIJNAARTS, H. H. M. Photocatalytic degradation of metoprolol by TiO₂ nanotube arrays and UV-LED: Effects of catalyst properties, operational parameters, commonly present water constituents, and photo-induced reactive species. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 220, p. 171–181, 2018.

YUAN, X.; XU, W.; HUANG, F.; CHEN, D.; WEI, Q. Polyester fabric coated with Ag/ZnO composite film by magnetron sputtering. **Applied Surface Science**, v. 390, p. 863–869, 2016.

ZEGHIOUD, H.; KHELLAF, N.; AMRANE, A.; DJELAL, H.; ELFALLEH, W.; ASSADI, A. A.; RTIMI, S. Photocatalytic performance of TiO₂ impregnated polyester for the degradation of Reactive Green 12: Implications of the surface pretreatment and the microstructure. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 346, p. 493–501, 2017.

ZHANG, J.; LI, J.; TANG, Y.; LIN, L.; LONG, M. Advances in catalytic production of bio-based polyester monomer 2,5-furandicarboxylic acid derived from lignocellulosic biomass. **Carbohydrate Polymers**, v. 130, n. 2015, p. 420–428, 2015.

ZOLFAGHARI, M. Propose for Raman mode position for Mn-doped ZnO nanoparticles. **Physica B: Physics of Condensed Matter**, v. 555, p. 1–8, 2019.

ANEXO A

Imagens do módulo reacional e do reator



Figura 1: imagem do módulo reacional em operação.

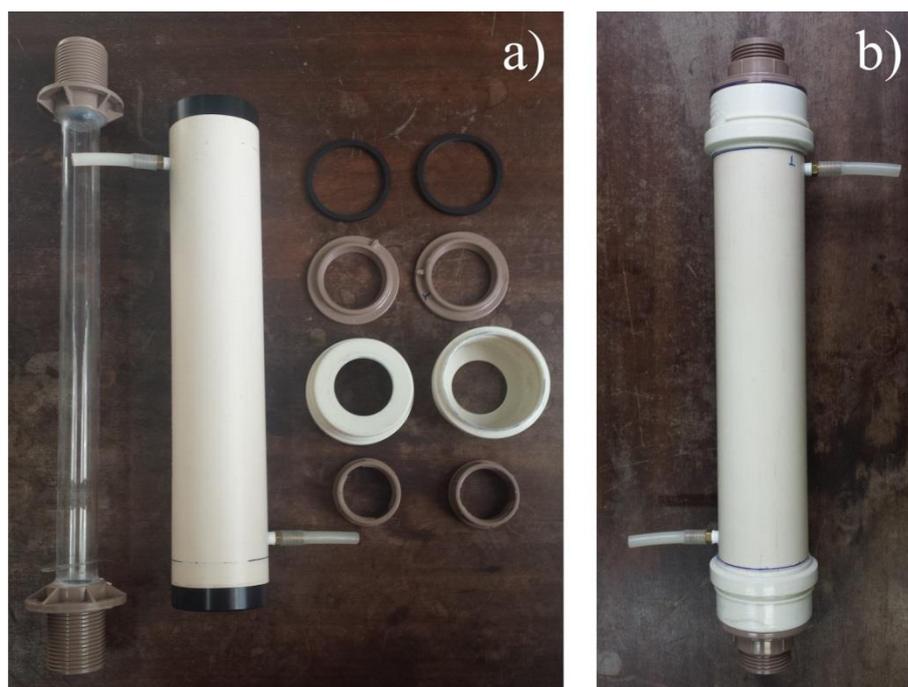


Figura 2: imagem das peças do reator (a) e do reator montado (b).

ANEXO B

Combinações das análises de DRX utilizando o programa HighScore®.

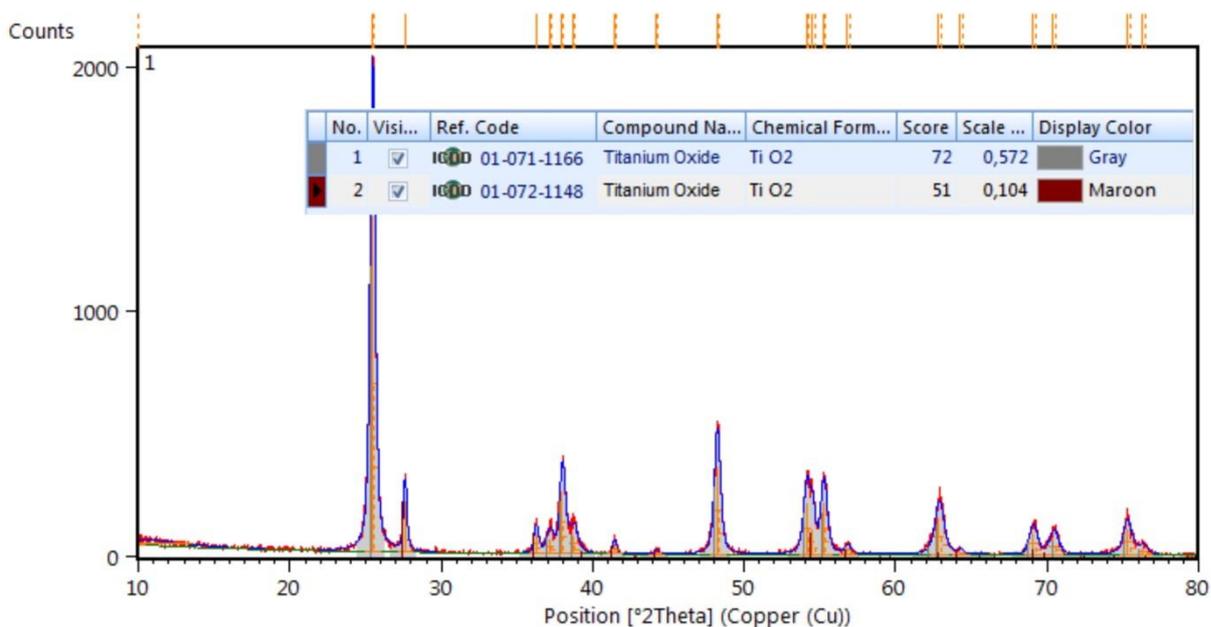


Figura 1: análise de DRX da amostra de TiO₂ comercial (P25).

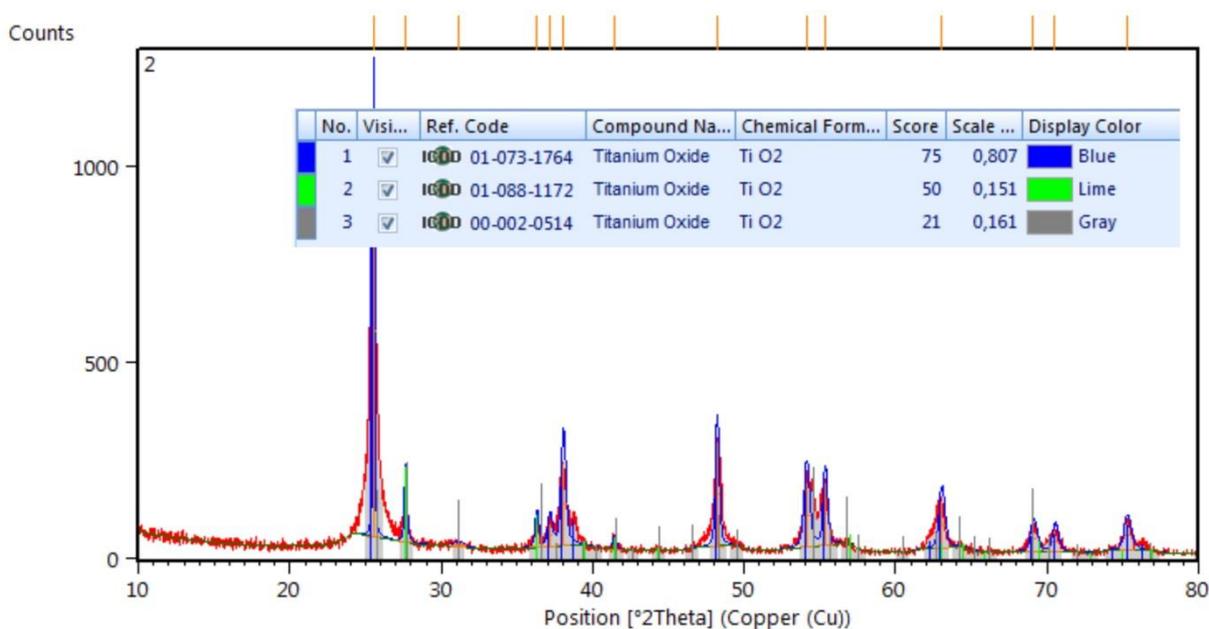


Figura 2: análise de DRX da amostra de TiO₂ revestimento.

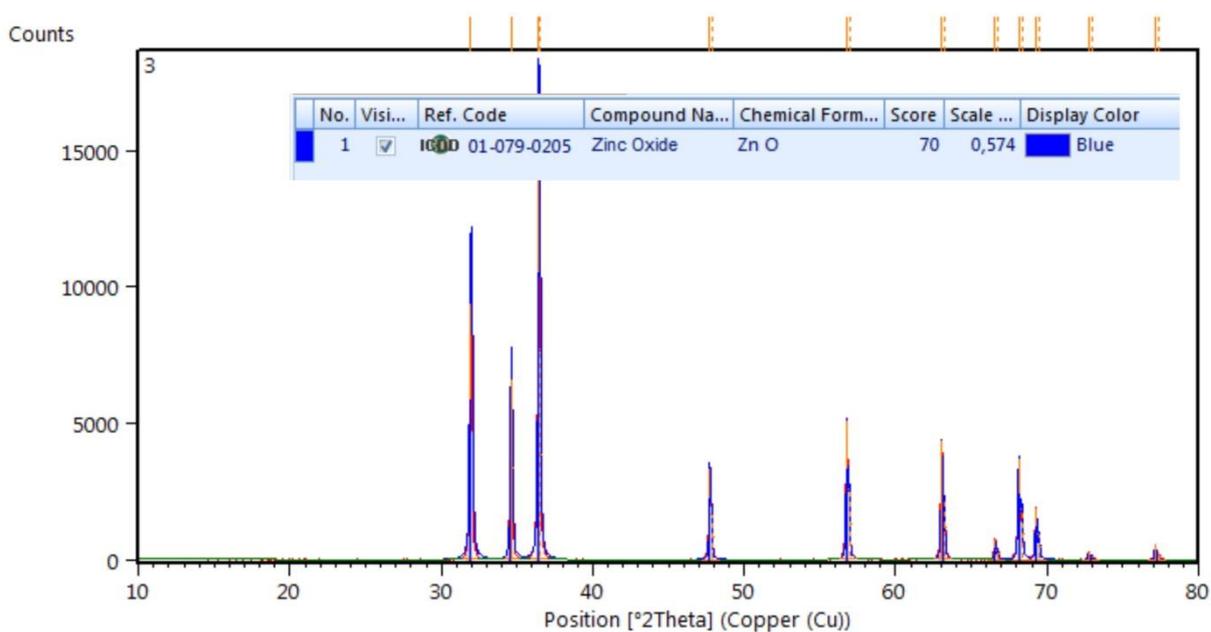


Figura 3: análise de DRX da amostra de ZnO comercial (Synth).

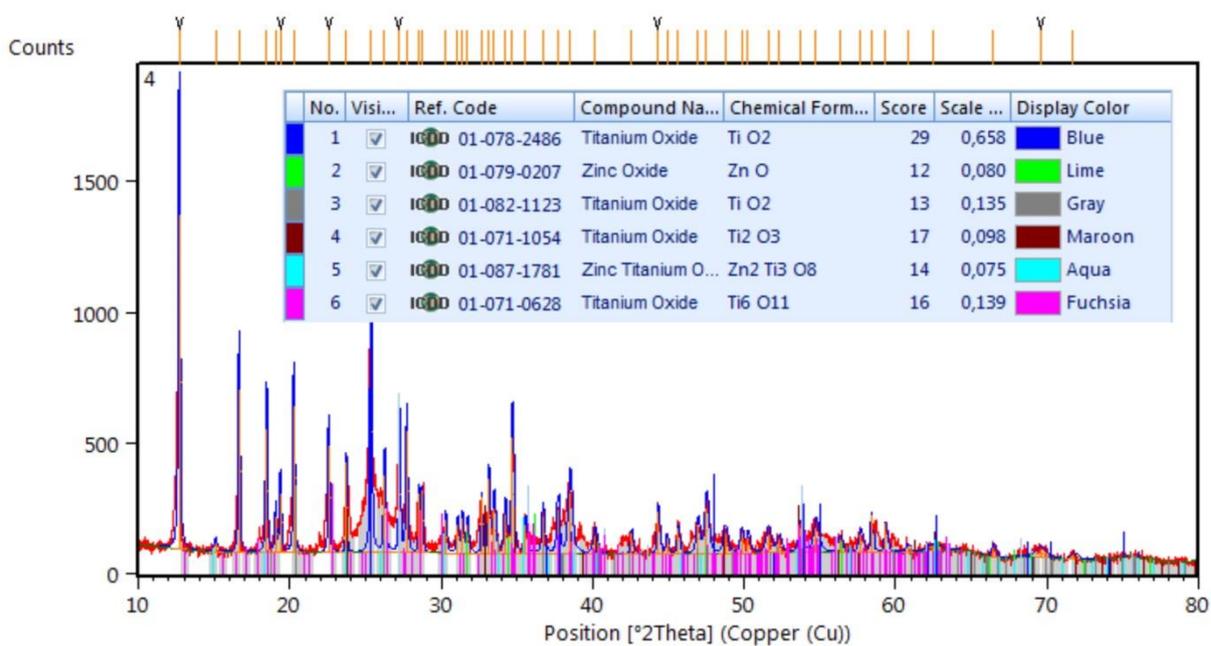


Figura 4: análise de DRX da amostra de ZnO revestimento.