

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

STEFANI CASTILHOS

**CATALISADORES ÓXIDOS, SUPORTADOS E SOL-GEL APLICADOS NA
FOTODESCOLORAÇÃO DO CORANTE VERMELHO PONCEAU 4R E NA
FOTODEGRADAÇÃO DE CAFEÍNA**

Maringá

2018

STEFANI CASTILHOS

**CATALISADORES ÓXIDOS, SUPORTADOS E SOL-GEL APLICADOS NA
FOTODESCOLORAÇÃO DO CORANTE VERMELHO PONCEAU 4R E NA
FOTODEGRADAÇÃO DE CAFEÍNA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração: Desenvolvimento de Processos.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Onélia Aparecida Andreo dos Santos

Co-orientador: Prof. Dr. Luiz Mário de Matos Jorge

Maringá

2018

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

C352c Castilhos, Stefani
Catalisadores óxidos, suportados e sol-gel aplicados na fotodescoloração do corante vermelho ponceau 4r e na fotodegradação de cafeína / Stefani Castilhos. -- Maringá, 2018.
181 f. : il. color., figs., tabs.

Orientadora: Profa. Dra. Onelia Aparecida Andreo dos Santos.
Coorientador: Prof. Dr. Luiz Mário de Matos

Jorge.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2018.

1. Ponceau 4R. 2. Cafeína. 3. Fotocatálise heterogênea. 4. Dióxido de titânio. 5. Óxido de zinco. I. Santos, Onelia Aparecida Andreo dos, orient. II. Jorge, Luiz Mário de Matos, coorient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

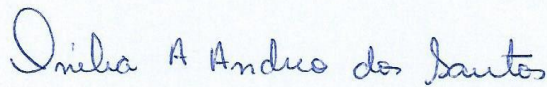
CDD 21.ed.660.2995

Elaine Cristina Soares Lira - CRB 1202/9

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 Stefani Castilhos perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 31 de julho de 2018.

COMISSÃO JULGADORA



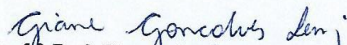
Prof.^a Dr.^a Onélia Aparecida Andreo dos Santos
Orientadora / Presidente



Prof. Dr. Luiz Mario de Matos Jorge
Coorientador



Prof.^a Dr.^a Leda Maria Saragiotto Colpini
Membro



Prof.^a Dr.^a Giane Gonçalves Lenzi
Membro

Dedico este trabalho aos meus pais Edson e Glauca, e ao namorado Ronaldo, por todo amor, incentivo, paciência e colaboração.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pela vida, pela perfeição em nos criar a sua imagem e semelhança, pela sabedoria e perseverança para eu chegar até aqui.

A minha orientadora professora Dr^a. Onélia Aparecida Andreo dos Santos, que desde o primeiro momento depositou em mim um voto de confiança, incentivando-me e mostrando-me os caminhos a serem percorridos. Obrigada por ser essa pessoa maravilhosa, amiga, incentivadora, que consegue passar sua paixão pela pesquisa aos seus alunos. Me sinto privilegiada por tê-la conhecido, e grata por ter sido sua aluna. Obrigada pelas orientações, correções, por todo ensinamento.

Aos meus pais por sempre acreditarem em mim, e não medirem esforços para minha formação acadêmica e pessoal. Obrigada pelo carinho, pelo amor, pelas palavras de apoio, por toda paciência. Dedico esse trabalho a vocês, por estarem sempre ao meu lado me incentivando e me amando. Agradeço também as minhas lindas avós que me apoiaram e ajudaram demais durante o mestrado.

Ao meu companheiro Ronaldo, pela paciência, pelo ombro amigo, pelo companheirismo mesmo nos momentos distantes, por todo amor, carinho e confiança.

Ao meu co-orientador professor Dr. Luiz Mário de Matos Jorge, pela disponibilidade e pelo incentivo durante a realização deste trabalho.

A professora Dr^a. Leda Maria Saragiotto Colpini, por quem tenho tanto carinho e admiração, pela amizade, pelos ensinamentos que foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho, pela parceria, pelo apoio e incentivo.

Ao Departamento de Física e COMCAP (UEM) pelo auxílio na realização das caracterizações dos catalisadores. Aos alunos de mestrado Vitor Anthony Duarte e João Lourenço C. W. Pimenta pelas realizações das caracterizações DRX e medidas de adsorção-dessorção de N₂.

A Gabriela Nascimento pelo auxílio no início dos experimentos. Ao Fernando Manzotti que ao longo dessa jornada se tornou um amigo e parceiro de pesquisa. Obrigada por todo auxílio, ensinamentos e colaboração. Ao Christian Mendes de Oliveira pelo auxílio com a determinação da cinética das reações.

As amigas que fiz durante a realização das disciplinas, Stéphanie Lenhare, Beatriz Bonfim e Alana Castro. Aos demais colegas do laboratório de Catálise, pelas vivências durante a pós-graduação.

Aos meus amigos Rodrigo Gaspar e Fernanda Broetto pelas hospedagens em Maringá, pelos momentos compartilhados nessa jornada. A todos os demais amigos que sempre me incentivaram desde a graduação, e me ajudaram nos momentos de dificuldades, compartilhando os momentos de incertezas e felicidades.

Ao programa de pós-graduação em Engenharia Química e ao Departamento de Engenharia Química. A CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro.

“Ninguém caminha sem aprender a caminhar,
sem aprender a fazer o caminho caminhando,
refazendo e retocando o sonho pelo qual se pôs
a caminhar.”

Paulo Freire

CATALISADORES ÓXIDOS, SUPORTADOS E SOL-GEL APLICADOS NA FOTODESCOLORAÇÃO DO CORANTE VERMELHO PONCEAU 4R E NA FOTODEGRADAÇÃO DE CAFEÍNA

AUTORA: STEFANI CASTILHOS

ORIENTADORA: PROF.^a DR.^a. ONÉLIA APARECIDA ANDREO DOS SANTOS

CO-ORIENTADOR: PROF. DR. LUIZ MÁRIO DE MATOS JORGE

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, BL E46 – 09; CEP: 87020-900 – Maringá – PR, Brasil, defendida em 31 de julho de 2018. 202 p.

RESUMO

A presença de contaminantes nos corpos d'água, mesmo em concentrações de ng.L^{-1} a $\mu\text{g.L}^{-1}$, pode acarretar problemas para os ecossistemas aquáticos e para a saúde humana. O corante Vermelho Ponceau 4R é um corante alimentício sintético, classificado na categoria de azocorantes, e a cafeína é um contaminante de preocupação emergente, visto que e o seu limite máximo permitido para o descarte ainda não foi determinado pelas legislações vigentes. Ambos os compostos são de difícil degradação por métodos convencionais de efluentes, e assim, a remoção dessas substâncias em solução aquosa tem sido estudada por diferentes técnicas. Dentro deste contexto, a fotocatalise heterogênea utilizando o dióxido de titânio (TiO_2) e o óxido de zinco (ZnO) como semicondutores tem se destacado, uma vez que estes semicondutores apresentam elevada fotoatividade e baixo custo. Contudo, ainda é possível realizar modificações nos mesmo, como a adição de metais ou a mistura dos óxidos, a fim de reduzir a recombinação do par elétron-lacuna gerado na fotoativação, e para promover a atividade fotocatalítica destes semicondutores tanto na presença de luz ultravioleta (UV) quanto na região de luz visível, que podem tornar o processo mais econômico e sustentável. Sendo assim, o presente trabalho teve por objetivo avaliar o desempenho de catalisadores óxidos e óxidos mistos, dopados ou não com ferro, calcinados

e não calcinados, na degradação fotocatalítica do corante Vermelho Ponceau 4R e da cafeína, em meio aquoso, na presença de irradiação ultravioleta. Para tanto, foram sintetizados os catalisadores 5% Fe/TiO₂, 5% Fe/ZnO, 15% ZnO/TiO₂, 5% Fe-15% ZnO/TiO₂, pelo método da impregnação com excesso de solvente, e os catalisadores TiO₂ e 5% Fe/TiO₂ pelo método sol-gel. Os catalisadores preparados e os óxidos comerciais (TiO₂ e ZnO) foram caracterizados por medidas de adsorção/dessorção de N₂ (isotermas de adsorção, determinação da área específica, volume específico e diâmetro médio de poros), microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva de raios X (MEV/EDS), difração de raios X (DRX), espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX), espectroscopia fotoacústica, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e determinação do ponto de carga zero (PCZ). As reações foram conduzidas em reator do tipo batelada, e o acompanhamento da concentração dos contaminantes foi realizado por meio de espectroscopia UV-VIS. Os resultados indicaram que todos os catalisadores testados se mostraram ativos na descoloração do corante e na degradação da cafeína, e o modelo cinético de pseudoprimeira ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais. Contudo, nas reações fotocatalíticas de remoção do corante Vermelho Ponceau 4R, o ZnO comercial (não calcinado e calcinado a 400 °C) e o TiO₂ obtido pela síntese sol-gel (calcinado a 400 °C), nas condições estudadas, foram os mais eficientes, alcançando 100%, 100% e 91% de descoloração, respectivamente, e apresentando velocidades específicas (k) de 0,047 min⁻¹, 0,050 min⁻¹ e 0,010 min⁻¹. Já nas reações envolvendo a degradação da cafeína, os catalisadores ZnO comercial (calcinado a 400 °C), 5% Fe/TiO₂ (não calcinado) e 5% Fe-15% ZnO/TiO₂ (não calcinado), nas condições estudadas, se mostraram os mais ativos, alcançando degradações do contaminante de 97%, 94%, 93%, respectivamente, e apresentando velocidades específicas (k) de 0,022 min⁻¹, 0,018 min⁻¹ e 0,013 min⁻¹.

Palavras-chave: Ponceau 4R; Cafeína; Fotocatálise heterogênea; Dióxido de titânio; Óxido de zinco.

**OXIDES, SUPPORTED AND SOL-GEL CATALYSTS APPLIED IN THE
PHOTODESCOLORATION OF RED PONCEAU 4R AND CAFFEINE
PHOTODEGRADATION**

AUTHOR: STEFANI CASTILHOS

SUPERVISOR: PROF.^a DR.^a. ONÉLIA APARECIDA ANDREO DOS SANTOS

COSUPERVISOR: PROF. DR. LUIZ MÁRIO DE MATOS JORGE

Master Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá; Av. Colombo, 5790, BL E46 – 09; CEP: 87020-900 – Maringá – PR, Brazil, presented on 31th July 2018. 202 p.

ABSTRACT

The presence of contaminants at water bodies, even at infinitesimal concentrations from ng.L^{-1} to $\mu\text{g.L}^{-1}$, might entail negative consequences, not only for human health, but also for aqueous ecosystem. Red Ponceau 4R, is a synthetic food coloring, classified as an azo dye, whilst caffeine is considered an emergent contaminant, as its waste legislation was not yet determined. Therefore, conventional methods have little impact at this compounds degradation, for this reason, techniques have been developed in order to remove these substances from aqueous solution. Within this context, heterogeneous photocatalysis using titanium dioxide (TiO_2), as well as zinc oxide (ZnO) as semiconductors stands out, owing to its low costs plus its elevated photoactivity. However, it is possible to perform modifications, adding metals or even a mixture of oxides, in order to reduce the recombination of band gaps generated during the photoactivation. In addition to promote photocatalytic activation of those semiconductors, not only at the presence of UV light but also at visible light, which might improve the process economically and sustainable as well. Moreover, this paper aims to assess the performance of oxides and mixed oxides catalyst, calcified or not and being or not promoted with iron, at the photocatalytic degradation of Red Ponceau 4R and caffeine solution with UV radiation. Consequently, 5%Fe/ TiO_2 , 5%Fe/ ZnO , 15% ZnO/TiO_2 , 5%Fe-

15%ZnO/TiO₂ catalyst were synthesized by impregnation method with solvent excess, plus TiO₂ and 5%Fe/TiO₂ catalyst were produced by sol-gel method. The catalyst prepared, as well as the commercial oxide (TiO₂ e ZnO) were submitted through adsorption/desorption of N₂ characterization (adsorption isotherms, specific area determination, specific volume and the average diameter of its pores). The samples were also analyzed at scanning electron microscopy with energy-dispersive x-ray (MEV/EDS), x-ray diffraction (DRX), energy dispersive X-ray spectrometry (EDXRF), photoacoustic spectrometry, Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR), determination of the zero point of charge. With the reactions being conducted as a batch, whilst the contaminants concentrations were measured by UV-VIS spectrometry. Finally, the results shown all catalyst tested being active at Red Ponceau 4R discoloration, as well as, at caffeine removal, besides the best fit for the experimental data was a pseudo first order for its kinetic model. Although, the best efficiency, at the Red Ponceau 4R removal through photocatalytic reaction, was achieved through commercial ZnO (calcined or not at 400 °C) plus TiO₂ obtained by sol-gel synthesis (calcined at 400 °C). Consequently, the efficacy presented by these two oxides was of 100%, 100% and 91%, respectively, at discoloration, in addition to specific speed (k) of 0,047 min⁻¹, 0,050 min⁻¹ and 0,010 min⁻¹. However, the catalysts studied for the removal of caffeine, commercial ZnO (calcined at 400 °C), 5%Fe/TiO₂ (without calcination) e 5%Fe-15%ZnO/TiO₂ (without calcination) at the studied conditions, presented as more active, reaching contaminants removal percentage of 97%, 94%, 93% respectively with its specific speed (k) of 0,022 min⁻¹, 0,018 min⁻¹ and 0,013 min⁻¹.

Key words: Red Ponceau 4R; Caffeine; Heterogeneous Photocatalysis; Titanium dioxide; Zinc Oxide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Porcentagem de uso de corantes, no mundo, pelas indústrias de alimentos e bebidas.....	5
Figura 2: Fórmula molecular do corante Vermelho Ponceau 4R.....	9
Figura 3: Fórmula molecular da cafeína.	14
Figura 4: Possíveis rotas para os contaminantes emergentes no meio ambiente.	16
Figura 5: Esquema representativo da fotoativação da partícula de um semicondutor. BC: banda de condução; BV: banda de valência.	22
Figura 6: Estruturas cristalinas do TiO ₂	29
Figura 7: Estruturas cristalinas do ZnO.....	31
Figura 8: Classificação das isotermas de adsorção.	40
Figura 9: Classificação das histeres.	42
Figura 10: Resumo dos procedimentos experimentais adotados.....	52
Figura 11: Catalisadores empregados nas reações.	54
Figura 12: Rampa de aquecimento utilizada na calcinação dos catalisadores.	57
Figura 13: Desenho esquemático da unidade reacional.	62
Figura 14: Curva de calibração e absorbância máxima Vermelho Ponceau 4R.	65
Figura 15: Curva de calibração e absorbância máxima cafeína.	66
Figura 16: Isotermas de adsorção-dessorção N ₂ para o catalisador TiO ₂ sol-gel calcinado a 400°C.	73
Figura 17: Isotermas de adsorção-dessorção N ₂ para o catalisador suportado 5%Fe/TiO ₂ calcinado a 400°C.	73
Figura 18: Micrografia do catalisador TiO ₂ , (a) calcinado, (b) não calcinado. Ampliação de 10000 vezes.	74
Figura 19: Espectro EDS do catalisador TiO ₂ , (a) calcinado, (b) não calcinado.	74
Figura 20: Micrografia do catalisador suportado 5%Fe/TiO ₂ , (a) calcinado com ampliação de 10000 vezes, (b) não calcinado com ampliação de 12691 vezes.....	75
Figura 21: Espectro EDS do catalisador suportado 5%Fe/TiO ₂ , (a) calcinado, (b) não calcinado.....	75
Figura 22: Micrografia do catalisador ZnO, (a) calcinado, (b) não calcinado. Ampliação de 10000 vezes.	76
Figura 23: Espectro EDS do catalisador ZnO, (a) calcinado, (b) não calcinado.....	76

Figura 24: Micrografia do catalisador 5%Fe/ZnO, (a) calcinado, (b) não calcinado. Ampliação de 5000 vezes.	77
Figura 25: Espectro EDS do catalisador 5%Fe/ZnO, (a) calcinado, (b) não calcinado.	77
Figura 26: Micrografia do catalisador 15%ZnO/TiO ₂ , (a) calcinado com ampliação de 10000 vezes, (b) não calcinado com ampliação de 16458 vezes.....	78
Figura 27: Espectro EDS do catalisador 15%ZnO/TiO ₂ , (a) calcinado, (b) não calcinado.	78
Figura 28: Micrografia do catalisador 5%Fe-15%ZnO/TiO ₂ , (a) calcinado com ampliação de 5946 vezes, (b) não calcinado com ampliação de 4000 vezes.....	79
Figura 29: Espectro EDS do catalisador 5%Fe- 15%ZnO/TiO ₂ , (a) calcinado, (b) não calcinado.....	79
Figura 30: Micrografia do catalisador TiO ₂ sol-gel, (a) calcinado, (b) não calcinado. Ampliação de 10000 vezes.....	80
Figura 31: Espectro EDS do catalisador TiO ₂ sol-gel, (a) calcinado, (b) não calcinado. ..	80
Figura 32: Micrografia do catalisador 5%Fe/TiO ₂ sol-gel, (a) calcinado, (b) não calcinado. Ampliação de 5000 vezes.....	81
Figura 33: Espectro EDS do catalisador 5%Fe/TiO ₂ sol-gel, (a) calcinado, (b) não calcinado.	81
Figura 34: Difratoograma do catalisador comercial TiO ₂ , a) não calcinado, b) calcinado. .	82
Figura 35: Difratoograma do catalisador suportado 5%Fe/TiO ₂ , a) não calcinado, b) calcinado.....	83
Figura 36: Difratoograma do catalisador comercial ZnO, a) não calcinado, b) calcinado. .	84
Figura 37: Difratoograma do catalisador suportado 5%Fe/ZnO, a) não calcinado, b) calcinado.....	85
Figura 38: Difratoograma do catalisador suportado 15%ZnO/TiO ₂ , a) não calcinado, b) calcinado.....	86
Figura 39: Difratoograma do catalisador suportado 5%Fe-15%ZnO/TiO ₂ , a) não calcinado, b) calcinado.....	87
Figura 40: Difratoograma do TiO ₂ sol-gel, a) não calcinado, b) calcinado.	88
Figura 41: Difratoograma do catalisador 5%Fe/TiO ₂ sol-gel, a) não calcinado, b) calcinado.	89
Figura 42: Espectros de absorção fotoacústica obtidos para os catalisadores óxidos, óxidos-mistos e metal-óxidos.	91
Figura 43: Energia de band gap para o catalisador TiO ₂ comercial calcinado a 400°C.....	92

Figura 44: Espectros FTIR dos catalisadores comerciais, suportados e sol-gel, calcinados e não calcinados.....	96
Figura 45: Ponto de carga zero para os óxidos puros, para os catalisadores suportados e para os catalisadores sol-gel, calcinados e não calcinados.....	99
Figura 46: Fotólise na descoloração do corante Vermelho Ponceau 4R sob radiação UV.	103
Figura 47: Influência do tipo de óxido semiconductor na descoloração do corante, na presença de radiação UV.	106
Figura 48: Amostras da descoloração do Vermelho Ponceau 4R na presença de ZnO, em 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135, 150, 165 e 180 minutos de reação.	107
Figura 49: Influência da adição de 15%, em massa, de ZnO no TiO ₂ (15%Zn/TiO ₂) na descoloração do corante, na presença de radiação UV.....	108
Figura 50: Influência do método de preparação doTiO ₂ na descoloração do corante, na presença de radiação UV.	110
Figura 51: Influência do método de preparação do catalisador 5%Fe/TiO ₂ na descoloração do corante, na presença de radiação UV.....	111
Figura 52: Influência da adição de ferro no TiO ₂ na descoloração do corante, na presença de radiação UV.	113
Figura 53: Influência da adição de ferro no ZnO na descoloração do corante, na presença de radiação UV.	114
Figura 54: Influência da adição de ferro no óxido misto (15%ZnO/TiO ₂) na descoloração do corante, na presença de radiação UV.....	115
Figura 55: Influência da adição de ferro na titânia, para os catalisadores sol-gel na descoloração do corante, na presença de radiação UV.....	117
Figura 56: Ajuste cinético de pseudoprimeira ordem para o TiO ₂	119
Figura 57: Ajuste cinético de pseudoprimeira ordem para o ZnO.	119
Figura 58: Ajuste cinético de pseudoprimeira ordem para o 5%Fe/TiO ₂	120
Figura 59: Ajuste cinético de pseudoprimeira ordem para o 5%Fe/ZnO.....	121
Figura 60: Ajuste cinético de pseudoprimeira ordem para o 15% ZnO/TiO ₂	121
Figura 61: Ajuste cinético de pseudoprimeira ordem para o 5%Fe-15% ZnO/TiO ₂	122
Figura 62: Ajuste cinético de pseudoprimeira ordem para o TiO ₂ sol-gel.....	123
Figura 63: Ajuste cinético de pseudoprimeira ordem para o 5%Fe/TiO ₂ sol-gel.	123
Figura 64: Fotólise na degradação da cafeína sob radiação UV.	125

Figura 65: Influência do tipo de óxido semiconductor na degradação da cafeína, na presença de radiação UV.	129
Figura 66: Influência da adição de 15%, em massa, de ZnO no TiO ₂ (15%Zn/TiO ₂) na degradação da cafeína, na presença de radiação UV.	130
Figura 67: Influência do método de preparação doTiO ₂ na degradação da cafeína, na presença de radiação UV.	131
Figura 68: Influência do método de preparação do catalisador 5%Fe/TiO ₂ na degradação da cafeína, na presença de radiação UV.	133
Figura 69: Influência da adição de ferro no TiO ₂ comercial na degradação da cafeína, na presença de radiação UV.	134
Figura 70: Influência da adição de ferro no ZnO na degradação da cafeína, na presença de radiação UV.	136
Figura 71: Influência da adição de ferro no óxido misto (15%ZnO/TiO ₂) na degradação da cafeína, na presença de radiação UV.	137
Figura 72: Influência da adição de ferro nos catalisadores sol-gel na degradação da cafeína, na presença de radiação UV.	137
Figura 73: Ajuste cinético de pseudoprimeira ordem para o TiO ₂	140
Figura 74: Ajuste cinético de pseudoprimeira ordem para o ZnO.	140
Figura 75: Ajuste cinético de pseudoprimeira ordem para o 5%Fe/TiO ₂	141
Figura 76: Ajuste cinético de pseudoprimeira ordem para o catalisador 5%Fe/ZnO.	141
Figura 77: Ajuste cinético de pseudoprimeira ordem para o catalisador 15% ZnO/TiO ₂	142
Figura 78: Ajuste cinético de pseudoprimeira ordem para o catalisador 5%Fe-15% ZnO/TiO ₂	143
Figura 79: Ajuste cinético de pseudoprimeira ordem para o TiO ₂ sol-gel.	144
Figura 80: Ajuste cinético de pseudoprimeira ordem para o catalisador 5%Fe/TiO ₂ sol-gel.	144

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Exemplos de corantes permitidos para utilização em alimentos.....	8
Tabela 2: Quantidade média de cafeína encontrada em produtos alimentícios.....	14
Tabela 3: Potencial redox de alguns oxidantes.....	19
Tabela 4: Principais processos oxidativos avançados.	20
Tabela 5: Estudos da fotocatalise heterogênea na descoloração do Ponceau 4R e na degradação da cafeína, em meio aquoso.	24
Tabela 6: Propriedades dos catalisadores e métodos de medidas.	39
Tabela 7: Catalisadores preparados pelo método da impregnação com excesso de solvente.	53
Tabela 8: Catalisadores preparados pelo método sol-gel.	53
Tabela 9: Condições experimentais utilizadas nos ensaios fotocatalíticos.	64
Tabela 10: Área específica (S_o), Volume de poros (V_p) e Diâmetro médio (d_p) de poros.	69
Tabela 11: Composição dos catalisadores óxidos, óxidos-mistos e metal-óxidos.	90
Tabela 12: Energia de band gap e comprimento de onda dos catalisadores óxidos, óxidos-mistos e metal-óxidos, calcinados (cal) e não calcinados (não cal).	92
Tabela 13: Valores do ponto de carga zero para os óxidos puros, óxido-misto e metal-óxido, calcinado (cal) e não calcinado (não cal).....	100
Tabela 14: Desempenho dos catalisadores, calcinados (cal) e não calcinados (ncal), na descoloração do corante Vermelho Ponceau 4 R, em ordem decrescente.....	102
Tabela 15: Adsorção do corante na superfície dos catalisadores óxidos puros, óxidos-mistos e metal-óxidos, calcinados (cal) e não calcinados (ncal).....	104
Tabela 16: Constantes de velocidades específicas e coeficientes de correlação dos modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem.....	118
Tabela 17: Desempenho dos catalisadores, calcinados (cal) e não calcinados (ncal), na degradação da cafeína, em ordem decrescente.	124
Tabela 18: Adsorção da cafeína na superfície dos catalisadores óxidos puros, óxidos-mistos e metal-óxidos, calcinados (cal) e não calcinados (ncal).....	126
Tabela 19: Constantes de velocidades específicas e coeficientes de correlação obtidas com os modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem.	139

LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E ACRÔNIMOS

Abs	Absorbância
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
C	Celsius
COMCAP	Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa
DEQ	Departamento de Engenharia Química
<i>et al.</i>	e outros
eV	Eletro Volts
Fe	Ferro
g	Gramas
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
JCPDS	International Centre for Diffraction Data
K	Kelvin
L	Litro
mg	Miligramas
mL	Mililitros
O	Oxigênio
PCZ	Ponto de Carga Zero
pH	Potencial Hidrogeniônico
PIB	Produto Interno Bruto
POA	Processo Oxidativo Avançado
ppm	Partes por Milhão
Ti	Titânio
UEM	Universidade Estadual de Maringá
UV-vis	Ultravioleta Visível
W	Watts
Zn	Zinco
λ	Comprimento de Onda
μg	Microgramas
θ	Theta

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 Objetivo geral.....	3
2.2 Objetivos específicos.....	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Corantes na indústria alimentícia	4
3.1.1 Classificação dos corantes.....	6
3.1.2 Vermelho Ponceau 4R.....	8
3.1.3 Impactos ambientais	10
3.2 Contaminantes de preocupação emergente e a cafeína.....	12
3.3 Tratamentos convencionais de efluentes	16
3.4 Processos oxidativos avançados (POAs)	19
3.5 Fotocatálise heterogênea	21
3.5.1 Adsorção na fotocatalise	24
3.6 Semicondutores.....	25
3.6.1 Dióxido de titânio.....	27
3.6.2 Óxido de zinco	29
3.6.3 Adição de metal sobre o semicondutor	32
3.7 Preparação dos catalisadores	33
3.7.1 Método da impregnação	34
3.7.2 Método sol-gel.....	35
3.8 Caracterização dos catalisadores	38
3.8.1 Medidas de adsorção/dessorção de N₂	39

3.8.2 <i>Microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva de raios X (MEV/EDS)</i>	43
3.8.3 <i>Difração de raios X (DRX)</i>	45
3.8.4 <i>Espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX)</i>	46
3.8.5 <i>Espectroscopia fotoacústica</i>	46
3.8.6 <i>Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)</i>	47
3.8.7 <i>Ponto de carga zero (PCZ)</i>	48
3.9 Cinética das reações fotocatalíticas	49
4 MATERIAL E MÉTODOS	52
4.1 Catalisadores	53
4.1.1 <i>Catalisadores preparados pelo método da impregnação com excesso de solvente</i>	54
4.1.2 <i>Catalisadores preparados pelo método sol-gel</i>	55
4.1.3 <i>Calcinação dos catalisadores</i>	57
4.2 Caracterização dos catalisadores	57
4.2.1 <i>Medidas de adsorção/dessorção de N₂</i>	58
4.2.2 <i>Microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva de raios X (MEV/EDS)</i>	58
4.2.3 <i>Difração de raios X (DRX)</i>	59
4.2.4 <i>Espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX)</i>	59
4.2.5 <i>Espectroscopia fotoacústica</i>	59
4.2.6 <i>Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)</i>	60
4.2.7 <i>Ponto de carga zero (PCZ)</i>	60
4.3 Unidade reacional	61
4.4 Ensaio experimental	62
4.4.1 <i>Solução estoque</i>	63
4.4.2 <i>Fotólise e adsorção</i>	63
4.4.2 <i>Fotocatálise</i>	63

4.5	Análise espectrofotométrica	65
4.6	Cinética das reações fotocatalíticas.....	66
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
5.1	Caracterização dos catalisadores	69
5.1.1	<i>Medidas de adsorção/dessorção de N₂</i>	69
5.1.2	<i>Microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva de raios X (MEV/EDS)</i>	73
5.1.3	<i>Difração de raios X (DRX)</i>	82
5.1.4	<i>Espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX)</i>	89
5.1.5	<i>Espectroscopia fotoacústica</i>	91
5.1.6	<i>Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)</i>	95
5.1.7	<i>Ponto de carga zero (PCZ)</i>	98
5.2	Ensaio experimentais	102
5.2.1	<i>Corante Vermelho Ponceau 4R</i>	102
5.2.1.1	<i>Fotólise</i>	103
5.2.1.2	<i>Adsorção</i>	103
5.2.1.3	<i>Fotocatálise</i>	106
a.	<i>Influência do tipo de óxido semiconductor e da mistura de óxidos</i>	106
b.	<i>Influência do método de preparação dos catalisadores</i>	109
c.	<i>Influência da adição do metal</i>	112
d.	<i>Cinética da reação fotocatalítica</i>	117
5.2.2	<i>Cafeína</i>	124
5.2.2.1	<i>Fotólise</i>	125
5.2.2.2	<i>Adsorção</i>	125
5.2.2.3	<i>Fotocatálise</i>	128
a.	<i>Influência do tipo de óxido semiconductor e da mistura de óxidos</i>	128
b.	<i>Influência do método de preparação dos catalisadores</i>	131

<i>c. Influência da adição do metal</i>	134
<i>d. Cinética da reação fotocatalítica</i>	138
6 CONCLUSÕES	145
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	149
APÊNDICE 1	176

1 INTRODUÇÃO

Com o crescimento demográfico e a constante expansão industrial, também há a crescente demanda por água potável. Porém, a má qualidade de vários mananciais, tanto superficiais quanto subterrâneos, têm contribuído para o aumento da escassez de água para consumo humano e industrial (RODRIGUES, 2004; MELO *et al.*, 2009).

Os corantes azóicos são uma classe de corantes sintéticos amplamente utilizados nas indústrias têxteis, de papel, cosméticos, farmacêutica e alimentícia. Os azocorantes são caracterizados por um grupo azo em associação com um ou mais sistemas aromáticos. Os grupos químicos das moléculas destes corantes não ocorrem naturalmente, o que os tornam recalcitrantes a biodegradação. Efluentes coloridos decorrentes dos processos de produção de corantes azóicos, e da utilização nas indústrias dos diversos setores, são uma grande ameaça para os ecossistemas devido ao potencial tóxico das moléculas de corante e seus subprodutos de degradação, e representam perigos para a saúde humana devido à toxicidade e carcinogenicidade (SALEM *et al.*, 2009; GUARATINI e ZANONI, 2000; THIAM *et al.*, 2015).

O descarte de efluentes contendo corantes leva a alterações na quantidade de luz que penetra nas camadas mais profundas dos corpos hídricos, alterando as condições da biota aquática, diminuindo a transparência da água e a penetração da luz solar, o que pode afetar a atividade fotossintética e o regime de solubilidade dos gases (DALPONTE *et al.*, 2016).

Por outro lado, os contaminantes de preocupação emergente, como por exemplo, os produtos de higiene pessoal, aditivos alimentares, fármacos, hormônios, plastificantes, entre outros, são uma classe de compostos biologicamente ativos, de origem natural ou sintética. Assim como os corantes, esses compostos não são facilmente biodegradáveis, e normalmente são solúveis em água e, portanto, podem ser encontrados em efluentes de águas residuais, visto que muitos desses compostos não são completamente removidos durante os tratamentos convencionais e acabam alcançando os corpos hídricos (ARFANIS *et al.*, 2017; GOMEZ *et al.*, 2007; NAPOLEÃO *et al.*, 2015).

A presença dos contaminantes de preocupação emergentes nos corpos d'água, mesmo em concentrações de ng.L^{-1} a $\mu\text{g.L}^{-1}$ também podem acarretar problemas para os ecossistemas aquáticos, visto sua contínua disposição, e à saúde humana, devido ao processo de bioacumulação (LUNA *et al.*, 2018; YANG *et al.*, 2008).

Nesse contexto, o tratamento de águas residuárias se torna extremamente necessário. Devido à estabilidade que os corantes e os contaminantes de preocupação emergente apresentam, os processos de tratamentos físico-químicos e biológicos convencionais não são completamente eficientes. Outros tratamentos, tais como a adsorção em carvão ativado, ultrafiltração, osmose reversa, atuam apenas transferindo os poluentes de fase, não permitindo a completa eliminação dos contaminantes, além de gerar resíduos sólidos (como no caso da adsorção) e, por conseguinte, não alcançam o grau de pureza requerido pelas legislações ambientais (SADIK *et al.*, 2007; BENINCA, 2012; DANESHVAR *et al.*, 2004).

O estudo de novas alternativas para o tratamento de efluentes tem aumentado, e alguns dos mais promissores atualmente são os denominados Processos Oxidativos Avançados (POAs). Os POAs são fundamentados com base na liberação do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), o qual além de ser altamente reativo, é um forte oxidante, e tem como o objetivo reduzir o composto contaminante a uma molécula simples, ou até mesmo mineralizá-lo. Os POAs, também têm sido utilizados em combinação com os métodos clássicos, de modo a fornecer uma eficiente remoção de demanda química de oxigênio (DQO) e carbono orgânico total (COT) dos efluentes (RODRIGUES, 2004; LEGRINI *et al.*, 1993).

Devido à natureza não tóxica e de baixo custo, o dióxido de titânio (TiO_2) e o óxido de zinco (ZnO) sob irradiação UV, têm sido usados para tratar águas residuais contendo corantes, fármacos, pesticidas, herbicidas, entre outros, e têm atraído muita atenção como uma alternativa aos métodos convencionais. O uso da fotocatalise heterogênea é uma alternativa ambientalmente viável para o tratamento de efluentes, e apresenta vantagens no que diz respeito à utilização de produtos químicos e economia de energia (SADIK *et al.*, 2007; HEISE, 2009).

Considerando os aspectos acima abordados, o objetivo deste trabalho foi avaliar o desempenho de catalisadores óxidos (TiO_2 e ZnO) e óxidos mistos (ZnO/TiO_2), dopados ou não com ferro (Fe/TiO_2 , Fe/ZnO , $\text{Fe-ZnO}/\text{TiO}_2$), na descoloração do corante alimentício Vermelho Ponceau 4R e na remoção do contaminante de preocupação emergente cafeína, em meio aquoso, por fotocatalise heterogênea, na presença de radiação ultravioleta.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho, foi avaliar o desempenho de catalisadores óxidos (TiO_2 e ZnO) e óxidos mistos (ZnO/TiO_2) dopados ou não com ferro (Fe/TiO_2 , Fe/ZnO , $\text{Fe-ZnO}/\text{TiO}_2$) na descoloração do corante alimentício Vermelho Ponceau 4R e na remoção da cafeína, em meio aquoso, por fotocatalise heterogênea, na presença de radiação ultravioleta.

2.2 Objetivos específicos

Para alcançar o objetivo geral, foram traçados os seguintes objetivos específicos:

- Sintetizar os catalisadores 5% Fe/TiO_2 , 5% Fe/ZnO , 15% ZnO/TiO_2 , 5% $\text{Fe-15\%ZnO}/\text{TiO}_2$ pelo método da impregnação com excesso de solvente;
- Sintetizar os catalisadores TiO_2 e 5% Fe/TiO_2 pelo método sol-gel;
- Calcinar os catalisadores comerciais e sintetizados;
- Caracterizar os catalisadores comerciais e sintetizados por espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX), medidas de adsorção/dessorção de N_2 (determinação da área específica, isotermas de adsorção, volume específico e diâmetro médio de poros), microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva de raios X (MEV/EDS), difração de raios X (DRX), espectroscopia fotoacústica, espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e ponto de carga zero (PCZ);
- Avaliar a contribuição da radiação UV na descoloração do corante alimentício Vermelho Ponceau 4R e na degradação da cafeína, em meio aquoso, por reações fotolíticas;
- Avaliar a contribuição da adsorção na descoloração do corante alimentício Vermelho Ponceau 4R e na remoção da cafeína, em meio aquoso;
- Avaliar o desempenho dos catalisadores na descoloração do corante alimentício Vermelho Ponceau 4R e na degradação da cafeína, em meio aquoso, por reações fotocatalíticas heterogênea na presença de radiação UV.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Corantes na indústria alimentícia

Na história de nossa civilização, desde os primórdios, nossos ancestrais utilizavam pigmentos naturais nas suas formas de expressão. Os primeiros escritos utilizando tintas, datam de 2500 aC, foram encontrados na China, e tem sido observado ao longo do tempo que a história dos corantes caminha ao lado da história da humanidade. As civilizações antigas possuíam o hábito de retirar substâncias da natureza para colorir seus alimentos, e assim melhorar sua aparência. Egípcios adicionavam extratos naturais e vinhos para melhorar a aparência de seus produtos (SILVA, 2006; PRADO e GODOY, 2003).

Com a descoberta dos corantes sintéticos nos séculos XVIII e XIX, bem como da influência da cor na aparência e, conseqüentemente, de uma maior aceitação dos produtos pelos consumidores, o interesse das indústrias pelo uso dos corantes artificiais aumentou. Desde então, os corantes sintéticos foram cada vez mais usados, especialmente por apresentarem maior uniformidade, estabilidade e poder tintorial em relação às substâncias naturais (DOWNHAM e COLLINS, 2000; QUEIJA *et al.*, 2001).

Um corante é toda a substância que adicionada a outra, altera a cor desta. Aproximadamente 700.000 toneladas de 10.000 diferentes tipos de corantes e pigmentos são produzidas anualmente no mundo, e fazem parte dos processos industriais das mais variadas áreas. Corantes são usados na indústria têxtil, nas indústrias de artefatos de couro, papel, alimentos, cosméticos, tintas e plásticos. Grande parte dos corantes são lançados ao meio ambiente, seja na sua produção ou aplicação (HABIBI *et al.*, 2012; KUNZ *et al.*, 2002).

A Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos (CNNPA), do Ministério da Saúde, em sua Resolução nº 44, de 1977, define corante alimentício como substância ou a mistura de substâncias que possuem a propriedade de conferir, intensificar ou restaurar a coloração de alimento e bebida. Os corantes são uma classe de aditivos que não têm a função de agregar valor nutritivo aos alimentos. Possuem como único objetivo conferir cor, e são adicionados em alimentos e bebidas, como estratégia de *marketing* para venda dos produtos (HUANG *et al.*, 2002).

As indústrias alimentícias, utilizam em seus processos corantes e pigmentos os quais têm a finalidade de conferir uma melhor aparência ao produto, aumentando a atratividade e aceitabilidade frente ao consumidor. A cor do alimento constitui-se em um fator fundamental

para o *marketing* do produto, em face da primeira avaliação do consumidor. Antes do paladar, os alimentos coloridos seduzem as pessoas pela visão. A lógica do consumo desses produtos inicia-se pelos olhos, sendo a preferência do consumidor pelos alimentos coloridos, vistosos e atraentes. Em geral, a importância da aparência do produto para sua aceitabilidade é a maior justificativa para o emprego de corantes na indústria alimentícia (RIGONI, 2006; PRADO e GODOY, 2007).

Sendo assim, pode-se ter uma ideia da quantidade significativa do emprego destes aditivos utilizados por estas indústrias, bem como do volume de efluentes líquidos gerados pelas mesmas, os quais, contêm uma elevada carga de compostos orgânicos e são fortemente coloridos (PRADO e GODOY, 2007). A Figura 1 apresenta a distribuição do uso de corantes em alimentos e bebidas no mundo.

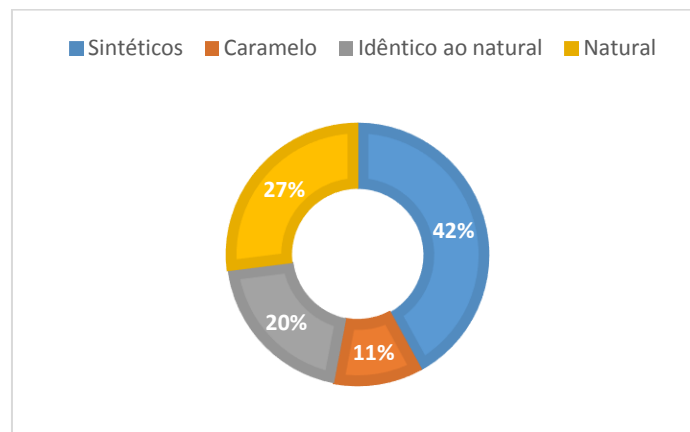


Figura 1: Porcentagem de uso de corantes, no mundo, pelas indústrias de alimentos e bebidas.
Fonte: Adaptado de Downham e Collins, 2000.

No ramo alimentício, a indústria de bebidas é a que apresenta os maiores consumos de corantes, seguida das indústrias produtoras de balas, doces e sobremesas em pó (BRANEN *et al.*, 2002).

O uso de corantes como aditivos alimentícios tem sido altamente explorado e consequentemente, tem-se também aumentado a preocupação quanto aos riscos toxicológicos desses produtos e/ou seus metabólitos no organismo humano, bem como sua interferência nos corpos d'água quando lançados como efluentes (DALPONTE *et al.*, 2016). A presença de corantes nos efluentes industriais pode provocar a diminuição da passagem da luz solar, causando impactos ao ecossistema aquático, como a interferência na fotossíntese, na oxigenação dos corpos d'água, e consequente desequilíbrio na flora e na fauna aquática (MITTAL *et al.*, 2006). Os estudos sobre os efeitos à saúde, causados pelos

corantes artificiais, são insuficientes, mas, diversos autores relatam a ocorrência de reações adversas, como reações alérgicas e reações imunológicas (PRADO e GODOY, 2007). Embora sob o ponto de vista tecnológico haja benefícios alcançados com a utilização de aditivos alimentares, existe a preocupação constante quanto aos riscos toxicológicos potenciais decorrentes da ingestão diária dessas substâncias químicas.

Devido a diversidade de substâncias, naturais e sintéticas, que podem ser utilizadas para fornecer cor, a lista dos corantes permitidos em cada país varia substancialmente. A Secretaria de Vigilância Sanitária (SVS), do Ministério da Saúde, em sua Portaria nº 540, de 1997, estabelece que os aditivos utilizados no Brasil atendam às exigências de pureza estabelecidas pela Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura (FAO -OMS), ou pelo *Food Chemicals Codex* (FCC), e que a ingestão diária não supere os valores de ingestão diária aceitável (IDA) recomendados. A legislação brasileira permite que as indústrias alimentícias utilizem treze tipos de corantes sintéticos artificiais, sendo eles: Amarelo crepúsculo, Laranja GGN, Amarelo ácido ou Amarelo sólido, Tartrazina, Azul brilhante FCF, Azul de idantreno RS ou Azul de alizarina, Indigotina, Bodeaux S ou Amaranto, Eritrosina, Escarlata GN, Vermelho sólido E, Ponceau 4 R e Vermelho 40 (BRASIL, 1978).

Para determinação dos teores reais de corantes existentes nos alimentos, diferentes técnicas analíticas têm sido empregadas, como a identificação espectrofotométrica na região ultravioleta/visível (UV/VIS), e, técnicas cromatográficas, sendo a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) uma das principais técnicas utilizadas atualmente (PRADO e GODOY, 2003).

3.1.1 Classificação dos corantes

A Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos (CNNPA), do Ministério da Saúde, em sua Resolução nº 44, de 1977, apresenta uma classificação dos corantes alimentícios, a qual segue a seguinte estrutura:

1. Corante orgânico natural: aquele obtido a partir de vegetal, ou eventualmente, de animal, cujo princípio corante tenha sido isolado com o emprego de processo tecnológico adequado;
2. Corante orgânico sintético: aquele obtido por síntese orgânica mediante o emprego de processo tecnológico adequado;

- 2.1. Corante artificial: é o corante orgânico sintético não encontrado em produtos naturais;
- 2.2. Corante orgânico sintético idêntico ao natural: é o corante orgânico sintético cuja estrutura química é semelhante à do princípio ativo isolado de corante orgânico natural;
3. Corante inorgânico: aquele obtido a partir de substâncias minerais e submetido a processos de elaboração e purificação adequados a seu emprego em alimento;
4. Caramelo: o corante natural obtido pelo aquecimento de açúcares a temperatura superior ao ponto de fusão;
5. Caramelo (processo amônia): é o corante orgânico sintético idêntico ao natural obtido pelo processo amônia, desde que o teor de 4-metil, imidazol não exceda no mesmo a 200 mg/kg.

Ainda na Resolução nº 44, de 1977, são estabelecidos a designação dos corantes alimentícios:

1. Pelo nome do respectivo princípio ativo, quando o mesmo tiver sido isolado de vegetal ou, eventualmente, de animal;
2. Por designação que descreva o tipo de tratamento e que tenha sido submetido ou o tipo de veículo a que tenha sido incorporado, seguido do nome do vegetal que lhe tenha dado origem, quando extraído de vegetal;
3. Por seu nome químico, comum ou científico, quando se tratar de corante orgânico sintético ou de corante inorgânico;
4. Os seguintes códigos de rotulagem serão adotados:
 - C.I: Corante orgânico natural;
 - C.II: Corante orgânico sintético artificial;
 - C.III: Corante orgânico sintético idêntico ao natural;
 - C.IV: Corante inorgânico (pigmentos).

Na Tabela 1 estão discriminados alguns exemplos de corantes permitidos para consumo humano, conforme descrito na Resolução nº 44/77 da CNNPA.

Tabela 1: Exemplos de corantes permitidos para utilização em alimentos.

Designação	Nome do aditivo
Corante orgânico natural	Cúrcuma
	Riboflavina
	Carmim
	Clorofila
	Clorofilina
	Caramelo I – simples
	Carvão vegetal
	Carotenos
	Urucum
	Páprica
	Antocianinas
Corantes orgânicos sintéticos idênticos aos naturais	Beta-caroteno
	Caramelo II – processo sulfito cáustico
	Caramelo III – processo amônia
	Caramelo IV – processo sulfito-amônia
Corantes orgânicos sintéticos artificiais	Tartrazina
	Amarelo crepúsculo
	Bordeaux S
	Ponceau 4R
	Eritrosina
	Indigotina
	Vermelho 40
Corantes inorgânicos	Azul brilhante FCF
	Dióxido de titânio
	Óxido de ferro, preto
	Óxido de ferro, vermelho
	Óxido de ferro, amarelo
	Alumínio
Prata	
Ouro	

Fonte: ANVISA, 2015.

3.1.2 Vermelho Ponceau 4R

O corante alimentício Vermelho Ponceau 4R, também conhecido por Ponceau 4R, New Coccine, Vermelho ácido 18, Escarlata brilhante 4R, possui o nome químico (segundo a IUPAC) de sal trissódico do ácido 1-(4-sulfo-1-naftilazo)-2-naftol-6,8-dissulfônico, e CI (Colour Index) 16255. Sua molécula é representada pela Figura 2. Este composto é derivado

do carbono, obtido por síntese química, cuja massa molar é $604,46 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e a fórmula molecular é $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Na}_3\text{O}_{10}\text{S}_3$ (AGUILAR *et al.*, 2009; OLIVEIRA *et al.*, 2011; BENINCA e BAMPI, 2014).

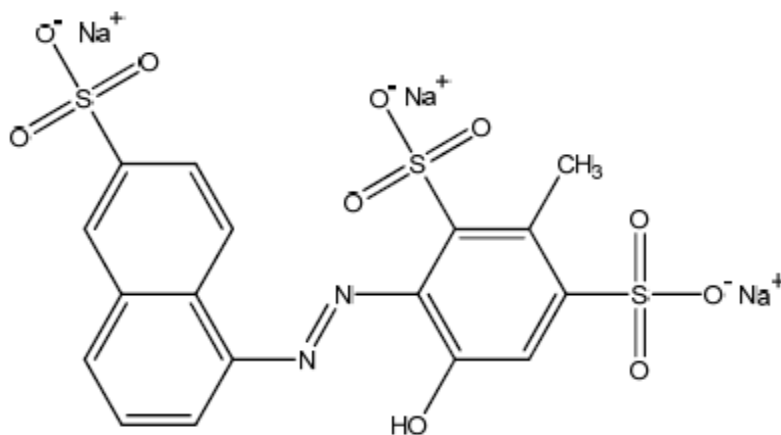


Figura 2: Fórmula molecular do corante Vermelho Ponceau 4R.
Fonte: Aguilar *et al.*, 2009.

Caracteristicamente, ele é um pó fino homogêneo, de cor vermelho escuro e inodoro. Apresenta boa estabilidade na presença de luz, calor e ácidos, entretanto, pode desbotar moderadamente com a presença de ácido ascórbico e SO_2 (PINTEA, 2007). É solúvel em água e ligeiramente solúvel em etanol (AGUILAR *et al.*, 2009).

O corante Vermelho Ponceau 4R é um corante orgânico sintético artificial, classificado na categoria de azocorantes sulfonados, não biodegradável em condições aeróbicas e com potencial para formação de aminas aromáticas tóxicas em condições anaeróbicas (BAUGHMANN e WEBER, 1994). É amplamente empregado na indústria alimentar para dar coloração vermelha em balas, caramelos, pastilhas, confeitos, bala de goma, bala de gelatina, goma de mascar, refrigerantes, gelatinas, produtos de panificação, molho de tomate, iogurtes, entre outros (ANVISA, 2005).

Os azocorantes compõem o grupo mais importante e mais utilizado entre os corantes, pois apresentam uma vasta variedade de cores, das quais pode-se citar o amarelo, laranja, vermelho, marinho, azul, violeta e preto. Os azocorantes são onipresentes na indústria e representam mais de 70% da produção total de corantes (THIAM *et al.*, 2015). Esta classe compreende vários compostos que apresentam um anel naftaleno, ligado a um segundo anel benzeno por uma ligação azo ($\text{N}=\text{N}$). Devido suas estruturas complexas, possuem grande estabilidade frente a tratamentos físico-químicos e biológicos, que os tornam persistentes

nos corpos hídricos. Como exemplo de azocorantes tem-se o amaranto, ponceau 4R, vermelho 40, azorrubina, tartrazina e amarelo crepúsculo (PRADO e GODOY, 2003; GOMES e BAPTISTA, 2001).

O corante Vermelho Ponceau 4R é considerado carcinogênico, e seu uso não é permitido nos Estados Unidos, Canadá, Noruega, Finlândia e Inglaterra (THIAM *et al.*, 2015). Seu uso é provisório e restrito, nos países da União Europeia. Em 2009, a Autoridade Europeia para a Segurança dos Alimentos (EFSA) reduziu o valor da Ingestão Diária Aceitável (IDA) do Ponceau 4R de 0-4 para 0,7 mg/kg de peso corpóreo. No Brasil, as normas da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) estabelecem que o valor de IDA permitido é de 0-4 mg/kg de peso corpóreo, e o uso do corante Ponceau 4R é permitido em concentrações que variam de 0,005 a 0,02 g/100g de alimento. No Japão seu uso é permitido, mas foi voluntariamente banido pelos industriais japoneses. Isso se deve aos poucos estudos relevantes realizados sobre sua toxicidade (PRADO e GODOY, 2003; OLIVEIRA *et al.*, 2011).

Segundo Aguilar *et al.* (2009), o corante Vermelho Ponceau 4R pode provocar quadros relacionados a anemia, doenças renais, falta de concentração, impulsividade, e, pode provocar hiperatividade em crianças quando associado ao benzoato de sódio, que é um dos conservantes mais utilizados na indústria de alimentos.

3.1.3 Impactos ambientais

A percepção pública da qualidade da água é extremamente influenciada pela cor. Os corantes podem ser detectados a olho nu em cursos de água mesmo em concentrações baixas (1 mg.L⁻¹). É, portanto, consensual, que a presença de cor nos cursos de água se torna inestético, desagradável e normalmente está associada com contaminação (PEARCE *et al.*, 2003).

A ocorrência mundial de grandes volumes de efluentes contendo corantes sintéticos tornou-se uma das maiores ameaças à biodiversidade na Terra, devido ao potencial tóxico das moléculas de corante e seus subprodutos de degradação, como aminas aromáticas, além dos efeitos mutagênicos e carcinogênicos (THIAM *et al.*, 2015).

Segundo a Associação Brasileira das Indústrias da Alimentação (ABIA), no ano de 2015, o Brasil movimentou R\$ 561,9 bilhões com as indústrias de bebidas e alimentos, representando 10% do PIB nacional, e, 85% de todos os alimentos produzidos passaram por processos industriais antes de chegar ao consumidor.

Dentro deste contexto, observa-se a importância que o setor industrial alimentício tem para o país. Assim sendo, diversas instituições e pesquisadores, de diferentes áreas, têm dado grande atenção aos aspectos ambientais relacionados às indústrias deste setor. Segundo Rohlfs *et al.* (2011), dentre as atividades industriais, o setor de alimentos destaca-se pelo maior consumo de água, e maior geração de efluentes por unidade produzida.

De acordo com Rigoni (2006), a utilização de água pela indústria alimentícia pode ocorrer de diversas formas, tais como: incorporação ao produto, lavagens de equipamentos, tubulações, pisos, águas de sistema de resfriamento, geradores de vapor, águas utilizadas diretamente nas etapas do processo industrial, esgotos sanitários dos funcionários. A autora afirma que, excluindo a água que é incorporada aos produtos, e as perdas por evaporação, as águas utilizadas no processo industrial tornam-se contaminadas, originando assim os efluentes líquidos.

A não biodegradabilidade dos efluentes provenientes das indústrias alimentícias está diretamente relacionada com o alto teor de gordura e corantes, os quais geralmente são compostos orgânicos de estrutura complexa (BENINCA, 2012). Os azocorantes são caracterizados por um grupo azo em associação com um ou mais sistemas aromáticos. Os grupos químicos das moléculas destes corantes não ocorrem naturalmente, o que os tornam recalcitrantes a biodegradação (GUARATINI e ZANONI, 2000).

De acordo com Beninca (2012), uma indústria de balas gera diariamente cerca de 120 m³ de efluentes, os quais apresentam em sua constituição elevada concentração de matéria orgânica, medida como demanda química de oxigênio (DQO), a qual pode variar de uma ampla faixa, chegando a 40.000 mg.L⁻¹, além de corantes sintéticos, dentre outros compostos resultantes de seu processo produtivo.

Em virtude dos aportes de matéria orgânica, e a presença de corantes presentes nos efluentes das indústrias de alimentos, quando esses efluentes são lançados no meio ambiente sem tratamento, podem causar danos à qualidade da água. Pode ocorrer a chamada eutrofização dos corpos hídricos, que é a proliferação excessiva de microvegetais oportunistas que liberam toxinas. Com o aumento da concentração de nutrientes, o crescimento e a multiplicação desses microvegetais, provoca o aumento da turbidez da água, impedindo que a luz solar chegue às plantas que se encontram submersas, não ocorrendo fotossíntese. Assim, com o desaparecimento da vegetação aquática submersa ocorre a perda de alimentos, habitats e oxigênio dissolvido na água (BAUMGARTEN, 2010; SOUZA *et al.*, 2014). As cores fortes também podem reduzir a penetração da luz na água, reduzindo

significativamente o crescimento das plantas, prejudicando a transferência ou dissolução de oxigênio (PANDEY, *et al.*, 2007).

Anwar e Mulyadi (2015) afirmam que os corantes podem ser degradados naturalmente pela luz solar, entretanto, isso ocorre de forma lenta. Sendo assim, o processo de acumulação é mais rápido do que o processo de degradação. Há evidências de que os corantes encontrados nos cursos de água sejam tóxicos para os peixes, e o risco toxicológico à saúde humana está relacionado ao modo e ao tempo de exposição (GUARATINI e ZANONI, 2000; MERLO, 2009).

Além dos efluentes provenientes das indústrias, os corantes podem alcançar os corpos hídricos via excreção humana. König (2015), afirma em relação ao corante Vermelho Ponceau 4R, que seus metabólitos dos produtos de degradação, são excretados pelo homem na urina (principalmente o ácido naftiênico) e fezes (ácido naftiônico e 7-hidroxi-8-aminonaftaleno-1,3-dissulfônico ácido).

3.2 Contaminantes de preocupação emergente e a cafeína

Os contaminantes de preocupação emergente, denominados também como micropoluentes, são uma classe de compostos biologicamente ativos, de origem natural ou sintética, que não são facilmente biodegradáveis, normalmente são solúveis em água e, portanto, podem ser encontrados em efluentes de águas residuais, visto que muitos desses compostos não são completamente removidos durante os tratamentos convencionais e assim, acabam nos corpos hídricos. Como exemplos dos contaminantes de preocupação emergente, podem-se citar os produtos de higiene pessoal, aditivos alimentares, fármacos, hormônios, plastificantes, entre outros (ARFANIS *et al.*, 2017; GOMEZ *et al.*, 2007; NAPOLEÃO *et al.*, 2015).

A presença de contaminantes de preocupação emergente nos corpos d'água pode acarretar problemas para os ecossistemas aquáticos, visto sua contínua disposição, e à saúde humana. Os seus efeitos ainda são pouco conhecidos, mas estudos indicam que os micropoluentes são detectados em concentrações de ng.L^{-1} a $\mu\text{g.L}^{-1}$ em água doce, sistemas marinhos, águas costeiras, águas residuais, e o seus limites máximos permitidos para o descarte ainda não foram determinados por legislações (LUNA *et al.*, 2018; PÉREZ-ESTRADA *et al.*, 2007; MOLDOVAN, 2006; YANG *et al.*, 2008). Jjemba (2006) afirma que a presença de contaminantes de preocupação emergente no meio ambiente pode acarretar alterações bioquímicas e fisiológicas no solo, e na fauna aquática.

Entre os contaminantes de preocupação emergente encontrados no meio ambiente, os fármacos se destacam. Os compostos farmacêuticos estão presentes em diversos medicamentos, de uso humano e veterinário, como os antibióticos, analgésicos, anti-inflamatórios, antiepiléticos, contraceptivos, vasodilatadores, entre outros. Após a ingestão, esses compostos são parcialmente metabolizados, e excretados pelo organismo (GHISELLI, 2006; JJEMBA, 2006).

Recentemente, o monitoramento de fármacos residuais no meio ambiente vem ganhando grande interesse devido ao fato de que após a administração por humanos, parte significativa dos fármacos é excretada pelos organismos no esgoto doméstico, e assim, muitas dessas substâncias podem ser frequentemente encontradas em efluentes de estações de tratamento de esgoto e águas naturais. Uma outra fonte de contaminação ambiental por fármacos que tem sido observada é consequente da disposição de resíduos provenientes de indústrias farmacêuticas em aterros sanitários, contaminando as águas de subsolo (BILA e DEZOTTI, 2003).

Os fármacos possuem estruturas complexas, geralmente são biologicamente não degradáveis e apresentam alta estabilidade e toxicidade, portanto, é necessário eliminar esses poluentes por meio de técnicas de tratamento adequadas. Kancker e Metcalfe (2010) afirmam que a presença de fármacos nas águas pode ocasionar a bioacumulação em uma grande variedade de organismos, e possuem potencial de afetar adversamente o sistema reprodutivo de organismos aquáticos como, por exemplo, a feminização de peixes machos presentes em rios contaminados com descarte de efluentes provenientes das estações de tratamento. Borrely *et al.* (2012) relatam em seu trabalho que estudos realizados com animais indicam que a exposição aos fármacos, durante o período pré-natal ou na idade adulta, aumenta a vulnerabilidade a tipos de câncer.

A cafeína também é um contaminante de preocupação emergente, sendo uma das substâncias mais consumidas no mundo, e pode ser considerada como um nutriente e como um fármaco. É um alcalóide naturalmente encontrada em mais de 60 espécies de plantas, identificado como 1,3,7-trimetilxantina. Sua massa molar é $194,19 \text{ g.mol}^{-1}$, e a fórmula molecular é $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$. É um sólido cristalino branco, inodor, possui solubilidade de 2,17 g/100mL de água, e sua molécula é representada na Figura 3 (MARIA e MOREIRA, 2007, CANELA *et al.*, 2014; LOZANO *et al.*, 2007).

O consumo da cafeína dá-se por meio de bebidas e uma grande variedade de medicamentos e é um componente comum de diferentes produtos amplamente utilizados, como chocolates, café, chá, e pode atuar como uma droga psicoestimulante (LOZANO *et*

al., 2007; LINLEY *et al.*, 2014). A Tabela 2 apresenta a quantidade de cafeína encontrada em alguns produtos alimentícios.

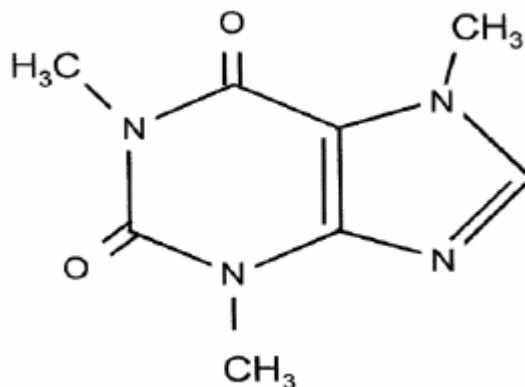


Figura 3: Fórmula molecular da cafeína.

Fonte: Maria e Moreira, 2007.

Tabela 2: Quantidade média de cafeína encontrada em produtos alimentícios.

Produto	Quantidade média de cafeína (mg)
Café tostado (150 mL)	83
Café instantâneo (150 mL)	59
Café descafeinado (150 mL)	3
Chá instantâneo (150 mL)	28
Barra de chocolate (28 g)	20
Achocolatado (240 mL)	5
Refrigerante de cola (180 mL)	35

Fonte: Adaptado de Lozano *et al.*, 2007.

De acordo com Lozano *et al.* (2007), o estimulante psicoativo mais consumido no mundo é a cafeína. Em altas doses, atua na medula espinhal, causando hiperexcitabilidade muscular e convulsões. Os autores ainda afirmam, que a exposição crônica à cafeína pode causar diferentes condições de saúde; pode alterar as funções de controle do ciclo celular, aumentar ou antagonizar a exposição do potencial mutagênico e carcinogênico; em crianças pode causar dor de cabeça e enxaqueca.

Maria e Moreira (2007) afirmam que a cafeína apresenta ação farmacológica variada provocando, dentre outros efeitos, alterações no sistema nervoso central, sistema cardiovascular e homeostase de cálcio. Os efeitos da cafeína sobre o comportamento humano podem ser descritos como o aumento da capacidade de alerta e redução da fadiga. Em contrapartida, o consumo de cafeína pode afetar negativamente o controle motor e a qualidade do sono, bem como causar irritabilidade em indivíduos com quadro de ansiedade.

Por meio da excreção humana, ou o despejo direto nas redes de esgoto, a cafeína alcança os corpos hídricos (CANELA *et al.*, 2014). Jjemba (2006) afirma que os contaminantes de preocupação emergente, depois de ingeridos, são excretados através das fezes e urina, em quantidades variadas. No mesmo sentido, Linley *et al.* (2014) afirmam que depois da digestão e excreção subsequente, os contaminantes de preocupação emergente são liberados para as águas residuais como compostos de origem não metabolizados ou metabólitos. Estes compostos entram nas águas superficiais como resultado da remoção incompleta dos mesmos nas plantas de tratamento de águas municipais. Segundo Kaur *et al.* (2016) os contaminantes emergentes entram nos corpos hídricos a partir de diversas fontes, como a descarga industrial farmacêutica, produtos de higiene pessoal, efluentes hospitalares, drogas terapêuticas, sistemas de tratamento de esgoto e excreção da pecuária.

A presença da cafeína no meio ambiente, principalmente nas águas naturais, é sobretudo de origem antrópica. Uma grande quantidade de produtos alimentícios contendo cafeína é descartada nas residências e estabelecimentos comerciais, fazendo com que esteja presente nos efluentes domésticos (GHISELLI, 2006).

A Figura 4 apresenta um resumo das possíveis rotas que os contaminantes emergentes podem realizar até alcançar os corpos hídricos.

Machado e colaboradores (2016) realizaram uma pesquisa sobre a presença de contaminantes emergentes em águas utilizadas para o abastecimento público em 22 capitais brasileiras. O método analítico utilizado para determinação dos compostos foi a cromatografia líquida, e como resultados, os autores reportam que a cafeína e a atrazina foram as substâncias mais frequentemente detectadas. A cafeína foi detectada em 93% das amostras analisadas, e a menor frequência de detecção foi observada nas amostras de água da região nordeste. As amostras contendo maiores concentrações de cafeína foram provenientes da região sul, seguida pela região sudeste. Sendo assim, concluiu-se que a ampla presença de cafeína nas amostras de água são uma indicação da contaminação da fonte de água principalmente por esgoto, visto que esta substância é um composto de origem antrópica.

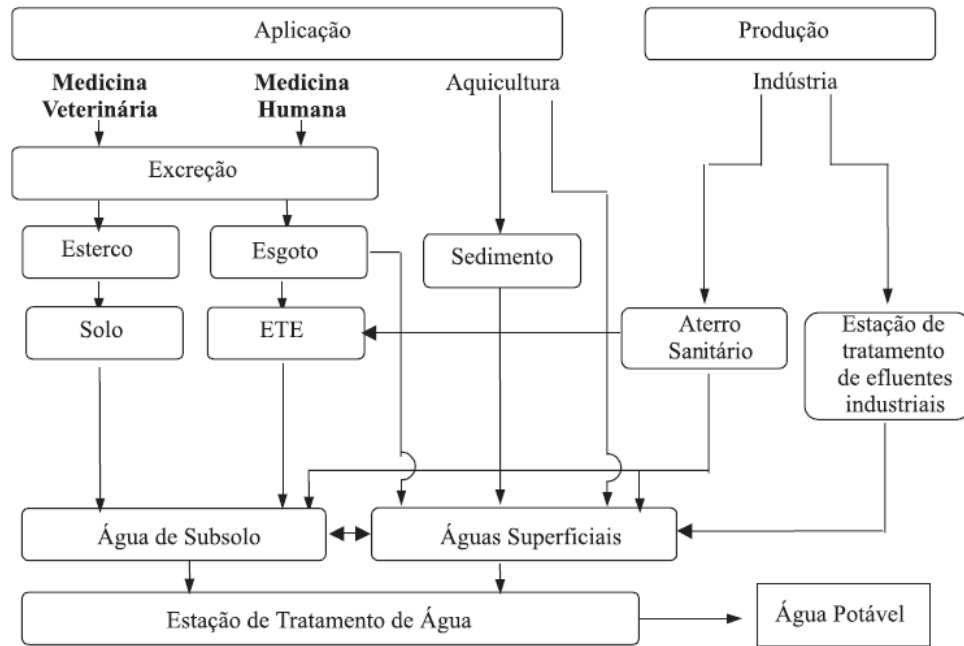


Figura 4: Possíveis rotas para os contaminantes emergentes no meio ambiente.

Fonte: Bila e Dezotti, 2003.

Arfanis *et al.* (2017) relatam em seus estudos, que cerca de 35 kg de cafeína são descartados diariamente no Oceano Pacífico, e esta emissão tem sido associada à acidificação dos oceanos. Além disso, micropoluentes são considerados um nutriente que leva ao desenvolvimento de algas aquáticas nos corpos hídricos, podendo acarretar o processo de eutrofização (LUNA *et al.*, 2018).

3.3 Tratamentos convencionais de efluentes

Considerando-se a limitação de reservas de água doce no planeta, o crescente aumento pela demanda de água para consumo humano, a prioridade de utilização dos recursos hídricos disponíveis para abastecimento público, bem como as restrições impostas com relação à liberação de efluentes para o meio ambiente, torna-se necessária a adoção de estratégias que visem maximizar a utilização dos recursos hídricos e minimizar os impactos negativos relativos à geração de efluentes pelas indústrias (MIERZWA e HESPANHOL, 2000).

No que se refere ao tratamento de efluentes, o gerenciamento adotado consiste no emprego de tecnologias, que podem ser divididas em três grandes grupos: (a) biológico: aeróbio, anaeróbio, enzimático; (b) físico-químicos: coagulação/floculação, precipitação, processo eletrolítico, adsorção, processos com membranas, osmose reversa; (c) processos

oxidativos avançados: fenton, foto-fenton, fotocatalise, processo H_2O_2/UV e ozonização (BRAILE e CAVALCANTI, 1993; RAJERDRAN *et al.*, 2018).

O tratamento considerado ideal é aquele que ao final do processo consegue mineralizar as moléculas de contaminantes, convertendo-as em água, gás carbônico e íons inorgânicos. Embora estes sejam os objetivos dos processos de tratamentos, nem sempre a completa mineralização é alcançada, ocorrendo muitas vezes a degradação incompleta, com a geração de compostos intermediários (SPERLING, 2007).

As indústrias de diversos setores que utilizam corantes em seus processos produtivos, a fim de atender os parâmetros impostos pelas legislações vigentes, necessitam de tratamentos adequados para a remoção desses contaminantes, visto que uma determinada quantidade de corante é perdida durante o processo de fabricação (RAJESHWAR *et al.*, 2008). Segundo Rajerdran *et al.* (2018), cerca de 10% do volume de corantes utilizados pelas indústrias são perdidos na forma de efluentes, que possuem como características forte coloração, não são biodegradáveis, e são prejudiciais ao meio ambiente.

De acordo com Gupta *et al.* (2012) os processos habitualmente utilizados para tratamento de efluentes industriais são os biológicos. Os processos biológicos permitem o tratamento de grandes volumes, conseguem alcançar altas taxas de remoção de matéria orgânica e os custos são relativamente baixos. Entretanto, alguns compostos são recalcitrantes, como os corantes, que se apresentam resistentes à degradação devido à complexidade da estrutura química, uma vez que normalmente são derivados de moléculas aromáticas (MELO *et al.*, 2009).

A maioria dos métodos convencionais para a remoção de corantes, tais como a adsorção em carvão ativado, ultrafiltração, osmose reversa, entre outros, atuam apenas transferindo os poluentes de fase, não permitindo a completa eliminação dos contaminantes, além de gerar resíduos sólidos (como no caso da adsorção) e, por conseguinte, não alcançam o grau de pureza requerido pelas legislações ambientais. O tratamento biológico ocorre de forma lenta e, para muitos azocorantes é ineficiente (RAJESHWAR *et al.*, 2008; GUPTA *et al.*, 2012; POZAN e KAMBUR, 2013). No mesmo sentido, Guaratini e Zanoni (2000) afirmam que os processos biotecnológicos convencionais muitas vezes não são capazes de degradar os corantes, uma vez que esses compostos em sua maioria são derivados de moléculas aromáticas, de difícil degradação, o que vem a ocasionar inibição e/ou paralisação do metabolismo de certos microorganismos.

De acordo com Brito-Pelegrini *et al.* (2007), as estações de tratamento que contemplam desde o tratamento preliminar (gradeamento, equalização) até o tratamento

primário (coagulação/floculação, decantação, flotação) ou secundário (lodo ativado, reator biológico, lagoa de maturação), têm se mostrado eficientes na descontaminação microbiológica. Entretanto, dados publicados na literatura indicam que alguns compostos, como os interferentes endócrinos, produtos farmacêuticos e de higiene pessoal, não conseguem ser biodegradados ou eliminados durante o tratamento (GHISELLI, 2006).

Atualmente, contaminantes de preocupação emergente foram encontrados em vários efluentes de águas superficiais ou águas residuais municipais tratadas. Devido a sua persistência e outras propriedades não desejáveis, os contaminantes de preocupação emergente devem ser removidos antes de serem lançados ao meio ambiente. Entretanto, esses contaminantes são resilientes aos métodos convencionais, de modo que não são removidos nas estações de tratamento de águas residuais (LINLEY *et al.*, 2014; ARFANIS *et al.*, 2017).

Gomez *et al.* (2007) realizaram um monitoramento de 14 contaminantes presentes em uma planta de tratamento de efluentes localizada no sul da Espanha. A estação realizava um pré-tratamento para remoção de sólidos, tratamento primário em tanques de sedimentação, e tratamento biológico utilizando lodo ativado. Os compostos analisados foram os fármacos, pesticidas, cafeína, por meio de cromatografia gasosa, na entrada da estação de tratamento (afluente) e após o tratamento (efluente). O método proposto permitiu a identificação de todos os compostos alvo, em concentrações que variaram de 0,12 a 134 $\mu\text{g.L}^{-1}$ no afluente, e de 0,09 a 18 $\mu\text{g.L}^{-1}$ no efluente. Assim, as eficiências de remoção para os compostos variaram, mas em todos os casos resultou insuficiente para evitar a sua presença em água tratada, e subsequentemente no meio ambiente.

Segundo Escher *et al.* (2012), a entrada dos contaminantes de preocupação emergente no ambiente aquático decorre dos efluentes das estações de tratamento, devido a ineficiência dos processos para eliminação destes compostos, que geralmente estão presentes em baixas concentrações. Rivera-Utrilla *et al.* (2013) afirmam que as estações de tratamento convencionais, baseadas na utilização de tratamentos com microorganismos (tratamentos biológicos), são insuficientes para destruir efetivamente contaminantes como por exemplo, os fármacos, devido à sua estrutura molecular complexa e sua baixa concentração na água. Em alguns casos, a porcentagem removida desses compostos pode ser inferior a 10%. Por outro lado, muitas vezes os contaminantes são adsorvidos no lodo biológico e sedimentos, sendo transferidos para o solo, como resultado da disposição final em aterros. Portanto, tratamentos mais eficazes são necessários para reduzir o impacto ambiental de efluentes contendo os contaminantes de preocupação emergente.

Dentre os tratamentos estudados para o tratamento de efluentes, alguns dos mais promissores atualmente são os denominados de Processos Oxidativos Avançados (POAs). Os POAs são fundamentados com base na liberação do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), o qual além de ser altamente reativo, é um forte oxidante, não seletivo, e tem como o objetivo reduzir o composto contaminante a uma molécula simples, ou até mesmo mineralizá-lo (LEGRINI *et al.*, 1993). Diversos são os estudos nos processos de liberação do radical hidroxila, sendo os mais comuns a fotocatalise, e as oxidações, sejam com peróxido de hidrogênio ou ozônio, sendo que são também estudados a combinação desses processos (BRITTO e RANGEL, 2008).

3.4 Processos oxidativos avançados (POAs)

Como discutido anteriormente, alguns contaminantes são resistentes à degradação por métodos convencionais de tratamento de efluentes, devido à complexidade de sua estrutura química. Diante desse problema, novos processos de tratamento de efluentes que garantam um baixo nível de contaminantes são cada vez mais necessários. Dentre esse contexto, os processos oxidativos avançados (POAs) ganham destaque, por serem tecnologias capazes de levar moléculas de difícil degradação a sua completa mineralização (FUJISHIMA *et al.*, 2008; NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

Os POAs são caracterizados por reações de oxidação química intermediadas pelo radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), altamente reativos, capazes de mineralizar substâncias orgânicas presentes nos efluentes industriais. Os radicais hidroxilas apresentam potencial redox de 2,80 V, sendo menor apenas que o flúor, como apresentado na Tabela 3 (KUNZ *et al.*, 2002).

Tabela 3: Potencial redox de alguns oxidantes.

Agente oxidante	Potencial redox (V)
Flúor	3,03
Radical hidroxila	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Cloro	1,36

Fonte: Adaptado de Teixeira e Jardim, 2004.

Os radicais hidroxilas são formados a partir de oxidantes como H_2O_2 ou O_3 , ou com o uso de catalisadores, na presença de irradiação ultravioleta (UV) ou visível. Os radicais podem desencadear reações com os contaminantes orgânicos por mecanismos distintos, dependendo da estrutura do composto alvo e seus grupos funcionais (ARAÚJO *et al.*, 2006; MORADI *et al.*, 2016). De acordo com Andreozzi e colaboradores (2002) a oxidação de compostos orgânicos pelo radical hidroxila ocorre segundo três mecanismos básicos: abstração de prótons, adição radicalar e transferência de elétrons.

Os POAs são tecnologias eficientes para destruição de compostos orgânicos de difícil degradação, podendo ser considerados uma tecnologia limpa, uma vez que não há transferência de fase dos poluentes. Sendo assim, apresentam-se como alternativas bastante atrativas por serem mais sustentáveis a longo prazo (MELO *et al.*, 2009). Segundo Teixeira e Jardim (2004), os POAs apresentam como vantagens a mineralização do poluente e não somente a transferência de fase, podem ser usados em combinação com outros processos, possuem cinética de reação elevada, geralmente não necessitam de pós tratamento ou disposição final.

Os processos oxidativos avançados dividem-se em sistemas homogêneos e heterogêneos, os quais podem ser realizados com ou sem a presença de irradiação (KAUR *et al.*, 2016). A Tabela 4 apresenta os principais sistemas de POAs.

Tabela 4: Principais processos oxidativos avançados.

Sistemas homogêneos	Fotólise
	H_2O_2
	Fenton
	Foto-Fenton
	O_3/UV
	$O_3/H_2O_2/UV$
Sistemas heterogêneos	Ozonização fotocatalítica
	Fotocatálise heterogênea

Fonte: Adaptado de Kaur *et al.*, 2016.

A fotólise envolve a quebra da molécula do contaminante pela absorção de luz, mas tem baixa eficiência. O processo fotolítico pode ser melhorado com a adição de H_2O_2 , entretanto a eficiência do processo é fortemente dependente do pH, uma vez que em meio alcalino a dissociação do H_2O_2 é favorecida, mas a elevação excessiva do pH prejudica o

processo, devido ao sequestro de radicais hidroxila por íons carbonato e bicarbonato gerados durante a reação. A reação de fenton é aquela cuja geração dos radicais hidroxilas é feita por decomposição de H_2O_2 catalisada por Fe^{2+} em meio ácido, que pode ter sua eficiência aumentada na presença de irradiação UV, chamado de processo foto-fenton. Ambos processos de fenton são dependentes do pH e da concentração de H_2O_2 , e necessitam, após o tratamento, a retirada dos sais de ferro formados. O ozônio pode atuar na oxidação de contaminantes por mecanismo direto ou indireto. No mecanismo direto a molécula de ozônio reage diretamente por ataque eletrolítico a átomos com uma densidade de carga negativa ou a insaturações, e o mecanismo indireto envolve a produção de radicais hidroxila em meio alcalino. As desvantagens da ozonização estão relacionadas ao custo de produção do O_3 , a limitações por transferência de massa do O_3 gasoso à fase aquosa e à formação de bromatos. Já a fotocatalise heterogênea baseia-se na oxidação química dos contaminantes mediada por um semicondutor ativado por radiação UV. A fotocatalise é um processo atraente para promover a degradação de contaminantes no ambiente aquático, uma vez que remove rapidamente e eficientemente os poluentes da água por meio de transformações fotocatalíticas. O uso de fontes de energia renováveis é benéfico para a fotocatalise pelo ponto de vista econômico (TEIXEIRA e JARDIM, 2004; MELO *et al.*, 2009; KAUR *et al.*, 2016).

3.5 Fotocatálise heterogênea

A associação entre a irradiação ultravioleta com semicondutores, como o dióxido de titânio (TiO_2) ou o óxido de zinco (ZnO), vem a ser uma das mais eficientes entre os POAs, e apresenta uma série de vantagens tais quais: os semicondutores são catalisadores não tóxicos, possuem estabilidade química em um amplo intervalo de pH, afetam um largo número de contaminantes, apresentam alta velocidade de reação, custo relativamente baixo, as lâmpadas UV com espectro necessário são amplamente conhecidas e produzidas em diversas faixas de irradiação, além do fato de que alguns semicondutores podem ser ativados pela irradiação solar, tornando o processo econômico e sustentável (RUPPERT e BAUER, 1994; RAJESHWAR *et al.*, 2008; YANG *et al.*, 2008)

A fotocatalise heterogênea tem sua origem na década de setenta quando pesquisas em células fotoeletroquímicas começaram a ser desenvolvidas com o objetivo de produção de combustíveis a partir de materiais baratos, visando a transformação da energia solar em química. Em 1972, um trabalho de Fujishima e Honda descreveu a oxidação da água em

suspensão de TiO_2 irradiado em uma célula fotoeletroquímica, gerando hidrogênio e oxigênio. A partir desta época, muitas pesquisas foram dedicadas ao entendimento de processos fotocatalíticos envolvendo a oxidação da água e íons inorgânicos (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

Segundo Lee *et al.* (2016) e Fujishima *et al.* (2008), fotocatalise heterogênea é o processo no qual há transformações químicas dos participantes da reação, na presença de um fotocatalisador, o qual é ativado pela absorção de luz. A fotocatalise heterogênea inclui uma variedade de reações, tais como oxidação total ou parcial, desidrogenação, desintoxicação de água, remoção de poluentes gasosos, ação bactericida, entre outros.

O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor por luz solar ou artificial. Um semicondutor é caracterizado por bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC) sendo a região entre elas chamada de *band gap*. Uma representação esquemática da fotoativação de um semicondutor é mostrada na Figura 5.

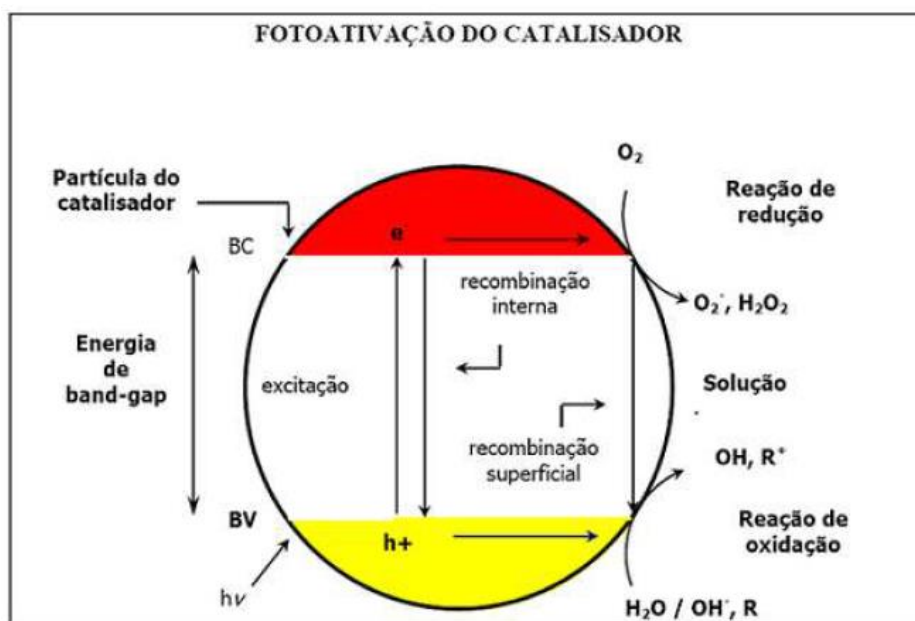


Figura 5: Esquema representativo da fotoativação da partícula de um semicondutor. BC: banda de condução; BV: banda de valência.

Fonte: SURI *et al.*, 1993.

A absorção de fótons com energia igual ou superior à energia de *band gap*, promove uma excitação eletrônica, resultando na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução com geração de um par elétron/lacuna. Esse par pode sofrer recombinação interna ou migrar para a superfície do catalisador. Na superfície, ele pode sofrer recombinação externa ou participar de reações de óxi-redução, com absorção de

espécies como H_2O , OH^\cdot , O_2 e compostos orgânicos. As reações de oxidação podem ocorrer entre a lacuna da banda de valência e água ou com os íons hidróxido, produzindo os radicais hidroxila. As reações de redução podem ocorrer entre o elétron da banda de condução e o oxigênio, produzindo o radical superóxido ($O_2^\cdot^-$), o qual pode produzir peróxido de hidrogênio, que por sua vez, pode produzir radicais hidroxila. Assim, são formados sítios oxidantes e redutores, capazes de catalisar reações químicas, e subsequentemente oxidar o contaminante orgânico a CO_2 e H_2O (NOGUEIRA e JARDIM, 1998; HERRMANN, 2005; SURI *et al.*, 1993).

A fotocatalise heterogênea é também conhecida por fenômeno de contato, onde a reação se concretiza entre as espécies adsorvidas na superfície do catalisador em cinco etapas consecutivas, que podem afetar mais ou menos significativamente a velocidade global da reação. As etapas envolvidas são: transferência dos reagentes da fase fluida para a superfície do semicondutor, adsorção de pelo menos um dos reagentes, reação durante a etapa de adsorção do reagente, dessorção dos produtos, remoção dos produtos da região de interface (HERRMANN, 2005).

A eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna, o qual resulta na liberação de calor. De acordo com Akpan e Hameed (2009), e Ahmed *et al.* (2010), a recombinação dos pares elétrons/lacunas deve ser evitada para favorecer a reação fotocatalisada. Neste sentido, diversas estratégias têm sido adotadas com o propósito de aumentar a eficiência fotocatalítica, podendo ser de alterações na morfologia do semicondutor, por meio da elevação da área específica e porosidade, ou modificações químicas, por meio da incorporação de metais na estrutura dos semicondutores, e adição do agente de sacrifício, como por exemplo, oxigênio, metanol, etanol, ácido fórmico, ácido oxálico, ácido húmico entre outros (ZIOLLOI e JARDIM, 1998; FOX e DULAY, 1993).

A fotocatalise heterogênea tem sido utilizada para degradar uma variedade de contaminantes, orgânicos e inorgânicos, entre os quais pode-se citar os alcanos, alcenos, álcoois, ácidos carboxílicos, fenóis, clorofenóis, herbicidas, pesticidas, surfactantes, corantes, fármacos, mercúrio entre outros (MILLIS *et al.*, 1993; FOX e DULAY, 1993; OLIVEIRA, 2005; COLPINI *et al.*, 2008; SOUZA *et al.*, 2011; LENZI *et al.*, 2011; COELHO, 2016; SILVA, 2017; ALMEIDA, 2017).

Entre as mais recentes aplicações da fotocatalise heterogênea, pode-se citar a desodorização de ambientes por meio da utilização de filtros impregnados com TiO_2 , que sob iluminação é capaz de degradar substâncias causadoras de mal odor, tintas fotocatalíticas

para revestimentos anti-bactericidas e auto-limpantes de paredes de centros cirúrgicos, vidros e espelhos antiembassantes (NOGUEIRA e JARDIM, 1998; FUJISHIMA *et al.*, 2008).

A Tabela 5 apresenta alguns resultados obtidos com trabalhos desenvolvidos para descoloração do corante Vermelho Ponceau 4R e para degradação da cafeína, por meio da fotocatalise heterogênea.

Tabela 5: Estudos da fotocatalise heterogênea na descoloração do Ponceau 4R e na degradação da cafeína, em meio aquoso.

Autores	Poluente/Contaminante	Catalisadores empregados	Condições operacionais	Resultados
Oliveira <i>et al.</i> (2011)	Ponceau 4R (concentração 4×10^{-5} mol.L ⁻¹)	TiO ₂ P25 e TiO ₂ /SiO ₂ sol-gel	Lâmpada vapor mercúrio 400 W; Temperatura de reação = 40 °C; pH=3	100% de descoloração em 80 min de reação foi obtida na presença do catalisador sol-gel, enquanto o P25 levou 120 min para promover 100% de descoloração
Sadik <i>et al.</i> (2007)	Ponceau 4R (concentração 1×10^{-4} mol.L ⁻¹)	TiO ₂ P25	Lâmpada vapor mercúrio 43 W; Temperatura de reação = 20 °C; pH=6; injeção de ar 2800 ml.min ⁻¹	100% de descoloração em 150 min de reação
Bitenc <i>et al.</i> (2013)	Cafeína (concentração 48 mg.L ⁻¹)	ZnO	Lâmpada vapor mercúrio 300 W; Temperatura de reação = 20 °C	100% de degradação em 160 min de reação
Marques <i>et al.</i> (2013)	Cafeína (concentração 50 mg.L ⁻¹)	TiO ₂ : P25, Sigma-Aldrich, sol-gel	Irradiação UV-B e UV-C; com injeção de ar	Degradação: P25 100% em 60 min; Sigma-Aldrich 100% em 120 min; sol-gel 60% em 180 min
Almeida <i>et al.</i> (2017)	Cafeína (concentração 20 mg.L ⁻¹)	ZnO	Lâmpada vapor de mercúrio 125 W; Temperatura de reação = 23 °C; 0,3 g de catalisador	100% de degradação em 120 min de reação na presença do catalisador calcinado a 400 °C e 89% de degradação na presença do catalisador não calcinado, no mesmo tempo de reação

3.5.1 Adsorção na fotocatalise

A adsorção é um fenômeno físico-químico de transferência no qual um ou mais constituintes em fase gasosa ou líquida se difundem para a superfície de uma fase sólida. Os componentes que são transferidos para a superfície são chamados de adsorvatos, e a fase sólida que retém o adsorvato é chamado de adsorvente. A migração destes componentes de

uma fase para outra tem como força motriz a diferença de concentrações entre o seio do fluido e a superfície do adsorvente (RUTHVEN, 1984).

Segundo Silva *et al.* (2008), na fotocatalise as reações começam com a adsorção de uma molécula na superfície do catalisador. A força das ligações que ocorrem entre as moléculas que estão sendo adsorvidas e o adsorvente, ou a força de adsorção, diferencia a adsorção em dois tipos principais: adsorção física e adsorção química.

A adsorção pode ser relativamente fraca, fenômeno denominado de adsorção física ou de van der Waals, ou pode ser mais forte, denominada adsorção química ou quimissorção. A adsorção química é mais comum na catálise heterogênea, e, ela, normalmente, ocorre em determinados sítios da superfície, denominados sítios ativos presentes na superfície do catalisador (SILVA *et al.*, 2008).

A adsorção é considerada como uma das etapas da fotocatalise heterogênea, pois, com a formação de novas estruturas, resultantes da adsorção das moléculas do meio sobre o catalisador, ocorrem as modificações nos mecanismos de reação que levam a reações de menores energias de ativação. Considerando que a recombinação dos elétrons fotogerados e lacunas é muito rápida, a transferência de elétrons interfacial é cineticamente competitiva apenas quando o doador ou aceptor é pré-adsorvido antes da fotólise. Tem sido sugerido que a adsorção é um pré-requisito para que ocorra a alta eficiência no processo de oxidação (FOX e DULAY, 1993).

A capacidade de adsorção de um substrato oxidável é considerada um parâmetro na definição dos processos envolvidos na fotocatalise heterogênea (FUJISHIMA *et al.*, 2008). A etapa de adsorção, das substâncias a serem reduzidas e oxidadas, é crucial para o processo fotocatalítico, uma vez que estas espécies contribuem para minimizar a tendência de recombinação de elétron/lacuna. O processo de adsorção é governado por forças eletrostáticas estabelecida entre a superfície do fotocatalisador e do substrato (OLIVEIRA *et al.*, 2011).

3.6 Semicondutores

Segundo Teixeira e Jardim (2004), os catalisadores podem ser: condutores, onde o nível de energia é contínuo e não há separações nas bandas de valência e condução; não condutores, onde existe uma descontinuidade muito grande entre as bandas de energia, o que torna impossível a promoção eletrônica; e os semicondutores, onde existe uma descontinuidade de energia entre as bandas, porém os elétrons, em condições específicas,

podem superá-la, sendo promovidos da BV para a BC, gerando um par elétron/lacuna, e assim, apresentando condutividade elétrica.

Os catalisadores classificados como semicondutores geralmente são óxidos ou sulfetos de metais de transição, que podem adquirir com certa facilidade diferentes estados de oxidação. Essa propriedade lhes permite ceder ou receber elétrons, conferindo-lhes uma certa condutividade elétrica e atividade catalítica em determinadas reações. Sendo assim, a aplicação de óxidos semicondutores se deve a essa mudança no estado de oxidação dos cátions superficiais (CARDOSO, 1987).

Ainda de acordo com Cardoso (1987), dependendo da tendência do catalisador em ceder ou receber elétrons, ele é classificado em semicondutor positivo (p) ou negativo (n). O semicondutor p cede facilmente elétrons, gerando centros de carga positiva, como é o caso do óxido de níquel. Nos semicondutores n, a superfície do óxido se decompõe, formando oxigênio gasoso, e gera centros metálicos, que possuem elétrons móveis, como o óxido de zinco.

Diversos materiais são utilizados como semicondutores, como por exemplo, o TiO_2 , ZnO , CeO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , Sb_2O_3 , CdS , ZnS , Fe_2O_3 . Os semicondutores devem possuir características como fotoatividade, capacidade de ativação por luz visível e/ou ultravioleta, serem inertes biologicamente e quimicamente, possuírem fotoestabilidade e baixo custo (HERRMANN, 2005). Silva e colaboradores (2008) ressaltam que um bom catalisador deve reunir algumas propriedades fundamentais, como, uma alta atividade para obter-se uma velocidade de reação elevada; uma boa seletividade, que permite obter um bom rendimento e impedir formação de produtos indesejáveis; uma boa estabilidade; resistência mecânica ao atrito e esmagamento; e, custo de produção viável.

O óxido de zinco e o dióxido de titânio são os fotocatalisadores mais atrativos por apresentarem baixo custo, são de fácil recuperação, são capazes de catalisar eficientemente as reações, e, não são nocivos ao meio ambiente ou ao homem. O TiO_2 vem sendo apontado como o mais ativo na presença de irradiação UV, sendo um dos fotocatalisadores mais estudados na degradação de diversos compostos orgânicos (PERALTA-ZAMORA *et al.*, 1998; NOGUEIRA e JARDIM, 1998; AKPAN e HAMEED, 2009). Entretanto, segundo Daneshvar *et al.* (2004) o TiO_2 possui um custo elevado comparado ao ZnO , que tem aparecido como uma alternativa para o uso do dióxido de titânio, visto que os mecanismos de fotodegradação são similares. Os catalisadores metal-óxidos recentemente têm recebido atenção especial, devido ao menor valor de *band gap*, portanto, estes materiais podem

absorver energias de comprimento de onda próximo à luz visível, para formar pares elétron/lacuna (OLIVEIRA *et al.*, 2013).

3.6.1 Dióxido de titânio

O dióxido de titânio é um pó branco fino, inodoro e termicamente estável. Possui alto poder de refletância e opacidade. É utilizado na produção de tintas, papéis, alimentos, catalisadores, compostos termoplásticos, cosméticos, entre outros. O dióxido de titânio é o semicondutor mais utilizado em fotocatalise, por ser fácil de ser utilizado, é relativamente barato, fotoestável, não corrosivo, quimicamente estável em uma ampla faixa de pH, e é atóxico. Tem sido mostrado que a atividade fotocatalítica e o mecanismo de reação do TiO₂ são influenciados pela estrutura, defeitos e impurezas, morfologia da superfície e interface, entres outros fatores (FOX e DULAY, 1993; ZIOLLI e JARDIM, 1998; FONTANA *et al.*, 2018).

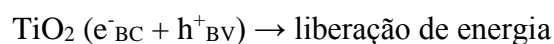
O TiO₂ é um semicondutor do tipo n, e pode se apresentar sob três formas alotrópicas distintas: rutilo (tetragonal), anatase (tetragonal) e brookite (ortorrômbica), sendo as duas primeiras as mais comuns. Apenas as formas anatase e rutilo apresentam atividades catalíticas, sendo a anatase a mais ativa, visto que apresenta área superficial mais alta, e uma maior densidade superficial de sítios ativos para adsorção e para catálise. Porém, alguns autores atribuem uma maior eficiência quando há a combinação das fases anatase e rutilo (HERRMANN, 2005; ZIOLLI e JARDIM, 1998; FONTANA *et al.*, 2018).

O mecanismo geral para fotocatalise heterogênea utilizando TiO₂ como fotocatalisador segue as etapas descritas pelas equações (YASMINA *et al.*, 2014):

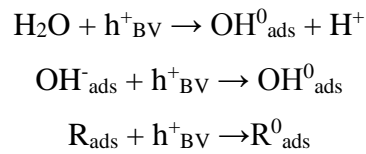
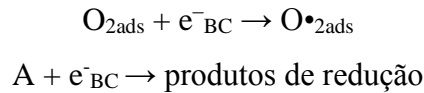
Equação 1: Ativação do TiO₂



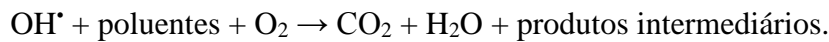
Equação 2: Separação dos pares elétrons-lacunas:



Equações 3: Oxidação e redução



Equação 4: Degradação de moléculas orgânicas:



Em que:

h^+ = lacuna fotogerada;

e^- = elétron fotogerado;

BV = banda de valência do semicondutor;

BC = banda de condução do semicondutor.

O passo de ativação pela irradiação do fotocatalisador corresponde a formação de pares de elétrons/lacunas. A vida desses pares é de alguns nanossegundos, e sua recombinação é acompanhada por liberação de calor. Portanto, na ausência de um aceitador e doador de elétrons apropriado, o processo de recombinação acontece rapidamente. Os radicais que são gerados durante as etapas da fotocatalise ($\text{OH}\bullet$, $\text{O}_2\bullet$, $\text{R}\bullet$) são oxidantes e podem degradar compostos como pesticidas, herbicidas, corantes, fármacos (YASMINA *et al.*, 2014).

No TiO_2 , cada átomo de titânio está rodeado por 6 átomos de O, e cada átomo de O por 3 átomos de Ti. Portanto, cada íon de titânio é envolvido por um octaedro distorcido de oxigênio. A Figura 6 apresenta as estruturas das três formas cristalinas do TiO_2 . A atividade fotocatalítica do TiO_2 é influenciada por sua estrutura cristalina, área superficial, distribuição de poros, entre outros. Existem diversos fabricantes do TiO_2 , sendo que o TiO_2 P25 fabricado pela Evonik (antiga Degussa) é o mais comumente utilizado, devido à sua alta fotoatividade que é atribuída à sua alta área superficial (em torno de $50 \text{ m}^2/\text{g}$) e à sua complexa microestrutura cristalina resultante de seu método de preparação (FELTRIN *et al.*, 2013; NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

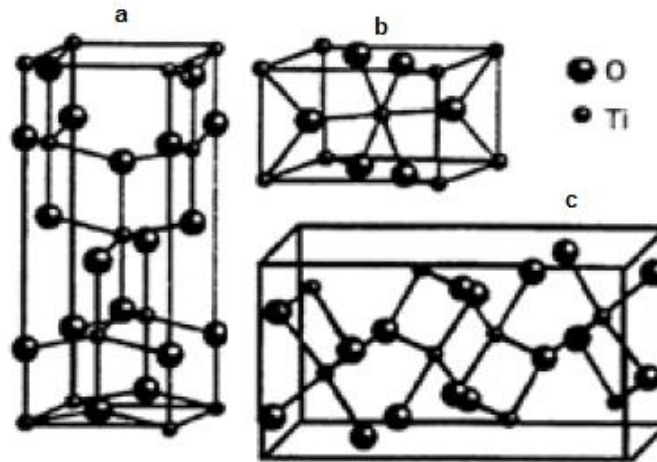


Figura 6: Estruturas cristalinas do TiO₂.
Legenda: a) anatase; b) rutilo; c) brookite.
Fonte: Adaptado de Feltrin *et al.*, 2013.

Apesar de o TiO₂ ser considerado o semiconductor mais fotoativo, tanto a fase anatase quanto rutilo absorvem apenas os raios ultravioletas, e a recombinação elétron/lacuna é apontada como o principal limitante para o rendimento total do processo. Algumas tentativas para minimizar o processo recombinação têm sido estudadas, tal como a dopagem do TiO₂ com espécies metálicas ou carbono, na sua estrutura cristalina ou à sua superfície, ou ainda a mistura de óxidos (ZnO/TiO₂) (SILVA, 2017), o que também propicia a diminuição do *band gap*, levando a absorção de fótons próximo ao visível (NOGUEIRA e JARDIM, 1998; LIN e YANG, 2014).

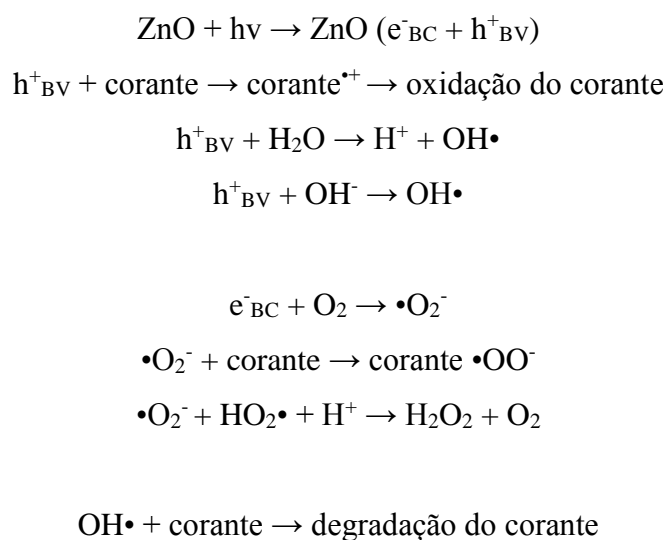
3.6.2 Óxido de zinco

O óxido de zinco é um pó fino, amorfo, de coloração branca, quase insolúvel em água. Possui alta atividade, é atóxico e de baixo custo, e por isso, tem sido amplamente aplicado na síntese de catalisadores, na síntese de materiais luminescentes, transdutores, materiais piezoelétricos, células solares. Ainda pode ser utilizado como catalisador em indústrias de borracha, de pintura, de fertilizantes e de cosméticos (LEE *et al.*, 2016; CHEBIL *et al.*, 2015).

O ZnO é um semiconductor tipo n, que vem sendo investigado como uma alternativa promissora na degradação de compostos orgânicos, sendo em alguns casos, mais eficiente do que o TiO₂, devido a sua alta atividade fotocatalítica. O mecanismo de fotodegradação do ZnO é semelhante ao do TiO₂, e a maior vantagem do ZnO em comparação com o TiO₂ é que ele pode absorver uma fração maior do espectro visível. No entanto, uma das

desvantagens desse fotocatalisador é a fotocorrosão, que pode ocorrer na presença de irradiação UV, resultando na queda da fotoatividade catalítica em solução aquosa (CHEBIL *et al.*, 2015; ELANGO VAN *et al.*, 2015; XIA *et al.*, 2011; LEE *et al.*, 2016).

Um mecanismo de fotodegradação de corantes na presença do ZnO pode ser descrito como (LEE *et al.*, 2016; DANESHVAR *et al.*, 2004):



Em que:

h^+ = lacuna fotogerada;

e^- = elétron fotogerado;

BV = banda de valência do semicondutor;

BC = banda de condução do semicondutor.

De acordo com o mecanismo apresentado, a degradação fotocatalítica de compostos orgânicos tem seu início pela fotoexcitação do semicondutor, seguido da formação de um par elétron/lacuna. Radicais hidroxilas podem ser formados pela decomposição da água ou pela reação como radical $\text{OH}\cdot$. Os elétrons da banda de condução sobre a superfície do catalisador podem reduzir o oxigênio molecular em ânion superóxido, que por sua vez, pode formar peróxidos orgânicos ou de hidrogênio. Os elétrons da banda de condução são responsáveis pela produção de radicais hidroxilas, responsáveis pela mineralização dos compostos (DANESHVAR *et al.*, 2004).

O óxido de zinco também é conhecido como zincita, normalmente em forma cristalina. O óxido de zinco apresenta três formas cristalinas: wurtzita (hexagonal), blenda de zinco (cúbica), e sal de rocha, que são apresentados na Figura 7. A estrutura wurtzita é a

mais estável em temperatura ambiente, e, portanto, a forma mais comum de ZnO. O sal de rocha é obtido sob alta pressão, sendo assim a forma mais rara (FONTANA *et al.*, 2018; ELANGO VAN *et al.*, 2015).

Em todas as formas cristalinas do ZnO, o átomo de zinco está rodeado por quatro átomos de oxigênio nos vértices com coordenação tetraédrica típica de ligação covalente sp^3 . Os átomos de zinco e de oxigênio não ocupam mais do que 40% do volume da cela unitária e somente a metade dos sítios tetraédricos é ocupada pelos cátions, conferindo ao ZnO uma estrutura pouco compacta, que permite a inserção de outro metal, seja como impureza ou dopante (LEE *et al.*, 2016).

As propriedades do óxido de zinco são dependentes da sua estrutura. Assim, as propriedades variam com morfologia, estrutura, tamanho de partícula e forma. Um grande número de métodos tem sido usado para sintetizar nanoestruturas de ZnO, tais como deposição de vapor químico, método sol-gel, deposição de pulverização catódica e deposição de solução química.

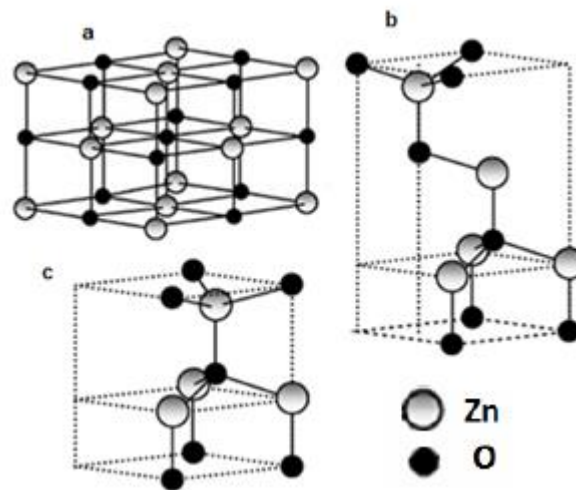


Figura 7: Estruturas cristalinas do ZnO.
Legenda: a) sal de rocha; b) blenda de zinco; c) wurtzita.
Fonte: Adaptado de Lee *et al.*, 2016.

Para nanoestruturas de ZnO, a dopagem de elementos seletivos é uma importante e valiosa técnica para alterar sua estrutura eletrônica e influenciar as propriedades óticas, elétricas e magnéticas, fundamentais para suas aplicações práticas. Em particular, as nanoestruturas de ZnO dopado com metais de transição revelam novas propriedades físicas e químicas, o que favorece a aplicação na fotocatalise. A taxa de recombinação dos pares elétrons/lacunas é um dos fatores mais significativos que determinam a atividade

fotocatalítica. Neste sentido, para diminuir essa taxa de recombinação, tem-se estudado modificações na estrutura do ZnO, como o doping metálico e a mistura de óxidos, tais como ZnO/TiO₂ (ELANGO VAN *et al.*, 2015; LEE *et al.*, 2016; SILVA, 2017).

3.6.3 Adição de metal sobre o semicondutor

Com o intuito de melhorar a atividade fotocatalítica dos semicondutores, uma das medidas que vem sendo tomada é a inserção de um metal na superfície do óxido semicondutor, para impedir o processo de recombinação elétron/lacuna (MALATO *et al.*, 2009). Schmal (2011) afirma que dependendo do dopante, há a probabilidade de aumentar ou diminuir a transferência de elétrons, e como consequência, aumentar a atividade e a seletividade dos semicondutores catalíticos.

O TiO₂ possui uma energia de *band gap* no comprimento de onda da região ultravioleta, então, sua capacidade de absorção de irradiação na região visível é relativamente baixa. O uso do sol como fonte de energia torna o processo fotocatalítico mais econômico, e para tanto é necessário realizar modificações no TiO₂, para que o mesmo possa absorver a irradiação na região do espectro visível. A dopagem de metais de transição e metais nobres nos semicondutores faz com que as propriedades ópticas e eletrônicas do catalisador sejam alteradas, como por exemplo, a redução da energia de *band gap*, que conseqüentemente leva a uma absorção maior do espectro visível pelos semicondutores (ANWAR e MULYADI, 2015; MATSUOKA *et al.*, 2007).

Metais nobres, tais como Ag, Pt, Ni, Cu, Rh, Pd têm sido estudados e demonstraram aprimoramento do TiO₂, e assim, melhoria na fotocatalise. Esses metais também reduzem a possibilidade da recombinação dos pares elétron/lacuna, levando a uma separação de cargas eficiente e taxas de reação mais altas, proporcionando uma maior eficiência fotocatalítica. Como os metais nobres são caros, Ag, Ni e Fe têm sido mais estudados, por apresentarem boa atividade catalítica e possuírem um custo mais baixo (MALATO *et al.*, 2009).

A atividade fotocatalítica do ZnO também pode ser modificada pelo doping com metais. Dao *et al.* (2016) afirma que a inserção de Co, Mn e Al no ZnO melhora o desempenho do mesmo aplicado na fotocatalise, e assim, é possível afirmar que o doping metálico pode ser uma maneira eficiente de melhorar a atividade fotocatalítica do ZnO. A inserção de compostos como metais de transição, metais nobres e outros metais, modificam a morfologia do ZnO, diminuem a taxa de recombinação elétron/lacuna, melhorando assim seu desempenho em reações fotocatalíticas (ONG *et al.*, 2018).

O aumento na atividade fotocatalítica por meio da incorporação de metais, pode ser explicado por meio do mecanismo eletroquímico, no qual, os elétrons gerados pela irradiação UV no semiconductor, são transferidos para o metal, enquanto as lacunas remanescentes no semiconductor resultam em um decréscimo da recombinação dos pares elétron/lacuna (ANWAR e MULYADI, 2015).

Lee e colaboradores (2016) afirmam que quando inseridos na matriz do catalisador, os metais atuam como uma " armadilha" capturando os elétrons e reduzindo a recombinação, assim elevando a formação dos radicais hidroxilas. Porém, alguns parâmetros afetam a fotoatividade de catalisadores dopados, tais como natureza e concentração do íon do dopante, o método de síntese e condições operacionais da reação de fotocatalise (MALATO *et al.*, 2009; ONG *et al.*, 2018).

Rauf *et al.* (2011) afirmam que as partículas de TiO₂ podem ser facilmente dopadas pelo ferro, devido ao fato do Fe³⁺ possuir raio atômico semelhante ao do Ti⁴⁺. Com a dopagem, as lacunas fotogeradas são bem separadas, aumentando assim a eficiência do catalisador. Entretanto, quando presentes em uma alta concentração, os íons Fe³⁺ podem atuar como centros de recombinação dos elétrons, resultando na diminuição da atividade fotocatalítica.

3.7 Preparação dos catalisadores

A preparação de um catalisador requer conhecimentos acerca dos fenômenos químicos, físico-químicos e de engenharia de processos. Há duas etapas para preparar um catalisador, sendo que a primeira etapa envolve os fenômenos químicos, reação e a cinética, e a segunda etapa, os processos de tratamentos térmicos (SCHMAL, 2011).

As propriedades dos catalisadores são fortemente dependentes do método de preparação. Mudanças na atividade, cristalinidade e na seletividade são observadas quando os catalisadores são preparados por diferentes métodos (ROBERT *et al.*, 1999).

Nos processos industriais são empregados diferentes tipos de catalisadores, podendo ser homogêneos ou heterogêneos. Os catalisadores heterogêneos são divididos em catalisadores mássicos, que podem ser metais óxidos, óxidos mistos, zeólitas; catalisadores constituídos por duas fases, sendo uma fase o suporte e a outra o material ativo, obtido por impregnação, precipitação ou precipitação por deposição; e por último, catalisadores aglomerados, constituídos por uma mistura de suporte e massa ativa, obtidos por

precipitação por deposição. Há também os catalisadores constituídos por óxidos ativos, que são depositados sobre um material inerte (SCHMAL, 2011).

Sendo assim, há diferentes técnicas de preparação de um catalisador, de modo que se faz necessário definir o método que melhor se adapta ao trabalho, os materiais utilizados para preparação, e as condições que serão empregadas, como temperatura, pH, tempo de contato, agitação, entre outros. A seguir, serão elucidadas as principais características do método de impregnação e do método sol-gel.

3.7.1 Método da impregnação

O método da impregnação é uma técnica amplamente empregada, em que parte-se de uma solução do metal, com concentração previamente definida, a qual impregnará o suporte, variando o tempo, a temperatura e o pH. Após a secagem e a calcinação, o metal estará fixado e estável (SCHMAL, 2011).

Os suportes desempenham um papel de suma importância nas propriedades de um catalisador, pois eles aumentam a atividade do metal, aumentando a sua dispersão e a área metálica ativa. O suporte pode ser inerte ou parcialmente ativo, mas com propriedades bem definidas. A dispersão do metal é influenciada pela estrutura dos poros, área superficial e tamanho médio dos poros do suporte e também pela natureza da interação metal-suporte (SCHMAL, 2011; SANTOS, 1999).

A impregnação pode ser seca, em que é realizada com uma solução para preenchimento dos poros do suporte, conhecendo-se previamente o volume dos mesmos, ou úmida, quando o suporte é um material em pó, e utiliza-se um volume de solução maior que o volume dos poros. Ainda pode-se classificar a impregnação em dois tipos, sem interação com o suporte, ou com interação. No primeiro caso, tem-se uma solução que contém a substância ativa, e o suporte é inerte ou parcialmente ativo. No segundo caso, em que há interação com o suporte, há ligações covalentes e iônicas, que podem ser observadas pela espectroscopia de infravermelho (SCHMAL, 2011).

Na literatura, diversos autores reportam o método da impregnação para preparação de seus catalisadores, utilizando diferentes fases ativas e suportes, como por exemplo: óxido de zinco dopado com ferro (YIN *et al.*, 2017; COELHO, 2016), Nb₂O₅ e ZnO suportados em carvão ativado (BRITES *et al.*, 2011), cobre em zeólita (SATO *et al.*, 1991), Fe/TiO₂ e Ni/TiO₂ em zeólita (KHATAMIAN *et al.* 2012), dióxido de titânio dopado com diferentes

metais como prata, ferro, cobre, paládio, níquel, cobre (DOLAT *et al.*, 2015; WANG e BAI, 2017; XU *et al.*, 2013; LENZI *et al.*, 2011; ALMEIDA, 2017).

3.7.2 Método sol-gel

O método sol-gel é um processo baseado na transformação de uma suspensão coloidal em um gel pelo estabelecimento de ligações entre as partículas ou entre as espécies moleculares, formando uma rede sólida tridimensional. Após a transição, a estrutura sólida permanece porosa e permeada pela fase líquida (HIRATSUKA *et al.*, 1995)

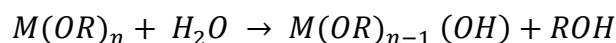
De um modo geral, no processo sol-gel obtêm-se um produto ou material sólido a partir de uma solução, passando por um intermediário em gel, em que tanto uma fase sólida como uma líquida estão presentes, e os reagentes são misturados ao nível molecular. Isso permite reações rápidas e leva a produtos mais homogêneos com maior área superficial (KHAKEI *et al.*, 2017).

O termo sol é geralmente empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais (entre 1 a 100 nm) em um fluido, enquanto que o gel pode ser visto como o sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida. Assim, os géis coloidais resultam da agregação linear de partículas primárias que ocorre com a alteração apropriada das condições físico-químicas da suspensão. Por outro lado, os géis poliméricos são preparados a partir de soluções onde se promove as reações de polimerização. Nesse caso, a gelatinização ocorre pela interação entre as longas cadeias poliméricas lineares (HIRATSUKA *et al.*, 1995).

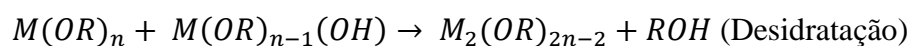
A técnica sol-gel consiste em uma hidrólise e condensação dos precursores, seguida de um tratamento térmico e, em alguns casos, de sinterização. Entre os reagentes mais comuns utilizados como precursores estão os alcóxidos e os sais inorgânicos (cloretos, nitratos, sulfetos, etc.), em soluções aquosas. A rota usando precursores de alcóxidos aparece como a mais versátil, pois os materiais obtidos apresentam propriedades mais vantajosas em relação aos materiais preparados por métodos tradicionais (SINGH *et al.*, 2014; JITTIARPORN *et al.*, 2017).

As reações químicas envolvidas no método sol-gel seguem o seguinte esquema para o caso dos precursores tipo alcóxidos (SU *et al.*, 2004):

Hidrólise:



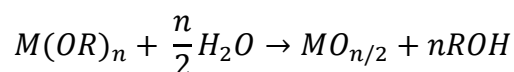
Condensação:



ou



A reação global é:



Em que:

$M(OR)_n$ = precursores alcóxidos metálicos.

Jittiarporn *et al.* (2017) afirmam que o processo sol-gel começa geralmente com a solução alcoólica de um precursor alcóxido metálico. A hidrólise de alcóxidos metálicos ocorre quando se adiciona água ao alcóxido, produz grupos hidroxila e, por sua condensação é formada uma rede tridimensional. As duas reações (hidrólise e condensação) ocorrem simultaneamente, e geram subprodutos de baixo peso molecular, como álcool e água. Ambas as reações ocorrem por substituição nucleofílica, que envolve três etapas: adição nucleofílica, transferência de prótons dentro dos estados de transição e remoção das espécies protonadas (álcool, água).

A hidrólise do precursor leva a formação de ligações M-OH, e é obtida principalmente pela modificação do pH da solução aquosa, resultando em protonação de íons oxo aniônicos, ou, desprotonação de íons aquo catiônicos. Em ambas as rotas, a etapa posterior envolve reações de condensação, que podem se processar por olação ou oxolação. A olação envolve a reação de íons hidroxilo ou aquo, correspondendo a uma substituição nucleofílica, na qual o nucleófilo e o ligante aquo são removidos da esfera de coordenação. Já a oxolação é observada na ausência de ligantes aquo na esfera de coordenação do metal envolvendo a reação de íons oxo-hidroxilo. Quando a esfera de coordenação do metal não está saturada, esta reação ocorre por adição nucleofílica, em que os grupos ligantes não são

removidos e a espécie condensada é formada rapidamente. No caso em que a esfera de coordenação do metal está saturada, ocorre a substituição nucleofílica compreendendo primeiramente a adição com formação de pontes OH instáveis, e após a eliminação do grupo de saída (HIRATSUKA *et al.*, 1995).

Gonzalez e colaboradores (1997) afirmam que embora a reação de hidrólise e a reação de condensação ocorram simultaneamente, é possível favorecer uma em função da outra, selecionando-se as condições de síntese, como a razão água/alcóxido, diluição, temperatura e utilizando-se catalisadores adequados, podendo ser eles ácidos ou básicos. Outro efeito da razão água/alcóxido está na extensão da polimerização para a formação do gel e porosidade do sistema. Aditivos quelantes, como glicóis, ácido acético, entre outros, têm sido usados para retardar a taxa de reações de hidrólise e condensação (JITTIARPORN *et al.*, 2017).

Na última etapa da preparação de materiais pelo método sol-gel, o solvente e a água dessorvida devem ser removidos da estrutura produzida por meio de um processo de secagem. Quando o solvente é eliminado por tratamento térmico é formado um xerogel, e quando o solvente é eliminado em condições supercríticas é formado um aerogel. A estrutura final é proeminentemente afetada pelas mudanças impostas ao modelo estrutural durante a secagem (KHAKI *et al.*, 2017; GONZALEZ *et al.*, 1997).

Robert *et al.* (1999) evidenciam que o tratamento térmico dos catalisadores definirá a estrutura cristalina, e, logo é necessário controlar alguns fatores para obter materiais de qualidade. Entre esses fatores, os autores destacam a duração e a temperatura do tratamento térmico, uma vez que a atividade do catalisador pode ser comprometida durante o processo.

O método sol-gel permite preparar materiais altamente dispersos, e controlar simultaneamente, as propriedades estruturais, texturais (áreas específicas e porosidades) e morfológicas do suporte e da fase ativa, além de modificar as propriedades físico-químicas do conjunto. A boa estabilidade dos materiais obtidos por meio deste método se fundamenta na possibilidade de incorporar a fase promotora (ou ativa) no processo de preparação (SANTOS, 1999; VALENTE *et al.*, 2005).

As vantagens do processo sol-gel são que a técnica pode ser desenvolvida em condições normais de pressão e temperatura, é possível obter produtos com alta pureza, permite o controle do tamanho e da forma dos poros no material, os produtos apresentam homogeneidade na porosidade e extensa área superficial. O tamanho, morfologia e porosidade dos produtos finais podem ser controlados ajustando as condições de reação e/ou usando modelos ou suportes adequados (KHAKI *et al.*, 2017).

Devido a flexibilidade da técnica, o processo sol-gel é um método adequado para a produção de uma ampla variedade de materiais, sendo usado principalmente para produzir filmes finos e catalisadores em pó, podendo ser estes metálicos suportados e suportes catalíticos com maior estabilidade térmica e resistência à desativação. O processo sol-gel também tem sido empregado com sucesso na preparação de materiais vítreos, pós cerâmicos e peças cerâmicas densas ou porosas, e na construção de biossensores (KHAKI *et al.*, 2017; CALPA, 2012; GIORDANO e ANTONIETTI, 2011).

Na literatura, diversos autores têm utilizado o método sol-gel para obtenção de catalisadores para aplicação em fotocatalise, a partir de diferentes precursores. Grilli *et al.* (2015) sintetizaram catalisadores de TiO₂ não dopados e dopados com nitrogênio utilizando tetra-butil-orto-titanato em isopropanol, enquanto Ferrari-Lima *et al.* (2015) utilizaram isopropóxido de titânio em isopropanol, a fim de obter o mesmo tipo de catalisador. Oliveira (2005) utilizou o isopropóxido de titânio (em etanol) para obter catalisadores de TiO₂. Colpini *et al.* (2008) utilizaram diferentes precursores, como o tetrabutóxido de titânio (em metanol) e isopropóxido de titânio (em etanol) para obter catalisadores de TiO₂, enquanto Abdelaal e Mohamed (2013) utilizaram sec-butóxido de titânio como precursor em etanol para obter o TiO₂. Divya *et al.* (2014) produziram nanocompósitos de TiO₂/SiO₂ por meio dos precursores tetra-etil-orto-silicato e tetrabutóxido de titânio, em etanol. Elsellami *et al.* (2017) reportam o uso de tetracloreto de titânio em etanol para obter catalisadores de titânio dopados com prata. Hernandez *et al.* (2017) utilizaram isopropóxido de titânio em propanol para síntese de TiO₂ dopado com diferentes metais (cobre, prata e európio). O isopropóxido de titânio disperso em etanol foi reportado para obtenção de catalisadores a base de titânia, dopados com metais ou não, por Gómez-Solís *et al.* (2012) e Altin *et al.* (2016). Tetra-isopropil-orto-titanato em etanol foi usado como precursor por Yeganeh *et al.* (2017), e tetra-isopropóxido de titânio em etanol foi utilizado por Larumbe *et al.* (2015), em que, ambos autores, sintetizaram catalisadores de Fe/TiO₂.

3.8 Caracterização dos catalisadores

Caracterizar os catalisadores é de grande importância para conhecer suas propriedades, como a atividade, seletividade e estabilidade, e assim, compreender o seu desempenho nas reações fotocatalíticas (SILVA *et al.*, 2008).

As técnicas empregadas para caracterização são inúmeras, e podem fornecer informações em relação a: composição, estrutura química, proporções de fases presentes, propriedades texturais, atividade e seletividade (SILVA, 2006).

A Tabela 6 apresenta os métodos mais utilizados na caracterização de materiais catalíticos.

Tabela 6: Propriedades dos catalisadores e métodos de medidas.

Propriedades	Métodos de Medidas
Composição química	Fluorescência de raios X, absorção atômica, espectrometria de chamas
Natureza e estrutura cristalina das composições químicas	Difração de raios X, ressonância paramagnética eletrônica, espectrometria de infravermelho, espectrometria Raman, análise termogravimétrica, análise térmica diferencial
Textura do catalisador e do suporte	Método B.E.T., porosimetria, quimissorção, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão
Superfície ativa	Cinética de quimissorção, calorimetria, ressonância paramagnética eletrônica
Propriedades eletrônicas	Ressonância paramagnética eletrônica, condutividade e semicondutividade

Fonte: Adaptado de Silva *et al.*, 2008.

3.8.1 Medidas de adsorção/dessorção de N_2

A determinação da área específica, também conhecida como área B.E.T., do volume específico e do diâmetro médio de poros, bem como das isotermas de adsorção, é de fundamental importância na caracterização de catalisadores, pois fornecem informações que possibilitam correlacionar as propriedades texturais do catalisador à sua atividade catalítica, uma vez que estão diretamente relacionadas com a acessibilidade dos reagentes à superfície catalítica ativa (SCHMAL, 2011).

O gráfico da quantidade de gás adsorvido em função da pressão parcial (P/P_0) para uma temperatura constante é chamado de isoterma de adsorção (SCHMAL, 2011). A partir das isotermas obtidas é possível entender mais sobre a área superficial e da porosidade do

material (REIS, 2013). A isoterma de adsorção pode ser obtida medindo a quantidade de gás adsorvido para valores crescentes de pressão, até atingir a saturação ($P/P_0 = 1$). Fazendo o caminho inverso, a partir de P_0 , obtém-se a isoterma de dessorção. Em muitos casos, essas curvas não são coincidentes, resultando em uma histerese (BRUNAUER, EMMETT, TELLER, 1938).

As isotermas de adsorção foram agrupadas por muitos anos em seis grupos característicos, de acordo com as recomendações da IUPAC (1985). No entanto, novos tipos de isotermas foram identificados, e a Figura 8 apresenta as classificações atualizadas (THOMMES *et al.*, 2015).

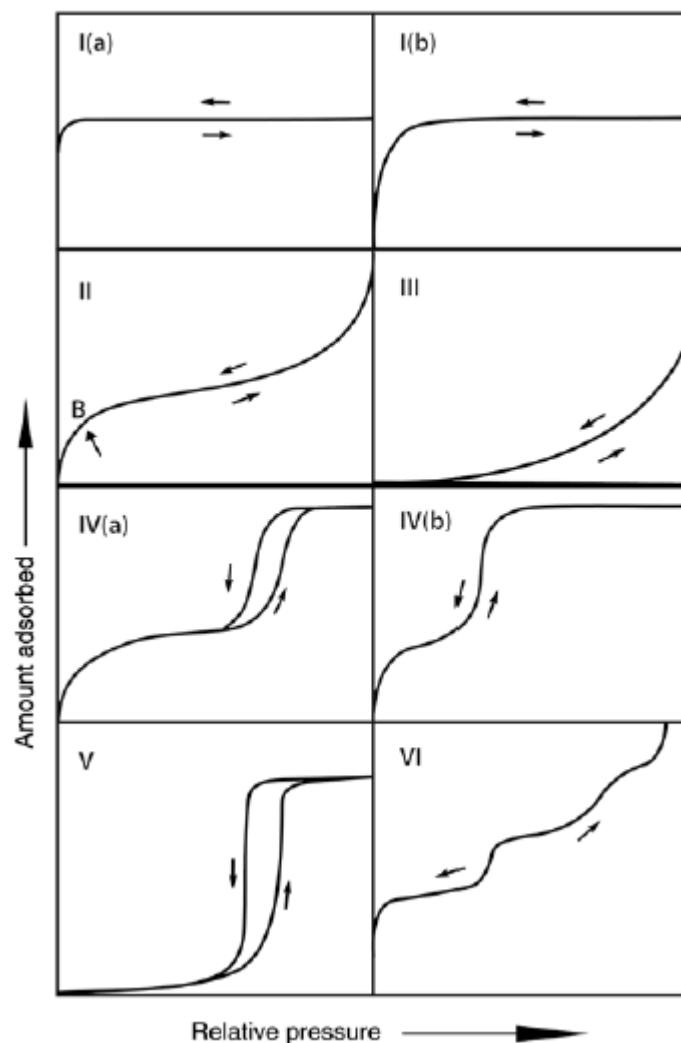


Figura 8: Classificação das isotermas de adsorção.

Fonte: Thommes *et al.*, 2015.

As isotermas reversíveis do tipo I são dadas por sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas, como por exemplo, alguns carbonos ativados,

zeólitas de peneira molecular e certos óxidos porosos. As isotermas tipo I(a) são dadas por materiais microporosos que têm principalmente microporos estreitos (de largura < 1 nm); e as isotermas do tipo I(b) são encontradas em materiais com distribuição do tamanho dos poros em uma faixa mais ampla, incluindo microporos mais largos e possivelmente mesoporos estreitos ($< 2,5$ nm).

As isotermas reversíveis do tipo II são dadas pela fisissorção da maioria dos gases em gases não porosos ou macroporosos. Nas isotermas do tipo III, as interações adsorvente-adsorbato são relativamente fracas, e as moléculas adsorvidas são agrupadas em torno dos locais mais favoráveis na superfície de um sólido não poroso ou macroporoso.

As isotermas do tipo IV são dadas por adsorventes mesoporosos, como por exemplo, géis de óxido, adsorventes industriais e peneiras moleculares mesoporosos. Na isoterma do tipo IV(a), a condensação capilar é acompanhada por histerese. Isto ocorre quando a largura do poro excede uma certa largura crítica, que é dependente do sistema de adsorção e temperatura. As isotermas do tipo IV(b) são também dadas por mesoporos cônicos e cilíndricos que são fechados na extremidade cônica.

A isoterma tipo V é muito semelhante à do tipo III, e isso pode ser atribuído a interações adsorvente-adsorvente relativamente fracas. As isotermas tipo V são observadas para adsorção de água em microporos hidrofóbicos e adsorventes mesoporosos. A isoterma de tipo VI, reversível e reversível, é representativa da adsorção em camadas em uma superfície não porosa uniforme.

Já as histereses podem ser classificadas em cinco tipos, de acordo com (THOMMES *et al.*, 2015), e são apresentadas na Figura 9.

O tipo H1 é encontrado em materiais que exibem uma faixa estreita de mesoporos uniformes. O tipo H2 são dadas por estruturas de poros mais complexas. O tipo H2(a) são encontradas em géis de sílica e alguns vidros porosos. O tipo H2(b) são observados em espumas de sílica mesocelular e certas sílicas ordenadas mesoporosas após tratamento hidrotérmico. O tipo H3 são dadas por agregados não rígidos de partículas tipo placa (por exemplo, certas argilas). O tipo H4 são freqüentemente encontrados com cristais agregados de zeólitas, algumas zeólitas mesoporosas e carbonos mesoporosos. O tipo H5 é o mais incomum, e é associada a certas estruturas de poros contendo ambos os mesoporos abertos e parcialmente bloqueados.

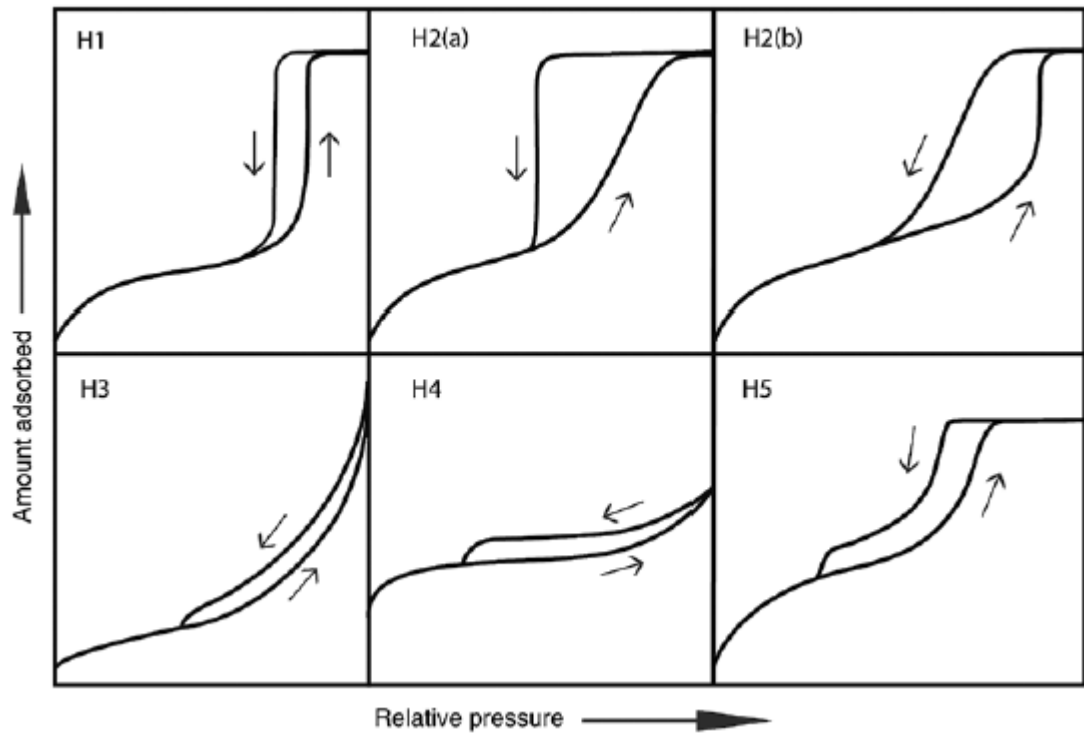


Figura 9: Classificação das histeres.
Fonte: Thommes *et al.*, 2015.

O método Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T.) é o procedimento mais utilizado para avaliar a área superficial de materiais (THOMMES *et al.*, 2015). A equação B.E.T. se baseia na hipótese de que as forças responsáveis pela condensação do gás são também responsáveis pela atração de várias moléculas para a formação de multicamadas. Brunauer, Emmett e Teller generalizaram a equação de Langmuir, considerando que a velocidade de condensação das moléculas da fase gasosa sobre a primeira camada é igual à velocidade de evaporação da segunda camada (SILVA *et al.*, 2008).

A aplicação do método B.E.T consiste em transformar uma isoterma de adsorção no "gráfico B.E.T.", e dele, derivar um valor da capacidade de monocamada B.E.T. (n_m). A área B.E.T. é calculada a partir de n_m , e é costume aplicar a equação B.E.T. na forma linear, como indicado na Equação 5 (THOMMES *et al.*, 2015; BRUNAUER, EMMETT, TELLER, 1938).

$$\frac{P/P_0}{n(1-(P/P_0))} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} (P/P_0) \tag{Equação 5}$$

Em que:

n = quantidade específica adsorvida na pressão relativa P/P_0 ;

n_m = capacidade específica da monocamada;

$$C = \exp^{(H_1 - H_2)/RT}.$$

Com a determinação do valor de n_m , a área específica do sólido pode ser determinada pela Equação 6:

$$S = n_m N a \quad \text{Equação 6}$$

Em que:

S= área superficial;

n_m = capacidade específica da monocamada;

N = número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23}$)

a = área ocupada por uma molécula de adsorvido.

Essas equações são válidas para as isotermas tipo II e Tipo IV(a), frequentemente dentro da faixa $P/P_0 \sim 0,05$ a $0,30$ (THOMMES *et al.*, 2015).

Com adsorventes microporosos, e combinações de micro, meso e macro poros, é conveniente aplicar outros métodos. O modelo proposto por Barret-Jayner-Halenda (B.J.H.), é aplicado na distribuição do tamanho dos poros e sua correspondente área superficial, que são calculadas a partir da histerese. O modelo B.J.H. assume que todos os poros são de forma cilíndrica, e para obtenção dos dados utiliza-se a região da dessorção da curva, para realização dos cálculos. Outro método foi desenvolvido por Lippens e De Boer, conhecido como t-plot, e permite determinar o volume de microporos, área externa e área mesoporosa (SCHMAL, 2011; REIS, 2013).

Os poros são classificados de acordo com seu tamanho em: macroporos (diâmetro > 50 nm), mesoporos ($2 \text{ nm} < \text{diâmetro} < 50 \text{ nm}$) ou microporos (diâmetro < 2 nm). Para um sólido mesoporoso, o volume de poros (V_p) é derivado da quantidade de gás adsorvido em uma pressão $P/P_0 \sim 0,95$ (THOMMES *et al.*, 2015).

3.8.2 Microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva de raios X (MEV/EDS)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica que pode ser utilizada para visualizar a morfologia, a forma e tamanho dos aglomerados, a porosidade, a homogeneidade ou heterogeneidade, de catalisadores. Sendo assim, é realizada com o objetivo de obter

imagens de alta resolução da superfície dos catalisadores. A energia dispersiva de raios X, por sua vez, é utilizada com o intuito de fornecer, qualitativamente ou semi quantitativamente, informações a respeito da composição do material em pontos específicos da imagem (ANDRADE, 2009).

A técnica da microscopia eletrônica de varredura consiste na emissão de feixes de elétrons primários diretamente na amostra. Esse feixe de elétrons é gerado em um catodo, normalmente um filamento de tungstênio ou hexaboreto de Lantânio, que é aquecido por uma corrente elétrica. O feixe de elétrons é acelerado por um sistema de eletrodos, chamado de canhão de elétrons. Esse feixe primário é então colimado (mirado) por lentes condensadoras que o desmagnificam e reduzem seu diâmetro, usando duas ou mais lentes magnéticas em série e antes que ele seja focalizado na amostra pela lente objetiva. Ao incidir na amostra, o feixe primário interage com os átomos do material e provoca espalhamento e emissão de vários tipos de radiação, que incluem os elétrons secundários, elétrons retroespalhados e raios X característicos. Essas radiações estão associadas aos diversos tipos de informações que podem ser obtidas pela microscopia (SCHMAL, 2011).

Os elétrons secundários equivalem aos elétrons de baixa energia cinética (~5-50 eV), e a quantidade da emissão depende da tensão de aceleração e das características do material. Os sinais de elétrons secundários são os responsáveis por informações sobre a superfície da amostra, sua morfologia e topografia. Os elétrons retroespalhados são de maior energia cinética (~50 eV), e são emitidos a partir de regiões mais profundas do material, estando associados a características relativas ao contraste de número atômico do material. Dessa forma, os elementos com diferentes números atômicos geram diferentes contrastes, com variações de tons de cinza, que indicam as diferentes fases presentes no material. Os raios X característicos, por sua vez, são gerados quando um elétron de camada mais interna do átomo é ejetado pela interação com o feixe primário, criando-se um buraco que é preenchido por outro elétron de uma camada mais externa. A diferença de energia entre o estado inicial e final da transição é equivalente aos raios X característicos da amostra. Por meio de uma microanálise dos raios X característicos, são gerados os espectros EDS, em que os picos relativos aos elementos da amostra são obtidos. A intensidade dos picos está relacionada ao número atômico do elemento, que quanto maior for, maior será a intensidade do sinal (SCHMAL, 2011).

Ainda em relação a microscopia eletrônica de varredura, é importante ressaltar que as amostras devem ser devidamente preparadas previamente à análise para se obter imagens de alta resolução. As amostras devem ser secas e recobertas com um material condutor de

alto número atômico (geralmente o ouro), para aumentar a emissão de elétrons secundários, que contribuem para uma melhor resolução.

3.8.3 Difração de raios X (DRX)

Pela técnica de difração de raios X é possível identificar a estrutura cristalina e informar detalhes como o arranjo atômico, orientação cristalina, identificação das fases presentes na amostra, análise quantitativa das fases e também identificar a distorção na rede cristalina (SCHMAL, 2011).

O potencial da difração de raios X para análise dos catalisadores surge do fato que o comprimento de onda da radiação X é da mesma ordem de grandeza da separação entre os átomos na matéria em estado condensado. Os raios X são ondas eletromagnéticas com comprimento de onda da ordem de grandeza de 10^{-10} m (SCHMAL, 2011).

O dispositivo mais utilizado para medidas de difração de raios X é o difratômetro de policristais ou difratômetro de pó. O gráfico obtido pelo registro da intensidade em função de 2θ é denominado difratograma (SCHMAL, 2011).

A difração de raios X ocorre quando o feixe de raios X com comprimento de onda λ incide sobre a rede cristalina periodicamente espaçada, e é formado um ângulo de incidência θ com o conjunto de planos cristalinos da rede, os quais apresentam uma distância interplanar d . A identificação da estrutura cristalina é feita pela relação da distância interplanar d e a intensidade do pico pela lei de Bragg (Equação 7) (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989).

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

Equação 7

Em que:

λ = comprimento de onda dos raios X;

n = número inteiro;

d = distância interplanar;

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

Os dados obtidos pelo DRX podem fornecer informações sobre a estrutura cristalina das fases presentes e a determinação do tamanho do cristalito, que pode ser calculado utilizando a equação de Scherrer (Equação 8) (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989).

$$D = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Equação 8}$$

Em que:

D = tamanho do cristalito em Å;

k= 0,9 é uma constante;

λ = comprimento de onda da radiação em Å;

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

3.8.4 Espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX)

A técnica FRX fornece informações quantitativas sobre a composição da superfície do material, por meio da medida das intensidades dos raios X característicos emitidos pelos elementos químicos que constituem a amostra, quando devidamente excitados (SANTOS *et al.*, 2013).

Para tais determinações, faz-se uso de um espectrômetro de fluorescência de raios X, que utiliza radiação primária para provocar emissão fluorescente na amostra. A técnica FRX baseia-se na produção e detecção de raios X característicos, produzidos pelo fenômeno fotoelétrico, emitidos pelos elementos constituintes da amostra quando irradiada com energias apropriadas. No processo de medição, as amostras são expostas a um feixe de radiação para a excitação e detecção da radiação fluorescente, resultante da interação da radiação com o material da amostra. A energia de fluorescência identifica o elemento, enquanto sua intensidade permite que seja medida sua concentração na amostra mediante uma prévia calibração (SANTOS *et al.*, 2013; FERRETTI, 2009).

3.8.5 Espectroscopia fotoacústica

Os semicondutores possuem uma energia mínima necessária, conhecida como energia de *band gap*, para que os elétrons sejam promovidos da banda de condução para a banda de valência, associada a um comprimento de onda. Assim, a absorção de fótons com energia igual ou superior à energia de *band gap*, promove essa excitação eletrônica. A

espectroscopia fotoacústica permite determinar a energia de *band gap* dos materiais semicondutores (HERRMANN, 2005; FELTRIN *et al.*, 2011; FERRARI-LIMA, 2013).

O procedimento para análise técnica é baseado no efeito fotoacústico causado por uma amostra quando atingida por um feixe de luz modulada. Essa radiação é absorvida pela amostra e transformada em energia térmica. O efeito fotoacústico é gerado por dois mecanismos: primeiramente, o fluxo térmico da amostra para o gás circundante provoca neste uma variação da temperatura com a mesma frequência de modulação da luz incidente. Esse gás, geralmente uma fina camada, irá sofrer um processo cíclico de expansão/contração funcionando como um pistão vibratório sobre o resto do gás circundante, gerando assim o sinal fotoacústico. No segundo processo, a vibração mecânica devida à expansão e contração da amostra se soma à vibração daquela fina camada de gás, atuando sobre o resto da coluna de gás como um pistão. Este sinal é detectado por um microfone alojado em uma câmara conectada à célula fotoacústica, enviado a um amplificador e em seguida, enviado ao computador para ser processado e analisado. A partir do espectro obtido obtém-se a energia de *band gap* do material (FERRARI-LIMA, 2013; SMITH, 2011).

3.8.6 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Por meio da análise FTIR é possível analisar as interações superficiais das moléculas, e assim, investigar a configuração dos grupos funcionais presentes na superfície dos catalisadores. A espectroscopia na região do infravermelho se baseia nas transições entre dois níveis vibracionais da molécula no estado eletrônico fundamental, normalmente observados como espectros de absorção (RAJERDRAN *et al.*, 2018; SCHMAL, 2011).

Para absorver uma região no infravermelho, a molécula deve sofrer uma mudança em seu momento dipolo como consequência de seus movimentos vibracionais e rotacionais. As vibrações moleculares podem ser axiais (simétricas ou assimétricas) ou angulares (simétrica no plano, assimétrica no plano, simétrica fora do plano, assimétrica fora do plano). Nestas condições, o campo elétrico alternante da radiação interage com a molécula e causa mudanças na amplitude de seus movimentos. Em uma molécula ou ligação polar, a vibração provoca uma flutuação em seu momento dipolo, produzindo um campo que pode interagir com o campo elétrico associado à radiação eletromagnética, gerando absorção de energia, que é observada na forma de bandas quando se registra o espectro infravermelho (SCHMAL, 2011).

O procedimento instrumental normalmente segue os seguintes passos: (i) a energia infravermelha é emitida de uma fonte, passa por uma abertura que tem por finalidade controlar a quantidade de energia inserida sobre a amostra; (ii) o feixe passa pelo interferômetro de Michelson – consiste de um conjunto de espelhos, um dos quais é móvel, a movimentação do espelho bloqueia e transmite cada comprimento de onda do feixe incidente, de modo que a cada instante, o feixe que sai do interferômetro possui um espectro diferente; (iii) a amostra é atingida pelo feixe primário, as frequências características de energia da amostra são absorvidas; (iv) o feixe passa para o detector para medição final; (v) o sinal obtido pelo detector é enviado para o computador. Por meio da transformada de Fourier, o computador extrai as frequências individuais que foram absorvidas, e registra por meio de um gráfico o espectro no infravermelho.

A região do infravermelho médio (número de onda $4000-200\text{ cm}^{-1}$) é dividida em duas regiões principais, correspondentes a região de frequência de grupo ($4000-1200\text{ cm}^{-1}$), e a região denominada impressão digital ($1200-400\text{ cm}^{-1}$). A interpretação dos resultados envolve a identificação dos grupos funcionais (SCHMAL, 2011).

3.8.7 Ponto de carga zero (PCZ)

O ponto de carga zero (PCZ), também denominado ponto isoelétrico ou ponto de carga nula, é designado como o pH no qual a superfície do catalisador não está carregada. Ou seja, a carga da superfície do catalisador é zero ou neutra (PARKS, 1964).

A determinação do ponto de carga zero (PCZ) ou também conhecido como pH do ponto de carga zero (pH_{pcz}) do catalisador permite prever o comportamento da superfície de acordo com as espécies presentes em solução. Quando o pH da solução tem valor menor que o PCZ, a superfície do fotocatalisador fica carregada positivamente, e exerce uma atração eletrostática nos compostos carregados negativamente. Quando o pH da solução possui valor maior que o PCZ, a superfície do fotocatalisador será carregada negativamente, causando repulsão nos compostos aniônicos (PISCOPO *et al.*, 2011; MENDEZ *et al.*, 2008).

Esta característica afeta diretamente o processo fotocatalítico, pois determinará a adsorção das espécies na superfície do catalisador (MENDEZ *et al.*, 2008; FERRARILIMA, 2013). Segundo Gogate e Pandit (2004), a adsorção dos poluentes e a velocidade de degradação são máximas próximo ao PCZ do catalisador.

Kosmulski (2009) afirma que o ponto de carga zero depende principalmente da natureza química das partículas, e também dos diferentes planos cristalinos do composto. O

autor relata para a titânia valor de PCZ igual 6. Parks (1964) reporta valores de PCZ para a titânia na fase cristalina rutilo 5,8, e para fase cristalina anatase 5,6. Para o óxido de zinco, o mesmo autor reporta valor de PCZ na faixa de 8,6. Akyol *et al.* (2004) reportam valor de PCZ do ZnO igual a 9,0.

3.9 Cinética das reações fotocatalíticas

A cinética química é o estudo da velocidade das reações, de como a velocidade varia em função das diferentes condições e quais os mecanismos que estão envolvidos numa determinada reação química (LEVENSPIEL, 2000). Os métodos cinéticos de análise representam medições feitas sob condições dinâmicas, nas quais as concentrações de um reagente ou parâmetro estão mudando em função do tempo (SKOOG *et al.*, 2008). Para Fogler (2002), em uma investigação cinética procura-se estabelecer uma lei que exprima a variação da velocidade de acordo com as concentrações dos reagentes, e assim, podem-se determinar as velocidades específicas.

Ao analisar reações na presença de diversos catalisadores, observa-se que algumas ocorrem de maneira mais rápida do que outras, tornando-se, portanto, interessante investigar a cinética das várias reações estudadas. Em uma primeira aproximação, a velocidade global de reação consiste na contribuição dos processos de fotólise direta e da oxidação por radicais livres (SALGADO *et al.*, 2009).

De acordo com Malato *et al.* (2009), as cinéticas das reações fotocatalíticas podem ser obtidas relacionando-se a concentração do substrato com três diferentes variáveis: (i) tempo de irradiação, (ii) incidência da radiação no reator, e, (iii) fluxo de fótons absorvido pelo catalisador. Entretanto, a obtenção de muitos parâmetros é necessária, por exemplo: fótons incidentes atravessando o reator sem serem absorvidos pelo catalisador, direção do espalhamento da luz, distribuição de tamanho das partículas de catalisador, entre outros, o que torna difícil a obtenção das constantes cinéticas. Sendo assim, é frequente a obtenção de expressões cinéticas tendo como única variável o tempo de irradiação.

Segundo Oliveira e Silveira (2011), a cinética de degradação fotocatalítica que ocorre na interface sólido-líquido de vários compostos orgânicos é descrita pela equação de Langmuir-Hinshelwood (Equação 9). Esse modelo é uma forma simplificada de descrever as várias reações que ocorrem durante a degradação fotocatalítica, e descreve matematicamente as cinéticas observadas para a foto-oxidação de compostos orgânicos em soluções aquosas, na qual a velocidade da reação aumenta linearmente com a concentração

do composto orgânico em baixas concentrações, e é independente da concentração do composto orgânico em altas concentrações (ALMQUIST e BISWAS, 2001).

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k K C}{1+K C} \quad \text{Equação 9}$$

Em que:

r = velocidade da reação (mol/L.min);

C = concentração do composto no tempo t (mol.L⁻¹);

k = constante de velocidade ou velocidade específica da reação (min⁻¹). Constante para temperatura (T) constante;

K = constante de equilíbrio de adsorção de Lagmuir-Hinshelwood.

Contudo, para altas concentrações de C (KC >> 1), a equação 1 torna-se uma equação de pseudo ordem zero, isto é, a expressão de velocidade pode ser representada por uma equação de ordem zero com relação a concentração do reagente C. Por outro lado, para baixas concentrações de C (KC << 1) a equação 1 torna-se uma equação de pseudoprimeira ordem, isto é, a expressão de velocidade pode ser representada por uma equação de primeira ordem. A validade da ordem da reação pode ser verificada por meio da linearidade do gráfico de C/C₀ ou ln (C/C₀) em função do tempo (DAVIS *et al.*, 1994).

Contudo, como a concentração inicial do substrato geralmente é baixa (≤ 50 mg.L⁻¹), a equação da velocidade de reação pode ser simplificada e torna-se de primeira ordem aparente (pseudoprimeira ordem) (Equação 10) (CHEN *et al.*, 2004).

$$\ln \frac{C_0}{C} = k K t = k' t \quad \text{Equação 10}$$

Em que:

C₀ = concentração inicial do poluente (mg.L⁻¹);

C = concentração do poluente no tempo t (mg.L⁻¹);

k' = constante aparente da velocidade de reação de pseudoprimeira ordem.

Segundo Skoog *et al.* (2008) os principais fatores que podem afetar os valores da constante de velocidade de reação k são: a) temperatura; b) presença de catalisadores; c)

presença de substâncias tóxicas; d) disponibilidade de nutrientes e fatores de crescimento; e) pH; f) outras condições ambientais.

Malato *et al.* (2009) observaram que na fotomineralização de poluentes orgânicos por TiO_2 , tem sido tradicionalmente relatado que a velocidade inicial de desaparecimento do poluente se encaixa no modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood. A medida que a foto-oxidação prossegue, cada vez menos a superfície do TiO_2 é coberta, quando o contaminante é decomposto. Na decomposição total, a velocidade de degradação é zero e a diminuição da velocidade fotocatalítica é esperada com o aumento do tempo de iluminação.

Sadik *et al.* (2007) verificaram que a descoloração do corante Vermelho Ponceau 4R, pelo processo UV/ TiO_2 , na presença do catalisador TiO_2 comercial (Degussa P-25), apresenta cinética de pseudoprimeira ordem. Os autores avaliaram o efeito da concentração inicial do corante, e observaram que a constante de velocidade de primeira ordem diminui com o aumento da concentração de corante.

Oliveira *et al.* (2011) ao estudarem a cinética de descoloração do corante Vermelho Ponceau 4R pelo processo fotocatalítico, utilizando irradiação proveniente de uma lâmpada de vapor de mercúrio de 400W, na presença de TiO_2 comercial (Degussa P-25) e $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ sol-gel, observaram que a mesma segue cinética de pseudoprimeira ordem.

Bitenc *et al.* (2013) determinaram a cinética de primeira ordem, segunda ordem e Langmuir-Hinshelwood, para degradação da cafeína na presença do catalisador ZnO. Os autores observaram que a concentração da cafeína diminui a uma taxa mais elevada, com o aumento da massa de catalisador utilizado na reação, o que é evidenciado pelo crescimento das taxas de velocidade de reação em todos os modelos cinéticos avaliados.

Marques *et al.* (2013) avaliaram a fotodegradação da cafeína na presença de TiO_2 comercial (Evonik P-25 e Sigma–Aldrich) e obtido pela síntese sol-gel. Ao ajustarem os dados experimentais os autores observaram que os dados obtidos seguem cinética de pseudoprimeira ordem para todos os sistemas empregados, e que a velocidade de reação é maior para o catalisador P-25, seguido do sol-gel, e por fim do catalisador da Sigma–Aldrich.

4 MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo, serão apresentados os catalisadores empregados, os reagentes utilizados, os métodos de síntese, as técnicas utilizadas para realizar a caracterização dos catalisadores, e, os procedimentos adotados nos ensaios de fotólise, adsorção e fotocatalise realizados em meio aquoso, para descoloração do corante Vermelho Ponceau 4R e para degradação da cafeína.

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Catálise, do Departamento de Engenharia Química (DEQ), na Universidade Estadual de Maringá *campus* Maringá. O resumo dos procedimentos adotados é apresentado na Figura 10.

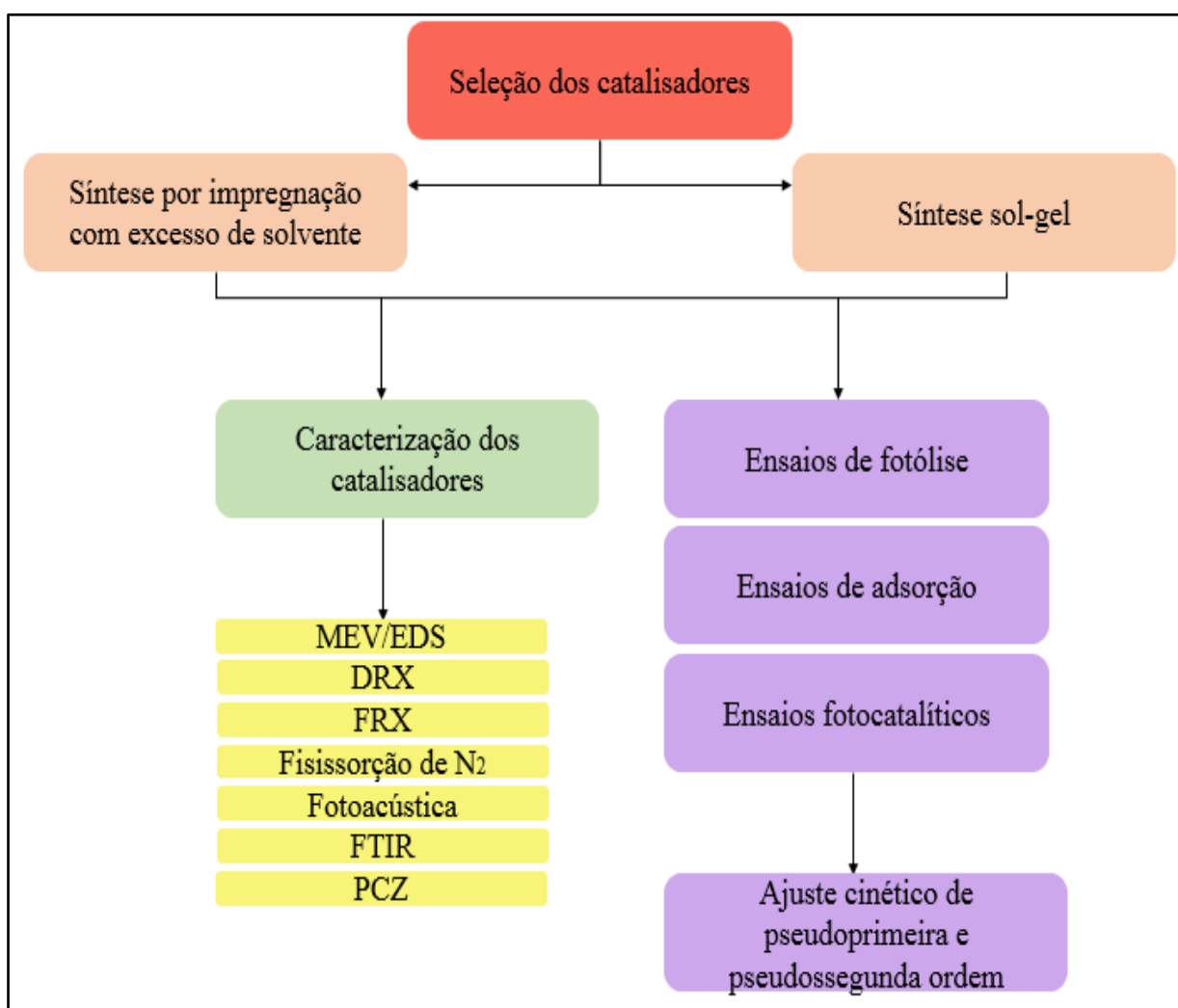


Figura 10: Resumo dos procedimentos experimentais adotados.

4.1 Catalisadores

A escolha do método de preparação dos catalisadores, o tipo de óxido semiconductor, a composição do catalisador e a adição ou não de metais, desempenha um papel de grande importância na cinética das reações e é de fundamental importância para a atividade fotocatalítica (GONZALEZ *et al.*, 1997).

Desta forma, a fim de comparar o desempenho do tipo de óxido semiconductor, da adição do metal, e também a influência do método de síntese do catalisador, na descoloração do corante alimentício Vermelho Ponceau 4R e na degradação da cafeína, em meio aquoso, foram empregados nos ensaios experimentais catalisadores óxidos comerciais puros (TiO_2 e ZnO) e catalisadores a base de TiO_2 promovidos com ferro e ZnO , preparados pelo método convencional da impregnação com excesso de solvente (Tabela 7), além de catalisadores sintetizados pelo método sol-gel (Tabela 8).

Tabela 7: Catalisadores preparados pelo método da impregnação com excesso de solvente.

Catalisador	Composição		
	% TiO_2	% ZnO	% Fe
TiO_2	100	-	-
ZnO	-	100	-
ZnO/TiO_2	85	15	-
Fe/TiO_2	95	-	5
Fe/ZnO	-	95	5
Fe/ZnO/TiO_2	80	15	5

Tabela 8: Catalisadores preparados pelo método sol-gel.

Catalisador	Composição	
	% TiO_2	% Fe
TiO_2	100	-
Fe/TiO_2	95	5

Nos ensaios experimentais foram utilizados catalisadores não calcinados e calcinados, visando avaliar a influência do tratamento térmico (Figura 11). As proporções mássicas do ZnO (15%) e do ferro (5%) foram selecionadas por apresentarem melhor

atividade catalítica em experimentos anteriores realizados pelo grupo de pesquisa (COELHO, 2016; SILVA, 2017).



Figura 11: Catalisadores empregados nas reações.

Legenda: Da esquerda para direita: Fe/ZnO cal, Fe/ZnO não cal, Fe/TiO₂ cal, Fe/TiO₂ não cal, Fe/TiO₂ sol-gel cal, Fe/TiO₂ sol-gel não cal, Fe- ZnO/TiO₂ cal, Fe- ZnO/TiO₂ não cal, TiO₂ sol-gel cal, TiO₂ sol-gel não cal, ZnO/TiO₂ cal, ZnO/TiO₂ não cal, TiO₂ cal, TiO₂ não cal, ZnO cal, ZnO não cal.

4.1.1 Catalisadores preparados pelo método da impregnação com excesso de solvente

4.1.1.1 Preparação dos catalisadores

a. Catalisador a base de óxidos mistos

Para preparar o catalisador com carga nominal de 15%, em massa, de óxido de zinco (15%ZnO/TiO₂), foi utilizado o método clássico da impregnação, em que 20 g de dióxido de titânio comercial fornecido pela Synth, pureza 99,8%, foram transferidos para um balão de fundo redondo com capacidade de 1000 mL, ajustável ao sistema do rotaevaporador, e, neste adicionou-se 3 mL de água pura obtida por osmose reversa, quantidade suficiente para formar uma pasta. Após, 3,53 g de óxido de zinco (Synth, pureza 99%) previamente umedecidos com 5 mL de água pura foram misturados, com leve agitação, com o dióxido de titânio, dentro do balão do rotaevaporador. O balão contendo a mistura resultante permaneceu em agitação constante no evaporador rotativo, na rotação de 80 rpm, por um período de 14 horas, tempo suficiente para impregnar o suporte, na temperatura ambiente.

b. Catalisador metal-óxido

Para preparar o catalisador metálico suportado em TiO₂ ou em ZnO, com carga metálica nominal de 5%, em massa, de ferro, foi utilizado o método clássico da impregnação, em que 20 g de dióxido de titânio (5%Fe/TiO₂) ou 20 g de ZnO (5%Fe/ZnO) foram

transferidos para um balão de fundo redondo (1000 mL), ajustável ao sistema do rotaevaporador e, neste adicionou-se 3 mL de água pura, quantidade suficiente para formar uma pasta. Após, 7,76 g de nitrato de ferro (III) nonahidratado [Fe(NO₃)₃.9H₂O, P.A., pureza 98% da Synth] previamente dissolvidos em 5 mL de água pura foram misturados, sob leve agitação, com o dióxido de titânio ou com o óxido de zinco, dentro do balão. As demais etapas se repetiram como descritas anteriormente.

c. Catalisador metal-óxido misto

Para preparar o catalisador metálico suportado em óxido misto, com carga metálica nominal de 5%, em massa, de ferro (5%Fe/15%ZnO-TiO₂), foi utilizado o método clássico da impregnação, em que 20 g de dióxido de titânio e 3,75 g de óxido de zinco foram transferidos para um balão de fundo redondo (1000 mL), ajustável ao sistema do rotaevaporador e, neste adicionou-se 3 mL de água pura, quantidade suficiente para formar uma pasta. Após, 9,23 g de nitrato de ferro previamente dissolvidos em 5 mL de água pura foram misturados, sob leve agitação, com o dióxido de titânio e com o óxido de zinco, dentro do balão. As demais etapas se repetiram como descritas anteriormente.

4.1.1.2 Secagem dos catalisadores

Todos os catalisadores sintetizados pelo método da impregnação com excesso de solvente foram, primeiramente, secos por evaporação a vácuo, no rotaevaporador, com aquecimento de 80 °C, durante 1 hora, para eliminação do excesso de solvente. Após, o balão foi retirado do rotaevaporador e transferido para uma estufa a 80 °C, para secagem em ar, onde permaneceu por 24 horas. Em seguida, o material foi removido do balão, triturado em graal de porcelana, e dividido em duas partes, sendo uma parte destinada a calcinação.

4.1.2 Catalisadores preparados pelo método sol-gel

4.1.2.1 Preparação dos catalisadores

a. Catalisador óxido

O catalisador óxido, TiO_2 , foi sintetizado com base na metodologia desenvolvida por Colpini *et al.* (2008). Basicamente, a metodologia consiste no preparo de duas soluções simultaneamente. No preparo da primeira solução utilizou-se um volume de 63,3 mL do alcóxido precursor catalítico (isopropóxido de titânio (IV) $[\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}]$, pureza 97% da Aldrich) diluído em 91,3 mL de etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, pureza 99,5% da Anidrol). Para preparar a segunda solução, utilizou-se um volume de 9,4 mL de água pura, obtida por osmose reversa, 90 mL de etanol e 0,9 mL de ácido nítrico (HNO_3 , pureza 65% da Synth). Ambas as soluções foram preparadas sob atmosfera de nitrogênio e foram agitadas separadamente durante 5 minutos. Em seguida, a solução etanol-água contendo o ácido nítrico foi lentamente adicionada na solução etanólica contendo o isopropóxido de titânio, por meio de um funil de adição. Rapidamente (aproximadamente 20 segundos) um gel de coloração amarelada foi formado, sendo então removido da atmosfera de nitrogênio. O gel foi envelhecido durante uma noite, e posteriormente lavado 3 vezes ao dia, durante o período de 4 dias, com uma solução de água e acetona (pureza 100%, Synth) 1:1 v/v. Este procedimento tem por objetivo remover resíduos não reagidos dos materiais precursores utilizados no preparo do catalisador.

b. Catalisador metal-óxido

O catalisador metal-óxido, contendo carga metálica nominal de 5%, em massa, de ferro (5%Fe/ TiO_2) também foi sintetizado de acordo com a metodologia desenvolvida por Colpini *et al.* (2008). Da mesma forma que descrito no item a, foram preparadas duas soluções, em atmosfera inerte de nitrogênio, a primeira contendo 63,3 mL do precursor alcóxido isopropóxido de titânio e 91,3 mL de etanol e a segunda contendo 7,02 g de nitrato de ferro (nitrato de ferro (III) nonahidratado $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ P.A., pureza 98% da Synth) dissolvidos em 9,4 mL de água pura, 90 mL de etanol e 0,9 mL de ácido nítrico. As duas soluções foram agitadas separadamente durante 5 minutos, em seguida, a solução contendo o metal precursor foi lentamente adicionada na solução etanólica contendo o isopropóxido de titânio, por meio de um funil de adição. Da mesma forma que observado anteriormente, rapidamente (aproximadamente 20 segundos) um gel de coloração marrom foi formado, sendo então removido da atmosfera de nitrogênio. O gel foi envelhecido durante uma noite, e, não foi lavado, para não ocorrer a lixiviação do metal.

4.1.2.2 Secagem dos catalisadores

Os catalisadores sintetizados pelo método sol-gel passaram primeiramente por uma secagem prévia utilizando a evaporação a vácuo, em rotaevaporador, com aquecimento de 80 °C, durante 1 hora, para eliminação do excesso de solvente. Posteriormente, foi realizada a secagem em linha de alto vácuo a 80 °C durante 8 horas para retirada dos materiais não eliminados com a evaporação rotativa. Após, o catalisador seco foi peneirado utilizando-se peneiras de #42 e #65 mesh, tipo Tyler, para ajuste da granulometria. O material obtido foi dividido em duas partes, sendo uma delas destinada a calcinação.

4.1.3 Calcinação dos catalisadores

Os catalisadores, óxidos comerciais puros (TiO_2 e ZnO), os catalisadores suportados preparados pelo método da impregnação com excesso de solvente (15% ZnO/TiO_2 , 5% Fe/TiO_2 , 5% Fe/ZnO , 5% Fe -15% ZnO/TiO_2) e os catalisadores preparados pelo método sol-gel (TiO_2 e 5% Fe/TiO_2), foram submetidos ao tratamento térmico de calcinação em mufla (Quimis modelo Q318S24) a 400 °C por um período de 4 horas, seguindo uma rampa de aquecimento com velocidade de 3 °C/minuto, descrita a seguir na Figura 12.

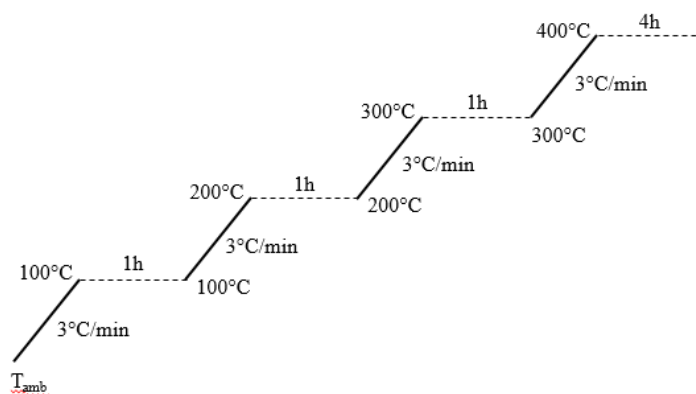


Figura 12: Rampa de aquecimento utilizada na calcinação dos catalisadores.

4.2 Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores apresentam estruturas complexas com características individuais, as quais devem ser conhecidas de forma a auxiliar na interpretação dos resultados obtidos com as diferentes reações a que são submetidos. Desse modo, a caracterização dos catalisadores

por diferentes técnicas fornece informações referentes às suas propriedades estruturais, químicas, texturais e morfológicas e assim, permite compreender o seu comportamento e o seu desempenho nos diferentes processos a que são submetidos.

Neste trabalho, todos catalisadores sintetizados, bem como os óxidos comerciais puros, calcinados e não calcinados, foram caracterizados por medidas de adsorção/dessorção de N₂ (determinação da área específica, isothermas de adsorção, volume específico e diâmetro médio de poros), microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva de raios X (MEV/EDS), difração de raios X (DRX), espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX), espectroscopia fotoacústica, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e ponto de carga zero (PCZ), descritas a seguir:

4.2.1 Medidas de adsorção/dessorção de N₂

As medidas de adsorção-dessorção de N₂ foram realizadas em um equipamento QUANTACHROME modelo NOVA 1000, do laboratório de Catálise (DEQ/UEM), e analisadas no programa NovaWin versão 10.01, por meio da obtenção das isothermas de adsorção e dessorção de nitrogênio (White Martins; 99,996%) a 77 K. A análise textural completa dos materiais (isothermas de adsorção/dessorção, área específica, volume específico e diâmetro médio de poros) foi realizada tanto para as amostras não calcinadas quanto para as calcinadas a 400 °C. As amostras foram previamente tratadas (ativadas) a 70 °C, com o propósito de eliminar água adsorvida e possíveis condensados existentes nos poros dos sólidos.

A área específica das amostras foi determinada pelo método proposto por Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T), (BRUNAUER, EMMETT e TELLER, 1938), utilizando os dados de adsorção do N₂ entre $0,05 < P/P_0 < 0,3$. O volume e o diâmetro médio de poros foram calculados com base na área B.E.T e nas propriedades do adsorbato utilizado na adsorção física. As isothermas de adsorção foram classificadas de acordo com Thommes *et al.* (2015).

4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva de raios X (MEV/EDS)

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura FEI Company, modelo Quanta-250, equipado com detector de energia dispersiva de raios X (EDS ou EDX), utilizando-se aceleração de feixe de 20 kV. O equipamento fica alocado no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa

(COMCAP/UEM). As amostras foram metalizadas com ouro utilizando-se o equipamento de recobrimento metálico Sputter Coater Emitech, modelo K450.

4.2.3 Difração de raios X (DRX)

A análise de difração de raios X dos catalisadores foi efetuada em um difratômetro de Raios X Shimadzu, modelo XRD-6000, na faixa de $2\Theta = 5 - 80^\circ$, com radiação $K\alpha$ do cobre, tensão de 40 kV, corrente de 35 mA e velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$, localizado no Laboratório de Adsorção e Troca Iônica (LATI/UEM). Os picos observados foram comparados com o banco de dados do programa X'Pert HighScore e com os padrões publicados pela JCPDS (1995).

4.2.4 Espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX)

As análises de espectroscopia de fluorescência de raios X foram realizadas no equipamento Rigaku ZSX Primus II, utilizando padrões de óxidos. O equipamento está localizado no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP/UEM). Para realização das medidas, as amostras não calcinadas e calcinadas foram pastilhadas utilizando-se ácido bórico como suporte.

4.2.5 Espectroscopia fotoacústica

As medidas de espectroscopia fotoacústica foram realizadas utilizando-se um módulo experimental do Departamento de Física (DFI/UEM) equipado com um monocromador da Oriel Instruments 77250, no qual a luz monocromática foi obtida por uma lâmpada de xenônio de 1000 Watt (Oriel Corporation 68820). O feixe de luz foi modulado em um modulador mecânico do tipo Stanford Research Systems SR540.

A célula fotoacústica foi projetada em laboratório e construída utilizando-se um bloco de alumínio usinado para conter amostras de pequeno volume, com dimensões máximas de 5 mm de diâmetro e 1 mm de espessura. A luz que incide na amostra passa através de uma janela de quartzo transparente de 6 mm de diâmetro e 2 mm de espessura. A câmara contendo o microfone para captura do sinal fotoacústico estava a 15 mm de distância da amostra, e o microfone utilizado, da Bruel & Kjaer modelo 2639, tinha 12 mm de diâmetro com alcance de 50 mV/Pa e resposta plana de frequência de 1 Hz a 10 kHz. O

amplificador utilizado para ampliação do sinal fotoacústico foi do modelo 5110, fornecido pela EG & E Instruments.

Todos os espectros de fotoacústica foram obtidos em frequência de modulação de 21 Hz e gravados nos comprimentos de onda entre 200 e 800 nm. Os dados foram captados por uma interface e armazenados num computador. Os espectros obtidos com a fotoacústica foram normalizados considerando o sinal do negro de carbono.

A energia de *band gap* foi determinada pelo método direto, sendo adquirida a partir de um encaixe linear no gráfico obtido do quadrado do coeficiente de absorção ((Abs x (1240/λ))²) em função da energia do fóton (1240/λ) (ASTRATH *et al.*, 2006).

O comprimento de onda correspondente à energia da *band gap* dos catalisadores foi determinado a partir da Equação 11, descrita a seguir:

$$\lambda = \frac{h c}{E_{gap}} = \frac{1240}{E_{gap}} \quad \text{Equação 11}$$

Sendo:

λ = comprimento de onda (nm);

h = constante de Planck (4,13.10⁻¹⁵ eV.s);

c = velocidade da luz no vácuo (3,0.10¹⁷ nm s⁻¹);

E_{gap} = energia de *band gap* (eV).

4.2.6 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR por meio das medidas de transmitância no infravermelho foram realizadas no Departamento de Física (DFI/UEM) utilizando-se o Espectrômetro Bruker, resolução 4 cm⁻¹, 128 scans, faixa espectral 4000-400 cm⁻¹. Para realizar a leitura no equipamento 2 mg da amostra foram misturadas com 200 mg de KBr e pastilhadas sob alta pressão.

4.2.7 Ponto de carga zero (PCZ)

Para a determinação do PCZ foi empregado uma adaptação da metodologia dos “11 pontos” (REGALBUTO; ROBLES, 2004), que consiste em adicionar em um erlenmeyer 50 mg de catalisador e 50 mL de água desionizada, sob diferentes condições de pH inicial (2,

3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12). Após 24 horas sob agitação em uma incubadora tipo Shaker (Marconi), a 120 rpm e 25 °C, foi realizada a medição do pH final utilizando um pHmetro da Quimis modelo Q400RS. Por fim, foi construído um gráfico, colocando-se o pH final em função do pH inicial, que permite determinar o ponto de carga zero (PCZ). O pH do ponto de carga zero foi determinado pela média aritmética dos valores em que o pH se estabilizou, ou seja, exibiu repetidamente o mesmo valor de pH, em uma determinada faixa.

4.3 Unidade reacional

A unidade reacional representada na Figura 13 consistiu em um reator em batelada, em escala de bancada, com capacidade para 1000 mL, equipado com agitação magnética para manter a mistura homogênea e o catalisador em suspensão na solução. A radiação ultravioleta (UV) foi fornecida por uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W da marca Orolux sem o bulbo de proteção, isolada por um tubo de quartzo, posicionada a uma distância de 10 centímetros do efluente a ser tratado (SADIK *et al.*, 2007).

A unidade de reação foi isolada do ambiente utilizando-se uma caixa metálica de aço revestida internamente com lâmina de alumínio, de modo a não ocorrer vazamento de radiação UV para o ambiente externo, por ser prejudicial à saúde, além de isolar o sistema da iluminação ambiente.

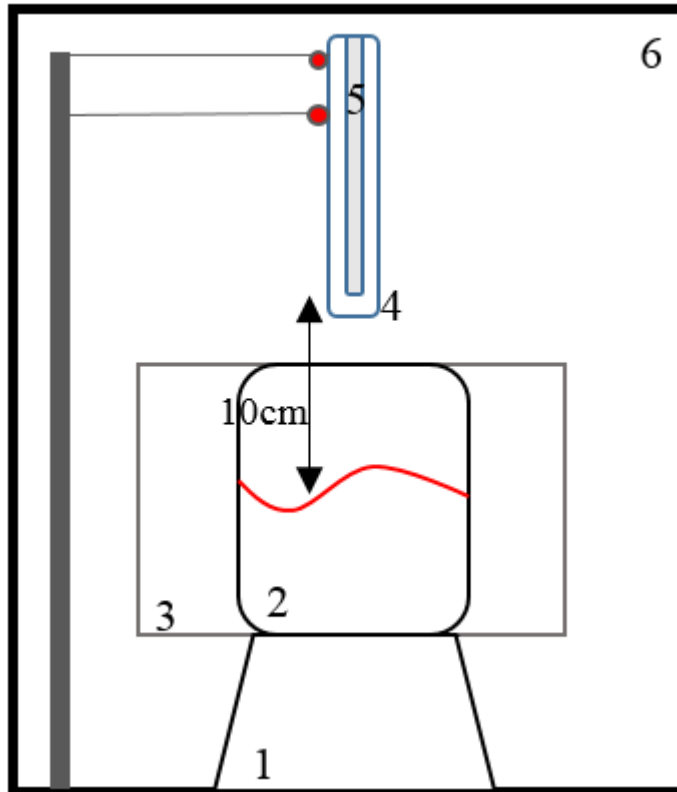


Figura 13: Desenho esquemático da unidade reacional.

Legenda: 1- agitador magnético; 2- solução contendo o contaminante; 3- banho termostático; 4- bulbo de quartzo; 5- lâmpada 125 W; 6- caixa de aço.

4.4 Ensaios experimentais

Os óxidos comerciais puros e os catalisadores preparados pelos métodos da impregnação com excesso de solvente e sol-gel, calcinados e não calcinados, foram avaliados quanto à sua atividade na descoloração do corante Vermelho Ponceau 4R e na degradação da cafeína. Previamente aos ensaios fotocatalíticos, foram realizados ensaios de fotólise, na ausência de catalisadores e ensaios de adsorção na ausência de radiação UV. Os ensaios de fotólise tiveram por finalidade verificar a contribuição da radiação na descoloração do corante e na remoção da cafeína. Os ensaios realizados somente na presença dos catalisadores, por sua vez, tiveram por finalidade verificar a contribuição da adsorção na remoção do contaminante adsorvido na superfície do catalisador avaliado. Todos os ensaios foram realizados em fase líquida na unidade de reação representada na Figura 13.

4.4.1 Solução estoque

Para realização dos ensaios experimentais, preparou-se uma solução estoque do corante Vermelho Ponceau 4R (cedido gentilmente pela empresa Duas Rodas) e outra solução estoque da cafeína (Aldrich, pureza 99%), ambas utilizando água de osmose reversa, em concentrações de 100 ppm. Posteriormente, para preparar o efluente sintético a ser tratado, as soluções estoques foram diluídas para se obter uma concentração inicial do contaminante de 10 ppm.

4.4.2 Fotólise e adsorção

Os ensaios de fotólise foram realizados por um período de 300 minutos. Em intervalos determinados, de 15 em 15 minutos, alíquotas de 3 mL do efluente eram coletadas e, posteriormente enviadas para análises espectrofotométricas para o acompanhamento da reação. A concentração do contaminante foi avaliada em espectrofotômetro UV-VIS da Shimadzu[®], modelo UV-1800.

Por sua vez, para determinar se ocorria adsorção e qual o tempo que o equilíbrio era atingido neste processo realizou-se os testes de adsorção na ausência de luz e presença dos catalisadores óxidos (TiO₂ comercial, ZnO comercial e TiO₂ sol-gel, todos calcinados) e metal-óxido (5%Fe/TiO₂ calcinado) tanto para o corante alimentício quanto para a cafeína. Nestes ensaios, 600 mL do efluente contendo o contaminante foram mantidos sob agitação durante 180 minutos. Alíquotas de 3 mL do efluente eram coletadas em intervalos de 15 em 15 minutos, filtradas utilizando-se um suporte de aço inoxidável e membranas 0,22 µm, fornecidos pela Millipore e enviadas para análises espectrofotométricas para o acompanhamento do processo. Os tempos de equilíbrio determinados nestes ensaios foram utilizados na realização dos ensaios fotocatalíticos propriamente ditos, descritos a seguir.

4.4.2 Fotocatálise

Após determinar o tempo que o equilíbrio era atingido no processo de adsorção, para cada contaminante, foram realizados ensaios no escuro visando determinar a contribuição da adsorção no processo de remoção e, em seguida os ensaios fotocatalíticos propriamente ditos visando determinar e quantificar a remoção do contaminante somente por fotocatalise. Estes ensaios foram realizados na presença dos catalisadores óxidos comerciais puros,

óxidos mistos e metal-óxidos, sintetizados pelos métodos da impregnação com excesso de solvente e sol-gel, calcinados e não calcinados e tiveram duração total de 300 minutos.

Desta forma, para o corante Vermelho Ponceau 4R, os primeiros 120 minutos de reação (tempo de equilíbrio determinado no ensaio adsorção) foram conduzidos no escuro, a fim de avaliar a adsorção do corante na superfície do catalisador, e os 180 minutos finais na presença da radiação ultravioleta. Para a cafeína, os primeiros 60 minutos de reação (tempo de equilíbrio adsorção) foram conduzidas no escuro, e os 240 minutos finais na presença da radiação UV.

A massa de catalisador utilizada em todas as reações foi de 0,05 g, mantidas em suspensão na solução, e o volume de efluente a ser tratado foi de 600 mL, mantido em agitação magnética constante. Em tempos pré-determinados (Tabela 8), alíquotas de 3 mL do efluente eram coletadas, filtradas utilizando-se um suporte de aço inoxidável e membranas 0,22 μm , fornecidos pela Millipore para retirada do catalisador, e após, enviadas para análise para o acompanhamento da reação no espectrofotômetro UV-VIS.

As reações foram efetuadas na pressão atmosférica e na temperatura de 20 °C, que foi mantida constante por um banho termostatzado (Quimis, modelo Q214M2). A Tabela 9 demonstra as condições experimentais utilizadas nas reações fotocatalíticas.

Tabela 9: Condições experimentais utilizadas nos ensaios fotocatalíticos.

Parâmetros das Reações	Condições Experimentais
Temperatura	20 °C
Pressão	Atmosférica
Tempo Máximo de reação	300 minutos
Concentração inicial do contaminante	10 ppm
pH	Natural
Massa de catalisador	0,05 g
Volume do reator	1000 mL
Volume reacional	600 mL
Coleta de alíquotas adsorção corante	15, 30, 45, 60, 75, 90, 120 minutos
Coleta de alíquotas adsorção cafeína	15, 30, 45, 60 minutos
Coleta de alíquotas fotocatalise corante	135, 150, 165, 180, 195, 210, 225, 240, 255, 270, 285, 300 minutos
Coleta de alíquotas fotocatalise cafeína	75, 90, 105, 120, 135, 150, 165, 180, 195, 210, 225, 240, 255, 270, 285, 300 minutos

4.5 Análise espectrofotométrica

A análise espectrofotométrica foi realizada em um espectrofotômetro UV-VIS da marca Shimadzu, modelo UV-1800 para o acompanhamento da reação e determinação da concentração residual dos contaminantes, como já mencionado anteriormente. Antes da análise propriamente dita, foi realizada uma varredura na amostra para determinar em qual comprimento de onda ocorria a máxima absorção dos contaminantes. O valor encontrado para o comprimento de onda foi de 512 nm para o corante Vermelho Ponceau 4R e 272 nm para a cafeína (Figuras 14 e 15, respectivamente). Valores similares foram encontrados por Sadik, Nashed, Demerdash (2007) e por Sacco, Vaiano, Matarangolo (2018).

Os valores obtidos para os comprimentos de onda na máxima da absorbância possibilitaram a obtenção da curva de calibração para ambos os contaminantes (Figuras 14 e 15).

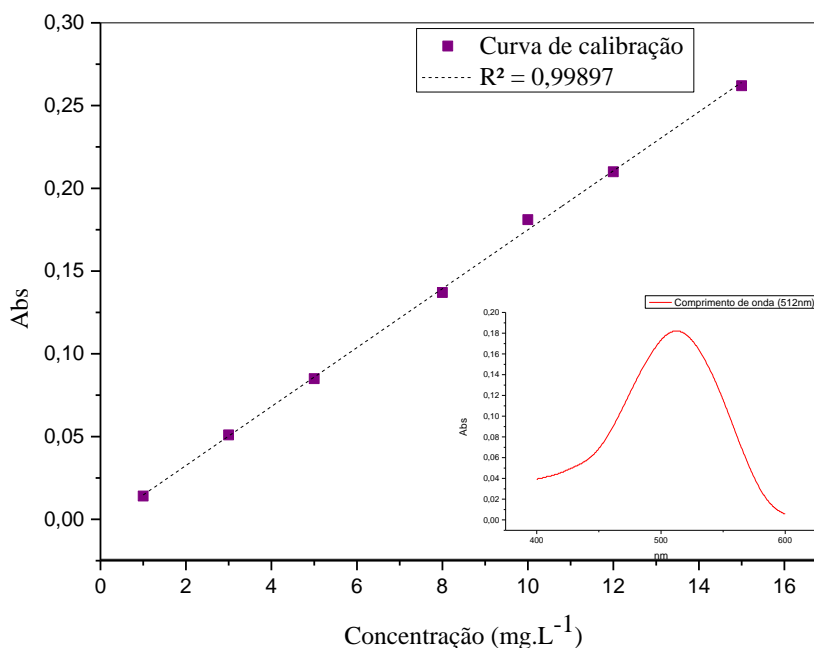


Figura 14: Curva de calibração e absorbância máxima Vermelho Ponceau 4R.

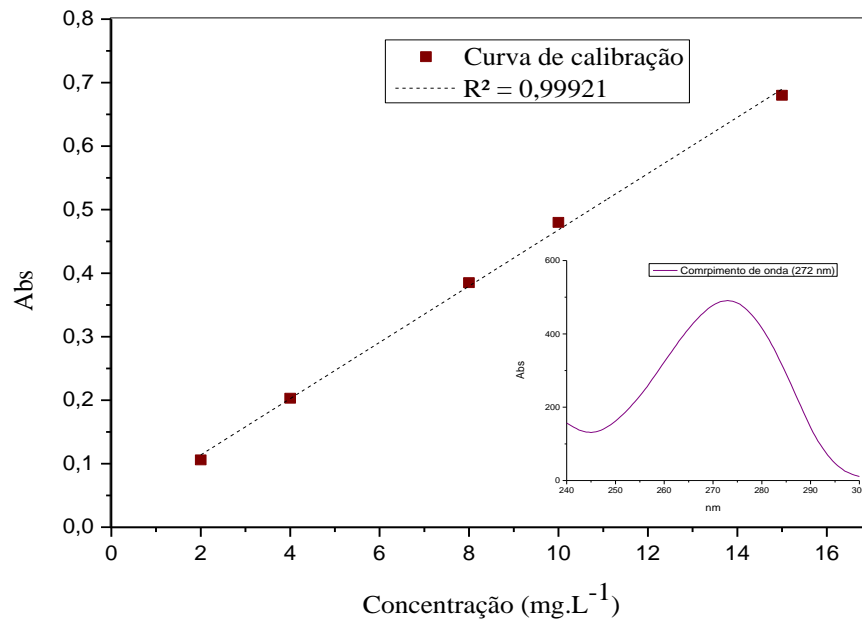


Figura 15: Curva de calibração e absorbância máxima cafeína.

Desta forma, o monitoramento da descoloração do efluente sintético contendo o corante Vermelho Ponceau 4R e a degradação de cafeína foi realizado por meio de espectroscopia UV-VIS, com a qual foi possível calcular a porcentagem de descoloração e a concentração do contaminante, por meio da relação entre a leitura da absorbância, no comprimento de onda máximo, e a concentração determinada pela curva de calibração, pela Equação 12.

$$\text{Descoloração/degradação da cafeína (\%)} = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) * 100 \quad \text{Equação 12}$$

Sendo,

C = Concentração no tempo t,

C₀ = Concentração inicial.

4.6 Cinética das reações fotocatalíticas

As curvas cinéticas obtidas com a descoloração/degradação dos contaminantes foram confeccionadas utilizando os dados normalizados da concentração do contaminante (C/C₀) em função do tempo de reação, considerando-se apenas a reação fotocatalítica, isto é, após o equilíbrio da adsorção ter sido alcançado. O estudo cinético foi realizado por meio do

ajuste dos dados obtidos experimentalmente aos modelos cinéticos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem.

As velocidades específicas de reação (k) e o coeficiente de correlação (R^2) de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem foram determinados a partir da regressão não linear utilizando *software* Polymath® 6.10, disponível nos computadores do laboratório de informática localizado no DEQ.

Para a determinação da velocidade específica no ajuste de pseudoprimeira ordem foi utilizada a Equação 13.

$$\frac{dC}{dt} = -kC \quad \text{Equação 13}$$

Integrando, obteve-se a Equação 14:

$$\frac{C}{C_0} = e^{-kt} \quad \text{Equação 14}$$

Rearranjando, obteve-se a Equação 15, utilizada para o ajuste das curvas cinéticas.

$$C = C_0 e^{-kt} \quad \text{Equação 15}$$

Em que:

k = constante de velocidade de pseudoprimeira ordem (min^{-1});

C = concentração no tempo t (mg.L^{-1});

C_0 = concentração inicial (mg.L^{-1});

t = tempo (min).

Para o cálculo da velocidade específica no ajuste de pseudossegunda ordem foi utilizada a Equação 16.

$$\frac{dC}{dt} = -kC^2 \quad \text{Equação 16}$$

Integrando, obteve-se a Equação 17:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_o} + kt \quad \text{Equação 17}$$

Rearranjando, obteve-se a Equação 18, utilizada para o ajuste dos dados.

$$C = \frac{C_o}{1 + C_o kt} \quad \text{Equação 18}$$

Em que:

k = constante de velocidade de pseudosegunda ordem ($\text{mg.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$);

C = concentração no tempo t (mg.L^{-1});

C_o = concentração inicial (mg.L^{-1});

t = tempo (min).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos com as caracterizações dos catalisadores e com os ensaios fotocatalíticos, adsorção e fotocatalise.

5.1 Caracterização dos catalisadores

5.1.1 Medidas de adsorção/dessorção de N₂

Os valores da área específica (S_o), do volume específico (V_p) e do diâmetro médio de poros (d_p) obtidos com as medidas de adsorção-dessorção de N₂ para os catalisadores óxidos comerciais puros, suportados e sol-gel, não calcinados e calcinados a 400 °C encontram-se na Tabela 10. Para os catalisadores TiO₂ calcinado e 5%Fe/ZnO calcinado, não foi possível determinar os valores do volume de poros e diâmetro médio de poros, pois as medidas foram realizadas somente na faixa de $P/P_0 \sim 0,05$ a $0,30$, por problemas técnicos no equipamento, o que possibilitou somente a determinação da área específica.

Tabela 10: Área específica (S_o), Volume de poros (V_p) e Diâmetro médio (d_p) de poros.

Catalisador	S_o (m ² /g)		V_p (cm ³ /g)		d_p (nm)	
	não cal	cal	não cal	cal	não cal	cal
TiO ₂	26	19	0,05	-	7,33	-
5%Fe/TiO ₂	11	28	0,02	0,04	8,43	5,60
TiO ₂ sol-gel	217	97	0,15	0,17	2,90	7,24
5%Fe/TiO ₂ sol-gel	190	21	0,09	0,03	2,05	5,88
ZnO	12	25	0,02	0,04	8,52	7,65
5%Fe/ZnO	12	12	0,02	-	8,30	-
15%ZnO/TiO ₂	10	12	0,02	0,02	8,13	7,38
5%Fe-15%ZnO/TiO ₂	24	19	0,04	0,03	7,01	7,46

Os óxidos comerciais não calcinados (TiO₂ e ZnO) apresentaram áreas específicas de 26 m²/g e 12 m²/g, respectivamente. O tratamento térmico de calcinação diminuiu a área específica do TiO₂ (19 m²/g) e aumentou o valor da área para o ZnO (25 m²/g). O volume de poros encontrado para o TiO₂ não calcinado foi maior do que o valor encontrado para o ZnO (também não calcinado). Para o ZnO, a calcinação aumentou o volume de poros e não teve influência significativa no diâmetro médio de poros. Contudo, os óxidos puros

comerciais (TiO_2 e ZnO) apresentaram diâmetro médio de poros da mesma ordem de grandeza, não apresentando diferenças significativas mesmo após o tratamento térmico de calcinação.

De modo geral, de acordo com os resultados apresentados na Tabela 10, os catalisadores preparados pelo método sol-gel apresentam valores da área específica maiores do que as obtidas para seus pares preparados pelo método da impregnação com excesso de solvente, exceto para o Fe/TiO_2 sol-gel calcinado em que a área específica ($21 \text{ m}^2/\text{g}$) foi da mesma ordem de grandeza da obtida para o catalisador suportado Fe/TiO_2 calcinado ($28 \text{ m}^2/\text{g}$). Sendo assim, os resultados obtidos mostram que o método de síntese exerce influência significativa nas propriedades texturais e superficiais dos catalisadores, evidenciando a eficiência na utilização do método de preparação sol-gel para obtenção de catalisadores com elevadas áreas específicas (SANTOS, 1999).

Entre os catalisadores sol-gel, as maiores áreas encontradas seguiram a ordem: TiO_2 não calcinado > Fe/TiO_2 não calcinado > TiO_2 calcinado > Fe/TiO_2 calcinado, evidenciando a influência da calcinação nas propriedades dos catalisadores. Desta forma, para esses catalisadores, o tratamento térmico levou a uma diminuição nos valores de área específica, e um aumento nos valores de volume específico e diâmetro médio de poros, exceto para o Fe/TiO_2 sol-gel calcinado em que a calcinação diminuiu o volume específico de poros ($0,03 \text{ cm}^3/\text{g}$). De fato, Schmal (2011) afirma que os efeitos do processo de calcinação são significativos nas mudanças texturais e morfológicas, afetando a área específica, volume de poros e o diâmetro de poros do material. A área específica varia sensivelmente com a temperatura de calcinação, sendo que o aumento da temperatura provoca redução da área específica devido ao processo de sinterização, ou seja, ocorre a aglomeração dos cristais. Em concordância com o observado em relação ao aumento do diâmetro dos poros com o processo de calcinação, Schmal (2011) afirma que o diâmetro da partícula cresce com o aumento da temperatura de calcinação, e que esse comportamento pode ser atribuído ao crescimento dos cristais.

A titânia sol-gel, calcinada e não calcinada, apresentou elevados valores para o volume específico de poros, sendo os maiores entre todos os catalisadores estudados. Já a adição de ferro na titânia sol-gel, acarretou uma diminuição no valor da área específica, no volume específico e no diâmetro médio de poros, independente do tratamento térmico.

Resultados similares foram encontrados por Urio *et al.* (2014) ao prepararem catalisadores sol-gel pela mesma metodologia utilizada neste trabalho. O valor de área específica reportado pelos autores, para o catalisador $5\% \text{Fe/TiO}_2$ não calcinado foi de

225,14 m²/g, semelhante ao encontrado neste trabalho. Após a calcinação a 400 °C, os autores observaram que a área diminuiu para 67,83 m²/g. Para o TiO₂, o valor da área específica encontrado pelos autores para o catalisador não calcinado foi superior ao encontrado neste trabalho (329,40 m²/g), entretanto, após a calcinação a 400 °C, o valor reportado pelos autores foi inferior ao encontrado neste trabalho (81,60 m²/g).

Ainda por meio da Tabela 10, foi possível observar que o catalisador suportado 5%Fe/TiO₂, preparado pelo método da impregnação, não calcinado, apresentou área específica (11 m²/g) e volume de poros (0,02 cm³/g) significativamente menores do que os obtidos para o TiO₂ puro não calcinado (26 m²/g e 0,05 cm³/g). Já em relação ao diâmetro médio de poros, a adição de ferro provocou um pequeno aumento nos valores encontrados. Para o TiO₂, não calcinado, o valor encontrado para o diâmetro médio de poros foi de 7,33 nm enquanto que para o 5%Fe/TiO₂, não calcinado, o valor encontrado foi de 8,43 nm.

Contudo, para o catalisador suportado contendo 5% em massa, de ferro, o tratamento térmico de calcinação aumentou a área específica e o volume específico de poros, conduzindo a valores próximos aos obtidos para a titânia comercial não calcinada, enquanto que causou um decréscimo no diâmetro médio de poros. Para os catalisadores calcinados (TiO₂ e 5%Fe/TiO₂), a adição de ferro aumentou o valor da área específica em relação ao óxido comercial puro.

Hernandez *et al.* (2017) avaliaram o efeito que a dopagem de metais (Cu, Ag, Eu) exerce nas áreas superficiais do TiO₂. Os autores observaram um decréscimo de área para todas as amostras dopadas calcinados a 500 °C, em relação ao óxido puro. Esse comportamento foi justificado pela aglomeração que ocorre nas partículas após a dopagem com metais.

Com relação aos catalisadores a base de ZnO, observa-se pela Tabela 10 que o catalisador 5%Fe/ZnO apresentou valores de áreas específicas semelhante a área do óxido comercial puro não calcinado (12 m²/g), independente do tratamento térmico de calcinação. Resultados similares foram obtidos por Coelho *et al.* (2015), que também encontraram valor de 12 m²/g para a área específica ao estudar ZnO como catalisador na redução de mercúrio.

Em relação ao catalisador óxido misto, 15%ZnO/TiO₂, a heterojunção dos óxidos levou a uma diminuição na área específica dos catalisadores, independente do tratamento térmico de calcinação a 400 °C, quando comparados ao óxido puro.

Para esse catalisador, o tratamento térmico aumentou a área específica em relação ao seu par não calcinado, mas não exerceu influência no volume de poros, que se manteve o mesmo. Já o diâmetro médio de poros diminuiu com a calcinação.

A adição de ferro na mistura dos óxidos provocou um aumento na área específica e no volume específico de poros, independente do tratamento térmico.

O tratamento térmico a 400 °C, por sua vez, diminuiu a área específica e o volume específico de poros o que pode ser atribuído ao processo de sinterização. Contudo, tanto a adição de ferro na mistura de óxidos quanto a calcinação exerceram pouca ou nenhuma influência no diâmetro médio de poros.

Para os catalisadores preparados pelo método da impregnação com excesso de solvente as áreas específicas obedeceram a seguinte ordem: Fe/TiO₂ calcinado > Fe-ZnO/TiO₂ não calcinado > Fe-ZnO/TiO₂ calcinado > Fe/ZnO não calcinado = Fe/ZnO calcinado = ZnO/TiO₂ calcinado > Fe/TiO₂ não calcinado > ZnO/TiO₂ não calcinado.

Para os óxidos comerciais puros os valores da área específica obedeceram a seguinte ordem: TiO₂ não calcinado > ZnO calcinado > TiO₂ calcinado > ZnO não calcinado.

De acordo com os resultados obtidos, todos os catalisadores analisados, não calcinados e calcinados a 400 °C, preparados pelo método da impregnação com excesso de solvente e pelo método sol-gel, bem como os óxidos comerciais apresentaram características de mesoporos (2-50 nm).

A Figura 16 mostra um resultado típico de isotermas de adsorção-dessorção de N₂ obtidas com os catalisadores estudados, neste caso, para o catalisador TiO₂ sol-gel calcinado (tipo IV-A com histerese H2), enquanto a Figura 17 apresenta a isoterma obtida para o catalisador 5%Fe/TiO₂ calcinado preparado pelo método da impregnação com excesso de solvente (tipo II).

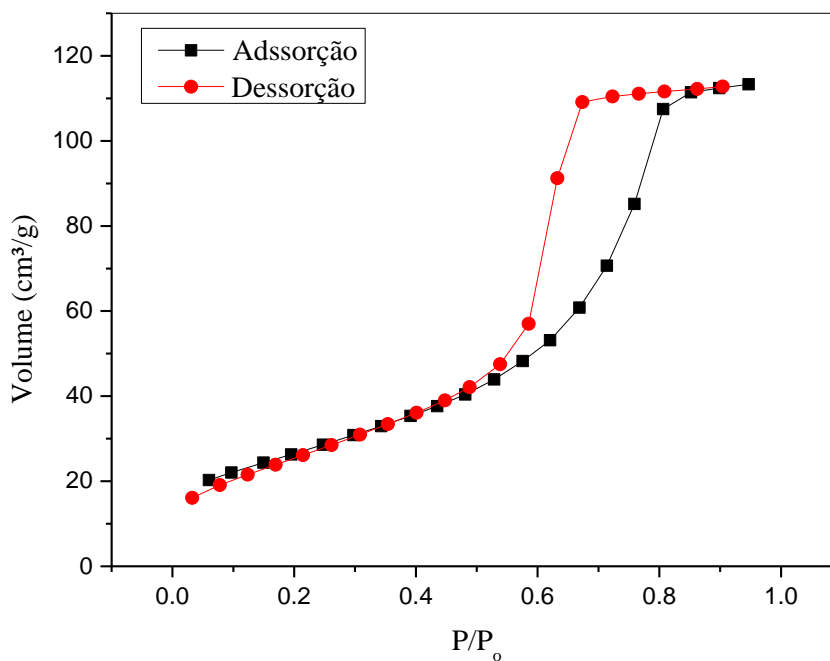


Figura 16: Isotermas de adsorção-dessorção N₂ para o catalisador TiO₂ sol-gel calcinado a 400°C.

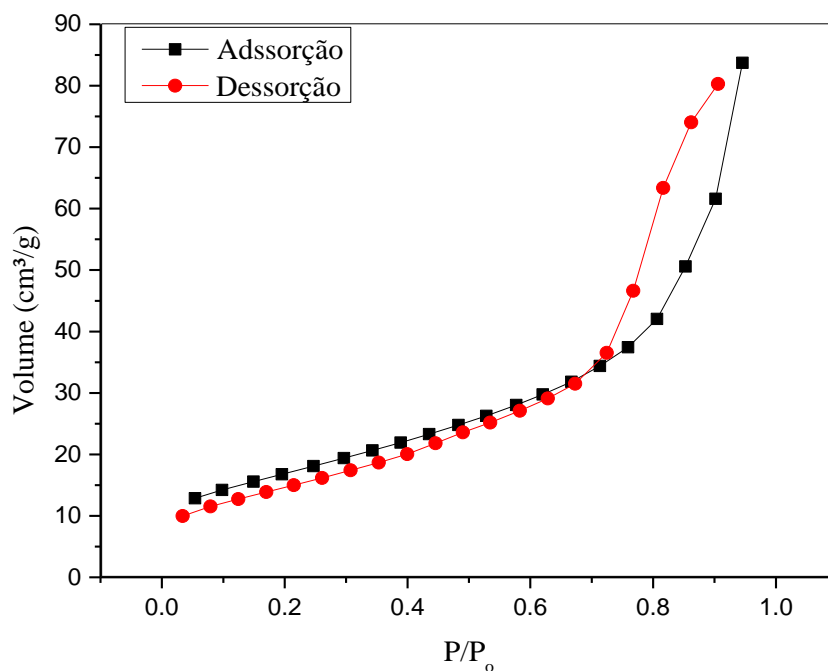


Figura 17: Isotermas de adsorção-dessorção N₂ para o catalisador suportado 5%Fe/TiO₂ calcinado a 400°C.

5.1.2 Microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva de raios X (MEV/EDS)

As análises por MEV/EDS foram realizadas para todos os catalisadores não calcinados e calcinados a 400 °C e os resultados podem ser visualizados nas Figuras 18 a 33.

Em todos os espectros EDS observam-se a presença do elemento ouro (Au) oriundo da metalização do material durante a preparação das amostras para análise.

As micrografias obtidas para o catalisador TiO₂ comercial, calcinado e não calcinado, são encontradas na Figura 18 e os espectros EDS estão representados na Figura 19.

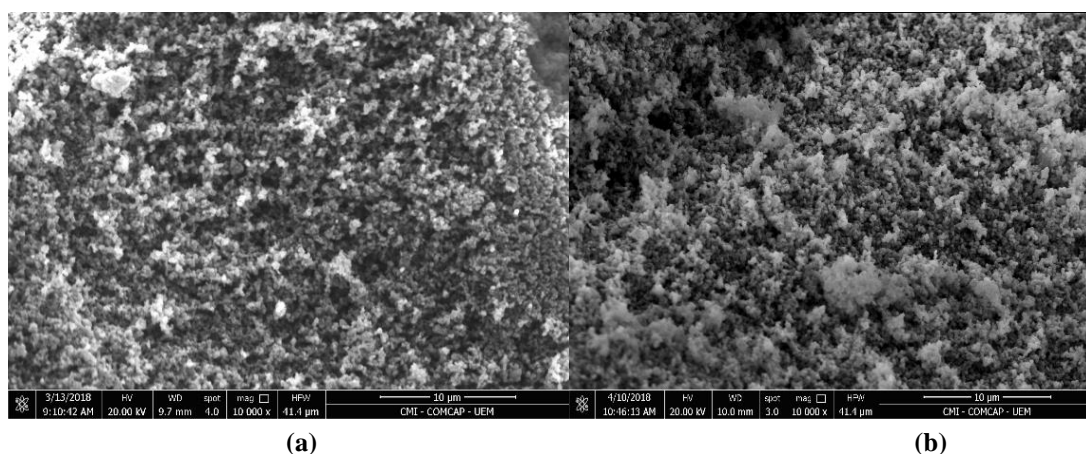


Figura 18: Micrografia do catalisador TiO₂, (a) calcinado, (b) não calcinado. Ampliação de 10000 vezes.

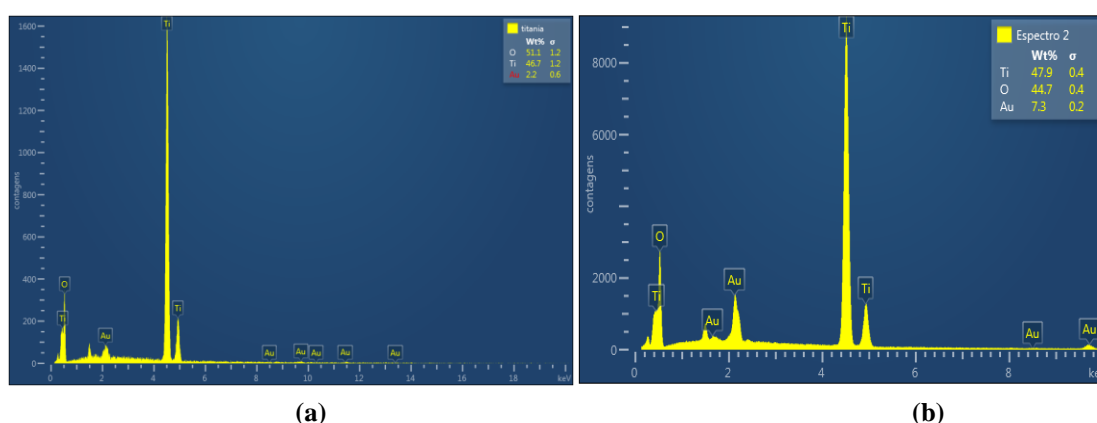


Figura 19: Espectro EDS do catalisador TiO₂, (a) calcinado, (b) não calcinado.

Foi possível observar que o catalisador possui uma estrutura porosa, não uniforme, e que a calcinação não provoca modificações aparentes na morfologia das partículas. Morfologia semelhante foi encontrada por Ananpattarachai *et al.* (2009) e Al-Johani *et al.* (2015). Foram identificados nos espectros EDS os elementos Ti e O. Para a titânia calcinada, a porcentagem mássica encontrada foi de 46,70% de titânio e 51,10% de oxigênio enquanto que para a titânia não calcinada foi de 47,90% de titânio e 44,70% de oxigênio.

As Figuras 20 e 21 apresentam, respectivamente, as micrografias e os espectros EDS para o catalisador suportado 5%Fe/TiO₂, calcinado e não calcinado.

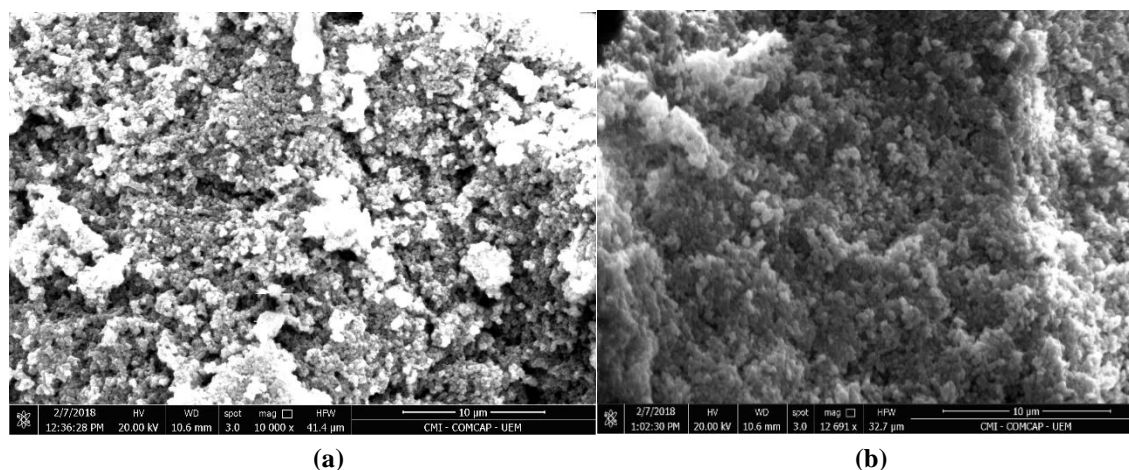


Figura 20: Micrografia do catalisador suportado 5%Fe/TiO₂, (a) calcinado com ampliação de 10000 vezes, (b) não calcinado com ampliação de 12691 vezes.

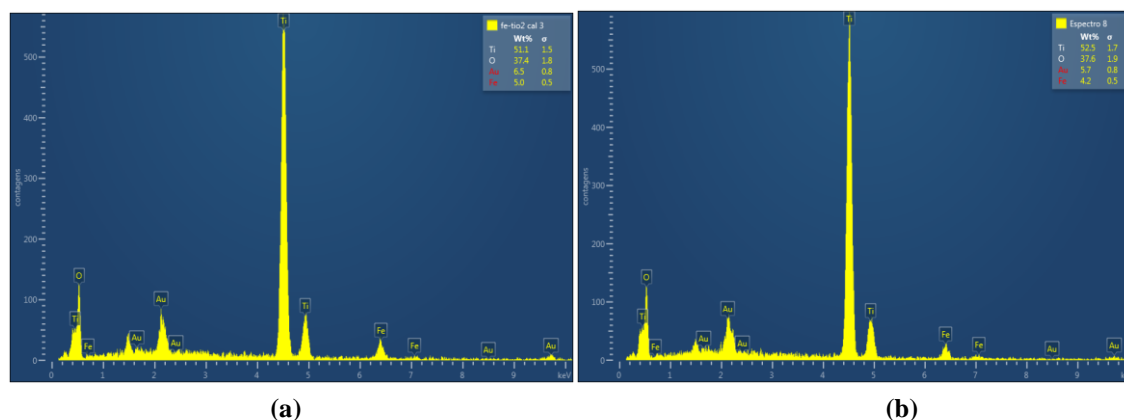


Figura 21: Espectro EDS do catalisador suportado 5%Fe/TiO₂, (a) calcinado, (b) não calcinado.

Observa-se pelas micrografias que este catalisador apresentou características semelhantes as obtidas para a titânia comercial, portando estrutura porosa, de distribuição não uniforme; indicando que a adição de ferro não modifica significativamente as características morfológicas da titânia.

Nos espectros EDS foram identificados os elementos Ti, O, Fe, nas porcentagens mássicas de 51,10%, 37,40%, 5%, respectivamente, para o catalisador calcinado. Para a amostra sem o tratamento térmico, as porcentagens mássicas encontradas foram 52,50% de Ti, 37,60% de O e 4,20% de Fe. A diferença encontrada na porcentagem mássica de ferro pode estar relacionada ao fato da técnica identificar os elementos presentes em uma porção específica da superfície da amostra (análise semi-quantitativa). Assim, esta diferença no porcentual obtido para o ferro pode estar relacionada à heterogeneidade da superfície causada pelo método de preparação que não produz catalisadores com elevada dispersão metálica.

As micrografias obtidas para o catalisador ZnO comercial calcinado e não calcinado estão representadas na Figura 22, e os espectros EDS são apresentados na Figura 23. O óxido de zinco não calcinado apresentou uma estrutura porosa. Resultados similares foram obtidos por Silva e colaboradores (2010), que observaram para o óxido de zinco puro calcinado a 300 °C partículas esféricas bem definidas.

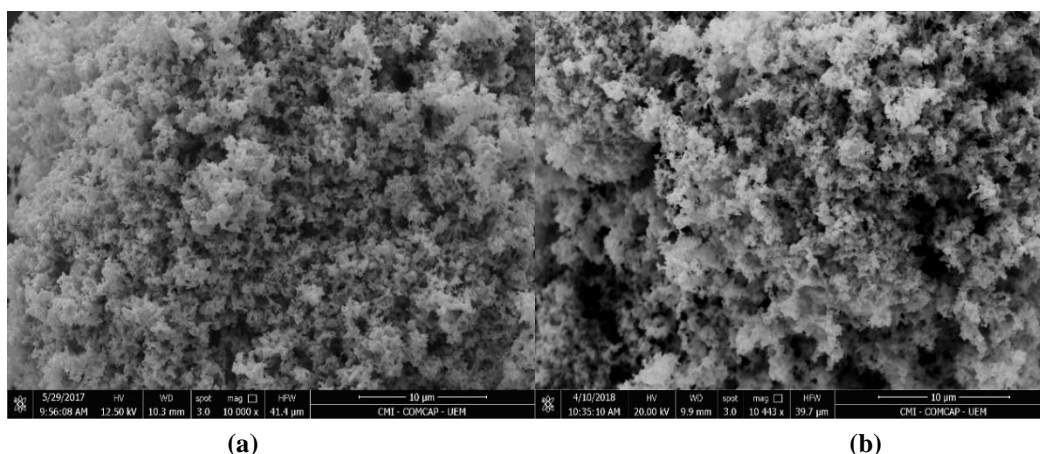


Figura 22: Micrografia do catalisador ZnO, (a) calcinado, (b) não calcinado. Ampliação de 10000 vezes.

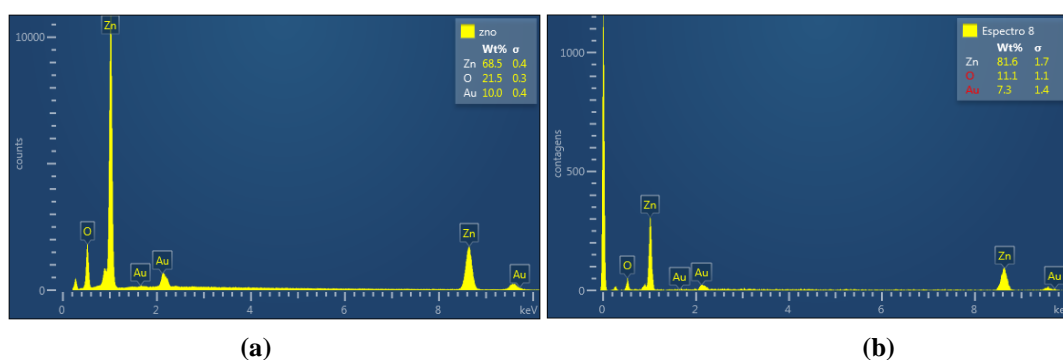
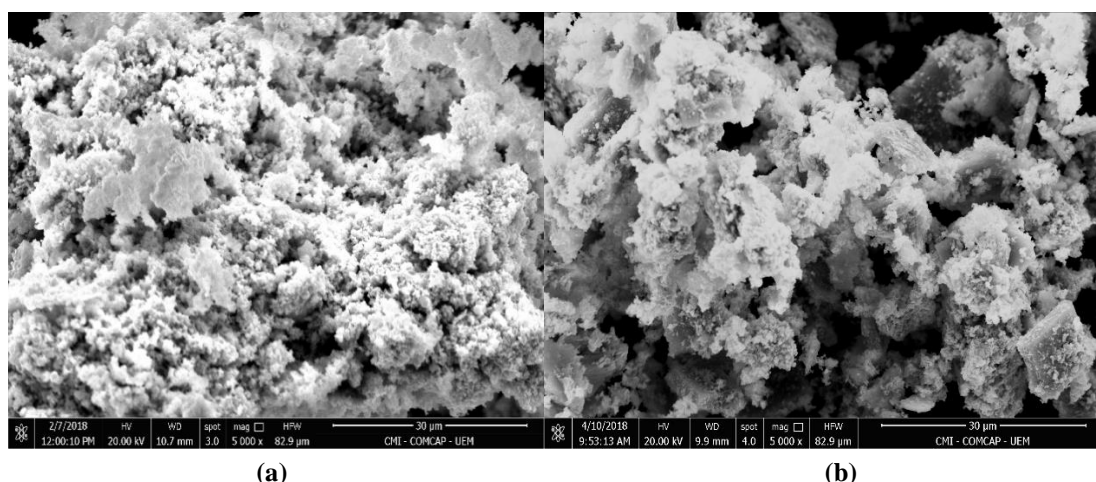


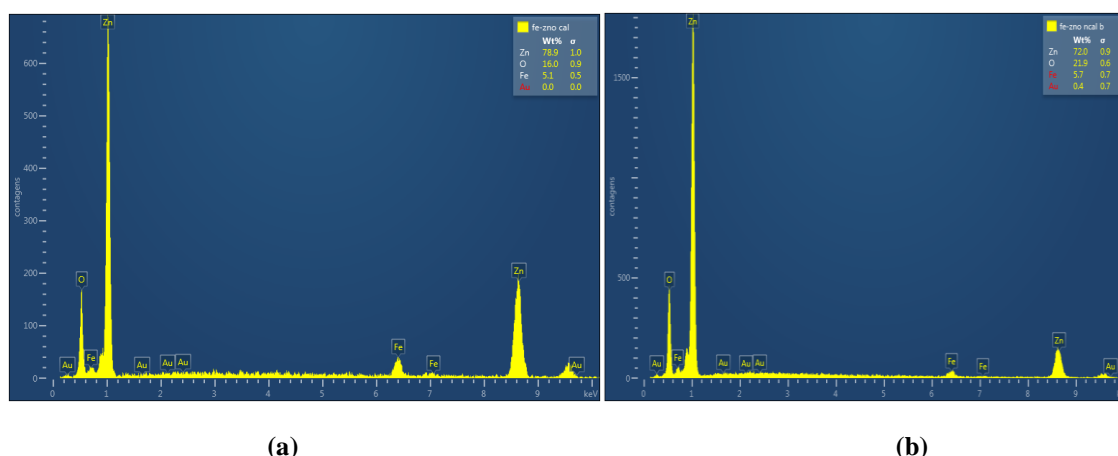
Figura 23: Espectro EDS do catalisador ZnO, (a) calcinado, (b) não calcinado.

De acordo com o representado na Figura 22, após a calcinação as partículas encontram-se mais agregadas entre si, em relação a amostra não calcinada. Os elementos identificados pelos espectros EDS foram Zn e O, nas porcentagens mássicas de 68,50% zinco e 21,50% de oxigênio para o catalisador calcinado e 81,60% de zinco e 11,10% de oxigênio para a amostra não calcinada.

Na Figura 24 podem ser visualizadas as micrografias obtidas para o catalisador contendo 5% em massa de ferro, suportado em ZnO (5%Fe/ZnO), calcinado e não calcinado e na Figura 25 os espectros EDS. Observa-se pelas micrografias que adição de ferro na superfície do óxido de zinco ocasionou mudanças na morfologia em relação ao precursor puro.



(a) (b)
Figura 24: Micrografia do catalisador 5%Fe/ZnO, (a) calcinado, (b) não calcinado. Ampliação de 5000 vezes.



(a) (b)
Figura 25: Espectro EDS do catalisador 5%Fe/ZnO, (a) calcinado, (b) não calcinado.

Na amostra sem o tratamento térmico notou-se a presença de cristais irregulares aglomerados, provavelmente decorrentes do processo de dopagem do ZnO com ferro. Após a calcinação, ainda foi possível notar a presença de aglomerados, entretanto em menor quantidade, provavelmente o tratamento térmico promoveu uma distribuição mais uniforme. Comportamento semelhante foi observado por Le *et al.* (2014), ao caracterizar compostos com diferentes razões mássicas de Fe/ZnO, em que as partículas das amostras de ZnO dopadas com Fe apresentaram-se em um estado aglomerado, e o tamanho das partículas diminuiu com a adição de Fe em comparação ao ZnO puro.

Nos espectros EDS os elementos identificados foram Zn, O e Fe, nas porcentagens mássicas de 78,90% de Zn, 16% de O e 5,10% de Fe, para o catalisador calcinado e de 72% de Zn, 21,90% de O e 5,70% de Fe para o catalisador não calcinado. Como discutido anteriormente, para o catalisador de titânio dopado com ferro, as diferenças nas porcentagens

mássicas observadas para o ferro podem estar relacionadas ao fato da técnica identificar os elementos presentes em uma região específica na superfície da amostra. Assim, a diferença no porcentual obtido para o ferro pode estar relacionada à heterogeneidade da superfície causada pelo método de preparação que não produz catalisadores com elevada dispersão metálica.

As micrografias obtidas para o catalisador 15%ZnO/TiO₂, calcinado e não calcinado, são apresentadas nas Figuras 26. Os espectros EDS, por sua vez, são apresentados na Figura 27.

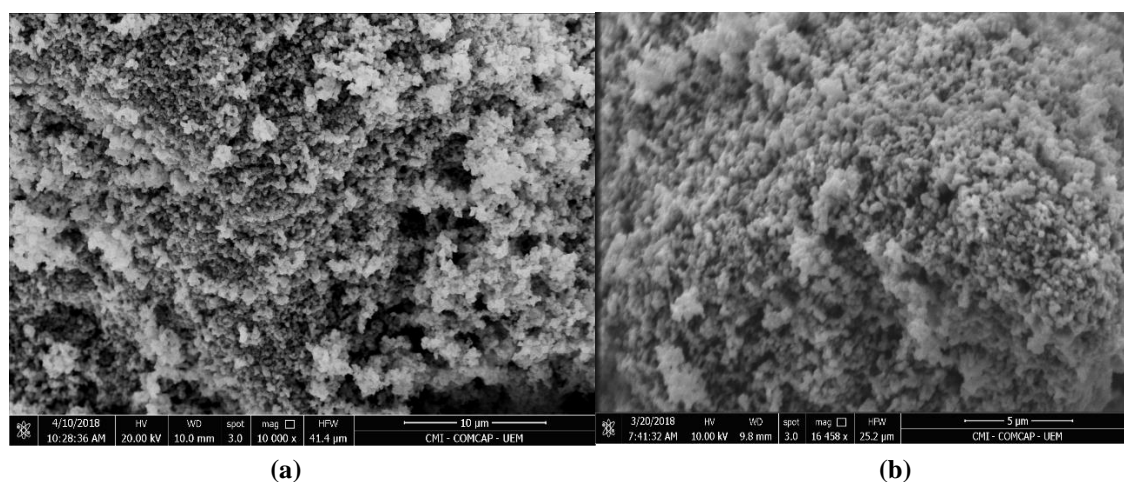


Figura 26: Micrografia do catalisador 15%ZnO/TiO₂, (a) calcinado com ampliação de 10000 vezes, (b) não calcinado com ampliação de 16458 vezes.

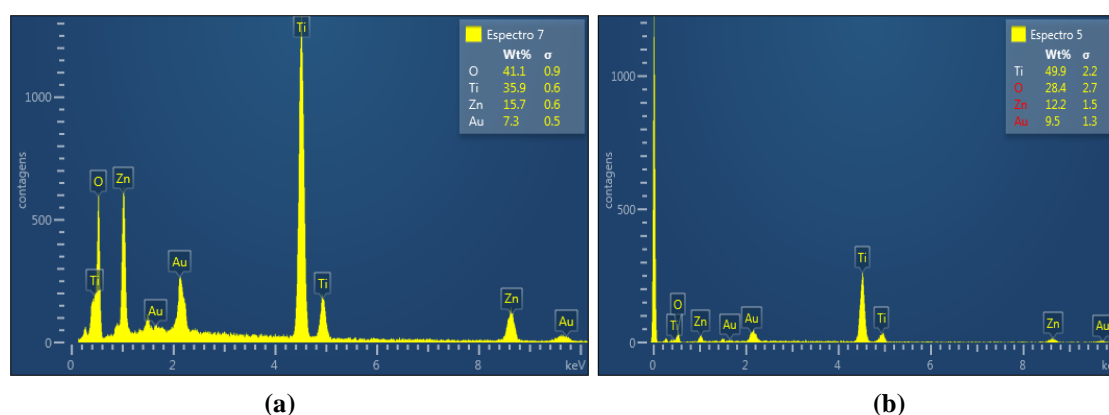


Figura 27: Espectro EDS do catalisador 15%ZnO/TiO₂, (a) calcinado, (b) não calcinado.

A mistura dos dois óxidos manteve a estrutura porosa, e não uniformidade das partículas de titânia pura, independente do tratamento térmico de calcinação. Resultados similares foram obtidos por Silva *et al.* (2010). Os autores observaram nas micrografias obtidas para a mistura do óxido de zinco em titânio, com porcentagens de ZnO de 3%, 10% e 20%, as mesmas características dos óxidos puros. Por sua vez, as porcentagens dos

elementos identificados pelos espectros EDS foram 35,90% e 49,90% de Ti, 41,10% e 28,40% de O, 15,70% e 12,20% de Zn, para as amostras calcinada e não calcinada, respectivamente.

As Figuras 28 e 29 apresentam, respectivamente, as micrografias e os espectros EDS obtidos para o catalisador 5%Fe-15%ZnO/TiO₂, calcinado e não calcinado.

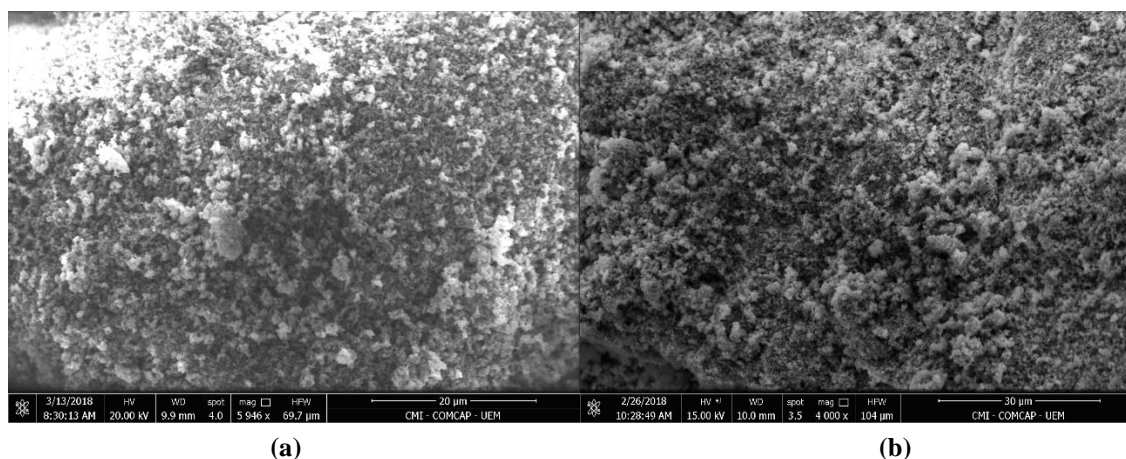


Figura 28: Micrografia do catalisador 5%Fe-15%ZnO/TiO₂, (a) calcinado com ampliação de 5946 vezes, (b) não calcinado com ampliação de 4000 vezes.

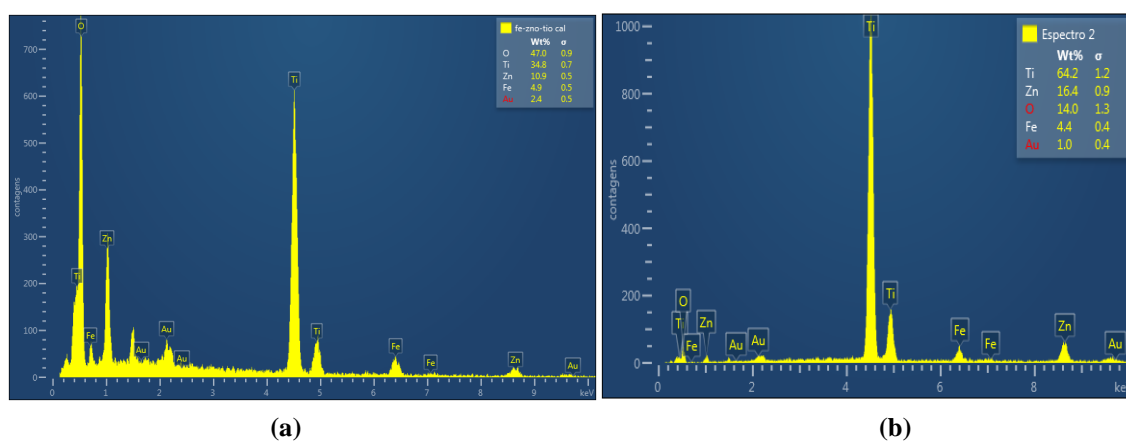


Figura 29: Espectro EDS do catalisador 5%Fe- 15%ZnO/TiO₂, (a) calcinado, (b) não calcinado.

Também, neste caso, pode-se observar que o catalisador preparado pela mistura dos dois óxidos promovido com ferro apresentou estrutura semelhante ao catalisador não dopado, ou seja, a adição de ferro na mistura ZnO-TiO₂ não provocou modificações aparentes na morfologia do catalisador, sendo possível observar somente a estrutura porosa do suporte. Resultado semelhante foi encontrado por Oliveira (2005) ao estudar catalisadores preparados pela mistura dos óxidos titânia e zinco, promovidos ou não com prata. O autor observou que a adição de prata na superfície dos óxidos mistos não modificou as

micrografias dos catalisadores estudados, indicando, assim, que a adição de prata não exerceu influência significativa na morfologia do óxido misto.

Pelos espectros de EDS foram identificados os elementos titânio, oxigênio, zinco e ferro. As porcentagens mássicas destes elementos foram 34,80% de Ti, 47% de O, 10,90% de Zn e 4,90% de Fe para o catalisador calcinado e, de 64,20% para o Ti, 14% de O, 16,40% de Zn e 4,40% de Fe para o catalisador não calcinado.

As micrografias e os espectros de EDS obtidos para catalisador TiO₂, calcinado e não calcinado, preparado pelo método sol-gel estão representados nas Figuras 30 e 31, respectivamente. De acordo com as micrografias a titânia sol-gel apresenta uma superfície não uniforme constituída por partículas de tamanhos e formas variadas, independente do tratamento térmico de calcinação.

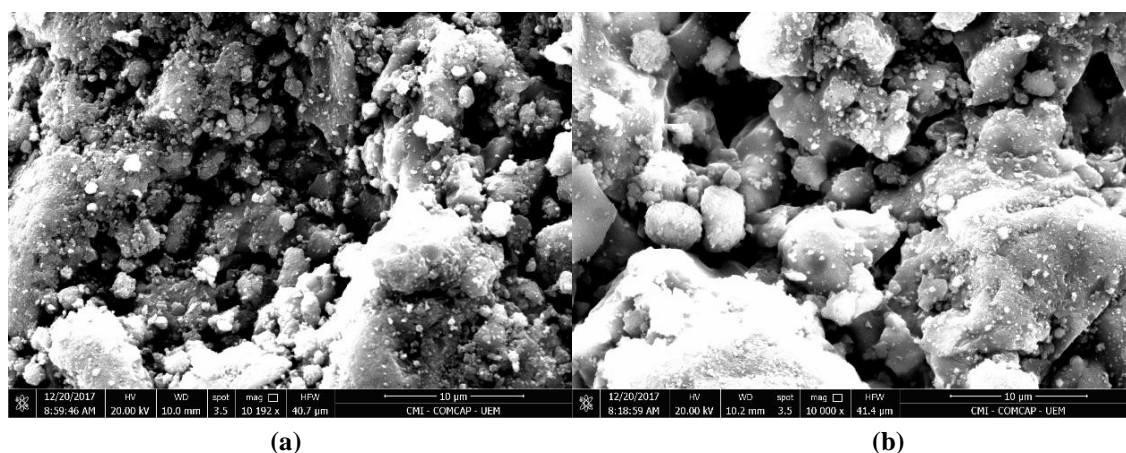


Figura 30: Micrografia do catalisador TiO₂ sol-gel, (a) calcinado, (b) não calcinado. Ampliação de 10000 vezes.

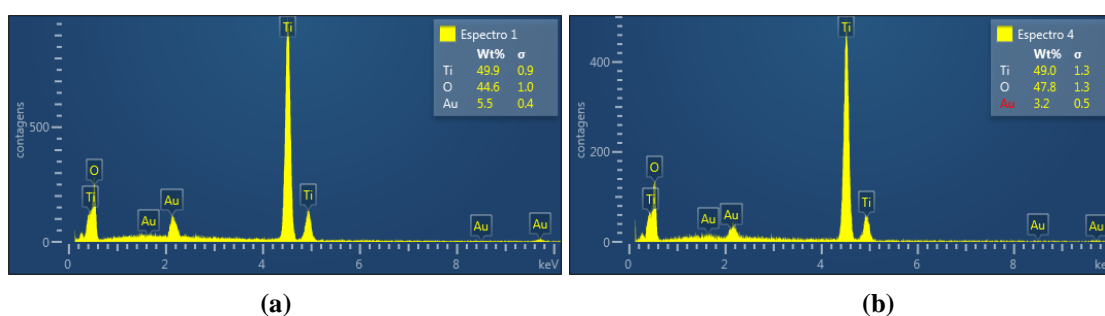


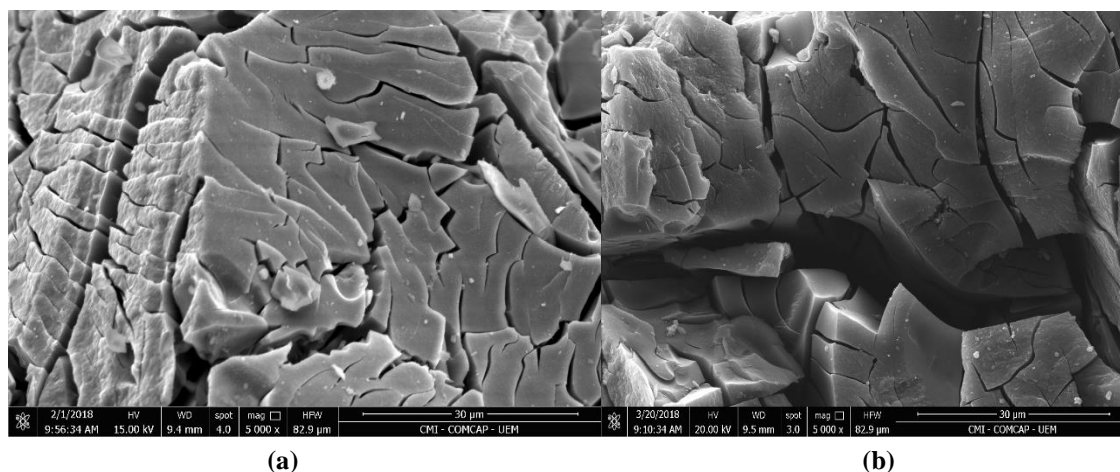
Figura 31: Espectro EDS do catalisador TiO₂ sol-gel, (a) calcinado, (b) não calcinado.

Contudo, a calcinação parece conduzir a uma superfície mais uniforme e com menos aglomerados do que a observada para a titânia sol-gel não calcinada. De fato, Haider e colaboradores (2017) encontraram resultados semelhantes para o TiO₂ obtido pela síntese sol-gel, em que as partículas exibiram formatos não uniformes. Fouladi *et al.* (2018) também

sintetizaram compostos pelo método sol-gel, utilizando isopropóxido de titânio como precursor, e por meio das micrografias das amostras constataram que a estrutura do catalisador é constituída por aglomerados e agregados de nanopartículas irregulares, que devem-se principalmente a alta energia superficial dos materiais, que tendem a se unir e se aglomerar para reduzir sua energia superficial.

Os elementos identificados nos espectros EDS foram titânio e oxigênio. As porcentagens mássicas destes elementos obtidas para o catalisador calcinado foram 49,90% de Ti e 44,60% de O e para o catalisador não calcinado foram 49% de Ti e 47,80% de O.

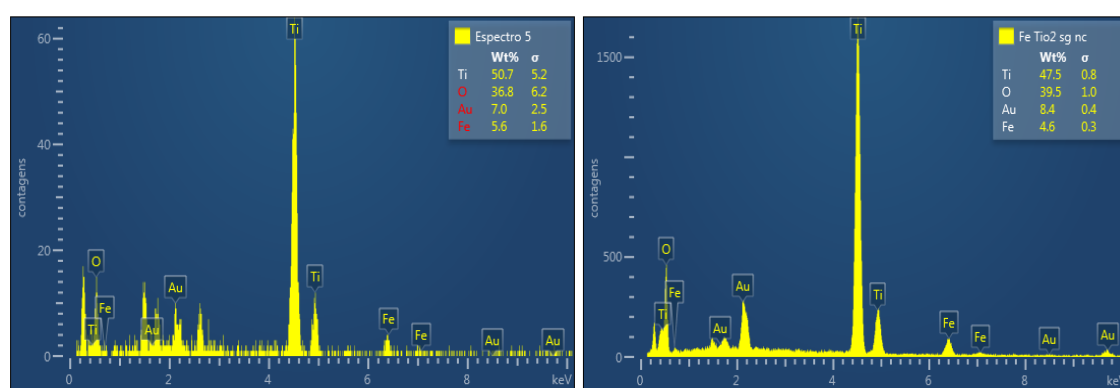
As micrografias obtidas para o catalisador 5%Fe/TiO₂ preparado pela síntese sol-gel, calcinado e não calcinado, são apresentadas na Figura 32, e os espectros EDS na Figura 33.



(a)

(b)

Figura 32: Micrografia do catalisador 5%Fe/TiO₂ sol-gel, (a) calcinado, (b) não calcinado. Ampliação de 5000 vezes.



(a)

(b)

Figura 33: Espectro EDS do catalisador 5%Fe/TiO₂ sol-gel, (a) calcinado, (b) não calcinado.

De acordo com o representado na Figura 32, o catalisador sol-gel contendo ferro apresenta uma estrutura mais rígida e menos porosa do que a titânia sol-gel. Esta estrutura não é alterada pelo tratamento térmico de calcinação.

As porcentagens mássicas dos elementos identificados nos espectros EDS foram 50,70% de Ti, 36,80% de O, 5,60% de Fe para a amostra calcinada, e, 47,50% de Ti, 39,50% de O, 4,60% de Fe para a amostra não calcinada.

5.1.3 Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X obtidos para os óxidos puros, bem como para os catalisadores suportados e sol-gel, calcinados a 400 °C e não calcinados, são apresentados nas Figuras 34 a 41. Vale ressaltar que os picos observados foram comparados com o banco de dados do programa X'Pert HighScore e com os padrões publicados pela JCPDS (1995).

Na Figura 34 estão representados os difratogramas obtidos para o TiO₂ comercial, não calcinado e calcinado. Foi possível perceber que o tratamento térmico a 400 °C não influenciou significativamente na cristalinidade do óxido puro.

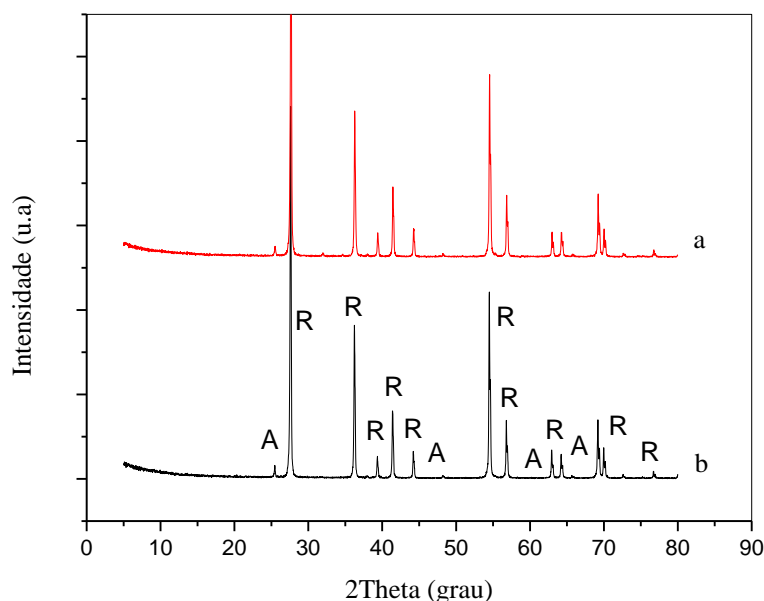


Figura 34: Difratograma do catalisador comercial TiO₂, a) não calcinado, b) calcinado.
Legenda: A: anatase; R: rutilo.

Os picos identificados característicos em $2\theta = 27^\circ, 36^\circ, 39^\circ, 41^\circ, 44^\circ, 54^\circ, 56^\circ, 62^\circ, 64^\circ, 65^\circ, 69^\circ, 72^\circ, 76^\circ$, do banco de dados, correspondem a fase rutilo de estrutura tetragonal, sendo esta a fase predominante. Também foi possível notar por meio dos picos característicos em $2\theta = 25^\circ, 37^\circ, 48^\circ, 62^\circ, 69^\circ$, picos de menor intensidade correspondentes a fase anatase tetragonal. Os resultados obtidos estão de acordo com o descrito na literatura (SANTACRUZ-CHAVES *et al.*, 2015; KITTURE *et al.*, 2011; LAZARO *et al.*, 2012).

Na Figura 35 estão representados os difratogramas obtidos para o catalisador suportado 5%Fe/TiO₂, não calcinado e calcinado. Assim como para o TiO₂ comercial, foi possível identificar a predominância da fase cristalina rutilo tetragonal.

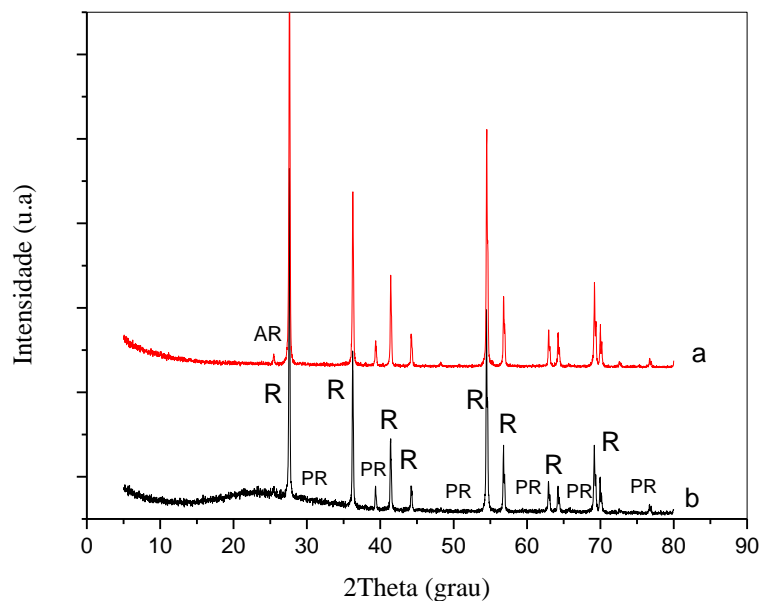


Figura 35: Difratograma do catalisador suportado 5%Fe/TiO₂, a) não calcinado, b) calcinado.
Legenda: R: rutilo; PR: pseudorutilo; AR: arizonita.

Além disso, para o catalisador calcinado e não calcinado, apareceram picos correspondentes a fase pseudorutilo hexagonal (Fe₂Ti₃O₉) em $2\theta = 36^\circ, 41^\circ, 54^\circ, 56^\circ, 69^\circ, 76^\circ$. De acordo com Ferreira (2006), a fase pseudorutilo é composta pela presença do óxido de ferro na forma ilmenita juntamente com rutilo. Para o catalisador não calcinado, observa-se a presença de um pico de baixa intensidade, correspondentes a fase arizonita ($2\theta = 27^\circ$), que é uma mistura impura de hematita, ilmenita, anatase e rutilo (FERREIRA, 2006). De acordo com estes resultados foi possível observar que a preparação do catalisador pelo método da impregnação com excesso de solvente promoveu o contato íntimo entre todos os componentes presentes no meio produzindo um material com fases cristalinas diferentes das fases dos precursores.

Na Figura 36 estão representados os difratogramas obtidos para o ZnO comercial, calcinado e calcinado. De acordo com os resultados obtidos, os picos característicos identificados, $2\theta = 31^\circ, 34^\circ, 36^\circ, 47^\circ, 56^\circ, 62^\circ, 66^\circ, 68^\circ, 69^\circ, 72^\circ, 77^\circ$, do banco de dados correspondem a fase zíncita hexagonal, sendo esta a fase cristalina predominante, independente da calcinação a 400 °C. Desta forma, foi possível observar que o tratamento térmico não influenciou na cristalinidade do óxido puro. Resultados similares foram obtidos

por Pan *et al.* (2016) que também encontraram zincita hexagonal como a fase cristalina predominante ao estudar ZnO como catalisador. As regiões cristalinas do óxido de zinco na forma de zincita também é reportado na literatura por outros pesquisadores (LE *et al.*, 2014; SILVA, 2012; TIAN *et al.*, 2009; FONTANA *et al.*, 2018; ASSAKER *et al.*, 2015; ZHANG e MU, 2007; DAO *et al.*, 2016).

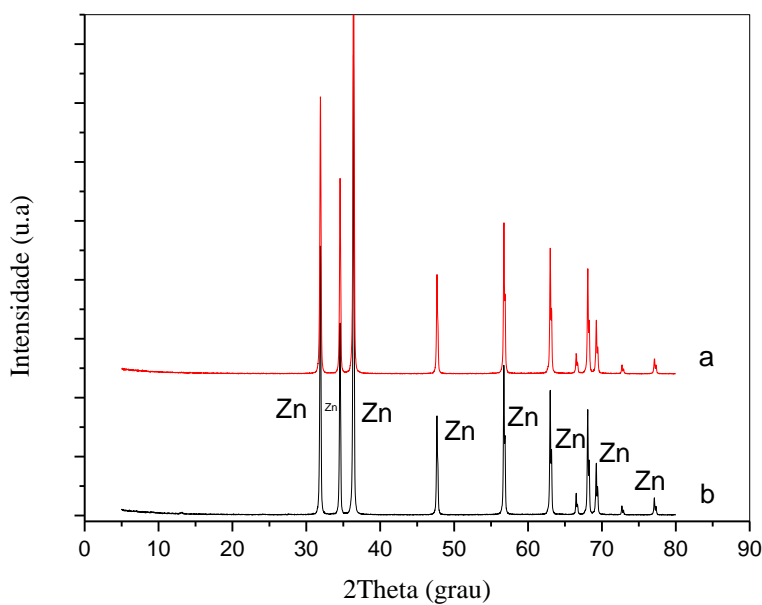


Figura 36: Difratograma do catalisador comercial ZnO, a) não calcinado, b) calcinado.
Legenda: Zn: zincita.

Na Figura 37 estão representados os difratogramas obtidos para o catalisador contendo 5%, em massa, de ferro suportado em ZnO (5%Fe/ZnO). Assim como para o óxido comercial ZnO foi identificado a predominância da fase zincita hexagonal.

Para este catalisador foi possível observar que o tratamento térmico exerceu uma influência significativa na formação das fases cristalinas presentes na superfície do catalisador. Para o catalisador não calcinado, foi possível identificar picos característicos em $2\theta = 9^\circ, 14^\circ, 18^\circ, 19^\circ, 22^\circ, 23^\circ, 25^\circ, 27^\circ, 28^\circ, 30^\circ, 32-36^\circ, 38^\circ, 39^\circ, 40^\circ, 41^\circ, 43^\circ, 46^\circ, 48^\circ, 49^\circ, 58^\circ, 59^\circ$ do banco de dados, a presença de picos de baixa intensidade correspondentes a hidróxido de zinco nitrato hidratado ($Zn_5(OH)_8(NO_3)_2(H_2O)_2$) com estrutura monoclinica, além da predominância da fase zincita hexagonal. Já para o catalisador calcinado, além da fase zincita hexagonal, com picos mais intensos em relação ao catalisador não calcinado, observa-se a presença de óxido de ferro na forma magnetita (Fe_3O_4) com estrutura ortorrômbica ($2\theta = 18^\circ, 29^\circ, 43^\circ, 47^\circ, 53^\circ, 56^\circ, 62^\circ, 66^\circ$).

Dao *et al.* (2016) ao estudarem catalisadores de ZnO dopados com metais (Al, Fe, Cu) calcinados a 500 °C, por DRX, encontraram regiões cristalinas na forma zincita. Os autores observaram que os difratogramas obtidos para o ZnO dopado com Al ou Cu não apresentaram novos picos, sugerindo que a dopagem não modificou a composição de fases. No entanto, os autores observaram por meio dos difratogramas obtidos com a amostra dopada com Fe, o surgimento de um pequeno pico em $2\theta = 33^\circ$ que foi atribuído ao óxido de ferro na forma Fe_2O_3 . Além disso, os autores observaram que os picos de DRX das amostras de ZnO dopado com metais são mais assimétricos do que os da amostra de ZnO não dopada.

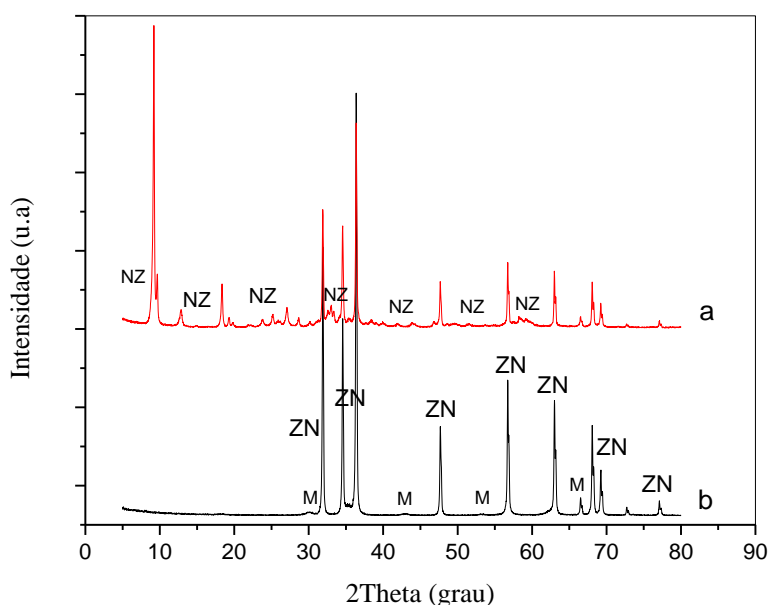


Figura 37: Difratograma do catalisador suportado 5% Fe/ZnO, a) não calcinado, b) calcinado.
Legenda: ZN: zincita; NZ: hidróxido de zinco nitrato hidratado; M: magnetita.

Na Figura 38, por sua vez, estão representados os difratogramas obtidos para o óxido misto, 15%ZnO/TiO₂, não calcinado e calcinado. De acordo com os resultados obtidos, os difratogramas apresentaram os mesmos perfis de cristalinidade que os observados para os óxidos comerciais puros, e foi possível observar que o tratamento térmico a 400 °C não influenciou significativamente na cristalinidade do óxido misto.

Para o componente ZnO foi possível identificar pelos picos característicos, em $2\theta = 31^\circ, 36^\circ, 47^\circ, 69^\circ, 72^\circ, 76^\circ$, a forma zincita hexagonal e, para o TiO₂ a fase rutilo tetragonal ($2\theta = 27^\circ, 36^\circ, 39^\circ, 41^\circ, 44^\circ, 54^\circ, 56^\circ, 62^\circ, 64^\circ, 69^\circ, 72^\circ, 77^\circ$). Contudo, não foi observada a forma anatase nos difratogramas obtidos para o catalisador 15%ZnO/TiO₂.

Hadjltaief *et al.* (2016) avaliaram a atividade catalítica do TiO_2 e ZnO suportados em argila para remoção do corante verde metílico em meio aquoso. Os autores observaram que a adição do óxido de zinco na superfície da titânia aumenta significativamente a atividade do catalisador. As análises de DRX mostraram que a amostra contendo ZnO/TiO_2 era composta de duas formas cristalinas da titânia, a forma anatase e a rutilo, enquanto a forma zincita foi identificada para o óxido de zinco.

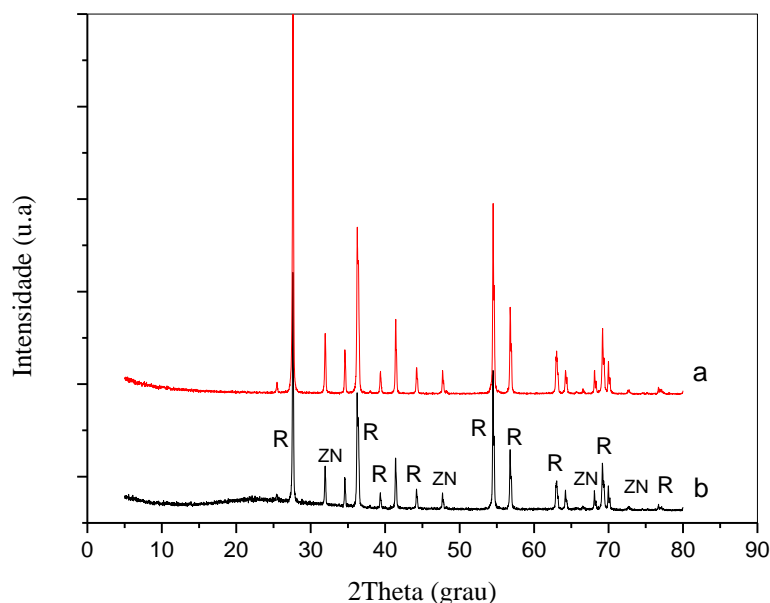


Figura 38: Difratograma do catalisador suportado 15% ZnO/TiO_2 , a) não calcinado, b) calcinado.
Legenda: ZN: zincita; R: rutilo.

Na Figura 39 estão representados os difratogramas obtidos para o catalisador contendo 5%, em massa, de ferro suportado em óxido misto (5% Fe -15% ZnO/TiO_2).

Assim como obtido para o catalisador 15% ZnO/TiO_2 , foi identificado pelos picos característicos do banco de dados, em $2\theta = 27^\circ, 36^\circ, 39^\circ, 41^\circ, 44^\circ, 54^\circ, 56^\circ, 62^\circ, 64^\circ, 69^\circ, 72^\circ, 77^\circ$, a fase rutilo tetragonal correspondente ao óxido TiO_2 e, em $2\theta = 31^\circ, 34^\circ, 36^\circ, 47^\circ, 56^\circ, 62^\circ, 66^\circ, 68^\circ, 69^\circ, 72^\circ, 77^\circ$, do banco de dados a fase zincita hexagonal correspondente ao ZnO . Contudo, também para este catalisador não foi observada a forma anatase.

Para o catalisador 5% Fe -15% ZnO/TiO_2 , calcinado e não calcinado, foram observados picos correspondentes a fase pseudorutilo hexagonal ($\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$). Além disso, para o catalisador não calcinado foi observada a presença de hidróxido de zinco nitrato hidratado ($\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$) com estrutura monoclinico em $2\theta = 10^\circ, 13^\circ, 20^\circ, 25^\circ, 27^\circ, 32^\circ$.

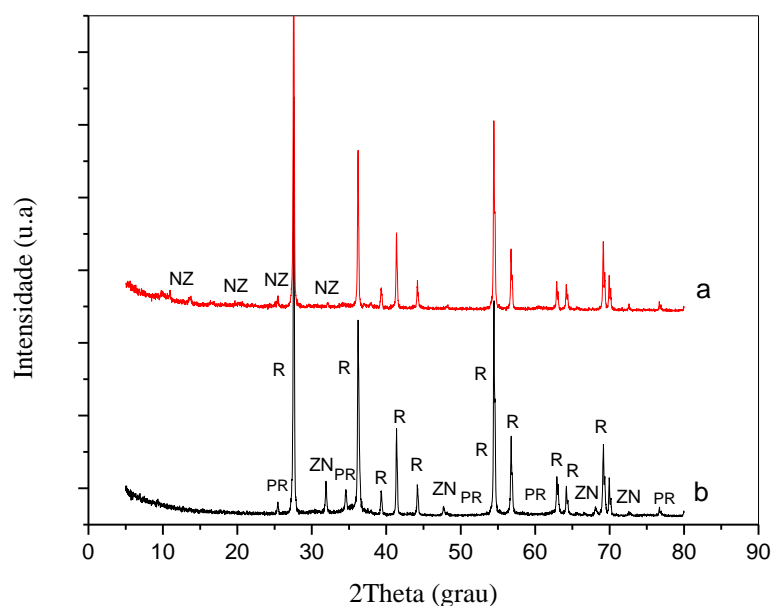


Figura 39: Difratoograma do catalisador suportado 5%Fe-15%ZnO/TiO₂, a) não calcinado, b) calcinado. Legenda: NZ: hidróxido de zinco nitrato hidratado; ZN: zincita; R: rutilo; PR: pseudorutilo.

Na Figura 40 estão representados os difratogramas obtidos para o TiO₂, preparado pelo método sol-gel, não calcinado e calcinado. Foi possível observar, pelos resultados obtidos, que o tratamento térmico exerceu influência significativa na cristalinidade do catalisador. A calcinação a 400 °C melhorou a cristalinidade da titânia produzindo difratogramas com picos mais intensos e melhor definidos. Contudo, o catalisador preparado pelo método sol-gel mesmo calcinado a 400 °C continua com característica de catalisadores mássicos apresentando picos nos difratogramas com características de materiais amorfos.

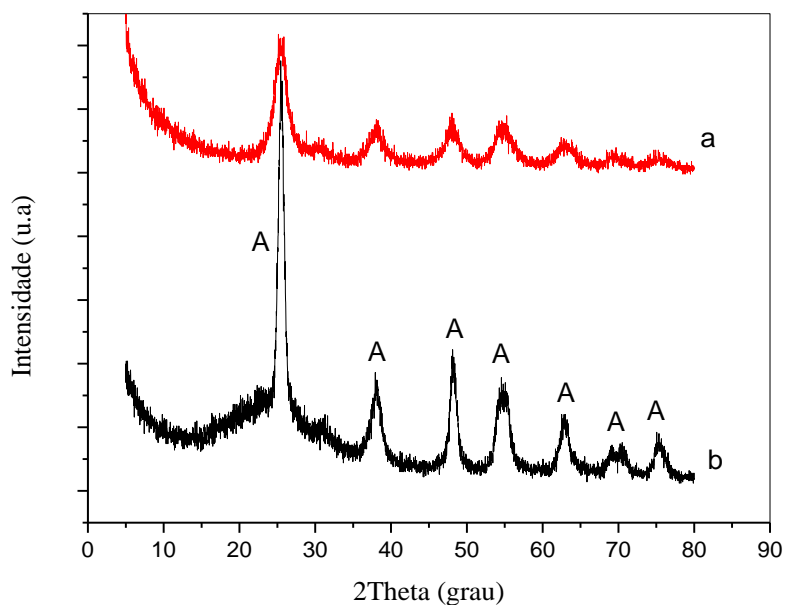


Figura 40: Difratograma do TiO₂ sol-gel, a) não calcinado, b) calcinado.
Legenda: A: anatase.

Para as amostras não calcinada e calcinada, foi encontrado a predominância da fase cristalina anatase com estrutura tetragonal identificada pelos picos característicos, em $2\theta = 25^\circ, 37^\circ, 48^\circ, 55^\circ, 62^\circ, 69^\circ, 75^\circ$, do banco de dados. Resultados semelhantes foram encontrados por Lenzi *et al.* (2011), Larumbe *et al.* (2015) e Tian *et al.* (2009) ao estudarem TiO₂ preparada pelo método sol-gel.

Na Figura 41, por sua vez, estão representados os difratogramas obtidos para o 5%Fe/TiO₂ sol-gel, não calcinado e calcinado. Da mesma forma que o observado para a titânia sol-gel, o tratamento térmico exerceu influência significativa na cristalinidade do catalisador.

O difratograma obtido para o catalisador não calcinado apresentou características de material amorfo, necessitando da calcinação para ordenação dos átomos no cristal. De fato, a calcinação 400 °C melhorou a cristalinidade do catalisador produzindo difratogramas com picos mais intensos e melhor definidos. Contudo, o catalisador preparado pelo método sol-gel mesmo calcinado a 400 °C continuou com característica de catalisadores mássicos apresentando picos nos difratogramas de baixa intensidade.

Para a amostra calcinada, além da predominante fase anatase tetragonal identificada pelos picos característicos do banco de dados, em $2\theta = 25^\circ, 37^\circ, 48^\circ, 55^\circ, 62^\circ, 69^\circ, 75^\circ$, foi encontrada a fase pseudorutilo hexagonal (Fe₂Ti₃O₉) em $2\theta = 25^\circ, 37^\circ, 48^\circ, 55^\circ, 70^\circ, 75^\circ$.

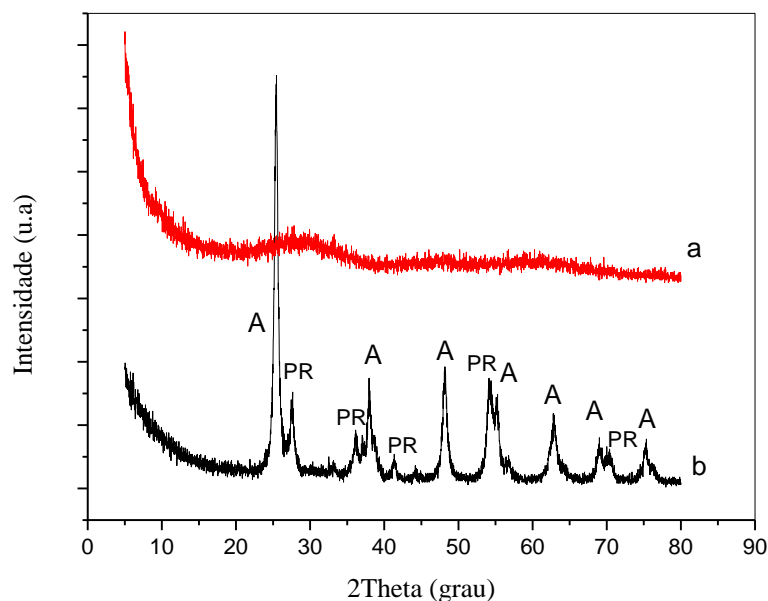


Figura 41: Difratograma do catalisador 5%Fe/TiO₂ sol-gel, a) não calcinado, b) calcinado. Legenda: A: anatase; PR: pseudorutilo.

Resultados similares foram obtidos por Narsalla *et al.* (2013) ao analisarem os difratogramas do catalisador 5%Fe/TiO₂, preparado pelo método sol-gel, calcinado a 400 °C. Os autores não observaram a presença de picos de difração relativos ao ferro, devido ao fato do ferro e titânio possuírem raios atômicos similares (Fe= 0,64Å, Ti= 0,68Å). Por outro lado, Anwar e Mulyadi (2015) estudaram catalisadores TiO₂ e Fe/TiO₂ obtidos pela síntese sol-gel, e reportaram diferenças nos difratogramas obtidos para o catalisador contendo ferro em relação ao TiO₂ sol-gel puro. Os autores afirmam que mudanças nas posições dos picos e o surgimento de novos picos indicam que o ferro foi imobilizado com sucesso na superfície do TiO₂.

5.1.4 Espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX)

A Tabela 11 apresenta a composição, em % mássica, dos catalisadores óxidos mistos e metal-óxidos, preparados pelo método da impregnação com excesso de solvente e pelo método sol-gel, bem como a composição dos óxidos comerciais puros, não calcinados e calcinados a 400 °C, determinadas por espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX).

Para o catalisador preparado pela mistura dos óxidos ZnO e TiO₂ a concentração do óxido de zinco está próxima do valor teórico nominal (15%), indicando que o método de impregnação foi realizado com sucesso. Para os catalisadores dopados com ferro, observou-se a presença do metal na forma de óxido de ferro (Fe₂O₃), uma vez que na análise de FRX

utiliza-se padrões óxidos para identificação dos elementos presentes nas amostras. Contudo, em % mássicas maiores do que as teóricas nominais utilizadas para preparar os catalisadores (Tabelas 7 e 8). Tal fato pode ser explicado pelo processo de calibração do equipamento utilizado para realização da análise, que pode ter ocasionado a superestimação das porcentagens em massa para o óxido identificado. Contudo, foi possível comprovar que as porcentagens mássicas teóricas esperadas foram alcançadas.

Os demais elementos, denominados como “outros”, apresentados na Tabela 11 são provenientes de contaminações oriundas das vidrarias utilizadas na síntese, calcinação, e/ou do aparato utilizado para pastilhamento das amostras.

Tabela 11: Composição dos catalisadores óxidos, óxidos-mistos e metal-óxidos.

Catalisador	Composição (% mássica)	Calcinado	Não Calcinado
TiO ₂	TiO ₂	96,50	96,6
	Outros	3,50	3,40
TiO ₂ sol-gel	TiO ₂	99,70	99,50
	Outros	0,30	0,50
ZnO	ZnO	100	99,90
	Outros	-	0,10
ZnO/TiO ₂	TiO ₂	82,70	82,60
	ZnO	14,20	14,20
	Outros	3,10	3,20
Fe/TiO ₂ sol-gel	TiO ₂	90	89,90
	Fe ₂ O ₃	7,39	7,63
	Outros	2,61	2,47
Fe/TiO ₂	TiO ₂	89,20	87,70
	Fe ₂ O ₃	7,42	7,99
	Outros	3,38	4,31
Fe-ZnO/TiO ₂	TiO ₂	77,20	74,60
	ZnO	12,90	15,40
	Fe ₂ O ₃	7,26	7,35
	Outros	2,64	2,65
Fe/ZnO	ZnO	92,50	92,60
	Fe ₂ O ₃	7,48	7,39
	Outros	0,02	0,01

5.1.5 Espectroscopia fotoacústica

Os espectros de absorção obtidos por meio da espectroscopia fotoacústica para os óxidos comerciais puros, para os catalisadores preparados pelo método da impregnação com excesso de solvente e para os catalisadores preparados pelo método sol-gel, calcinados a 400 °C e não calcinados, são apresentados na Figura 42.

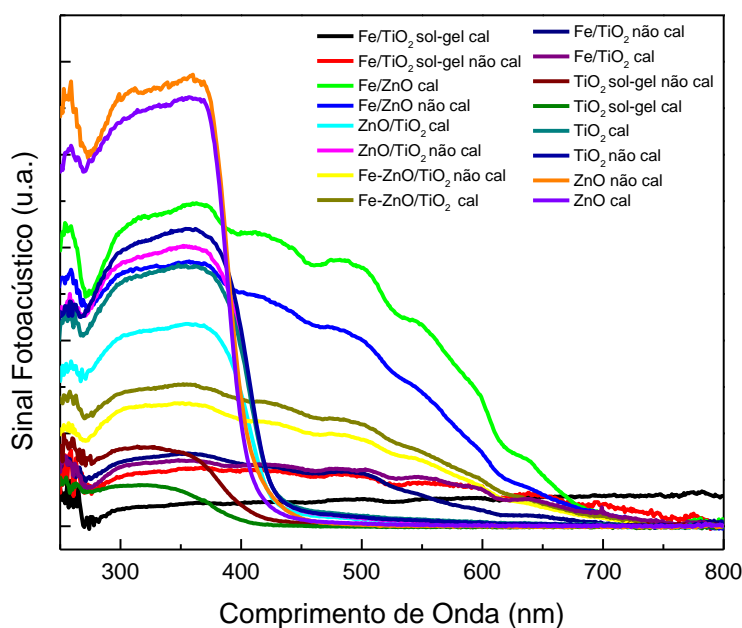


Figura 42: Espectros de absorção fotoacústica obtidos para os catalisadores óxidos, óxidos-mistos e metal-óxidos.

A Figura 43 exemplifica um gráfico típico da determinação da energia de *band gap*, e os resultados obtidos são evidenciados na Tabela 12. As demais Figuras podem ser encontrados no Apêndice 1.

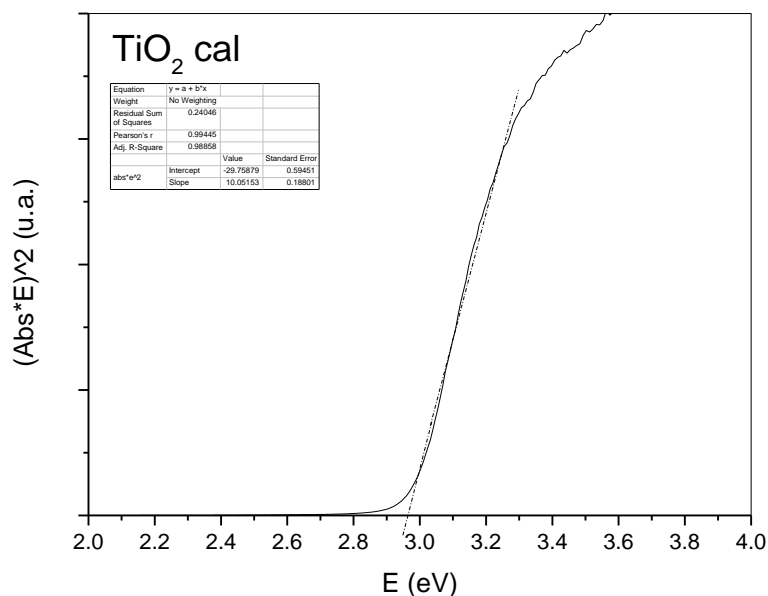


Figura 43: Energia de *band gap* para o catalisador TiO₂ comercial calcinado a 400°C.

Tabela 12: Energia de *band gap* e comprimento de onda dos catalisadores óxidos, óxidos-mistos e metal-óxidos, calcinados (cal) e não calcinados (não cal).

Catalisador	Energia de <i>band gap</i> (eV)	Comprimento de onda λ (nm)
TiO ₂ não cal	2,90	427
TiO ₂ cal	2,98	416
5% Fe/TiO ₂ não cal	1,98	626
5% Fe/TiO ₂ cal	1,91	649
ZnO não cal	3,08	402
ZnO cal	3,09	401
5% Fe/ZnO não cal	2,04	607
5% Fe/ZnO cal	1,97	629
15% ZnO/TiO ₂ não cal	2,96	418
15% ZnO/TiO ₂ cal	2,96	418
5% Fe-15% ZnO/TiO ₂ não cal	2,02	613
5% Fe-15% ZnO/TiO ₂ cal	2,03	610
TiO ₂ sol-gel não cal	3,10	400
TiO ₂ sol-gel cal	3,20	387
5% Fe/TiO ₂ sol-gel não cal	1,96	632
5% Fe/TiO ₂ sol-gel cal	-	-

Para os óxidos puros não calcinados os valores encontrados para a energia de *band gap* foram de 2,9 eV para o TiO₂, de 3,08 eV para o ZnO e de 3,10 eV para o TiO₂ sol-gel. Por sua vez, para os óxidos calcinados os valores encontrados foram de 2,98 eV para o TiO₂, 3,09 eV para o ZnO e 3,20 eV para o TiO₂ sol-gel. Desta forma, os valores experimentais encontrados ficaram próximos, mas ligeiramente abaixo dos valores reportados na literatura. Dolat *et al.* (2015) encontraram valor para a energia de *band gap* da fase cristalina rutilo de 3,0 eV, enquanto que Oliveira *et al.* (2011) e Colmenares *et al.* (2006) encontraram valor para a energia de *band gap* da fase cristalina anatase de 3,22 eV. Segundo Sapkal *et al.* (2012) o valor da energia de *band gap* do óxido de zinco é de 3,3 eV, enquanto Aydim *et al.* (2013) relata o valor de 3,19 eV e Sakthivel *et al.* (2003) o valor de 3,17 eV, para o mesmo semicondutor. Desta forma, os valores encontrados para a energia de *band gap* dos óxidos puros, comerciais e sol-gel, estão próximos dos obtidos na literatura. A margem de erro obtida pode estar relacionada aos parâmetros utilizados no tratamento dos dados.

Ao se comparar a energia de *band gap* do TiO₂ comercial com a obtida para o TiO₂ sol-gel observa-se que o catalisador comercial apresentou um valor para a energia de *band gap* menor do que o encontrado para o catalisador sol-gel. O que era de se esperar uma vez que no catalisador comercial foi encontrada a fase cristalina rutilo como fase predominante enquanto que no catalisador sol-gel foi encontrada a fase cristalina anatase como a fase predominante. Contudo, comportamento contrário foi observado por Lenzi *et al.* (2011) que reportaram o valor de 3,13 eV para o TiO₂ comercial (Sigma-Aldrich,) e 2,71 eV para o TiO₂ sol-gel, porém ambos os catalisadores tinham predominância da fase cristalina anatase, indicando, neste caso, que o método sol-gel produziu catalisador com menor energia de *band gap*.

A energia de *band gap* encontrada para o catalisador suportado 5%Fe/TiO₂ não calcinado foi próximo ao valor encontrado para o catalisador 5%Fe/TiO₂ sol-gel também não calcinado (1,98 eV e 1,96 eV, respectivamente) enquanto que para o catalisador suportado 5%Fe/TiO₂ calcinado o valor encontrado foi de 1,91 eV. Desta forma, a energia de *band gap* encontrada para os catalisadores a base de titânia contendo 5%, em massa, de ferro foram da mesma ordem de magnitude independente do tratamento térmico e do método de preparação dos catalisadores. Contudo, para o catalisador 5%Fe/TiO₂ sol-gel calcinado, não foi possível realizar a medida fotoacústica, pois o mesmo, após a calcinação, adquire coloração escura igual ao do carvão utilizado para normalização dos espectros. De acordo com os resultados obtidos foi possível observar que a adição do metal na superfície da titânia produziu

catalisadores com menores valores para a energia de *band gap* em relação aos óxidos puros, independente do método de preparação e do tratamento térmico de calcinação.

Da mesma forma que o observado para os catalisadores metálicos suportados em titânia, a adição do ferro na superfície do ZnO produziu catalisadores com menores valores para a energia de *band gap* em relação ao óxido puro, independente do tratamento térmico de calcinação.

Os valores da energia de *band gap* obtidos para os catalisadores suportados 5%Fe/TiO₂ e 5%Fe/ZnO, calcinados (1,91 eV e 1,97 eV, respectivamente) foram próximos aos encontrados por Coelho *et al.* (2015) que relatam valores de 1,73 eV e de 1,94 eV para catalisadores contendo 5%, em massa, de ferro suportados em titânia e óxido de zinco, respectivamente. Entretanto, os valores da energia de *band gap* obtidos para esses catalisadores divergiram com os encontrados por Ganesh *et al.* (2012) e Aydim *et al.* (2013), que reportam valores de 2,9 eV para o catalisador 5%Fe/TiO₂, e de 3,08 eV para o 5%Fe/ZnO.

Para os catalisadores a base de óxidos mistos (15%ZnO/TiO₂), por sua vez, os valores encontrados para a energia de *band gap* foi de 2,96 eV, independente do tratamento de calcinação. Contudo, a adição de ferro na superfície do óxido misto também produz catalisadores com menores energia de *band gap*; sendo encontrado o valor de 2,02 eV para o catalisador 5%Fe-15%ZnO/TiO₂ não calcinado e 2,03 eV para o catalisador 5%Fe-15%ZnO/TiO₂ calcinado.

Anpo (1997) afirma que a incorporação de metais em óxidos semicondutores provoca modificações que resultam em um aumento da atividade fotocatalítica e da seletividade. Tal fato pode ser elucidado por meio do mecanismo eletroquímico, no qual os elétrons gerados pela irradiação UV no semicondutor são transferidos para o metal, enquanto as lacunas remanescentes no semicondutor resultam num decréscimo da recombinação dos pares elétron-lacuna. No mesmo sentido, Dolat *et al.* (2015) argumentam que a incorporação de metais em TiO₂ auxilia na inibição da taxa de recombinação dos pares elétron-lacuna.

O tratamento térmico, na temperatura estudada, exerceu pouca ou nenhuma influência na energia de *band gap*. A menor energia de *band gap* foi observada para o catalisador 5%Fe/TiO₂ calcinado (1,91 eV).

Com exceção do TiO₂ sol-gel calcinado, todos os comprimentos de onda de máxima absorção obtidos para os catalisadores estudados encontraram-se na região visível do espectro eletromagnético ($\lambda > 400$ nm). De acordo com Dvoranová *et al.* (2002), a incorporação de íons metálicos na rede cristalina da titânia pode estender significativamente

a absorção pelos fotocatalisadores na região visível. Desta maneira, os catalisadores podem absorver radiação visível, permitindo seu uso sob luz solar. O sol pode fornecer a energia necessária para a ativação dos semicondutores, sendo uma fonte de radiação econômica e ambientalmente viável. Segundo Ferrari-Lima *et al.* (2015), apesar da atividade fotocatalítica ser maior quando se utilizam fontes artificiais de radiação UV com catalisadores que absorvam nessa região, o desenvolvimento de catalisadores ativos sob radiação visível tem permitido a obtenção de sistemas mais ativos sob a radiação natural do sol do que sob fontes artificiais de radiação.

5.1.6 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os resultados da espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) obtidos para os óxidos puros, para os catalisadores suportados e para os catalisadores sol-gel, calcinados e não calcinados, são apresentados na Figura 44. De acordo com os resultados obtidos tanto a adição de ferro na superfície dos catalisadores quanto o tratamento térmico exerceram influência nos espectros de FTIR, nas condições estudadas.

De forma geral, analisando os espectros obtidos observa-se para os catalisadores de ferro suportados em titânia (Fe/TiO₂) ou em ZnO (Fe/ZnO), não calcinados, a presença de um pico em 1382 cm⁻¹ e, em 1380 cm⁻¹ para o TiO₂ preparado pelo método sol-gel, também não calcinado. Esta frequência de vibração é atribuída a presença de íons NO₃⁻ (HUNG *et al.*, 2007; COT *et al.*, 1998). Após a calcinação, ocorre a diminuição da intensidade do pico, sendo que o mesmo desaparece para o TiO₂ sol-gel. Estes resultados evidenciam a eficiência do tratamento térmico de calcinação que tem por objetivo eliminar os nitratos presentes na superfície dos catalisadores, que são provenientes dos reagentes precursores utilizados na síntese dos mesmos.

Para o catalisador 5%Fe/TiO₂ sol-gel, não calcinado, observou-se picos em 1545 cm⁻¹ e em 1423 cm⁻¹ enquanto que para o catalisador 5%Fe/ZnO, não calcinado, este pico foi observado em 1490 cm⁻¹. Contudo, estes picos não são mais observados após a calcinação dos catalisadores. Pavia e colaboradores (2010) associam estes picos a ligação N-O, encontrada na faixa espectral de 1550-1350 cm⁻¹ enquanto que Wang *et al.* (2018) reportam a ligação N-O em 1385 cm⁻¹.

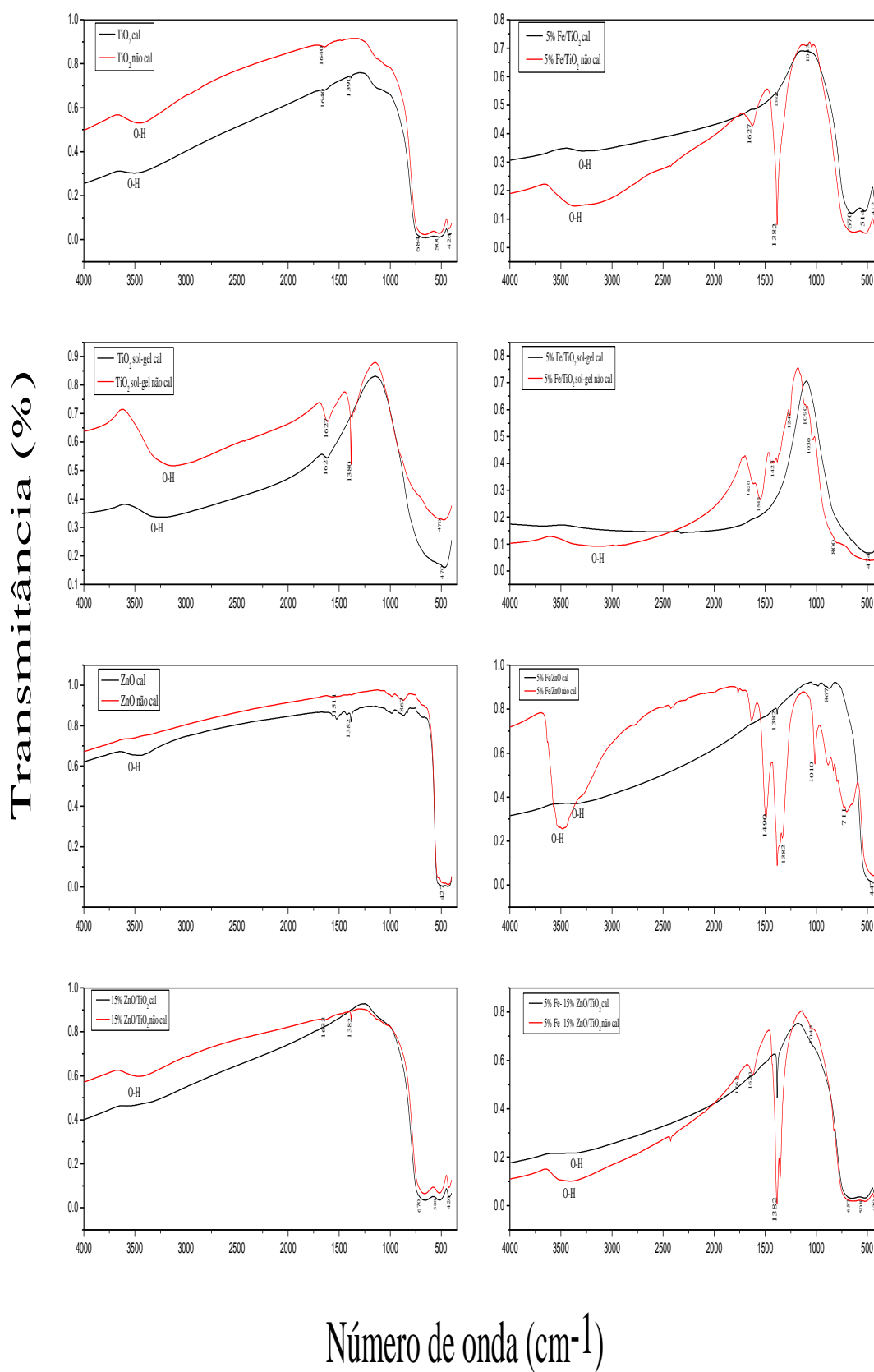


Figura 44: Espectros FTIR dos catalisadores comerciais, suportados e sol-gel, calcinados e não calcinados.

A banda de absorção observada entre 1700-1620 cm^{-1} que aparece nos espectros obtidos para os catalisadores TiO_2 , TiO_2 sol-gel e ZnO , calcinados, e para os catalisadores TiO_2 , 5%Fe/ TiO_2 , TiO_2 sol-gel, 5%Fe/ TiO_2 sol-gel, ZnO , 5%Fe/ ZnO , 15% ZnO/TiO_2 e 5%Fe- 15% ZnO/TiO_2 , não calcinados, refere-se à vibração de estiramento assimétrico de C=O e, pode ser proveniente de possíveis contaminações (ZHAO e QI, 2012; GHARAGOZLOU e BAYATI, 2015; PANDEY *et al.*, 2015; REDDY *et al.*, 2011).

Nos catalisadores 5%Fe/ TiO_2 , 5%Fe/ TiO_2 sol-gel, 5%Fe/ ZnO e 5%Fe- 15% ZnO/TiO_2 , não calcinados, observou-se picos em 1043 cm^{-1} , 1090 cm^{-1} e 1030 cm^{-1} , 1010 cm^{-1} , 1043 cm^{-1} , respectivamente, que segundo a literatura podem ser atribuídos a ligações C-O, também proveniente de possíveis impurezas durante a síntese dos catalisadores (PANDEY *et al.*, 2015, GHARAGOZLOU e NAGHIBI, 2016).

As vibrações observadas na faixa de 3688-3220 cm^{-1} presentes em todos os catalisadores podem ser atribuídas aos estiramentos simétricos e assimétricos dos grupos O-H (KUMAR *et al.*, 2014; HUNG *et al.*, 2008; MIHALACHE *et al.*, 2017). Para os catalisadores não calcinados a banda de transmitância O-H foi mais intensa do que as observadas para os catalisadores calcinados.

Para os catalisares a base de titânia e para a TiO_2 puro (comercial e sol-gel), as bandas observadas nas regiões abaixo de 1000 cm^{-1} estão relacionadas aos diferentes modos de vibração do TiO_2 (ARAÑA *et al.*, 2001). Moradi e colaboradores (2016) alegam que os picos em torno de 550 cm^{-1} e 800 cm^{-1} podem ser atribuídos a vibração de alongamento simétrico do Ti-O-Ti e vibração de flexão O-Ti-O, respectivamente, e os picos em torno de 400 cm^{-1} correspondem ao modo de vibração Ti-O. Os autores ainda afirmam, que as bandas de vibração nas faixas de 1240-1080 cm^{-1} podem ser atribuídas à ligação Ti-OH. Já Ahmed e colaboradores (2013), afirmam que as bandas detectadas em torno de 640 cm^{-1} são associadas ao modo de vibração Ti-O, e a banda em torno de 470 cm^{-1} é atribuída a ligação Fe-O.

Em relação ao ZnO puro, as bandas presentes em 600-400 cm^{-1} são atribuídas às vibrações Zn-O, e o pico em 1382 cm^{-1} indicam vibrações H-O-H presentes na estrutura dos cristais do ZnO . Estas bandas também são observadas para o catalisador 15% ZnO/TiO_2 não calcinado (GHARAGOZLOU e NAGHIBI, 2016; LIU *et al.*, 2012; HASSAN *et al.*, 2014; KANCHANA *et al.*, 2016). No catalisador ZnO dopado com ferro, os picos observados em 867 cm^{-1} e 711 cm^{-1} podem ser atribuídos às frequências vibracionais devido a mudança nas características microestruturais pela adição de Fe na rede Zn-O (RAJA *et al.*, 2014).

5.1.7 Ponto de carga zero (PCZ)

As curvas obtidas com as análises de Ponto de Carga Zero (PCZ) para os óxidos comerciais puros, para os catalisadores suportados e para os catalisadores sol-gel, calcinados a 400 °C e não calcinados, estão apresentadas na Figura 45. Os valores obtidos para o PCZ, por sua vez, estão representados na Tabela 13.

De acordo com os resultados obtidos foi possível observar que o tratamento térmico teve influência significativa nos valores de PCZ. O valor do ponto de carga zero aumentou com calcinação a 400 °C para todos os catalisadores estudados. Sendo assim, pode-se afirmar que a calcinação modificou as cargas superficiais dos catalisadores.

Em relação a dopagem dos catalisadores com ferro, observou-se que para os catalisadores suportados em óxido de zinco e para o catalisador sol-gel, não ocorreram mudanças significativas nos valores de PCZ com a adição do metal. Entretanto, para os catalisadores suportados em titânia, a adição do ferro ocasionou diminuição nos valores de PCZ. Para o TiO₂ calcinado o valor obtido para o PCZ foi de 7,36 enquanto que para o catalisador contendo ferro (5%Fe/TiO₂), também calcinado, o valor obtido foi de 6,55.

A adição do metal na mistura dos óxidos, também provocou uma redução no PCZ. O PCZ obtido para o catalisador 15%ZnO/TiO₂, calcinado, foi de 7,30 enquanto que para o catalisador dopado com ferro (5%Fe-15%ZnO/TiO₂), calcinado, foi de 6,65. Para os seus pares não calcinados, o valor do PCZ diminuiu de 7,17 para 5,56. Nogueira (2010) reporta que o ponto de carga zero de catalisadores óxidos promovidos com ferro e/ou manganês, possuem, em geral, ponto de carga zero próximo ao do pH neutro (assim como encontrados neste trabalho). A autora ainda afirma, que variações dos valores do PCZ estão relacionados aos métodos de síntese, a presença de impurezas, e ao tratamento térmico.

A titânia comercial apresentou ponto de carga zero próximo de 7 (7,16 para o catalisador não calcinado e 7,36 para o catalisador calcinado), concordando com os valores encontrados na literatura (MALATO *et al.*, 2009; BABIC *et al.*, 2012). Malato *et al.* (2009) e Zhao *et al.* (2007) relatam que os valores de PCZ para os catalisadores a base de TiO₂ podem variar dependendo do método de síntese, podendo apresentar valores de PCZ variando entre 4,5 a 7,0. De fato, esse comportamento foi observado para os catalisadores TiO₂ e 5%Fe/TiO₂ obtidos pela síntese sol-gel, calcinados, que apresentaram valores de PCZ de 5,48 e 5,65, respectivamente. A titânia sol-gel, como mostrado pela análise DRX, apresenta fase cristalina anatase, e o valor do PCZ encontrado está em concordância com o relatado por Parks (1964), que reporta o valor de 5,6 para essa fase cristalina.

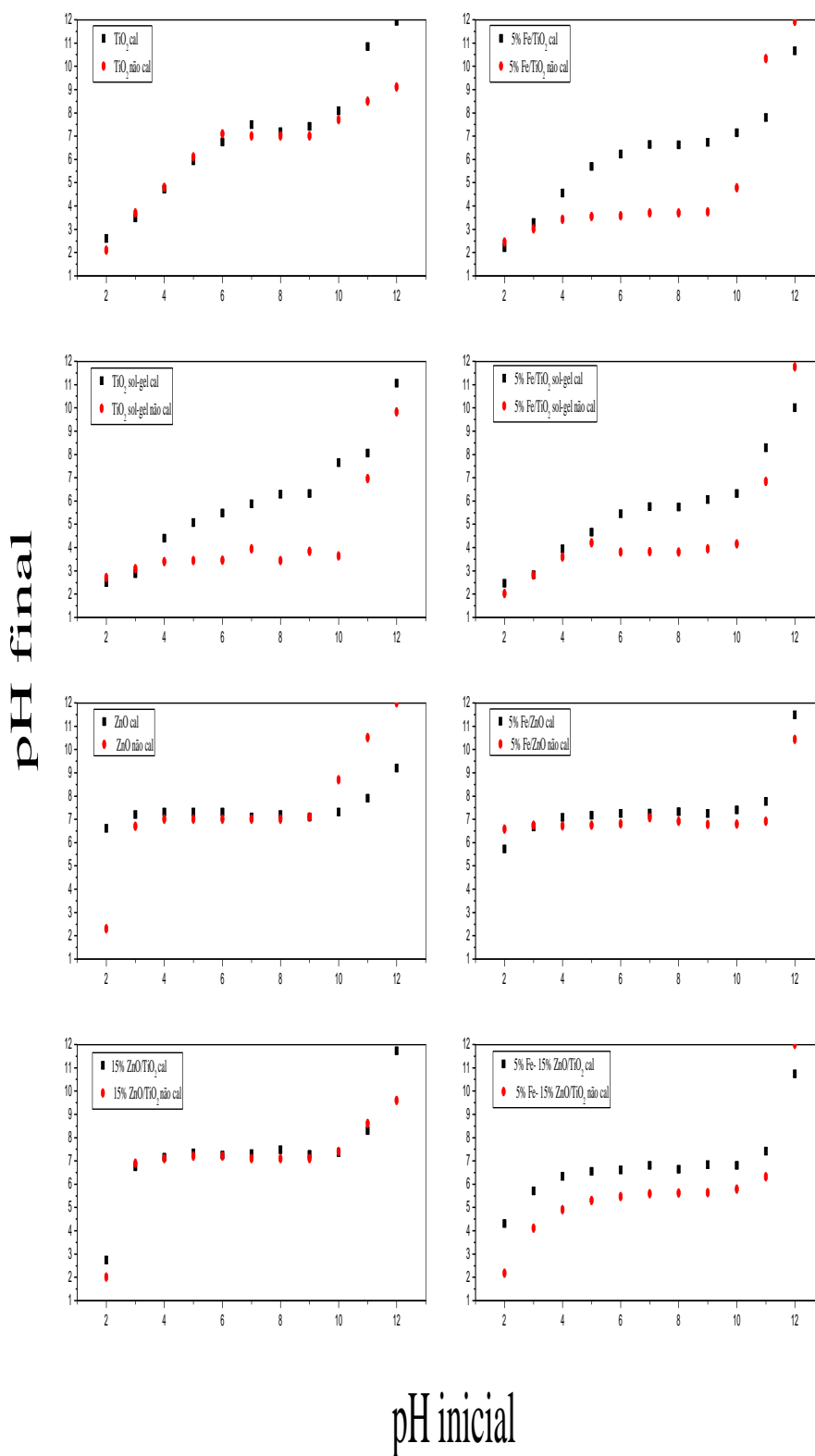


Figura 45: Ponto de carga zero para os óxidos puros, para os catalisadores suportados e para os catalisadores sol-gel, calcinados e não calcinados.

Tabela 13: Valores do ponto de carga zero para os óxidos puros, óxido-misto e metal-óxido, calcinado (cal) e não calcinado (não cal).

Catalisador	PCZ
TiO ₂ não cal	7,16
TiO ₂ cal	7,36
5%Fe/TiO ₂ não cal	3,52
5%Fe/TiO ₂ cal	6,55
TiO ₂ sol-gel não cal	3,53
TiO ₂ sol-gel cal	5,48
5%Fe/TiO ₂ sol-gel não cal	3,84
5%Fe/TiO ₂ sol-gel cal	5,65
ZnO não cal	7,01
ZnO cal	7,30
5%Fe/ZnO não cal	6,77
5%Fe/ZnO cal	7,31
15%ZnO/TiO ₂ não cal	7,17
15%ZnO/TiO ₂ cal	7,30
5%Fe-15%ZnO/TiO ₂ não cal	5,56
5%Fe-15%ZnO/TiO ₂ cal	6,65

O óxido de zinco, calcinado e não calcinado, apresentou ponto de carga zero próximo a 7. Este valor está em consonância com o observado por Gaya *et al.* (2009), que afirmam que o ponto de carga zero do ZnO pode variar de 6 a 7. Contudo, o valor encontrado para o PCZ do ZnO está abaixo do observado por Kosmulski (2009), que reportar valores de PCZ para esse catalisador na faixa de 8,6 - 9,6.

Em relação ao catalisador 15%ZnO/TiO₂, calcinado (PCZ = 7,30) e não calcinado (PCZ = 7,17), o valor encontrado para o ponto de carga zero está de acordo com o reportado por Hadjltaief *et al.* (2016), que encontraram valores na faixa de 6,4 a 7,4. Observa-se que a adição do óxido de zinco na superfície da titânia não provocou mudanças significativas na carga do catalisador.

Wu (2004) estudou a degradação de azocorantes aniônicos (característica também apresentada pelo corante Vermelho Ponceau 4R) na presença dos catalisadores TiO₂, ZnO e SnO₂, em soluções ácidas e básicas. O autor observou que a eficiência de degradação foi

significativamente maior em pH básico, pois o pH alcalino facilita a formação de radicais OH. Daneshvar e colaboradores (2004) também avaliaram a influência do pH na degradação de azocorantes na presença de ZnO, e concluíram que a condição mais eficiente para degradação dos corantes foi em pH neutro.

Oliveira (2013) estudou a fotodegradação do corante Vermelho Ponceau 4R na presença de TiO₂ P-25 com ajuste de pH em 3, 4, 6 e 7,5. A autora observou que ocorreu 100% de descoloração do corante em toda faixa de pH estudado, e a velocidade de degradação em pH 6 e 7,5 foi constante, enquanto que em pH 3 e 4 ocorreram as menores velocidades de degradação. Ainda é relatado, que como o PCZ do catalisador é em torno de 6,25, esperar-se-ia que os resultados mais expressivos seriam encontrados na faixa de pH entre 3 e 6, quando a superfície do catalisador está carregada positivamente. Entretanto, a pH 3, quando a densidade de cargas positivas na superfície do catalisador é máxima, ocorreram os piores resultados, indicando que as reações que ocorrem na interface solução-sólido, espécies ativas produzidas nos sítios ativos presentes na superfície do fotocatalisador, e dessorvidas a partir daí, são mais importantes que a adsorção do corante no fotocatalisador.

Arfanis *et al.* (2017) avaliaram a degradação fotocatalítica da cafeína utilizando nanotubos de dióxido de titânia, com ajustes de pH em 6, 3, 4, 8, 9 e 10. Foi possível observar, que após 4 horas de irradiação UV, a modificação do pH da solução não melhorou a eficiência fotocatalítica. A maior porcentagem de remoção de cafeína foi em pH neutro, e o pior resultado obtido foi em pH 4. Almeida (2017) também avaliou a degradação da cafeína na presença dos catalisadores ZnO e 5%Ag/ZnO, em pH ácido (3), básico (10) e neutro (entre 6 e 7). Foi observado que a remoção da cafeína ocorre em todos os ajustes de pH, entretanto em pH ácido a taxa de degradação é menor em relação aos pHs neutro e básico.

Diante das informações encontradas na literatura, e como o ponto de carga zero obtido para todos os catalisadores variou na faixa entre 3,5 e 7,4, sendo que a maioria deles encontram-se na faixa entre 6,0 e 7,4 optou-se por não realizar o ajuste de pH nas reações fotocatalíticas do presente trabalho, que foram conduzidas no pH natural das soluções aquosas contendo o corante (pH = 8) e cafeína (pH=6).

5.2 Ensaio experimentais

Nos tópicos seguintes, serão apresentados os resultados obtidos com os testes fotolíticos, adsorção e testes fotocatalíticos aplicados na descoloração do corante Vermelho Ponceau 4R e na degradação da cafeína.

5.2.1 Corante Vermelho Ponceau 4R

A Tabela 14 apresenta um resumo das porcentagens de descoloração obtidas nos ensaios experimentais. Foi considerado como valor final de descoloração, a soma das porcentagens obtidas com a adsorção (escuro) e as porcentagens obtidas na presença de irradiação, totalizando 300 minutos de reação. Posteriormente, serão discutidas a fotólise, a adsorção e a descoloração fotocatalítica, considerando a influência do tipo de óxido semicondutor, a influência do método de preparação dos catalisadores, e a influência da adição do metal (Fe) nos óxidos avaliados.

Tabela 14: Desempenho dos catalisadores, calcinados (cal) e não calcinados (ncal), na descoloração do corante Vermelho Ponceau 4 R, em ordem decrescente.

Catalisador	% descoloração (300 min)
ZnO cal	100%
ZnO ncal	100%
TiO ₂ sol-gel cal	91%
TiO ₂ sol-gel ncal	81%
15%ZnO/TiO ₂ cal	72%
5%Fe/TiO ₂ ncal	67%
5%Fe/ZnO cal	66%
5%Fe-15%ZnO/TiO ₂ ncal	66%
5%Fe/ZnO ncal	60%
5%Fe-15%ZnO/TiO ₂ cal	57%
TiO ₂ cal	56%
5%Fe/TiO ₂ sol-gel cal	44%
5%Fe/TiO ₂ cal	35%
5%Fe/TiO ₂ sol-gel ncal	31%
15%ZnO/TiO ₂ ncal	25%
TiO ₂ ncal	20%
Fotólise (sem catalisador)	11%

5.2.1.1 Fotólise

A Figura 46 apresenta o resultado obtido com o ensaio fotolítico aplicado na descoloração do corante Vermelho Ponceau 4R presente em solução aquosa, na concentração de 10 ppm. Os ensaios foram realizados na presença de irradiação fornecida por lâmpada de vapor de mercúrio 125 W e na ausência de catalisadores, como já mencionado anteriormente.

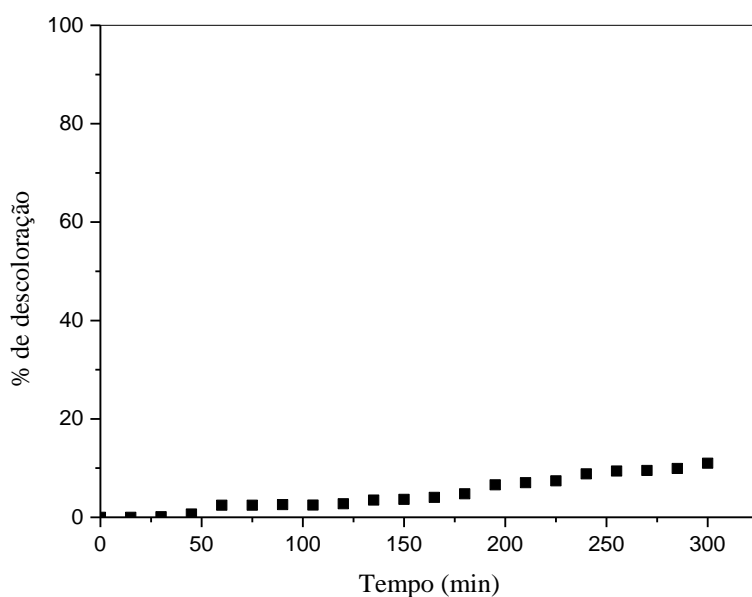


Figura 46: Fotólise na descoloração do corante Vermelho Ponceau 4R sob radiação UV.

O resultado obtido, nas condições do teste, mostra que somente na presença da irradiação, a descoloração do corante foi de apenas 11% ao final dos 300 minutos de reação, evidenciando assim a necessidade da presença de catalisadores para se obter uma maior eficiência no tratamento deste tipo de efluente.

5.2.1.2 Adsorção

Os ensaios de adsorção foram conduzidos durante 120 minutos previamente a reação fotocatalítica, tempo suficiente para que o equilíbrio de adsorção fosse alcançado, na presença de 0,05 g de catalisador, e na ausência de radiação. Os resultados obtidos com os testes de adsorção realizados na presença dos óxidos comerciais puros, dos catalisadores suportados preparados pelo método da impregnação com excesso de solvente e dos

catalisadores preparados pelo método sol-gel, não calcinados e calcinados a 400 °C, estão apresentados na Tabela 15.

Tabela 15: Adsorção do corante na superfície dos catalisadores óxidos puros, óxidos-mistos e metal-óxidos, calcinados (cal) e não calcinados (ncal).

Catalisador	% Adsorção
ZnO cal	25%
ZnO ncal	10,52%
TiO ₂ cal	4,76%
TiO ₂ ncal	5,60%
TiO ₂ sol-gel cal	7,83%
TiO ₂ sol-gel ncal	31,41%
5%Fe/TiO ₂ sol-gel cal	15,50 %
5%Fe/TiO ₂ sol-gel ncal	11,56%
5%Fe/ZnO cal	14,44%
5%Fe/ZnO ncal	14,02%
5%Fe/TiO ₂ cal	13,80%
5%Fe/TiO ₂ ncal	41,90%
15%ZnO/TiO ₂ cal	13,40%
15%ZnO/TiO ₂ ncal	11,90%
5%Fe-15%ZnO/TiO ₂ cal	17,92%
5%Fe-15%ZnO/TiO ₂ ncal	33,55%

De acordo com os resultados obtidos, notou-se que ocorreu a adsorção do corante na superfície de todos os catalisadores avaliados. A adsorção é um parâmetro importante na degradação fotocatalítica, pois a molécula do corante adsorvida na superfície do catalisador atua como doadora de elétrons, fornecendo elétrons para a banda de condução sob radiação UV (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

O catalisador que mais favoreceu a adsorção das moléculas de corante em sua superfície foi o 5%Fe/TiO₂ não calcinado (41,90%), seguido por 5%Fe-15%ZnO/TiO₂ não calcinado (33,55%) e por TiO₂ sol-gel não calcinado (31,41%) e, por último, o catalisador ZnO puro calcinado a 400 °C (25%).

Por outro lado, a adsorção das moléculas do corante na superfície do catalisador comercial TiO₂, não calcinado e calcinado, e do TiO₂ sol-gel calcinado, foi baixa. Para o

TiO₂ comercial não calcinado a adsorção do corante foi de 5,60%, para o mesmo catalisador calcinado a 400 °C a adsorção foi de 4,76%. Quando o TiO₂ comercial é calcinado a 400 °C, as partículas diminuem de tamanho, o que pode desfavorecer a adsorção do corante. Por sua vez, a adsorção do corante na superfície do TiO₂ sol-gel calcinado a 400°C foi de 7,83%.

Para os catalisadores preparados pelo método da impregnação com excesso de solvente, a adição de ferro na superfície da titânia comercial favoreceu a adsorção do corante, independente do tratamento térmico de calcinação. O mesmo comportamento foi observado para o catalisador a base de óxidos mistos (ZnO/TiO₂). Os valores, em percentuais, de adsorção do corante na superfície do catalisador suportado 5%Fe/TiO₂, calcinado e não calcinado, foram de 13,80% e 41,90%, respectivamente. Já para os catalisadores suportados 15%ZnO/TiO₂, calcinado e não calcinado, a quantidade de corante adsorvida na superfície do catalisador foi 13,40% e 11,90%, respectivamente. Da mesma forma que o observado para a titânia como suporte, a adição de ferro no óxido misto também levou a um aumento no percentual de adsorção do corante, sendo que neste caso, os valores encontrados foram de 17,92% e de 33,55% para os catalisadores 5%Fe-15%ZnO/TiO₂, calcinado e não calcinado, respectivamente.

Souza *et al.* (2011) estudaram a adsorção da molécula do corante Azul 5G na superfície de diferentes catalisadores, promovidos ou não com ferro. Os autores observaram que as maiores taxas de adsorção ocorreram nos catalisadores contendo ferro em sua estrutura, e que a adsorção também aumentou, com o aumento da temperatura de calcinação dos catalisadores.

A adsorção do corante na superfície dos catalisadores sol-gel foi mais acentuada do que a observada para os catalisadores suportados, exceto para o 5%Fe/TiO₂ sol-gel não calcinado, em que a adsorção do contaminante foi aproximadamente de 11,56%. Para o catalisador 5%Fe/TiO₂ sol-gel calcinado o percentual de adsorção do corante foi de 15,50 %.

Por sua vez, a adsorção das moléculas do corante na superfície do ZnO comercial aumentou com o tratamento térmico de calcinação. Para o ZnO comercial não calcinado a adsorção do corante foi de 10,52% enquanto que para o catalisador calcinado foi de 25%. De fato, o óxido de zinco calcinado possui uma área específica maior do que a obtida para o catalisador não calcinado o que pode ter favorecido o processo de adsorção do contaminante. Contudo, a adição de ferro na superfície do óxido de zinco calcinado diminui a quantidade de corante adsorvida, de 25% para 14,44%. Comportamento contrário foi observado para o catalisador não calcinado, para o qual a adsorção aumentou de 10,52% para 14,02%, com a adição de ferro.

De modo geral, pode-se afirmar que o tratamento térmico de calcinação aplicado, o tipo de óxido semicondutor, o tipo de suporte utilizado nos catalisadores, a adição do metal na superfície do catalisador, e o método de síntese empregado, exerceram influência favorecendo ou desfavorecendo, a adsorção da molécula do corante na superfície dos catalisadores estudados. Embora tenha se obtido aproximadamente 42% de descoloração do corante Vermelho Ponceau 4R com o processo de adsorção na superfície do catalisador 5%Fe/TiO₂ não calcinado, pode-se dizer que somente na presença dos catalisadores não foi possível remover satisfatoriamente o poluente presente na solução aquosa, nas condições estudadas.

5.2.1.3 Fotocatálise

a. Influência do tipo de óxido semicondutor e da mistura de óxidos

Para avaliar a influência do tipo de óxido semicondutor na descoloração do corante Vermelho Ponceau 4R, os ensaios com reação foram realizados com os semicondutores TiO₂ e ZnO, não calcinados e calcinados a 400 °C. A Figura 47 apresenta os resultados obtidos expressos em porcentagem de descoloração em função do tempo de reação.

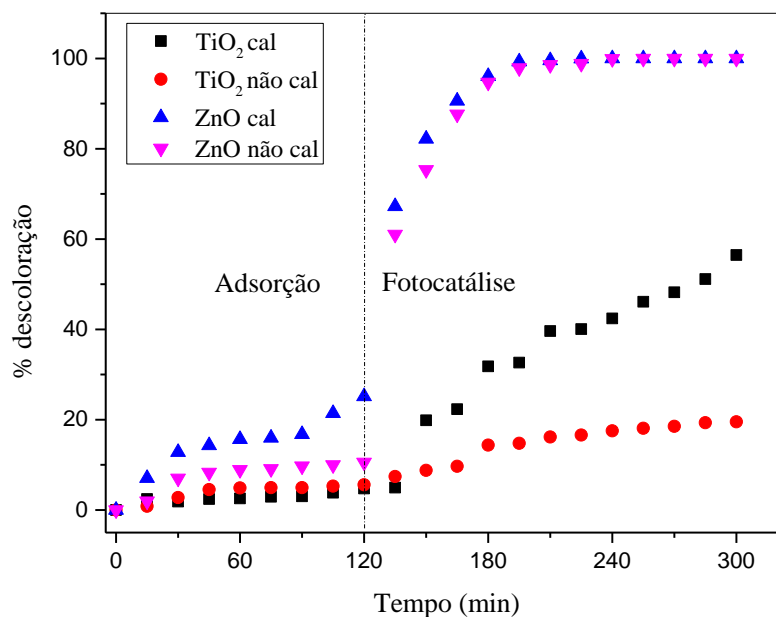


Figura 47: Influência do tipo de óxido semicondutor na descoloração do corante, na presença de radiação UV.

De acordo com os resultados obtido, foi possível observar que ocorreu descoloração total (100%) do poluente para a reação realizada na presença do ZnO, calcinado e não calcinado, evidenciando que para este óxido semiconductor a calcinação não teve influência na quantidade final removida, nas condições estudadas.

Na presença do TiO₂ calcinado ocorreu 56% de descoloração enquanto que na presença do óxido não calcinado ocorreu 20% de descoloração, ao final dos 300 minutos de reação. Neste caso, a calcinação do catalisador favoreceu o processo de fotodescoloração. Contudo, a baixa eficiência observada para o óxido de titânio, provavelmente, está relacionada à sua fase cristalina, que de acordo com os difratogramas de raios X este catalisador é composto predominantemente pela fase rutilo. Desta forma, o óxido de zinco foi o semiconductor mais eficiente para descoloração do corante, independente do tratamento térmico de calcinação. Contudo, para o ZnO calcinado, em 180 minutos de reação, 100% de descoloração já havia sido obtida, como pode ser observado pela Figura 48.



Figura 48: Amostras da descoloração do Vermelho Ponceau 4R na presença de ZnO, em 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135, 150, 165 e 180 minutos de reação.

Resultados similares aos obtidos neste trabalho foram observados na literatura, para degradação de outros corantes, indicando que o ZnO pode ser mais eficiente do que o TiO₂ quando aplicados na degradação fotocatalítica de corantes (SACCO *et al.*, 2018; DANESHVAR *et al.*, 2004).

Sakthivel e colaboradores (2003) compararam a eficiência fotocatalítica do ZnO (Merck) e TiO₂ (Degussa P25), utilizando a radiação solar, para degradação do azocorante marrom ácido. Os autores reportam, que utilizando 2,5 g.L⁻¹ em pH= 9, o ZnO promoveu 100% de descoloração em 120 minutos, enquanto o TiO₂ levou 300 minutos para atingir a remoção total do corante. A maior atividade fotocatalítica do ZnO está relacionada com as

características de absorção de radiação, visto que a absorção de luz pelo ZnO na região visível é maior do que a do TiO₂.

Segundo Lee *et al.* (2016), o ZnO apresenta características texturais, estruturais e óticas, que o tornam um eficiente fotocatalisador para degradação de contaminantes orgânicos, na presença de irradiação UV, visível ou solar. Ong *et al.* (2018) afirmam em seu trabalho, que o ZnO tem se mostrado como um candidato proeminente a ser usado na fotodegradação, devido ao fato de apresentar um baixo custo, não ser tóxico, além de ser mais eficiente na absorção de uma maior fração do espectro solar em comparação com o TiO₂. Além disso, é possível realizar modificações na estrutura do ZnO, como por exemplo, a dopagem de metais, que acarretam mudanças na energia *band gap*, suprimindo a taxa de recombinação dos pares elétron-lacuna, aumentando a eficiência de separação de carga, melhorando a taxa de produção de radicais hidroxila, produzindo menor tamanho de partículas com alta área específica, melhorando assim a atividade fotocatalítica do mesmo (ONG *et al.*, 2018; FOULADI *et al.*, 2018).

Para avaliar a influência da mistura dos óxidos, isto é, a influência da adição de 15%, em massa, de ZnO na superfície da titânia, na fotodescoloração do corante Vermelho Ponceau 4R, os ensaios com reação foram realizados com os catalisadores 15%ZnO/TiO₂, não calcinados e calcinados a 400 °C, e comparados com os obtidos para o TiO₂, nas mesmas condições estudadas. A Figura 49 apresenta os resultados obtidos expressos em porcentagem de descoloração em função do tempo de reação.

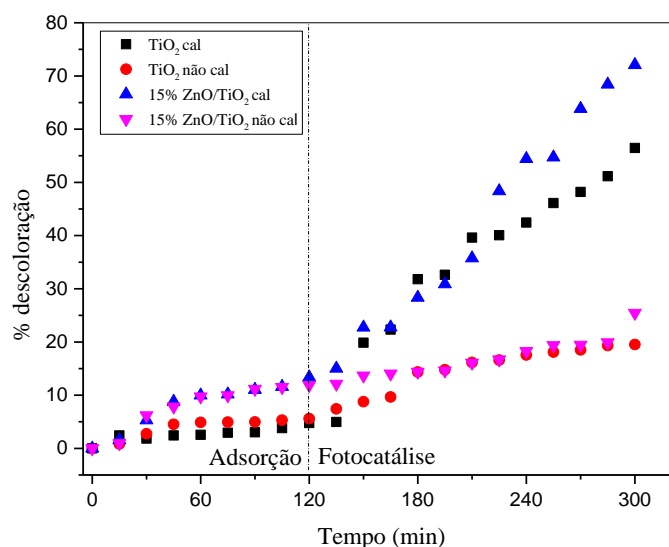


Figura 49: Influência da adição de 15%, em massa, de ZnO no TiO₂ (15%Zn/TiO₂) na descoloração do corante, na presença de radiação UV.

A adição de ZnO na superfície da titânia aumentou a porcentagem de descoloração do corante em relação ao óxido puro, independente do tratamento térmico de calcinação.

Para o catalisador 15%ZnO/TiO₂ não calcinado a porcentagem de descoloração foi de 25% enquanto para o TiO₂ não calcinado foi de 20%. Já para o catalisador 15%ZnO/TiO₂ calcinado a porcentagem de descoloração foi de 72% enquanto que para a titânia também calcinada foi de 56%. A calcinação dos óxidos mistos também teve uma influência na fotodescoloração do corante. A calcinação do catalisador 15%ZnO/TiO₂ a 400 °C aumentou a porcentagem de descoloração de 25% para 72%, em relação ao seu par não calcinado.

Diversos autores têm estudado o efeito sinérgico da mistura dos óxidos TiO₂ e ZnO, e têm associado o aumento de atividade fotocatalítica à redução na taxa de recombinação dos pares elétron-lacuna (ASSAKER *et al.*, 2015; FERRARI-LIMA *et al.*, 2015; WU, 2004; TIAN *et al.*, 2009). Ferrari-Lima (2013) afirma que quando o ZnO é combinado com o TiO₂ para formar um fotocatalisador misto, durante a ativação, o ZnO é excitado primeiro, e os elétrons foto gerados são transferidos para a banda de condução do TiO₂, enquanto as lacunas são transferidas da banda de valência do TiO₂ para a banda de valência do ZnO. Esse fenômeno interfacial aumenta a eficiência da separação das cargas, e sua transferência aos substratos adsorvidos na superfície é mais favorecida do que a recombinação.

b. Influência do método de preparação dos catalisadores

Para avaliar a influência do método de preparação na atividade fotocatalítica foram preparados catalisadores TiO₂ e 5%Fe/TiO₂ pelo método sol-gel e 5%Fe/TiO₂ pelo método convencional da impregnação com excesso de solvente. Os catalisadores sol-gel e o catalisador suportado, bem como a titânia comercial pura, não calcinados e calcinados a 400 °C foram aplicados na descoloração do corante Vermelho Ponceau 4R. A Figura 50 apresenta os resultados obtidos com a titânia sol-gel e com a titânia comercial expressos em porcentagem de descoloração em função do tempo de reação.

De acordo com os resultados obtidos, nas condições do teste, a titânia preparada pelo método sol-gel foi mais ativa na descoloração do poluente do que a titânia comercial, independente do processo de calcinação. A porcentagem de descoloração obedeceu a seguinte ordem: TiO₂ sol-gel calcinado > TiO₂ sol-gel não calcinado > TiO₂ calcinado > TiO₂ não calcinado.

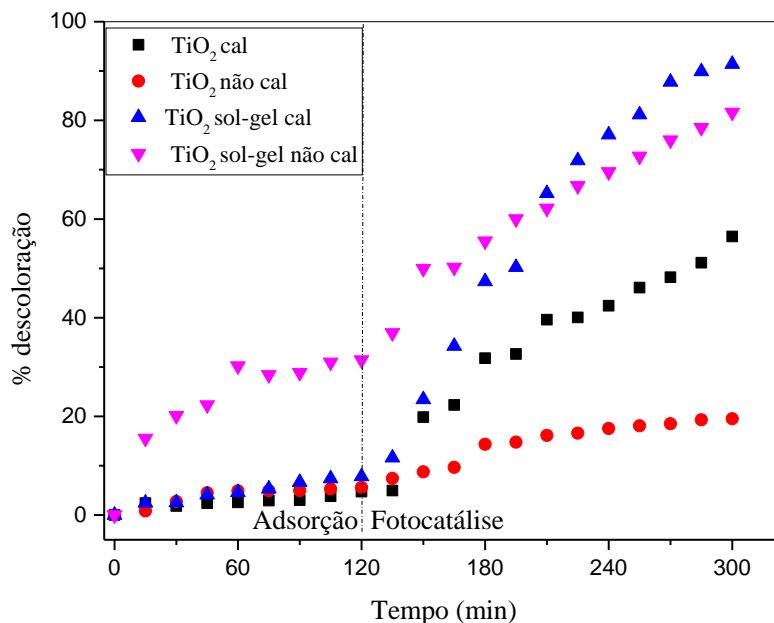


Figura 50: Influência do método de preparação do TiO_2 na descoloração do corante, na presença de radiação UV.

Para a titânia comercial, não calcinada e calcinada, os valores percentuais de descoloração encontrados foram 20% e 56%, respectivamente, enquanto que os valores obtidos para a titânia sol-gel, não calcinada e calcinada, foram de 81% e de 91%, respectivamente; embora a titânia sol-gel não calcinada tenha também apresentado altos índices de adsorção.

Como observado pelos difratogramas obtidos com as análises de difração de raios X, já mencionado anteriormente, na titânia comercial a fase rutilo foi encontrada em maior quantidade, enquanto que para a titânia sol-gel a fase predominante foi a anatase. Alves *et al.* (2013) afirmam que o fator que se apresenta como determinante para a atividade fotocatalítica do dióxido de titânio é a fase cristalina do catalisador. Para a fotocatalise é conhecido que a fase mais ativa é a fase anatase, e que quando existe uma pequena porcentagem de fase rutilo (como no caso da titânia P25 da Degussa) as duas fases em conjunto apresentam um efeito sinérgico, levando a uma maior atividade catalítica. Entretanto, quando o catalisador apresenta apenas fase rutilo, sua atividade fotocatalítica é muito pequena ou desprezível. Haider *et al.* (2017) relatam que o TiO_2 composto pela fase anatase pura exibe maior atividade fotocatalítica do que o TiO_2 composto pela fase rutilo. Os autores explicam que a fase anatase apresenta uma menor recombinação dos pares elétron-lacuna em relação à fase rutilo.

Além disso, por meio da análise textural dos catalisadores, observou-se que o TiO_2 sol-gel apresentou uma área específica de aproximadamente 8 vezes maior do que a obtida para a titânia comercial; bem como um expressivo aumento no volume específico e no diâmetro médio de poros, que podem ter favorecido na atividade fotocatalítica do material.

Para efeitos de comparação, na Figura 51, por sua vez, são apresentados os resultados obtidos com os catalisadores 5%Fe/ TiO_2 , preparados pelo método da impregnação com excesso de solvente e pelo método sol-gel, não calcinados e calcinados a 400 °C.

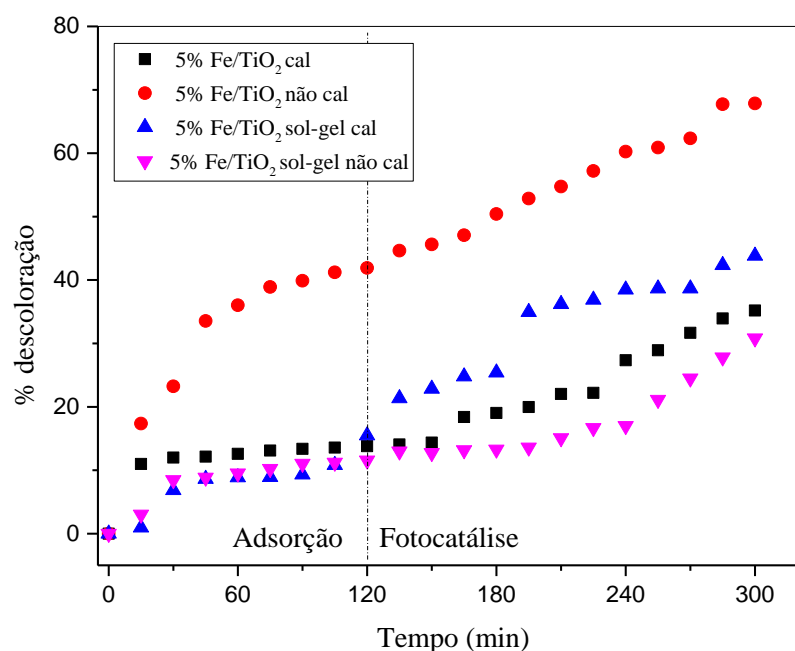


Figura 51: Influência do método de preparação do catalisador 5%Fe/ TiO_2 na descoloração do corante, na presença de radiação UV.

De acordo com os resultados obtidos, nas condições do teste, o catalisador suportado não calcinado foi mais ativo na descoloração do poluente do que o catalisador suportado calcinado e do que os catalisadores sol-gel, calcinado e não calcinado. A porcentagem de descoloração obedeceu a seguinte ordem: Fe/ TiO_2 não calcinado > Fe/ TiO_2 sol-gel calcinado > Fe/ TiO_2 calcinado > Fe/ TiO_2 sol-gel não calcinado. Contudo, nas condições estudadas, o Fe/ TiO_2 não calcinado foi o catalisador que também apresentou a maior porcentagem de adsorção (41,90%).

Para os testes realizados na presença dos catalisadores calcinados, os resultados apresentados na Figura 51 mostraram que a descoloração do corante Vermelho Ponceau 4R na presença do catalisador suportado 5%Fe/ TiO_2 foi de 35%, e na presença do 5%Fe/ TiO_2 sol-gel foi de 44%, para 300 minutos de reação. Para os catalisadores não calcinados, no

mesmo tempo de reação, a porcentagem de descoloração foi de 67% para o catalisador suportado 5%Fe/TiO₂ e de 31% para o catalisador 5%Fe/TiO₂ preparado pelo método sol-gel.

De acordo com os resultados obtidos com as análises de difração de raios X, o catalisador 5%Fe/TiO₂ sol-gel não calcinado tem uma característica amorfa, enquanto o suportado apresentou definição de fases cristalinas. Este fato, pode ter influenciado na atividade fotocatalítica do mesmo, levando aos melhores resultados obtidos pelo catalisador suportado não calcinado. Além disso, a calcinação 400 °C não foi suficiente para aumentar a cristalinidade do catalisador e consequentemente a sua fotoatividade.

c. Influência da adição do metal

Para avaliar a influência da adição de metal na atividade fotocatalítica foram preparados catalisadores contendo 5%, em massa, de ferro suportado em TiO₂, ZnO e em 15%ZnO/TiO₂, pelo método da impregnação com excesso de solvente e o catalisador 5%Fe/TiO₂ pelo método sol-gel. Os catalisadores não calcinados e calcinados a 400 °C foram aplicados na descoloração do corante Vermelho Ponceau 4R.

A Figura 52 apresenta os resultados obtidos com o TiO₂ comercial e com os catalisadores suportados 5%Fe/TiO₂, expressos em porcentagem de descoloração em função do tempo de reação.

De acordo com os resultados obtidos, nas condições do teste, a adição de ferro na superfície da titânia favoreceu a fotodescoloração do poluente para os catalisadores não calcinados, sendo que o catalisador 5%Fe/TiO₂ não calcinado foi o mais ativo. A porcentagem de descoloração obedeceu a seguinte ordem: 5%Fe/TiO₂ não calcinado > TiO₂ calcinado > Fe/TiO₂ calcinado > TiO₂ não calcinado.

Para os catalisadores calcinados, a adição de ferro diminuiu a atividade fotocatalítica da titânia, sendo que as porcentagens de descoloração alcançadas foram de 56% para o TiO₂ e 35% para o 5%Fe/TiO₂, ao final dos 300 minutos de reação. Mesmo apresentando uma área específica maior do que a obtida para a titânia comercial e, mesmo apresentando uma menor energia de *band gap*, a calcinação do catalisador 5%Fe/TiO₂ pode ter favorecido mais rapidamente a recombinação dos pares elétron-lacuna influenciando negativamente na atividade fotocatalítica do catalisador.

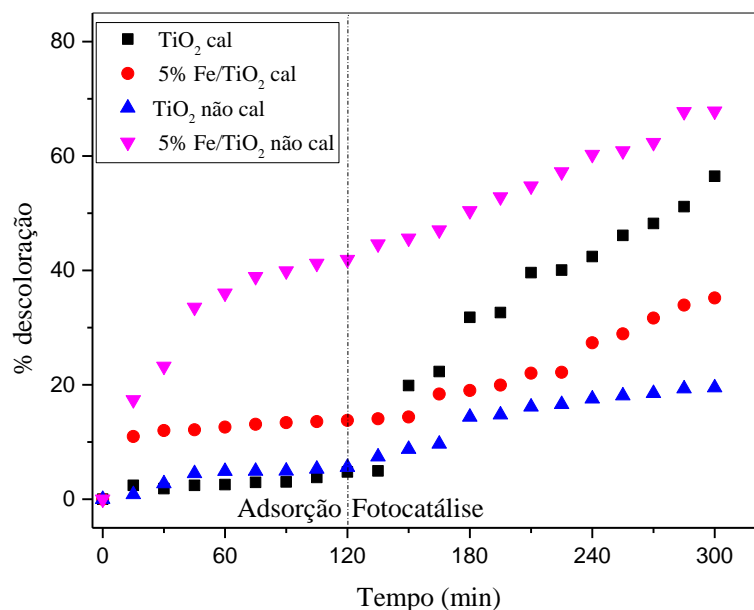


Figura 52: Influência da adição de ferro no TiO_2 na descoloração do corante, na presença de radiação UV.

Em relação aos catalisadores não calcinados, a adição de ferro exerceu influência significativa na descoloração do corante, sendo que as porcentagens de descoloração alcançadas foram de 20% para o TiO_2 e 67% para o 5%Fe/ TiO_2 , ao final dos 300 minutos de reação.

Hernandez *et al.* (2017) avaliaram a descoloração do corante azul de metileno, sob irradiação fornecida por uma lâmpada de xênon (200 W), durante 120 minutos, em pH de 8,3, na presença dos catalisadores TiO_2 puro, e dopado com os metais cobre, prata e európio, calcinados a 800 °C. Os autores observaram que a dopagem com metais exerceu modificações estruturais, texturais e químicas na titânia, levando a melhores porcentagens de descoloração do corante na presença dos catalisadores dopados. Contudo, no presente trabalho, a dopagem da titânia com ferro não favoreceu a atividade fotocatalítica do catalisador calcinado.

Rao *et al.* (2003) estudaram a influência da dopagem do TiO_2 (P25) com os metais prata e cobre na remoção do corante alimentício amarelo tartrazina, sob irradiação fornecida por uma lâmpada fluorescente de 15 W. Os catalisadores foram sintetizados pelo método da impregnação e, calcinados a 400 °C durante 6 horas. Os autores reportam que os catalisadores que apresentaram maiores velocidades catalíticas atingindo 100% de remoção do corante foram obtidas com os catalisadores 1%Ag/ TiO_2 , seguido pelo TiO_2 puro, e por último o 1%Cu/ TiO_2 . Dessa forma, os autores concluíram que a prata reduziu a

recombinação dos pares elétron-lacuna durante a reação, enquanto o cobre não exerceu influência significativa na atividade fotocatalítica da titânia.

Na Figura 53 são apresentados os resultados de descoloração obtidos com os catalisadores 5%Fe/ZnO, preparado pelo método da impregnação, e ZnO comercial, não calcinados e calcinados a 400 °C.

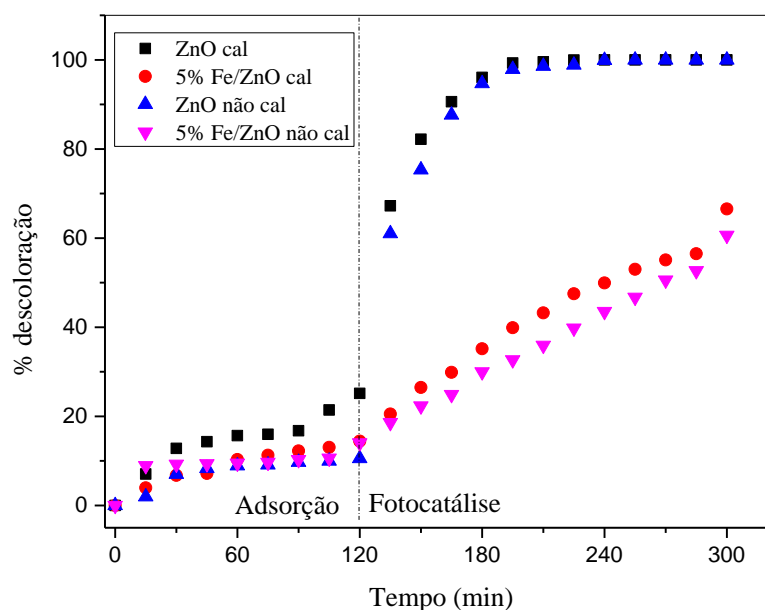


Figura 53: Influência da adição de ferro no ZnO na descoloração do corante, na presença de radiação UV.

De acordo com os resultados obtidos, nas condições do teste, a adição de ferro na superfície do ZnO não favoreceu a fotodescoloração do poluente, independente do tratamento de calcinação. Na presença do ZnO calcinado a 400 °C e não calcinado a porcentagem de descoloração atingiu 100% enquanto que na presença do catalisador 5%Fe/ZnO, calcinado e não calcinado, as porcentagens de descoloração foram de 66% e de 60%, respectivamente, para 300 minutos de reação.

Os difratogramas obtidos com as análises DRX mostraram para o catalisador 5%Fe/ZnO a presença de óxido de ferro na forma magnetita, em sua estrutura. Santacruz-Chavez *et al.* (2015) afirmam que quando há metais na forma oxidada na composição do catalisador ocorre uma redução na sua atividade catalítica e que a capacidade de transferência de elétrons durante a reação fotocatalítica é diminuída.

Turkyilmaz *et al.* (2017) sintetizaram catalisadores utilizando ZnO como suporte dopado com diferentes metais (Ni, Mn, Fe, Ag). Os catalisadores foram aplicados na degradação do corante amarelo tartrazina sob irradiação fornecida por uma lâmpada de vapor

de mercúrio 8 W, durante 240 minutos de reação. Os catalisadores que apresentaram maiores velocidades de degradação do corante foram: Ni/ZnO > Ag/ZnO > ZnO > Fe/ZnO > Mn/ZnO. Os autores afirmam que a dopagem com Ni e Ag promoveu um efeito sinérgico com o ZnO, aumentando a atividade fotocatalítica, mas a dopagem com Fe e Mn suprimiram a capacidade fotocatalítica do ZnO. Os autores ainda relatam, que por meio das caracterizações realizadas para os catalisadores, foi possível observar que o níquel e a prata foram incorporados na rede cristalina do óxido de zinco, e a maior dispersão desses íons metálicos melhorou a atividade do catalisador. Quando o ZnO foi dopado com manganês e ferro, as partículas se apresentaram em um estado aglomerado, que provocou uma diminuição da partícula do ZnO, diminuindo assim sua atividade fotocatalítica.

A Figura 54, por sua vez, apresenta os resultados obtidos com a descoloração do corante na presença dos catalisadores 5%Fe-15%ZnO/TiO₂ e 15%ZnO/TiO₂, preparados pelo método da impregnação com excesso de solvente, não calcinados e calcinados a 400 °C.

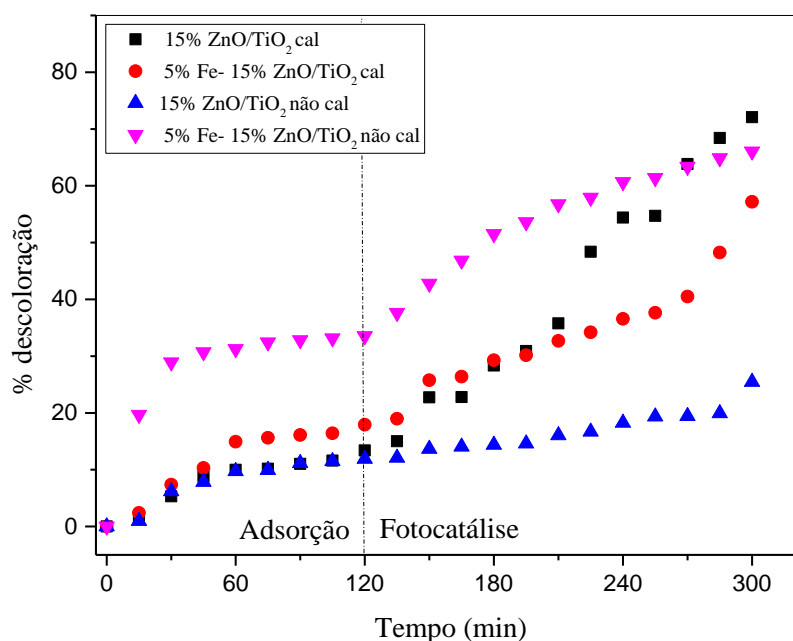


Figura 54: Influência da adição de ferro no óxido misto (15%ZnO/TiO₂) na descoloração do corante, na presença de radiação UV.

De acordo com os resultados obtidos, nas condições do teste, a adição de ferro na superfície do óxido misto não favoreceu a fotodescoloração do poluente para os catalisadores calcinados, sendo que o catalisador 15%ZnO/TiO₂ calcinado foi o mais ativo. A porcentagem de descoloração obedeceu a seguinte ordem: 15%ZnO/TiO₂ calcinado > 5%Fe- 15%ZnO/TiO₂ não calcinado > 5%Fe-15%ZnO/TiO₂ calcinado > 15%ZnO/TiO₂ não

calcinado. Desta forma, para os catalisadores calcinados, a adição de ferro diminuiu a atividade fotocatalítica do ZnO/TiO₂ enquanto que para os catalisadores não calcinados a adição de ferro aumentou a atividade fotocatalítica, evidenciando que a dopagem com ferro exerceu influência na atividade catalítica da heterojunção dos óxidos.

Para os catalisadores calcinados, as porcentagens de descoloração foram de 72% para o 15%ZnO/TiO₂ e 57% para o 5%Fe-15%ZnO/TiO₂ enquanto que para os catalisadores não calcinados, as porcentagens de descoloração foram 25% para o 15%ZnO/TiO₂ e 66% para o 5%Fe-15%ZnO/TiO₂, ao final dos 300 minutos de reação.

Ainda por meio da Figura 54 foi possível observar, que o catalisador 5%Fe- 15%ZnO/TiO₂ não calcinado, mesmo alcançando uma menor porcentagem de descoloração em relação ao 15%ZnO/TiO₂ calcinado, apresentou uma maior velocidade de degradação. Desta forma, o catalisador 5%Fe-15%ZnO/TiO₂ não calcinado atingiu 51% de descoloração em 180 minutos de reação enquanto que o catalisador 15%ZnO/TiO₂ calcinado, no mesmo tempo de reação, atingiu apenas 25% de descoloração. Contudo, como já mencionado anteriormente, o catalisador suportado a base de óxidos mistos contendo 5%, em massa, de ferro (5%Fe-15%ZnO/TiO₂) não calcinado apresentou um elevado índice de adsorção (33,55%).

Na Figura 55 são apresentados os resultados de descoloração obtidos na presença dos catalisadores 5%Fe/TiO₂ e TiO₂, preparados pelo método sol-gel, não calcinados e calcinados a 400 °C.

De acordo com o apresentado na Figura 55 a adição de ferro na superfície da titânia sol-gel diminuiu a atividade fotocatalítica para a descoloração do corante. As porcentagens de descoloração obtidas para os catalisadores calcinados e não calcinados foram 91% e 81% para o TiO₂ sol-gel e de 44% e 31% para o catalisador 5%Fe/TiO₂ sol-gel, respectivamente. A elevada atividade fotocatalítica observada para a titânia sol-gel pode ser atribuída à sua fase cristalina, predominância da fase anatase, bem como à elevada área específica obtida pelas medidas de adsorção-dessorção de N₂.

Resultados semelhantes foram encontrados por Uriu *et al.* (2014), que avaliaram a fotodescoloração dos corantes Amarelo 145, Azul 19 e Laranja 122 na presença de catalisadores 5%Fe/TiO₂ e TiO₂, preparados pelo método sol-gel, calcinados a 400 °C, sob irradiação solar, durante o período de 1 hora. Os resultados de descoloração obtidos para o 5%Fe/TiO₂ foram 46,30%, 25,92% e 54,03% para os corantes amarelo, azul e laranja, respectivamente. Já para o TiO₂, observou-se maior atividade fotocatalítica, e as porcentagens de descoloração para os corantes amarelo, azul e laranja, foram 85,30%,

51,84% e 100%, respectivamente, indicando que a adição de ferro na superfície da titânia diminuiu a atividade fotocatalítica do catalisador.

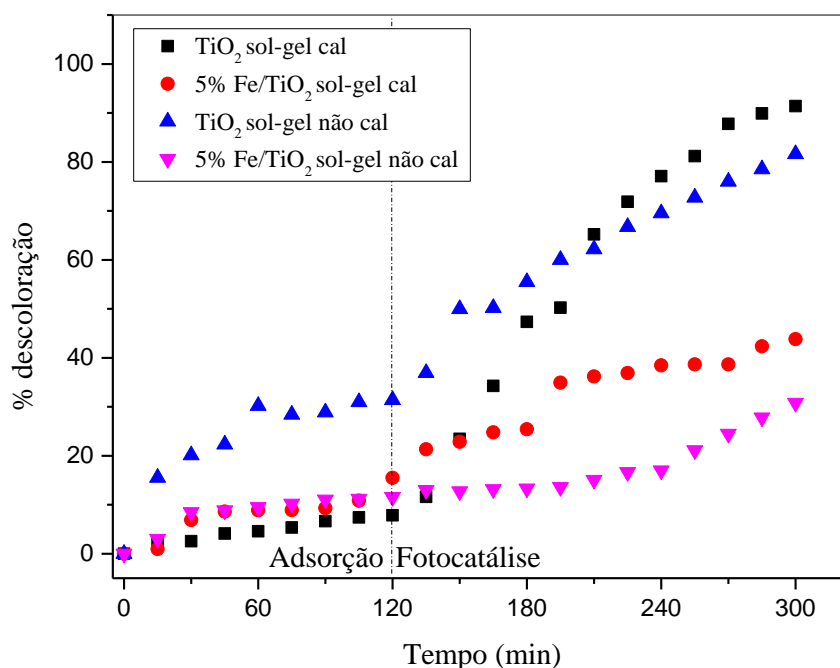


Figura 55: Influência da adição de ferro na titânia, para os catalisadores sol-gel na descoloração do corante, na presença de radiação UV.

Khairy e Zakaria (2014) também avaliaram o desempenho do TiO_2 dopado ou não com metais (Cu, Zn) na degradação do corante laranja de metila, sob irradiação fornecida por uma lâmpada de vapor de mercúrio de 450W, durante 30 minutos. Os autores observaram que a incorporação dos metais na estrutura da titânia aumentou o tamanho das partículas e diminuiu a energia de *band gap* do material estudado. Os melhores resultados foram observados para as amostras dopadas com os metais, seguindo a ordem: $\text{Cu/TiO}_2 > \text{Zn/TiO}_2 > \text{TiO}_2$. O aumento da atividade catalítica dos catalisadores dopados com Cu e Zn foi atribuída ao aumento no tamanho das partículas e, pela diminuição da recombinação dos pares elétron-lacuna.

d. Cinética da reação fotocatalítica

Os modelos propostos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem foram ajustados aos dados obtidos com os ensaios fotocatalíticos da descoloração do corante Vermelho Ponceau 4R realizados na presença dos óxidos comerciais puros, dos catalisadores

suportados e dos catalisadores sol-gel, calcinados a 400 °C e não calcinados. Os parâmetros obtidos com os ajustes cinéticos estão apresentados na Tabela 16.

Tabela 16: Constantes de velocidades específicas e coeficientes de correlação dos modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem.

Catalisador	Pseudoprimeira ordem		Pseudossegunda ordem	
	k	R ²	k	R ²
TiO ₂ cal	0,00437	0,9690	0,00058	0,9743
TiO ₂ não cal	0,00105	0,9022	0,00012	0,9213
5%Fe/TiO ₂ cal	0,00140	0,9290	0,00017	0,9103
5%Fe/TiO ₂ não cal	0,00304	0,9750	0,00061	0,9476
ZnO cal	0,05060	0,9980	0,01757	0,9561
ZnO não cal	0,04777	0,9953	0,01365	0,9579
5%Fe/ZnO cal	0,00455	0,9880	0,00068	0,9736
5%Fe/ZnO não cal	0,00362	0,9814	0,00050	0,9514
15%ZnO/TiO ₂ cal	0,00488	0,9129	0,00067	0,8463
15%ZnO/TiO ₂ não cal	0,00065	0,8780	0,00007	0,8691
5%Fe-15%ZnO/TiO ₂ cal	0,00250	0,8970	0,00036	0,8697
5%Fe-15%ZnO/TiO ₂ não cal	0,00422	0,9706	0,00081	0,9956
TiO ₂ sol-gel cal	0,01045	0,9567	0,00186	0,8572
TiO ₂ sol-gel não cal	0,00705	0,9873	0,00148	0,9677
5%Fe/TiO ₂ sol-gel cal	0,00249	0,9239	0,00033	0,9474
5%Fe/TiO ₂ sol-gel não cal	0,00092	0,7592	0,00011	0,7399

Por meio dos valores obtidos para o coeficiente de correlação (R²) e para as constantes de velocidade específica (k), percebeu-se que para a maioria dos ensaios realizados na presença de radiação UV, os dados experimentais obtidos melhor se ajustaram no modelo cinético de pseudoprimeira ordem o que resultou em maiores valores de R². Dessa forma, a seguir serão apresentados somente as Figuras que representam o ajuste dos dados, obtidos com a descoloração do corante, no modelo cinético de pseudoprimeira ordem. As Figuras 56 a 63 mostram o ajuste dos dados no modelo de pseudoprimeira ordem obtidos com os catalisadores, óxidos puros, óxidos mistos e metal-óxidos, calcinados e não calcinados.

As constantes de velocidades específicas (k) obtidas com o ajuste seguiram a ordem: ZnO cal > ZnO não cal > TiO₂ sol-gel cal > TiO₂ sol-gel não cal > ZnO/TiO₂ cal > Fe/ZnO cal > TiO₂ cal > Fe-ZnO/TiO₂ não cal > Fe/ZnO não cal > Fe/TiO₂ não cal > Fe-ZnO/TiO₂ cal > Fe/TiO₂ sol-gel cal > Fe/TiO₂ cal > TiO₂ não cal > Fe/TiO₂ sol-gel não cal > ZnO/TiO₂ não cal.

Sendo assim, foi possível observar que as maiores velocidades específicas obtidas com a descoloração do corante Vermelho Ponceau 4R não seguiram a mesma sequência das porcentagens de descoloração discutidas anteriormente, visto que, no cálculo cinético, não foram considerados os valores de adsorção.

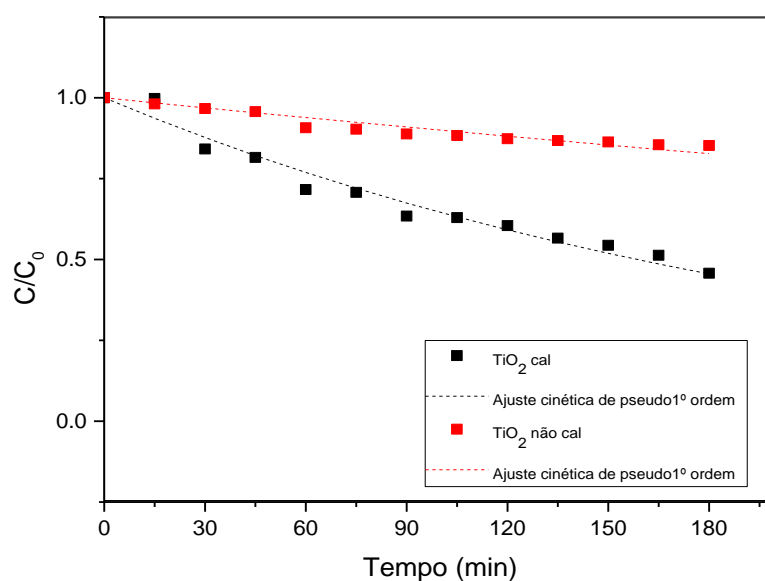


Figura 56: Ajuste cinético de pseudoprimeira ordem para o TiO₂.

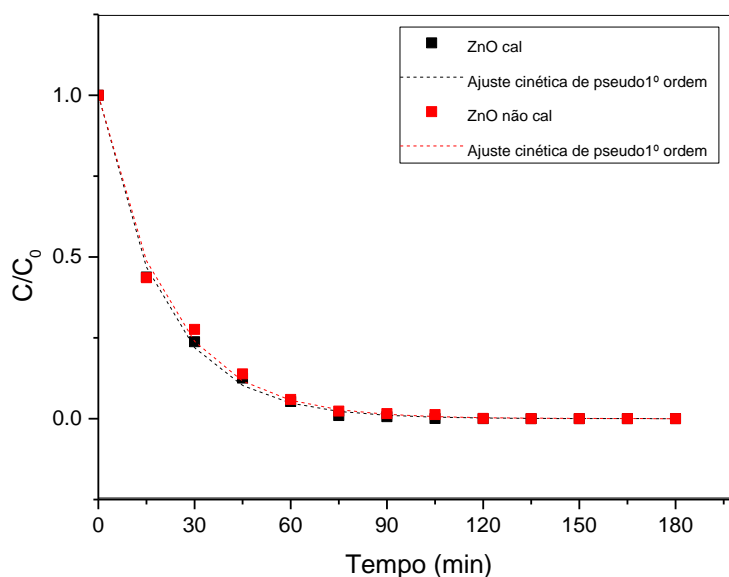


Figura 57: Ajuste cinético de pseudoprimeira ordem para o ZnO.

Entre os óxidos comerciais estudados, o ZnO apresentou velocidade de descoloração aproximadamente 10 vezes maior do que a obtida para o TiO₂, independente do tratamento térmico de calcinação (Figuras 56 e 57). As constantes de velocidade específica encontradas para o ZnO calcinado e não calcinado foram 0,05 min⁻¹ e 0,04 min⁻¹, respectivamente, enquanto que para o TiO₂ os valores encontrados foram 0,004 min⁻¹ e 0,001 min⁻¹, para as amostras calcinadas e não calcinadas, respectivamente.

A adição de ferro no TiO₂, para os catalisadores preparados pelo método da impregnação com excesso de solvente, exerceu influência na cinética de descoloração apenas para o catalisador não calcinado (Figura 58), em que a constante de velocidade específica encontrada foi de 0,003 min⁻¹. Para o catalisador 5%Fe/TiO₂ calcinado a constante de velocidade específica foi 0,001 min⁻¹, sendo este valor inferior ao obtido para o TiO₂ puro calcinado.

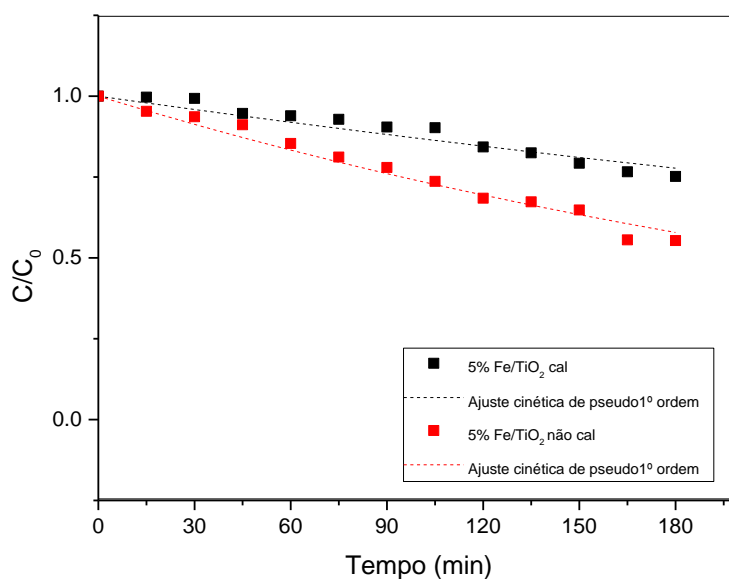


Figura 58: Ajuste cinético de pseudoprimeira ordem para o 5%Fe/TiO₂.

Para os catalisadores suportados a base de óxido de zinco, a adição de ferro na superfície do ZnO ocasionou uma diminuição na velocidade de reação, como pode ser observado na Figura 59. A constante de velocidade específica encontrada para o catalisador 5%Fe/ZnO calcinado foi 0,04 min⁻¹, enquanto que para o catalisador não calcinado foi de 0,03 min⁻¹. Contudo, foi possível observar que as constantes de velocidade específica obtidas com o ajuste dos dados no modelo de pseudoprimeira ordem para os catalisadores de ferro

suportados em óxido de zinco foram maiores do que as obtidas para os catalisadores de ferro suportados em titânia.

Em relação a heterojunção dos óxidos (Figura 60), o ajuste dos dados obtidos com o catalisador 15%ZnO/TiO₂, calcinado, no modelo cinético proposto forneceu um valor para a constante de velocidade específica (0,004 min⁻¹) maior do que o obtido para o seu par não calcinado (0,0006 min⁻¹). Para o catalisador a base de óxidos mistos calcinado, a velocidade de reação foi muito próxima à obtida para a titânia pura calcinada, assim, a heterojunção dos óxidos não teve influencia na velocidade de descoloração do poluente.

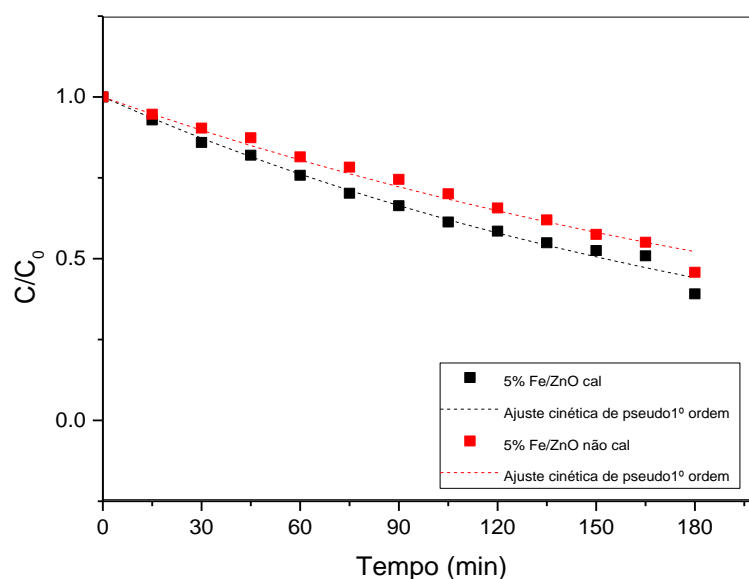


Figura 59: Ajuste cinético de pseudoprimeira ordem para o 5% Fe/ZnO.

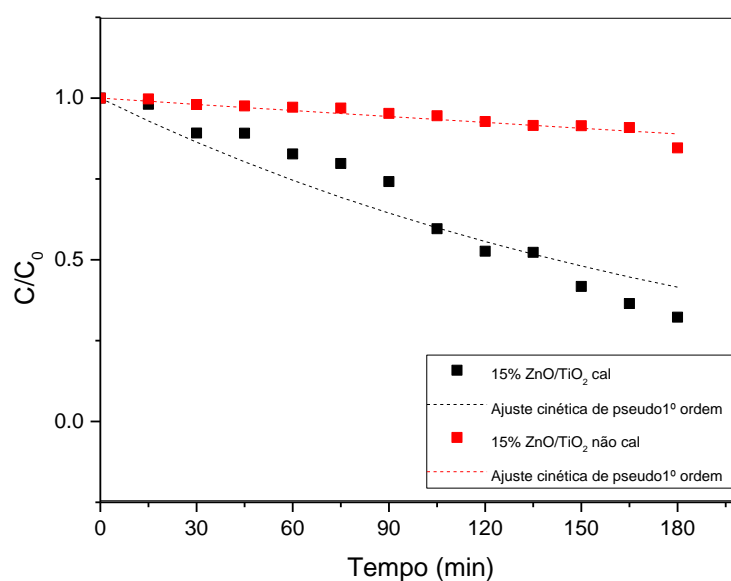


Figura 60: Ajuste cinético de pseudoprimeira ordem para o 15% ZnO/TiO₂.

A adição de ferro, por sua vez, no óxido misto aumentou a constante de velocidade específica apenas para a amostra não calcinada ($0,004 \text{ min}^{-1}$), que foi semelhante à obtida para o óxido misto calcinado. A constante de velocidade obtida com o ajuste dos dados no modelo cinético para o Fe-ZnO/TiO₂ calcinado foi de $0,002 \text{ min}^{-1}$. Desta forma, este catalisador apresentou menor velocidade de reação e menor atividade catalítica para descoloração do corante do que as obtidas para o mesmo catalisador não calcinado (Figura 61).

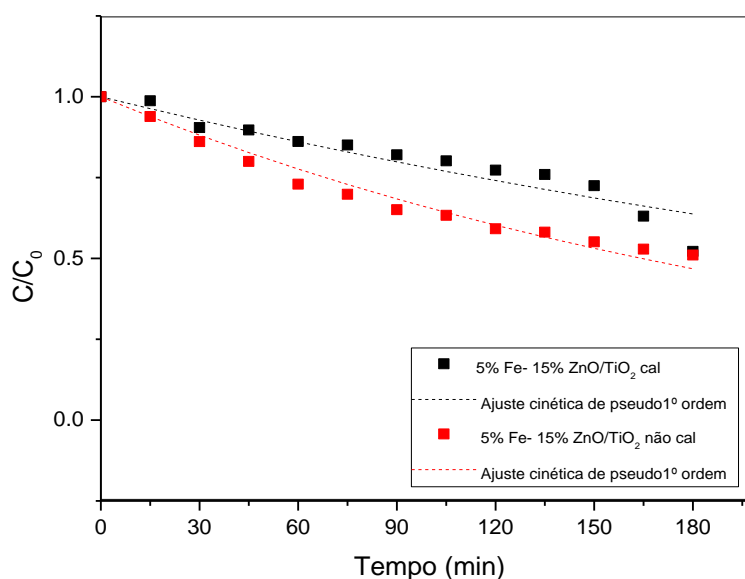


Figura 61: Ajuste cinético de pseudoprimeira ordem para o 5%Fe-15% ZnO/TiO₂.

As constantes de velocidade específica obtidas com o ajuste dos dados no modelo cinético de pseudoprimeira ordem, para o TiO₂, preparado pelo método sol-gel, calcinado e não calcinado, foram $0,01 \text{ min}^{-1}$ e $0,007 \text{ min}^{-1}$, respectivamente. De acordo com os resultados obtidos, representados na Figura 62, foi possível observar que tanto a titânia sol-gel não calcinada quanto a calcinada apresentaram bons resultados de descoloração. Todavia, o TiO₂, calcinado, remove a coloração em uma velocidade maior do que a observada para o catalisador não calcinado. Comparando estes resultados com os obtidos para o TiO₂ comercial, observa-se que a titânia sol-gel foi mais eficiente e apresentou um desempenho melhor na descoloração do corante do que a titânia comercial, visto que resultados melhores foram atingidos em menores tempos de reação.

Como discutido anteriormente, a adição de ferro na titânia sol-gel não melhorou a sua atividade fotocatalítica. Desta forma, os valores encontrados para as constantes de

velocidade específica do 5%Fe/TiO₂ sol-gel, calcinado e não calcinado, foram cerca de 5 vezes menores do que os obtidos para o TiO₂ sol-gel, calcinado e não calcinado, indicando uma menor velocidade de reação na presença do catalisador sol-gel contendo ferro, como pode ser observado na Figura 63. Para o catalisador 5%Fe/TiO₂ sol-gel calcinado o valor da constante de velocidade específica foi 0,002 min⁻¹. Ainda assim, a reação ocorreu mais rapidamente na presença do catalisador 5%Fe/TiO₂ sol-gel calcinado, como pode ser observado na Figura 63. O valor da constante de velocidade aparente obtida para o catalisador contendo ferro, não calcinado, foi de 0,0009 min⁻¹.

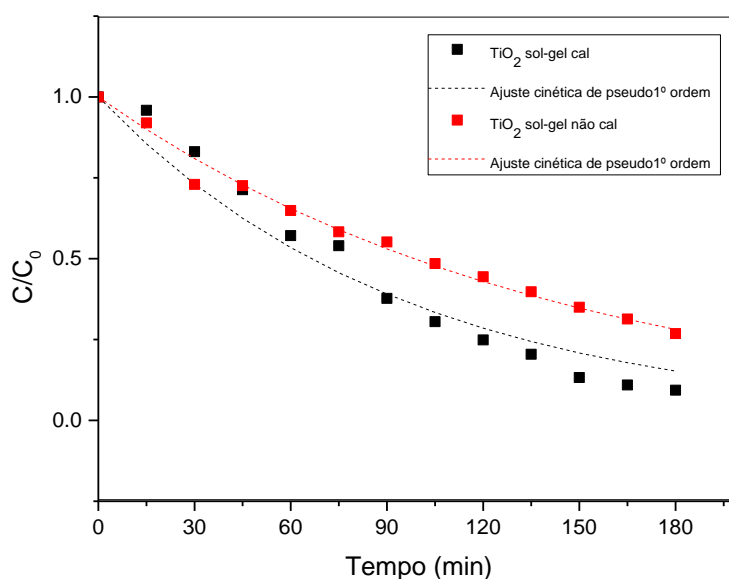


Figura 62: Ajuste cinético de pseudoprimeira ordem para o TiO₂ sol-gel.

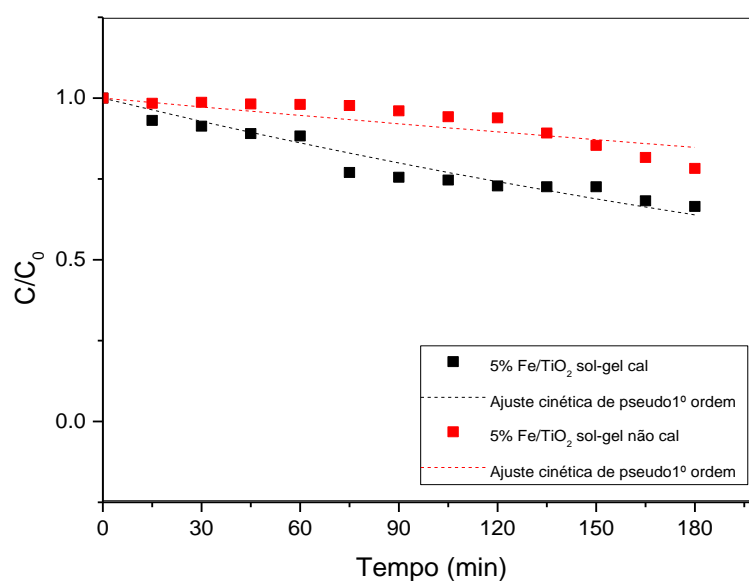


Figura 63: Ajuste cinético de pseudoprimeira ordem para o 5%Fe/TiO₂ sol-gel.

5.2.2 Cafeína

A Tabela 17 apresenta um resumo das porcentagens de degradação da cafeína obtidas nos ensaios experimentais, em ordem decrescente de desempenho. Foi considerado como valor final de degradação, a soma das porcentagens obtidas com a adsorção (processo realizado no escuro) e as porcentagens obtidas com a reação fotocatalítica, realizada na presença de irradiação, totalizando 300 minutos de reação.

A seguir, serão discutidas a fotólise, a adsorção e a reação fotocatalítica, bem como a influência do tipo de óxido semicondutor, a influência do método de preparação dos catalisadores, e a influência da adição do metal (Fe) nos óxidos avaliados.

Tabela 17: Desempenho dos catalisadores, calcinados (cal) e não calcinados (ncal), na degradação da cafeína, em ordem decrescente.

Catalisador	% Degradação (300 min)
ZnO cal	97%
5%Fe/TiO ₂ ncal	94%
ZnO ncal	94%
TiO ₂ sol-gel cal	94%
5%Fe-15%ZnO/TiO ₂ ncal	93%
5%Fe/ZnO cal	90%
TiO ₂ sol-gel ncal	78%
15%ZnO/TiO ₂ cal	65%
5%Fe-15%ZnO/TiO ₂ cal	56%
5%Fe/TiO ₂ cal	52%
5%Fe/ZnO ncal	47%
5%Fe/TiO ₂ sol-gel ncal	45%
15%ZnO/TiO ₂ ncal	44%
5%Fe/TiO ₂ sol-gel cal	43%
TiO ₂ cal	36%
TiO ₂ ncal	27%
Fotólise (sem catalisador)	19%

5.2.2.1 Fotólise

A Figura 64 apresenta o resultado obtido com o ensaio fotolítico aplicado na degradação da cafeína, presente em solução aquosa, na concentração de 10 ppm. Os ensaios foram realizados na presença de irradiação fornecida por lâmpada de vapor de mercúrio 125 W e na ausência de catalisadores, como já mencionado anteriormente.

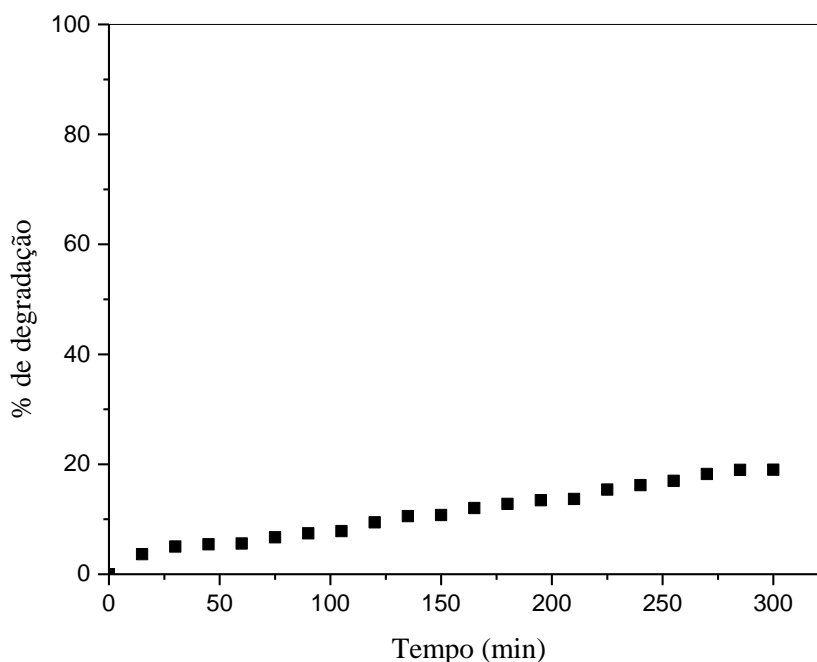


Figura 64: Fotólise na degradação da cafeína sob radiação UV.

O resultado obtido, nas condições do teste, mostra que somente na presença da irradiação, a degradação da cafeína foi de apenas 19% ao final dos 300 minutos de reação, evidenciando assim a necessidade da ação de catalisadores para se obter uma maior eficiência no tratamento deste tipo de efluente.

5.2.2.2 Adsorção

Os ensaios de adsorção foram conduzidos durante 60 minutos previamente a reação fotocatalítica, tempo suficiente para que o equilíbrio de adsorção fosse alcançado, na presença de 0,05 g de catalisador, e na ausência de radiação. Os resultados obtidos com os testes de adsorção realizados na presença dos óxidos comerciais puros, dos catalisadores suportados preparados pelo método da impregnação com excesso de solvente e dos

catalisadores preparados pelo método sol-gel, não calcinados e calcinados a 400 °C, estão apresentados na Tabela 18.

Tabela 18: Adsorção da cafeína na superfície dos catalisadores óxidos puros, óxidos-mistos e metal-óxidos, calcinados (cal) e não calcinados (ncal).

Catalisador	% Adsorção
ZnO cal	4,68%
ZnO ncal	3,21%
TiO ₂ cal	8,68%
TiO ₂ ncal	1,33%
TiO ₂ sol-gel cal	3,19%
TiO ₂ sol-gel ncal	5,21%
5%Fe/TiO ₂ sol-gel cal	2,90%
5%Fe/TiO ₂ sol-gel ncal	2,25%
5%Fe/ZnO cal	2,81%
5%Fe/ZnO ncal	0,72%
5%Fe/TiO ₂ cal	2,07%
5%Fe/TiO ₂ ncal	21,27%
15%ZnO/TiO ₂ cal	8,12%
15%ZnO/TiO ₂ ncal	3,46%
5%Fe-15%ZnO/TiO ₂ cal	10,70%
5%Fe-15%ZnO/TiO ₂ ncal	16,52%

Observa-se, de acordo com os resultados obtidos, que ocorreu a adsorção da cafeína na superfície de todos os catalisadores avaliados. Em geral, a adsorção da cafeína na superfície dos catalisadores foi baixa.

O catalisador que mais favoreceu a adsorção das moléculas de cafeína em sua superfície foi o suportado 5%Fe/TiO₂ não calcinado (21,27%) enquanto que a menor quantidade adsorvida foi observada para o catalisador 5%Fe/ZnO não calcinado (0,72%).

A % de adsorção da molécula de cafeína variou significativamente com o tipo de óxido semicondutor e com o tratamento térmico de calcinação. Assim, para o TiO₂, calcinado a 400 °C e não calcinado, a quantidade adsorvida na superfície dos catalisadores, em percentuais, foi de 8,68% e de 1,33%, respectivamente. Para o ZnO, por sua vez, calcinado e não calcinado, a quantidade de cafeína adsorvida foi 4,68% e de 3,21%,

respectivamente. O ZnO calcinado possui uma área específica maior do que a obtida para o óxido não calcinado, o que pode levar a maior taxa de adsorção em relação ao óxido não calcinado.

A quantidade de cafeína adsorvida na superfície da titânia sol-gel diminuiu com a calcinação e com a adição de ferro. Para a titânia sol-gel não calcinada a 400 °C o valor obtido para a adsorção da cafeína foi de 5,21% enquanto que para a titânia sol-gel calcinada o valor obtido foi de 3,19%. Por outro lado, considerando-se os catalisadores calcinados, a quantidade de cafeína adsorvida na superfície da titânia sol-gel foi menor do que a obtida para o TiO₂ comercial. A adição de ferro na titânia sol-gel, por sua vez, também diminuiu a capacidade de adsorção dos catalisadores, independente da calcinação. Para o catalisador 5%Fe/TiO₂ sol-gel calcinado o percentual de adsorção da cafeína foi de 2,90% enquanto que o para o mesmo catalisador não calcinado o percentual de adsorção foi de 2,25%. Entretanto, a calcinação dos catalisadores sol-gel contendo ferro provoca um pequeno aumento na quantidade adsorvida.

Para os catalisadores a base de óxido misto, preparados pelo método da impregnação com excesso de solvente, a capacidade de adsorção do catalisador 15%ZnO/TiO₂ calcinado foi menor do que a observada para a titânia comercial também calcinada. Contudo, para o mesmo catalisador não calcinado a capacidade de adsorção de cafeína aumenta com relação à obtida para o TiO₂ comercial não calcinado. Por outro lado, a capacidade de adsorção do óxido misto aumenta com o tratamento térmico de calcinação. Para o catalisador 15%ZnO/TiO₂ não calcinado o percentual de adsorção de cafeína foi de 3,46% enquanto que o para o mesmo catalisador calcinado o percentual de adsorção foi de 8,12%.

Para os catalisadores suportados calcinados a 400 °C, a adição de ferro diminuiu a capacidade de adsorção dos catalisadores em relação à obtida para os óxidos puros usados como suporte, exceto no catalisador contendo a mistura dos óxidos. Para os catalisadores 5%Fe/TiO₂, 5%Fe/ZnO e 5%Fe-15%ZnO/TiO₂, calcinados, os percentuais de adsorção foram 2,07%, 2,81% e 10,70%, respectivamente. Por outro lado, para os catalisadores suportados não calcinados, a adição de ferro aumentou a capacidade de adsorção dos catalisadores em relação à obtida para os óxidos puros usados como suporte, exceto para o catalisador 5%Fe/ZnO, em que foi observado um decréscimo na capacidade de adsorção. Para os catalisadores 5%Fe/TiO₂, 5%Fe-15%ZnO/TiO₂ e 5%Fe/ZnO, não calcinados, os percentuais de adsorção foram 21,27%, 16,52% e 0,72%, respectivamente.

De modo geral, da mesma forma que o observado para o corante Vermelho Ponceau 4R, pode-se afirmar que o tratamento térmico de calcinação aplicado, o tipo de óxido

semicondutor, o tipo de suporte utilizado nos catalisadores, a adição do metal na superfície do catalisador, e o método de síntese empregado, exerceram influência favorecendo ou desfavorecendo, a adsorção da molécula de cafeína na superfície dos catalisadores estudados.

Assim, de acordo com os resultados obtidos, pode-se concluir que somente na presença dos catalisadores não é possível remover satisfatoriamente o contaminante presente na solução aquosa, nas condições estudadas.

Sacco e colaboradores (2018), afirmam que nos estágios iniciais de adsorção, quando a superfície do catalisador ainda está livre das moléculas do poluente, a cinética de adsorção é mais rápida, e nos últimos estágios de adsorção, quando um grande número de moléculas do poluente é adsorvido na superfície das amostras, a cinética de adsorção diminui. O equilíbrio de adsorção é alcançado quando ocorre a saturação do catalisador pelas moléculas do contaminante. Então, sob irradiação UV, é possível degradar as moléculas adsorvidas, disponibilizando os sítios ativos para adsorver novas moléculas do poluente ainda disponíveis no meio aquoso.

5.2.2.3 Fotocatálise

a. Influência do tipo de óxido semicondutor e da mistura de óxidos

Para avaliar a influência do tipo de óxido semicondutor na degradação da cafeína, os ensaios com reação foram realizados com os semicondutores TiO_2 e ZnO , não calcinados e calcinados a 400°C . A Figura 65 apresenta os resultados obtidos expressos em porcentagem de degradação em função do tempo de reação.

De acordo com os resultados obtidos, observa-se que o tipo de óxido semicondutor e o tratamento térmico de calcinação influenciaram na quantidade de cafeína degradada. A porcentagem de degradação obedeceu a seguinte ordem: ZnO calcinado > ZnO não calcinado > TiO_2 calcinado > TiO_2 não calcinado.

Para os testes realizados na presença dos catalisadores calcinados, os resultados apresentados na Figura 65 mostraram que a degradação máxima alcançada foi na presença do catalisador ZnO , 97% em 300 minutos de reação, enquanto para o catalisador TiO_2 a degradação máxima atingida foi de 36%, no mesmo tempo de reação. Na presença dos óxidos puros não calcinados, a porcentagem máxima de degradação de cafeína também foi

alcançada na presença do ZnO, 94% em 300 minutos de reação, enquanto na presença do TiO₂ alcançou-se apenas 27% de degradação, no mesmo tempo de reação.

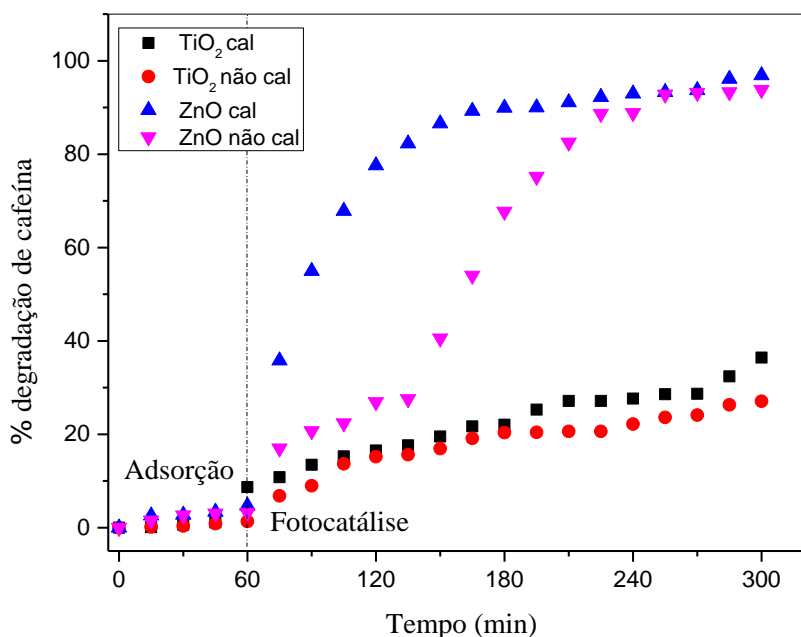


Figura 65: Influência do tipo de óxido semiconductor na degradação da cafeína, na presença de radiação UV.

Ainda por meio da Figura 65 foi possível observar que a velocidade de degradação da cafeína é mais rápida na presença dos catalisadores ZnO (calcinado e não calcinado) do que na presença de TiO₂ (calcinado e não calcinado). Em 180 minutos de reação, 90% de degradação foi alcançada na presença do catalisador ZnO calcinado, enquanto na presença do TiO₂ calcinado ocorreu somente 22% de degradação. Resultados similares foram obtidos por Almeida *et al.* (2017) ao avaliarem a degradação da cafeína por fotocatalise heterogênea utilizando irradiação fornecida por uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W na presença de ZnO comercial (Dinâmica) calcinado a 400 °C e não calcinado. Os autores observaram que em 120 minutos de reação, 100% de degradação da cafeína foi alcançada na presença do catalisador calcinado, enquanto que no mesmo tempo de reação, observou-se para o catalisador não calcinado 89% de degradação. Tal fato foi justificado em função da área específica do catalisador calcinado que exibiu uma maior área específica, o que favoreceu no aumento da velocidade de reação, quando comparado com o catalisador não calcinado.

Sacco *et al.* (2018) afirmam que o ZnO é mais eficiente do que o TiO₂ porque absorve uma maior fração do espectro UV, sendo, assim, amplamente utilizado como semiconductor na fotocatalise heterogênea. Além disso, como já mencionado anteriormente, é possível realizar modificações na estrutura do ZnO com a dopagem de metais, que acarretam mudanças

na energia *band gap*, e suprimi a taxa de recombinação de pares elétron-lacuna, melhorando assim a sua atividade (ONG *et al.*,2018; FOULADI *et al.*, 2018).

Para avaliar a influência da mistura dos óxidos na degradação da cafeína os ensaios com reação foram realizados com os catalisadores 15%ZnO/TiO₂, não calcinados e calcinados a 400 °C, e comparados com os obtidos para o TiO₂, nas mesmas condições estudadas. A Figura 66 apresenta os resultados obtidos expressos em porcentagem de degradação em função do tempo de reação.

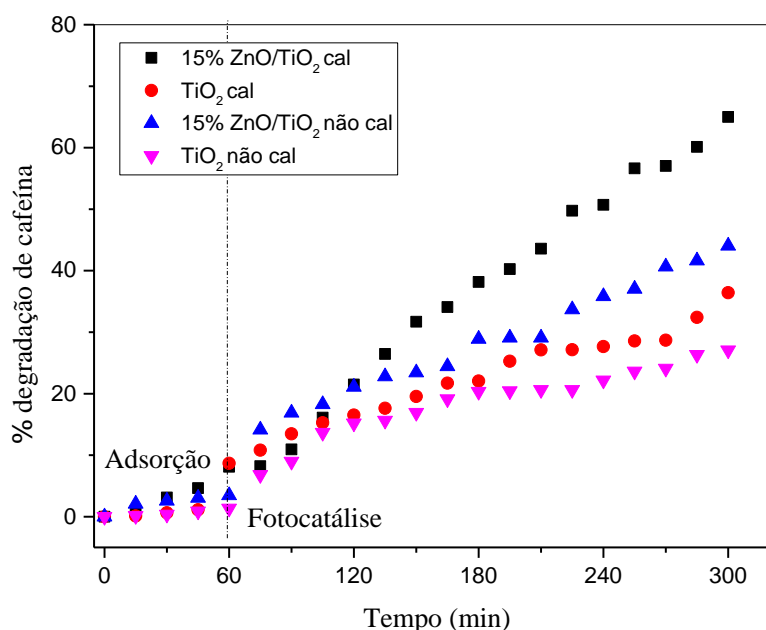


Figura 66: Influência da adição de 15%, em massa, de ZnO no TiO₂ (15%Zn/TiO₂) na degradação da cafeína, na presença de radiação UV.

A adição de ZnO na superfície da titânia aumentou a porcentagem de degradação de cafeína em relação ao óxido puro, independente do tratamento térmico de calcinação. Desta forma, a velocidade de reação foi mais rápida para o óxido misto do que a observada para o óxido puro. Para o catalisador 15%ZnO/TiO₂ calcinado a porcentagem de degradação foi de 65 % enquanto para o mesmo catalisador não calcinado a porcentagem de degradação foi 44%, para 300 minutos de reação. De fato, Assaker *et al.* (2015) afirmam que o acoplamento do óxido de zinco ao dióxido de titânio pode levar a uma melhor atividade fotocatalítica do que a obtida com cada óxido sozinho. Os autores constataram que durante a reação ocorre transferência de elétron-lacuna no sistema ZnO/TiO₂ inibindo a recombinação dos portadores de carga, e, aumentando a atividade fotocatalítica.

Ferrari-Lima *et al.* (2015) afirmam que a heterojunção de semicondutores com energia de *band gap* semelhantes pode resultar em efeitos sinérgicos devido a diminuição na

taxa de recombinação, e aumento na vida útil dos pares elétron-lacuna. Entretanto, neste trabalho o óxido de zinco puro mostrou melhor atividade para remoção da cafeína em relação a mistura dos óxidos, e o TiO_2 puro.

b. Influência do método de preparação dos catalisadores

Para avaliar a influência do método de preparação na atividade fotocatalítica foram preparados catalisadores TiO_2 e 5%Fe/ TiO_2 pelo método sol-gel e 5%Fe/ TiO_2 pelo método convencional da impregnação com excesso de solvente. Os catalisadores sol-gel e o catalisador suportado, bem como a titânia comercial pura, não calcinados e calcinados a 400 °C foram aplicados na degradação da cafeína. A Figura 67 apresenta os resultados obtidos com a titânia sol-gel e com a titânia comercial expressos em porcentagem de degradação em função do tempo de reação.

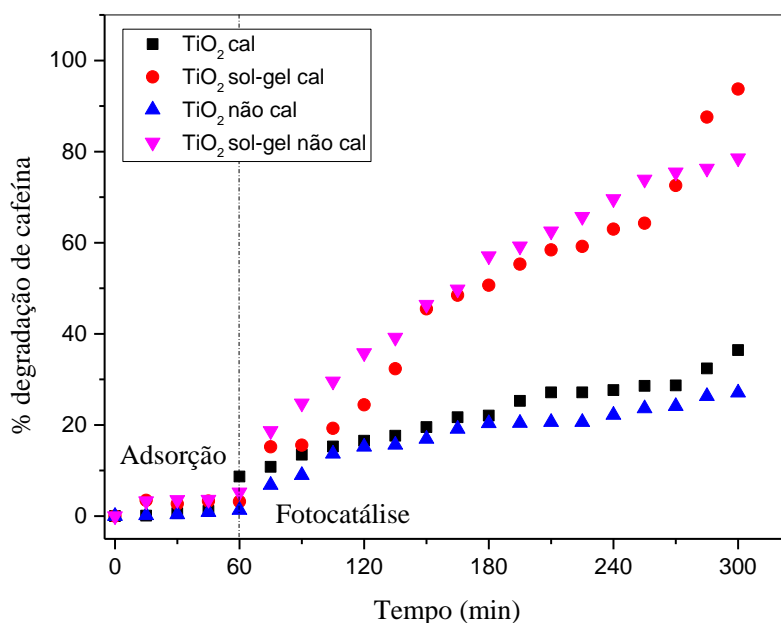


Figura 67: Influência do método de preparação do TiO_2 na degradação da cafeína, na presença de radiação UV.

De acordo com os resultados obtidos, nas condições do teste, a titânia preparada pelo método sol-gel foi mais ativa na degradação da cafeína do que a titânia comercial, independente do processo de calcinação. A porcentagem de descoloração obedeceu a seguinte ordem: TiO_2 sol-gel calcinado > TiO_2 sol-gel não calcinado > TiO_2 calcinado > TiO_2 não calcinado.

Para a titânia comercial, não calcinada e calcinada, os percentuais de degradação encontradas foram 27% e 36%, respectivamente, enquanto que os valores obtidos para a titânia sol-gel, não calcinada e calcinada, foram de 78% e de 94%, respectivamente.

Ainda por meio da Figura 67 foi possível observar uma maior velocidade de reação para degradação da cafeína na presença da titânia sol-gel do que a observada para a titânia comercial. De fato, de acordo com os resultados obtidos com medidas de área superficial específica, e em concordância com a literatura, o método sol-gel leva a catalisadores que apresentam uma boa dispersão e homogeneidade química, com elevadas áreas superficiais específicas, sendo mais eficientes em reações catalíticas.

Além disso, como observado pelos difratogramas obtidos com as análises de difração de raios X, já mencionado anteriormente, na titânia comercial a fase rutilo foi encontrada em maior quantidade, enquanto que para a titânia sol-gel a fase predominante foi a anatase. Essas características, juntamente com a elevada área superficial específica encontrada para o catalisador sol-gel, podem ter exercido um papel determinante na sua atividade fotocatalítica, o que também foi observado em outros trabalhos (FUJISHIMA *et al.*, 2008; LAZARO *et al.*, 2012; ALVES *et al.*, 2013).

Na Figura 68, são apresentados os resultados de degradação da cafeína obtidos com os catalisadores 5%Fe/TiO₂, preparados pelo método da impregnação com excesso de solvente e pelo método sol-gel, não calcinados e calcinados a 400 °C.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 68, as porcentagens de degradação da cafeína obedeceram a seguinte ordem: Fe/TiO₂ não calcinado > Fe/TiO₂ calcinado > Fe/TiO₂ sol-gel não calcinado > Fe/TiO₂ sol-gel calcinado. Foi possível observar que todos os catalisadores apresentaram atividade na degradação de cafeína. Contudo, as atividades fotocatalíticas dos catalisadores sol-gel foram menores do que as observadas para os catalisadores suportados, nas condições estudadas. Desta forma, a quantidade de cafeína degradada na presença do catalisador suportado foi maior do que na presença do catalisador sol-gel. Para o catalisador suportado 5%Fe/TiO₂, calcinado, a porcentagem degradada foi de 52% enquanto que para o catalisador sol-gel calcinado a porcentagem de degradação foi de 43%, para 300 minutos de reação. Para o catalisador suportado 5%Fe/TiO₂, não calcinado, por sua vez, a porcentagem de degradação foi de 94% enquanto que para o catalisador sol-gel não calcinado a porcentagem de degradação foi de 45%, para 300 minutos de reação.

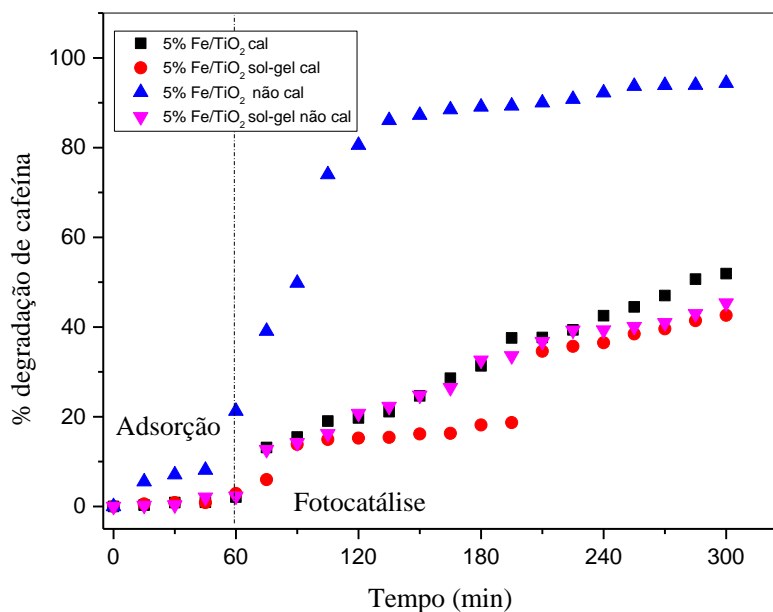


Figura 68: Influência do método de preparação do catalisador 5%Fe/TiO₂ na degradação da cafeína, na presença de radiação UV.

De acordo com os resultados obtidos por DRX os catalisadores preparados pelo método sol-gel apresentam a fase cristalina anatase, o que deveria ter favorecido a fotoatividade do catalisador, o que não foi observado para o catalisador contendo ferro. A presença de ferro no catalisador sol-gel pode estar favorecendo a recombinação elétron-lacuna mais rapidamente do que a observada para o catalisador suportado. Ainda, de acordo com os resultados obtidos com as análises de difração de raios X, o catalisador 5%Fe/TiO₂ sol-gel não calcinado não apresenta uma boa cristalinidade, tendo característica amorfa, enquanto o suportado apresentou uma melhor definição das fases cristalinas. Este fato por ter influenciado na atividade fotocatalítica do mesmo, levando aos melhores resultados obtidos pelo catalisador suportado não calcinado. Contudo, a calcinação a 400 °C não foi suficiente para aumentar a cristalinidade do catalisador sol-gel e consequentemente a sua fotoatividade.

Entretanto, o catalisador suportado não calcinado, foi o que apresentou maior índice de adsorção da molécula de cafeína (21,27%), o que pode ter mascarado os resultados fotocatalíticos obtidos.

c. Influência da adição do metal

Para avaliar a influência da adição de metal na atividade fotocatalítica foram preparados catalisadores contendo 5%, em massa, de ferro suportado em TiO_2 , ZnO e em 15% ZnO/ TiO_2 , pelo método da impregnação com excesso de solvente e o catalisador 5% Fe/ TiO_2 pelo método sol-gel. Os catalisadores não calcinados e calcinados a 400 °C foram aplicados na degradação da cafeína.

A Figura 69 apresenta os resultados obtidos com o TiO_2 comercial e com os catalisadores suportados 5% Fe/ TiO_2 , expressos em porcentagem de degradação em função do tempo de reação.

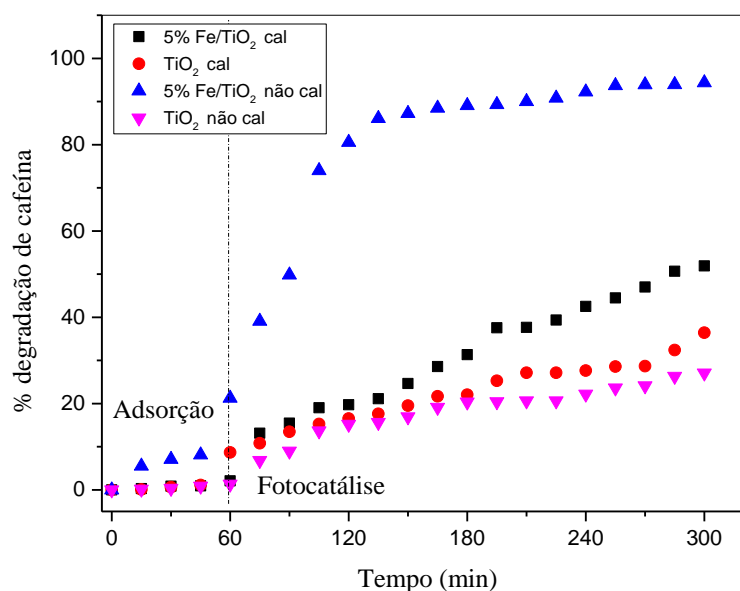


Figura 69: Influência da adição de ferro no TiO_2 comercial na degradação da cafeína, na presença de radiação UV.

De acordo com os resultados obtidos, nas condições do teste, a adição de ferro na superfície da titânia aumentou a velocidade de reação, levando a maiores porcentagens de degradação da cafeína, independente da calcinação. De fato, de acordo com Elsellami *et al.* (2017), a adição de metais nos óxidos, promove um aumento na eficiência de separação, que favorece a formação de espécies ativas que inibem a recombinação dos pares elétron-lacuna, melhorando a atividade fotocatalítica.

Para a cafeína, a porcentagem de degradação obedeceu a seguinte ordem: 5% Fe/ TiO_2 não calcinado > Fe/ TiO_2 calcinado > TiO_2 calcinado > TiO_2 não calcinado.

Para os catalisadores calcinados, a porcentagem de degradação obtida ao final de 300 minutos de reação foi 52% para o catalisador 5%Fe/TiO₂ enquanto que para a titânia pura foi de 36%, evidenciando que a adição de ferro na titânia comercial aumentou atividade fotocatalítica do semicondutor. Em relação aos catalisadores não calcinados, a adição de ferro exerceu influência significativa na degradação da cafeína, sendo que as porcentagens de remoção alcançadas foram de 27% para o TiO₂ e 94% para o 5%Fe/TiO₂, ao final dos 300 minutos de reação. Contudo, como discutido anteriormente, mesmo apresentando melhor valor de degradação de cafeína, o catalisador 5%Fe/TiO₂ não calcinado apresentou o maior índice de adsorção da molécula de cafeína, o que pode mascarar os resultados fotocatalíticos.

De acordo com os resultados obtidos pela determinação da área superficial específica e a energia de *band gap*, a adição de ferro na superfície da titânia exerceu modificações nos catalisadores, que podem ter contribuído para melhor atividade dos catalisadores contendo ferro em sua estrutura, em relação a titânia pura.

Na Figura 70 são apresentados os resultados de degradação de cafeína obtidos com os catalisadores 5%Fe/ZnO, preparado pelo método da impregnação, e com o ZnO comercial, não calcinados e calcinados a 400 °C.

De acordo com os resultados obtidos, nas condições do teste, a adição de ferro na superfície do ZnO não favoreceu a degradação do contaminante, independente do tratamento de calcinação. Contudo, a calcinação do catalisador contendo ferro favoreceu a degradação. Nestes catalisadores, a velocidade de degradação de cafeína obedeceu a seguinte ordem: ZnO calcinado > ZnO não calcinado > Fe/ZnO calcinado > Fe/ZnO não calcinado.

As porcentagens de degradação encontradas para os catalisadores calcinados ao final dos 300 minutos de reação, foram de 97% para o ZnO puro e 90% para o 5%Fe/ZnO. Embora, ambos os catalisadores apresentaram boa atividade na degradação de cafeína, o ZnO comercial foi mais ativo do que o catalisador a base de ZnO contendo ferro. Em 210 minutos de reação, 91% de cafeína já havia sido degradada na presença do ZnO comercial enquanto que na presença do 5%Fe/ZnO a porcentagem de degradação foi de 70%. Para o catalisador 5%Fe/ZnO as análises de DRX mostraram a presença de óxido de ferro na forma de magnetita, que pode ter desfavorecido a sua atividade catalítica, levando a menores velocidades de degradação.

Para os catalisadores não calcinados, as porcentagens de degradação observadas ao final dos 300 minutos de reação foram 94% para o ZnO e 47% para o catalisador 5%Fe/ZnO. Contudo, mesmo alcançado melhores porcentagens de degradação, o ZnO também

apresentou maior adsorção de cafeína quando comparado com os catalisadores contendo metal em sua estrutura.

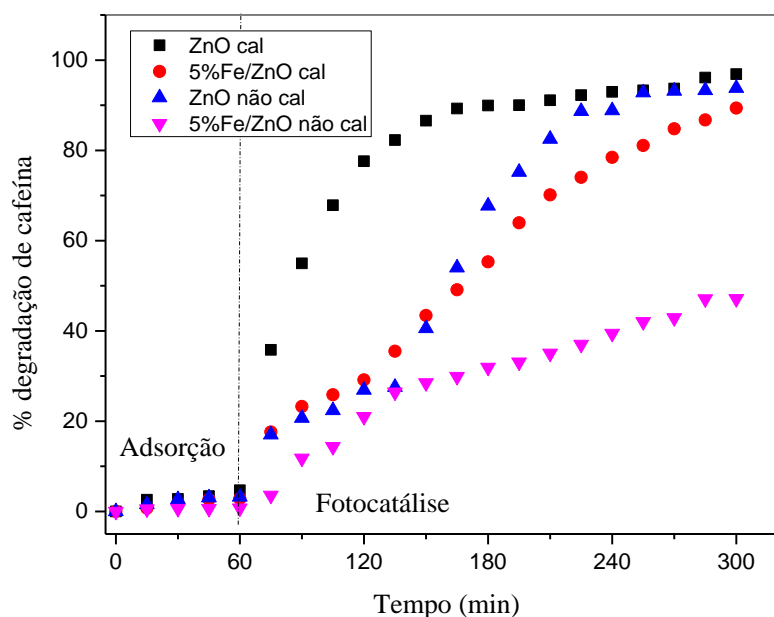


Figura 70: Influência da adição de ferro no ZnO na degradação da cafeína, na presença de radiação UV.

A Figura 71, por sua vez, apresenta os resultados obtidos para degradação de cafeína na presença dos catalisadores 5%Fe-15%ZnO/TiO₂ e 15%ZnO/TiO₂, preparados pelo método da impregnação com excesso de solvente, não calcinados e calcinados a 400 °C.

De acordo com os resultados obtidos, nas condições do teste, a adição de ferro na superfície do óxido misto aumentou a atividade fotocatalítica somente para o catalisador não calcinado. A porcentagem de degradação para o catalisador 5%Fe-15%ZnO/TiO₂ não calcinado foi de 93% enquanto que a observada para óxido misto não calcinado foi de 44%. Entretanto, a porcentagem de adsorção observada para o catalisador 5%/Fe-15%ZnO/TiO₂ não calcinado (16,52%) foi maior do que a observada para os outros catalisadores estudados.

Para os catalisadores calcinados, nas condições estudadas, as porcentagens de degradação de cafeína foram 65% para o 15%ZnO/TiO₂ e 56% para o 5%/Fe-15%ZnO/TiO₂. A diminuição da atividade catalítica com o tratamento térmico para o catalisador 5%/Fe-15%ZnO/TiO₂ pode ser explicada pelo fato que ocorre a diminuição da área superficial do catalisador, diminuindo assim a quantidade de sítios livres para atuar na reação.

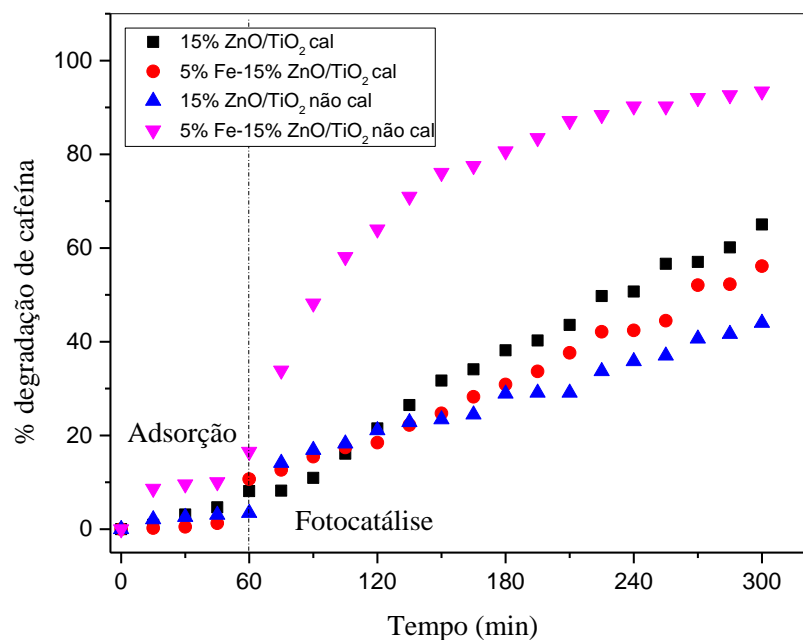


Figura 71: Influência da adição de ferro no óxido misto (15%ZnO/TiO₂) na degradação da cafeína, na presença de radiação UV.

Na Figura 72 são apresentados os resultados de degradação da cafeína obtidos na presença dos catalisadores 5%Fe/TiO₂ e TiO₂, preparados pelo método sol-gel, não calcinados e calcinados a 400 °C.

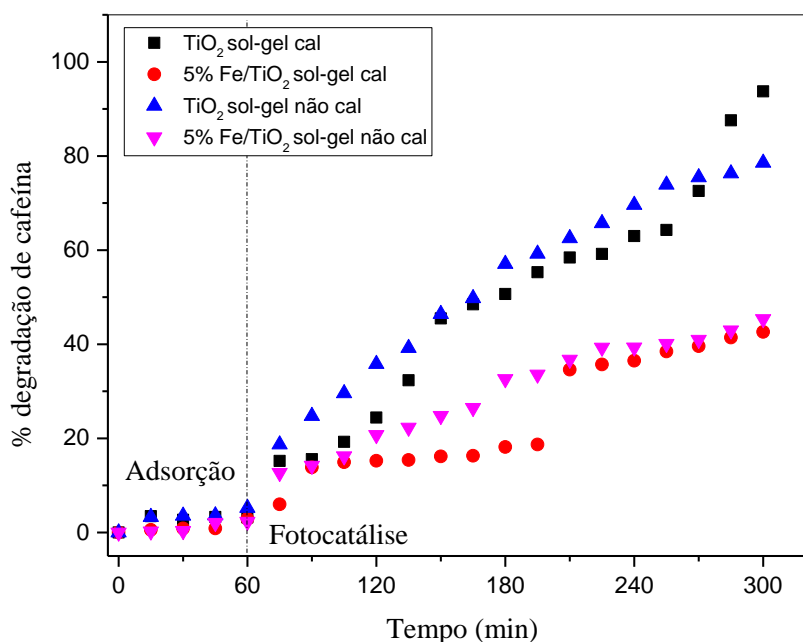


Figura 72: Influência da adição de ferro nos catalisadores sol-gel na degradação da cafeína, na presença de radiação UV.

De acordo com o apresentado na Figura 72 a presença de ferro em catalisadores sol-gel a base de TiO₂ não teve influência na velocidade de degradação da cafeína. As

porcentagens de degradação observadas seguiram a seguinte ordem: TiO_2 calcinado > TiO_2 não calcinado > Fe/TiO_2 não calcinado > Fe/TiO_2 calcinado. As porcentagens de degradação obtida para a titânia sol-gel, calcinada e não calcinada, foram 94% e 78%, respectivamente enquanto que para o catalisador 5% Fe/TiO_2 não calcinado e calcinado, foi de 45% e 43%, respectivamente. Por outro lado, a calcinação do catalisador 5% Fe/TiO_2 exerceu pouca influência na atividade do catalisador.

d. Cinética da reação fotocatalítica

Os dados obtidos com os ensaios fotocatalíticos da degradação da cafeína realizados na presença dos óxidos comerciais puros, dos catalisadores suportados e dos catalisadores sol-gel, calcinados a 400 °C e não calcinados foram ajustados nos modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem. Os parâmetros obtidos com os ajustes cinéticos estão apresentados na Tabela 19.

Por meio dos valores obtidos para o coeficiente de correlação (R^2) e para as constantes de velocidade específica (k), observou-se que para a maioria dos ensaios realizados na presença de radiação UV, os dados experimentais obtidos melhor se ajustaram no modelo cinético de pseudoprimeira ordem o que resultou em maiores valores de R^2 . Dessa forma, a seguir serão apresentados somente as Figuras que representam o ajuste dos dados, obtidos com a degradação da cafeína, no modelo cinético de pseudoprimeira ordem. As Figuras 73 a 80 mostram o ajuste dos dados no modelo de pseudoprimeira ordem obtidos com os catalisadores óxidos puros, óxidos mistos e metal-óxidos, calcinados e não calcinados.

As constantes de velocidades específicas (k) obtidas com o ajuste seguiram a ordem: $\text{ZnO cal} > \text{Fe/TiO}_2 \text{ não cal} > \text{Fe- ZnO/TiO}_2 \text{ não cal} > \text{ZnO não cal} > \text{Fe/ZnO cal} > \text{TiO}_2 \text{ sol-gel não cal} > \text{TiO}_2 \text{ sol-gel cal} > \text{ZnO/TiO}_2 \text{ cal} > \text{Fe/TiO}_2 \text{ cal} > \text{Fe/ZnO não cal} > \text{Fe/TiO}_2 \text{ sol-gel não cal} > \text{Fe- ZnO/TiO}_2 \text{ cal} > \text{ZnO/TiO}_2 \text{ não cal} > \text{Fe/TiO}_2 \text{ sol-gel cal} > \text{TiO}_2 \text{ não cal} > \text{TiO}_2 \text{ cal}$.

Sendo assim, foi possível observar que as maiores velocidades específicas obtidas com a degradação da cafeína não seguiram a mesma sequência das porcentagens de degradação discutidas anteriormente, visto que, no cálculo cinético, não foram considerados os valores de adsorção.

Entre os óxidos comerciais estudados, o ZnO apresentou os maiores valores para a constante de velocidade específica, independente do tratamento térmico de calcinação

(Figuras 73 e 74). As constantes de velocidade específica encontradas para o ZnO calcinado e não calcinado foram $0,02 \text{ min}^{-1}$ e $0,008 \text{ min}^{-1}$, respectivamente, enquanto que para o TiO_2 os valores encontrados foram $0,0013 \text{ min}^{-1}$ e $0,0014 \text{ min}^{-1}$, para as amostras calcinadas e não calcinadas, respectivamente. Assim, o TiO_2 calcinado proporcionou uma maior porcentagem de degradação de cafeína, porém a velocidade da reação foi mais lenta do que na presença do catalisador não calcinado, como pode ser observado por meio da Figura 73.

Tabela 19: Constantes de velocidades específicas e coeficientes de correlação obtidas com os modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem.

Catalisador	Pseudoprimeira ordem		Pseudossegunda ordem	
	k	R ²	k	R ²
TiO ₂ cal	0,00137	0,9757	0,00016	0,9776
TiO ₂ não cal	0,00145	0,7617	0,00017	0,8254
5%Fe/TiO ₂ cal	0,00303	0,9689	0,00038	0,9725
5%Fe/TiO ₂ não cal	0,01882	0,9522	0,00442	0,9389
ZnO cal	0,02232	0,9748	0,00480	0,9731
ZnO não cal	0,00857	0,8978	0,00141	0,7757
5%Fe/ZnO cal	0,00730	0,9649	0,00119	0,8762
5%Fe/ZnO não cal	0,00290	0,9574	0,00036	0,9856
15%ZnO/TiO ₂ cal	0,00346	0,9698	0,00049	0,9249
15%ZnO/TiO ₂ não cal	0,00235	0,9002	0,00027	0,9322
5%Fe-15%ZnO/TiO ₂ cal	0,00249	0,9559	0,00033	0,9162
5%Fe-15%ZnO/TiO ₂ não cal	0,01312	0,9860	0,00284	0,9704
TiO ₂ sol-gel cal	0,00592	0,9355	0,00089	0,8614
TiO ₂ sol-gel não cal	0,00634	0,9940	0,00098	0,9638
5%Fe/TiO ₂ sol-gel cal	0,00214	0,9046	0,00025	0,8822
5%Fe/TiO ₂ sol-gel não cal	0,00269	0,9388	0,00033	0,9740

A adição de ferro no TiO_2 , para os catalisadores preparados pelo método da impregnação com excesso de solvente, exerceu influência na cinética de degradação da cafeína. Os valores observados para as velocidades específicas foram de $0,003 \text{ min}^{-1}$ para a amostra calcinada e $0,01 \text{ min}^{-1}$ para a amostra não calcinada. Desta forma, como pode ser observado por meio da Figura 75, o catalisador 5%Fe/ TiO_2 não calcinado apresentou atividade fotocatalítica para degradação da cafeína maior do que a observada para o

catalisador não calcinado, pois o mesmo proporcionou maior degradação em menor tempo de reação.

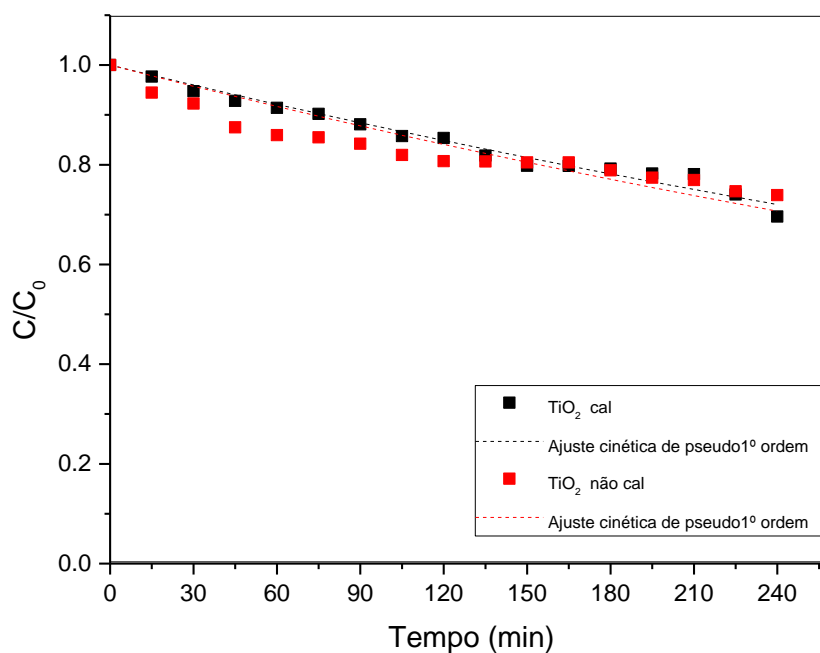


Figura 73: Ajuste cinético de pseudoprimeira ordem para o TiO₂.

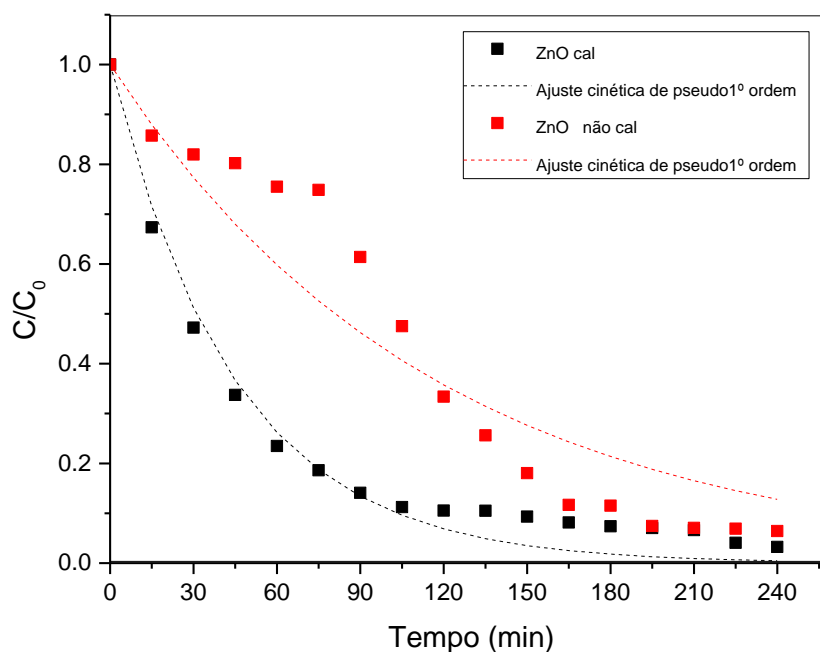


Figura 74: Ajuste cinético de pseudoprimeira ordem para o ZnO.

Para os catalisadores suportados a base de óxido de zinco, a adição de ferro na superfície do ZnO ocasionou uma diminuição na velocidade de reação, como pode ser observado na Figura 76. A constante de velocidade específica encontrada para o catalisador

5%Fe/ZnO calcinado foi $0,007 \text{ min}^{-1}$, enquanto que para o catalisador não calcinado foi de $0,002 \text{ min}^{-1}$. Desta forma, a adição do metal no óxido semiconductor não melhorou a atividade fotocatalítica do material.

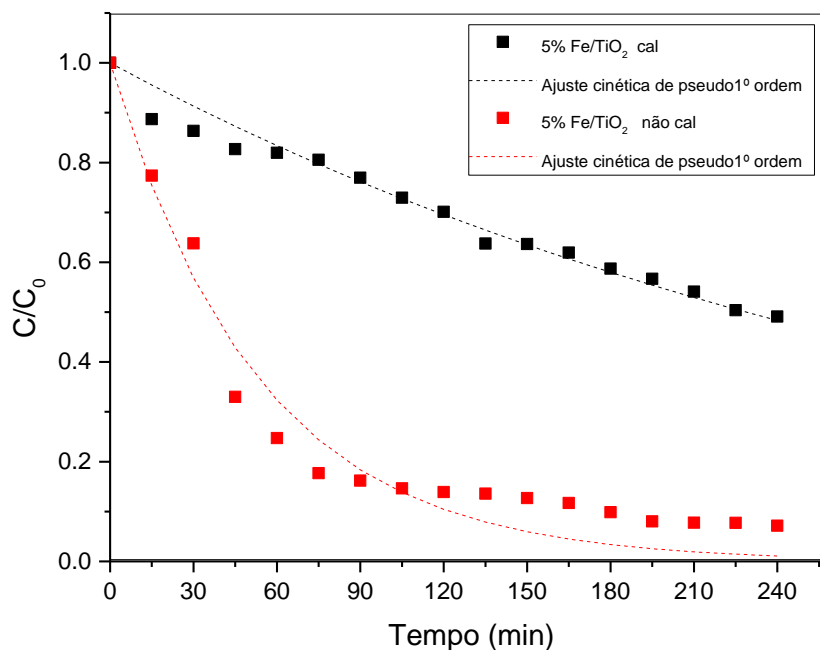


Figura 75: Ajuste cinético de pseudoprimeira ordem para o 5%Fe/TiO₂.

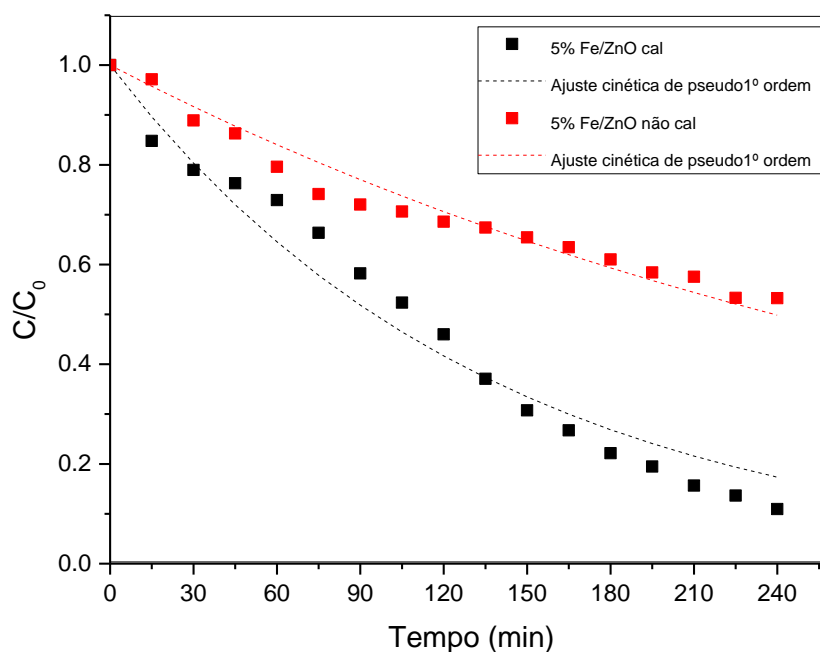


Figura 76: Ajuste cinético de pseudoprimeira ordem para o catalisador 5%Fe/ZnO.

A heterojunção dos óxidos mostrou-se mais eficiente para a degradação da cafeína do que somente na presença da titânia pura. O ajuste dos dados obtidos com o catalisador

15%ZnO/TiO₂, calcinado, no modelo cinético proposto forneceu um valor para a constante de velocidade específica (0,003 min⁻¹) maior do que o obtido para o catalisador não calcinado (0,002 min⁻¹) enquanto que para a titânia comercial, calcinada e não calcinada, os valores obtidos para a constante de velocidade específica foram de aproximadamente 0,001 min⁻¹. Desta forma, a mistura dos óxidos promoveu um aumento de aproximadamente 3 vezes na velocidade da reação, levando a maiores porcentagens de degradação em menores tempos de reação (Figura 77).

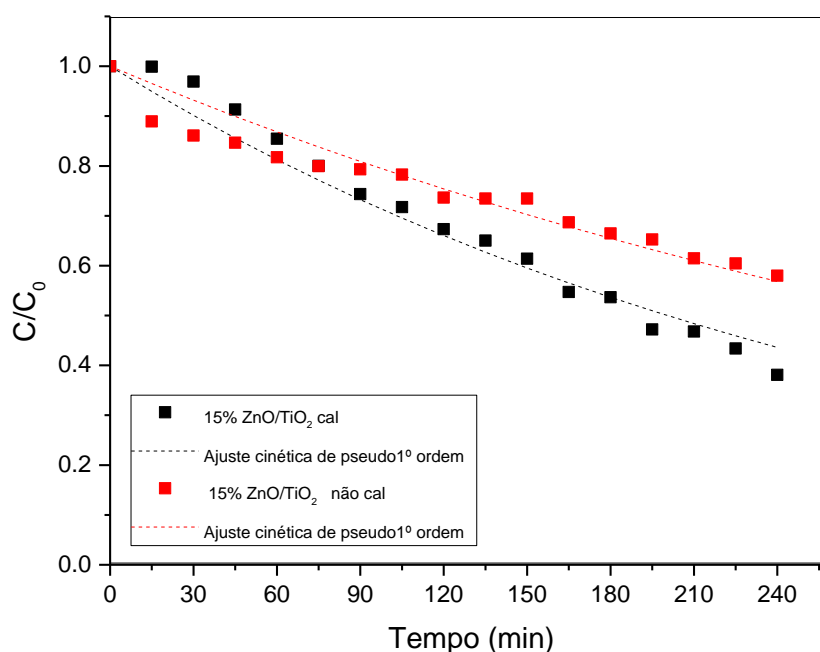


Figura 77: Ajuste cinético de pseudoprimeira ordem para o catalisador 15% ZnO/TiO₂.

A adição de ferro, por sua vez, no óxido misto provocou um aumento na constante de velocidade específica apenas para a amostra não calcinada (0,01 min⁻¹). A constante de velocidade encontrada para o Fe-ZnO/TiO₂ calcinado foi de 0,002 min⁻¹, sendo assim, este catalisador apresentou menor velocidade de reação e menor atividade fotocatalítica, em relação ao mesmo catalisador não calcinado (Figura 78). Foi possível observar que os catalisadores 5%Fe-ZnO/TiO₂ não calcinado e o ZnO não calcinado removeram praticamente as mesmas quantidades de cafeína, isto é, porcentagens de degradação da mesma ordem de grandeza (93% e 94%). Entretanto, o catalisador metal-óxidos apresentou uma velocidade específica de reação ($k_{\text{Fe-ZnO/TiO}_2, \text{não cal}} = 0,01 \text{ min}^{-1}$) maior do que a observada para o ZnO não calcinado ($k_{\text{ZnO não cal}} = 0,008 \text{ min}^{-1}$).

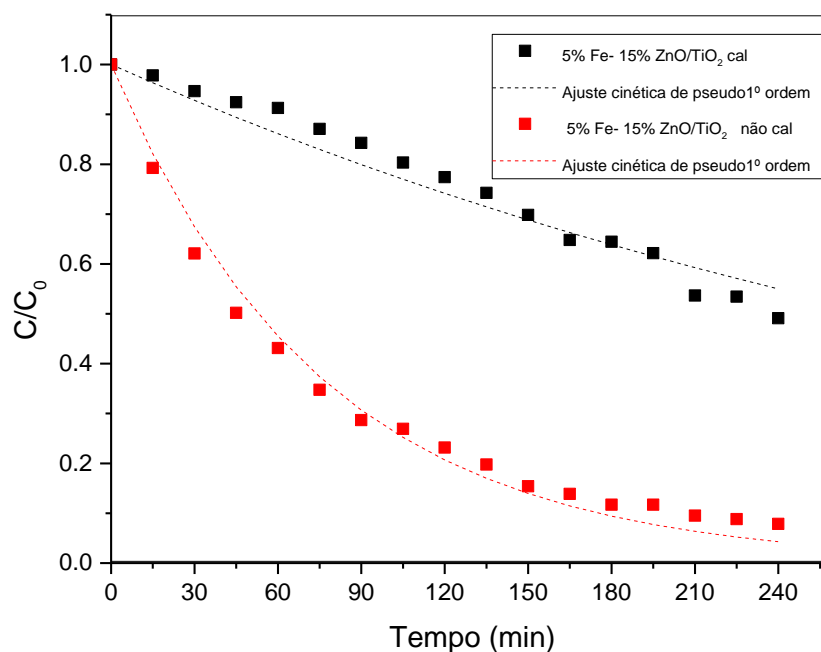


Figura 78: Ajuste cinético de pseudoprimeira ordem para o catalisador 5% Fe-15% ZnO/TiO₂.

As constantes de velocidade específica obtidas com o ajuste dos dados no modelo cinético de pseudoprimeira ordem, para o TiO₂, preparado pelo método sol-gel, calcinado e não calcinado, foram 0,005 min⁻¹ e 0,006 min⁻¹, respectivamente. Valores próximos foram obtidos por Marques *et al.* (2013), que avaliaram a fotodegradação da cafeína na presença de TiO₂ comercial (Evonik P-25 e Sigma–Aldrich) e do TiO₂ obtido pela síntese sol-gel, calcinados a 400°C. As constantes de velocidade aparentes encontradas (*k*) foram 0,0049 min⁻¹ para o catalisador sol-gel, 0,026 min⁻¹ para o catalisador da Sigma-Aldrich e 0,123 min⁻¹ para o P25. Os autores ressaltam que o catalisador P25 apresentou simultaneamente as fases cristalinas anatase e rutilo, e para este catalisador foi encontrada a maior velocidade de reação, enquanto que os catalisadores que apresentaram predominantemente a fase cristalina anatase (sol-gel e Sigma-Aldrich), as velocidades de reação encontradas foram menores.

A titânia sol-gel calcinada apresentou uma alta porcentagem de degradação da cafeína (94%), mas a reação ocorreu com maior velocidade na presença do catalisador não calcinado (Figura 79). Comparando os resultados com os obtidos para o TiO₂ comercial, observa-se que a titânia sol-gel foi mais eficiente e apresentou um desempenho melhor na degradação da cafeína do que a titânia comercial, visto que resultados melhores foram atingidos em menores tempos de reação.

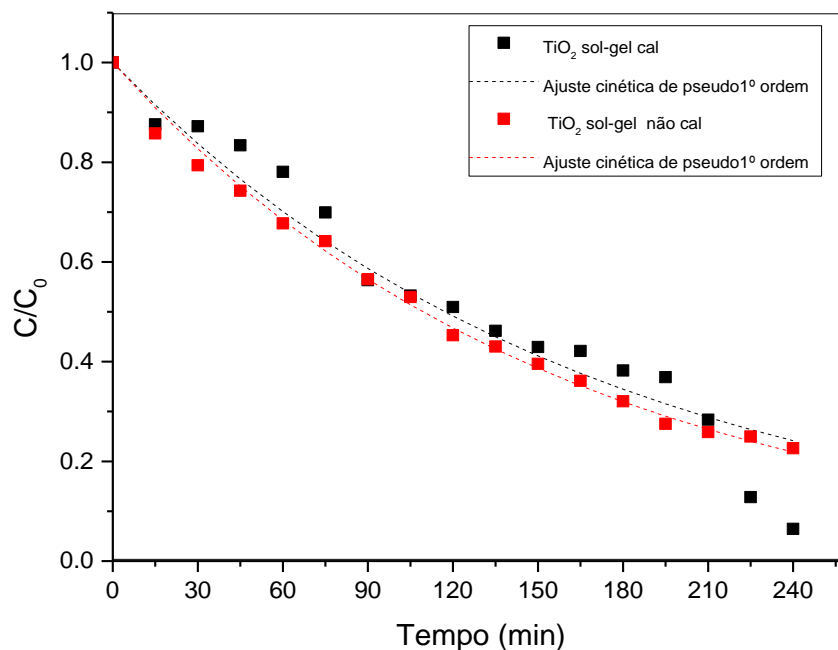


Figura 79: Ajuste cinético de pseudoprimeira ordem para o TiO₂ sol-gel.

Como discutido anteriormente, a adição de ferro na titânia sol-gel não melhorou a sua atividade fotocatalítica. Desta forma, os valores encontrados para as constantes de velocidade específica para o catalisador 5%Fe/TiO₂ sol-gel, calcinado e não calcinado, foram de 0,0021 min⁻¹ e de 0,0026 min⁻¹, respectivamente. Apesar dos valores das constantes de velocidade serem semelhantes, a reação ocorreu mais rapidamente na presença do catalisador não calcinado, como pode ser observado na Figura 80.

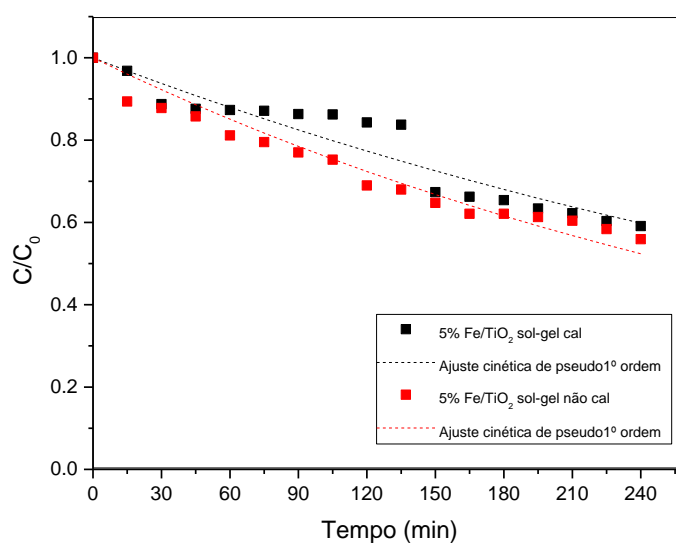


Figura 80: Ajuste cinético de pseudoprimeira ordem para o catalisador 5%Fe/TiO₂ sol-gel.

6 CONCLUSÕES

Os métodos de preparação dos catalisadores, impregnação com excesso de solvente e sol-gel, foram eficazes na descoloração do corante Vermelho Ponceau 4R e na degradação da cafeína. Os catalisadores apresentaram características e propriedades distintas de acordo com o método de síntese empregado e com o tratamento térmico de calcinação a 400 °C.

As técnicas empregadas na caracterização dos catalisadores comerciais e sintetizados forneceram resultados importantes em relação às características estruturais, texturais, químicas e morfológicas, as quais auxiliaram na compreensão dos resultados obtidos com os ensaios reacionais. Por meio das análises EDS e FRX verificou-se a presença de ferro nas amostras dopadas, evidenciando que a síntese foi bem sucedida, tanto para as amostras suportadas, quanto para as amostras sol-gel.

A análise textural mostrou que os catalisadores comerciais e sintetizados são constituídos principalmente de mesoporos e, que a adição de ferro e a calcinação exerceram influência nas áreas específicas, volume específico e diâmetro médio de poros. Para os catalisadores suportados calcinados a 400 °C, a adição de ferro na superfície dos óxidos aumentou os valores da área específica, exceto para o catalisador Fe/ZnO. Os catalisadores sol-gel apresentaram, em geral, maiores áreas específicas em relação aos suportados, que diminuíram após a calcinação, comprovando assim a influência do processo de calcinação, que levou a aglomeração dos cristais.

A microscopia eletrônica de varredura indicou que as partículas de TiO₂, ZnO, ZnO/TiO₂, e as amostras dopadas com ferro, apresentam estrutura porosa, com distribuição não uniforme das partículas, e que a calcinação a 400 °C não exerceu influência significativa na morfologia dos catalisadores. Para os catalisadores sol-gel, foi possível observar a formação de partículas com elevadas áreas superficiais. Para o catalisador 5%Fe/TiO₂ sol-gel verificou-se diferenças estruturais em relação ao TiO₂ sol-gel, indicando que a adição de ferro influenciou na morfologia do catalisador, bem como o tratamento térmico a 400 °C, visto que foi observado uma expressiva diminuição na área específica deste catalisador após a calcinação.

Os resultados da análise DRX das amostras comerciais e suportadas, mostraram a predominância da fase rutilo para os catalisadores à base de TiO₂, e predominância da fase zincita para os catalisadores à base de ZnO. Após a dopagem, novas fases foram identificadas, como a pseudorutilo nos catalisadores Fe/TiO₂ e Fe-ZnO/TiO₂ calcinados e

não calcinados, a presença de óxido de ferro no Fe/ZnO calcinado. Os catalisadores sol-gel não calcinados apresentaram características de material amorfo. Desta forma, para o catalisador Fe/TiO₂ sol-gel foi observado a necessidade do tratamento térmico para melhorar a cristalinidade do catalisador e para melhor definição dos picos da titânia. Ambos os catalisadores sol-gel apresentaram a fase cristalina anatase, evidenciando a influência que o método de síntese exerce nas propriedades dos catalisadores.

Observou-se que o valor do *band gap* dos catalisadores foi reduzido após a dopagem com ferro, e no geral, as amostras apresentam comprimento de onda na região visível do espectro eletromagnético ($\lambda > 400$ nm), o que favorece uma futura aplicação dos mesmos em reações fotocatalíticas na presença de luz solar, tornando o processo econômico e sustentável. A análise FTIR evidenciou diferentes bandas de absorção, e as diferenças estruturais nas amostras antes e após o tratamento térmico. Com a determinação do PCZ foi possível observar que os catalisadores apresentam valores próximos a neutralidade, com exceção do Fe/TiO₂ suportado não calcinado, e, os catalisadores TiO₂ e Fe/TiO₂ sol-gel não calcinados, devido possivelmente aos reagentes utilizados na síntese dos mesmos, que são eliminados após a calcinação.

Os testes de fotólise realizados demonstraram que somente na presença de irradiação UV o tratamento do efluente contendo o poluente Vermelho Ponceau 4R e o contaminante de preocupação emergente cafeína não foram eficientes, visto que foi observado somente 11% da descoloração do corante e 19% da degradação da cafeína, em 300 minutos de reação. Em relação ao tratamento do efluente somente na presença dos catalisadores (adsorção), observou-se que o processo não ocorre de forma eficaz. Os resultados obtidos com estes ensaios mostraram que em todas as amostras ocorreu a adsorção, porém após um determinado tempo, um equilíbrio na reação foi alcançado, evidenciando a necessidade da combinação do fotocatalisador com o a irradiação UV para tornar o processo mais eficiente.

De modo geral, todos os catalisadores avaliados neste trabalho apresentaram atividade catalítica quando aplicados no tratamento de águas contendo o poluente e o contaminante selecionados. Contudo, para descoloração do corante, o ZnO puro e o TiO₂ sol-gel, não calcinados e calcinados a 400 °C, foram os que levaram à maiores porcentagens de descoloração do poluente, ao final dos 300 minutos de reação. Sendo assim, foi possível concluir que o desempenho dos catalisadores é dependente do tipo de óxido semicondutor, do método de preparação e do tipo de poluente a ser removido do meio reacional.

Entre os óxidos comerciais estudados, o ZnO apresentou melhor desempenho quando comparado ao TiO₂, demonstrando que o ZnO é um eficiente fotocatalisador para

degradação de contaminantes orgânicos. Em relação a heterojunção dos óxidos ZnO/TiO₂, de fato foi possível observar o efeito sinérgico, uma vez que maiores porcentagens foram alcançadas em relação ao TiO₂ puro, tanto na descoloração do corante, quanto na degradação da cafeína.

Quanto ao método de síntese, a titânia sol-gel proporcionou melhores resultados para o tratamento das soluções aquosas de ambos os contaminantes (quando comparada a titânia comercial) por exibir a fase cristalina anatase, como determinado por DRX, sendo que esta apresenta uma atividade catalítica superior à fase rutilo. Ao comparar o catalisador Fe/TiO₂ sol-gel com seu relativo par suportado, de modo geral, as porcentagens de remoção dos contaminantes foram superiores na presença dos catalisadores suportados, e assim, foi possível concluir que o catalisador suportado é mais viável para aplicação nas reações, visto que o método de síntese é mais simples de ser realizado. Além disso, o catalisador Fe/TiO₂ não calcinado proporcionou boas porcentagens de remoção dos contaminantes, o que viabiliza sua aplicação sem o tratamento térmico, tornando o processo de síntese mais econômico.

Com a dopagem de ferro, nas condições avaliadas, não foi possível obter a completa remoção dos contaminantes, e ainda foi possível inferir que os catalisadores apresentaram comportamentos distintos na presença dos dois contaminantes estudados. Quando aplicados nas reações fotocatalíticas após a dopagem, os catalisadores utilizando o TiO₂ como suporte apresentaram uma melhora na sua atividade catalítica somente antes do processo de calcinação, evidenciando desta forma, que provavelmente, a presença de compostos que são eliminados após a calcinação (como mostrado por meio das análises de FTIR e DRX), favoreceram a interação entre os catalisadores e os contaminantes. Para os catalisadores de ZnO com ferro, uma diminuição na atividade catalítica foi observada, visto que menores porcentagens de remoção dos contaminantes foram obtidas, em relação ao óxido puro. O mesmo foi observado para o catalisador Fe/TiO₂ sol-gel, que apresentou atividade catalítica inferior ao TiO₂ sol-gel puro.

Com o estudo cinético, concluiu-se que o modelo de pseudoprimeira ordem melhor se ajustou aos dados experimentais, e foi evidenciado que o ZnO pode ser utilizado como uma eficiente alternativa ao TiO₂ nas reações fotocatalíticas, visto que as maiores constantes de velocidade específica foram observadas para este catalisador.

Ao avaliar todas as reações envolvidas no tratamento de águas contendo os contaminantes, com as variações do tipo do óxido semiconductor, método de preparação, adição de ferro, e as constantes de velocidades de reação, foi possível então concluir que os

melhores catalisadores, nas condições estudadas, para a descoloração do corante Vermelho Ponceau 4R foram o ZnO (não calcinado e calcinado a 400 °C) e o TiO₂ sol-gel (calcinado a 400 °C), e, para a degradação da cafeína foram o ZnO (calcinado a 400 °C), Fe/TiO₂ (não calcinado) e Fe-ZnO/TiO₂ (não calcinado), sendo os mais viáveis a serem aplicados nas reações fotocatalíticas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDELAAL, M. Y., MOHAMED, R. M. Novel Pd/TiO₂ nanocomposite prepared by modified sol–gel method for photocatalytic degradation of methylene blue dye under visible light irradiation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 576, p. 201-207, 2013.

ABIA (Associação Brasileira das Indústrias da Alimentação). Números do setor. 2015. Disponível em: < https://www.abia.org.br/vsn/tmp_6.aspx?id=16 >. Acesso em: mar, 2018.

AGUILAR, F., CHARRONDIÈRE, U. R., DUSEMUND, B., GALTIER, P., GILBERT, J., GOTT, D. M., GRILLI, S., GUERTLER, R., OENING, J., LAMBRÉ, C., LARSEN, J. C., LEBLANC, J. C., MORTENSEN, A., PARENT-MASSIN, D., PRATT, I., RIETJENS, I. M. C. M., STANKOVIC, I., TOBBACK, P., VERGUEIEVA, T. WOUTERSEN, R. A. EFSA Panel on Food Additives and Nutrient Sources added to Food: Scientific Opinion on the reevaluation of Ponceau 4R (E 124) as a food additive on request from the European Commission. **European Food Safety Authority**, v.7, n. 11, pp. 39, 2009.

AHMED, M. A., EL-KATORI, E. E., GHARNI, Z. H. Photocatalytic degradation of methylene blue dye using Fe₂O₃/TiO₂ nanoparticles prepared by sol–gel method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 553, p. 19-29, 2013.

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

AKPAN, U. G., HAMEED, B. H. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: a review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, p. 520-529, 2009.

AKYOL, A., YATMAZ, H. C., BAYRAMOGLU, M. Photocatalytic decolorization of Remazol Red RR in aqueous ZnO suspensions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 54, p. 19-24, 2004.

AL-JOHANI, M. S., AL-ZAGHAYER, Y. S., AL-MAYMAN, S. I. TiO₂/ZnO photocatalytic activity for hydrogen production. **International Scientific Journal Environmental Science**, v. 4, n. 1, 2015.

ALMEIDA, L. N. B., LENZI, G. G., PIETROBELLI, J. M. T. SANTOS, O. A. A. Performance evaluation of catalysts of ZnO in photocatalytic degradation of caffeine solution. **Chemical Engineering Transactions**, v. 57, p. 667-672, 2017.

ALMEIDA, L. N. B. de. **Síntese e avaliação de catalisadores aplicados à degradação da cafeína por fotocatalise heterogênea**. 2017. 104 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2017.

ALMQUIST, C. B.; BISWAS, P. The Photo-oxidation of cyclohexane on titanium dioxide: an investigation of competitive adsorption and its effect on product formation and selectivity. **Applied Catalysis A: General**, v. 214, p. 259-271, 2001.

ALTIN, I., SOKMEN, M., BIYIKLIOGLU, Z. Sol gel synthesis of cobalt doped TiO₂ and its dye sensitization for efficient pollutant removal. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 45, p.36-44, 2016.

ALVES, G. C., COSTA, P. A., FERRARI-LIMA, A. M., MACHADO, N .R. C. F., SANTANA, V. S., MARQUES, R. G. Efeito da temperatura de calcinação na atividade fotocatalítica do TiO₂ na degradação do fenol. **Revista de Engenharia Química e Tecnologia**, v. 5, p. 54-63, 2013.

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

ANDRADE, M. V. A. S. **Carvões mesoporosos para suporte de catalisadores**. 2009. 144 f. Dissertação (Mestrado em Química Tecnológica) – Universidade de Lisboa, Lisboa, 2009.

ANDREOZZI, R., D'APUZZO, A, MAROTTA, R. Oxidation of aromatic substrates in water/goethite slurry by means of hydrogen peroxide. **Water Research**, v. 36, p. 4691-4698, 2002.

ANPO, M. Photocatalysis on titanium oxide catalysts. **Catalysis Surveys**, v.1, p. 169-179, 1997.

ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária). Classificação dos corantes caramelos II, III e IV e dos demais corantes autorizados para uso em alimentos. Informe Técnico nº 68 de 03 de setembro de 2015.

ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária). Regulamento técnico que aprova o uso de aditivos alimentares, estabelecendo suas funções e seus limites máximos para a categoria de alimentos: Produtos protéicos – Subcategoria: bebidas não alcoólicas a base de soja. Resolução nº 25, 2005.

ANWAR, D. I., MULYADI, D. Synthesis of Fe-TiO₂ composite as a photocatalyst for degradation of methylene blue. **Procedia Chemistry**, v. 17, p. 49-54, 2015.

ARAÑA, J., GONZÁLEZ, O. D., MIRANDA, M. S., DOÑA, J. M. R., HERRERA, J. A. M., PÉREZ, J. P. Photocatalytic degradation of formic acid using Fe/TiO₂ catalysts: the role of Fe³⁺/Fe²⁺ ions in the degradation mechanism. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 32, p. 49-61, 2001.

ARAUJO, F. V. F., YOKOYAMA, L., TEIXEIRA, L. A. C. Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H₂O₂/UV. **Química Nova**, v. 29, p. 11-14, 2006.

ARFANIS, M. K., ADAMOU, P., MOUSTAKAS, N. G., TRIANTIS, T. M., KONTOS, A. G., FALARAS, P. Photocatalytic degradation of salicylic acid and caffeine emerging contaminants using titania nanotubes. **Chemical Engineering Journal**, v. 310, p. 525-536, 2017.

ASSAKER, K., LEBEAU, B. MICHELIN, L., GAUDIN, P., CARTERET, C., VIDAL, L., BONNE, M., BLIN, J. L. Zn-TiO₂ mesoporous oxides prepared by mechanical milling. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 649, p. 1-10, 2015.

ASTRATH, N. G., SATO, F., PEDROCHI, F., MEDINA, A. N., BENTO, A. C. Band gap energy determination by photoacoustic spectroscopy under continuous light excitation. **Applied Physics Letters**, v. 89, p. 1-3, 2006.

AYDIN, C; EL-SAKED, A. B. D., ZHENG, M. S., YAHIA, K., YAKUPHANOGLU, I. S. F. Synthesis, diffuse reflectance and electrical properties of nanocrystalline Fe-doped ZnO via sol-gel calcination technique. **Optics & Laser Technology**, v. 48, p. 447-452, 2013.

BABIC, B., GULICOVSKI, J., DOHCEVIC-MITROVIC, Z., BUCEVAC, D., PREAJSI, M., ZAGORAC, J., MATOVIC, B. Synthesis and characterization of Fe³⁺ doped titanium dioxide nanopowders. **Ceramics International**, v. 38, p. 635-640, 2012.

BAUGHMANN, G. L., WEBER, E. J. Transformation of dyes and related compounds in anoxic sediment: kinetics and products. **Environmental Science Technology**, v.28, p. 267-276, 1994.

BAUMGARTEN, M. G. Z. A eutrofização das águas de uma enseada do estuário da Lagoa dos Patos (RS) protegida pela legislação ambiental. **Fepam**, v. 3, p. 34-42, 2010.

BENINCA, C. **Degradação do corante alimentício Ponceau 4R e tratamento de efluente de uma indústria de alimentos utilizando processos oxidativos avançados**. 2012. 143 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos). Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2012.

BENINCA, C., BAMPI, M. Degradação do azocorante Ponceau 4R em solução aquosa utilizando foto-oxidação catalítica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 20, 2014, Florianópolis. **Anais...** Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2014.

BILA, D. M., DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. **Química Nova**, v. 26, p. 523-530, 2003.

BITENC, M., HORVAT, B., LIKOZAR, B., DRAZIC, G., OREL, Z. C. The impact of ZnO load, stability and morphology on the kinetics of the photocatalytic degradation of caffeine and resazurin. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 136, p. 202-209, 2013.

BORRELY, S. I., CAMINADA, S. M. L., PONEZI, A. N., SANTOS, D. R., SILVA, V. H. O. Contaminação das águas por resíduos de medicamentos: ênfase ao cloridrato de fluoxetina. **O Mundo da Saúde**, v. 36, p. 556-563, 2012.

BRAILE, P. M., CAVALCANTI, J. E. W. A. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**. São Paulo: CETESB, 1993.

BRANEN, A. L., DAVIDSON, P. M., SLMINEN, S., THORNGATE, J. H. **Food Additives**. Ed. Marcel Dekker, 2002.

BRASIL. Ministério da Saúde, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução CNNPA nº 44, de 1977. Publicada no Diário Oficial da União - Seção I, 01/02/78 e 24/04/78.

BRASIL. Portaria nº 540, de 27 de outubro de 1997. Aprova o Regulamento Técnico: Aditivos Alimentares - definições, classificação e emprego.. D.O.U. - Diário Oficial da União; Poder Executivo, de 28 de outubro de 1997. SVS/MS - Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância Sanitária.

BRITES, F. F., SANTANA, V. S., MACHADO, N. R. C. Effect of support on the photocatalytic degradation of textile effluents using Nb₂O₅ and ZnO: photocatalytic degradation of textile dye. **Topics in Catalysis**, v. 54, p. 264-269, 2011.

BRITO-PELEGRINI, N. N., SALES, P. T. F., PELEGRINI, R. T. Photochemical treatment of industrial textile effluent containing reactive dyes. **Environmental Technology**, v. 28, p. 321-328, 2007.

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

BRUNAUER, S., EMMETT, P. H., TELLER, E. J. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, p. 309-319, 1938.

CALPA, L. D. R. S. **Estudo preliminar da sinterização de membranas macroporosas de óxido de magnésio**. 2012. 109 f. Tese (Doutorado) – Doutorado em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

CANELA, M. C., JARDIM, W. F., SODRÉ, F. F., GRASSI, M. T. Cafeína em águas de abastecimento público no Brasil. **Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas**. São Carlos: Editora Cubo, 96 p, 2014.

CARDOSO, Dilson. **Introdução à Catálise Heterogênea**. 1. ed. São Carlos: EDUFSCar, 1987.

CHEBIL, W., FOUZRI, A., FARGI, A., AZEZA, B., ZAABOUB, Z., SALLET, V. Characterization of ZnO thin films grown on different p-Si substrate elaborated by solgel spin-coating method. **Materials Research Bulletin**, v. 70, p. 719-727, 2015.

CHEN, Y., WANG, K., LOU, L. Photodegradation of dye pollutants on silica gel supported TiO₂ particles under visible light irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 163, p. 281-287, 2004.

COELHO, A. L. S., ALMEIDA, A. F., N., JORGE, L. M. M, SANTOS, O. A. A. Síntese e caracterização de partículas a base de titânia e zinco dopadas com ferro. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE SISTEMAS PARTICULADO, 37, 2015, São Carlos. **Anais...** São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 2015.

COELHO, A. L. S. **Redução fotocatalítica de Hg(II) a Hg⁰ em diferentes sistemas reacionais**. 2016. 127 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2016.

COLMENARES, J. C, ARAMENDÍA, M. A, MARINAS, A, MARINAS, J. M., URBANO, F. J. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of different metal-doped titania systems. **Applied Catalysis A: General**, v. 306, p. 120-127, 2006.

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

COT, F., LARBOT, A., NABIAS, G., COT, L. Preparation and characterization of colloidal solution derived crystallized titania powder. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, p. 2175-2181, 1998.

DALPONTE, I., MATHIAS, A. L., JOREGE, M. M., WENSCHUTZ, R. Degradação fotocatalítica de tartrazina com TiO₂ imobilizado em esferas de alginato. **Química Nova**, v. 39, n. 10, p. 1165-1169, 2016.

DANESHVAR, N., SALARI, D., KHATAEE, A. R. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 162, p. 317-322, 2004.

DAO, D. V., BREMT, M. V. D., KOELLER, Z., LE, T. K. Effect of metal ion doping on the optical properties and the deactivation of photocatalytic activity of ZnO nanopowder for application in sunscreens. **Power Technology**, v. 288, p. 366-370, 2016.

DAVIS, J. R., GAINER, J. L., O NEAL, G., WU, I. Photocatalytic decolorization of wastewater dyes. **Water Environmental Research**, v. 66, p. 50- 53, 1994.

DIVYA, S., SEBASTIAN, I., NAMPOORI, V. P. N., RADHAKRISHNAN, P., MUJEEB, A. Band gap tuning and nonlinear optical characterization of TiO₂-SiO₂ nanocomposites with respect to composition and phase. **Optical Materials**, v. 37, p. 433-438, 2014.

DOLAT, D., MOZIA, S., WRÓBELA, R. J. D., MOSZYŃSKIA, B. O., GUSKOSC, N., MORAWSKIAA, A. W. Nitrogen-doped, metal-modified rutile titanium dioxide as

photocatalysts for water remediation. **Institute Applied Catalysis B: Environmental**, v. 162, p. 310-318, 2015.

DOWNHAM, A., COLLINS, P. Colouring our food in the last and next millennium. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 35, p. 5-22, 2000.

DVORANOVÁ, D., BREZOVÁ, V., MAZÚRA, M., MALATI, M. A. Investigations of metal-doped titanium dioxide photocatalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 37, p. 91-105, 2002.

ELANGO VAN, S. V., CHANDRAMOHAN, V., SIVAUMAR, N., SENTHIL, T. S. Synthesis and characterization of sodium doped ZnO nanocrystals and its application to photocatalysis. **Superlattices and Microstructures**, v. 85, p. 901-907, 2015.

ELSELLAMI, L., DAPPOZZE, F., HOUAS, A., GUILLARD, C. Effect of Ag⁺ on the photocatalytic activity of Ag-doped TiO₂. **Superlattices and Microstructures**, v. 109, p. 1-18, 2017.

ESCHER, B. I., BAUMGARTNER, R., KOLLER, M., TRELLER, K., LIENERT, J., McCARDELL, C. D. Environmental toxicology and risk assessment of pharmaceuticals from hospital wastewater. **Water Research**, v. 45, p. 75-92, 2012.

FELTRIN, D. F. M., OLIVEIRA, P. S. B., MULLER, P. S. JR., VELANI, V., FRANÇA, M. D., SOUZA, D. R. DE, MACHADO, A. E. H. Evaluating the effectiveness of photocatalysts based on titanium dioxide in the degradation of the dye Ponceau 4R. **Dyes and Pigments**, v. 92, p. 563-572, 2011.

FELTRIN, J., SARTOR, M. N., NONI, A. D., BERNARDIN, A. M., HOTZA, D., LABRINCHA, J. A. Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos: síntese, estrutura e fotoatividade. **Cerâmica**, v. 59, p. 620-632, 2013.

FERRARI-LIMA, A. M. **Fotodegradação de efluente de terminal de combustível com catalisadores dopados**. 2013. 170 f. Tese (Doutorado) - Doutorado em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2013.

FERRARI-LIMA, A. M., SOUZA, R. P. de, MENDES, S. S., GIMENES, M. L. M., MACHADO, N. R.C. F. Photodegradation of benzene, toluene and xylenes under visible light applying N doped mixed TiO₂ and ZnO catalysts. **Catalysis Today**, v. 241, p. 40-46, 2015.

FERRARI-LIMA, A. M., MARQUES, R. G., GIMENES, M. L., FERNANDES-MACHADO, N. R. C. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of N-doped TiO₂-Nb₂O₅ mixed oxides. **Catalysis Today**, v. 254, p. 119-128, 2015.

FERREIRA, K. R. S. **Caracterização do concentrado de ilmenita produzido na mina do Guaji, Paraíba, visando identificar inclusões de monzita e outros contaminantes**. 2006. 64 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

FERRETTI, M. Princípios e aplicações de espectroscopia de fluorescência de raios X como instrumentação portátil para estudos de bens culturais. **Revista CPC**, v. 7, p. 74-98, 2009.

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

FOGLER, S. H. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A, 2002.

FONTANA, K., CHAVES, E. S., KOSERA, V. S., LENZI, G. G. Barium removal by photocatalytic process: an alternative for water treatment. **Journal of Water Process Engineering**, v. 22, p. 163-171, 2018.

FOULADI, A. A., HASSANZADEH-TABRIZI, S. A., SAFFAR-TELURI, A. Sol-gel synthesis and characterization of TiO₂-CdO-Ag nanocomposite with superior photocatalytic efficiency. **Ceramics International**, v. 44, p. 4292-4297, 2018.

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

FUJISHIMA, A., ZHANG, X., TRYK, D. A. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. **Surface Science Reports**, v. 63, p. 515-582, 2008.

GANESH, I., KUMAR, P. P., GUPTA, A. K., SEKHAR, P. S. C., RADHA, K., PADMANABHAM, G., SUNDARARAJAN, G. Preparation and characterization of Fe-doped TiO₂ powders for solar light response and photocatalytic applications. **Processing and Application of Ceramics**, v. 6, p. 21-36, 2012.

GAYA, U. I., ABDULLAH, A. H., ZAINAL, Z., HUSSEIN, M. Z. Photocatalytic treatment of 4-chlorophenol in aqueous ZnO suspensions: Intermediates, influence of dosage and inorganic anions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, p. 57–63, 2009.

GHARAGOZLOU, M.; BAYATI, R. Photocatalytic characteristics of single phase Fe-doped anatase TiO₂ nanoparticles sensitized with vitamin B12. **Materials Research Bulletin**, v. 61, p. 340-347, 2015.

GHARAGOZLOU, M., NAGHIBI, S. Sensitization of ZnO nanoparticle by vitamin B12: Investigation of microstructure, FTIR and optical properties. **Materials Research Bulletin**, v. 84, p. 71-78, 2016.

GHISELLI, G. **Avaliação da qualidade das águas destinadas ao abastecimento público na região de Campinas: ocorrência e determinação dos interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos e de higiene pessoal**. 2006. 190 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2006.

GIORDANO, C., ANTONIETTI, M. Synthesis of crystalline metal nitride and metal carbide nanostructures by sol-gel chemistry. **Nano Today**, v. 6, p. 366-380, 2011.

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

GOMES, J. I. N. R., BAPTISTA, A. L. F. Microencapsulation of acid dyes in mixed lecithin/surfactante liposomic structures. **Textile Research**, v. 71, p. 153-156, 2001.

GOMEZ, M. J., BUENO, M. J. M., LACORTE, S., FERNANDEZ-ALBA, A. R., AGUERA, A. Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast. **Chemosphere**, v. 66, p. 993-1002, 2007.

GÓMEZ-SOLÍS, C., JUÁREZ-RAMIREZ, I., MOCTEZUMA, E., TORRES-MARTÍNEZ, L. M. Photodegradation of indigo carmine and methylene blue dyes in aqueous solution by SiC–TiO₂ catalysts prepared by sol–gel. **Journal of Hazardous Materials**, v. 217, p. 194,199, 2012.

GONZALEZ, R. D., LOPEZ, T., GOMEZ, R. Sol-gel preparation of supported metal catalysts. **Catalysis Today**, v. 35, p. 293-317, 1997.

GRILLI, R., CAMILLO, D. D., LOZZI, L. HOROVITZ, I., MAMANE, H., AVISAR, D., BAKER, M. A. Surface characterization and photocatalytic performance of N-doped TiO₂ thin films deposited onto 200 nm pore size alumina membranes by sol-gel methods. **Materials Chemistry and Physics**, v. 159, p. 25-37, 2015.

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

GUPTA, R., KUMAR, S., GOMES, J., KUHAD, R. C. Kinetic study of batch and fed-batch enzymatic saccharification of pretreated substrate and subsequent fermentation to ethanol. **Biotechnology for Biofuels**, v. 5, p. 2-16, 2012.

HABIB, A., ISMAIL, I. M. I., MAHMOOD, A. J., ULLAH, R. Photocatalytic decolorization of Brilliant Golden Yellow in TiO₂ and ZnO suspensions. **Journal of Saudi Chemical Society**, v.16, p.423–429, 2012.

HADJLTAIEF, H. B., ZINA, M. B., GALVEZ, M. E., COSTA, P. Photocatalytic degradation of methyl green dye in aqueous solution over natural clay-supported ZnO–TiO₂ catalysts. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 315, p. 25-33, 2016.

HAIDER, A. J., ANBARI, R. H. A., KADHIM, G. R., SALAME, C. T. Exploring potencial environmental applications of TiO₂ nanoparticles. **Energy Procedia**, v. 119, p. 332-345, 2017.

HASSAN, M. M., KHAN, W., AZAM, A., NAQVI, A. H. Effect of size reduction on structural and optical properties of ZnO matrix due to successive doping of Fe ions. **Journal of Luminescence**, v. 145, p. 160-166, 2014.

HEISE, C. Opção ecológica para desbotar tecidos. **Textília**, v. 1, n. 71, p. 30, 2009.

HERNANDEZ, J. V., COSTE, S., MURILLO, A. G., ROMO, F. C., KASSIBA, A. Effects of metal doping (Cu, Ag, Eu) on the electronic and optical behavior of nanostructured TiO₂. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 710, p. 355-363, 2017.

HERRMANN, J. M. Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications. **Topics in Catalysis**, v. 34, p. 1-4, 2005.

HIRATSUKA, R. S., SANTILLI, C. V., PULCINELLI, S. H. O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Química Nova**, v. 18, p. 171-180, 1995.

HUANG, H. Y., SHIH, Y. C., CHEN, Y. C. Determining eight colorants in milk beverages by capillary electrophoresis. **Journal of Chromatography A**, v. 959, p. 317- 325, 2002.

HUNG, W. C., FU, S. H., TSENG, J. J., CHU, H., KO, T. H. Study on photocatalytic degradation of gaseous dichloromethane using pure and iron-doped TiO₂ prepared by the sol-gel method. **Chemosphere**, v. 66, p. 2142-2152, 2007.

HUNG, W., CHEN, Y., CHU, H., TSENG, T. Synthesis and characterization of TiO₂ and Fe/TiO₂ nanoparticles and their performance for photocatalytic degradation of 1,2-dichloroethane. **Applied Surface Science**, v. 255, p. 2205-2213, 2008.

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

JITTIARPORN, P., BADILESCU, S., SAWAFTA, N. A., SIONG, L., TRUONG, V. Electrochromic properties of sol-gel prepared hybrid transition metal oxides: a short review. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, v. 2, p. 286-300, 2017.

JJEMBA, P. K. Excretion and ecotoxicity of pharmaceutical and personal care products in the environment. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 63, p. 113-130, 2006.

KANCHANA, S., CHITHRA, J. M., ERNEST, S., PUSHPANATHAN, K. Violet emission from Fe doped ZnO nanoparticles synthesized by precipitation method. **Journal of Luminescence**, v. 176, p. 6-14, 2016.

KANCKER, T., METCALFE, C. Introduction to the special issue on environmental risk assessment of pharmaceuticals. **Integrated Environmental Assessment and Management**, v. 6, p. 511-513, 2010.

KAUR, A., UMAR, A., KANSAL, S. K. Heterogeneous photocatalytic studies of analgesic and non-steroidal anti-inflammatory drugs. **Applied Catalysis A: General**, v. 51, p. 134-155, 2016.

KHAIRY, M., ZAKARIA, W. Effect of metal-doping of TiO₂ nanoparticles on their photocatalytic activities toward removal of organic dyes. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 23, p. 419-426, 2014.

KHAKI, M. R. D., SHAFEEYAN, M. S., RAMAN, A. A. A., DAUD, W. M. A. W. Application of doped photocatalysts for organic pollutant degradation: a review. **Journal of Environmental Management**, v. 198, p. 78-94, 2017.

KHATAMIAN, M. HASHEMIAN, S., YAVARI, A., SAKET, M. Preparation of metal ion (Fe³⁺ and Ni²⁺) doped TiO₂ nanoparticles supported on ZSM-5 zeolite and investigation of its photocatalytic activity. **Materials Science and Engineering B**, v. 177, p. 1623-1627, 2012.

KITTURE, R., KOPPIAR, S. J., KAUL-GHANEKAR, R., KALE, S. N. Catalyst efficiency, photostability and reusability study of ZnO nanoparticles in visible light for dye degradation. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 72, p. 60-66, 2011.

KONIG, J. Food colour additives of synthetic origin. **Colour Additives for foods and Beverages**, p. 35-60, 2015.

KOSMULSKI, M. Compilation of PZC and IEP of sparingly soluble metal oxides and hydroxides from literature. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 152, p. 14-25, 2009.

KUMAR, K., CHITKARA, M., SANDHU, I. S., MEHTA, D., KUMAR, S. Photocatalytic, optical and magnetic properties of Fe-doped ZnO nanoparticles prepared by chemical route. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 588, p. 681-689, 2014.

KUNZ, A., ZAMORA, P. P., MORAES, S. G., DURAN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

LARUMBE, S., MONGE, M., GOMEZ-POLO, C. Comparative study of N, Fe doped TiO₂ photocatalysts. **Applied Surface Science**, v. 327, p. 490-497, 2015.

LAZARO, S., PENTEADO, R. F., TECHERANI, M., BERGER, D., VARELA, J. A., KUBASKI, E. T. Energia de superfície para nanossuperfícies de TiO₂ na direção (001). **Química Nova**, v. 35, p. 920-923, 2012.

LE, T. H., BUI, A. T., LE, T. K. The effect of Fe doping on the suppression of photocatalytic activity of ZnO nanopowder for the application in sunscreens. **Powder Technology**, v. 268, p. 173-176, 2014.

LEE, K. M., LAI, C. W., NGAI, K. S., JUAN, J. C. Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: a review. **Water Research**, v. 88, p. 428-448, 2016.

LEGRINI, O., OLIVEROS, E., BRAUN, A. M. Photochemical Processes for Water Treatment. **Chemical Reviews**, v. 93, p. 671-698, 1993.

LENZI, G.G., FÁVERO, C.V. B., COLPINI, L. M. S., BERNABE, H., BAESSO, M. L., SPECCHIA, S., SANTOS, O. A. A. Photocatalytic reduction of Hg(II) on TiO₂ and Ag/TiO₂ prepared by the sol-gel and impregnation methods. **Desalination**, v. 270, p. 241-247, 2011.

LEVENSPIEL, Octave. **Engenharia das reações químicas**. 3. ed. São Paulo: Editora Blucher, 2000.

LIN, C., YANG, W. Ordered mesostructured Cu-doped TiO₂ spheres as active visible-light-driven photocatalysts for degradation of paracetamol. **Chemical Engineering Journal**, v. 237, p. 131-137, 2014.

LINLEY, S., LIU, Y., PTACEK, C. J., BLOWES, D. W., GU, F. X. Recyclable graphene oxide-supported titanium dioxide photocatalysts with tunable properties. **Applied Materials & Interfaces**, v. 6, p. 4658-4668, 2014.

LIU, C., MENG, D., PANG, H., WUA, X. , XIE, J., YU, X., CHEN, L., LIU, X. Influence of Fe-doping on the structural, optical and magnetic properties of ZnO nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 324, p. 3356-3360, 2012.

LOZANO, R. P., GARCÍA, Y. A. G., TAFALLA, D. B., ALBALADEJO, M. F. Cafeína: un nutriente, un fármaco, o una droga de abuso. **Adicciones**, v. 19, p. 225-238, 2007.

LUNA, R., SOLIS, C., ORTIZ, N., GALICIA, A., SANDOVAL, F., ZERMEÑO, B., MOCTEZUMA, E. Photocatalytic degradation of caffeine in a solar reactor system. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, 2018.

MACHADO, K. C., GRASSI, M. T., VIDAL, C., PESCARA, I. C., JARDIM, W. F., FERNANDES, A. N., SODRÉ, F. F., ALMEIDA, F. V., SANTANA, J. S., CANELA, M. C., NUNES, C. R. O., BICHINHO, K. M., SEVERO, F. J. R. A preliminary nationwide survey of the presence of emerging contaminants in drinking and source waters in Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 572, p. 138-146, 2016.

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

MARIA, C. A. B., MOREIRA, R. F. A. Cafeína: revisão sobre métodos de análise. **Química Nova**, v. 30, p. 99-105, 2007.

MARQUES, R. R. N., SAMPAIO, M. J., CARRAPIÇO, P. M., SILVA, C. G., MORALES-TORRES, S., DRAZIC, G., FARIA, J. L., SILVA, A. M. T. Photocatalytic degradation of caffeine: developing solutions for emerging pollutants. **Catalysis Today**, v. 209, p. 108-115, 2013.

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

MELO, S. A. S., TROVÓ, A. G., BAUTITZ, I. R., NOGUEIRA, R. F. P. Degradação de fármaco residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 32, p. 188-197, 2009.

MENDEZ, F. A., ESPULGAS, S., GIMENEZ, J. Photocatalytic degradation of non-steroidal anti-inflammatory drugs with TiO₂ and simulated solar irradiation. **Water Research**, v. 42, p. 585-594, 2008.

MERLO, PAULA C. P. **Seleção do melhor descolorante para a eliminação da cor residual num efluente têxtil**. 2009. 109 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Ramo Tecnologias de Proteção Ambiental, Instituto Superior de Engenharia do Porto, Porto, 2009.

MIERZWA, J. C., HESPANHOL, I. Programa para gerenciamento de águas e efluentes nas indústrias, visando o uso racional e a reutilização. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 4, p. 11-15, 2000.

MIHALACHE, V., CERNEA, M., PASUK, I. Relationship between ferromagnetism and structure and morphology in un-doped ZnO and Fe-doped ZnO powders prepared by hydrothermal route. **Current Applied Physics**, v. 17, p. 1127-1135, 2017.

MILLIS, A., DAVIES, R. H., WORSLEY, D. Water purification by semiconductor photocatalysis. **Chemical Society Reviews**, v. 22, p. 417-425, 1993.

MITTAL, A., KURUP, L., MITTAL, J. Freundlich and Langmuir adsorption isotherms and kinetics for the removal of Tartrazine from aqueous solutions using hen feathers. **Journal Hazardous Materials**, v. 146, p. 243-248, 2006.

MOLDOVAN, Z. Occurrences of pharmaceutical and personal care products as micropollutants in rivers from Romania. **Chemosphere**, v. 64, p. 1808-1817, 2006.

MORADI, S., ABEROOMAND-AZAR, P., RAEIS-FARSHID, S., ABEDINI-KHORRAMI, S., GIVIANRAD, H. M. The effect of different molar ratios of ZnO on characterization and photocatalytic activity of TiO₂/ZnO nanocomposite. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 20, p. 373-378, 2016.

NAPOLEÃO, D. C., ZAIDAN, L. E. M. C., SALGADO, J. B. A., SALES, R. V. L., SILVA, V. L. Degradação do contaminante emergente paracetamol empregando processos oxidativos avançados. **Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 19, p. 725-734, 2015.

NARSALLA, N., YEGANEH, M., ASTUTI, Y., PITICHAROENPHUN, S., SHATAHMASEBI, N., KOMPANY, A., KARIMIPOUR, M., MENDIS, B. G., POOLTON, N. R. J., SILLER, L. Structural and spectroscopic study of Fe-doped TiO₂ nanoparticles prepared by sol-gel method. **Scientia Iranica**, v. 20, p. 1018-1022, 2013.

NOGUEIRA, M. R.C. **Tratamento de efluentes líquidos através de adsorção e oxidação catalítica utilizando catalisadores mistos de ferro e manganês**. 2010. 85 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

NOGUEIRA, R. F. P., JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, p. 69-75, 1998.

OLIVEIRA, J. S. S., SILVEIRA, L. G. Utilização de dióxido de titânio em processos fotocatalíticos para degradação de halofenóis. **Vivências**, v. 7, n. 12, p. 1-104, 2011.

OLIVEIRA, D. F. M., BATISTA, P. S., MULLER, P. S., VELANI, V., FRANÇA, M. D. SOUZA, D. R., MACHADO, A. E. H. Evaluating the effectiveness of photocatalysts based on titanium dioxide in the degradation of the dye Ponceau 4R. **Dyes and Pigments**, v. 92, p. 563-572, 2011.

OLIVEIRA, D. F. M. **Desempenho do compósito fotocatalisador TiO₂/Ftalocianina de zinco, visando sua aplicação em fotocatalise solar**. 2013. 58 f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013.

OLIVEIRA, L. C. A., FABRIS, J. D., PEREIRA, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. **Química Nova**, v. 36, p. 123-130, 2013.

OLIVEIRA, G. G. de. **Catalisadores sol-gel aplicados na degradação de corantes de indústrias têxteis**. 2005. 201 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2005.

ONG, C. B., NG, L. Y., MOHAMMAD, A. W. A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: synthesis, mechanisms and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 81, p. 536-551, 2018.

PAN, L., MUHAMMAD, T., MA, L., HUANG, Z., WANG, S., WANG, L., ZOU, J., ZHANG, X. MOF-derived C-doped ZnO prepared via a two-step calcination for efficient photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 189, p. 181-191, 2016.

PANDEY, A., SINGH, P., IYENGAR, L. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 59, p. 73-84, 2007.

PANDEY, A., SANGEETA, N., PARAMESWARAN, B., LARROCHE, C. **Pretreatment of Biomass: Processes and Technologies**. Elsevier, 2015. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=x8w6BAAAQBAJ&pg=PA19&lpg=PA19&dq=1160%20FTIR%20biomass&source=bl&ots=G33c3ruqbO&sig=6LAeG3MpaXGeS7fIyHk1q5MKI&hl=ptPT&sa=X&ved=0CDkQ6AEwA2oVChMIinzPPsxgIVxICQCh2ZdAhL#v=onepage&q=1160%20FTIR%20biomass&f=false>>.

PARKS, G. A. The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems. **Department of Mineral Engineering at Stanford University, California, 1964.**

PAVIA, D. L., LAMPMAN, G. M., KRIZ, G.S., VYVYAN, J. R. **Introdução à Espectroscopia**. 4. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

PEARCE, C. I., LLOYD, J. R., GUTHRIE, J. T The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review. **Elsevier**, v.58, p. 179-196, 2003.

PERALTA-ZAMORA, P. MORAES, S. G., PELEGRINI, R., FREIRE, M. JR., REYES, J., MANSILLA, H., DURÁN, N. evaluation of ZnO, TiO₂ and supported ZnO on the photoassisted remediation of black liquor, cellulose and textile mill effluents. **Chemosphere**, v. 36, p. 2119-2133, 1998.

PÉREZ-ESTRADA, L. A., MALATO, S., AGUERA, A., FERNANDEZ-ALBA, A. R. Degradation of dipyrone and its main intermediates by solar AOPs identification of intermediate products and toxicity assessment. **Catalysis Today**, v. 129, p. 207-214, 2007.

PINTEA, A. M. Quality and safety of food colorants. **Food Colorants: Chemical and Functional Properties**. Socaciu, 2007. Disponível em: <<https://www.crcpress.com/Food-Colorants-Chemical-and-Functional-Properties/Socaciu/p/book/9780849393570>>.

PISCOPO, A., ROBERT, D., WEBER, J. V. Influence of pH and chloride anion on the photocatalytic degradation of organic compounds. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 35, p. 117-124, 2011.

POZAN, G. S., KAMBUR, A. Removal of 4-chlorophenol from wastewater: Preparation, characterization and photocatalytic activity of alkaline earth oxide doped TiO₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 129, p. 409-415, 2013.

PRADO, M. A., GODOY, H. T. Corantes artificiais em alimentos. **Alimentos e Nutrição**, v. 14, n. 2, p. 237-250, 2003.

PRADO, M. A., GODOY, H. T. Teores de corantes artificiais em alimentos determinados por cromatografia líquida de alta eficiência. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 268-273, 2007.

QUEIJA, C., QUEIRÓS, M. A., RODRIGUES, L. M. A cor dos alimentos. **Sociedade Portuguesa da Química**, v. 80, p. 6-11, 2001.

RAJA, K., RAMESH, P. S., GEETHA, D. Structural, FTIR and photoluminescence studies of Fe doped ZnO nanopowder by co-precipitation method. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 131, p. 183-188, 2014.

RAJERDRAN, R. VARADHARAJAN, K., JAYARAMAN, V., SINGARAM, B., JEYARAM, J. Photocatalytic degradation of metronidazole and methylene blue by PVA-assisted Bi₂WO₆-CdS nanocomposite film under visible light irradiation, **Applied Nanoscience**, v. 8, p.61-78, 2018.

RAJESHWAR, K. OSUGI, M. E., CHANMANEE, W., CHENTHAMARAKSHAN, C. R., ZANONI, M. V. B., KAJITVICHAYANUKUL, P., KRISHNAN-AYER, R. Heterogeneous photocatalytic treatment of organic dyes in air and aqueous media. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 9, p. 171-192, 2008.

RAO, K. V. S., LAVÉDRINE, B., BOULE, P. Influence of metallic species on TiO₂ for the photocatalytic degradation of dyes and dye intermediates. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 154, p. 189-193, 2003.

RAUF, M. A., MEETANI, M. A., HISAINDEE, S. An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition metals. **Desalination**, v. 276, p. 13-27, 2011.

REDDY, D. H. K., RAMANA, D. K. V., SESHIAIAH, K., REDDY, A. V. R. Biosorption of Ni (II) from aqueous phase by *Moringa oleífera* bark, a low cost biosorbent. **Desalination**, v. 268, p. 150-157, 2011.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. O. The engineering of Pt/Carbon catalyst preparation for application on proton exchange fuel cell membrane. **University of Illinois at Chicago**, Chicago, p. 14, 2004.

REIS, D. C. N. S. P. **Importância do estudo da área superficial específica e porosidade do estearato de magnésio para o setor farmacêutico**. 2013. 71 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Industriais Farmacêuticas). Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 2013.

RIGONI, R. E. **Degradação de corante alimentício amarelo crepúsculo utilizando fotocátalise**. 2006. 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de alimentos). Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões. Erechim-RS, 2006.

RIVERA-UTRILLA, J., SÁNCHEZ-POLO, M., FERRO-GARCÍA, M. A. PRADOS, J. G., PÉREZ, O. R. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. **Chemosphere**, v. 93, p. 1268-1287, 2013.

ROBERT, D., PISCOPO, A., HEINTZ, O., WEBER, J. V. Photocatalytic detoxification with TiO₂ supported on glass-fibre by using artificial and natural light. **Catalysis Today**, v. 54, p. 291-296, 1999.

RODRIGUES, F. S. F. **Aplicação da ozonização e do reativo de fenton como pré-tratamento de chorume com os objetivos de redução da toxicidade e do impacto no processo biológico**. 2004. 79 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Área de Recursos Hídricos, Instituto Alberto Luiz Coimbra (COPPE), Rio de Janeiro, 2004.

ROHLFES, A. L. B., BACCAR, N. M., OLIVEIRA, M. S. R., MARQUARDT, L., RICHARD, N. S. P. S. Indústrias lácteas: alternativas de aproveitamento do soro de leite como forma de gestão ambiental. **Tecnológica**, v. 15, p. 79-83, 2011.

RUPPERT, G., BAUER, R. UV-O₃, UV-H-O₂, UV-TiO₂ and the photo-fenton reaction comparison of advanced oxidation processes for wastewater treatment. **Chemosphere**, v. 28, p. 1447-1454, 1994

RUTHVEN, Douglas. M., Principles of Adsorption and Adsorption Processes. New York, 1984.

SACCO, O., VAIANO, V., MATARANGOLO, M. ZnO supported on zeolite pellets as eficiente catalytic system for the removal of caffeine by adsorption and photocatalysis, **Separation and Purification Technology**, v. 193, p. 303-310, 2018.

SADIK, W. A., NASHED, A. W., ABDEL-GHAFFAR, M. E. D.. Photodecolourization of ponceau 4R by heterogeneous photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry** , v. 189, p. 135–140, 2007.

SAKTHIVEL, S., NEPPOLIAN, B., SHANKAR, M. V., ARABINDOO, B., PALANICHAMY, M., MURUGESAN, V. Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 77, p. 65-82, 2003.

SALEM, M. A., ABDEL-HALIM, S. T., EL-SAWY, A. E. M., ZAKI, A. Kinetics of degradation of allura red, ponceau 4R and carmosine dyes with potassium ferrioxalate complex in the presence of H₂O₂. **Chemosphere**, v. 76, p. 1088-1093, 2009.

SALGADO, B. C. B., NOGUEIRA, M. I. C., RODRIGUES, K. A., SAMPAIO, G. M. M. S., BUARQUE, H. L. B., ARAÚJO, R. S. Decolorization of synthetic and laundry wastewater containing indigo and azo dyes by the Fenton, photolytic and UV/H₂O₂ processes. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 14, p. 1-8, 2009.

SANTACRUZ-CHAVES, J. A., OROS-RUIZ, S., PRADO, B., ZANELLA, R. Photocatalytic degradation of atrazine using TiO₂ superficially modified with metallic nanoparticles. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, p. 3055-3061, 2015.

SANTOS, E. S., GAMA, E. M., FRANÇA, R. S., SOUZA, A. S., MATOS, R. P. Espectrometria de fluorescência de raios x na determinação de espécies químicas. **Enciclopédia Biosfera**, v. 9, n. 17, p. 3413, 2013.

SANTOS, O. A. A. dos. **Hidrogenação seletiva do ácido oléico em catalisadores de rutênio**. 1999. 196 f. Tese (Doutorado) – Doutorado em Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

SAPKAL, R. T., SHINDE, S. S., MAHADIK, M. A., MOHITE, V. S., WAGHMODE, T. R., GOVINDWAR, S. P., RAJPURE, K. Y., BHOSALE, C.H. Photoelectrocatalytic decolorization and degradation of textile effluent using ZnO thin films. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 114, p. 102-107, 2012.

SATO, S., YU-U, Y., YAHIRO, H., MIZUNO, N., IWAMOTO, M. Cu-ZSM-5 zeolite as highly active catalyst for removal of nitrogen monoxide from emission of diesel engines. **Applied Catalysis**, v. 70, p. L1-L5, 1991.

SCHMAL, Martin. **Catálise Heterogênea**. Rio de Janeiro: Synergia, 2011.

SILVA, A. C. **Degradação de corantes em meio salino por ozonização**. 2006. 123 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

SILVA, G. N. da. **Estudo da fotodegradação da atrazina na presença de óxidos mistos aplicando diferentes formas de energia**. 2017. 154 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2017.

SILVA, J. B.; RODRIGUES, J. A. J; NONO, M. C. A. **Caracterização de materiais catalíticos**. 2008. 71 f. Qualificação (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores), Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2008.

SILVA, S. S., MAGALHÃES, F., SANSIVIERO, M. T. C. Nanocompósitos semicondutores ZnO/TiO₂, testes fotocatalíticos. **Química Nova**, v. 33, p. 85-89, 2010.

SILVA, W. L. **Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica de catalisadores nanoestruturados de TiO₂ dopados com metais**. 2012. 100 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

SINGH, L. P., BHATTACHARYYA, S., KUMAR, R., MISHRA, G., SHARMA, U., SINGH, G., AHALAWAT, S. Sol-gel processing of silica nanoparticles and their applications. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 214, p. 17-37, 2014.

SKOOG, D., JAMES, H., WEST, D. **Fundamentos da Química Analítica**. 8. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2008.

SMITH, B. C. **Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy**. 2 ed. Copyrighted Material, United States of America, 2011.

SOUZA, M. C. P., LENZI, G. G., COLPINI, L. M. S., JORGE, L. M. M., SANTOS, O. A. A. Photocatalytic discoloration of reactive blue 5G dye in the presence of mixed oxides and with the addition of iron and silver. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 28, p. 393-402, 2011.

SOUZA, E. C. S., MELLO, S. C. R. P., SEIXAS, J. T. F. Water eutrophication causes melodies to human and animal health. **Revista Semioses**, v. 8, p. 44-51, 2014.

SPERLING, Marcos Von. **Princípios básicos do tratamento de esgotos**. 1 ed. Belo Horizonte: Editora da Universidade Federal de Minas Gerais- UFMG, 2007.

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

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

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

THIAM, A., BRILLAS, E., CENTELLAS, F., CABOT, P. L., SIRÉS, I. Electrochemical reactivity of Ponceau 4R (food additive E124) in different electrolytes and batch cells. **Electrochimica Acta**, v. 173, p. 523-533, 2015.

THOMMES, M., KANEKO, K., NEIMARK, V. A., OLIVIER, P. J., RODRIGUEZ-REINOS, F., ROUQUEROL, J., SING, K. S. W. **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, p. 1051-1069, 2015.

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

TURKYILMAZ, S. S., GUY, N., OZACAR, M. Photocatalytic efficiencies of Ni, Mn, Fe and Ag doped ZnO nanostructures synthesized by hydrothermal method: the synergistic/antagonistic effect between ZnO and metals. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 341, p. 39-50, 2017.

URIO, M. B., ALVEZ, H. J., LENZI, G. G., NETO, R. M., COLPINI, L. M. S. Caracterização e aplicação de Fe/TiO₂ obtido pelo método sol-gel na descoloração de soluções de azocorantes reativos têxteis. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 20, 2014, Florianópolis. **Anais...** Florianópolis, Universidade Federal de Santa Catarina, 2014.

VALENTE, J. P. S., ARAÚJO, A. B., BOZANO, D. F., PADILHA, P. M., FLORENTINO, A. O. Síntese e caracterização textural do catalisador CeO₂/TiO₂ obtido via sol-gel: fotocatalise do composto modelo hidrogenoformato de potássio. **Eclética Química**, v. 30, p. 7-12, 2005.

WANG, X., WANG, X., ZHAO, J., SONG, J., SU, C., WANG, Z. Adsorption-photocatalysis functional expanded graphite C/C composite for in-situ photocatalytic inactivation of *Microcystis aeruginosa*. **Chemical Engineering Journal**, v. 341, p. 516-525, 2018.

WANG, J., BAI, Z. Fe-based catalysts for heterogeneous catalytic ozonation of emerging contaminants in water and wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 312, p. 79-98, 2017.

WU, V. Comparison of azo dye degradation efficiency using UV/single semiconductor and UV/coupled semiconductor systems. **Chemosphere**, v. 57, p. 601-608, 2004.

XIA, J., WANG, A., LIU, X., SU, Z. Preparation and characterization of bifunctional Fe₃O₄/ZnO nanocomposites and their use as photocatalysts. **Applied Surface Science**, v. 257, p. 9724-9732, 2011.

XU, L., ZANG, H., ZHANG, Q., CHEN, Y., WEI, Y., YAN, J., ZHAO, Y. Photocatalytic degradation of atrazine by H₃PW₁₂O₄₀/Ag-TiO₂: kinetics, mechanism and degradation pathways. **Chemical Engineering Journal**, v. 232, p. 174-182, 2013.

YANG, L., YU, L. E. RAY, M. B. Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO₂ Photocatalysis. **Water Research**, v. 42, p. 3480-3488, 2008.

YASMINA, M., MOURAD, K., MOHAMMED, S. H., KHAOULA, C. Treatment heterogeneous photocatalysis; factor influencing the photocatalytic degradation by TiO₂. **Energy Procedia**, v. 50, p. 559-566, 2014.

YEGANEH, M., SHAHTAHMASEBI, N., KOMPANY, A., KARIMIPOUR, M., RAZAVI, F., NASRALLA, N. H. S. SILLER, L. The magnetic characterization of Fe doped TiO₂ semiconducting oxide nanoparticles synthesized by sol-gel method. **Physica B**, v. 511, p. 89-98, 2017.

YIN, L., ZHANG, D., WANG, J., HUANG, J., KONG, X., FANG, J., ZHANG, F. Improving sunlight-driven photocatalytic activity of ZnO nanostructures upon decoration with Fe(III) cocatalyst. **Materials Characterization**, v. 127, p. 179-184, 2017.

ZHAO, Y., LI, C., LIU, X., GU, F. Highly enhanced degradation of dye with well-dispersed TiO₂ nanoparticles under visible irradiation. **Journal of alloys and compounds**, v. 440, p. 281-286, 2007.

ZHAO, X., QI, L. Rapid microwave-assisted synthesis of hierarchical ZnO hollow spheres and their application in Cr(VI) removal. **Nanotechnology**, v. 23, 2012.

ZHANG, Y., MU, J. One-pot synthesis, photoluminescence, and photocatalysis of Ag/ZnO composites. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 309, p. 478-484, 2007.

ZIOLLI, R. L., JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. **Química Nova**, v. 21, p. 319-325, 1998.

APÊNDICE 1

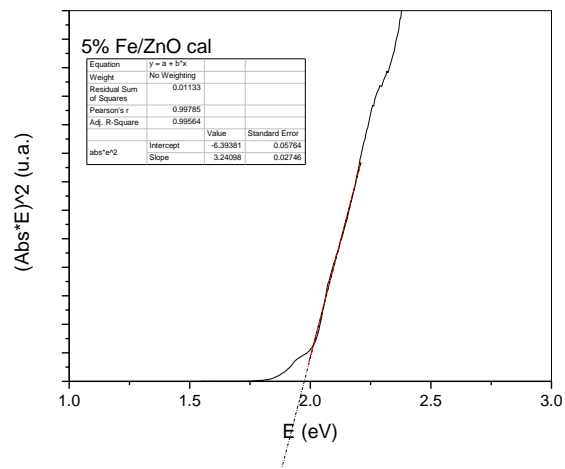


Figura A1: Energia de *band gap* do 5%Fe/ZnO calcinado.

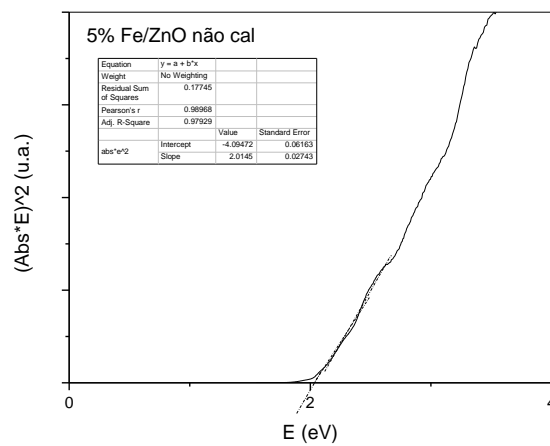


Figura A2: Energia de *band gap* do 5%Fe/ZnO não calcinado.

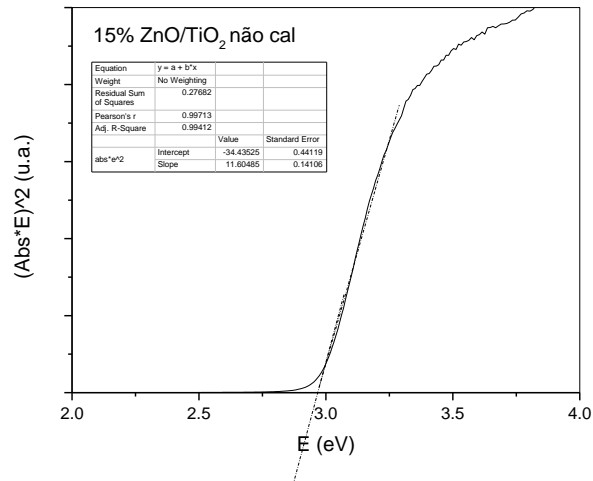


Figura A3: Energia de *band gap* do 15%ZnO/TiO₂ não calcinado.

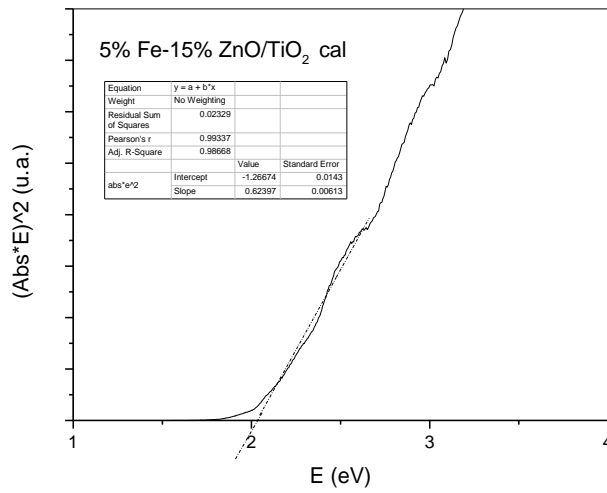


Figura A4: Energia de *band gap* do 5%Fe- 15%ZnO/TiO₂ calcinado.

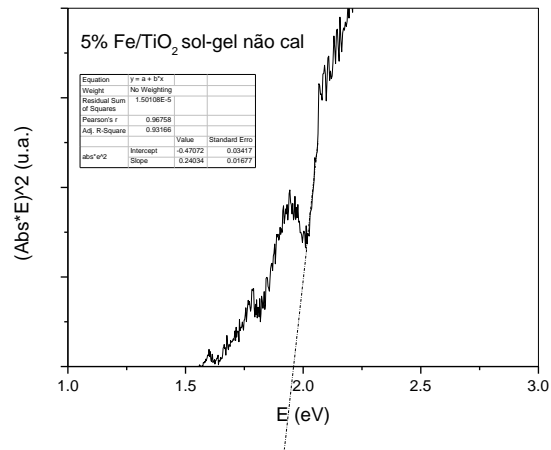


Figura A5: Energia de *band gap* do 5% Fe /TiO₂ sol-gel não calcinado.

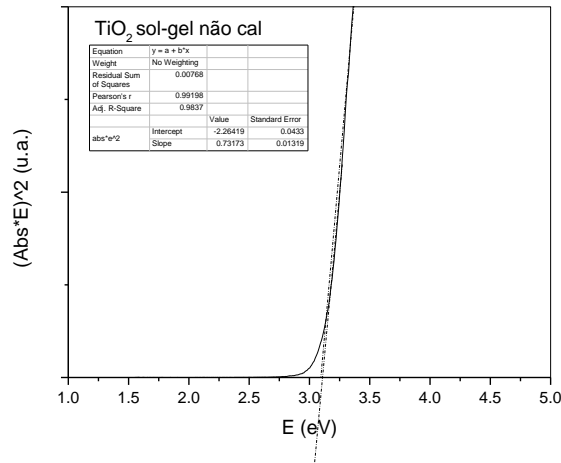


Figura A6: Energia de *band gap* do TiO₂ sol-gel não calcinado.

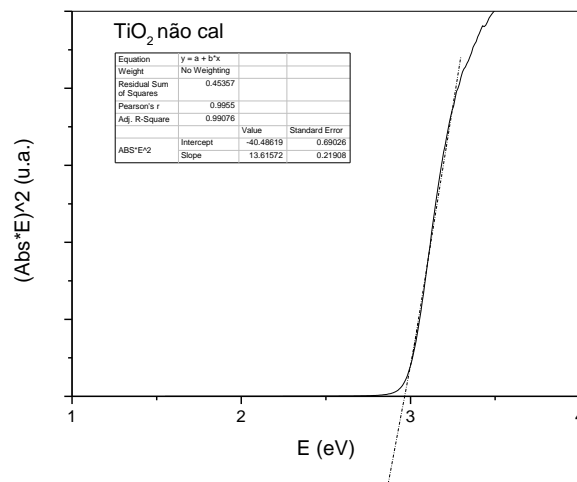


Figura A7: Energia de *band gap* do TiO₂ não calcinado.

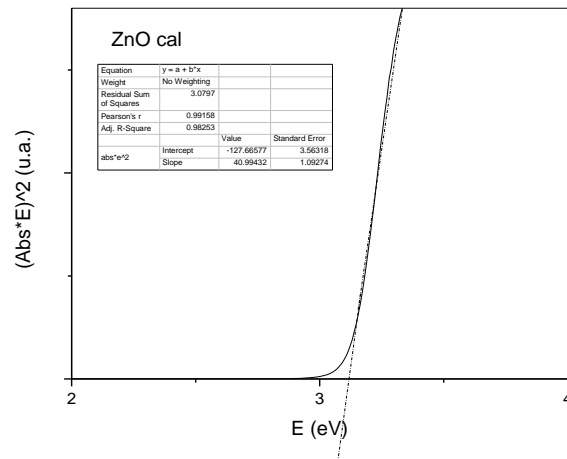


Figura A8: Energia de *band gap* do ZnO calcinado.

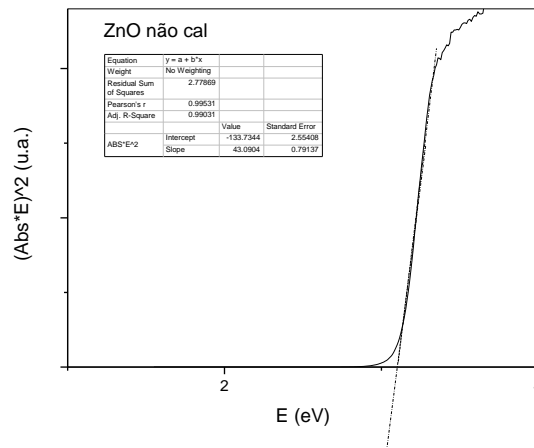


Figura A9: Energia de *band gap* do ZnO não calcinado.

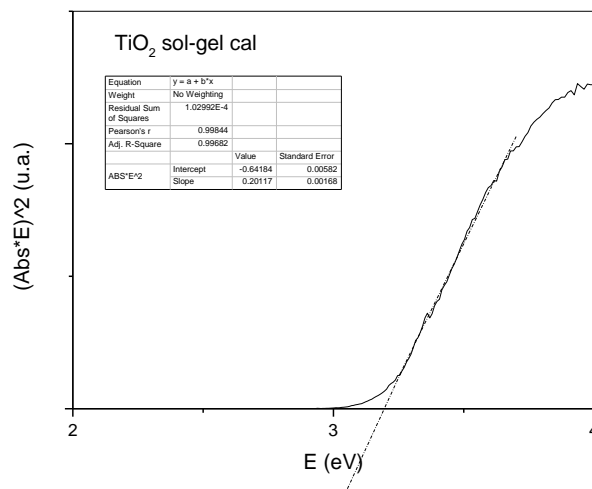


Figura A10: Energia de *band gap* do TiO₂ sol-gel calcinado.

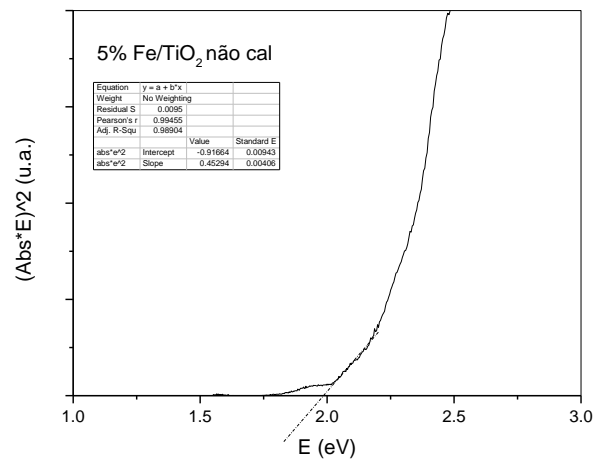


Figura A11: Energia de *band gap* do 5% Fe/TiO₂ não calcinado.

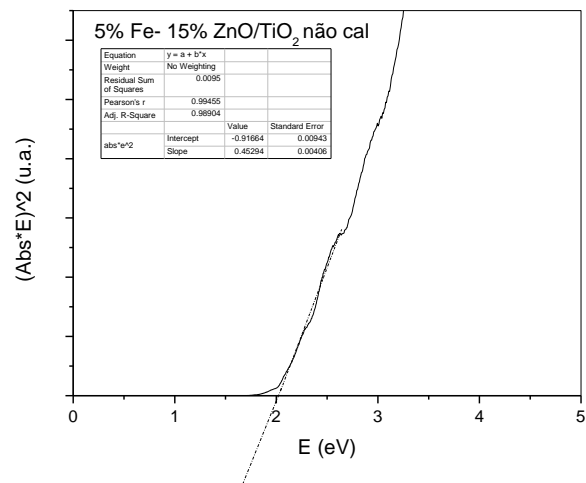


Figura A12: Energia de *band gap* do 5% Fe-15% ZnO/TiO₂ não calcinado.

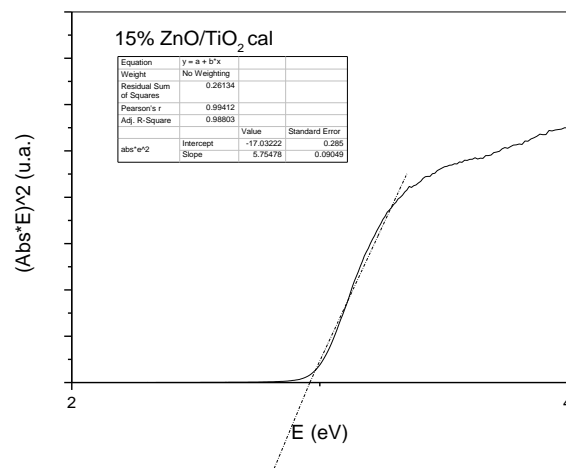


Figura A13: Energia de *band gap* do 15% ZnO/TiO₂ calcinado.

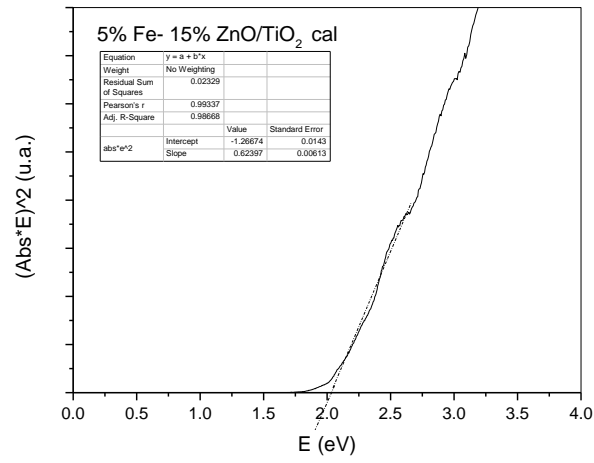


Figura A14: Energia de *band gap* do 5%Fe- 15%ZnO/TiO₂ calcinado.