

**Universidade Federal de Uberlândia**  
Instituto de Química  
Programa de Pós-graduação em Química

**Desempenho do compósito fotocatalisador  
TiO<sub>2</sub>/Ftalocianina de zinco, visando sua  
aplicação em fotocátálise solar**

Danielle Fernanda de Melo Oliveira

Uberlândia – MG  
2013

**Universidade Federal de Uberlândia**  
Instituto de Química

# **Desempenho do compósito fotocatalisador TiO<sub>2</sub>/Ftalocianina de zinco, visando sua aplicação em fotocatálise solar**

Dissertação apresentada  
como parte dos requisitos  
para obtenção do Título  
de MESTRE EM  
QUÍMICA (área de  
concentração FÍSICO-  
QUÍMICA).

Danielle Fernanda de Melo Oliveira

Orientador: Prof. Dr. Antonio Eduardo da Hora Machado

Uberlândia – MG  
2013



Ata da defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia  
DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO, NÚMERO 170/COPGQ.

DATA: 25/04/2013

DISCENTE: Danielle Fernanda de Melo Oliveira

MATRÍCULA: 11112QMI003

TÍTULO DO TRABALHO: Desempenho de catalisadores dopados ou não, baseados no  $\text{TiO}_2$  e do composto catalisador  $\text{TiO}_2$ /Ftalocianina de zinco, visando sua aplicação em fotocatalise solar.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química


LINHA DE PESQUISA: Fotoquímica

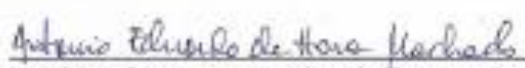
PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Desenvolvimento de novos materiais.

Às nove horas do dia vinte e seis de abril do ano dois mil e treze, no Auditório 50-F do Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Sandra Zago Falone, do Instituto Federal Gciano, Antonio Otavio de Toledo Patrocinio, do Instituto de Química da UFU e Antonio Eduardo da Hora Machado, professor(a) orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas na Norma Interna nº 01/2010/COPGQ. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(à) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em sequência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenhada dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e aprovou o(a) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será DESEMPENHO DO COMPOSTO FOTOCATALISADOR  $\text{TiO}_2$ /FTALOCIANINA DE ZINCO, VISANDO SUA APLICAÇÃO EM FOTOCATALISE SOLAR.

Esta defesa de Dissertação de Mestrado Acadêmico é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 30 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 10 horas e 40 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.

  
Profª Dra. Sandra Zago Falone – IFG

  
Prof. Dr. Antonio Otavio de Toledo  
Patrocinio – IQUFU

  
Orientador(a): Prof. Dr. Antonio Eduardo da Hora Machado – IQUFU

## Agradecimentos

Primeiramente, agradeço a Deus por me possibilitar a conclusão de mais uma etapa em minha vida, por estar sempre ao meu lado nos momentos difíceis e felizes.

Agradeço à minha mãe, Vania, que pra mim é exemplo de força e superação, foi ela quem não me deixou desistir de lutar. Ao meu pai, Adão, que com seu jeito me apoiou e me compreendeu. As minhas tias Nívia e Luciana, que primeiramente me mostraram o caminho à química e, apesar de reconhecerem que não é fácil, me deram todo o apoio e ajuda. Agradeço à minha avó Clorinda, que com seu jeito simples e amoroso sempre desejou o melhor para mim. Agradeço aos meus avós Orestina e Lázaro, pela minha educação desde os primeiros anos de minha vida e que me fizeram chegar até aqui. Agradeço a todos os meus familiares pelo apoio e dedicação.

Agradeço em especial, à minha filha Isabel Cristine, que não tem a menor consciência deste processo todo, mas que com um sorriso sempre me deu forças para lutar por uma vida melhor pra nós duas, obrigada minha pequena por suportar as minhas ausências.

Agradeço à Marcela, Lidiaine e Karen, não só por trabalharem em colaboração comigo, mas por me darem incentivo nos momentos difíceis da minha vida, por não me deixarem desistir deste projeto.

Agradeço ao Professor Antonio Eduardo da Hora Machado, pela paciência, pela orientação, dedicação e experiência, e por me proporcionar um constante aprendizado desde a minha iniciação científica até o presente. Obrigado pelas conversas e pela preocupação com a minha pessoa.

Ao Paulo Souza Müller Jr, pelo apoio, amizade e colaboração significativa neste trabalho. Aos meus colegas de trabalho do LAFOT (Laboratório de Fotoquímica e Ciência de Materiais), Camila, Diesley, Weverson, Danilo e Valdemir pela contribuição no aprendizado.

Agradeço aos meus amigos da graduação Enio e Flávia, pelo apoio e amizade.

Ao Programa de Pós-graduação em Química desta Universidade em especial à Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Nivia Maria Melo Coelho, Coordenadora do Programa, e à Sra. Mayta Mamede Negreto Peixoto, Secretária do Programa, que contribuíram significativamente para bom andamento dos trabalhos de pós-graduação.

A todos os membros da banca, pela atenção e pelas contribuições valiosas para a conclusão deste trabalho.

“A mente que se abre a uma nova ideia, jamais voltará ao seu tamanho original.”

Albert Einstein

## Índice

|   |    |
|---|----|
| ÍNDICE DE FIGURAS                                   | 8  |
| LISTA DE ABREVIACÕES E SÍMBOLOS                     | 10 |
| RESUMO  | 11 |
| ABSTRACT  | 12 |
| 1. INTRODUÇÃO                                       | 13 |
| 1.1. ASPECTOS GERAIS                                | 13 |
| 1.2 CORANTES NO MEIO AMBIENTE                       | 14 |
| 1.3 MÉTODOS DE TRATAMENTO CONVENCIONAL EXISTENTES   | 15 |
| 1.4 FOTÓLISE DIRETA COM RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA       | 17 |
| 1.5 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS                  | 18 |
| 1.6 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA                        | 18 |
| 1.7 DIÓXIDO DE TITÂNIO                              | 20 |
| 1.8 MODIFICAÇÕES NA ESTRUTURA DO DIÓXIDO DE TITÂNIO | 20 |
| 1.9 FOTOCATÁLISE SOLAR                              | 21 |
| 2. OBJETIVOS  | 23 |
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS                              | 24 |
| 3.1. REAGENTES E CATALISADORES                      | 24 |
| 3.2. PROCEDIMENTOS EM ESCALA DE LABORATÓRIO         | 24 |
| 3.3. PROCEDIMENTOS NO REATOR SOLAR                  | 27 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO                           | 29 |
| 4.1. COMPORTAMENTO ESPECTRAL DO P4R                 | 29 |
| 4.2 ENSAIOS EMPREGANDO REATOR EM ESCALA DE BANCADA  | 32 |
| 4.2.1 FOTÓLISE DO P4R NA AUSÊNCIA DE CATALISADOR    | 32 |

|  |    |
|--|----|
| 4.2.2 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DOS CATALISADORES ESTUDADOS                               | 35 |
| 4.2.3 DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA: EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE $H_2O_2$                      | 36 |
| 4.2.4. DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA: EFEITO DO PH   | 39 |
| 4.3. AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO DO SUBSTRATO NOS FOTOCATALISADORES $TiO_2$ P25 E $TiO_2$ FTZN | 43 |
| 4.4 DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA EMPREGANDO REATOR EM ESCALA AMPLIADA (CPC)                 | 45 |
| 5. CONCLUSÕES  | 49 |
| 6. SUGESTÕES PARA ESTUDOS POSTERIORES  | 51 |
| 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS  | 52 |

## Índice de figuras

|  |    |
|--|----|
| Figura 1. Estrutura química do corante Ponceau 4R. ....  | 15 |
| Figura 2. Estrutura química da ftalocianina de zinco. ....   | 21 |
| Figura 3. Detalhe da superfície refletora de um reator CPC. Fonte: Duarte <i>et al.</i> , 2005. ....   | 22 |
| Figura 4. Esquema do sistema fotoquímico empregado nos experimentos em escala de laboratório: Lâmpada (1); reator (2); bomba circuladora (3); reservatório (4); trocador de calor (5). ....  | 25 |
| Figura 5. Espectro de absorção da solução aquosa do P4R a pH 3, na concentração $4,00 \times 10^{-5}$ mol. L <sup>-1</sup> , sobreposto ao espectro de linhas, simulado empregando cálculo mecânico-quântico. ....   | 30 |
| Figura 6. Mapa de potencial eletrostático para o P4R na forma dissociada, no estado fundamental. ....  | 31 |
| Figura 7. Representação da molécula do corante Ponceau 4R na forma dissociada em meio ácido, na presença de moléculas explícitas de água e H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> , e um contínuo dielétrico definido pelo modelo teórico IEFPCM (Tomasi <i>et al.</i> , 2005). ....  | 31 |
| Figura 8. Porcentagem de descoloração da solução aquosa contendo o corante em estudo na concentração $4,00 \times 10^{-5}$ M, em pH 3, em função do tempo de irradiação, por fotólise direta - ou seja, fotólise na ausência de catalisador. ....  | 33 |
| Figura 9. Mineralização (COT/COT <sub>0</sub> ) do P4R ocorrida durante os experimentos de fotólise direta do P4R em solução aquosa a pH 3. ....   | 33 |
| Figura 10. Comparação da porcentagem de descoloração da solução de P4R obtida através de reações de fotocatalise com o TiO <sub>2</sub> P25 Degussa (●) e o TiO <sub>2</sub> /FtZn 1,6 % (Δ). ....   | 36 |
| Figura 11. Curvas de absorvância normalizada para a degradação fotocatalítica do P4R mediada pelo compósito TiO <sub>2</sub> /FtZn 1,6%, na presença de 0,1 mL.L <sup>-1</sup> (●) e 0,5 mL.L <sup>-1</sup> (■) de peróxido de hidrogênio. As medidas de absorvância foram feitas a 507 nm. ....   | 38 |
| Figura 12. Curvas de decaimento do carbono orgânico total normalizado, para a degradação fotocatalítica do P4R mediada pelo compósito TiO <sub>2</sub> /FtZn 1,6%, na presença de 0,1 mL.L <sup>-1</sup> (●) e 0,5 mL.L <sup>-1</sup> (■) de peróxido de hidrogênio. ....  | 39 |
| Figura 13. Curvas de degradação para reações fotocatalíticas em escala de laboratório em pH 3 (■), pH 4 (●), pH 6 (▲) e pH 7,5 (▼), utilizando o TiO <sub>2</sub> /FtZn 1,6 %. ....  | 41 |
| Figura 14. Curvas de degradação para reações fotocatalíticas de degradação do P4R, em escala de laboratório e a pH 3 (■), pH 4 (●), pH 6 (▲) e pH 7,5 (▼), utilizando o TiO <sub>2</sub> P25. ....   | 41 |
| Figura 15. Curvas de mineralização para reações fotocatalíticas em escala de laboratório e a pH 3,00 (■), pH 4,00 (●), pH 6,00 (▲) e pH 7,50 (▼), utilizando o compósito TiO <sub>2</sub> /FtZn 1,6%. ....   | 42 |
| Figura 16. Curvas de mineralização para reações fotocatalíticas em escala de laboratório e a pH 3 (■), pH 4 (●), pH 6 (▲) e pH 7,5 (▼), utilizando, o TiO <sub>2</sub> P25. ....   | 43 |
| Figura 17. Adsorção do P4R com os fotocatalisadores TiO <sub>2</sub> P25 (■) e TiO <sub>2</sub> /FtZn (●), a pH 3,00. ....   | 44 |
| Figura 18. Curvas de variação da absorvância normalizada a 507 nm em função da dose de radiação UVA, para a descoloração de soluções contendo P4R, mediada pelo compósito TiO <sub>2</sub> /FtZn 1,6%, na ausência (■) e presença de 0,1 mL.L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (●), e pelo TiO <sub>2</sub> P25, na ausência (▼) e presença de 0,1 mL.L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (▲), a pH 3. ....   | 46 |
| Figura 19. Mineralização do P4R em função da dose de energia acumulada, usando reator CPC. Os processos fotocatalíticos foram mediados pelo compósito TiO <sub>2</sub> /FtZn 1,6%, na ausência de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (■) e na presença de 0,1 mL.L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (●), e pelo TiO <sub>2</sub> P25, na ausência de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (▲) e na presença de 0,1 mL.L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (▼), a pH 3. .... | 47 |



## **Lista de Tabelas**

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Tabela 1:</b> Métodos convencionais de tratamento de água   | <b>16</b> |
| <b>Tabela 2.</b> Percentagem de degradação do P4R atingida, induzida pelos diferentes catalisadores, após 120 minutos de reação. | <b>36</b> |

## Lista de Abreviações e Símbolos

ANVISA: Agencia Nacional de Vigilância Sanitária

BC: Banda de Condução

BV: Banda de Valência

CI: carbono inorgânico

CPC: Concentrador Parabólico Composto

CT: carbono total

ERO: espécies reativas de oxigênio

ESP: potencial eletrostático

NT: Nitrogênio Total

P4R: Ponceau 4R (P4R) ou (E)-7-hidroxi-8-((4-sulfonatonaftalen-1-il)diazetil)naftaleno-1,3-disulfonato trisódio

pH<sub>zpc</sub>=pH<sub>PI</sub>: pH de ponto de carga zero

POAs: Processos Oxidativos Avançados

COT: Carbono Orgânico Total

UV: Ultravioleta

UV/VIS: Ultravioleta/visível

FtZn: Ftalocianina de zinco

TiO<sub>2</sub>/FtZn: compósito catalisador baseado na associação, por adsorção, entre Ftalocianina de zinco e óxido de titânio

OH<sup>•</sup>: radical hidroxila

## Resumo

O presente estudo buscou comparar o desempenho de um compósito baseado na associação entre o  $\text{TiO}_2$  P25 e ftalocianina de zinco ( $\text{TiO}_2/\text{FtZn}$  1.6%), e o  $\text{TiO}_2$  P25, na degradação e mineralização fotocatalítica do corante Ponceau 4R (P4R) (C.I. 16255). O resultado em escala de bancada apresentado pelo compósito, na ausência de peróxido de hidrogênio, é cerca de três vezes superior ao apresentado pelo  $\text{TiO}_2$  P25, resultando em uma mineralização de cerca de 50% do corante após 120 minutos de reação. Esse desempenho tem sido atribuído à sinergia entre agregados de ftalocianina de zinco e a superfície do catalisador.

Estudos adicionais conduzidos em escala de laboratório visando definir a concentração mais adequada de peróxido de hidrogênio para acelerar a mineralização do P4R, foram feitos usando apenas o compósito. Observou-se que quando uma concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  igual a 0.1 mL/L ( $9,7 \times 10^{-4}$  M ou 33 mg de  $\text{H}_2\text{O}_2$  por litro de solução) foi usada, o desempenho da reação foi melhorado. O papel do pH do meio sobre a degradação e mineralização do P4R, promovida pelo compósito e também pelo  $\text{TiO}_2$  P25, em escala de bancada, foi avaliado. Para a degradação do P4R, o pH não mostrou efeito significativo. No entanto, para a mineralização, o melhor desempenho ocorreu a pH 6 em ambos os casos.

Testes fotocatalíticos em larga escala, feitos sob ação de radiação solar usando um reator CPC (Compound Parabolic Collector), nas melhores condições de pH e concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  definidas em escala de laboratório, reforçam a eficiência superior do  $\text{TiO}_2/\text{FtZn}$  1,6%.

**Palavras-chave:** dióxido de titânio, Ponceau 4R, fotocatalise heterogênea, ftalocianina de zinco, degradação, mineralização, atividade fotocatalítica.

## Abstract

The present study sought to compare the performance of a composite based on association between the TiO<sub>2</sub> P25 and zinc phthalocyanine (TiO<sub>2</sub>/FtZn 1.6%), and TiO<sub>2</sub> P25 in the photocatalytic degradation and mineralization of the dye Ponceau 4R (C.I. 16255), P4R. The result in laboratory scale presented by composite, in the absence of hydrogen peroxide, is about three times higher than that presented by TiO<sub>2</sub> P25, resulting in 50% of mineralization dye after 120 minutes of reaction. This performance has been attributed to the synergy between zinc phthalocyanine aggregates and the surface of the catalyst.

Additional studies conducted in laboratory scale to define the most appropriate concentration of hydrogen peroxide to accelerate the mineralization of P4R, were made using just the composite. It was observed that when a concentration of 0.1 mL/L ( $9.7 \times 10^{-4}$  M or 33 mg of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> per litre of solution) in terms of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was used, the performance of the reaction was improved. The role of the pH of the medium on the degradation and mineralization of P4R, promoted by the composite and also by TiO<sub>2</sub> P25, was also evaluated. To P4R degradation, pH showed no significant effect. However, for mineralization the best performance occurred at pH 6.0 in both cases.

Photocatalytic tests on a large scale, made under action of solar radiation using a CPC (Compound Parabolic Collector) reactor under the best conditions of pH and concentration of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, defined in laboratory scale, reinforce the higher efficiency of the composite TiO<sub>2</sub>/FtZn 1.6%.

**Keywords:** Titanium dioxide, Ponceau 4R, heterogeneous photocatalysis, zinc phthalocyanine, degradation, mineralization, photocatalytic activity.

# 1. Introdução

## 1.1. Aspectos gerais

A contaminação ambiental, particularmente a das águas, é uma das maiores preocupações da sociedade contemporânea. A concentração da população em áreas urbanas e o desenvolvimento das indústrias provocaram um aumento da poluição das águas devido à geração de efluentes domésticos e industriais. Além disso, várias indústrias utilizam grandes volumes de águas em seus processos de produção e, nem sempre possuem os tratamentos adequados para lançar os seus efluentes nos corpos d'água (Freire e Pereira, 2005).

Desta forma, a limitação das reservas de água doce do planeta, o aumento de sua demanda para atender, principalmente, o consumo humano, agrícola e industrial, a prioridade de sua utilização no abastecimento público e as restrições impostas ao lançamento de efluentes no meio ambiente, tornam necessária a adoção de estratégias que visem racionalizar a utilização dos recursos hídricos e minimizar os impactos negativos relativos às gerações de efluentes pelas indústrias (Ohno *et al.*, 2003).

A relação entre o rápido aumento da população mundial, aumento da produção industrial e expansão das fronteiras agrícolas possuem raízes no capital e no desenvolvimento tecnológico, impulsionando um intenso comércio mundial entre nações. Tudo isto tem ocorrido de forma contínua, crescente e acelerada, ocasionando o aumento da demanda mundial por água doce, cuja abundância e disponibilidade é bem pequena em termos percentuais (Shahmoradi *et al.*, 2010).

A maior fonte de água encontra-se nos oceanos: 97,5% (água salgada). Resta apenas o percentual de apenas 2,5%, como água doce, distribuídos, aproximadamente da seguinte maneira: 68,9% em geleiras, calotas polares ou regiões montanhosas; 29,9% em águas subterrâneas; 0,9% na umidade do solo, terrenos alagadiços e pântanos; 0,3% correspondente à água disponível na superfície do planeta, em rios e lagos (Secretaria de Recursos Hídricos, Ministério do Meio Ambiente).

Assim, o desenvolvimento de novos e diferenciados processos de tratamento e aplicação de novas tecnologias capazes de responder à demanda por processos ambientalmente seguros, capazes de proporcionar a mineralização dos contaminantes, (Hermann & Guillard, 2002; Machado *et al.*, 2003; Sattler & Oliveira, 2004; Wojnárovits *et al.*, 2007), não apenas transferindo-os de fase, garantindo o

reaproveitamento da água, é fundamental para assegurar um desenvolvimento econômico responsável, garantindo a sustentabilidade do planeta (Amat *et al.*, 2011).

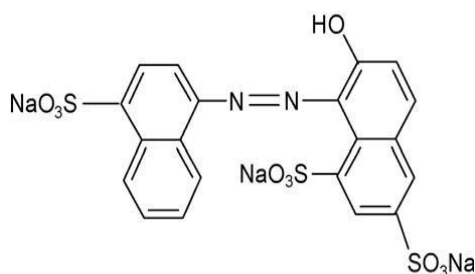
## 1.2 Corantes no meio ambiente

Corantes são substâncias utilizadas comercialmente para melhorar os aspectos sensoriais referentes à cor em produtos alimentícios e medicamentos (ANVISA, 2007). Pesquisas realizadas desde a década de 70 demonstraram que certos corantes alimentícios podem causar reações alérgicas como asma, bronquite, rinite, náusea, bronco-espasmos, urticária, eczema e dor de cabeça (ANVISA, 2007). Além disso, a presença desses corantes nos efluentes industriais pode provocar a diminuição da passagem da luz solar causando sérios impactos ao ecossistema aquático (Mittal *et al.*, 2006), tais como a interferência na fotossíntese, na oxigenação dos corpos d'água e consequente desequilíbrio na fauna e flora aquática.

Desta forma, a utilização de corantes pelas indústrias tende a gerar efluentes significativamente tóxicos, com elevada carga de compostos orgânicos recalcitrantes e, em geral, com intensa coloração (Almeida *et al.*, 2004). Os compostos recalcitrantes não são biodegradados pelos organismos presentes nos sistemas de tratamento biológico, nos tempos de retenção aplicados, sendo então lançados nos corpos d'água receptores, e, devido aos seus efeitos de acumulação, podem atingir concentrações superiores à dose letal para alguns organismos (Alvares *et al.*, 2001; Yang *et al.*, 2003; Almeida *et al.*, 2004).

O corante estudado neste trabalho é o corante alimentício Ponceau 4R (P4R) que confere uma cor vermelha aos alimentos. Ele também é conhecido como New Coccine, Vermelho ácido 18, Escarlata Brilhante 4R ou ainda E124. É bastante solúvel em água e estudos indicam que ele é carcinogênico e também pode causar doenças renais e anemia (Pinto, 2003). Além disso, esse aditivo alimentar quando exposto às condições ambientais, pode não apresentar boa estabilidade e ser suscetível à oxidação, podendo levar à formação de produtos de degradação que podem conter substâncias altamente tóxicas, principalmente para o homem (Silva, 2001).

A estrutura química do P4R é apresentada na Figura 1.



**Figura 1.** Estrutura química do corante Ponceau 4R.

Os processos mais comumente utilizados no tratamento de efluentes industriais são os biológicos, porém, quando há presença de corantes, estes se apresentam resistentes à degradação biológica devido à complexidade da estrutura química, uma vez que os corantes em sua maioria são derivados de moléculas aromáticas, o que vem a ocasionar inibição e paralisação do metabolismo de certos microrganismos (Peralta-Zamora *et al.*, 1998; Gupta *et al.*, 2006). Além disso, os tratamentos convencionais promovem somente uma transferência de fase, não permitindo a completa mineralização do contaminante (Kunz *et al.*, 2002; Teixeira & Jardim, 2004). Nessas circunstâncias, processos alternativos para o tratamento de efluentes tem sido pesquisados, dentre os quais se destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POA), baseados na formação de radicais hidroxila ( $\text{OH}^\bullet$ ) (Faouzi *et al.*, 2006), e que serão detalhados a seguir.

### 1.3 Métodos de tratamento convencional existentes

Levando-se em consideração todos os aspectos da importância da água para a sociedade, há vários métodos de tratamento convencionais, que podem ser divididos em três grandes classes: físicos, químicos e biológicos, conforme Tabela 1.

**Tabela 1:** Métodos convencionais de tratamento de água.

| Tratamentos Físicos               | Tratamentos Químicos  | Tratamentos Biológicos  |
|-----------------------------------|-----------------------|-------------------------|
| Arraste com ar                    | Estabilização química | Lodos ativados          |
| Adsorção por carvão<br>ativado    | Catálise              | Lagoas aeradas          |
| Centrifugação                     | Clorólise             | Digestão anaeróbica     |
| Destilação                        | Eletrólise            | Tratamento enzimático   |
| Eletrodíálise                     | Hidrólise             | Filtros de percolação   |
| Evaporação                        | Neutralização         | Lagoas de estabilização |
| Filtração                         | Oxidação              |                         |
| Floculação                        | Ozonólise             |                         |
| Cristalização por<br>congelamento | Fotólise              |                         |
| Troca iônica                      | Precipitação          |                         |
| Destilação por vapor              | Redução               |                         |
| Adsorção em resina                |                       |                         |
| Osmose reversa                    |                       |                         |
| Sedimentação                      |                       |                         |
| Extração líquido-líquido          |                       |                         |
| Arraste com vapor                 |                       |                         |
| Ultrafiltração                    |                       |                         |
| Microondas                        |                       |                         |
| Incineração                       |                       |                         |

(Fonte: Teixeira e Jardim, 2004)

Cada método citado acima tem seu mérito e se aplica a um tipo particular de efluente. Os métodos físicos envolvem basicamente transferência de fase, reduzindo significativamente o volume de efluente contaminado, obtendo duas fases: uma composta pela água tratada, e a outra pelo resíduo contaminante concentrado.

Entre os processos físicos citados acima, os mais utilizados são a adsorção em carvão ativado e a incineração de efluentes (Rezende *et al.* 2010). A adsorção em carvão ativado, assim como outros métodos físicos, necessita de um posterior tratamento para a degradação do contaminante que ficou adsorvido, e, na incineração, além do elevado custo apresentado, por necessitar de grandes quantidades de energia para a queima, há a possibilidade de formação de dioxinas e furanos, compostos reconhecidamente carcinogênicos, como subprodutos da oxidação incompleta (Franchetti e Marconato,



2006; Nogueira e Jardim, 1998).

O tratamento biológico é a técnica mais utilizada devido ao seu baixo custo, possibilidade de tratar grandes volumes e ainda sua versatilidade na oxidação de um grande número de poluentes orgânicos. Os microrganismos, principalmente bactérias, promovem a conversão da matéria orgânica presente em constituintes inorgânicos inócuos. Entretanto, esses processos são sensíveis a algumas variáveis operacionais como, por exemplo, às condições ambientais e às características do efluente, relacionadas à presença de materiais tóxicos ou não biodegradáveis (Hidaka, Yamada *et al.*, 1989; Kunz, *et al.*, 2002).

Os processos de tratamento biológico produzem uma quantidade significativa de biomassa, requerem um tempo elevado para oxidar por completo a matéria orgânica, atuam em uma pequena faixa de pH e a temperatura tem que ser monitorada, uma vez que pequenas variações podem comprometer todo um sistema biológico (Woods *et al.*, 1989; Augugliaro *et al.*, 1991; Metcalf and Eddy, 2003).

## **1.4 Fotólise direta com radiação ultravioleta**

Quando contaminantes orgânicos absorvem luz, principalmente na região do ultravioleta, eles podem se tornar susceptíveis à degradação por meio de reações de redução/oxidação. A radiação ultravioleta é suficientemente energética para romper diferentes tipos de ligações químicas, levando à degradação da molécula (Garcia e Amat-Guerri, 2005; Montagner *et al.*, 2005).

Ao absorverem fótons com energia suficiente, os elétrons são excitados, e há a formação de espécies eletronicamente excitadas ou mesmo radicais livres, que iniciam reações em cadeias, induzindo a degradação da espécie original, formando produtos de reação. Os radicais são gerados por cisão homolítica de ligações ou por transferência eletrônica desde o estado excitado da molécula orgânica até o oxigênio molecular e moléculas de água, sendo formado o radical superóxido e o radical hidroxila (Leimare *et al.*, 1982; Trovó, 2009).

No entanto, tem-se verificado que a fotólise direta de poluentes orgânicos no meio ambiente é muito difícil, uma vez que ela depende fortemente da reatividade e da fotossensibilidade do contaminante (Andreozzi *et al.*, 2002). Além disso, a maior parte dessas substâncias é frequentemente resistente à ação radiação solar incidente na biosfera (Andreozzi *et al.*, 2002).

## 1.5 Processos Oxidativos Avançados

Os Processos Oxidativos Avançados (POA), são um conjunto de tecnologias voltadas para o tratamento de efluentes industriais e descontaminação ambiental, que tem recebido muita atenção por serem alternativas bastante promissoras frente aos processos comumente utilizados para minimizar o impacto causado pelos resíduos suspensos ou dissolvidos em águas residuárias (Martin *et al.*, 1995; Ziolli & Jardim, 1998; Machado *et al.*, 2003; Duarte *et al.*, 2005; Augugliaro *et al.*, 2007; Machado *et al.*, 2008; Machado *et al.*, 2012). Estes se caracterizam por transformar a grande maioria dos contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos, através de reações que envolvem espécies transitórias oxidantes, principalmente os radicais hidroxila ( $\text{HO}^\bullet$ ), o qual apresenta elevado poder oxidante ( $E_0=2.8 \text{ V}$ ) (Nogueira e Jardim, 1998; Machado *et al.*, 2012).

Os radicais  $\text{HO}^\bullet$  podem desencadear reações com diferentes grupos funcionais formando radicais orgânicos estáveis. A oxidação de compostos orgânicos (representados por RH, RX e PhX) pelo radical hidroxila ocorre segundo três mecanismos básicos: abstração de prótons, adição radicalar e transferência de elétrons, como representado nas equações a seguir (Andreozzi *et al.*, 2002; Machado *et al.*, 2012).

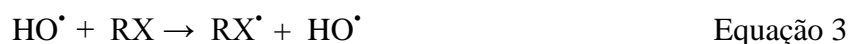
Abstração de átomo de hidrogênio (geralmente com hidrocarbonetos alifáticos):



Adição eletrofílica (geralmente com hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos):



Transferência eletrônica (geralmente com compostos halogenados):



## 1.6 Fotocatálise Heterogênea

Dentre os POA se destaca a fotocatálise heterogênea, que consiste na excitação eletrônica de um óxido semiconductor, como o dióxido de titânio, por meio de luz UV, gerando radicais hidroxilas, responsáveis por oxidar a matéria orgânica. Através de uma

sequência de reações em cadeia, iniciadas principalmente por radicais livres, tais como radicais hidroxilas e superóxido, o efluente pode ser oxidado até sua mineralização (Oliveira *et al.*, 2012; Machado *et al.*, 2012).

Embora os processos fotocatalíticos baseados em semicondutores não estejam completamente esclarecidos, alguns aspectos dos mesmos já são bem aceitos. Com a absorção de energia, na forma de fótons na região do UV, ocorre no TiO<sub>2</sub> a migração de elétrons da Banda de Valência (BV) para a Banda de Condução (BC). Como consequência, na BV haverá a formação de regiões deficientes em elétron, chamadas de lacunas ou “*positive holes*” (h<sup>+</sup>), capazes de gerar radicais hidroxilas. Essas lacunas possuem potenciais bastante positivos (+2,0 a +3,5 V), o que possibilita a oxidação de um grande número de moléculas. Os radicais hidroxila são formados a partir de íons hidroxila ou de moléculas de água adsorvidas à superfície do TiO<sub>2</sub>, através de reações de transferência de elétron dessas espécies para as lacunas, fazendo com que as regiões deficientes em elétrons da banda de valência retornem à condição de equilíbrio (Machado *et al.*, 2012). Por outro lado, caso esses processos não sejam suficientemente rápidos, pode haver a recombinação elétron/lacuna, que compromete a atividade catalítica do TiO<sub>2</sub> (Oliveira *et al.*, 2012; Machado *et al.*, 2012).

Os elétrons transferidos para a banda de condução são os responsáveis pelas reações de redução, devido aos potenciais de 0,0 a -1,0 V. Esta é a banda que pode mediar a redução de íons inorgânicos, mas também pode gerar espécies oxidantes, como é o caso do ânion-radical superóxido e do peróxido de hidrogênio (Machado *et al.*, 2008).

A etapa de adsorção, no TiO<sub>2</sub>, das substâncias a serem reduzidas e oxidadas é de grande importância para o processo fotocatalítico, pois as espécies adsorvidas minimizarão a tendência de recombinação entre a BC e a BV, o que levaria à perda da atividade catalítica pelo semicondutor. A adsorção é regida por forças eletrostáticas estabelecidas entre as cargas superficiais do fotocatalisador e do substrato, sendo o pH do meio o fator determinante da carga superficial do TiO<sub>2</sub>: para o TiO<sub>2</sub> P25 Degussa, o pH<sub>zpc</sub> (pH de ponto de carga zero) igual a 6.25; para a anatase, esse valor situa-se por volta de 4 (Oliveira *et al.*, 2012).

A pH menor que o pH<sub>zpc</sub>, a superfície do fotocatalisador terá carga positiva, favorecendo a adsorção de substratos a serem degradados que possuam alguma concentração de cargas negativas, enquanto que a pH maior, a adsorção favorecida é a inversa.

## 1.7 Dióxido de titânio

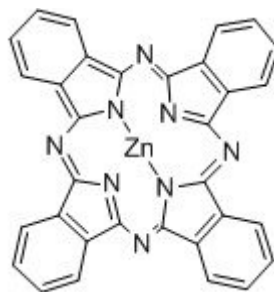
O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) é o semicondutor mais utilizado em fotocatalise ambiental por ser atóxico, estável e ter baixo custo (Machado et al., 2012).

A energia de “band gap” do óxido de titânio e sua atividade fotocatalítica estão fortemente correlacionadas à morfologia e proporção de polimorfos no material, sobretudo anatase e rutilo. O controle desses parâmetros irá definir características que podem ser vantajosas para a atividade fotocatalítica desse semicondutor, tais como uma elevada área superficial, uniformidade no tamanho e regularidade na forma das partículas, porosidade interna e, sobretudo, defeitos na rede cristalina capazes de garantir uma menor taxa de recombinação elétron-lacuna (Oliveira, *et al.*, 2012; Machado et al., 2012).

O  $\text{TiO}_2$  P25, usualmente tomado como referência em experimentos de fotocatalise heterogênea, apresenta uma energia de “band gap” por volta de 3,2 eV. É constituído por nanopartículas em uma faixa de tamanhos entre 30 e 50 nm, com área superficial específica por volta de 52  $\text{m}^2/\text{g}$ . Esses parâmetros e sua composição média, de 70% anatase e 30% rutilo, garantem a ocorrência de defeitos cristalinos que retardam a recombinação natural dos portadores de carga (elétron e lacuna). Dessa forma, têm-se um material de elevada atividade fotocatalítica (Machado et al., 2003).

## 1.8 Modificações na estrutura do dióxido de titânio

Estudos vêm sendo realizados em nosso grupo de pesquisas com o objetivo de aumentar a atividade fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$ , sobretudo visando torná-lo fotossensível na região do visível, para aproveitamento das frações mais significativas da radiação solar que incide na biosfera. Dentre os corantes e pigmentos fotossensibilizadores têm sido utilizados no sentido de potencializar a atividade fotocatalítica de semicondutores na região do visível, as ftalocianinas merecem destaque (Machado et al., 2008; Machado et al., 2012; Machado et al., 2012a). A estrutura da ftalocianina de zinco, utilizada neste trabalho é apresentada na Figura 2.



**Figura 2.** Estrutura química da ftalocianina de zinco.

Os esforços na síntese de novos fotocatalisadores têm como objetivo a ampliação da atividade do material quando empregado em fotocatalise heterogênea. Igualmente, a caracterização desse material envolve um conjunto de técnicas experimentais que possibilitam detalhar a compreensão sobre como sua morfologia se correlaciona com a atividade fotocatalítica. Em outras palavras, como esta pode influenciar no processo de formação de radicais e outras espécies reativas, e que relação guardam com o processo de síntese. A correlação do rendimento quântico com os diferentes métodos de síntese facilita a avaliação do potencial de aplicabilidade do material sintetizado e traça perspectivas para uma evolução com relação aos métodos empregados (Machado et al., 2008; Kumar & Devi, 2011).

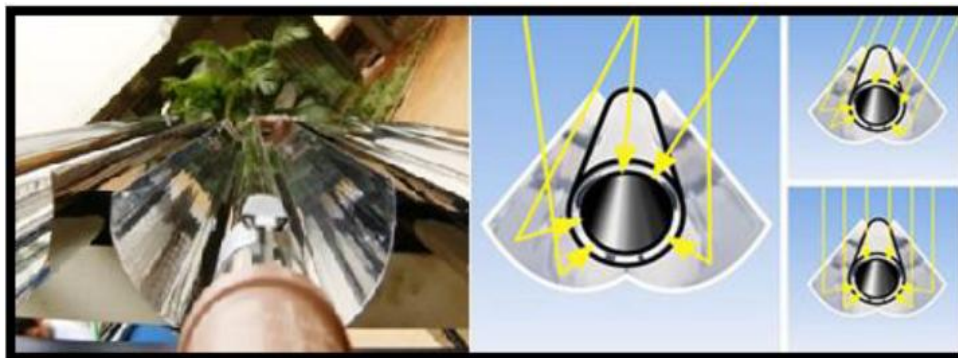
A associação de corantes que agem como fotossensibilizadores, podendo ser excitados por fótons de menor energia, possibilita a transferência de elétrons a partir dessas espécies, para a banda de condução do semicondutor, aumentando assim a concentração de portadores de carga. Assim, os compósitos fotocatalisadores, contendo um corante fotossensibilizador associado apresentam, em geral, atividade fotocatalítica melhorada. A possibilidade de aproveitamento da radiação solar, por terem sua faixa de absorção ampliada para a região do visível, torna possível alcançar enormes contribuições na solução dos problemas concernentes ao tratamento de efluentes (Machado *et al.*, 2008; Machado et al., 2012; Machado et al., 2012a).

## 1.9 Fotocatálise solar

Os estudos de novas tecnologias de descontaminação buscam metodologias viáveis que possibilite a aplicação dos processos em larga escala, com economia de energia e insumos (Machado et al., 2012). Estudos recentes têm apontado para o aproveitamento da radiação solar como fonte de energia e para o estudo de novos catalisadores que absorvam o mais próximo do visível (Machado et al., 2012).

Relatos da literatura indicam que o reator mais indicado para aplicação em

fotocatálise solar é do tipo CPC (Coletor Parabólico Composto) (Sattler *et al.*, 2004). Esses reatores são coletores estáticos com uma superfície refletora no formato de involutas posicionadas ao redor dos tubos por onde circula o efluente a ser tratado (Duarte *et al.*, 2005). Essa superfície refletora foi projetada para concentrar a radiação solar, captando tanto a radiação solar direta quanto a difusa (Figura 3).



**Figura3.** Detalhe da superfície refletora de um reator CPC. Fonte: Duarte *et al.*, 2005.

## 2. Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é avaliar o desempenho fotocatalítico de óxidos baseados no  $\text{TiO}_2$  e do compósito  $\text{TiO}_2/\text{FtZn}$  1,6%.

Os objetivos específicos estão listados a seguir:

- Avaliar e otimizar a fotodegradação e mineralização do P4R por via fotocatalítica;
- Em escala de laboratório, empregando fonte de radiação artificial, otimizar a concentração de peróxido de hidrogênio e o pH, variáveis capazes de potencializar o processo fotocatalítico;
- Em escala ampliada, empregando radiação solar e um reator tipo concentrador parabólico composto, avaliar a eficiência do compósito  $\text{TiO}_2/\text{FtZn}$  1,6%, na degradação e mineralização do corante P4R, utilizando as condições otimizadas em escala de laboratório.

### 3. Materiais e métodos

#### 3.1. Reagentes e catalisadores

O corante Ponceau 4R (Sigma-Aldrich, dye content = 80%) foi usado em solução aquosa, como carga do efluente modelo, em concentração de  $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , em termos do conteúdo de corante.

Peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 30% v/v foi utilizado em alguns casos que serão especificados a seguir, onde sua concentração nas soluções aquosas tratadas era igual a  $0,1 \text{ mL.L}^{-1}$  e  $0,5 \text{ mL.L}^{-1}$ .

O compósito  $\text{TiO}_2/\text{FtZn}$  1,6% foi preparado segundo metodologia descrita em artigo prévio (Machado et al., 2008) e na patente PI03009203, concedida pelo INPI em 21/08/2012, baseada na modificação de uma matriz de  $\text{TiO}_2$  comercial ( $\text{TiO}_2$  P25, Degussa) com 1,6 % (m/m) do corante fotossensibilizador ftalocianina de zinco (Machado et al., 2012a). O  $\text{TiO}_2$  P25 Degussa foi gentilmente cedido pelo Dr. Christian Sattler (DLR (German Aerospace Center) – Institute of Technical Thermodynamics, Solar Research, Köln, Germany).

#### 3.2. Procedimentos em escala de laboratório

Os experimentos de fotocatalise em escala de laboratório foram realizados empregando uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, de 400 W, como fonte de irradiação. Nos experimentos foram utilizados até 4 litros do efluente-modelo contendo P4R, com o pH corrigido para 3 através da adição de ácido sulfúrico.

Foram efetuados dois tipos de experimentos: fotólise direta da solução contendo o corante, e fotólise na presença de catalisador. Neste caso, o catalisador foi acrescentado à solução contendo o corante, de modo que sua concentração fosse igual a  $100 \text{ mg.L}^{-1}$ . Como em experimentos prévios realizados no nosso Grupo de Pesquisa, tem-se verificado que uma quantidade de catalisador entre 50 e  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  do efluente a ser tratado é suficiente para garantir um processo fotocatalítico eficiente, tanto em nível de laboratório, como em escala piloto, empregando reator CPC, optou-se, no presente estudo, por empregar  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  de catalisador por experimento.

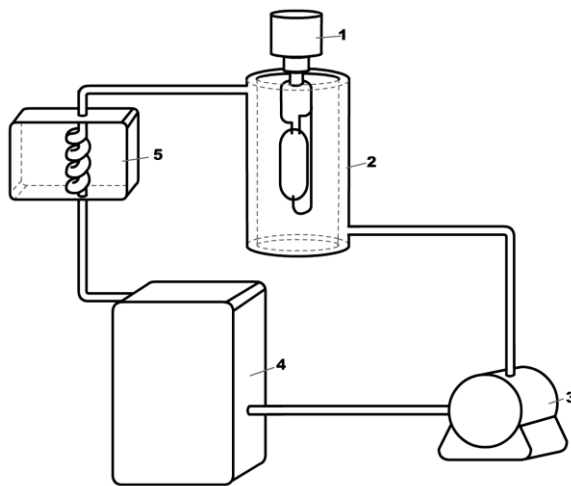
Tanto a solução usada na fotólise direta, como a mistura contendo o P4R e o fotocatalisador em suspensão, para a reação fotocatalítica, tiveram o pH inicial ajustado



para 3. Após isso, foram transferidas para um reservatório com capacidade de aproximadamente 8 litros, que alimenta, por bombeamento, o reator fotocatalítico (Figura 4). A parte central do sistema fotocatalítico é composta por um reator anular de vidro borossilicato (2), com jaqueta de caminho óptico de 1 cm por onde circula o material a ser degradado. Uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão (1) foi posicionada no centro do reator. O fluxo fotônico (Braun, *et al.*, 1986) medido para a lâmpada, sob essas condições, considerando uma faixa de comprimentos de onda entre 295 e 710 nm, foi estimado como sendo de cerca de  $3.3 \times 10^{-6}$  einstein/s (Machado *et al.*, 2008), com uma dose média de radiação UVA emitida por esta lâmpada da ordem de  $1100 \text{ W/m}^2$  (Machado *et al.*, 2003).

Durante os experimentos, a temperatura do efluente foi mantida a  $40 \pm 2^\circ\text{C}$ , graças a um sistema de resfriamento (5), posicionado entre o reservatório (4) e a lâmpada (Figura 4).

O compósito  $\text{TiO}_2/\text{FtZn}$  1,6% faz parte de uma série de catalisadores idealizados para emprego no tratamento de efluentes aquosos em processos fotocatalíticos heterogêneos baseados no aproveitamento da radiação solar, visando maximizar a captação de radiação (Machado *et al.*, 2008). Resultados prévios demonstram que esses compósitos realmente apresentam um desempenho muito superior ao do P25 Degussa e outros catalisadores baseados no  $\text{TiO}_2$ , em processos baseados no aproveitamento de energia solar (Machado *et al.*, 2008; Machado *et al.*, 2003; Oliveira *et al.*, 2012).



**Figura 4.** Esquema do sistema fotoquímico empregado nos experimentos em escala de laboratório: Lâmpada (1); reator (2); bomba circuladora (3); reservatório (4); trocador de calor (5).

A solução ou suspensão contendo a carga orgânica a ser degradada foi bombeada através do reator a uma taxa constante de  $1350 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Após ser submetida a uma circulação inicial por 5 minutos, para homogeneização do material a ser degradado, uma alíquota do efluente correspondendo ao tempo  $t=0$ , foi recolhida. Iniciada a reação,

alíquotas do fotolisado foram coletadas a cada 20 minutos de reação, que se estendeu por até 120 minutos. Todos os experimentos foram efetuados, no mínimo, em triplicata.

As alíquotas recolhidas nos experimentos onde se empregou catalisador foram filtradas, empregando filtros Milipore com porosidade de 0,45  $\mu\text{m}$ , para remoção do  $\text{TiO}_2$  em suspensão, e submetidas às seguintes análises: monitoramento do pH, medidas espectrofotométricas e de Carbono Orgânico Total (COT). Essa última medida foi feita empregando-se um Analisador de Carbono Orgânico Total (TOC-VCPH) com unidade acoplada para medidas de nitrogênio total (TNM-1), da SHIMADZU.

As medidas espectrofotométricas visaram monitorar a descoloração e degradação do corante durante o processo fotocatalítico, o que foi feito com o auxílio de um espectrofotômetro UV/VIS de feixe duplo Shimadzu UV-1650PC. Essas medidas tomaram como referencial o comprimento de onda a 507 nm, do espectro de absorção do P4R em solução aquosa acidificada, onde o corante possui uma intensa banda de absorção.

Para a obtenção das curvas de calibração para as medidas de Carbono Orgânico Total (COT), duas soluções-padrão estoque foram preparadas, uma correspondente à solução para o carbono total (CT) e a outra para o carbono inorgânico (CI). Para a solução do carbono total (CT) correspondente a uma concentração de 1000  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  de C (1000 ppm de C), foi feita a dissolução de 2,125 g de ftalato ácido de potássio previamente seco em estufa ( $105^\circ - 120^\circ \text{C}$ ) durante 1 hora. Este, foi em seguida resfriado em dessecador e transferido para um balão volumétrico de 1 L. Também foi preparada uma solução para aferição do carbono inorgânico (CI) em uma concentração de 1000  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  de C (1000 ppm de C) partindo-se da dissolução de 3,50 g de bicarbonato de sódio - previamente seco em dessecador por 2 h, e 4,41 g de carbonato de sódio previamente seco em estufa durante um tempo de 1 h ( $280^\circ - 290^\circ \text{C}$ ). Após resfriamento do  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  em dessecador, as duas massas foram transferidas para um balão volumétrico de 1 L. Logo após a preparação das soluções-estoque, as respectivas curvas de calibração para a determinação do COT das amostras foram obtidas ( $\text{COT} = \text{CT} - \text{CI}$ ), partindo-se da diluição das soluções-estoque.

Para as medidas no Analisador de Carbono Orgânico Total, as alíquotas filtradas foram colocadas em tubo próprio e depois inseridas no compartimento de amostras. As amostras foram, então, introduzidas automaticamente uma a uma no tubo de combustão do aparelho, tendo sido aquecidas a uma temperatura de  $680^\circ\text{C}$ . O gás de arraste ( $\text{O}_2$ ), fluindo a uma taxa de  $150 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , conduz as amostras para o tubo de combustão, carregando os produtos de combustão para um desumidificador eletrônico, onde os mesmos são resfriados e desidratados. O gás, então, carrega os produtos da combustão

através de um tubo onde cloro e outros halogênios são removidos. Finalmente, o gás de arraste carrega os produtos de combustão da amostra para uma célula de infravermelho não dispersivo onde o CO<sub>2</sub> é detectado.

Ainda em escala de laboratório, foram testadas duas concentrações (0,1mL·L<sup>-1</sup> e 0,5mL·L<sup>-1</sup>) de peróxido de hidrogênio afim de definir a mais adequada para que se alcançasse o melhor desempenho na mineralização do corante Ponceau 4R.

Adicionalmente, um estudo do efeito do pH foi realizado em escala de bancada, empregando água potável como solvente. Foram feitas medidas nos seguintes pH: 3,00; 4,00; 6,00 e 7,50 - este último correspondendo ao pH próprio da solução. As demais condições foram similares às apresentadas anteriormente. Esses ensaios justificam-se já que os experimentos de fotocatalise solar procuraram se aproximar ao máximo de uma situação real.

### **3.3. Procedimentos no reator solar**

O reator fotocatalítico solar possui uma superfície com inclinação de 19°, referente à latitude da cidade de Uberlândia garantindo, assim, um melhor aproveitamento da radiação incidente. A sua superfície refletora é constituída de chapas de aço de 0,8 mm de espessura, 1,25 m de comprimento, e 0,11m de largura, curvadas no formato de involutas, para garantir o aproveitamento tanto da radiação incidente direta quanto da indireta. Sobre a superfície refletora são suportados 4 tubos de vidro borossilicato, por onde circula o efluente a ser tratado. As dimensões dos tubos são: 32 mm de diâmetro externo, 29,2 mm de diâmetro interno, e 1,50 m de comprimento, conectados em série. O reator possui um reservatório com capacidade máxima de 140 L de efluente (Duarte et al., 2005).

Inicialmente foram adicionados 50 L de água ao reator, depois o mesmo teve a sua bomba ligada para que a água circulasse no seu interior. Em seguida, o corante P4R foi adicionado de modo a se ter concentração similar à usada nos experimentos em escala de bancada ( $4,00 \times 10^{-5}$  mol/L). A mistura foi deixada circular por 5 minutos antes da adição do fotocatalisador (100 mg·L<sup>-1</sup>). A suspensão foi mantida sob circulação por mais 5 minutos para homogeneização. Em seguida, o pH foi corrigido para 3,00 – e após um novo intervalo para homogeneização, uma alíquota do efluente-modelo, correspondente ao tempo zero, foi recolhida. Após isso, a reação foi iniciada, por exposição à radiação solar dos tubos de vidro borossilicato, por onde circula o efluente a ser tratado.

A reação foi monitorada com base na irradiância e a dose de energia acumulada. A razão para isto é que a irradiância varia com a latitude e com as condições climáticas. Desse modo, informando-se a dose de energia e em que faixa espectral essa energia foi monitorada, esses experimentos podem ser reproduzidos em qualquer região do planeta, o que dificilmente aconteceria se o monitoramento fosse baseado no tempo. Um radiômetro Solar Light modelo PMA 2100, com detector de UV-A, foi utilizado no sentido de monitorar a radiação UV-A incidente. Acumulou-se uma dose de  $700 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ , por experimento.

Nos experimentos em que foi utilizado  $\text{H}_2\text{O}_2$ , após sua adição, deixou-se o efluente-modelo circulando por mais 1 minuto. Após este tempo, a alíquota do efluente-modelo, correspondente ao tempo zero, foi recolhida. Parte desta alíquota foi usada na determinação da concentração inicial de peróxido de hidrogênio por meio da reação com o vanadato de potássio (Nogueira et al., 2005).

As alíquotas a seguir foram recolhidas a cada  $50 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-2}$  de dose acumulada de energia, filtradas para remoção do fotocatalisador, e submetidas às análises espectrométricas, de carbono orgânico total e, conforme o caso, quantificação do  $\text{H}_2\text{O}_2$  remanescente.

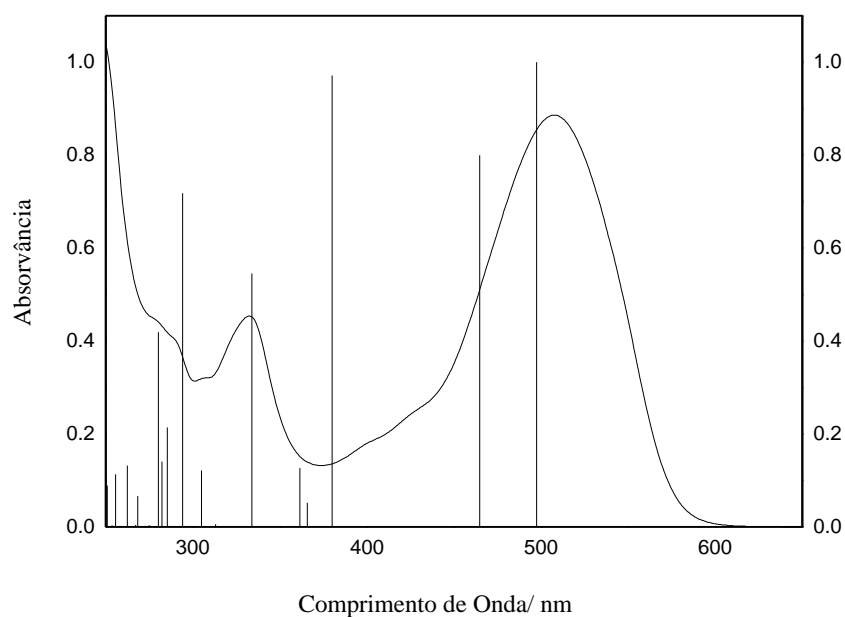
## 4. Resultados e discussão

### 4.1. Comportamento espectral do P4R

O Ponceau 4R (P4R), ou (E)-7-hidroxi-8-((4-sulfonatonaftalen-1-il)diazetil)naftaleno-1,3-disulfonato trisódio (Figura 1) é um azo-corante empregado na indústria alimentícia para dar coloração vermelha aos alimentos. A quantidade diária aceitável de ingestão (IDA) do Ponceau 4R é de  $4,0 \text{ mg} \cdot \text{Kg}^{-1}$  de peso corporal, segundo os percentuais máximos estabelecidos pela ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), para o ser humano (Prado e Godoy, 2003). No presente estudo, procurou-se definir a concentração do corante no efluente modelo estudado, considerando-se  $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , de modo a garantir um sinal de absorção confiável no monitoramento espectrofotométrico, e para as demais medidas feitas. O monitoramento espectroscópico foi realizado no intervalo de 180 a 800 nm.

Deve-se salientar que o foco do presente estudo não era a fotocatalise ambiental, mas sim a avaliação do desempenho fotocatalítico de diferentes óxidos semicondutores sintetizados no laboratório, e de um compósito envolvendo a associação entre  $\text{TiO}_2$  e um corante fotossensibilizador (a ftalocianina de zinco). Embora o P4R tenha sido escolhido pelas suas características típicas de um contaminante emergente potencial, no presente estudo o seu papel se restringe a um substrato oxidável por via fotocatalítica.

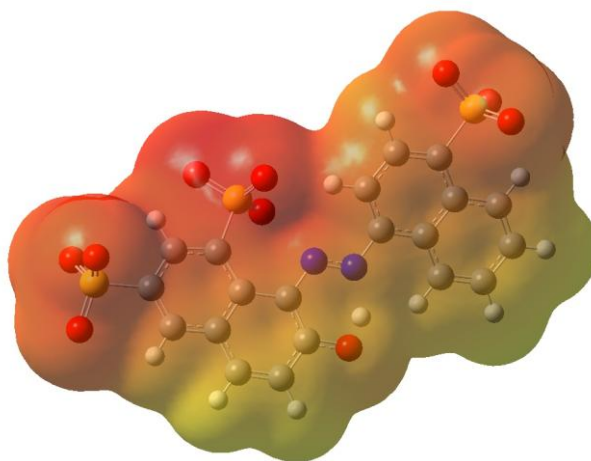
A Figura 5 apresenta o espectro de absorção do P4R em meio aquoso a pH 3, à concentração de  $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . Neste espectro, na forma de linhas, está sobreposto o espectro simulado empregando método da Teoria do Funcional de Densidade. Ambos os espectros apresentam-se normalizados, considerando-se a absorção a 507 nm, no caso do espectro experimental, e a força de oscilador a 497 nm, no espectro simulado (Oliveira et al., 2012).



**Figura 5.** Espectro de absorção da solução aquosa do P4R a pH 3, na concentração  $4,00 \times 10^{-5}$  mol. L<sup>-1</sup>, sobreposto ao espectro de linhas, simulado empregando cálculo mecânico-quântico.

A simulação teórica sugere que o espectro de absorção apresentado na Figura 5 apresenta considerável complexidade, envolvendo combinações de diferentes transições eletrônicas (Oliveira et al., 2012). As bandas de absorção experimentais com máximo a 507 e a 333 nm, respectivamente, estão associadas a grupos de transições eletrônicas, muitas das quais atribuídas à sobreposição de orbitais moleculares  $\pi$  e  $\pi^*$  (transições  $\pi \rightarrow \pi^*$ ) localizadas nas estruturas aromáticas das moléculas do corante, conforme indicam os resultados da simulação teórica (Oliveira et al., 2012). O máximo de absorção em 507 nm foi selecionado para o monitoramento fotométrico do descolorimento do P4R em virtude da elevada magnitude da absorvidade molar do composto nesse comprimento de onda, e ao fato de que esta banda domina praticamente toda a absorção no visível para o composto.

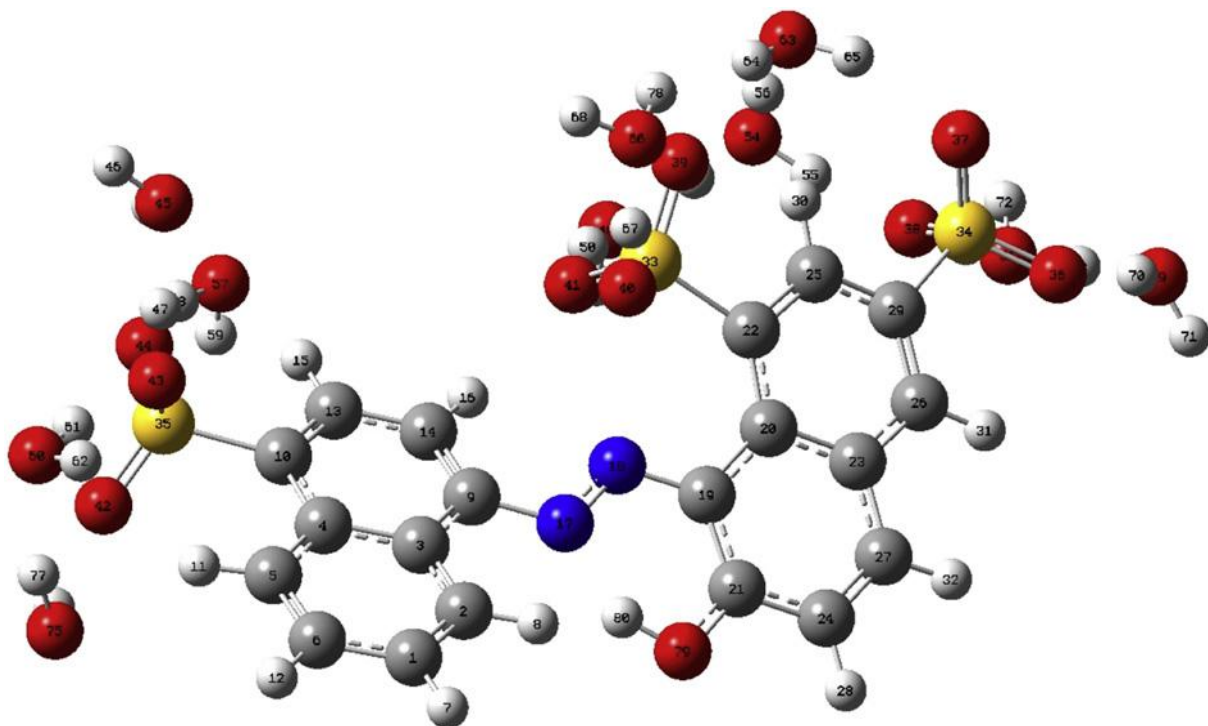
O mapa de potencial eletrostático, calculado para o P4R em sua forma dissociada é mostrado na Figura 6. A densidade eletrônica varia entre -0,35 e -0,17 elétrons/bohr<sup>3</sup>, com densidade de elétrons máxima sobre os grupos sulfônicos.



**Figura 6.** Mapa de potencial eletrostático para o P4R na forma dissociada, no estado fundamental.

Os grupos sulfonatos são as espécies que apresentam as maiores densidades eletrônicas na estrutura do P4R. Tendência semelhante é também observada para a molécula relaxada no estado  $S_1$  (Oliveira et al., 2012).

Não há nenhuma região deficiente em elétrons na estrutura, nem no estado fundamental, nem no estado  $S_1$  relaxado. A estrutura do P4R no estado  $S_1$  foi otimizada para fornecer uma visão geral de possíveis mudanças estruturais e alterações nos sítios reativos após excitação eletrônica do P4R, e relaxamento deste estado excitado no solvente. Estruturalmente, há algumas mudanças expressivas na torção entre os grupos naftaleno, os quais tendem a resultar em uma maior exposição da ligação C(09)-N(17) (Figura 7), favorecendo o ataque de espécies radiculares ou até mesmo uma cisão homolítica C-N ou N-N, e, por conseguinte, a degradação do P4R.



**Figura 7.** Representação da molécula do corante Ponceau 4R na forma dissociada em meio ácido, na presença de moléculas explícitas de água e  $H_3O^+$ , e um contínuo dielétrico definido pelo modelo teórico

## 4.2 Ensaaios empregando reator em escala de bancada

### 4.2.1 Fotólise do P4R na ausência de catalisador

Se a radiação eletromagnética for equivalente ou maior que a energia necessária para promover os elétrons do estado fundamental para o estado excitado haverá formação de espécies eletronicamente excitadas e de radicais livres que podem desencadear reações em cadeia, induzindo a degradação da espécie original, formando produtos de reação (Montagner, Paschoalino *et al.*, 2005).

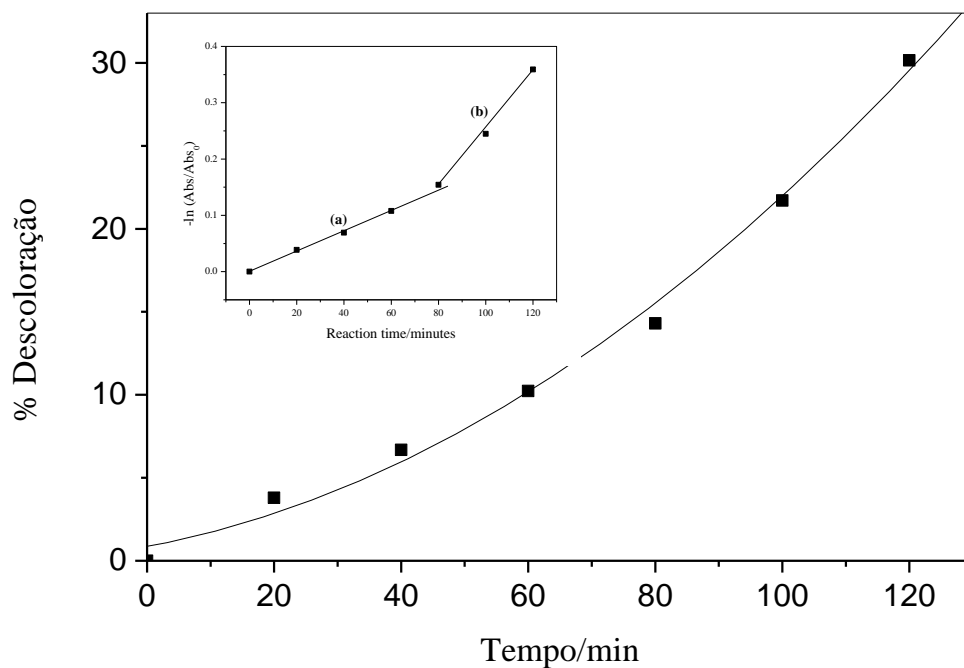
A fotólise direta depende fortemente da reatividade e da fotossensitividade do composto a ser degradado.

Nos experimentos realizados, a radiação pode ser efetivamente absorvida pelo P4R, já que o vidro borossilicato que constitui o reator empregado nos ensaios de bancada possui comprimento de onda de corte a 295 nm (Machado *et al.*, 2008).

O fato de apenas radiação de comprimento de onda maior que 295 nm incidir sobre o P4R, sugere que a extensa deslocalização eletrônica observada para esse composto, responsável por sua coloração, pode ser comprometida por fotólise direta, através da fragmentação da estrutura do composto de partida, como observado na Figura 8, mas sem necessariamente levar à mineralização da matéria orgânica.

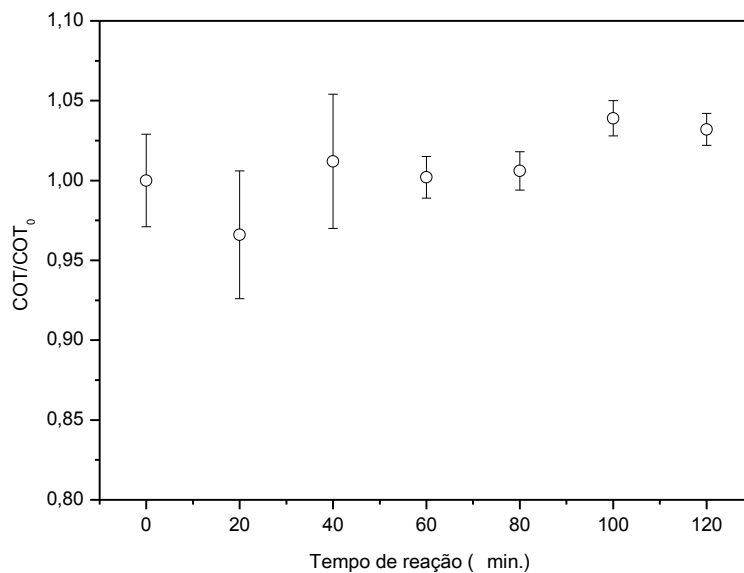
Deve ser enfatizado que o efeito observado é irreversível. Desta forma, é plausível considerar que durante a descoloração por fotólise direta, ocorra simultaneamente a degradação do P4R. A figura inserida na Figura 8 mostra a cinética de degradação, que sugere a ocorrência de dois processos distintos, ambos de pseudo-primeira ordem. A segunda etapa da fotólise ocorre a uma taxa quase três vezes maior do que a observada na primeira etapa. Nota-se que a percentagem de descoloração foi de 30% para um período de 120 minutos de irradiação, tempo este definido com base em trabalhos do grupo (Machado *et al.*, 2003).





**Figura 8.** Porcentagem de descoloração da solução aquosa contendo o corante em estudo na concentração  $4,00 \times 10^{-5}$  M, em pH 3, em função do tempo de irradiação, por fotólise direta - ou seja, fotólise na ausência de catalisador.

No entanto, a degradação por fotólise direta não levou à mineralização do corante, como mostra a Figura 9.



**Figura 9.** Mineralização ( $COT/COT_0$ ) do P4R ocorrida durante os experimentos de fotólise direta do P4R em solução aquosa a pH 3.

Se durante a fotólise direta a descoloração ocorre simultaneamente com a

degradação parcial da estrutura original, podemos considerar que a clivagem homolítica fotoquimicamente induzida de certas ligações, seguido de reações oxidativas secundárias, é uma via plausível para este processo. Um processo mediado por reações químicas iniciadas por espécies reativas de oxigênio (ERO) é altamente improvável. Processos de oxidação com a participação de oxigênio molecular no estado fundamental tendem a ser extremamente lentos devido a restrições de spin do elétron (Turro *et al*, 2010). Reações químicas desencadeadas diretamente a partir do P4R no estado  $S_1$  do são improváveis, uma vez que este estado por ser  $\pi, \pi^*$  não deve ter um tempo de vida suficientemente longo para permitir este fato. Com respeito ao estado tripleto adjacente ao  $S_1$ , ambos os estados têm simetria orbital equivalente. Por isso, é muito improvável a ocorrência de *intersystem crossing* entre esses estados (Turro *et al*, 2010). Assim, reações envolvendo a ação de ERO produzidos a partir do estado  $T_1$  ( $\pi, \pi^*$ ) também devem ser descartadas.

Estimativas feitas utilizando o modelo semi-empírico PM6 considerando a clivagem homolítica das ligações C(9)—N(17), N(17)—N(18) e N(18)—C(19) (v. Figura 7) sugerem que a clivagem da ligação C(9)—N(17) no P4R no estado  $S_1$  pode ser a via preferida para a fase principal de degradação promovida por uma rota de fotólise direta (Oliveira *et al.*, 2012). A energia mínima necessária para promover esta clivagem é de 180 kJ/mol, correspondendo a fótons de 660 nm. No entanto, a energia estimada para o estado  $S_1$  relaxado, 112,33 kJ/mol (1064,95 nm), é insuficiente para promover a clivagem desta ligação, e a cisão da mesma ligação a partir do P4R não excitado eletronicamente (estado  $S_0$ ) requer cerca de 466 kJ /mol. Por outro lado, o *setup* experimental empregado fornece fótons com comprimento de onda a partir de 295 nm, mais que suficientes para promover a clivagem da ligação C(9)—N(17) por fotólise direta.

Nos processos fotocatalíticos, mecanismos muito mais complexos devem ser esperados, combinados com a clivagem homolítica por fotólise direta, sendo as principais reações resultantes da ação fotocatalítica dos óxidos estudados. Este processo deve ser desencadeado na interface óxido solução por espécies reativas produzidas nos sítios ativos do catalisador excitado, e dessorvidas devido aos processos de adsorção-dessorção. Como resultado, a degradação do P4R pode ocorrer em um período de tempo relativamente curto, dependendo do desempenho do fotocatalisador, podendo até mesmo resultar na mineralização do corante.

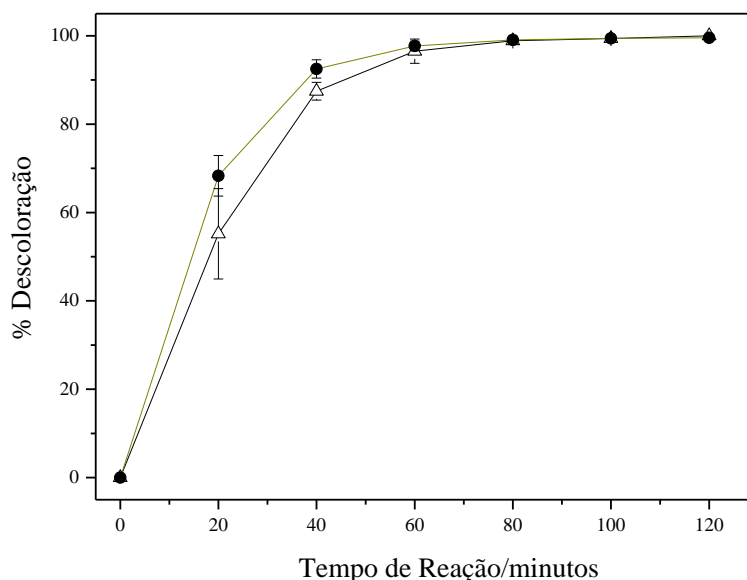
## 4.2.2 Atividade fotocatalítica dos catalisadores estudados

A fim de verificar a atividade fotocatalítica do TiO<sub>2</sub> P25 e do compósito, frente à degradação e mineralização do P4R sem o emprego de aditivos, foi realizada a fotocátalise, em pH 3, do corante Ponceau 4R ( $4,00 \times 10^{-5}$  M).

Machado *et al.* (2003) observaram que a degradação de um lignossulfonato em solução aquosa ocorreu mais eficientemente quando o pH inicial do meio foi ajustado abaixo de 4,00 (Machado *et al.*, 2003), o que é plenamente justificável, já que esse substrato possui grupos aniônicos (os grupos sulfônicos) em sua estrutura, que agem como doadores de elétrons à superfície do óxido semiconductor (Hoffman *et al.*, 1995). Grupos sulfônicos estão também presentes na estrutura do P4R. Em razão disso, neste trabalho, optou-se por ensaios a pH 3. O pH das alíquotas recolhidas em todos os experimentos foi monitorado, observando-se que o mesmo não sofre variação significativa em nenhum dos casos estudados.

Embora a ativação fotônica do catalisador ocorra a taxas consideráveis, um aquecimento excessivo do meio reacional pode prejudicar a interação entre o substrato a ser degradado e a superfície do catalisador (Machado, *et al.*, 2003). Em virtude disso, o controle da temperatura do meio reacional é importante para garantir um bom desempenho para o processo fotocatalítico. Desse modo, a temperatura do meio reacional foi mantida a  $40 \pm 2^\circ\text{C}$  – valor próximo do atingido nos experimentos de fotocátalise solar.

A Figura 10 apresenta as curvas de descoloração do P4R, mediada pelos catalisadores estudados. De acordo com essa figura, sob a ação do TiO<sub>2</sub> P25, a solução sofre 100% de descoloração após 80 minutos de irradiação, apresentando o TiO<sub>2</sub>/FtZn 1,6% comportamento similar.



**Figura 10.** Comparação da porcentagem de descoloração da solução de P4R obtida através de reações de fotocatalise com o TiO<sub>2</sub> P25 Degussa (●) e o TiO<sub>2</sub>/FtZn 1,6 % (Δ).

Por outro lado, a análise dos dados de mineralização obtidos por medidas de COT, na Tabela 2, mostra que o desempenho do compósito é superior ao apresentado pelo TiO<sub>2</sub> P25. No caso da reação mediada pelo compósito, cerca de 50% da matéria orgânica foi mineralizada após 120 minutos de reação. Com o TiO<sub>2</sub> P25, apenas 18% do P4R foi degradado.

**Tabela 2.** Percentagem de mineralização do P4R atingida, induzida pelos diferentes catalisadores, após 120 minutos de reação.

| Catalisador                | Mineralização atingida após 120 minutos de reação (%) | Taxa de mineralização ( $10^3 \text{ min}^{-1}$ ) |
|----------------------------|---|---|
| Fotólise direta            | 0,0   | 0,0   |
| TiO <sub>2</sub> P25       | 18,2  | 2,03  |
| TiO <sub>2</sub> FtZn 1,6% | 50,4  | 6,02  |

### 4.2.3 Degradação fotocatalítica: efeito da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

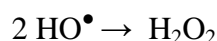
A partir deste ponto, os estudos foram dirigidos a aperfeiçoar as condições de degradação do P4R promovidas pelo compósito, e empregando o TiO<sub>2</sub> P25, usado como

referência em nossos estudos.

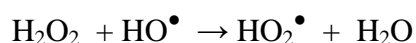
Os experimentos foram realizados na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, também a pH 3,0.

A eficiência dos processos fotocatalíticos pode ser aumentada através de combinações com outras tecnologias avançadas de oxidação, sendo que a viabilidade da combinação de tecnologias vai depender da eficiência global do processo, levando-se em consideração à relação custo-benefício (Andreozzi, *et al.*, 2002).

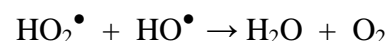
A fotocatálise pode ser associada a outros processos que utilizam um componente adicional, como um aceptor de elétrons na solução, como é o caso do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Andreozzi, *et al.*, 2002; Mattos, *et al.*, 2003; Alinsafi, *et al.*, 2007). A adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é conhecida por aumentar a velocidade de degradação da matéria orgânica por possibilitar um aumento na produção de radicais hidróxi (Sauer, 2002; Trovó et al., 2013) e outras espécies ativas de oxigênio (Machado et al., 2008). Assim baixas concentrações de peróxido de hidrogênio tendem a não fornecer a quantidade necessária de radicais HO•. Por outro lado, altas dosagens desse oxidante pode causar um decréscimo na eficiência de fotodegradação, já que seu excesso acaba por atuar como supressor de radicais HO•, conforme mostrado nas reações a seguir:



**Equação 6**



**Equação 7**

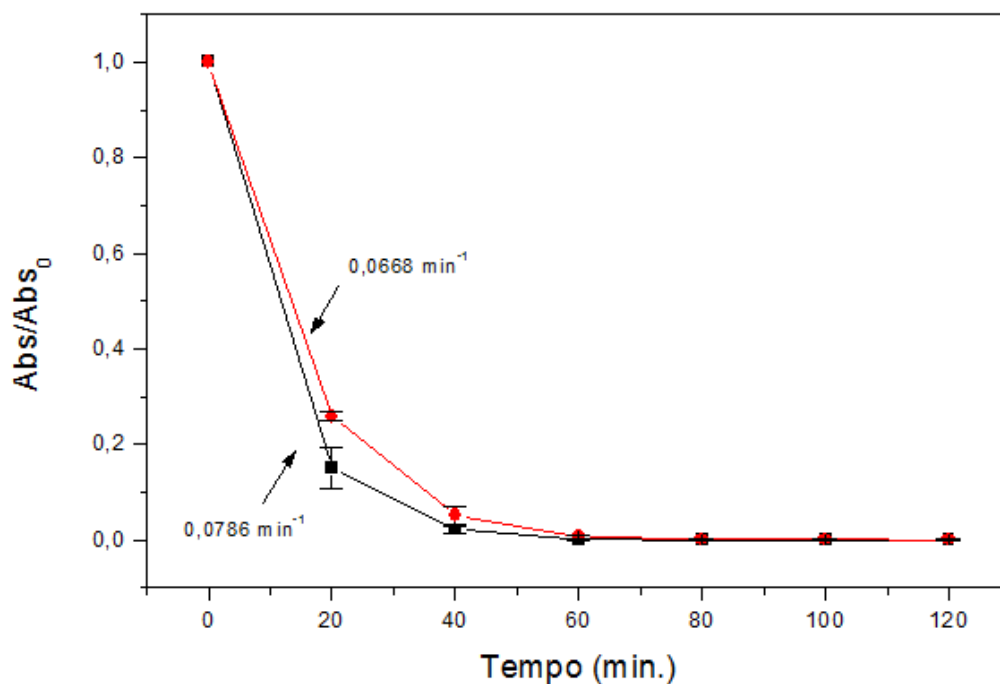


**Equação 8**

França (2011) evidenciou, em estudo sobre a degradação e mineralização do paracetamol, que concentrações superiores a 0,5 mL L<sup>-1</sup> passam a comprometer a mineralização do substrato oxidável. Em vista disso, foram selecionadas duas concentrações, 0,1 mL L<sup>-1</sup> e 0,5 mL L<sup>-1</sup>, afim de avaliar a melhor condição para mineralização e descoloração do P4R. O efeito negativo da alta concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> deve-se em grande parte à formação do radical hidroperoxil (HO<sub>2</sub>•), que é significativamente menos reativo que o HO•, e que pode comprometer a reação através da captura dos radicais HO• (Teixeira e Jardim, 2004).

As Figuras 11 e 12 mostram as curvas de decaimento da absorvância da solução a 507 nm e de carbono orgânico total, ambas normalizadas, para a degradação e mineralização fotocatalítica do P4R mediada pelo composto TiO<sub>2</sub>/FtZn 1,6%, na presença de peróxido de hidrogênio, respectivamente.

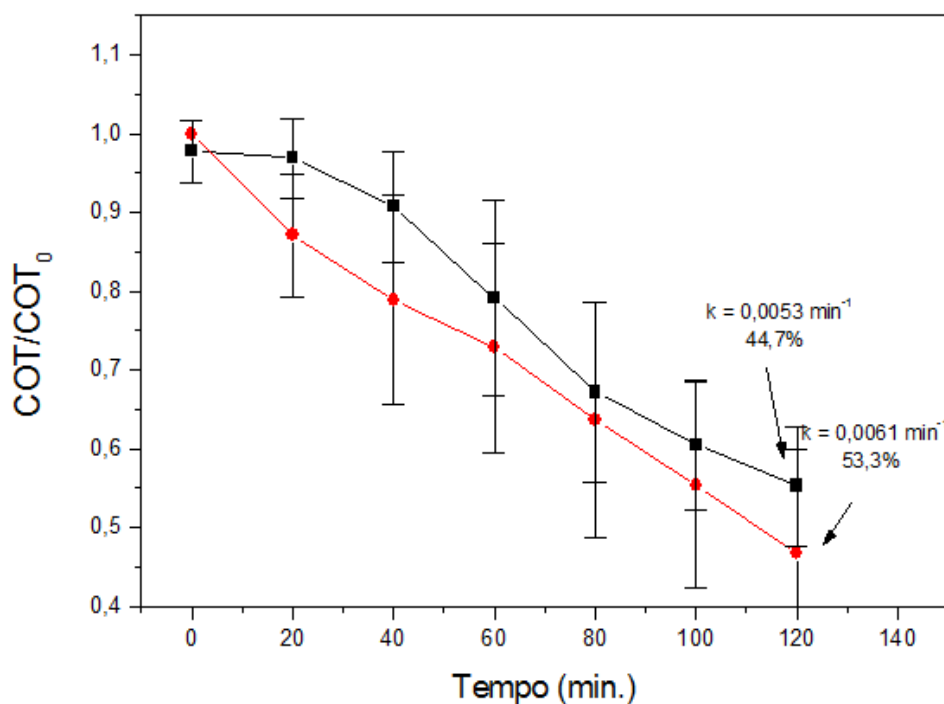
Da análise da Figura 11, a velocidade aparente para a degradação do P4R foi de 6,68 x 10<sup>-2</sup> min<sup>-1</sup> para uma concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> igual a 0,1 mL L<sup>-1</sup>, e de 7,86 x 10<sup>-2</sup> min<sup>-1</sup> com a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> igual a 0,5 mL L<sup>-1</sup>. Foi observado que com um tempo de 20 minutos de reação ocorreu uma redução de 75% na coloração quando se utilizou H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0,1 mL L<sup>-1</sup>, e de 85% quando se utilizou H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0,5 mL L<sup>-1</sup>.



**Figura 11.** Curvas de absorvância normalizada para a degradação fotocatalítica do P4R mediada pelo compósito  $\text{TiO}_2/\text{FtZn}$  1,6%, na presença de  $0,1\text{mL.L}^{-1}$  (●) e  $0,5\text{mL.L}^{-1}$  (■) de peróxido de hidrogênio. As medidas de absorvância foram feitas a 507 nm.

O monitoramento do carbono orgânico total representa a mineralização do composto, indicando a percentagem da matéria orgânica convertida em  $\text{CO}_2$  e água, Figura 12.

Como pode ser observado, Figura 12, a mineralização do P4R foi de 53,3% utilizando a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  igual a  $0,1\text{ mL.L}^{-1}$  e de 44,7% com a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$   $0,5\text{ mL.L}^{-1}$ . A mineralização do P4R mediada pelo compósito  $\text{TiO}_2/\text{FtZn}$  1,6%, na presença de peróxido de hidrogênio  $0,1\text{ mL.L}^{-1}$  mostrou-se sensivelmente superior à obtida com a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  igual a  $0,5\text{ mL.L}^{-1}$  nas mesmas condições, sendo que a velocidade de mineralização foi de  $5,3 \times 10^{-3}\text{ min}^{-1}$  para concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  igual a  $0,5\text{ mL.L}^{-1}$ , e de  $6,1 \times 10^{-3}\text{ min}^{-1}$  com a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$   $0,1\text{ mL.L}^{-1}$ .



**Figura 12.** Curvas de decaimento do carbono orgânico total normalizado, para a degradação fotocatalítica do P4R mediada pelo compósito  $\text{TiO}_2/\text{FtZn}$  1,6%, na presença de de  $0,1\text{mL.L}^{-1}$  (●) e  $0,5\text{mL.L}^{-1}$  (■) de peróxido de hidrogênio.

Com base nos resultados obtidos, a concentração de  $0,1\text{ mL.L}^{-1}$  de peróxido de hidrogênio foi definida como sendo a concentração adequada para os ensaios pretendidos de fotocatalise solar.

#### 4.2.4. Degradação fotocatalítica: efeito do pH

Conforme mencionado anteriormente, a eficiência de degradação de um composto de interesse utilizando óxidos, como o  $\text{TiO}_2$ , dentre outras coisas, está diretamente relacionada ao  $\text{pH}_{\text{PI}}$  da superfície do catalisador.

Desde que a adsorção é influenciada por forças eletrostáticas estabelecidas pelas cargas superficiais do fotocatalisador e do substrato, o pH do meio é um parâmetro determinante da carga superficial do  $\text{TiO}_2$ . Para o  $\text{TiO}_2$  P25, o  $\text{pH}_{\text{PI}}$  é igual a 6,25; para a anatase, esse valor situa-se por volta de 4 (Hoffmann et al., 1995). Por outro lado, o valor estimado do  $\text{pH}_{\text{PI}}$  para um compósito contendo 1,6% m/m de FtZn em sua composição é por volta de 5,5 (Machado et al., 2012).

Como abordado no item 4.2, espera-se que a adsorção não seja o fator preponderante para o favorecimento da degradação e mineralização do P4R. O fato da estrutura do Ponceau 4R ser volumosa frente à superfície do  $\text{TiO}_2$  justifica a pouca

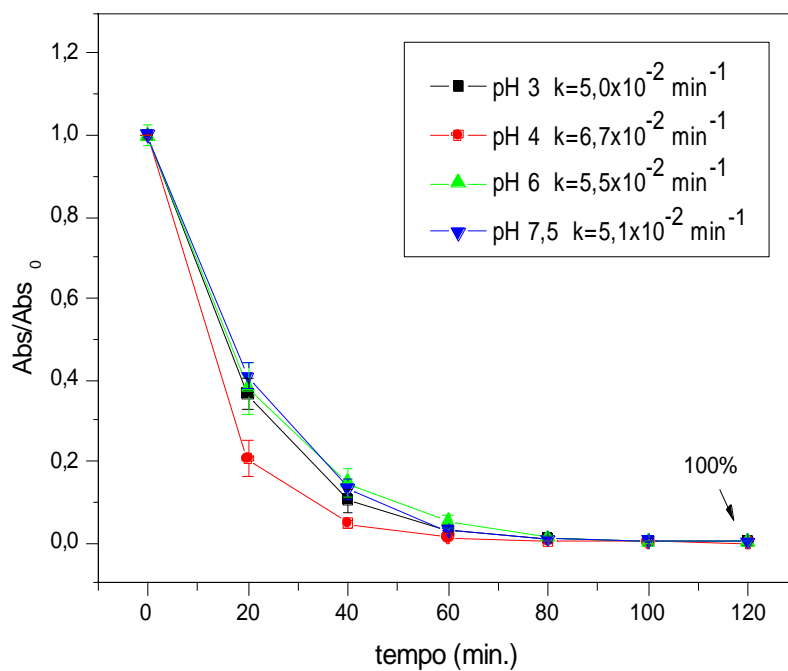
adsorção observada. Em razão disso, mecanismos complexos que levam à degradação e mineralização do P4R devem ocorrer preferencialmente na interface sólido/solução, envolvendo espécies ativas de oxigênio dessorvidas da superfície do catalisador.

Os estudos realizados em escala de laboratório devem ser vistos como uma otimização para a realização dos ensaios fotocatalíticos em escala ampliada. Considerando que no reator solar utiliza-se um volume de água de 50 L, seria inviável utilizar esta quantidade de água destilada ou deionizada, e que em um processo fotocatalítico ambiental isso não ocorre, procurou-se utilizar água potável nesses experimentos.

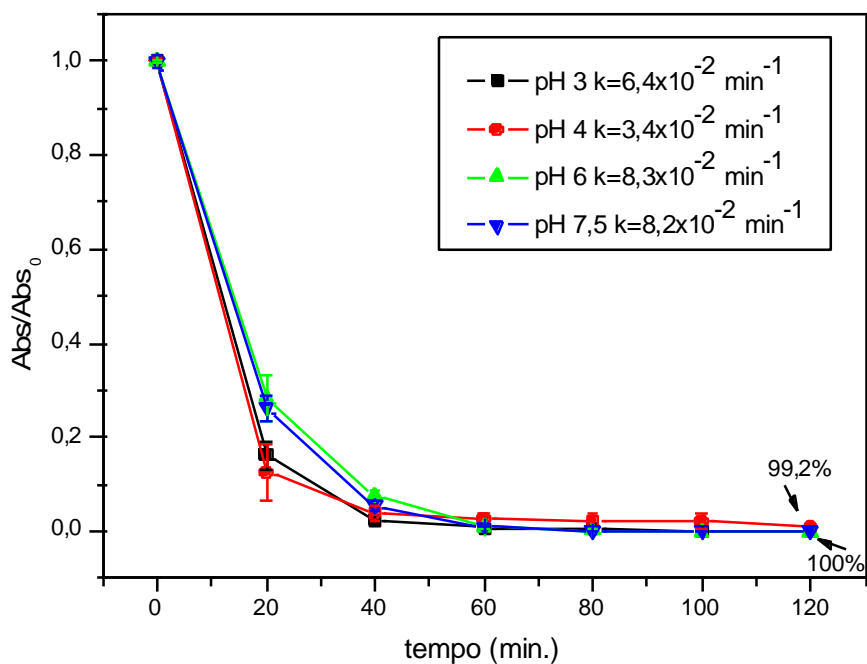
Pode-se verificar, pelas Figuras 13 e 14, que a degradação mediada tanto pelo compósito como pelo  $\text{TiO}_2$  P25, em todas os pH estudados, foi de aproximadamente 100% com 100 minutos de reação. Com 20 minutos de reação são observadas diferenças na degradação mediada por ambos os fotocatalisadores. Para o compósito  $\text{TiO}_2/\text{FtZn}$  1,6%, a maior taxa de degradação alcançada neste intervalo foi de 80% em  $\text{pH}=4,00$ , enquanto que para o  $\text{TiO}_2$  P25, a maior taxa de degradação foi de 88% sob as mesmas condições.

Para o compósito, a velocidade de degradação é praticamente a mesma em todo o intervalo de pH estudado. No entanto, para as reações promovidas quando o pH inicial é 4,00, o valor da constante aparente observada foi entre 22 e 34% maior que nos demais casos estudados (Figura 13). Discrepâncias nas velocidades foram também observadas para o  $\text{TiO}_2$  P25, onde a velocidade aparente de degradação é praticamente constante a pH 6,00 e 7,50, enquanto que a pH 3,00 e 4,00 obteve-se taxas menores e variáveis, conforme apresentado na Figura 14.





**Figura 13.** Curvas de degradação para reações fotocatalíticas em escala de laboratório em pH 3 (■), pH 4 (●), pH 6 (▲) e pH 7,5 (▼), utilizando o  $\text{TiO}_2/\text{FtZn}$  1,6 %.



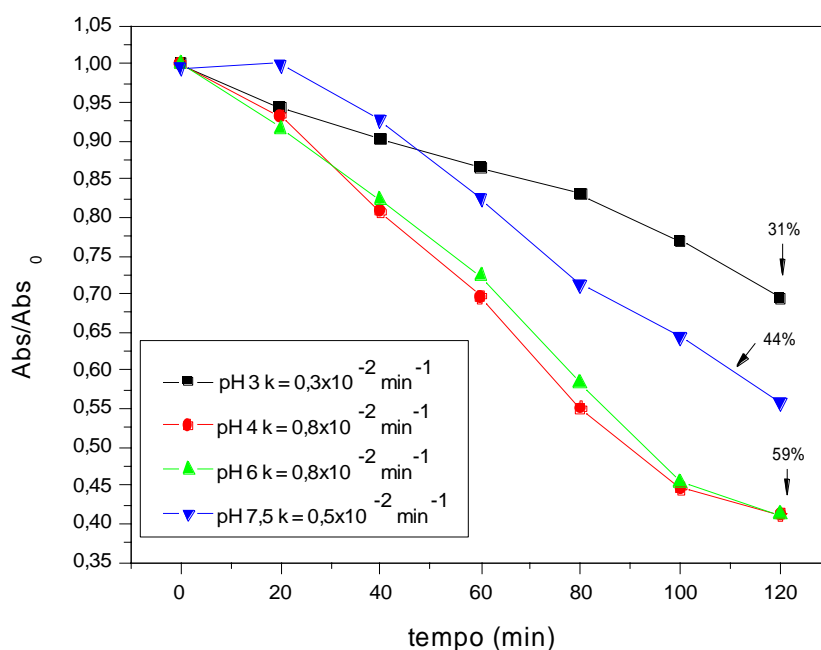
**Figura 14.** Curvas de degradação para reações fotocatalíticas de degradação do P4R, em escala de laboratório e a pH 3 (■), pH 4 (●), pH 6 (▲) e pH 7,5 (▼), utilizando o  $\text{TiO}_2$  P25.

O perfil de mineralização assim como a velocidade aparente de mineralização do P4R, esta expressa em termos da constante aparente de mineralização, estão

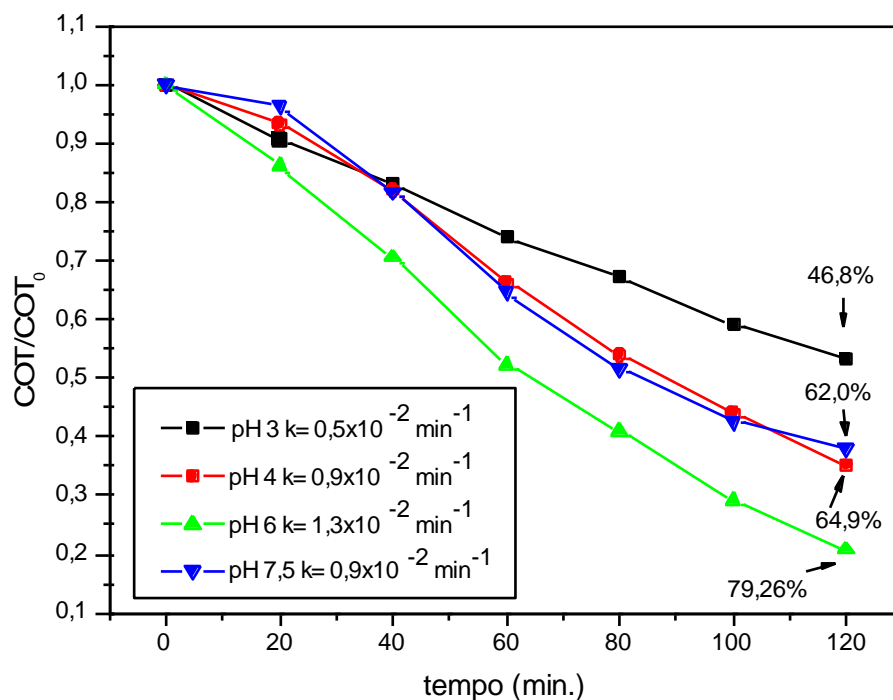
apresentados nas Figuras 15 e 16, para os diferentes pH estudados.

O melhor nível de mineralização alcançado ocorreu quando o pH inicial é igual a 6,00 para ambos fotocatalisadores, com um resultado mais expressivo obtido com o TiO<sub>2</sub> P25 (79,3%). Para o compósito, a mineralização cresce inicialmente com o pH do meio, para em seguida decrescer a pH 7,50. As percentagens de mineralização foram iguais a 31,0%, 59,0%, 59,0% e 44,0%, respectivamente para os pH de 3,00, 4,00, 6,00 e 7,50, após 120 minutos de reação. Para o TiO<sub>2</sub> P25, os valores encontrados foram 46,8%, 64,9%, 79,3% e 62,0%, para a mesma sequência de pH e condições experimentais equivalentes.

Quanto à velocidade aparente de mineralização, esta foi significativamente alterada na faixa de pH entre 3,00 e 6,00. Observa-se que a velocidade praticamente triplicou do pH 3,00 para o pH 6,00 tanto para o compósito ( $3,00 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  para  $8,00 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ) quanto para TiO<sub>2</sub> P25 ( $5,00 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  para  $1,30 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ).



**Figura 15.** Curvas de mineralização para reações fotocatalíticas em escala de laboratório e a pH 3,00 (■), pH 4,00 (●), pH 6,00 (▲) e pH 7,50 (▼), utilizando o compósito TiO<sub>2</sub>/FtZn 1,6%.



**Figura 16.** Curvas de mineralização para reações fotocatalíticas em escala de laboratório e a pH 3 (■), pH 4 (●), pH 6 (▲) e pH 7,5 (▼), utilizando, o TiO<sub>2</sub> P25.

Considerando os valores de  $pH_{PI}$ , que o P4R se encontra ionizado, e a hipótese de que a adsorção do substrato oxidável na superfície do fotocatalisador é uma etapa fundamental para os processos degradativos (Fujishima *et al.*, 2008), esperar-se-ia que, para o compósito nos pH 3,00 e 4,00 o resultado da mineralização fosse mais expressivo, já que a superfície do está carregada positivamente, e, para o TiO<sub>2</sub> P25, na faixa entre 3,00 e 6,00. No entanto, não é isso o que se observa. A pH 3,00, quando a densidade de cargas positivas na superfície do compósito é máxima (Batista *et al.*, 2013), tem-se o pior resultado para a faixa de pH estudada, tanto nas reações mediadas pelo compósito, como pelo TiO<sub>2</sub> P25 (Figuras 15 e 16), uma indicação de 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 P4R no fotocatalisador (Oliveira *et al.*, 2012).

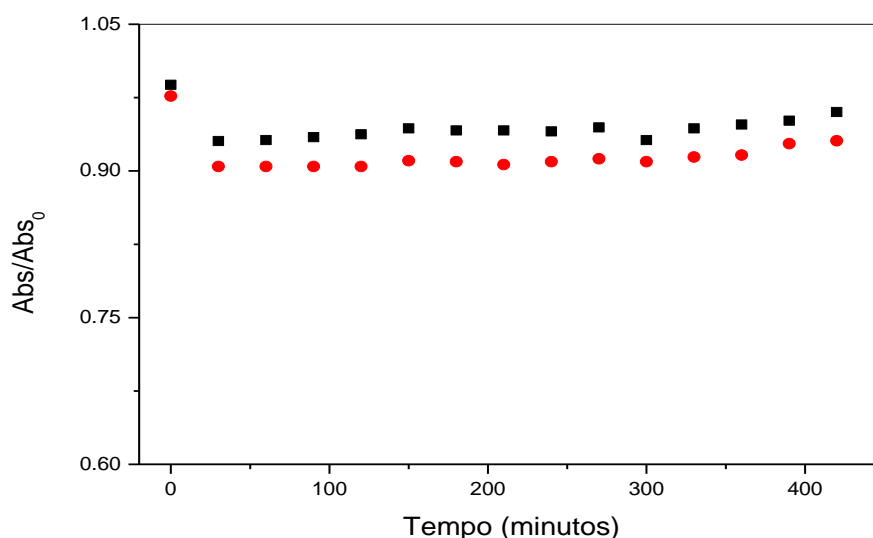
#### 4.3. Avaliação da adsorção do substrato nos fotocatalisadores TiO<sub>2</sub> P25 e TiO<sub>2</sub> FtZn

A capacidade de adsorção de um substrato oxidável é considerada um importante parâmetro na definição dos processos envolvidos na fotocatalise heterogênea (Fujishima

*et al.*, 2008). Neste contexto, os experimentos realizados objetivaram avaliar a capacidade de adsorção do P4R na superfície desses dois fotocatalisadores. Os ensaios de adsorção foram feitos tanto para o  $\text{TiO}_2$  P25 como para o compósito.

Os experimentos foram realizados empregando-se béqueres com capacidade de 3 litros, sendo que foram utilizados 2,5 litros da suspensão de P4R e fotocatalisador, ambos na mesma concentração dos ensaios fotocatalíticos. A suspensão foi mantida sob agitação mecânica e no escuro por até 30 horas, sendo que alíquotas foram recolhidas a cada 30 minutos.

A Figura 17 mostra o comportamento de adsorção do P4R utilizando os catalisadores  $\text{TiO}_2$  P25 e  $\text{TiO}_2/\text{FtZn}$  1,6%, em pH 3,00, no intervalo de tempo de 0 a 450 minutos. Das alíquotas coletadas, monitorou-se a absorvância a 507 nm. Os resultados apresentados no intervalo de tempo estudado evidenciam que a adsorção do P4R à superfície dos fotocatalisadores estudados não é significativa.



**Figura 17.** Adsorção do P4R com os fotocatalisadores  $\text{TiO}_2$  P25 (■) e  $\text{TiO}_2/\text{FtZn}$  (●), a pH 3,00.

O pH do meio garante que a superfície tanto do  $\text{TiO}_2$  P25 como do compósito com está predominância de cargas positivas, já que o Ponto Isoelétrico (PI) para o  $\text{TiO}_2$  P25 é 6,25 (Hoffmann *et al.*, 1995) e para o compósito é 5,50 (Machado *et al.* 2012; Batista *et al.*, 2013). O P4R se encontra ionizado graças aos grupos sulfônicos presentes na sua estrutura e, por isso, carregado negativamente. Deve-se ressaltar que, embora não existam na literatura referências quanto aos pKa do P4R, os pKa típicos para ácidos sulfônicos, que são valores extremamente baixos (o pKa reportado na literatura para o ácido metanossulfônico é, por exemplo, -1,9; já para o ácido p-toluenossulfônico esse

parâmetro vale -2,8 (Solomons, 2001)), corroboram com a afirmação de que o P4R encontra-se completamente ionizado na faixa de pH estudada na presente Dissertação.

No entanto, como constatado na seção anterior, a tendência observada para a mineralização do P4R por ambos os fotocatalisadores sugere que a reação observada deve envolver minimamente a adsorção do P4R à superfície destes, e mais um processo envolvendo o ataque de espécies ativas dessorvidas da superfície dos fotocatalisadores excitados. Assim, o processo de adsorção do P4R na superfície do fotocatalisador não deve exercer um papel importante de degradação e mineralização do P4R. O volume molar do P4R ionizado, estimado através de cálculo mecânico quântico empregando um modelo da Teoria do Funcional de Densidade, é igual a  $247,37 \text{ cm}^3/\text{mol}$ , considerando que a nuvem eletrônica ao seu redor possui aproximadamente simetria esférica, o que corresponde a um raio de Onsager igual a  $5,58 \text{ Å}$ . Já o diâmetro máximo de uma cavidade na superfície da anatase é aproximadamente igual a  $2,47 \text{ Å}$  (Machado, 2012b). Deve-se ressaltar que os grupos sulfônicos possuem um diâmetro médio estimado de  $4,27 \text{ Å}$  (Machado, 2012b).

Sendo assim, é mais provável que a degradação fotocatalítica ocorra, em seu primeiro estágio, preponderantemente na interface solução/sólido, envolvendo a ação das espécies ativas de oxigênio dessorvidas, produzidas na superfície dos catalisadores, conforme proposição feita em trabalho recente (Oliveira et al., 2012).

#### **4.4 Degradação fotocatalítica empregando reator em escala ampliada (CPC)**

Com os parâmetros para a degradação e mineralização do P4R previamente ajustados em escala de laboratório, procedeu-se aos ensaios empregando o reator CPC.

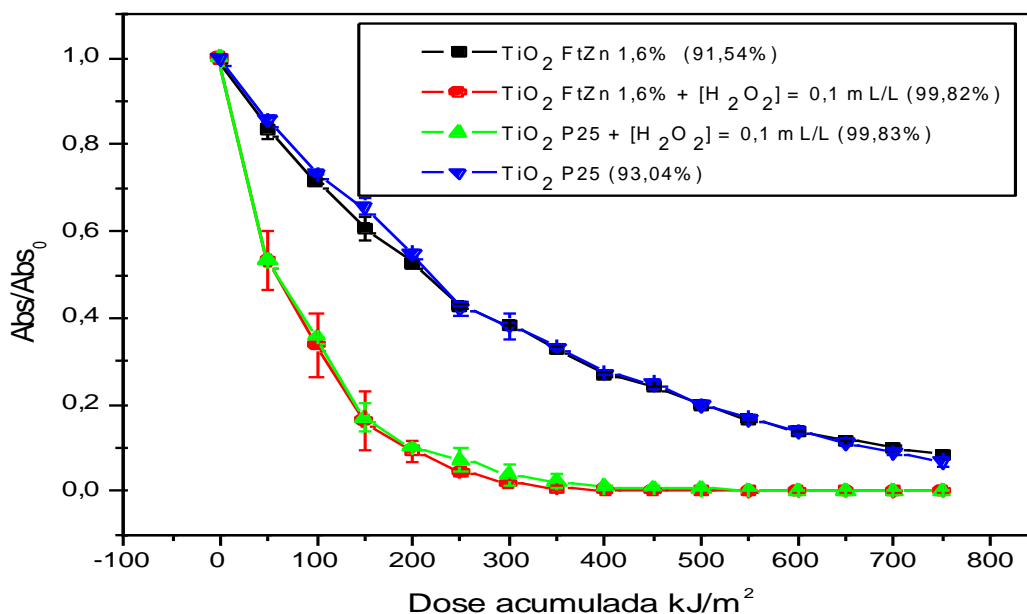
O sistema reacional foi irradiado com luz solar. Isto visa aliar redução de custos com o emprego de uma tecnologia ambientalmente segura.

A Figura 18 apresenta curvas de absorvância normalizada em função da dose de radiação UVA acumulada, na degradação fotocatalítica do P4R, mediada pelo compósito  $\text{TiO}_2/\text{FtZn}$  1,6% e pelo  $\text{TiO}_2$  P25.

Os resultados obtidos na ausência de  $\text{H}_2\text{O}_2$  indicam taxas de 91,5 e 93,0%, respectivamente, para a degradação do P4R mediada pelo compósito  $\text{TiO}_2/\text{FtZn}$  1,6% e pelo  $\text{TiO}_2$  P25, com uma dose acumulada de UVA igual a  $750 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ . Já nos experimentos realizados na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (concentração ideal definida nos experimentos em escala de laboratório), a degradação foi superior a 99,0% com ambos os catalisadores, considerando a mesma dose acumulada nos experimentos na ausência

de peróxido de hidrogênio.

As velocidades aparentes de descoloração, o que pode ser subentendido apenas pela inspeção das curvas apresentadas na Figura 18, são praticamente idênticas nos dois casos ( $3,3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  e  $3,2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , na ausência de peróxido de hidrogênio, e  $9,5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  e  $9,4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , nos experimentos onde se adicionou  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), respectivamente para o compósito e para o  $\text{TiO}_2$  P25.

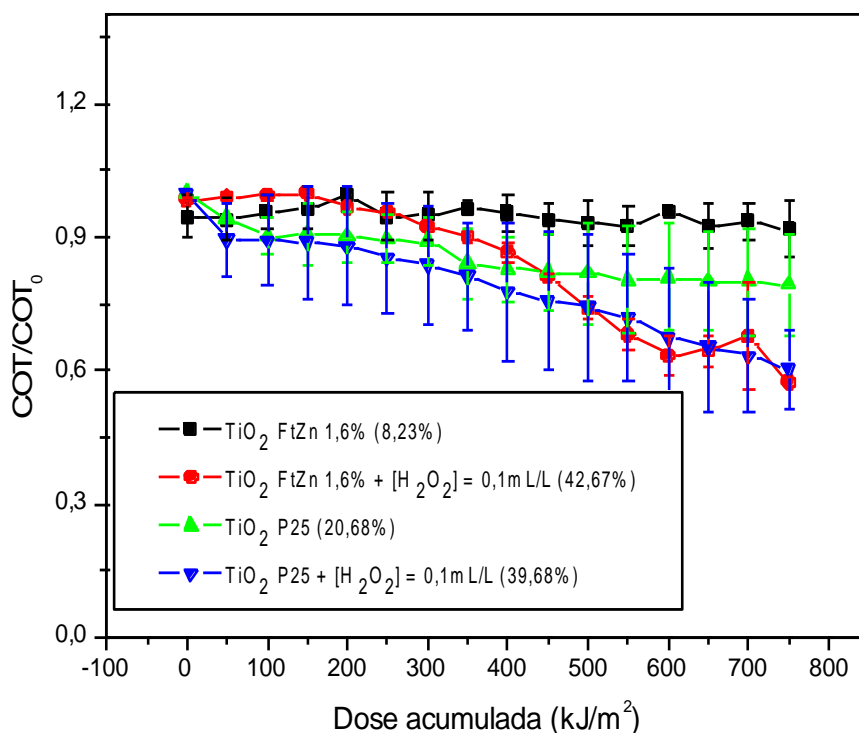


**Figura 18.** Curvas de variação da absorvância normalizada a 507 nm em função da dose de radiação UVA, para a descoloração de soluções contendo P4R, mediada pelo compósito  $\text{TiO}_2/\text{FtZn}$  1,6%, na ausência (■) e presença de  $0,1 \text{ mL.L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (●), e pelo  $\text{TiO}_2$  P25, na ausência (▼) e presença de  $0,1 \text{ mL.L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (▲), a pH 3.

Deve-se ressaltar que a dose média de radiação UVA emitida pela lâmpada empregada nos ensaios em escala de bancada é da ordem de  $1100 \text{ W/m}^2$  (Machado *et al.*, 2003), ou  $1,1 \text{ kW m}^{-2}$ . Em outras palavras, nos experimentos em escala de bancada, são necessários 11,36 minutos para que sejam acumulados os mesmos  $750 \text{ kJ m}^{-2}$  de UVA acumulado em um experimento de fotocatalise solar. Neste caso, esta dose de energia foi acumulada em cerca de 3,5 horas, usando um reator CPC. Por outro lado, a energia acumulada, fornecida pela radiação UVA por litro de solução, após 60 minutos de irradiação no reator em escala de laboratório, usando a lâmpada de mercúrio de alta pressão de 400 W, e no reator CPC, foi calculada como sendo, respectivamente, 36.5 e  $5.3 \text{ kJ L}^{-1}$  (Trovó *et al.*, 2013). Ou seja, a lâmpada de mercúrio de alta pressão fornece quase 7 vezes mais energia no mesmo intervalo de tempo. Com base nisto, dever-se-ia esperar um desempenho fotocatalítico maior nos experimentos em escala de bancada, que nos experimentos empregando radiação solar.

A Figura 19 mostra as curvas de decaimento do carbono orgânico total

normalizado em função da dose de UVA, acumulada durante a degradação fotocatalítica do P4R mediada pelo compósito  $\text{TiO}_2/\text{FtZn}$  1,6%, em processo fotocatalítico mediado por radiação solar. O desempenho da mineralização obtido nos experimentos de fotocatalise solar empregando  $\text{TiO}_2/\text{FtZn}$  1,6% como fotocatalisador excedeu as expectativas, já que com  $750 \text{ kJ m}^{-2}$  de UVA obteve-se uma mineralização de 42,7% (Figura 19), com a adição de  $0,1 \text{ mL.L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Considerando essa mesma dose acumulada, que equivale, em escala de laboratório, a 11,36 minutos de irradiação, obteve-se aproximadamente 7,0% de mineralização (Figura 13). Este melhor desempenho nos experimentos usando radiação solar se justifica considerando-se que o compósito foi desenvolvido visando, além da radiação UVA, um aproveitamento otimizado da radiação visível, no processo fotocatalítico (Machado et al., 2008; Machado et al., 2012a).



**Figura 19.** Mineralização do P4R em função da dose de energia acumulada, usando reator CPC. Os processos fotocatalíticos foram mediados pelo compósito  $\text{TiO}_2/\text{FtZn}$  1,6%, na ausência de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (■) e na presença de  $0,1 \text{ mL.L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (●), e pelo  $\text{TiO}_2$  P25, na ausência de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (▲) e na presença de  $0,1 \text{ mL.L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (▼), a pH 3.

Considerando as reações na ausência de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , uma mineralização de apenas 8,2% foi alcançada, denotando a importância do peróxido de hidrogênio como acelerador. Isso pode ser melhor constatado pela análise das constantes cinéticas de mineralização: nos experimentos de fotocatalise solar mediados pelo compósito, a

constante cinética aparente de mineralização é de  $5,00 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ , na ausência de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $0,1 \text{ mL}^{-1}$ ), enquanto que na presença é de  $7,70 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$  - um incremento de aproximadamente 15 vezes.

Para as reações mediadas pelo  $\text{TiO}_2$  P25, a taxa de mineralização nos experimentos com adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , foi de 79,3% com a irradiação artificial, e de 39,7% nos experimentos de fotocatalise solar. Já na ausência de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a mineralização foi de 20,7%, com  $750 \text{ kJ m}^{-2}$  de UVA acumulados. Deve-se ressaltar que com o compósito, com adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , obteve-se uma mineralização de 42,7%.

Com relação à cinética de mineralização do P4R na ausência de peróxido de hidrogênio, nos experimentos mediados por radiação solar, a constante de velocidade aparente para a mineralização foi de  $1,10 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ , enquanto que na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi de  $7,90 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ , nas reações mediadas pelo  $\text{TiO}_2$  P25.



## 5. Conclusões

No presente estudo, evidenciou-se que a degradação fotocatalítica do corante Ponceau 4R, induzida a pH 3,00 por radiação artificial e intermediada tanto pelo  $\text{TiO}_2$  P25 como pelo compósito  $\text{TiO}_2/\text{FtZn}$  1,6%, na ausência de aditivos, possui desempenho equivalente, com descoloração completa do substrato em cerca de 80 minutos de reação. No entanto, o compósito apresenta eficiência fotocatalítica superior à do  $\text{TiO}_2$  P25, já que nas reações mediadas por este cerca de 50% do P4R sofreu mineralização em 120 minutos de reação na ausência de peróxido de hidrogênio, enquanto que com o  $\text{TiO}_2$  P25 o resultado alcançado foi cerca de três vezes menor.

Embora a degradação do P4R por fotólise direta empregando radiação com comprimento de onda superior a 295 nm seja um processo factível, esse processo não leva à mineralização do corante no intervalo de tempo empregado neste estudo. O modelo teórico proposto para representar o P4R solvatado em meio ácido sugere que a degradação deste composto tende a ocorrer, na sua fase inicial, por meio da clivagem homolítica fotoinduzida das ligações C(9)-N(17) e N(18)-C(19), o que leva à descoloração observada.

O uso de peróxido de hidrogênio como aditivo para acelerar a degradação e mineralização fotocatalítica do P4R apresentou resultados positivos, sendo a mineralização mais favorecida quando a concentração inicial deste aditivo foi de  $0,1\text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Quanto ao efeito do pH sobre a degradação do P4R mediada pelo compósito, observou-se que a velocidade de degradação foi praticamente a mesma em todo o intervalo de pH estudado, com discrepâncias que podem estar associadas a desvios experimentais. No caso das reações mediadas pelo compósito, quando o pH inicial é 4,00, observou-se que a constante aparente foi até 34% maior que nos demais casos estudados. Para o  $\text{TiO}_2$  P25, a velocidade aparente de degradação é praticamente constante a pH 6,00 e 7,50, enquanto que a pH 3,00 e 4,00 obteve-se taxas menores. Em termos de mineralização, os melhores resultados são alcançados com ambos os fotocatalisadores quando o pH inicial é igual a 6,00. Resultado mais expressivo foi obtido com o  $\text{TiO}_2$  P25 (79,3%), enquanto que com o compósito alcançou-se 59,0% de mineralização em 120 minutos de reação.

Uma avaliação da adsorção do P4R à superfície dos fotocatalisadores sugere que esta não deve ser fundamental para os bons resultados alcançados. A tendência observada para a mineralização do P4R por ambos os fotocatalisadores sugere que a reação deve envolver minimamente a adsorção do P4R à superfície destes. O processo

inicial que leva à degradação do substrato, seguida de mineralização, deve ocorrer inicialmente na interface solução/sólido, e envolver o ataque de espécies ativas de oxigênio produzidas na superfície dos fotocatalisadores eletronicamente excitados. Embora o P4R esteja negativamente carregado em toda a faixa de pH estudada, seu volume molar estimado através de cálculo mecânico quântico é igual a  $247,37 \text{ cm}^3/\text{mol}$ , correspondendo a um raio de Onsager igual a  $5,58 \text{ \AA}$ , enquanto que o diâmetro médio estimado para os grupos sulfônicos é  $4,27 \text{ \AA}$ , e o diâmetro máximo de uma cavidade na superfície da anatase é aproximadamente igual a  $2,47 \text{ \AA}$ .

Nos experimentos envolvendo fotocatalise solar, o compósito  $\text{TiO}_2/\text{FtZn}$  1,6% proporcionou uma mineralização sensivelmente maior do P4R, na comparação com o  $\text{TiO}_2$  P25, sobretudo quando peróxido de hidrogênio foi adicionado. O desempenho alcançado para o compósito, considerando a dose de UVA acumulada, é superior ao obtido nos experimentos em escala de bancada, reforça a proposição de sinergia positiva entre o  $\text{TiO}_2$  e a ftalocianina de zinco, sobretudo na presença de radiação visível. Com adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a taxa de mineralização da matéria orgânica foi de 79,3% para o  $\text{TiO}_2$  P25 com a irradiação artificial e de 39,7% para a fotocatalise solar. Valores menores para o  $\text{TiO}_2$  P25 foram obtidos na ausência de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ou seja, uma mineralização de 20,7%.

Em termos de degradação, os valores na ausência de  $\text{H}_2\text{O}_2$  são similares para os dois fotocatalisadores, aproximando-se de 93%, para uma dose acumulada de UVA igual a  $750 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ . Com  $0,1 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a degradação foi superior a 99,0% nas reações mediadas por ambos os fotocatalisadores.

A mineralização, com a adição de  $0,1 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , após uma dose de UVA acumulada igual a  $750 \text{ kJ m}^{-2}$ , foi de 42,7%, nas reações mediadas pelo compósito, e de 39,7%, usando o  $\text{TiO}_2$  P25. Considerando que a dose acumulada equivale em escala de laboratório, a 11,36 minutos de irradiação, a mineralização alcançada por fotocatalise solar usando o compósito, é cerca de seis vezes superior à alcançada em escala de laboratório. O melhor desempenho nos experimentos usando radiação solar se justifica considerando-se que o compósito foi desenvolvido visando um melhor aproveitamento da radiação visível no processo fotocatalítico.

## 6. Sugestões para estudos posteriores

Para estudos posteriores, a aplicação do melhor pH poderá ser explorado em escala ampliada, pois os resultados da fotólise, em escala de laboratório, mediada em diferentes valores de pH foi significativa para uma melhor taxa de degradação e mineralização.

Verificar a eficiência do  $\text{TiO}_2/\text{FtZn}$  1,6%, também, através da fotocatalise heterogênea utilizando outros substratos como, por exemplo, herbicidas, fármacos e corantes têxteis.

## 7. Referências bibliográficas

Amat, A. M.; Bernabeu, A.; Vercher, R. F.; Santos-Juanes, L.; Simon, P. J.; Lardin, C.; Martinez, M. A.; Vicente, J. A.; Gonzalez, R.; Llosa, C. & Arques, A.. Solar photocatalysis as a tertiary treatment to remove emerging pollutants from wastewater treatment plant effluents. *Catalysis Today*, v.161, n.1, p. 235-240, 2011.

ANVISA. Informe técnico nº 30, de 24 de Julho de 2007.

Alinsafi, A., Evenou, F., et al.. Treatment of textile industry wastewater by supported photocatalysis. *Dyes and Pigments*, v. 74, n. 2, p. 439-445, 2007.

Almeida, E., Assalin, M. R., Rosa, M. A., Duran, N. Tratamento de efluentes industriais por Processos Oxidativos na presença de Ozônio. *Química Nova*, v.27, n.5, p.818-824, 2004.

Alvares, A. B. C., Diaper C., Parson S. A. Partial oxidation by ozone to remove recalcitrance from wastewaters - a review. *Environmental Technology*, v.2, n.4, p.409-427, 2001.

AMPAC 9.2.1, Semichem, Inc., KS, USA, 2008.

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

Augugliaro, V.; Palmisano, G.; Pagliaro, M. & Palmisano, L. (2007). Photocatalysis: a promising route for 21st century organic chemistry. *Chemical Communications*, v.33, n.33, p. 3425-3437, 2007.

Augugliaro, V., Palmisano, L., et al.. Photocatalytic Degradation of Nitrophenols in Aqueous Titanium-Dioxide Dispersion. *Applied Catalysis*, v. 69, n. 2, p. 323-340, 1991.

Batista, P. S., Souza, D. R., Maximiano, R. V., Barbosa Neto, N. M., Machado, A. E. H. Quantum efficiency of hydroxyl radical formation in a composite containing nanocrystalline TiO<sub>2</sub> e zinc phthalocyanine, and the nature of the incident radiation.

Braun, A. M., Maurette, M. T., Oliveros, E., In: *Technologie Photochimique*, Presse Romandes, Lausanne, Switzerland, 1986.

Cai Z-L, Sendt K, Reimers JR. Failure of density-functional theory and time-dependent density-functional theory for large extended p systems. *Journal of Chemical Physics* 2002.

Cassaignon S, Kolesh M, Jolivet J-P. Selective synthesis of brookite, anatase and rutile nanoparticles: thermolysis of  $\text{TiCl}_4$  in aqueous nitric acid. *Journal of the Materials Science*, 2007.

Duarte, E. T. F. M., Jung, C., Machado, A. E. H., Miranda, J. A., Oliveira, L., Sattler, C., Souza, D. R., Xavier, T. P., *Quím. Nova*, v.28, p. 921-926, 2005.

Gao, R., Stark, J., et al. Quantum yields of hydroxyl radicals in illuminated  $\text{TiO}_2$  nanocrystallite layers. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, v. 148, n. 1-3, p. 387-391, 2002.

Garcia, N. A., Amat-Guerri, F.. Photodegradation of hydroxylated N-hetero aromatic derivatives in natural-like aquatic environments – A review of kinetic data of pesticide model compounds. *Chemosphere*, v. 59, n. 8, p. 1067-1082, 2005.

Gupta, V. K., Mittal, A., Kurup L., Mittal, J. Adsorption of a hazardous dye, erythrosine, over hen feathers. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 304, p.52-57, 2006.

Faouzi, M., Canizares P., Gadri A., Lobato J., Nars, B., Paz, R., Rodrigo, M. A., Saez, C. Advanced oxidation processes for the treatment of wastes polluted with azoic dyes. *Electrochimica Acta*, v.52, p.325-331, 2006.

Franchetti, S. M. M. e Marconato, J. C.. Polímeros biodegradáveis: uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. *Química Nova*, v. 29, n. 4, p. 811-816, 2006.

França, M. D. Degradação de paracetamol empregando tecnologia oxidativa avançada

baseada em fotocatalise heterogênea usando irradiação artificial e solar – Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Uberlândia, 2011.

Freire, R. S., Pereira, W. S.. Ferro Zero: uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. *Química Nova*, v. 28, n. 02, p. 130-136, 2005.

Fujishima, A., Zhang, X., Tryk., D. A.. Photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports*, v. 63, p. 515-582, 2008.

Hermann, J. M., Guillard, C., et al. New industrial titania photocatalysts for the solar detoxification of water containg various pollutants. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 35, p. 281-29, 2002.

Hidaka, H., Yamada S., et al.. Photodegradation of surfactants. V. Photocatalytic degradation of surfactants in the presence of semiconductor particles by solar exposure. *Photochem. Photobiol. A: Chem.*, v. 47, p. 103-112, 1989.

Hoffman, M. R., Martin, S. T., Choi, W., Bahnemann, D. W., *Chem. Rev.*, v. 95, p. 69-96, 1995.

Houas, A., Lachheb, H., et al.. Photocatalytic degradation pathway of methyleneblue in water. *Applied Catalysis. B, Environmental*. V. 31, p.145-157, 2001.

Kumar, S. G. & Devi, L. G. A review on modified TiO<sub>2</sub> photocatalysis under VU/visible light: selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2011.

Kunz, A., Peralta-Zalmora, P., Moraes, S. G., Duran, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Química Nova*, v.25, n.1, p.78-82, 2002.

Leimare, J., Campbbel, I., et al.. An assessment of test methods for photodegradation of chemicals in the environment. *Chemosphere*, v. 11, p.119-164, 1982.

Machado, A. E. H., Miranda, J. A., et al., Destruction of the organic matter present in affluent from a cellulose and paper industry using photocatalysis. *Journal of*

Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v. 155, n. 1-3, p. 231-241, 2003.

Machado, A. E. H., França, M. D., et al., Characterization and evaluation of the efficiency of TiO<sub>2</sub>/Zinc Phthalocyanine nanocomposites as photocatalysts for wastewater treatment using solar irradiation. International Journal of Photoenergy, v. 2008, n. 482373, p. 12, 2008.

Machado, A.E.H., Santos, L.M., Borges, K.A., Batista, P.S., Paiva, V.A.B., Müller Jr., P.S., Oliveira, D.F.M., França, M.D., Potential applications for solar photocatalysis: from environmental remediation to energy conversion. Capítulo 19, "Solar Radiation". Ed. In Tech.Rijeka, Croatia, 2012.

Machado, A.E.H., de Miranda J.A., Sattler, C., Oliveira, L., Compósitos de ftalocianina de zinco e óxido de titânio, para emprego em processos fotocatalíticos e método para sua obtenção, PI03009203. 2012a.

Machado, A.E.H., Resultados não publicados. 2012b.

Martin, S. T.; Lee, A. T. & Hoffmann M. R. (1995). Chemical Mechanism of Inorganic Oxidants in the TiO<sub>2</sub>/Uv Process - Increased Rates of Degradation of Chlorinated Hydrocarbons. Environmental Science & Technology, v. 29, n.10, p. 2567-2573, 1995.

Mattos, I. L., Shiraishi, K. A., et al. Peróxido de hidrogênio: importância e determinação. Química Nova, v. 26, p. 373-380, 2003.

Metcalf and Eddy. Inc. Constituents in wastewater. Wastewater Engineering: treatment and reuse. 4 ed. McGraw-Hill, p.29-251, 2003.

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 Hazarduos Materials, v. 146, p. 243 – 248, 2006.

Montagner, C. C., Paschoalino, P. M., et al.. Aplicação da fotocatalise heterogênea na desinfecção de água e de ar. Caderno temático, UNICAMP, LQA, v. 4, 2005.

Nash, T. The colorimetric estimation of formaldehyde by means of the Hantzsch

reaction. *Biochemistry*, v. 55, p.416-421, 1653.

Nogueira R. F. P., Jardim W. F. Fotocatálise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Química Nova*, v. 21, n.1, p. 69-72, 1998.

Nogueira, R.F.P., Oliveira, M.C., Paterlini, W.C. Simple and fast spectrophotometric determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in photo-Fenton reactions using metavanadate. *Talanta*, v. 66, p. 86-91, 2005.

Ohno T, Tokieda K, Higashida S, Matsumura M. Synergism between rutile and anatase TiO<sub>2</sub> particles in photocatalytic oxidation of naphthalene. *Applied Catalysis A: General*, v. 91, p.284-383, 2003.

Oliveira, D. F. M.; Batista, P. S.; Muller Jr, P. S.; Velani, V.; França, M. D., de Souza, D. R. & Machado, A. E. H. (2012). Evaluating the effectiveness of photocatalysts based on titanium dioxide in the degradation of the dye Ponceau 4R. *Dyes and Pigments*, v. 92, n. 1, p. 563-572, 2012.

Peralta-Zamora, P., Moraes, S. G., Peledrine, R., Freire, M. J., Reyes, J., Mansilla, H., Duran, N. Evaluation of ZnO, TiO<sub>2</sub> and supported ZnO on the photoassisted remediation of black liquor, cellulose and textile mill effluents. *Chemosphere*, v.36, n.9, p.2119-2133, 1998.

Pinto, M.M.; *Revista Hig. Alimentar*. 2003, 8, 2.

Prado, M. A. e Godoy, H. T. Corantes artificiais em alimentos. *Alimentação nutritiva*, v. 14, p. 237-250, 2003.

Rezende L. G. P., Prado, V. M., Rocha, R. S., Beati, A. A. G. F., Sotomayor, M. D. P. T., Lanza, M. R. V.. Degradação eletroquímica do clorafenicol em reator de fluxo. *Química Nova*, v. 33, n.5, p. 1088-1092, 2010.

Sattler, C., Oliveira, L., et al. Solar photocatalytic water detoxification of paper mill effluents. *Energy*, v. 29, n. 5-6, p. 835-843, 2004.

Sauer, T. Degradação fotocatalítica de corante e efluente têxtil. *Engenharia Química*,



Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

Shahmoradi, B., Ibrahim, I. A., Sakamoto, N., Ananda, S., Row, T. N. G., Soga, K. *et al.* Surface modification of molybdenum-doped organic-inorganic hybrid TiO<sub>2</sub> nanoparticles under hydrothermal conditions and treatment of pharmaceutical effluent. *Environmental Technology*, v. 20, p. 31-121, 2010.

Silva, Z.G.G. In E. de Engenharia, UFMG: Belo Horizonte, 2001.

Solomons, T.W. G., Química Orgânica, 7a. Editora: LTC, Rio de Janeiro, 2001.

Sun, L. e Bolton, J.. Determination of the quantum yield for the photochemical generation of hydroxyl radicals in TiO<sub>2</sub> suspensions. *Journal Physical Chemistry*, v. 100, p. 4127-4134, 1996.

Teixeira, C. P. A. B., Jardim, W. F. Processos Oxidativos Avançados. Campinas, v.3, 83p., Caderno Temático, UNICAMP. 2004.

Tomasi J, Mennucci B, Cammi R. Quantum mechanical continuum solvation models. *Chemical Reviews* 105; 2999-3094, 2005.

Trovó, A. G. Fotodegradação de fármacos por processos oxidativos avançados utilizando fonte de irradiação artificial e solar: Avaliação química e toxicológica. Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2009.

Trovó, A.G., Gomes Jr., O., Machado, A.E.H, Neto, W.B., Silva, J.O.,. Degradation of the herbicide paraquat by photo-Fenton process: optimization by experimental design and toxicity assessment. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 24, p. 76-84, 2013.

Turro, N. J., Ramamurthy V., Scaiano, J. C. Modern molecular photochemistry of organic molecules. 1st ed. Sausalito, Ca: University Science Books; 2010.

Wojnárovits, L., Palfi, T., et al., Kinetics and mechanism of azo dye destruction in advanced oxidation processes. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 76, p. 1497-1501, 2007.

Woods, S. L., Ferguson, J. F., et al.. Characterization of Chlorophenol and Chloromethoxybenzene Biodegradation during Anaerobic Treatment. Environmental Science & Technology, v. 23, n. 1, p.62-68, 1989.

Yang, Y., Guo, Y., Hu, C., Jiang, C., Wang, E. Synergistic effect of Keggin-type and  $\text{TiO}_2$  in macroporous hybrid materials –  $\text{TiO}_2$  for the photocatalytic degradation of textile dyes. Journal of Materials Chemistry, v.13, p.1686-1694, 2003.

Zioli, R. L. & Jardim, W. F. (1998). Mechanism reactions of photodegradation of organic compounds catalyzed by  $\text{TiO}_2$ . Quimica Nova, v. 21, n.3, p. 319-325, 1998.