



INVESTIGAÇÃO DO MECANISMO DE DEGRADAÇÃO E DA PARTICIPAÇÃO
DE AGENTES SEQUESTRANTES NA FOTOCATÁLISE COM TiO_2 /UV DO
CORANTE ÍNDIGO CARMINA

Jéssica Santos Gomes Neto

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador(es): Márcia Walquíria de Carvalho

Dezotti

Suéllen Satyro Ferreira

Rio de Janeiro

Fevereiro de 2018

INVESTIGAÇÃO DO MECANISMO DE DEGRADAÇÃO E DA PARTICIPAÇÃO
DE AGENTES SEQUESTRANTES NA FOTOCATÁLISE COM TiO₂/UV DO
CORANTE ÍNDIGO CARMINA

Jéssica Santos Gomes Neto

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE)
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti, D.Sc.

Prof. Daniele Maia Bila, D.Sc.

Prof. Enrico Mendes Saggiaro, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

FEVEREIRO DE 2018

Neto, Jéssica Santos Gomes

Investigação do Mecanismo de Degradação e da participação de agentes sequestrantes na fotocatalise com TiO_2/UV do corante índigo carmina/ Jéssica Santos Gomes Neto. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2018.

XVI, 83 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti

Suélien Satyro Ferreira

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2018.

Referências Bibliográficas: p. 73-83.

1. Fotocatalise Heterogênea. 2. Descontaminação da Água. 3. Corante Indigóide. I. Dezotti, Márcia Walquíria de Carvalho *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

Dedico esse trabalho a Deus, autor da
vida e fonte de conhecimento.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por me dar saúde, sabedoria e força para alcançar meus objetivos e vencer cada obstáculo;

Ao Programa de Engenharia Química da COPPE, todo o seu corpo docente, além da administração e dos técnicos dos laboratórios que me proporcionaram as condições necessárias para que eu alcançasse meus objetivos;

À minha orientadora Márcia Dezotti por todo tempo que dedicou a me ajudar durante a realização deste trabalho e por sempre transmitir otimismo e tranquilidade nos momentos de dificuldade;

À minha co-orientadora Suéllen Satyro por ter sido incansável e atenciosa em cada etapa do trabalho e por se fazer presente, mesmo distante fisicamente;

Aos meus pais, por todo amor que me deram, ao suporte para realizar meus estudos e incentivo para correr atrás dos meus objetivos;

À minha amada irmã Flávia Gomes por ser minha grande incentivadora e exemplo de determinação nos estudos;

À minha amiga Cíntia Azevedo que desde os anos de graduação tem me ajudado nos trabalhos acadêmicos com sua visão crítica e detalhista;

Aos alunos e a técnica Bruna Fontoura do laboratório de Controle de Poluição de Águas (LabPol) por tornarem os dias de trabalho no laboratório mais alegres e pelo auxílio nas análises e experimentos;

Ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) e ao Capes (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), pela bolsa de estudos e auxílio financeiro que possibilitou a dedicação integral aos trabalhos de pesquisa;

Aos demais que contribuíram para a realização deste trabalho, seja de forma direta ou indireta, fica registrado o meu muito obrigado.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

INVESTIGAÇÃO DO MECANISMO DE DEGRADAÇÃO E DA PARTICIPAÇÃO
DE AGENTES SEQUESTRANTES NA FOTOCATÁLISE COM TiO₂/UV DO
CORANTE ÍNDIGO CARMINA

Jéssica Santos Gomes Neto

Fevereiro/2018

Orientadores: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti

Suéllen Satyro Ferreira

Programa: Engenharia Química

A cor produzida por pequenas quantidades de corante resultante da sua produção industrial é uma grande preocupação já que é esteticamente desagradável além de afetar plantas aquáticas devido à redução da transmissão da luz solar através da água. O objetivo desse trabalho foi avaliar as condições ótimas de degradação do índigo carmina por degradação fotocatalítica heterogênea com TiO₂ em suspensão e luz ultravioleta (UV), um dos processos oxidativos avançados mais eficazes para remoção de contaminantes. A partir da condição ótima selecionada, investigar o mecanismo de degradação do composto, utilizando sequestrante de vacância (KI), de radical hidroxila (2-propanol e tert-butanol) e oxigênio singlete (Na₃N). Em presença de altas concentrações de KI, houve remoção de cor, mas não foi observado redução de compostos aromáticos ao final da degradação fotocatalítica. Além disso, redução da taxa de remoção de cor ocorreu apenas na presença do sequestrante de vacância. Os resultados sugerem que a degradação do índigo carmina pode estar ocorrendo via oxidação na vacância formada na superfície do catalisador.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

INVESTIGATION OF DEGRADATION PATHWAY AND PARTICIPATION OF
SCAVENGERS IN THE PHOTOCATALYSIS WITH TiO₂/UV OF INDIGO
CARMINE DYE

Jéssica Santos Gomes Neto

February/2018

Advisors: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti
Suéllen Satyro Ferreira

Department: Chemical Engineering

In dye waste water, the color produced by small amounts of organic dyes in water is a big concern because color in water is aesthetically unpleasant and can affect aquatic plants due to reduced transmission of sunlight through water. This work evaluates the optimal degradation conditions of indigo carmine by heterogeneous photocatalytic degradation with TiO₂ and ultraviolet light (UV), one of the most effective advanced oxidative processes (AOPs) for removal of contaminants from air and water. From the optimal condition, the degradation pathway of compounds investigated, using scavenger of hole (KI), hydroxyl radical (2-propanol and tert-butanol) and singlet oxygen (Na₃N). In high concentrations of KI, there was color removal, but no reduction of aromatic compounds was observed at the end of the photocatalytic degradation. In addition, reduction of rates of color removal occurred only in presence of hole scavenger. The results suggest that indigo carmine degradation is occurring through oxidation in the vacancy formed on the catalyst surface.

Sumário

1. Introdução.....	1
2. Objetivos	3
2.1. Objetivo Geral.....	3
2.2. Objetivos Específicos	3
3. Revisão Bibliográfica.....	4
3.1. Efluentes de Indústrias de Corantes.....	4
3.1.1. Tratamento de Efluentes com Corantes.....	4
3.1.2. Corante Índigo Carmina	7
3.1.3. Matéria Orgânica no Controle da Qualidade da Água	8
3.2. Processos Oxidativos Avançados (POAs)	9
3.2.1. Processos não fotoquímicos.....	11
3.2.2. Processos Fotoquímicos	12
3.3. Fotocatálise Heterogênea (UV/O ₂ /semicondutor)	14
3.3.1. Semicondutores	14
3.3.2. Mecanismos de Fotocatálise.....	16
3.3.3. Dióxido de Titânio (TiO ₂)	18
3.3.4. Parâmetros Operacionais	24
3.3.5. Efeito de Sequestrantes.....	32
3.3.6. Produtos da Degradação Fotocatalítica de Corantes	34
4. Materiais e Métodos	36
4.1. Materiais	36
4.1.1. Reatores	36
4.2. Planejamento Experimental	38
4.3. Procedimento Experimental.....	39
4.3.1. Curvas de Adsorção em TiO ₂	39

4.3.2.	Monitoramento do pH Durante Degradação Fotocatalítica Heterogênea .	39
4.3.3.	Variação da Temperatura Durante Degradação Fotocatalítica Heterogênea e Taxa de Evaporação no Reator Aberto	39
4.3.4.	Degradação Fotocatalítica Heterogênea em Reator Aberto	40
4.3.5.	Investigação do Mecanismo da Degradação Fotocatalítica Heterogênea	40
4.4.	Análises Químicas	42
4.4.1.	Índigo Carmina (IC)	42
4.4.2.	Análises Complementares	42
5.	Resultados e Discussão	44
5.1.	Curva de Calibração.....	44
5.2.	Curva de Adsorção.....	45
5.3.	Monitoramento do pH Durante Degradação Fotocatalítica Heterogênea.....	46
5.4.	Análise Termogravimétrica (TG-DTG) Do Fotocatalisador	47
5.5.	Monitoramento da Temperatura Durante Degradação Fotocatalítica Heterogênea e Taxa de Evaporação no Reator Aberto	48
5.6.	Eficiência Reator Aberto x Reator Fechado	49
5.7.	Condições Ótimas para Degradação Fotocatalítica do Índigo Carmina	50
5.7.1.	Análise Estatística dos Experimentos.....	50
5.7.2.	Degradação Fotocatalítica ao Longo do Tempo.....	52
5.7.3.	Cromatografia Líquida de Troca Iônica	55
5.7.4.	Carbono Orgânico Total (COT)	57
5.7.5.	Nitrogênio Total (NT)	58
5.7.6.	Concentração de Amônia.....	58
5.7.7.	Varredura do Espectro Visível-UV	59
5.8.	Investigação do Mecanismo de Degradação Fotocatalítica	61
5.8.1.	Degradação Fotocatalítica ao Longo do Tempo.....	61
5.8.2.	Carbono Orgânico Total (COT)	63
5.8.3.	Nitrogênio Total (NT)	64
5.8.4.	Concentração de Amônia.....	66

5.8.5.	Varredura no UV-Visível	68
6.	Conclusões	72
7.	Referências Bibliográficas	73

Lista de Figuras

Figura 1. Bandas de energia nos sólidos: (a) isolante (b) semicondutor (c) condutor ...	15
Figura 2. Mecanismo de degradação fotocatalítica heterogênea (<i>Adaptado de Behnajady et al., 2006</i>).....	18
Figura 3. Estrutura cristalina do TiO ₂ : (a) anatase, (b) rutilo e (c) brookita (Hewer, 2006).....	19
Figura 4. Mecanismo de fotocatalise com TiO ₂ : hv ₁ - TiO ₂ puro; hv ₂ - TiO ₂ dopado com metal; hv ₃ - TiO ₂ dopado com não-metal (<i>Adaptado de Zangeneh et al., 2015</i>) ...	22
Figura 5. Mecanismo de fotocatalise com TiO ₂ : Sensibilização do TiO ₂ -corante (<i>Adaptado de Zangeneh et al., 2015</i>)	22
Figura 6. Mecanismo de fotocatalise com TiO ₂ : Sensibilização do TiO ₂ -CdS (semicondutor com estreita “ <i>band gap</i> ”) (<i>Adaptado de Zangeneh et al., 2015</i>)....	23
Figura 7. Reator aberto utilizado na fase de planejamento experimental.....	37
Figura 8. Reator fechado utilizado na investigação do mecanismo de reação fotocatalítica	37
Figura 9. Espectro de varredura do índigo carmina em espectrofotômetro UV/Vis. [IC] = 12 mg·L ⁻¹	44
Figura 10. Curva de Calibração do Corante Índigo Carmina. λ = 610 nm.....	45
Figura 11. Adsorção do IC na superfície TiO ₂ ao longo do tempo em diferentes pH's. (■) pH 4, (■) pH 7, (■) pH 10.....	46
Figura 12. Fração Residual de Corante (C/C ₀) durante fotodegradação do IC. [TiO ₂] = 12 mg·L ⁻¹ e [IC] = 6 mg·L ⁻¹ : (■)exp 7 - pH ácido; (◆)exp 5 - pH básico	46
Figura 13. Variação de pH durante fotodegradação do IC. [TiO ₂] = 12 mg·L ⁻¹ e [IC] = 6 mg·L ⁻¹ : (■)exp 7 - pH ácido; (◆) exp 5 - pH básico	47
Figura 14. Perfil de TG-DTG de amostras de TiO ₂ antes e após ser empregado na fotocatalise do IC.....	48
Figura 15. Variação de temperatura durante fotodegradação do IC em pH ácido. [TiO ₂] = 12 mg·L ⁻¹ e [IC] = 6 mg·L ⁻¹	49
Figura 16. Energia Acumulada (Q _{UV,n}) ao longo do tempo: (◆) Reator Aberto; (■) Reator Fechado	50

Figura 17. Influência do pH na fotodegradação do IC. (a) $[\text{TiO}_2] = 12 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$: (◆) exp 1 - pH básico; (■) exp 3 - pH ácido. (b) $[\text{TiO}_2] = 2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$: (●) exp 2 - pH básico; (▲) exp 4 - pH ácido. $[\text{IC}] = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	52
Figura 18. Captura do hidrogênio em pH básico.....	53
Figura 19. Influência do pH na fotodegradação do IC. (a) $[\text{TiO}_2] = 12 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$: (□) exp 5 - pH básico; (◇) exp 7 - pH ácido. (b) $[\text{TiO}_2] = 2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$: (△) exp 6 - pH básico; (○) exp 8 - pH ácido. $[\text{IC}] = 6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	54
Figura 20. Concentração de íons cloreto (mg/L) após 2 h de degradação fotocatalítica	55
Figura 21. Íons nitrato após 2h de degradação fotocatalítica (C/C_0).....	55
Figura 22. Íons sulfato após 2 h de degradação fotocatalítica (C/C_0)	56
Figura 23. COT (mg/L) antes (■) e após (■) 2 h de degradação fotocatalítica do índigo carmina	57
Figura 24. Nitrogênio Total antes (■) e após (■) 2 h de degradação fotocatalítica do índigo carmina	58
Figura 25. Concentração de Amônia (mg/L) antes (■) e após (■) 2 h de degradação fotocatalítica do índigo carmina	59
Figura 26. Espectro UV-Visível das soluções de índigo carmina antes e depois da degradação fotocatalítica. (■) Exp. 1; (■) Exp. 2; (■) Exp. 3; (■) Exp. 4; (■) Exp. 5; (■) Exp. 6; (■) Exp. 7; (■) Exp. 8; (■) Exp. 9; (■) Exp. 10; (■) Exp. 11	60
Figura 27. Degradação Fotocatalítica em função do tempo de irradiação em reator fechado na presença de diferentes sequestrantes: (■) 0,01M KI; (■) 0,1 M 2-PrOH; (■) 0,01 M Na_3N ; (■) 0,1M t-BuOH; (■) 0,1M t-BuOH/0,01 M KI; (■) sem qualquer sequestrante	61
Figura 28. Degradação Fotocatalítica em função do tempo de irradiação em reator fechado na presença de diferentes sequestrantes: (■) KI; (■) 2-PrOH; (■) Na_3N ; (■) t-BuOH; (■) t-BuOH/KI; (■) t-BuOH/ Na_3N ; (■) sem qualquer sequestrante. $[\text{SEQ}] = 1,3\cdot 10^{-4} \text{ M}$	62
Figura 29. Degradação Fotocatalítica em função do tempo de irradiação em reator fechado na presença de diferentes sequestrantes: (■) KI; (■) 2-PrOH; (■) Na_3N ; (■) t-BuOH; (■) t-BuOH/KI; (■) t-BuOH/ Na_3N ; (■) sem quaisquer sequestrante. $[\text{SEQ}] = 6,5\cdot 10^{-5} \text{ M}$	62

Figura 30. Relação de COT após 2h de degradação fotocatalítica (C/C_0) nos ensaios com diferentes sequestrantes: (a) altas concentrações de sequestrantes; (b) $[SEQ] = 1,3 \cdot 10^{-4}$ M; (c) $[SEQ] = 6,5 \cdot 10^{-5}$ M.....	64
Figura 31. Relação de NT após 2h de degradação fotocatalítica (C/C_0) nos ensaios com diferentes sequestrantes: (a) altas concentrações de sequestrantes; (b) $[SEQ] = 1,3 \cdot 10^{-4}$ M; (c) $[SEQ] = 6,5 \cdot 10^{-5}$ M.....	65
Figura 32. Concentração de amônia (mg/L) antes (■) e após 2 h (■) de degradação fotocatalítica nos ensaios com diferentes sequestrantes: (a) altas concentrações de sequestrantes; (b) $SEQ] = 1,3 \cdot 10^{-4}$ M; (c) $[SEQ] = 6,5 \cdot 10^{-5}$ M.	67
Figura 33. Espectro UV-Visível das soluções de IC antes e após a degradação fotocatalítica: (■) 0,01M KI; (■) 0,01 M Na_3N ; (■) 0,1 M 2-PrOH; (■) 0,1M t-BuOH; (■) 0,1M t-buOH e 0,01 M KI; (■) sem a presença de quaisquer sequestrante	68
Figura 34. Espectro UV-Visível das soluções de IC antes e após a degradação fotocatalítica em presença de diferentes sequestrantes: (■) KI; (■) Na_3N ; (■) 2-PrOH; (■) t-BuOH; (■) t-BuOH e KI; (■) t-BuOH/ Na_3N ; (■) sem a presença de quaisquer sequestrante. $[SEQ] = 1,3 \cdot 10^{-4}$ M.....	70
Figura 35. Espectro UV-Visível das soluções de IC antes e após a degradação fotocatalítica em presença de diferentes sequestrantes: (■) KI; (■) Na_3N ; (■) 2-PrOH; (■) t-BuOH; (■) t-BuOH e KI; (■) t-BuOH/ Na_3N ; (■) sem a presença de quaisquer sequestrante. $[SEQ] = 6,5 \cdot 10^{-5}$ M.....	71

Lista de Tabelas

Tabela 1. Vantagens e Desvantagens dos Métodos de Remoção de Corantes (Adaptado de Salleh <i>et al.</i> , 2011).	5
Tabela 2. Estrutura Molecular e Propriedades do índigocarmina (Ahirwar <i>et al.</i> , 2016). 7	
Tabela 3. Potencial de Oxidação para agentes de oxidação convencionais (Turhan <i>et al.</i> , 2009).	10
Tabela 4. Diferença de energia entre a banda de condução e de valência ("band gap- E_{bg} ") de alguns semicondutores usando escala de energia em elétrons-volt (Adaptado de Salazar, 2009).	16
Tabela 5. Concentrações mínima, média e máxima das variáveis dos experimentos. ...	38
Tabela 6. Matriz de experimentos.	38
Tabela 7. Experimentos de Investigação do Mecanismo de Degradação.....	41
Tabela 8. Análise estatística das réplicas no ponto central (0,0,0).....	50
Tabela 9. Limites de distribuição de probabilidades para 95% de confiança.....	51

Lista de Símbolos ou Nomenclaturas

- Abs – Absorbância
- A_i – Área Iluminada
- BC – Banda de Condução
- BV – Banda de Valência
- C – Concentração de Corante na Fase Aquosa
- C_0 – Concentração Inicial de Corante
- CI – Carbono Inorgânico
- COT – Carbono Orgânico Total
- CT – Carbono Total
- CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente
- c – velocidade da luz
- DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio
- DBO₅ – Demanda Bioquímica de Oxigênio após 5 dias
- DQO – Demanda Química de Oxigênio
- E_λ – Energia Associada a um comprimento de Onda
- E_{bg} – Energia de band-gap
- e_{BC} – Elétron Foto gerado na BC
- h – Constante de Planck
- $h\nu$ – energia de ativação da partícula
- h_{BV}^+ – lacuna foto gerada na BV
- FTIR – Espectrofotometria de Infravermelho
- GL – Graus de Liberdade

IC – Índigo Carmina

NE – Número de Experimentos

NP – Número de Parâmetros

NT – Nitrogênio Total

OD – Oxigênio Dissolvido

PCZ – Ponto de Carga Zero

POA – Processo Oxidativo Avançado

SEQ – Sequestrante

T – Temperatura

t – tempo

UV – Radiação Ultravioleta

V – Volume

λ – comprimento de onda

ξ – Eficiência Fotônica

Φ_{overall} – Rendimento Quântico

$\bar{\chi}$ – média amostral

S_x^2 – variância amostral

N – número de amostragem

1. Introdução

O aumento na complexidade de águas residuais e imposições cada vez mais rigorosas para uma melhoria na qualidade dos descartes líquidos têm promovido a busca por novas metodologias visando a remediação desses rejeitos (Brito, 2012). O corante índigo carmina pertence à classe de corante indigóide que constitui um dos maiores grupos de poluentes tóxicos encontrados em águas residuais da indústria têxtil, alimentícia, farmacêutica e outras (Ahirwar *et al.*, 2016). Esses compostos são considerados materiais perigosos para o meio ambiente porque o descarte deste efluente causa alteração de cor e turbidez nos corpos receptores e, conseqüentemente, perturbação da vida aquática (Ahirwar *et al.*, 2016).

Os compostos presentes nos efluentes contendo corantes são tóxicos e resistentes aos sistemas convencionais de tratamento como coagulação/floculação, adsorção em carvão ativado, precipitação, degradação biológica, dentre outros. Isso torna necessário o desenvolvimento de métodos que promovam não somente a depuração, mas também a degradação e até eliminação destas substâncias contaminantes (Ahirwar *et al.*, 2016; Brito, 2012).

Atualmente, existem métodos muito eficientes para a minimização do impacto ao meio ambiente, normalmente estes se baseiam na mineralização ou ainda na degradação dos poluentes em substâncias de estrutura química mais simples, menos tóxicas ou inertes (De Moraes *et al.*, 2005).

Neste aspecto, destacam-se os processos oxidativos avançados que segundo Huang e colaboradores (1993), são baseados na geração radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), espécies altamente oxidantes que, depois do flúor, possuem o maior potencial de oxidação. Essas espécies são não seletivas, podendo promover a degradação de vários compostos através de uma reação muito rápida. Vários processos de produção do radical hidroxila têm sido estudados, geralmente utilizando ozônio, peróxido de hidrogênio, semicondutores (ex. TiO_2) e o reagente de Fenton (Turhan & Uzman, 2008; Bethi *et al.*, 2016; Ahirwar *et al.*, 2016).

Os processos oxidativos avançados podem ser divididos em dois grandes grupos: os que envolvem reações homogêneas usando H_2O_2 e/ou luz ultravioleta e os que são baseados em reações heterogêneas usando óxidos ou metais fotoativos, como dióxido de titânio (Dezotti, 2008). A eficácia dos POAs depende da taxa de geração dos radicais

hidroxila e do contato desses radicais com os compostos presentes nos efluentes (Ajmal *et al.*, 2016).

Entre os POAs mais estudados está a fotocatalise heterogênea com TiO₂ que possui papel importante com relação às tecnologias mais recentes para o tratamento de águas devido ao grande número de investigações sobre o tema frente a outros POAs estudados (Ahirwar *et al.*, 2016; Carp *et al.*, 2004, Chong *et al.*, 2010).

Diversos fatores podem influenciar a taxa de degradação via fotocatalise heterogênea, como por exemplo: pH, temperatura e força iônica (Chong *et al.*, 2010; Zangeneh *et al.*, 2015). Além disso, algumas substâncias químicas podem retardar o processo de degradação por atuarem como sequestrantes de radical hidroxila (Alam *et al.*, 2003; Chen *et al.*, 2005).

Sendo assim, estudos relativos aos mecanismos de degradação por fotocatalise heterogênea e a influência dos diversos fatores operacionais são importantes, uma vez que visam ampliar e otimizar a aplicação dessa técnica para a remoção de diversos contaminantes.

2. Objetivos

2.1. Objetivo Geral

O objetivo desse trabalho foi investigar o mecanismo de degradação do corante índigo carmina através de fotocatalise heterogênea com dióxido de titânio suspenso (TiO_2) e radiação ultravioleta (UV).

2.2. Objetivos Específicos

- ✓ Realizar planejamento experimental variando o pH, a concentração do corante e do catalisador em reator aberto, a fim de se obter as condições ótimas para o posterior estudo de mecanismo de degradação.
- ✓ Investigar o mecanismo de degradação via fotocatalise heterogênea utilizando diferentes agentes sequestrantes em reator fechado.
- ✓ Acompanhar a mineralização por análises dos íons formados, análise de carbono orgânico total (COT), de nitrogênio total (NT), concentração de amônia e aromaticidade.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Efluentes de Indústrias de Corantes

Nos dias de hoje corantes são amplamente utilizados na indústria têxtil, em impressões, alimentos e outras aplicações. Em águas residuais que contém corantes, a cor produzida por pequenas quantidades de corantes orgânicos é de grande preocupação porque é esteticamente desagradável e pode afetar as plantas aquáticas devido à redução de transmissão da luz solar através da água (Konstantinou & Albanis, 2004). Além disso, alguns corantes e seus produtos de degradação podem ser cancerígenos e tóxicos à vida aquática e, por conseguinte, eles são importantes fontes de poluição e seu tratamento torna-se um grande problema para gestores ambientais (Wang *et al.*, 2004).

Os corantes, que geralmente têm origem sintética, são caracterizados por estruturas moleculares aromáticas complexas que fornecem suas propriedades físico-químicas, térmicas, óticas e estabilidade. Dentre as classes químicas de corantes descritas no Colour Index, as utilizadas com mais frequência em escala industrial são (i) azo, (ii) antraquinona, (iii) enxofre, (iv) indigóide, (v) trifenilmetano e (vi) derivados de ftalocianina (Bensalah *et al.*, 2008). Ainda segundo o Colour Index, eles podem ser classificados ainda como aniônicos (ácidos), catiônicos (básicos) ou não iônicos (corantes dispersos).

Estima-se que 1-20% da produção de corante mundial de corantes têxteis não-biodegradáveis é perdida durante o processo de tingimento e é liberada nos efluentes têxteis (Konstantinou & Albanis, 2004; Park & Choi, 2003). Tipicamente, para cada kg de tecido a ser processado no tingimento e plantas de acabamento, em média 120-280 L de água é consumida, levando à geração de grandes volumes de efluentes, os quais, quando não tratados adequadamente, podem causar sérios problemas de contaminação ambiental (Ajmal *et al.*, 2014).

3.1.1. Tratamento de Efluentes com Corantes

A remoção de cor de efluentes torna-se ambientalmente importante porque, como já mencionado, mesmo uma pequena quantidade de corante na água pode ser tóxica e altamente visível. Além disso, como as normas ambientais nacionais (resolução CONAMA nº 430/2011) e internacionais (ISO 14001, 2015) estão se tornando cada vez

mais rigorosa, diferentes processos para a remoção de poluentes orgânicos, como corantes, têm sido desenvolvidos ao longo dos anos.

Apesar da disponibilidade de processos para remover estes poluentes de efluentes de acordo com os requisitos legais, há limitações. Dentre esses processos, a adsorção tem sido bastante empregada, devido à alta qualidade dos efluentes tratados e, mesmo esse, apresenta desvantagens tais como: necessidade de regeneração após saturação dos sítios de adsorção e perda de eficiência após a regeneração (Salleh *et al.*, 2011). A Tabela 1 apresenta algumas vantagens e desvantagens das diferentes técnicas de remoção de corantes (Salleh *et al.*, 2011).

Tabela 1. Vantagens e Desvantagens dos Métodos de Remoção de Corantes (Adaptado de Salleh *et al.*, 2011).

MÉTODO	VANTAGENS	DESVANTAGENS
TRATAMENTO QUÍMICO		
Processo Oxidativo Avançado com H ₂ O ₂	Simplicidade de Aplicação	H ₂ O ₂ precisa ser ativado por algum meio
H ₂ O ₂ + sais Fe(II) (Reagente de Fenton)	Reagentes de Fenton é uma mistura química adequada	Geração de lodo e necessidade de pH muito ácido
Ozonização	Ozônio pode ser aplicado no seu estado gasoso, não aumenta o volume de água e não há formação de lodo	Curto tempo de vida da molécula de ozônio formada (20 min)
Fotoquímico	Nenhum lodo é produzido e odores desagradáveis são altamente reduzidos	Possibilidade de formação de subprodutos ainda mais tóxicos que as moléculas de origem
Hipoclorito de sódio (NaOCl)	Inicia e acelera o rompimento de ligações azo	Liberação de aminas aromáticas
Destrução Eletroquímica	Sem consumo de produtos químicos e sem formação de lama	Alto custo de energia
TRATAMENTO BIOLÓGICO		

Descoloração por fungos white-rot	Fungos white-rot são capazes de degradar corantes através de enzimas	Baixa produção de enzima
Outras culturas microbianas (mistura bacteriana)	Descoloração entre 24-30 h	Em condições aeróbicas, corantes azo não são prontamente metabolizados
Adsorção em biomassa microbiana viva/morta	Alguns corantes têm alta afinidade para adsorção em biomassa	Não efetivo para todos os corantes
Sistema de bioremediação anaeróbico de corantes têxteis	Corantes azo e outros corantes solúveis em água são descoloridos	Geração de metano e gás sulfídrico
TRATAMENTO FÍSICO		
Adsorção em carvão ativado	Boa remoção de ampla variedade de corantes	Poluente apenas muda de fase; necessidade de disposição ou tratamento adequado do resíduo final
Filtração por membranas	Remoção de todos os tipos de corantes	Produção de lodo concentrado
TrocaIônica	Regeneração: nenhuma perda de adsorvente	Não é efetivo para todos os corantes
Irradiação	Oxidação efetiva em escala laboratorial	Requer muito oxigênio dissolvido
Coagulação Eletrocinética	Viável economicamente	Alta produção de lodo

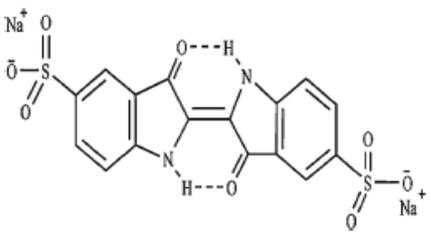
Devido ao elevado teor de compostos aromáticos presentes nas moléculas de corantes e a estabilidade das tintas modernas, processos convencionais de tratamento biológico são ineficazes para descoloração e degradação (Brito, 2012). Além disso, a maioria dos corantes só é adsorvida no lodo e não degradado (Behnajady *et al.*, 2006). A cloração e a ozonização também são utilizadas para a remoção de certos corantes, mas à taxas mais lentas (Konstantinou & Albanis, 2004). Estas são algumas das razões pelas quais os processos de oxidação avançada (POAs) têm crescido ao longo da última década, uma vez que são capazes de lidar com o problema da destruição do corante em sistemas aquosos (Behnajady *et al.*, 2006; Konstantinou & Albanis, 2004).

3.1.2. Corante Índigo Carmina

O corante índigo carmina (Tabela 2) é utilizado como agente de coloração ou aditivo na indústria têxtil, farmacêutica e alimentícia. Também possui aplicação na área médica (Barka *et al.*, 2008). Pertence a classe dos corantes ácidos, os quais são aniônicos e suas estruturas químicas incluem de um a três grupos sulfônicos que são responsáveis pela sua solubilidade em água e a sua interação com OH – fibras (Silva *et al.*, 2012). Pertence também a classe dos corantes indigóides, os quais constituem um dos maiores grupos de poluentes tóxicos encontrados em águas residuais de diversas indústrias devido à sua alta capacidade de coloração e turbidez no meio e, conseqüentemente, poluição dos corpos receptores e perturbação à vida aquática (Ahirwar *et al.*, 2016).

Além da alta capacidade de coloração dos corpos receptores, outro problema é que o índigo carmina possui efeitos nocivos na ingestão ou contato com a pele e os olhos. Causa toxicidade aguda, hipertensão, irritações gastrointestinais, problemas respiratórios e cardiovasculares, além de ser cancerígeno (Barka *et al.*, 2008; Mitta *et al.*, 2006).

Tabela 2. Estrutura Molecular e Propriedades do índigo carmina (Ahirwar *et al.*, 2016).

ESTRUTURA MOLECULAR		
	Fórmula Molecular	C ₁₆ H ₈ N ₂ Na ₂ O ₈ S ₂
	Outro Nome	sal de sódio 5,5'-ácido indigodissulfônico ou indigotina
	Natureza	Corante ácido
	Peso Molecular	466,36 g/mol
	Absorção Máxima	608 nm

Estudos anteriores foram feitos para investigar o mecanismo de adsorção do corante índigo carmina em diferentes semicondutores quando empregado o método fotocatalítico para degradação do mesmo (Barka *et al.*, 2008; Geyikçi, 2016; Vautie *et al.*, 2001). Investigações usando espectroscopia de infravermelho (FTIR) na ausência e presença do TiO₂ mostraram modificação nas vibrações de estiramento assimétrico de ácidos benzenossulfônicos em 1081 e 1103 cm⁻¹ causada pela ausência ou a presença do fotocatalisador nomeio, o que indica que a adsorção envolve um dos grupos sulfônicos do corante (Vautier *et al.*, 2001).

O comprimento de onda máximo na região UV para o corante índigo carmina é 608 nm (Bentouami *et al.*, 2010). Esse pico está relacionado com sua cor azul e pode ser atribuído ao grupo orbital $n \rightarrow \pi$ (transição dos elétrons não-ligantes para anti-bandas π) do sistema de ligação dupla. Na região do UV existe um segundo grupo de ligações com uma capacidade de absorção crescente para comprimentos de onda mais baixos, característica de anéis aromáticos (Bentouami *et al.*, 2010).

3.1.3. Matéria Orgânica no Controle da Qualidade da Água

Durante o tratamento de efluentes, a concentração de matéria orgânica precisa ser monitorada de modo a permitir o descartar nos corpos hídricos em níveis aceitáveis. A Resolução CONAMA n° 430/2011 dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes e complementa a Resolução n° 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. A concentração de matéria orgânica nas águas residuais é geralmente avaliada através de demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e pela concentração de carbono orgânico total (COT) (Rastogi *et al.*, 2003; Z. Zhang *et al.*, 2016).

A DBO é um dos parâmetros mais importantes para o controle de poluição de águas por matéria orgânica. Nas águas naturais, a DBO representa a demanda potencial de oxigênio dissolvido que poderá ocorrer devido à estabilização dos compostos orgânicos biodegradáveis, o que poderá trazer o nível de oxigênio nas águas abaixo do necessário para manutenção da vida no corpo hídrico. Uma vez que o tempo necessário para a remoção total da DBO é muito grande, usualmente é feito um teste de DBO em um período de cinco dias a 20°C, chamado DBO₅ (Rastogi *et al.*, 2003).

A DQO é outro parâmetro importante no monitoramento de esgotos domésticos e efluentes industriais. DQO é definida como a quantidade de oxigênio requerida para degradação de compostos orgânicos por agentes oxidantes, tais como dicromato e permanganato. Como a DBO mede apenas a fração biodegradável da matéria orgânica, os resultados de DQO de uma amostra são superiores aos da DBO e quanto mais próximo esses dois parâmetros, mais biodegradável é o efluente (Zhang *et al.*, 2016). A DQO é um método preferível em relação à DBO porque necessita de menos tempo e por não envolver atividade biológica não é afetado pela presença de compostos tóxicos. A desvantagem é que esse processo de degradação dura de 2-4 h, em meio altamente ácido e sob condições de alta temperatura para permitir a oxidação completa do material

orgânico. Exige também reagentes de alto custo (por exemplo, Ag_2SO_4), corrosivos (por exemplo, H_2SO_4 concentrado) e altamente tóxicos (por exemplo, Hg (II) e Cr (VI) (Zhang *et al.*, 2009).

A quantidade de matéria orgânica também pode ser estimada pelo carbono orgânico total (COT) por análise instrumental elementar. No entanto, os valores de COT não expressa a fração oxidável da matéria orgânica responsável pela eutrofização do meio receptor e não substitui os testes de DBO e DQO. Embora nenhuma relação direta entre o COT, DQO e DBO seja conhecida, modelos empíricos relativos a esses parâmetros, aplicável a amostras com composição similar, podem ser desenvolvidos (Viana da Silva *et al.*, 2011).

O efluente da indústria têxtil é caracterizado, principalmente por meio de medições de DBO, DQO, sólidos suspensos (SS), sólidos dissolvidos (SD) e cor. Os resultados variam de uma planta para outra, bem como de uma amostra para outra. Para o efluente dessa indústria, os valores de DQO são extremamente elevados. Em muitos casos, a razão DBO/DQO é em torno de 0,25, o que significa que o efluente contém grandes quantidades de matéria orgânica não-biodegradável (Achilli & Marchand, 2009).

3.2. Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são considerados tecnologias limpas para o tratamento de águas poluídas e possuem em comum a produção de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) que atacam os poluentes orgânicos. Em comparação com as técnicas de tratamento convencionais, os POAs são mais eficientes e capazes de degradar poluentes orgânicos recalcitrantes (Bethi *et al.*, 2016).

A eficiência de um POA baseia-se na geração destes radicais altamente reativos que são espécies não seletivas e oxidantes potentes ($E_0=2,80\text{V}$) que podem degradar compostos orgânicos de forma não seletiva dando origem a CO_2 , H_2O e íons inorgânicos como produtos finais. Os radicais são produzidos com a ajuda de um ou mais oxidantes primários (por exemplo, O_3 , H_2O_2 , O_2) e/ou de fontes de energia (UV) ou catalisadores (por exemplo, TiO_2) (Mustafa *et al.*, 2016; Nadeem *et al.*, 2014). A Tabela 3 mostra o potencial de oxidação relativo de alguns agentes oxidantes.

Tabela 3. Potencial de Oxidação para agentes de oxidação convencionais (Turhan *et al.*, 2009).

AGENTE OXIDANTE	POTENCIAL DE OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA (POE), V
Flúor	3,06
Radical Hidroxila	2,80
Oxigênio (Atômico)	2,42
Ozônio	2,08
Peróxido de Hidrogênio	1,78
Hipoclorito	1,49
Cloro	1,36
Dióxido de Cloro	1,27
Oxigênio (Molecular)	1,23

Os contaminantes orgânicos (representados por RH, RX e PhX) podem ser oxidados pelo radical hidroxila de acordo com três mecanismos básicos: abstração de hidrogênio, transferência eletrônica e adição eletrofílica, conforme as Equações 1-3, respectivamente (Ariana & Moraes, 2010).



Os POAs convencionais podem ser classificados como processos homogêneos ou heterogêneos, dependendo se ocorrem numa única fase ou se fazem uso de um catalisador, como catalisadores metálicos suportados, materiais de carbono ou semicondutores, tais como TiO₂, ZnO e WO₃. Os processos heterogêneos dependem ainda da adsorção de reagentes na superfície, nos sítios ativos da superfície do catalisador, e da dessorção de produtos formados. Após ocorrer a reação, os produtos são dessorvidos e novas espécies podem adsorver nos sítios ativos, por isso, as características da superfície e estrutura do catalisador afetam fortemente a eficiência e estabilidade de catalisadores (Ajmal *et al.*, 2016).

Esses processos podem ser divididos ainda em fotoquímicos e não fotoquímicos, conforme os exemplos mostrados abaixo (Bethi *et al.*, 2016):

- Processos não fotoquímicos: como, por exemplo, a ozonização em meio alcalino (O₃/OH⁻) ou neutro, a ozonização com peróxido de hidrogênio (O₃/H₂O₂), a oxidação eletroquímica, o processo Fenton (Fe²⁺/H₂O₂), entre outros;

- Processos fotoquímicos: como, por exemplo, a fotólise da água por radiação UV/vácuo (UV-Vácuo), o peróxido de hidrogênio com radiação UV (UV/H₂O₂), radiação UV com ozônio (UV/O₃), o foto-fenton (Fe²⁺/H₂O₂/UV) e relacionados, a fotocatalise heterogênea, e outros.

A integração de diferentes POAs com processo biológico convencional é uma alternativa para alcançar um efluente tratado com menor custo, reduzindo o tempo de residência e o consumo de reagentes, em comparação com apenas POA (Nadeem *et al.*, 2014).

3.2.1. Processos não fotoquímicos

Os POAs não fotoquímicos são aqueles capazes de gerar os radicais hidroxila (•OH) sem usar a energia da luz.

3.2.1.1. Ozonização

O ozônio é um agente altamente oxidante que pode degradar moléculas orgânicas por via direta, pelo ataque da molécula de ozônio, ou indireta, pelo ataque dos radicais hidroxila gerados, principalmente, em pH básico. A reação indireta é mais rápida, porém é menos seletiva e pode gerar produtos mais tóxicos que os originais. Nas Equações 4 e 5 observa-se os mecanismos de formação dos radicais secundários envolvidos nas reações indiretas [hidroxila (•OH), hidroperoxila (HO₂•) e superóxido (O₂⁻)], formados pela decomposição do ozônio em solução aquosa em pH básico (Turhan & Uzman, 2008; Zeng *et al.*, 2012).



3.2.1.2. Ozonização - Peróxido de Hidrogênio (H₂O₂/O₃)

Tem sido relatado que melhores eficiências de degradação de substâncias orgânicas podem ser alcançadas pela adição de peróxido de hidrogênio, devido à geração mais rápida de radicais hidroxila, conforme indicado na Equação 6 (Bethi *et al.*, 2016).



3.2.1.3. Ozonização Catalítica

Catalisadores em fase heterogênea ou homogênea podem ser usados para melhorar as reações de ozonização. Vários óxidos de metal têm sido propostos para os processos de ozonização catalítica, tais como Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MnO_2 , CeO_2 , TiO_2 e ZnO (Bethi *et al.*, 2016). No processo de ozonização catalítica homogênea, geralmente metais de transição são utilizados como catalisadores, incluindo Fe(II) , Mn(II) , Ni(II) e Co(II) (Zeng *et al.*, 2012). O mecanismo de reação para a degradação de vários poluentes orgânicos permanece pouco claro na maioria dos estudos com catalisadores (Bethi *et al.*, 2016).

3.2.1.4. Processo Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$)

Tem sido muito estudada a aplicação do Fenton na oxidação de vários poluentes orgânicos em águas residuais (Bethi *et al.*, 2016). É um processo simples, sendo essa sua principal vantagem. Pesquisas também têm sido feitas sobre a utilização de outros oxidantes químicos em conjunto com o processo de Fenton para aumentar a taxa de degradação. O mecanismo de reação para o processo Fenton em pH ácido é apresentado na equação 7 (Esplugas *et al.*, 2002).



De acordo com o pH da solução, as espécies de ferro (Fe^{2+} , Fe^{3+}) podem formar diferentes complexos com a água. Outro ponto importante é que um excesso de H_2O_2 pode favorecer o sequestro de radical hidroxila e formar o radical hidroperoxila ($\text{HO}_2\cdot$), o qual apresenta menor potencial de redução (Brito & Silva, 2012).



3.2.2. Processos Fotoquímicos

Processos não-fotoquímicos não favorecem a mineralização completa de poluentes orgânicos. Além disso, alguns POAs não-fotoquímicos podem gerar intermediários mais tóxicos do que o composto precursor inicial. A destruição completa dos compostos

orgânicos pode ser alcançada através da combinação de radiação UV com POAs não-fotoquímicos (Bethi *et al.*, 2016).

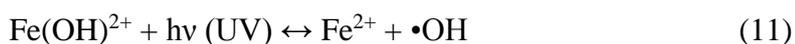
Em geral, radiação eletromagnética com comprimento de onda entre 100 e 400 nm (UV) é utilizada em fotoquímica, sendo classificada: UV-A com comprimento de onda entre 400-315 nm (3,10–3,94 eV), UV-B com comprimento de onda entre 315-280 nm (3,94–4,43 eV) e UV-C com comprimento de onda 280-100 nm (4,43–12,4 eV). Quanto maior o comprimento de onda do fóton menor é a energia e quanto menor o comprimento de onda maior é a energia (Rocha *et al.*, 2015). Estudos anteriores demonstraram que a luz UV-A, apesar de apresentar menor energia no espectro de luz ultravioleta, fornece fótons de luz suficiente para a ativação do catalisador (Chong *et al.*, 2010). A possibilidade de utilização de luz visível/luz solar para iniciação da reação fotocatalítica tem atraído especial atenção, uma vez que a utilização da energia UV é de maior custo e perigosa (Bethi *et al.*, 2016).

3.2.2.1. Ozônio - Peróxido de Hidrogênio - Radiação UV (O₃/H₂O₂/UV)

É um método muito eficiente que pode permitir uma rápida e completa mineralização dos poluentes. Considera-se o tratamento mais eficaz para efluente altamente poluído. A eficiência do processo de ozonização é melhorada pelo emprego de radiação UV e H₂O₂ (Esplugas *et al.*, 2002).

3.2.2.2. Foto-Fenton

Quando o H₂O₂ e os íons Fe³⁺ são expostos à radiação UV, o H₂O₂ se decompõe sob atividade fotocatalítica dos íons Fe³⁺, gerando radicais hidroxila e íons Fe²⁺, conforme representado nas Equações 9-11. O complexo Fe(OH)²⁺ é formado em pH 3 (Brito & Silva, 2012).



3.2.2.3. Fotocatálise Heterogênea (UV/semicondutor)

Sob irradiação UV ou de luz visível, um material semicondutor apropriado pode ser excitado por fótons e produzir pares de elétrons e vacâncias nas bandas de condução

e de valência, respectivamente. Como consequência, espécies adsorvidas na superfície da partícula de semicondutores podem sofrer reações de redução e oxidação. Mais detalhes desse processo serão apresentados na seção 3.3 (Ahmad *et al.*, 2016).

3.3. Fotocatálise Heterogênea (UV/O₂/semicondutor)

Entre os processos oxidativos avançados (POAs), a fotocatálise heterogênea é uma técnica eficaz para remoção de contaminantes do ar e da água, utilizada na remoção de muitos compostos orgânicos persistentes (Ahirwar *et al.*, 2016).

Entre as principais vantagens desta tecnologia estão: (i) oferece uma boa substituição para os métodos de tratamento convencionais com a capacidade de utilização de energia solar e livre de poluição; (ii) ao contrário dos tratamentos convencionais, muitos deles transferem os poluentes de um meio para outro, a fotocatálise pode levar à formação de produtos inertes; (iii) pode ser usada para destruir uma variedade de compostos tóxicos em águas residuais; (iv) aplicação à tratamentos de matriz aquosa e gasosa, bem como tratamentos de fase sólida (solo); (v) as condições de reação fotocatalítica são brandas, o tempo de reação é moderado e o emprego de agentes químicos é menos necessário; (vi) geração de resíduos secundários é mínima; (vii) a opção de recuperação pode também ser explorada para os metais que são convertidos aos seus estados metálicos menos tóxicos/não tóxicos (Kabra *et al.*, 2004).

Reatores fotocatalíticos podem ser classificados em dois grupos principais, dependendo se o fotocatalisador está suportado ou em suspensão: (1) fotocatalisador suspenso (2) fotocatalisador imobilizado em veículo inerte e contínuo. Vários tipos de reatores têm sido utilizados no tratamento fotocatalítico de água/efluentes e a principal diferença entre estas duas configurações é que o primeiro requer uma unidade de separação adicional à jusante para a recuperação do fotocatalisador, enquanto o segundo permite uma operação contínua (Chong *et al.*, 2010; Pozzo *et al.*, 1997).

O processo heterogêneo catalisador/UV/O₂ comumente utiliza um semicondutor como catalisador (Custo *et al.*, 2006).

3.3.1. Semicondutores

Semicondutores são sólidos que possuem condutividade elétrica compreendida entre sólidos condutores e aqueles que são isolantes. Os semicondutores são separados

por duas bandas: uma banda de valência de baixa energia e uma banda de condução de alta energia. Cada banda consiste de um nível de energia no qual o elétron pode residir. A separação entre os níveis energéticos de cada banda é pequena e é chamada de *band gap*, na qual o elétron não pode residir (Salazar, 2009). A diferença de energia entre as bandas de valência e de condução (E_{bg}) é responsável pela condutividade elétrica do semicondutor e a sua sensibilidade ao comprimento de onda de irradiância (Figura 1) (Tokode *et al.*, 2016).

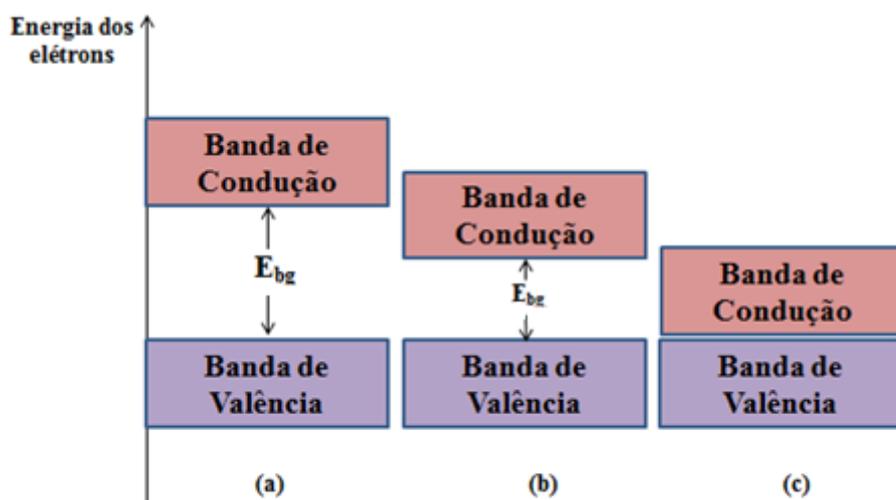


Figura 1. Bandas de energia nos sólidos: (a) isolante (b) semicondutor (c) condutor

O valor de E_{bg} depende das características eletrônicas do material: se for maior que 4 eV é denominado dielétrico, e se é próximo ou igual a zero se denomina metal; em qualquer outra circunstância se denomina semicondutor (Fernando & Santos, 2009).

Vários materiais são utilizados como semicondutores, sendo algum deles: ZnO, Fe₂O₃, TiO₂, ZnS ou SrTiO₃ (Custo *et al.*, 2006). Os critérios para selecionar um bom fotocatalisador são: um adequado potencial redox da banda de valência, de modo que seja suficientemente positivo para promover facilmente a mineralização da matéria orgânica; sua fotoativação deve situar-se dentro, ou nas proximidades, do intervalo UV-visível; deve apresentar resistência à fotocorrosão; baixa toxicidade e elevada área superficial (Fernando & Santos, 2009).

A Tabela 4 apresenta o potencial redox correspondente à banda de valência e de condução dos principais semicondutores, que pode ser expressa em eV.

Tabela 4. Diferença de energia entre a banda de condução e de valência ("band gap- E_{bg} ") de alguns semicondutores usando escala de energia em elétrons-volt (Adaptado de Salazar, 2009).

SEMICONDUTOR	ENERGIA DA "BAND GAP" (E_{bg})
CdTe	1,4 eV
CdSe	1,7 eV
CdS	2,4 eV
SrTiO ₃	3,2 eV
TiO ₂	3,2 eV
ZnO	3,2 eV
Nb ₂ O ₅	3,4 eV
Fe ₂ O ₃	2,3 eV
WO ₃	2,8 eV
SnO ₂	3,5 eV

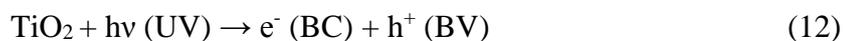
3.3.2. Mecanismos de Fotocatálise

Os mecanismos de oxidação fotocatalítica de compostos orgânicos utilizando semicondutores envolvem vários processos que se baseiam na absorção de radiação (UV-visível) pelo semicondutor. Ao ser irradiada, com luz visível ou ultravioleta, as partículas do semicondutor absorvem fótons que podem excitar elétrons de banda de valência para banda de condução, gerando assim, o par elétron/vacância como pode ser visto na Figura 2. Na zona de interface entre a solução e o sólido eletricamente carregado ocorrem as reações de degradação ou transformação de compostos orgânicos, sem que ocorra mudança na estrutura química do semicondutor ou pode ocorrer recombinação entre o elétron e a vacância e dissipação de calor (Equação 13) (Ahmad *et al.*, 2016; Bethi *et al.*, 2016; Custo *et al.*, 2006).

O oxigênio molecular adsorvido nas partículas de TiO₂ pode rapidamente capturar os elétrons da banda de condução e gerar radical superóxido (Equação 16). A vacância, por outro lado, interage com a água formando radical hidroxila e íons de hidrogênio (Equação 14) (Ahmad *et al.*, 2016). O mecanismo de excitação do semicondutor pode ser observado na Figura 22.

As principais reações que ocorrem quando uma partícula semicondutora é irradiada estão resumidas nas Equações 12 a 23.

- Fotoativação da partícula do semicondutor:



- Recombinação entre o elétron e a vacância e dissipação de calor:



- Reação entre a lacuna fotoagerada e água adsorvida:



- Reação entre a lacuna fotoagerada e os grupos OH^- na superfície do TiO_2 :



- Formação de peróxido de hidrogênio:



- Formação de $\bullet\text{OH}$ a partir do peróxido de hidrogênio:



- Transferência indireta de elétrons por meio de espécies intermediárias:



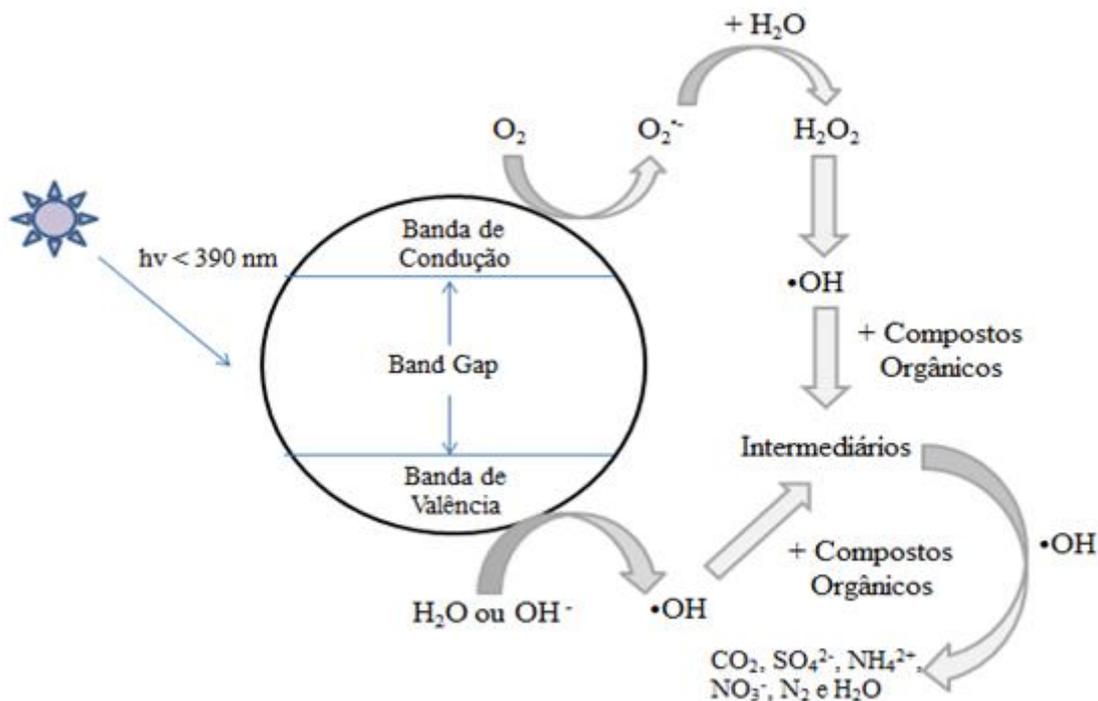


Figura 2. Mecanismo de degradação fotocatalítica heterogênea (Adaptado de Behnajady *et al.*, 2006)

De uma forma geral, o mecanismo de fotocatalise pode ser categorizado em cinco passos: (1) transferência de reagentes na fase líquida para a superfície; (2) adsorção dos reagentes; (3) reação na fase adsorvida; (4) dessorção dos produtos e (5) a remoção de produtos a partir da região da interface (Shan *et al.*, 2010).

Há muitos estudos na literatura que tratam da descoloração fotocatalítica de corantes têxteis de diferentes categorias químicas e a maioria deles incluindo um exame detalhado sobre o processo de adsorção, sob diferentes condições de trabalho (Habibi *et al.*, 2005; Muruganandham & Swaminathan, 2004; Wang *et al.*, 2011; Zangeneh *et al.*, 2015; Zhu *et al.*, 2012). Todavia, há pouca informação sobre os mecanismos reacionais envolvidos na degradação fotocatalítica de corantes e na identificação de produtos intermediários que tem sido reconhecido como aspectos importantes destes processos (Konstantinou & Albanis, 2004).

3.3.3. Dióxido de Titânio (TiO₂)

O titânio é o nono elemento mais abundante, constituindo 0,63% da crosta terrestre, e o quarto metal mais abundante na crosta terrestre, depois do alumínio, ferro e magnésio (Carp *et al.*, 2004).

O dióxido de titânio (TiO_2) é um semicondutor eficiente e bem conhecido por sua extensa aplicação na degradação de poluentes orgânicos, tanto na fase líquida quanto na gasosa (Chen & Dionysiou, 2006). Dentre suas principais vantagens estão: forte poder oxidante, alta estabilidade química, baixo custo, capacidade de mineralizar poluentes orgânicos refratários sob pressão e temperatura ambientes e não toxicidade (Ahirwar *et al.*, 2016; Simsek, 2017).

O TiO_2 é um sólido cujo ponto de fusão é 1800°C . Além das quatro estruturas cristalinas encontradas na natureza [rutilo (tetragonal), anatase (tetragonal), brookita (ortorrômbico) e TiO_2 (B) (monoclínico)] (Figura 33), duas outras são sintetizadas, sob alta pressão, a partir da estrutura rutilo. O TiO_2 (II) possui estrutura similar à do dióxido de chumbo (PbO_2) e o TiO_2 (H) que tem estrutura holandita (Carp *et al.*, 2004). De acordo com a literatura, a brookita é a forma mais rara e mais difícil de ser preparada em laboratório (Díaz-Real *et al.*, 2016; Revilla *et al.*, 2015).

Enquanto o rutilo é a fase estável, tanto a anatase quanto a brookita são metaestáveis e podem ser transformadas em rutilo quando aquecidas. A anatase possui uma atividade fotocatalítica maior que o rutilo e algumas das possíveis razões são a área superficial elevada, uma alta densidade de sítios ativos de adsorção, além da recombinação mais lenta e maior mobilidade de elétrons (Zangeneh *et al.*, 2015).

O TiO_2 comercial mais popular é o Degussa P25 TiO_2 (P- TiO_2), contendo cerca de 70% anatase e 30% rutilo, essa forma apresenta alta atividade fotocatalítica (Dostanić *et al.*, 2013).

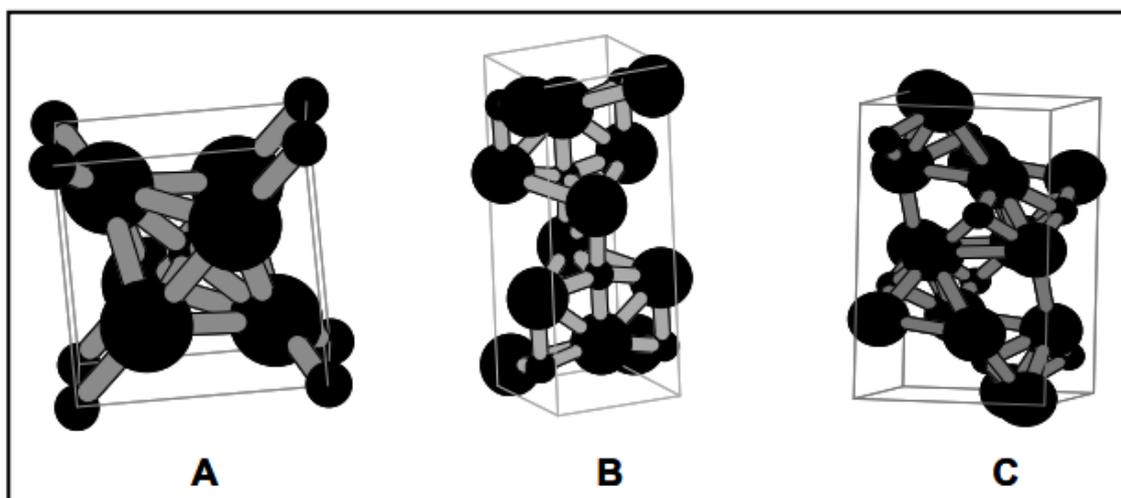


Figura 3. Estrutura cristalina do TiO_2 : (a) anatase, (b) rutilo e (c) brookita (Hewer, 2006)

A atividade fotocatalítica do TiO₂ depende de um grande número de parâmetros, incluindo a estrutura cristalina, a relação entre as fases anatase e rutilo, o tamanho da partícula, a área superficial específica e o tamanho médio dos poros (Bessergenev *et al.*, 2015). Geralmente, uma grande área superficial é favorável para melhorar a atividade fotocatalítica, sendo a mesma resultante de partículas de pequenas dimensões ou estrutura porosa (Qin *et al.*, 2009).

3.3.3.1. Modificações Superficiais

O TiO₂ necessita de cerca de 3,2 eV (energia da ‘banda gap’) para ser ativado, o que corresponde à radiação UV de comprimento de onda menor do que 387 nm, conforme a Equação 24 (Paz, 2012).

$$\lambda = \frac{h \cdot c}{h\nu} \quad (24)$$

Onde: λ é o comprimento de onda (nm); h é a Constante de Planck, $4,136 \cdot 10^{-15}$ (eV); c é a velocidade da luz, $2,9998 \cdot 10^8$ (m.s⁻¹) e $h\nu$ é a energia de ativação do TiO₂, cerca de 3,2 (eV).

A luz solar pode ser utilizada como fonte de irradiação, embora haja pouca incidência dessa região do espectro solar na superfície terrestre, já que apenas entre 3-5% da energia solar que chega à superfície terrestre pode ser aproveitada. O fluxo de radiação UV na faixa de 300-400 nm na superfície da Terra é de 20-30 W.m⁻², e é capaz de produzir 0,2-0,3 mol de fótons.m⁻².h⁻¹(Paz, 2012; Yue *et al.*, 2015).

Além disso, a recombinação entre o elétron e a vacância limita severamente rendimentos quânticos realizáveis (Ahirwar *et al.*, 2016).

A emissão e absorção de energia eletromagnética dos corpos se dão através de “pacotes” de energia chamados quanta (plural de quantum), que hoje são conhecidos como fótons, as “partículas” de luz. Para ampliar a absorção de fótons pelo catalisador TiO₂ no espectro solar e aumentar a eficiência de absorção de quanta, várias soluções de engenharia de materiais têm sido estudadas, incluindo acoplamento com semicondutores de estreita *band gap*, dopagem com metal/não-metal, co-dopagem com dois ou mais íons, sensibilização da superfície por corantes orgânicos ou complexos metálicos, fluoração da superfície e deposição de um metal nobre (Chong *et al.*, 2010; Kumar & Devi, 2011). A

dopagem com elementos não-metálicos, tais como nitrogênio, flúor, iodo, enxofre e boro têm atraído atenção especial (Ahirwar *et al.*, 2016). Além disso, tem sido relatado que a atividade fotocatalítica do TiO₂ dopado com elementos, tais como enxofre ou nitrogênio, pode ser adicionalmente aumentada pela presença de Fe(III) como um co-dopante (Ohno *et al.*, 2006).

A dopagem de TiO₂ com íons metálicos ou não-metálicos tem sido considerada como um dos métodos mais promissores para reduzir a recombinação de elétrons e vacâncias fotogerados e prolongar a sua absorção de luz na região do visível. O propósito principal da dopagem é diminuir o *band gap* do TiO₂ (3,2 eV para a fase anatase) a fim de levar a banda de absorção do UV à região do visível. A Figura 44 representa a posição da *band gap* do TiO₂ puro, dopado com metal e com não-metal (Nadeem *et al.*, 2014).

Cada dopante pode ter efeito distinto sobre a interação com elétrons e/ou vacâncias, dependendo da posição de sua ligação no catalisador. Essa posição é determinada não apenas por sua natureza, como raio iônico e concentração, mas também pelo método de síntese (Yuet *et al.*, 2002; Yuan *et al.*, 2011).

Devido à baixa capacidade do TiO₂ dopado absorver na região do visível, ofotocatalisador não pode utilizar grande parteda luz visível. Para aumentar essa capacidade, mais atenção tem sido concentrada na modificação orgânica sobre superfície de TiO₂. As abordagens de modificações orgânicas baseiam-se na adsorção física/química de moléculas de corante sobre a superfície do catalisador e reação química de um grupo hidroxil-fenólico dos compostos orgânicos (por exemplo, catecol, salicílico e binaftol) com grupo OH do TiO₂ (Zangeneh *et al.*, 2015).

Na sensibilização com corante, o corante é excitado pela absorção de luz visível. A carga injetada pelos estados excitados do corante dentro da banda de condução da partícula do semiconductor é então utilizada para reduzir outros substratos orgânicos (Figura 55) (Chatterjee & Mahata, 2001; Kumar & Devi, 2011).

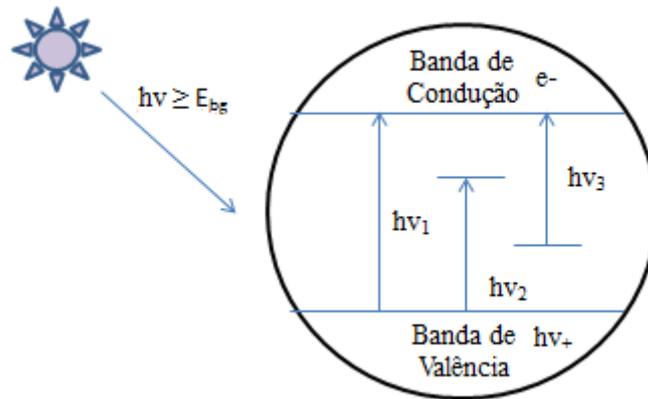


Figura 4. Mecanismo de fotocatalise com TiO_2 : $h\nu_1$ - TiO_2 puro; $h\nu_2$ - TiO_2 dopado com metal; $h\nu_3$ - TiO_2 dopado com não-metal (Adaptado de Zangeneh *et al.*, 2015)

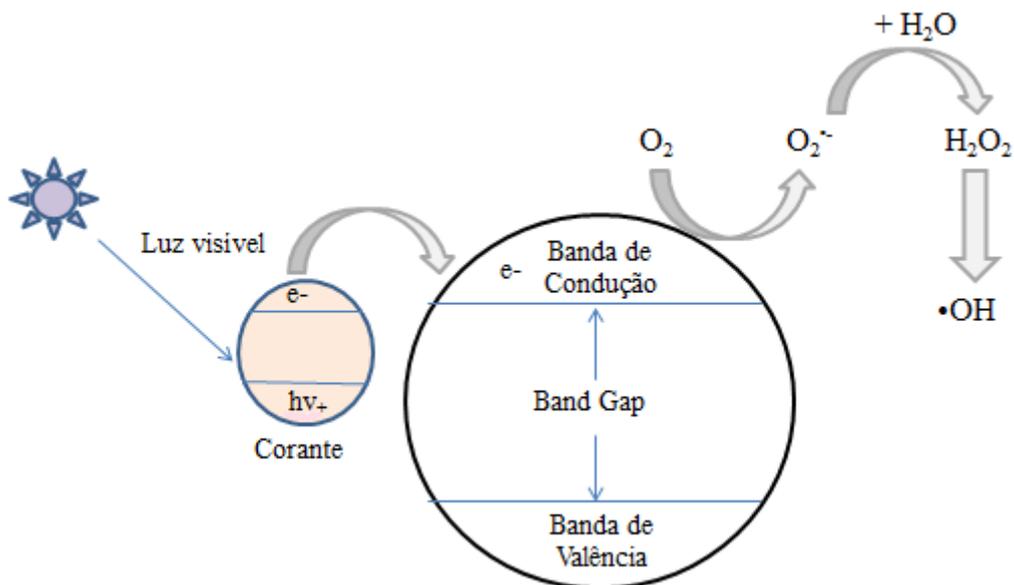


Figura 5. Mecanismo de fotocatalise com TiO_2 : Sensibilização do TiO_2 -corante (Adaptado de Zangeneh *et al.*, 2015)

Uma abordagem promissora é combinar diferentes tipos de semicondutores, a fim de alcançar simultaneamente um suficiente potencial redox de pares de elétron fotoexcitados-vacância e eficiente absorção de uma grande proporção da luz solar. Vários semicondutores, como CdS, PbS, CdSe e PbSe têm sido empregados para sensibilizar o TiO_2 . Os compósitos podem compensar as desvantagens dos componentes individuais, e induzir um efeito sinérgico, tal como uma separação de carga e eficiente melhoria da fotoestabilidade (Acharya *et al.*, 2009; Daí *et al.*, 2011). O mecanismo de sensibilização de TiO_2 com semicondutores de estreita *band-gap* é representado na Figura 66.

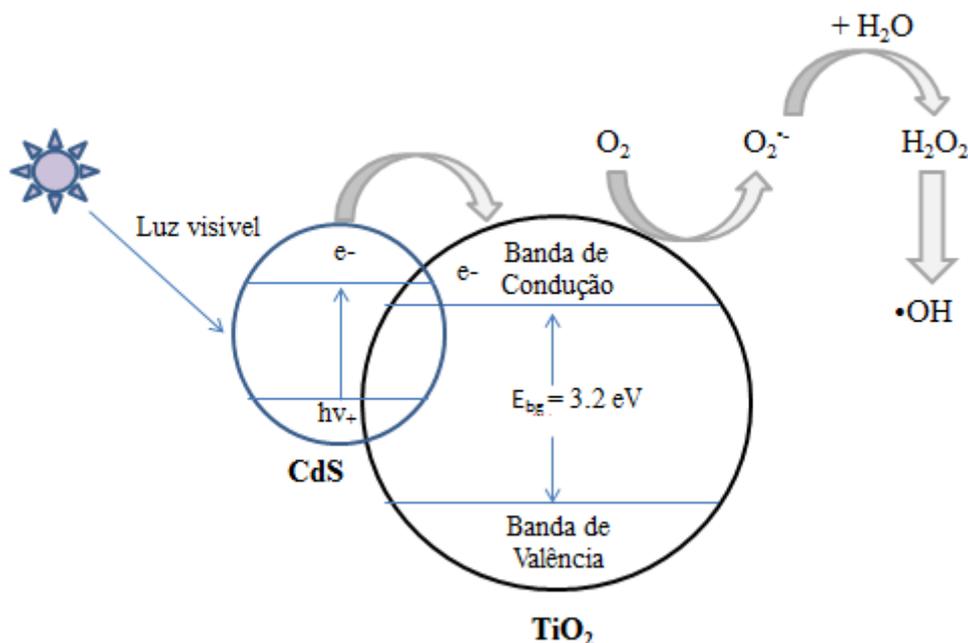


Figura 6. Mecanismo de fotocatalise com TiO₂: Sensibilização do TiO₂-CdS (semicondutor com estreita “band gap”) (Adaptado de Zangeneh *et al.*, 2015)

3.3.3.2. Fotocatalisador em Suspensão VS Imobilizado

A separação do semicondutor ao final do tratamento e a necessidade de agitação constante são desvantagens da fotocatalise heterogênea com TiO₂ em suspensão. Processos de filtração, sedimentação e centrifugação têm sido usados para recuperar o catalisador altamente disperso e suspenso da água tratada. No entanto, como geralmente uma fração das partículas de TiO₂ permanece na água/efluente tratada, uma etapa adicional de microfiltração é necessária, o que aumenta o custo da operação. Quanto menor o tamanho das partículas maior é a dificuldade de separação e maior a possibilidade de entupimento da membrana de separação (Bao *et al.*, 2004; Kabra *et al.*, 2004).

Catalisadores imobilizados em suportes, apesar de reduzirem a eficiência do processo em 60-70% devido à redução da área superficial, eliminam a necessidade de filtração para remoção do catalisador (Kabra *et al.*, 2004). Muitas pesquisas têm investigado métodos de fixação de TiO₂ em suportes como fibras de vidro (Shan *et al.*, 2010), areias de quartzo (Pozzo *et al.*, 2005), carvão ativado (Doña *et al.*, 2007; El-Sheikh *et al.*, 2007; Matos *et al.*, 2007), sílica gel (Ding *et al.*, 2000), polímeros (Damodar & Swaminathan, 2008), cerâmicas (Subrahmanyam *et al.*, 2008), zeolitas (Shan *et al.*,

2010), nanotubos de carbono (Sampaio *et al.*, 2011), metais (Chen & Dionysiou, 2006) e outros, bem como a eficiência da fotocatalise empregando TiO₂ suportado. De uma forma geral, os suportes ideais apresentam as seguintes características: (i) forte aderência entre o catalisador e suporte; (ii) não reduz a reatividade do catalisador pelo processo de ligação; (iii) oferecem uma elevada área superficial específica; e (iv) têm uma forte afinidade de adsorção para os poluentes (Shan *et al.*, 2010).

3.3.4. Parâmetros Operacionais

3.3.4.1. Efeito da Intensidade e Comprimento de Onda da Luz

A seleção de intensidade de luz ótima é necessária para alcançar alta eficiência na reação fotocatalítica. A velocidade de reação aumenta linearmente em baixos valores de intensidade (0-20 mW/cm²), uma vez que a formação de elétron-vacância é predominante e a recombinação dos mesmos é desprezível (cinética de primeira ordem). Em luz com intensidade intermediária (aproximadamente 25 mW/cm²), a taxa de reação fotocatalítica depende da raiz quadrada da intensidade da luz, porque a separação do par elétron-vacância compete com a recombinação. Por outro lado, em altos valores de intensidade de luz a velocidade da reação torna-se independente desse parâmetro, visto que nessas condições a mesma depende apenas da transferência de massa (adsorção e dessorção) (Chong *et al.*, 2009; Mozia, 2010).

Os efeitos fotoquímicos de fontes de luz com emissão de diferentes comprimentos de onda têm consequência sobre a taxa de reação fotocatalítica, dependendo do tipo do fotocatalisador utilizado: fase cristalina, composição de rutilo e anatase no catalisador de TiO₂ e qualquer tipo de modificação no fotocatalisador. Usando TiO₂ comercial Degussa P-25, que tem uma relação cristalina de anatase 70/80:20/30, um comprimento de onda de luz com $\lambda < 380$ nm é suficiente para a ativação fotônica (Chong *et al.*, 2010; Gaya & Abdullah, 2008). A fase cristalina rutilo do TiO₂ tem uma menor energia de *band gap* (~ 3,02 eV) em comparação com o TiO₂anatase (~3,2 eV) (Bahnemann, 2004).

A perda de energia devido à reflexão da luz, transmissão e perda de energia na forma de calor é inevitável no processo fotoquímico. Outra grande desvantagem é que apenas 5% do total de luz solar natural irradiada tem energia suficiente para causar fotossensibilização eficaz do catalisador. O quanta total de luz absorvida por qualquer

fotocatalisador ou reagente é dado pelo rendimento quântico (Equação 25) (Gaya & Abdullah, 2008).

$$\Phi_{\text{overall}} = \frac{\text{taxa de reação (mols}^{-1}\text{)}}{\text{taxa de absorção de fótons (einsteins}^{-1}\text{)}} \quad (25)$$

Uma vez que a taxa de absorção é difícil de ser obtida devido à absorção, transmissão e dispersão das partículas semicondutoras, um termo mais útil é a eficiência fotônica (ξ). A eficiência fotônica é definida como o número de moléculas de reagente transformadas ou moléculas de produto formadas, dividido pelo número de fótons incidentes dentro da janela frontal da célula a um dado comprimento de onda, como mostra a Equação 26 (Carp *et al.*, 2004).

$$\xi = \frac{\text{moléculas transformadas ou produtos formados (mols}^{-1}\text{)}}{\text{fótons incidentes dentro da janela frontal da célula (einsteins}^{-1}\text{)}} \quad (26)$$

3.3.4.2. Efeito do Tempo de Irradiação

Visto que a reação fotocatalítica segue cinética de pseudo primeira ordem, a taxa de reação diminui com o tempo de irradiação. Além disso, pode ocorrer uma competição para a degradação entre o composto a ser degradado e os produtos intermédios formados. A cinética lenta de degradação do corante após determinado tempo pode ser atribuída principalmente à dificuldade de reação do composto alifático de cadeia curta com os radicais hidroxila, e ao curto tempo de vida de fotocatalisador, causado pela desativação de sítios ativos devido à forte deposição de subprodutos (Zangeneh *et al.*, 2015).

3.3.4.3. Influência do pH

O pH é um dos parâmetros significantes na degradação fotocatalítica de compostos orgânicos. Esse fator afeta a adsorção da substância na superfície do semicondutor devido alteração da carga na superfície do semicondutor, alteração do grau de ionização dos compostos orgânicos, grau de dissociação dos grupos funcionais nos sítios ativos do fotocatalisador e alteração do tamanho das partículas e, conseqüentemente, a área superficial disponível (Silva *et al.*, 2012).

O ponto de carga zero (PCZ) corresponde ao pH em que a superfície do catalisador possui carga neutra. Para as partículas de TiO₂, o valor do PCZ está situado no pH entre 4,5-7,0; dependendo da composição das formas cristalinas no catalisador utilizado. Para valores de pH menores que esse, a superfície do catalisador fica carregada positivamente (Equação 27) e para valores maiores, a superfície fica carregada negativamente (Equação 28). Dessa forma, em meios ácidos a superfície do catalisador atrai ânions e repele cátions. Por outro lado, em meios básicos, a superfície atrai cátions e repele ânions (Behnajady *et al.*, 2006; Chong *et al.*, 2010).



Zhu e colaboradores (2012), observaram que o maior grau de descoloração de laranja de metilo foi em pH 2 por conta da atração eletrostática entre a superfície do catalisador carregada positivamente e ânions do laranja de metilo, o que levou ao aumento do grau de adsorção e 97% de descoloração.

Todavia, os resultados da fotocatalise de corantes não podem ser explicados apenas com base na intensidade de adsorção entre o corante e o semicondutor, uma vez que outros parâmetros variam com pH (Ahmad *et al.*, 2016). Muruganandham & Swaminathan (2004) observaram que aumentando o pH da solução de corante azo (Laranja Reativo 4) de 1 até 9 ocorreu um aumento da descoloração de 25,27% para 90,49% em 40 min e de 15,16% para 87,24% em 8 min, ou seja, a remoção fotocatalítica de cor foi mais rápida em pH alcalino do que no intervalo ácido.

Outro fenômeno que deve ser considerado é que em pH básico um pequeno aumento da taxa de degradação é observado. Isso pode ser explicado pela formação de radicais •OH que é favorecido pela presença de radicais OH⁻ (Barka *et al.*, 2008).

Ahirwar e colaboradores (2016), observaram que o pH tem papel importante na degradação fotocatalítica do corante índigo carmina e que 4,05 é o pH ótimo. Quando os valores de pH da solução do corante foram aumentados de 2,02 para 4,05, de 4,05 para 6,01, de 6,01 para 7,01, de 7,01 para 8,04 e de 8,04 para 10,02, a porcentagem de degradação aumentou de 66 para 100% e reduziu de 100 para 74%, de 74% para 65%, de 65% para 61% e de 61% para 52%, respectivamente, após 180 min.

3.3.4.4. Efeito da Força de Adsorção de Compostos Orgânicos

Vários autores têm relatado na literatura uma relação direta entre adsorção e fotodegradação catalítica (Ahirwar *et al.*, 2016; Barka *et al.*, 2008; Houas *et al.*, 2001; Ajmal *et al.*, 2014). Segundo Vautier e colaboradores (2001), as interações eletrostáticas entre a molécula de corante e grupos hidroxila do fotocatalisador são sempre necessárias para adequada adsorção do corante.

O corante índigo carmina é adsorvido na superfície do TiO₂ pelo grupo sulfônico, conforme estrutura molecular apresentada na Tabela 2, que é negativamente carregado e, por isso, uma solução ácida favorece a adsorção do corante sobre a superfície do fotocatalisador (Vautier *et al.*, 2001). Ahirwar e colaboradores (2016), observaram a baixa degradação do índigo carmina em pH 2,02 devido à forte adsorção do mesmo na superfície do fotocatalisador. Por outro lado, também observaram que o mesmo corante foi fortemente adsorvido no sítio TiO⁻ (espécie predominante em pH básico) do fotocatalisador pelo grupo heterocíclico penta-N, que foi carregado positivamente, logo a solução básica também se mostrou favorável à adsorção do corante sobre a superfície fotocatalisador.

3.3.4.5. Efeito da Concentração Inicial de Compostos Orgânicos

Muitos estudos mostram que a taxa de fotodegradação depende da concentração inicial do corante (Barka *et al.*, 2008; Habibi *et al.*, 2005; Muruganandham & Swaminathan, 2004; Wang *et al.*, 2011; Zhu *et al.*, 2009). Como o tempo de vida dos radicais hidroxila é muito curto (apenas alguns nanosegundos), eles só reagem próximo ao local onde são formados. Uma alta concentração de corante aumenta a probabilidade de colisão entre matéria orgânica e de espécies oxidantes, levando a um aumento na taxa de descoloração (Barka *et al.*, 2008).

Barka e colaboradores (2008), observaram que a degradação fotocatalítica do corante índigo carmina segue cinética de pseudo-primeira ordem, nas concentrações iniciais de 4 e 8 mg/L. No entanto, para concentrações superiores a 8 mg/L, a degradação fotocatalítica apresenta dois estágios; a primeira fase do processo segue cinética pseudo-primeira no que diz respeito às concentrações de índigo carmina e a segunda fase é mais lenta até o fim do processo da degradação fotocatalítica. O tempo de duração da segunda fase diminui com a redução da concentração inicial de índigo carmina. Este resultado

pode ser explicado pela competição adsorção/degradação entre as moléculas de índigo carmina e seus intermediários de degradação que é mais significativa com concentração elevada em solução.

A redução da formação de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) também é uma consequência do aumento da concentração inicial de compostos orgânicos. Com o aumento da concentração inicial, mais substâncias orgânicas são adsorvidas na superfície do semicondutor e, por conseguinte, a geração de radicais hidroxila é reduzida uma vez que diminui o número de sítios ativos disponíveis para adsorção de íons hidroxila. Além disso, o aumento da concentração de corante reduz a incidência dos fótons na superfície do catalisador e, conseqüentemente, a absorção do mesmo (Ahirwar *et al.*, 2016; Behnajady *et al.*, 2006; Ajmal *et al.*, 2016).

3.3.4.6. Efeito da Concentração do Fotocatalisador

Apesar de alguns corantes serem degradados por fotólise direta com luz ultravioleta (UV), a maioria necessita de uma concentração mínima de catalisador para que qualquer reação possa ocorrer (Al-Momani *et al.*, 2002; Ajmal *et al.*, 2016; Behnajady *et al.*, 2006).

O aumento da quantidade de catalisador implica em um aumento no número de sítios ativos no meio reacional e, conseqüentemente, um aumento na quantidade de radicais hidroxila e superóxido produzidos. Todavia, existe uma concentração limite de catalisador, a partir da qual ocorre uma redução na taxa de degradação devido ao aumento da turvação da suspensão e uma diminuição da penetração da luz, como resultado do aumento do efeito de dispersão (Ajmal *et al.*, 2016; Behnajady *et al.*, 2006).

Além disso, a interação entre partículas se torna significativa quando há aumento da quantidade de partículas em solução. Isto pode resultar num aumento na taxa de desativação de partículas ativadas devido à colisão das partículas no seu estado fundamental e, portanto, diminuindo a degradação do corante (Ajmal *et al.*, 2016).

A quantidade ótima de catalisador requerida depende de uma série de fatores, tais como: (i) configuração do reator; (ii) intensidade de luz; (iii) tipo de composto orgânico a ser degradado; e (iv) tipo e (v) morfologia do catalisador (Ajmal *et al.*, 2014).

Em altas concentrações de fotocatalisador, reações de terminação podem também contribuir para a redução da taxa de fotodegradação (Carp *et al.*, 2004), como por

exemplo, nas Equações 29 e 30, sendo o radical hidroperoxila ($\bullet\text{OH}_2$) formado menos reativo do que o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$).



Para os sistemas com TiO_2 imobilizado, há também uma espessura ótima da película de catalisador, visto que área interfacial é proporcional à espessura do catalisador quando o filme é poroso. Assim, os filmes espessos favorecem a oxidação catalítica. Por outro lado, a resistência à transferência de massa interna entre as espécies orgânicas e elétron/vacância irá aumentar com o aumento da espessura. Isto aumenta a possibilidade de recombinação do par elétron/vacância e, como consequência, o desempenho de degradação é reduzido (Carp *et al.*, 2004).

3.3.4.7. Efeito de Sais Inorgânicos

A presença de íons inorgânicos na água residual a ser tratada por tratamento fotocatalítico com TiO_2 é esperada. Para otimizar o processo, o conhecimento básico desses íons inorgânicos sobre o desempenho fotocatalítico é importante. Muitos trabalhos têm investigado os efeitos de cátions inorgânicos (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+}) e ânions inorgânicos (isto é, Cl^- , NO_3^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-}) no processo fotocatalítico (Chong *et al.*, 2010).

No efluente da indústria de corantes, em particular, alguns cátions, tais como, íons cobre e íons ferro foram reportados como tendo a capacidade de diminuir a eficiência de fotodegradação quando presentes em certa concentração. Uma das principais razões é que estas substâncias podem competir com os compostos orgânicos pelos sítios ativos na superfície do TiO_2 e, assim, desativar o fotocatalisador. Por outro lado, o cálcio, magnésio e íons zinco foram reportados com tendo pouco efeito sobre a fotodegradação de compostos orgânicos, o que está associado ao fato desses cátions estarem presentes em seus estados de oxidação mais altos, causando assim, nenhuma inibição (Ajmal *et al.*, 2014; Chong *et al.*, 2010).

As águas residuais da indústria de corantes contêm uma quantidade considerável de ânions inorgânicos, tais como carbonatos, cloretos, nitratos e sulfatos. A presença desses íons provoca instabilidade coloidal e redução da superfície contato entre o corante

e o fotocatalisador, diminuindo a sua degradação (Chong *et al.*, 2010; Nadeem *et al.*, 2014). Já os íons CO_3^{2-} e HCO_3^- podem reagir como radicais $\bullet\text{OH}$, como mostram as Equações 31– 33(Ahmad *et al.*, 2016; Liao *et al.*, 2001).



Além do ânion cloreto atuar bloqueando a atividade dos sítios ativos na superfície do catalisador, ele também age eliminando os radicais $\bullet\text{OH}$, como mostram as Equações 34– 36 (Ahmad *et al.*, 2016; Liao *et al.*, 2001).



Wang e colaboradores (2011), avaliaram o efeito de nitrato (NO_3^-) e sulfato (SO_4^{2-}) na fotodegradação do corante reativo vermelho 2 sob irradiação UV, observando um aumento na remoção de corante. Zhu e colaboradores (2009), também relataram que a presença de NO_3^- acelerou a degradação fotocatalítica de um corante azo sob irradiação de luz visível. Isto pode ser atribuído à formação de radicais hidroxila, direta ou indireta como mostram as Equações 37 – 39.



O SO_4^{2-} adsorvido reage com a vacância formada na banda de valência do semicondutor, impedindo a recombinação entre o par de elétrons e a vacância, aumentando taxa de fotodegradação. O radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ formado é altamente oxidante e pode aumentar a degradação do corante, como mostram as Equações 40 e 41(Nadeem *et al.*, 2014).



3.3.4.8. Efeito da Adição de Espécies Oxidantes

Espécies oxidantes como, por exemplo, peróxido de hidrogênio (H_2O_2), bromato de potássio (KBrO_3) e persulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$), atuam com aceptores de elétrons melhorando a formação de radicais hidroxila. Além disso, inibem a recombinação entre elétron e a vacância, que representa um desperdício de energia (Qamar *et al.*, 2006).

Apesar do peróxido de hidrogênio ser um aceptor de elétrons da banda de condução, promovendo a separação de carga e a formação de radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), existe uma concentração crítica, a partir da qual ele pode reagir com o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) ou com o semicondutor, formando compostos peroxo que são prejudiciais à ação fotocatalítica, como mostram as Equações 42 – 44 (Ajmal *et al.*, 2014).



3.3.4.9. Efeito da Temperatura

Geralmente, a fotocatalise heterogênea não é dependente da temperatura da solução e costuma-se utilizar temperaturas entre 20 e 80°C (Chong *et al.*, 2010; Herrmann, 2005). Em temperaturas muito baixas, a atividade diminui e a dessorção dos produtos intermediários a partir da superfície do catalisador torna-se a etapa limitante (Carp *et al.*, 2004; Mozia, 2010; Zangeneh *et al.*, 2015). Por outro lado, quando a temperatura aumenta acima de 80°C a atividade também diminui, a adsorção exotérmica de poluente é desfavorecida e torna-se a etapa limitante, além de ocorrer um aumento na eficiência da recombinação e^- / h^+ (Barka *et al.*, 2008; Behnajady *et al.*, 2006).

A fraca dependência da taxa de degradação com a temperatura é reflexo de uma baixa energia de ativação (alguns kJ/mol) em comparação às reações térmicas normais. Esta energia de ativação é bastante próxima a de formação de radicais hidroxila, sugerindo que a fotodegradação dos produtos orgânicos é governada por reações com radicais hidroxila (Carp *et al.*, 2004).

3.3.4.10. Efeito da Pressão de Oxigênio

O oxigênio dissolvido (OD) é essencial para a degradação fotocatalítica de compostos orgânicos por semicondutores. O oxigênio molecular é fortemente eletrofílico e, portanto, um aumento da sua concentração reduz a rota de recombinação elétron-vacância. Todavia, concentrações mais elevadas podem levar a uma redução da velocidade da reação, o que pode ser atribuído ao fato da superfície de TiO₂ tornar-se altamente hidroxilada e inibir a adsorção dos compostos orgânicos ou não em sítios ativos (Carp *et al.*, 2004).

O radical superóxido formado (O₂^{•-}) pode ser protonado para formar o radical hidropéroxido (OH₂[•]) e, em seguida, o peróxido de hidrogênio (H₂O₂). O radical hidropéroxido formado é também reportado como receptor de elétrons e, assim, a coexistência de espécies desse radical pode prolongar o tempo de recombinação do par elétron-vacância ao longo da reação fotocatalítica, como mostram as Equações 45– 48 (Chong *et al.*, 2010).



O OD não atua apenas como um receptor de elétrons no fotocatalisador, mas também fornece força de empuxo suficiente para a suspensão completa das partículas de TiO₂ (em reatores com o fotocatalisador em suspensão). A utilização de um fotoreator com borbulhamento de oxigênio puro é geralmente uma opção de custo elevado e nem sempre necessária, visto que a diferença entre os dois meios de borbulhamento (ar e oxigênio) não é muito grande devido ao fato da transferência de massa do oxigênio até a superfície do catalisador ser a etapa limitante do processo (Chong *et al.*, 2010; Habibi *et al.*, 2005).

3.3.5. Efeito de Sequestrantes

Conforme apresentado na seção 3.3.3, existem diferentes mecanismos possíveis para a degradação de componentes orgânicos por fotocatalise heterogênea. Agentes

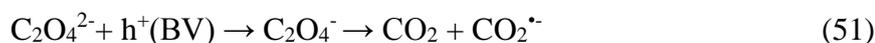
sequestrantes de radicais hidroxila, íons superóxido, vacância da banda de valência, elétrons na banda de condução e outros, são utilizados na investigação do mecanismo de degradação para cada componente orgânico.

Os álcoois alifáticos (ROH) são utilizados como sequestrantes de radical hidroxila. As constantes de reação de radical hidroxila com metanol (MeOH), etanol (EtOH), isopropanol (ISO), 2-propanol (2-PrOH) e tert-butanol (t-BuOH) foram previamente estudadas e as reações são mostradas nas Equações 49 e 50 (Alam *et al.*, 2003; Chen *et al.*, 2005). Rao & Chu (2009), relatam ainda o uso do bicarbonato como sequestrante de radicais hidroxila.



Embora a oxidação direta de álcoois alifáticos de cadeia curta pela vacância fotogerada provavelmente ocorra, como no caso do 2-PrOH, este fenômeno é insignificante porque eles têm um poder de adsorção muito fraco na superfície de TiO₂ em meio aquoso (Chen *et al.*, 2005; Rodríguez *et al.*, 2014).

A participação da vacância fotogerada na degradação de compostos orgânicos pode ser confirmada através de espécies doadoras de elétrons, como os íons iodeto (I⁻) e oxalato (C₂O₄²⁻), como mostram as Equações 51 e 52. Essas substâncias, uma vez adsorvidas no semicondutor, podem atuar como doadoras de elétrons e serem oxidadas pela vacância (Rodríguez *et al.*, 2014). Finčur e colaboradores (2016), utilizaram EDTA como sequestrante de vacância fotogerada durante a investigação do mecanismo de degradação fotocatalítica do alprazolam.



De acordo com a literatura, p-benzoquinona (p-BQ) e tiron (1,2-dihidroxibenzeno 3,5-dissulfonato de sódio) são muito reativos com O₂^{•-} (Garg *et al.*, 2007). Mais recentemente, a azida de sódio (NaN₃) tem sido relatada como sequestrante de oxigênio singleto (¹O₂), uma vez que N₃⁻ é bastante reativo com ¹O₂. Todavia, o íon azida pode também adsorver na superfície do semicondutor e atuar como doador de elétrons pela

reação com a vacância, formando N_3 (Rodríguez *et al.*, 2014). A azida pode atuar também como sequestrante de radical hidroxila (Rao & Chu, 2009).

Para evitar que a degradação fotocatalítica ocorra por mais de uma via durante a investigação de determinado mecanismo, diferentes substâncias e solventes são empregados para inibir os demais mecanismos. Para evitar a oxidação do íon azida pelo radical hidroxila e/ou pela vacância durante a degradação fotocatalítica, Rodríguez e colaboradores (2014), utilizaram 0,01M de NaN_3 na ausência e presença de 0,25M de 2-PrOH. Por outro lado, na investigação da importância da vacância na degradação do corante ácido laranja 7 (AO7), Chen e colaboradores (2005) adicionaram acetonitrila, MeOH ou ISO como solvente para minimizar a formação de radical hidroxila e Cr (VI) para eliminar a atividade de sequestrantes de elétrons na banda de condução.

3.3.6. Produtos da Degradação Fotocatalítica de Corantes

Muitos corantes, durante a degradação, podem gerar intermediários tóxicos que podem ser perigosos para o ambiente. A degradação de corantes pode produzir intermediários com subestruturas das moléculas precursoras e estes têm sido relatados como componentes cancerígenos e mais tóxicos que as moléculas originais (Ahirwar *et al.*, 2016; Ajmal *et al.*, 2014).

Para determinar o grau de degradação de um corante por fotocatalise heterogênea, geralmente é determinada a formação de CO_2 e íons inorgânicos. No geral, os valores de DQO e COT diminuem e as concentrações dos íons NH_4^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_2^- e NO_3^- aumentam ao longo do tempo (Hu *et al.*, 2003; Mustafa *et al.*, 2016; Vautier *et al.*, 2001). A presença desses íons ao final do processo depende da molécula do composto orgânico inicialmente degradado.

Devido à dificuldade de quantificaresses compostos de forma direta nas águas residuais, COT ou a medição de DQO ou ainda DBO é usada para monitorar a extensão de mineralização de corante (Ajmal *et al.*, 2014; Vautier *et al.*, 2001). Para identificar e quantificar produtos intermediários e íons inorgânicos formados durante degradação fotocatalítica, HPLC (cromatografia líquida de alta resolução) e CG (cromatografia gasosa) com espectrômetro de massa acoplado e cromatografia de íons com detector condutimétrico são algumas das técnicas utilizadas (Ohno *et al.*, 2006; Yue *et al.*, 2015).

A quantidade total de nitrogênio na forma de íons em solução é geralmente menor do que a esperada pela estequiometria, indicando que espécies de nitrogênio permanecem

adsorvidas na superfície do fotocatalisador ou ainda que uma quantidade significativa de N_2 e NH_3 é produzida e transferida para atmosfera, uma vez que é sabido que nitrogênio é mineralizado a NH_4^+ , NO_3^- e N_2 dependendo do estado de oxidação inicial do nitrogênio, da estrutura do corante e do tempo de irradiação (Ajmal *et al.*, 2014).

Os corantes que contêm átomos de enxofre após mineralização permanecem na forma de íons sulfato (SO_4^{2-}). Uma concentração de íons diferente da esperada pela estequiometria é normalmente explicada por uma forte adsorção do SO_4^{2-} na superfície do fotocatalisador (Vautier *et al.*, 2001; Ajmal *et al.*, 2014).

Vautier e colaboradores (2001) investigaram os intermediários gerados durante degradação fotocatalítica do índigo e índigo carmina por HPLC e GC-MS. Foram identificados os compostos aromáticos 2-nitrobenzaldeído, ácido antranílico e nitrobenzeno, o que sugere uma reação inicial de quebra da dupla ligação localizada no centro da molécula do corante e, seguido ataque do anel aromático com abstração do grupo sulfônico adsorvido na superfície do dióxido de titânio. Os compostos alifáticos ácido fumárico, ácido málico, e ácido tartárico também foram observados, oriundos da oxidação do nitrobenzeno. Ácido acrílico, tartárico e pirúvico foram formados a partir do ácido antranílico.

4. Materiais e Métodos

4.1. Materiais

Os reagentes utilizados na degradação fotocatalítica heterogênea foram o corante índigo carmina 85% adquirido da Sigma-Aldrich Brasil Ltda e o dióxido de titânio AEROXIDE® TiO₂ P25 da Evonix Industries. Para o preparo das soluções foi utilizada água destilada e para ajuste de pH, soluções de hidróxido de sódio (NaOH 0,1M) e ácido clorídrico (HCl 0,1M).

Para a análise cromatográfica de íons foram usados como eluente soluções de bicarbonato (Na₂CO₃ 0,0035M) e carbonato (NaHCO₃ 0,01 M) de sódio. Já a solução regenerante foi preparada com H₂SO₄ 0,05M. Todas as soluções utilizadas na cromatografia iônica foram preparadas em água ultra pura (milliQ).

Na segunda fase do trabalho, ou seja, na investigação do mecanismo de degradação fotocatalítica foram utilizados: álcool isopropílico P.A. (ISO-propanol ou 2-PrOH), álcool butílico normal P.A. (1-butanol) e azida de sódio (Na₃N) ambos fornecidos pela Vetec, tert-butanol (t-BuOH) fornecido pela Tedia Brasil e iodeto de potássio P.A. (KI) fornecido pela Synth.

4.1.1. Reatores

Os ensaios iniciais, de investigação das condições ótimas de degradação fotocatalítica, foram conduzidos em batelada utilizando um reator estático aberto com agitação magnética com área iluminada (A_i) 471·cm² e volume (V) de 1L (Figura 7). Uma lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão (125 W) foi utilizada como fonte de radiação UV ($\overline{UV}_{G,n}^{365.4 \text{ nm}} = 2,98 \text{ mW/cm}^2$).

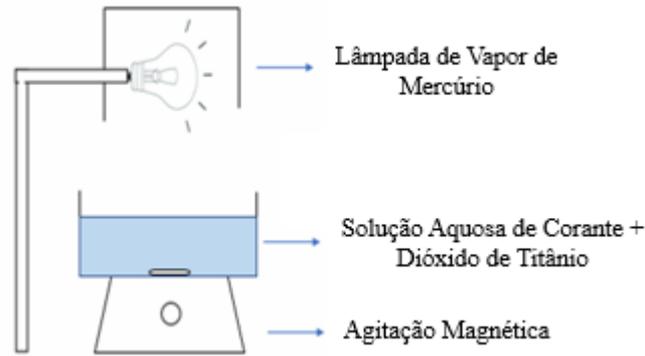


Figura 7. Reator aberto utilizado na fase de planejamento experimental

As fases seguintes, de investigação do mecanismo de degradação fotocatalítica, também foram realizadas em batelada e agitação magnética, contudo foram conduzidas em reator fechado com iluminação interna com $A_i=179 \text{ cm}^2$ $V=500 \text{ mL}$ (

Figura 8 8). Uma lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão (Philips TL 6W) foi utilizada como fonte de radiação UV-A.

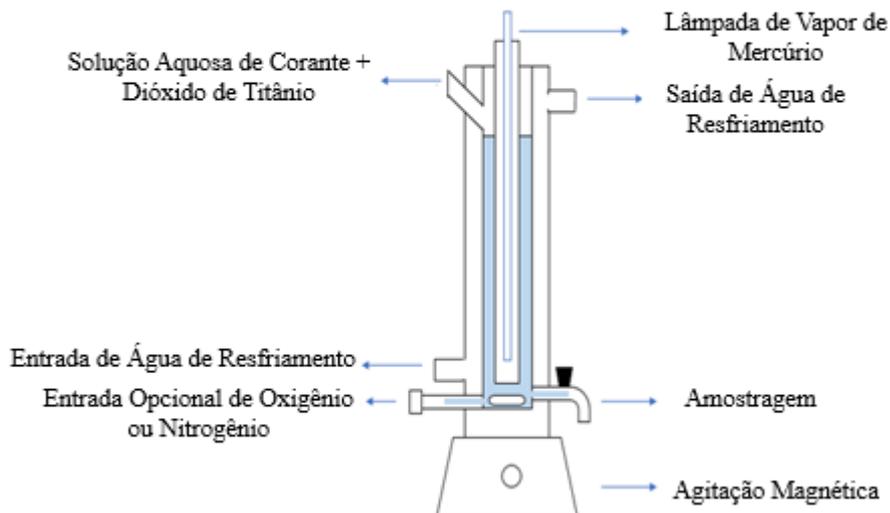


Figura 8. Reator fechado utilizado na investigação do mecanismo de reação fotocatalítica

A energia eletromagnética radiante total (em $\lambda = 365 \text{ nm}$) incidente na superfície da solução foi medida com radiômetro portátil 9811 Cole-ParmerInstrumentCo. O valor médio lido ao longo da reação foi em torno de $2,64 \text{ mW/cm}^2$ e $7,7 \text{ mW/cm}^2$ para o reator aberto e para o reator fechado, respectivamente.

4.2. Planejamento Experimental

Para a realização do planejamento experimental, uma matriz de experimentos foi montada a partir de três variáveis de entrada: concentração do catalisador (TiO_2), pH da solução e concentração do índigo carmina (IC). A variável resposta analisada é a fração residual do IC após 2 h de reação (concentração IC após 2 h de reação, C, dividida pela concentração inicial IC, C_0). Os valores mínimos (-1), intermediário (0) e máximo (+1) de cada variável são apresentados na Tabela 5 (Geyikçi 2016; Schwaab *et al.*, 2011; Bruns *et al.*, 2003).

Tabela 5. Concentrações mínima, média e máxima das variáveis dos experimentos.

	-1	0	+1
[TiO_2] ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	2	7	12
pH	4	7	10
[IC] ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	6	8	10

O número de experimentos planejados foi 2^3 mais 3 réplicas com os valores intermediários das três variáveis para obtenção do erro experimental. Além disso, foi realizado um ensaio em branco, ou seja, sem uso de catalisador. O total de experimentos foram 12 (doze) (Tabela 6).

Tabela 6. Matriz de experimentos.

Experimento	[TiO_2]	pH	[Corante]
Branco	-	0	0
1	+1	+1	+1
2	-1	+1	+1
3	+1	-1	+1
4	-1	-1	+1
5	+1	+1	-1
6	-1	+1	-1
7	+1	-1	-1
8	-1	-1	-1
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

4.3. Procedimento Experimental

4.3.1. Curvas de Adsorção em TiO₂

A fim de observar o comportamento de adsorção do IC em diferentes pH, foi obtida a curva de adsorção do IC no TiO₂ nos pH 4, 7 e 10. A concentração de catalisador e corante nesses experimentos foram as mesmas utilizadas no experimento 7 ([TiO₂] = 12 mg·L⁻¹ e [IC] = 6 mg·L⁻¹), o qual apresentou maior taxa de degradação.

A solução preparada conforme descrito no item 4.3.4 foi deixada sob agitação no escuro durante 60 min à temperatura ambiente. Amostras foram feitas antes (t = 0) e após a adição do TiO₂ nos tempos (t = 10, 20, 30, 40, 50 e 60 min), com auxílio de uma seringa de 10 mL e filtradas em seguida (nylon, $\phi_{\text{filtro}} = 13 \text{ nm}$, $\phi_{\text{poro}} = 0,20 \text{ }\mu\text{m}$, Analítica).

4.3.2. Monitoramento do pH Durante Degradação Fotocatalítica Heterogênea

Os experimentos 5 (pH = 10; [TiO₂] = 12 mg·L⁻¹; [IC] = 6 mg·L⁻¹) e 7 (pH = 4; [TiO₂] = 12 mg·L⁻¹; [IC] = 6 mg·L⁻¹) foram inicialmente realizados com o objetivo de investigar a variação do pH ao longo da degradação fotocatalítica. Tanto o preparo das soluções quanto os procedimentos durante a amostragem para investigação da adsorção e degradação fotocatalítica são descritos no 4.3.4.

4.3.3. Variação da Temperatura Durante Degradação Fotocatalítica Heterogênea e Taxa de Evaporação no Reator Aberto

O experimento 7 (pH 4) foi repetido com o objetivo de investigar a variação da temperatura ao longo da degradação fotocatalítica no reator aberto e avaliar a taxa de evaporação da solução. A temperatura da solução foi verificada a cada 5 min desde o tempo zero até 2 h de reação. Amostras da solução foram coletadas durante o processo, como descrito no item 4.3.4. Após 2 h de processo, o volume restante dentro do reator foi medido em uma proveta. O volume de água evaporada foi calculado subtraindo os 1000 mL da solução inicial do volume total amostrado e do volume final de solução dentro do reator. A taxa média de evaporação foi obtida dividindo o volume evaporado pelo tempo total de fotocatalise.

4.3.4. Degradação Fotocatalítica Heterogênea em Reator Aberto

Inicialmente, com o auxílio de um pHmetro (Hanna Instruments, modelo HI2221) previamente calibrado, o pH de 1L de água destilada foi ajustado para o valor desejado de acordo com o experimento a ser executado (Tabela 6). Em seguida, com a água no pH desejado foi preparada a solução de IC em balão volumétrico de 1L e, por fim, foi adicionado o TiO_2 , em quantidades correspondentes ao experimento a ser realizado (Tabela 6).

A solução resultante foi deixada sob agitação no escuro durante 30 min ($t = -30$ min), à temperatura ambiente, para que nesse intervalo de tempo o equilíbrio de adsorção fosse atingido. Em seguida, a lâmpada de vapor de mercúrio foi ligada, iniciando o processo fotocatalítico no reator aberto ($t = 0$ min), sob agitação e temperatura ambiente.

Amostragens ($t = -30, 0, 15, 30, 45, 60, 90$ e 120 min) foram feitas utilizando uma seringa de 10 mL e filtradas em filtro de nylon ($\phi_{\text{filtro}} = 13$ nm, $\phi_{\text{poro}} = 0,20$ μm , Analítica). Como a eficiência do processo depende da intensidade da radiação UV, a fotodegradação foi expressa como função da energia acumulada no reator ($Q_{UV,n}$) (Vilar *et al.*, 2009), segundo a Equação 53.

$$Q_{UV,n} = Q_{UV,n-1} + \Delta t_n \cdot \overline{UV}_{G,n} \cdot \frac{A_i}{V_T} ; \quad \Delta t_n = t_n - t_{n-1} \quad (53)$$

Onde t_n é o tempo correspondente a amostra n , V_T é o volume total do reator, A_i é a área superficial iluminada e $\overline{UV}_{G,n}$ é a radiação UV média medida durante Δt_n .

4.3.5. Investigação do Mecanismo da Degradação Fotocatalítica Heterogênea

Como mencionado anteriormente, o experimento 7 (pH= 4; $[\text{TiO}_2] = 12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{IC}] = 6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) foi o ensaio de maior eficiência. Sendo assim, esse foi realizado na presença de diferentes sequestrantes (Tabela 7), com objetivo de investigar o mecanismo de degradação do IC.

Os ensaios com concentração de sequestrante igual a $1,3 \cdot 10^{-4} \text{M}$ foram feitos em duplicata e os resultados apresentados representam as médias obtidas.

Tabela 7. Experimentos de Investigação do Mecanismo de Degradação

Exp.	Sequestrante 1 [M]	Sequestrante 2 [M]	Ação
1	KI 0,01 $1,3 \cdot 10^{-4}$ $6,5 \cdot 10^{-5}$	-	Sequestrante de Vacância (doador de elétrons)
2	Na ₃ N 0,01 $1,3 \cdot 10^{-4}$ $6,5 \cdot 10^{-5}$	-	Sequestrante de Oxigênio Singleto (¹ O ₂)
3	2-PrOH 0,1 $1,3 \cdot 10^{-4}$ $6,5 \cdot 10^{-5}$	-	Sequestrante de Radical Hidroxila
4	t-BuOH 0,1 $1,3 \cdot 10^{-4}$ $6,5 \cdot 10^{-5}$	-	Sequestrante de Radical Hidroxila
5	KI 0,01 $1,3 \cdot 10^{-4}$ $6,5 \cdot 10^{-5}$	t-BuOH 0,1 $1,3 \cdot 10^{-4}$ $6,5 \cdot 10^{-5}$	Sequestrante de Vacância (doador de elétrons)
6	Na ₃ N $1,3 \cdot 10^{-4}$ $6,5 \cdot 10^{-5}$	t-BuOH $1,3 \cdot 10^{-4}$ $6,5 \cdot 10^{-5}$	Sequestrante de Oxigênio Singleto (¹ O ₂)

O t-BuOH foi adicionado no experimento 5 para reduzir a presença de radical hidroxila no meio e impedir que o iodeto seja oxidado à I₂/I₃⁻, aumentando assim o poder de sequestro de vacância no meio (Rodríguez *et al.*, 2014). Da mesma forma, ot-BuOH foi adicionado no experimento 6 para impedir que a azida reaja com radical hidroxila.

Amostras da solução foram coletadas de tempos em tempos como descrito no item 4.3.4, a fim de acompanhar a remoção de cor pela leitura de absorbância no comprimento de onda de 610 nm. Amostras foram coletadas antes e após a degradação e foram analisadas conforme descrito no próximo item.

4.4. Análises Químicas

4.4.1. Índigo Carmina (IC)

Para medir a concentração do corante, as amostras foram analisadas em espectrofotômetro UV-Vis da Shimadzu, modelo UV mini 1240.

Inicialmente foi feita uma varredura no espectrofotômetro utilizando uma solução com $[IC] = 12\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, nela foi possível identificar um pico sem interferências e de maior absorção de luz pelo corante em 610 nm. Em seguida, foi preparada uma curva de calibração com soluções nas seguintes concentrações ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$): 0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 1; 2; 4; 8 e 10. As soluções da curva foram analisadas em 610 nm, selecionado anteriormente na varredura.

Aplicando-se a lei de Lambert-Beer (Equação 52), que relaciona a concentração de um analito (IC) e sua absorbância em um dado comprimento de onda ($\lambda = 610\text{ nm}$), obteve-se a equação da curva de calibração. De acordo com essa lei, a quantidade de luz absorvida ou transmitida por uma determinada solução depende da concentração do soluto e da espessura da solução ou caminho óptico (l), visto que a espessura da solução é constante e igual à espessura da cubeta, a absorbância está relacionada apenas a concentração do soluto, segundo a Equação 54.

$$A_{\lambda} = \epsilon_{\lambda} \cdot c \cdot l \quad (54)$$

Onde A_{λ} é a absorbância em λ fixo, ϵ_{λ} é constante para um λ fixo, c é a concentração da solução adsorvente e l é a distância percorrida pelo feixe luminoso através da amostra.

4.4.2. Análises Complementares

Além da análise de absorbância da solução de IC durante a degradação fotocatalítica, foram realizadas análises de carbono orgânico total (COT), nitrogênio total (NT), cromatografia de íons e uma varredura no espectro no UV-Visível em amostras no $t_{\text{inicial}} = 0$ e $t_{\text{final}} = 120\text{ min}$.

As análises de carbono orgânico total (COT) e nitrogênio total (NT) foram realizadas no equipamento da Shimadzu modelo TOC-V_{CPN} e TNM-1e, teve como

objetivo de investigar o grau de mineralização das amostras, ou seja, a porcentagem do corante totalmente convertida aos gases CO_2 e N_2 .

A varredura no espectro UV-Visível foi realizada no espectrômetro ThermoScientific modelo Multiskan GO, do Laboratório de Engenharia de Polimerização da COPPE (Engepol), a fim de investigar como ocorreu a quebra da molécula do IC de acordo com a redução dos picos de absorção. Os espectros foram registrados no intervalo de 200-800 nm, com passo de 1nm.

A análise de íons foi feita no cromatógrafo DIONEX (modelo ICS-90, coluna AS14), equipado com um detector condutimétrico e, permitiu quantificar os íons nitrato (NO_3^{2-}), nitrito (NO_2^-) e sulfato (SO_4^{2-}), que podem ser formados durante a degradação do IC (Tabela 2).

A determinação da concentração de amônia foi feita pelo Teste de Nessler em triplicata (APHA, 1992). Foram adicionados 0,1 mL do reagente de Nessler (solução alcalina de tetraiodomercurato (II) de potássio) à 5 mL da amostra. A solução se torna mais amarela quanto maior for a concentração de amônia, devido à formação do composto $\text{Hg}_2\text{O}(\text{NH}_2)\Gamma$. A absorbância lida no comprimento de onda de 425 nm foi convertida em concentração de amônia utilizando uma curva de calibração obtida previamente.

A análise térmica (TG-DTG) de amostras de TiO_2 antes de ser empregado na fotocatalise e após, foram realizadas no Analisador Térmico HITACHI, STA 7300, na faixa de temperatura de 0-1000°C e fluxo de nitrogênio (80 cm^3/min).

5. Resultados e Discussão

5.1. Curva de Calibração

A varredura no espectrofotômetro (Figura 9) de uma solução $12 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de IC apontou picos de absorção de luz nos comprimentos de onda 287 nm e 610 nm.

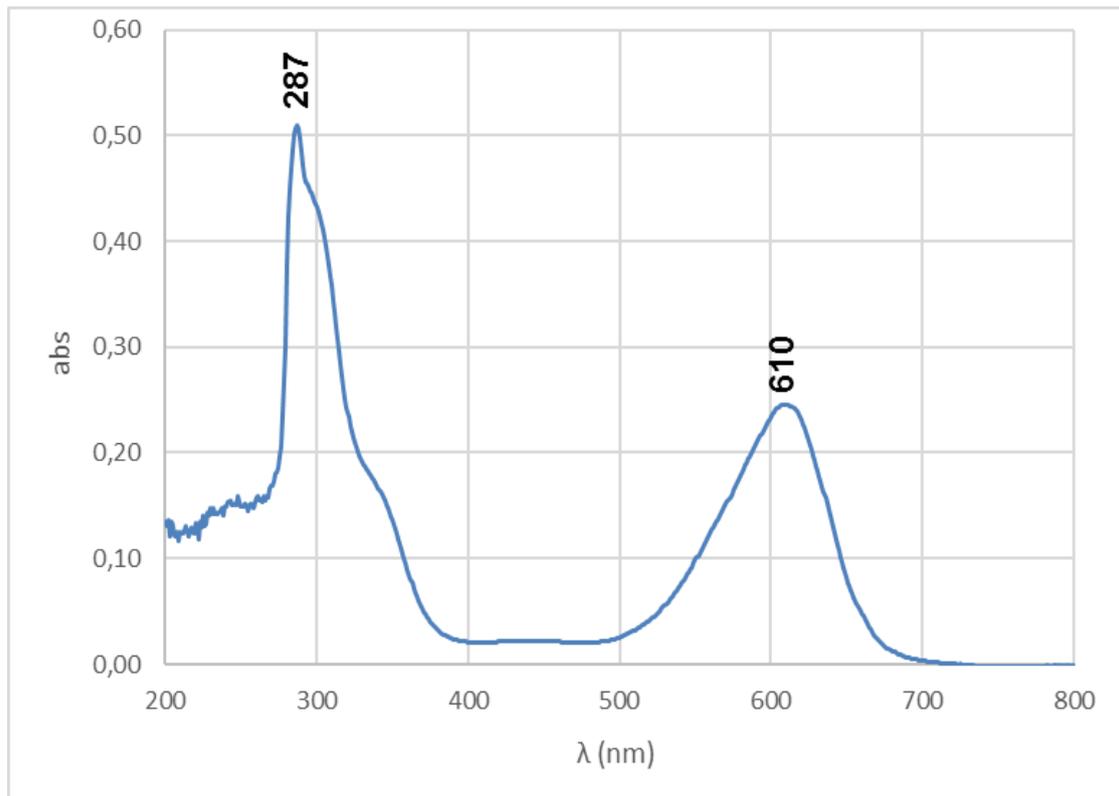


Figura 9. Espectro de varredura do índigo carmina em espectrofotômetro UV/Vis. $[\text{IC}] = 12 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Por apresentarmenos interferências e ruídos, o comprimento de onda de 610 nm foi o escolhido para as análises do corante ao longo do tempo.

Como mencionado anteriormente, a curva de calibração (Figura 10) foi construída de acordo com a Lei de Lambert-Beer, segundo a Equação 53.

$$\text{Abs} = 0,0427 [\text{IC}] - 0,0004 (R^2 = 0,9997) \quad (53)$$

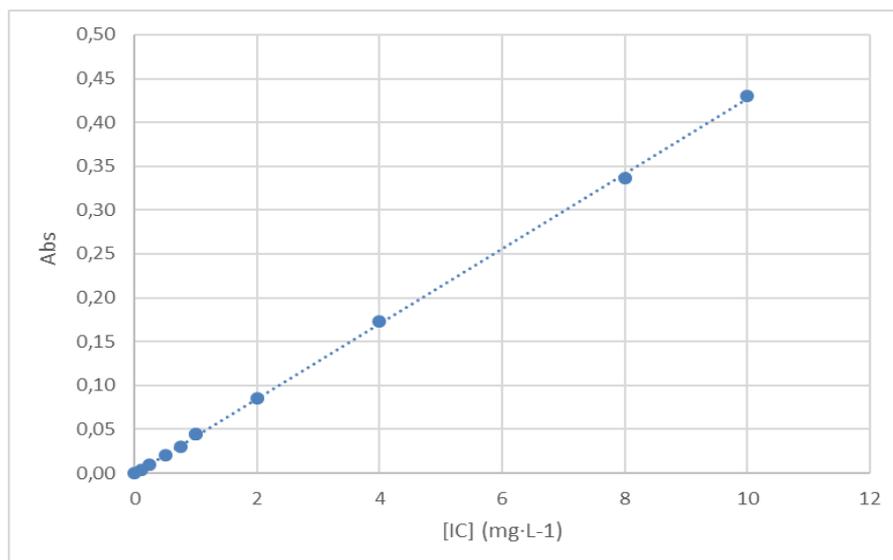


Figura 10. Curva de Calibração do Corante Índigo Carmina. $\lambda = 610$ nm

5.2. Curva de Adsorção

A adsorção do IC na superfície do TiO_2 em pH 4 e 7 (ácido e neutro), na ausência de luz, ocorre instantaneamente quando catalisador é adicionado à solução de corante (Figura 11). Todavia, no caso da solução ácida, uma parte do corante é liberada novamente para solução após alguns minutos de agitação. No equilíbrio, a quantidade de IC adsorvida na superfície do catalisador é a mesma em pH ácido e neutro. Em pH 10 (básico) a adsorção é praticamente insignificante.

A adsorção do índigo carmina na superfície do catalisador se dá por interações eletrostáticas entre o grupo hidroxila do dióxido de titânio e o grupo sulfônico do índigo carmina. Em pH 4, o catalisador apresenta carga positiva (TiOH_2^+), o que facilita a interação do mesmo com grupo sulfônico do corante (SO_3^-).

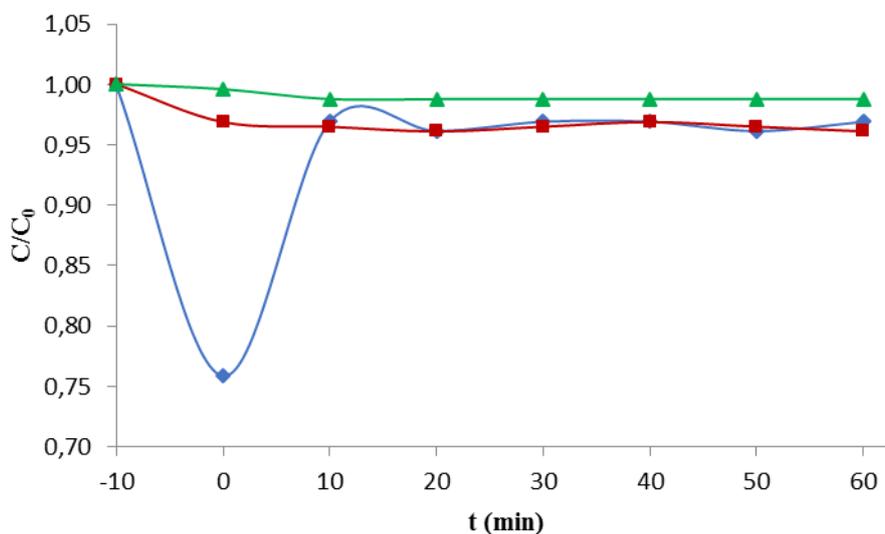


Figura 11. Adsorção do IC na superfície TiO_2 ao longo do tempo em diferentes pH's. (■) pH 4, (■) pH 7, (■) pH 10

5.3. Monitoramento do pH Durante Degradação Fotocatalítica Heterogênea

Tanto o experimento 5 (pH 10) quanto o experimento 7 (pH 4) apresentaram ligeira redução do pH durante a degradação fotocatalítica. Esse resultado evidencia que, nas condições estudadas, não há formação significativa de ácidos orgânicos durante o processo fotocatalítico, conforme Figuras 12-13.

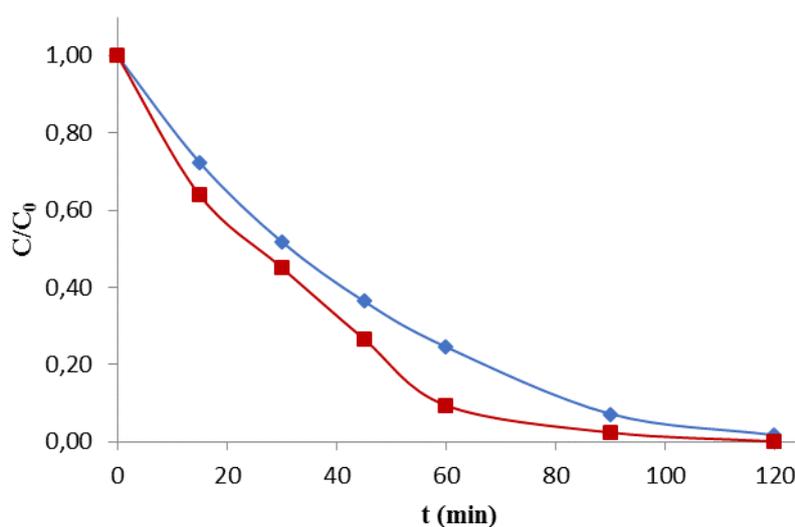


Figura 12. Fração Residual de Corante (C/C_0) durante fotodegradação do IC. $[\text{TiO}_2] = 12 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $[\text{IC}] = 6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$: (■)exp 7 - pH ácido; (◆)exp 5 - pH básico

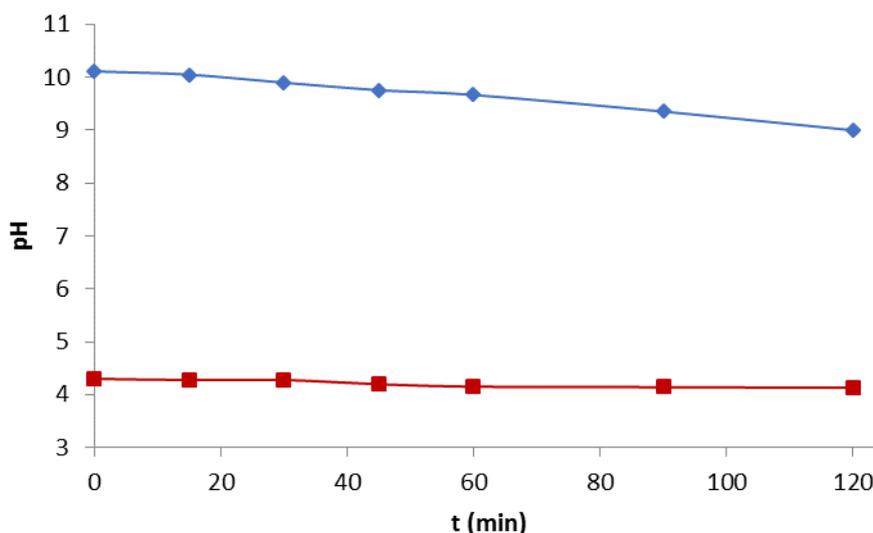


Figura 13. Variação de pH durante fotodegradação do IC. $[\text{TiO}_2] = 12 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $[\text{IC}] = 6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$: (■)exp 7 - pH ácido; (◆) exp 5 - pH básico

5.4. Análise Termogravimétrica (TG-DTG) Do Fotocatalisador

As análises térmicas do TiO_2 antes e após o processo fotocatalítico foram realizadas com objetivo de observar se ao longo da fotocatalise ocorre a desativação dos sítios ativos do fotocatalisador devido à adsorção irreversível dos compostos orgânicos, o que explicaria a redução na taxa de degradação do corante ao longo do tempo. Os resultados são apresentados na Figura 14, na qual é possível observar uma perda total de massa de 3% na amostra de TiO_2 antes de ser usada na fotocatalise e de 5% na amostra de TiO_2 após ser usada na fotocatalise.

Uma perda de aproximadamente 2% de massa é observada nos dois gráficos, em temperaturas mais baixas (27-200°C), e está atribuída à perda de água livre e de moléculas de água adsorvidas na superfície do TiO_2 por ligações de hidrogênio (Gandhi *et al.*, 2011).

Uma segunda perda de massa de aproximadamente 2% na faixa de 207-321°C foi observada apenas no gráfico na direita e, por isso, estaria relacionada a compostos que permaneceram adsorvidos na superfície do catalisador durante fotocatalise do IC. Esses compostos adsorvidos explicam a redução da eficiência de degradação do IC por fotocatalise heterogênea com TiO_2 com o passar do tempo e a dificuldade de obter mineralização do corante nas condições estudadas e em 2 horas de processo.

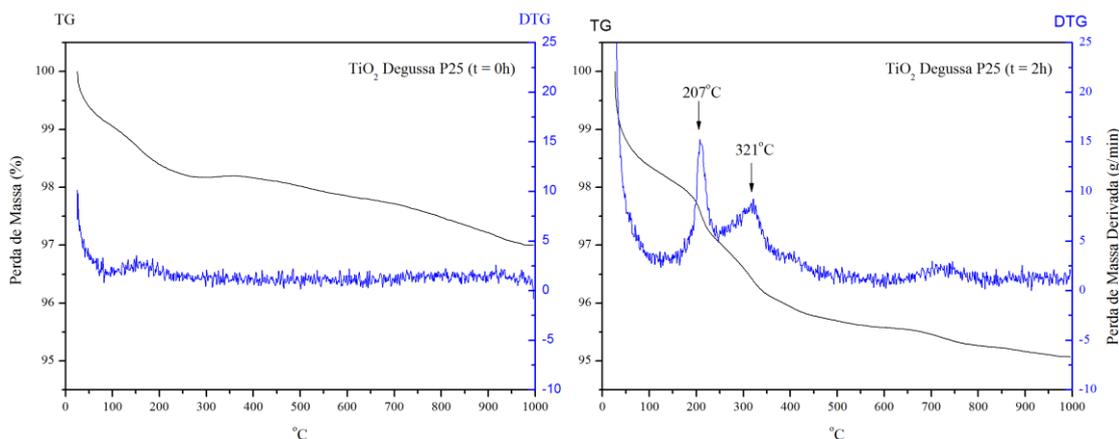


Figura 14. Perfil de TG-DTG de amostras de TiO_2 antes e após ser empregado na fotocatalise do IC

5.5. Monitoramento da Temperatura Durante Degradação Fotocatalítica Heterogênea e Taxa de Evaporação no Reator Aberto

A temperatura do experimento 7 ($\text{pH}= 4$; $[\text{TiO}_2] = 12 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{IC}] = 6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) em reator aberto no tempo zero foi 27°C e aumentou gradativamente ao longo da degradação fotocatalítica até alcançar 46°C , conforme Figura 15. O volume total de líquido evaporado foi 47 mL, sendo a taxa de evaporação média $0,39 \text{ mL}/\text{min}$. Esse volume evaporado explica alguns compostos apresentarem concentrações maiores ao final da degradação comparado aos valores iniciais, como foi observado nas análises de COT e NT.

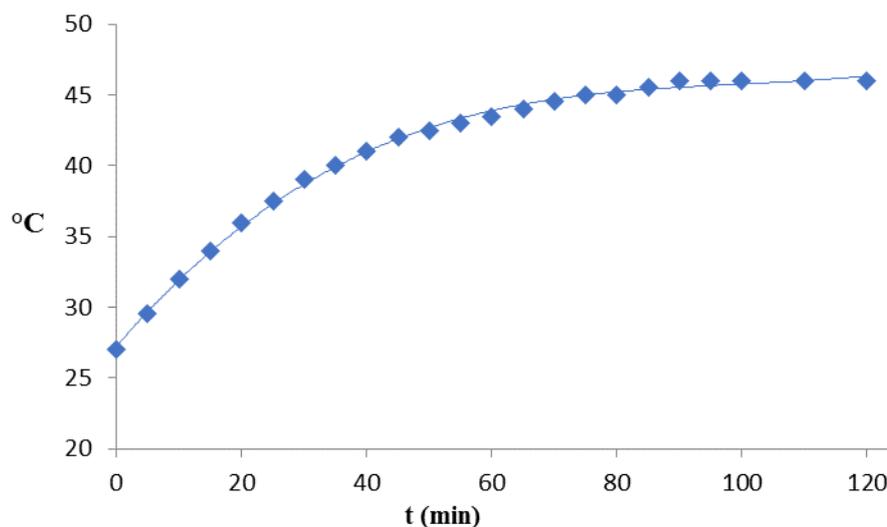


Figura 15. Variação de temperatura durante fotodegradação do IC em pH ácido. $[\text{TiO}_2] = 12 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $[\text{IC}] = 6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

5.6. Eficiência Reator Aberto x Reator Fechado

Para o cálculo da eficiência do processo foi utilizado o valor médio de radiação ($\lambda = 365 \text{ nm}$) no ponto de maior intensidade: $2,64 \text{ mW}/\text{cm}^2$ (Reator Aberto) e $7,7 \text{ mW}/\text{cm}^2$ (Reator Fechado).

A energia acumulada é diretamente proporcional a área de incidência da radiação e inversamente proporcional ao volume do reator (Equação 53). Apesar da área de incidência de radiação ser aproximadamente 2,6 vezes maior do que a do reator fechado, o reator aberto possui volume de solução maior (1L) e, por isso a energia acumulada, ao longo do tempo, é ligeiramente menor.

A potência das lâmpadas utilizadas em cada reator foi outro fator determinante na diferença de energia acumulada. Enquanto o reator aberto apresenta lâmpada incandescente de mercúrio de baixa pressão e 125 W, o reator fechado apresenta lâmpada UVA com apenas 6 W.

A energia acumulada em cada reator ao longo da degradação fotocatalítica pode ser vista na Figura 16.

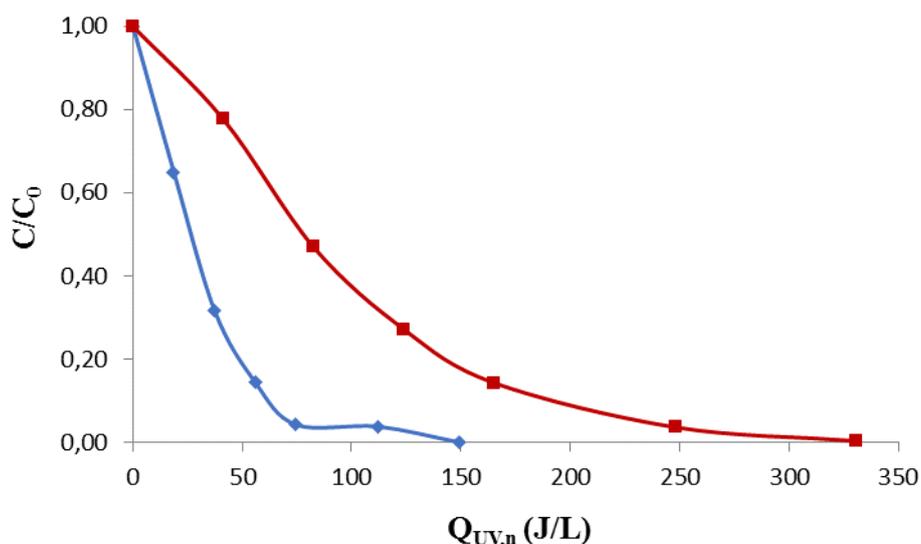


Figura 16. Energia Acumulada ($Q_{UV,n}$) ao longo do tempo: (◆) Reator Aberto; (■) Reator Fechado

5.7. Condições Ótimas para Degradação Fotocatalítica do Índigo Carmina

5.7.1. Análise Estatística dos Experimentos

Foram feitos ensaios em triplicata com as três variáveis de entrada nas condições centrais (0,0,0) a fim de se obter informações estatísticas dos 11 experimentos. Os resultados obtidos para esses ensaios bem como a média, variância e desvio padrão são mostrados na Tabela 8 (Schwaab, 2007).

Tabela 8. Análise estatística das réplicas no ponto central (0,0,0)

	$[IC]/[IC]_0$
1ª Réplica	0,0604
2ª Réplica	0,0677
3ª Réplica	0,0737
Média	0,0673
Variância	0,00004
Desvio Padrão	0,0067

Foram calculados os limites dos valores para as distribuições de probabilidade t-student e χ^2 . Para tal determinação, considerou-se 95% de confiança e grau de liberdade

(GL) igual a dois, uma vez que os testes estatísticos serão aplicados aos pontos centrais, que são compostos por três réplicas. O cálculo do grau de liberdade é apresentado na Equação 56.

$$GL = \text{número de experimentos} (3) - 1 \quad (56)$$

O mesmo resultado poderia ser obtido consultando qualquer tabela dessas distribuições ou até mesmo usando funções do Excel, partindo de uma premissa de intervalo de confiança e sabendo o grau de liberdade.

Tabela 9. Limites de distribuição de probabilidades para 95% de confiança

t-Student	t_1	-4,30
	t_2	4,30
Chi-quadrado	χ^2_1	0,05
	χ^2_2	7,38

O intervalo de confiança para a média da fração de corante residual foi calculado pelo teste de t-Student conforme Equação 57, utilizando uma tabela de distribuição de t-Student e os dados da Tabela 9.

$$\bar{x} + \frac{t_1 \cdot s_x}{\sqrt{N}} < \mu_x < \bar{x} + \frac{t_2 \cdot s_x}{\sqrt{N}} \quad (57)$$

onde, \bar{x} = média amostral; S_x^2 = variância amostral; N= número de amostragem

Obtendo-se então, o seguinte intervalo de confiança para a média dos valores obtidos de fração de corante:

$$0,0507 < \mu_x < 0,0839$$

O intervalo de confiança para a variância foi calculado pelo teste de chi-quadrado conforme Equação 58, utilizando uma Tabela de distribuição de chi-quadrado e os dados da Tabela 9.

$$(N - 1) \cdot \frac{s_x^2}{\chi^2_2} < \sigma_x^2 < (N - 1) \cdot \frac{s_x^2}{\chi^2_1} \quad (58)$$

Obtendo-se então, o seguinte intervalo de confiança para a variância dos valores obtidos de fração residual de corante:

$$0,0000121 < \sigma_x^2 < 0,00178$$

Os intervalos de confiança da média e da variância se mostraram satisfatório uma vez que se apresentam em um intervalo estreito.

5.7.2. Degradação Fotocatalítica ao Longo do Tempo

O experimento em branco (controle), realizado na ausência de catalisador, $[IC] = 8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $\text{pH}=7$ não apresentou nenhuma degradação do corante. Dessa forma, conclui-se que não ocorre fotólise do IC, ou seja, não há degradação do corante por radiação ultravioleta.

Os experimentos 1, 2, 3 e 4 (Figura 17) foram realizados com uma concentração de corante de $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Os experimentos 1 e 3 (Figura 17a) são parecidos, diferindo entre si no pH do meio, que é básico ($\text{pH} = 10$) no exp 1e ácido ($\text{pH} = 4$) no exp 3. O mesmo acontece entre os experimentos 2 e 4 (Figura 17b), os quais são parecidos mas o exp 2 em pH básico ($\text{pH} = 10$) e o exp 4 ácido ($\text{pH} = 4$).

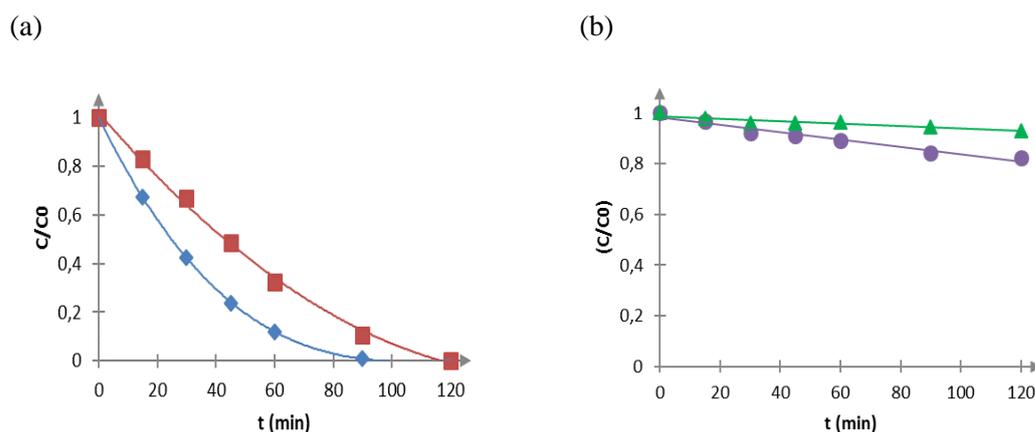


Figura 17. Influência do pH na fotodegradação do IC. (a) $[\text{TiO}_2] = 12 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$: (◆) exp 1 - pH básico; (■) exp 3 - pH ácido. (b) $[\text{TiO}_2] = 2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$: (●) exp 2 - pH básico; (▲) exp 4 - pH ácido. $[IC] = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Nos dois pares de experimentos acima, os no pH 10 apresentaram maior taxa de degradação o que pode ser explicado pelo fato do grupo de anéis aromáticos da molécula estarem instáveis devido a perda do hidrogênio ligado ao nitrogênio e, portanto, mais sujeitos ao ataque, como mostra a Figura 18.

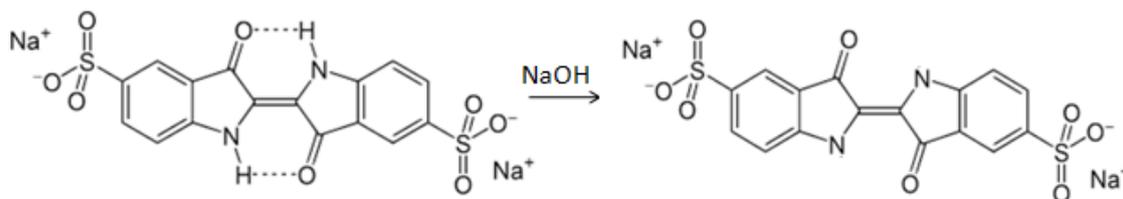


Figura 18. Captura do hidrogênio em pH básico

Segundo Barka e colaboradores (2008), a degradação fotocatalítica do corante índigo carmina segue cinética de pseudo-primeira ordem, nos casos das concentrações iniciais de 4 e 8 mg/L. No entanto, para concentrações superiores a 8 mg/L, a degradação fotocatalítica apresenta dois estágios; a primeira fase do processo segue cinética pseudo-primeira no que diz respeito às concentrações de índigo carmina e a segunda fase é mais lenta até o fim do processo da degradação fotocatalítica. E esse resultado seria explicado pela competição adsorção/degradação entre as moléculas de índigo carmina e seus intermediários de degradação que é mais significativa com concentração elevada em solução. Além disso, como foi utilizado HCl para ajustar o pH dos experimentos 3 e 4, e sabendo-se que o cloreto tem um efeito bloqueador de sítios ativos na superfície do catalisador (Ahmad *et al.*, 2016; Liao *et al.*, 2001), o número de sítios ativos disponíveis para adsorção do IC nesses dois experimentos se torna ainda menor, o que pode ser mais uma explicação para uma melhor taxa de degradação no pH básico nessa maior concentração de corante.

Os experimentos 5, 6, 7 e 8 (Figura 19) possuem em comum a menor concentração de corante (6 mg.L⁻¹). Os experimentos 5 e 7 (Figura 19a) são parecidos, diferindo entre si no pH do meio que é básico (pH = 10) no exp 5 e ácido (pH = 4) no exp 7. Já o par de experimentos 6 e 8 (Figura 19b), o primeiro apresenta pH básico (pH = 10) e o segundo ácido (pH = 4). Ao contrário do primeiro grupo de experimentos, os ensaios de pH ácido tiveram maior taxa de degradação do corante.

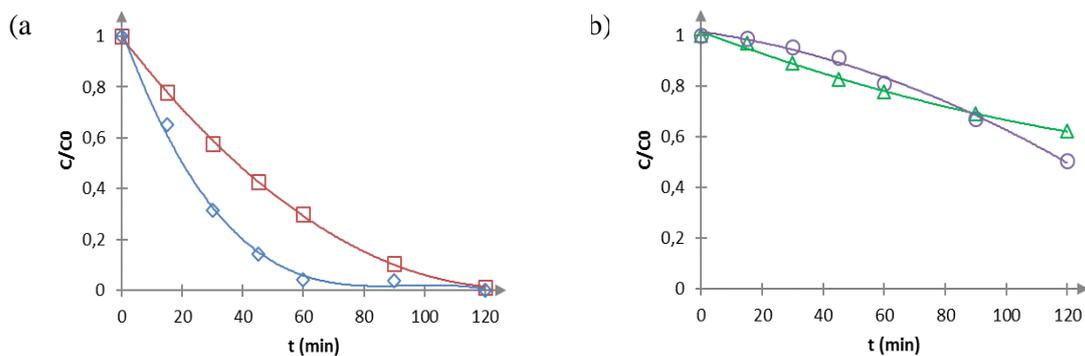


Figura 19. Influência do pH na fotodegradação do IC. (a) $[TiO_2] = 12 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$: (□) exp 5 - pH básico; (◇) exp 7 - pH ácido. (b) $[TiO_2] = 2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$: (△) exp 6 - pH básico; (○) exp 8 - pH ácido. $[IC] = 6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Nessa menor concentração de corante, a instabilidade do anél aromático não foi suficiente para que ocorresse a degradação da molécula de corante, isso porque a concentração de corante foi menor do que no primeiro grupo e, por isso, prevaleceu a força de repulsão do grupo sulfônico da molécula de corante e o grupo TiO^- do dióxido de titânio.

Os experimentos 1, 3, 5 e 7 apresentaram as maiores taxas de degradação ao longo do tempo e possuem em comum a maior concentração de catalisador ($12 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Por outro lado, as amostras 2, 4, 6 e 8 apresentaram piores taxas de degradação, possuindo em comum a menor concentração de catalisador ($2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

A adsorção do índigo carmina na superfície do catalisador se dá por interações eletrostáticas entre o grupo hidroxila do dióxido de titânio e o grupo sulfônico do índigocarmina. Em pH 4, o catalisador apresenta carga positiva ($TiOH_2^+$), o que facilita a interação do mesmo com grupo sulfônico do corante (SO_3^-) (Behnajady *et al.*, 2006; Chong *et al.*, 2010). Sabendo disso, uma via de degradação que envolve a adsorção do índigo carmina na superfície do dióxido de titânio poderia explicar a alta taxa de degradação do experimento 7 (pH= 4).

Nesse caso, apesar da adsorção não ser favorecida em pH básico devido à repulsão eletrostática existente entre o grupo TiO^- e o SO_3^- , a maior concentração de corante comparada ao experimento 7 e a instabilidade do anél aromático poderia favorecer a degradação do experimento 1 (pH=10).

Para ajustar o pH do meio nos experimentos realizados em pH ácido, optou-se por utilizar solução de ácido clorídrico (HCl), mesmo sabendo que o cloreto pode atuar como um inibidor da degradação fotocatalítica (Ahmad *et al.*, 2016; Liao *et al.*, 2001). Essa

escolha ocorreu porque as outras opções disponíveis, como o ácido sulfúrico (H_2SO_4) e ácido nítrico (HNO_3), possuem elementos presentes na molécula de IC (Tabela 2), o que poderia dificultar a interpretação dos resultados. O experimento 1 estaria livre desse tipo de inibição já que ocorre em pH básico (pH = 10), sem adição de HCl, o que contrabalançaria a inibição pela repulsão eletrostática citada acima.

5.7.3. Cromatografia Líquida de Troca Iônica

Os íons encontrados nas amostras, após a fotodegradação do índigo carmina, foram (i) cloreto, (ii) nitrato e (iii) sulfato (Figuras 20, 21 e 22). A presença de cloreto nas soluções ácidas se deve à adição de ácido clorídrico (HCl) durante ajuste de pH da água destilada antes do preparo da solução de corante.

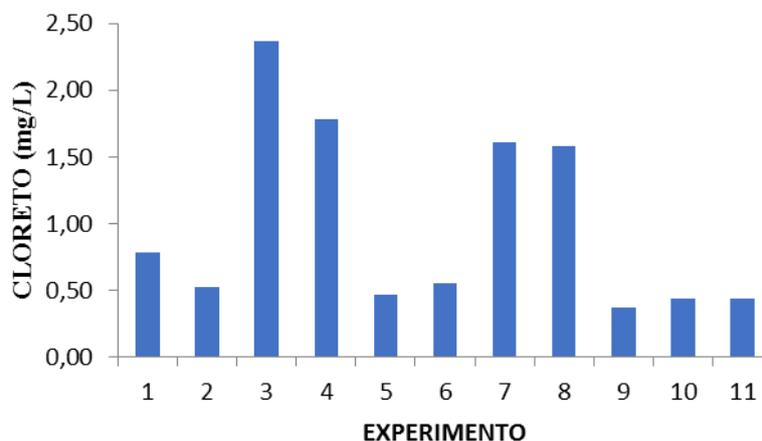


Figura 20. Concentração de íons cloreto (mg/L) após 2 h de degradação fotocatalítica

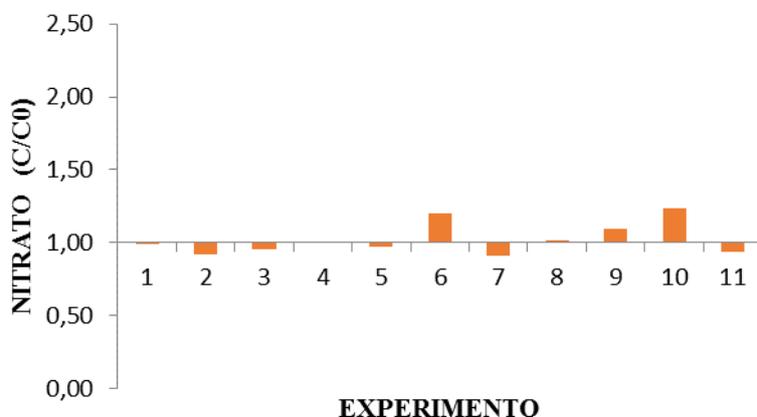


Figura 21. Íons nitrato após 2h de degradação fotocatalítica (C/C_0)

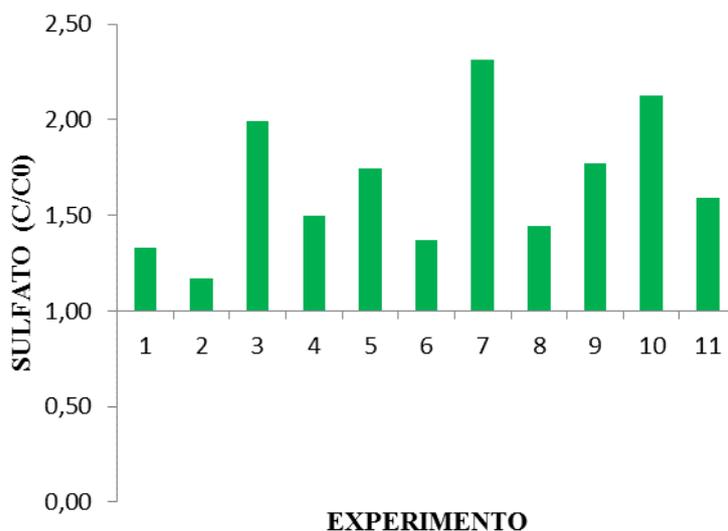


Figura 22. Íons sulfato após 2 h de degradação fotocatalítica (C/C₀)

Os valores de cloreto observados na Figura 20 correspondem aos das amostras ao final da degradação de cada experimento e esse valor é aproximadamente igual aos valores do início da degradação já que o cloreto permaneceu na solução.

As análises das amostras dos experimentos antes da degradação fotocatalítica indicam a presença de sulfato e nitrato. Esses íons são resíduos da síntese do corante, visto que o mesmo possui pureza de 85%.

A Figura 21, com os valores de íons nitrato formados, foi obtida dividindo-se as concentrações de nitrato após 2 h de degradação fotocatalítica pela concentração inicial (C/C₀), com o valor do branco descontado previamente. Os valores obtidos variam entre 0,91-1,23 indicando que não houve formação de nitrato.

Da mesma forma, a Figura 22 com os valores de íons sulfato formados foi obtida dividindo-se as concentrações de sulfato após 2h de degradação fotocatalítica pela concentração inicial (C/C₀), com o valor do branco descontado previamente. Todos os experimentos apresentaram valores positivos de sulfato formado, variando entre 1,17-2,31. Esse resultado indica a formação de sulfato no meio resultante da liberação de um ou ambos os grupos sulfônicos presentes nas extremidades da molécula de índigo carmina (Tabela 2).

Uma vez que o grupo sulfônico encontra-se na extremidade da molécula do corante e é o responsável pela adsorção do IC na superfície do catalisador, é mais fácil que o mesmo seja removido durante a fotocatalise do que o nitrogênio que se encontra na

região central da molécula (Tabela 2). Por isso, o aumento da concentração de sulfato ao final da fotocatalise em detrimento ao nitrato.

Os experimentos que apresentaram maiores taxas de degradação, segundo o desaparecimento da molécula do índigo carmina na leitura de absorvância (1, 3, 5 e 7), foram também os que apresentaram maior formação de sulfato. Por outro lado, os experimentos que apresentaram menores taxas de degradação segundo o mesmo parâmetro (2, 4, 6 e 8) apresentaram menor formação de sulfato.

Apesar do efeito inibidor do íon cloreto, os experimentos 3 e 7, que apresentam elevadas concentrações de cloreto, são os que apresentam maior formação de sulfato.

5.7.4. Carbono Orgânico Total (COT)

Como pode ser visto nos gráficos de COT (Figura 23), as concentrações no início e ao final da degradação são muito próximas na maioria dos experimentos, indicando que o carbono orgânico permanece em solução ao final do experimento. Esse resultado é um indicativo de que não houve mineralização, ou seja, o IC foi provavelmente somente convertido em moléculas orgânicas menos complexas.

Além disso, as concentrações finais de COT são ligeiramente maiores do que as iniciais, isso porque, provavelmente, as soluções finais apresentam moléculas menos complexas que são mais facilmente oxidadas à CO_2 que, por sua vez, é identificado no detector de infravermelho. Além disso, ocorreu uma ligeira concentração dos compostos ao longo da fotocatalise uma vez que em reator aberto ocorre aumento da temperatura na solução e evaporação do líquido (item 5.5).

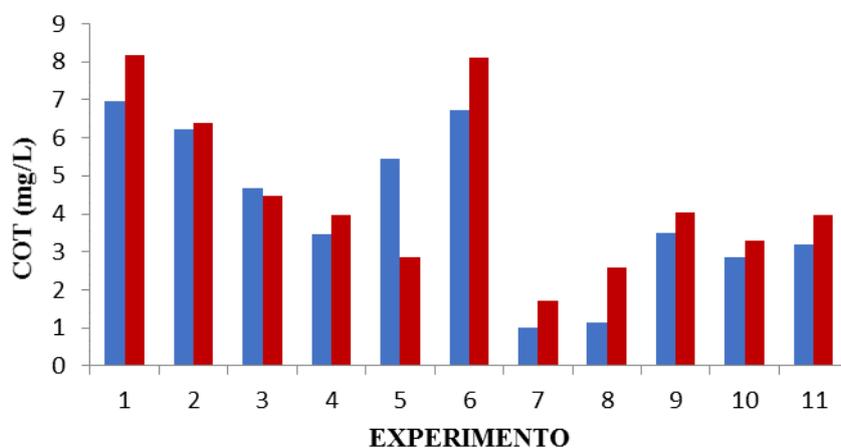


Figura 23. COT (mg/L) antes (■) e após (■) 2 h de degradação fotocatalítica do índigo carmina

5.7.5. Nitrogênio Total (NT)

Assim como observado nas análises de COT (item 5.7.4), as concentrações de NT (Figura 24) no início e ao final da degradação são muito próximas na maioria dos experimentos, indicando que o nitrogênio permanece em solução ao final da degradação. Esse resultado é outro indicativo de que não houve mineralização, ou seja, a ligação –NH não foi rompida e o IC foi provavelmente apenas convertido em moléculas orgânicas menos complexas.

Além disso, conforme também discutido no item anterior (item 5.7.4) as concentrações finais de NT são ligeiramente maiores do que as iniciais, isso porque as soluções finais apresentam moléculas menos complexas que são mais facilmente oxidadas. Além disso, ocorreu uma ligeira concentração dos compostos ao longo da fotocatalise uma vez que em reator aberto ocorre aumento da temperatura na solução e evaporação do líquido (item 5.5).

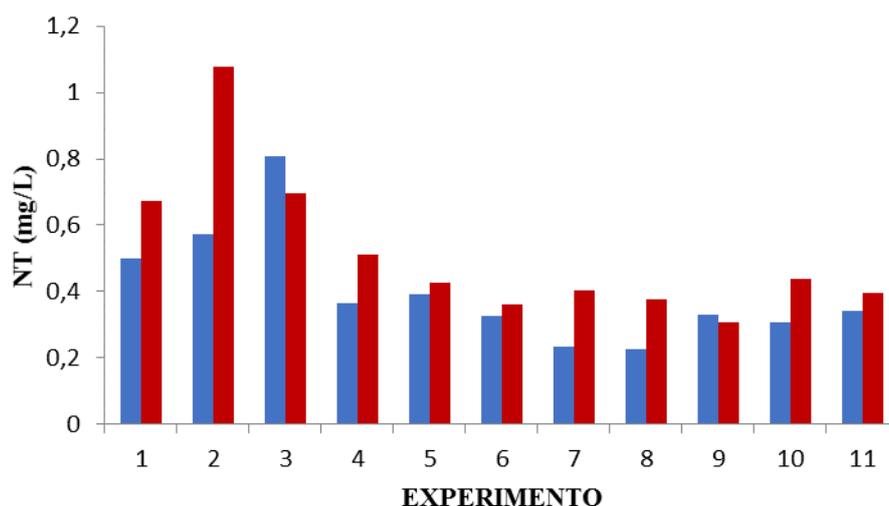


Figura 24. Nitrogênio Total antes (■) e após (■) 2 h de degradação fotocatalítica do índigo carmina

5.7.6. Concentração de Amônia

Os resultados obtidos pelo Teste de Nessler de amostras coletadas no início e no final da degradação fotocatalítica mostram presença de amônia antes da degradação e pode ser explicada pela presença de resíduos de síntese no corante, visto que o teor máximo de corante é 85%.

Em todos os experimentos ocorreu redução da concentração de amônia (Figura 25).

Assim como concluído pelas análises de nitrato (item 5.7.3) e de nitrogênio total (item 5.7.5), pode-se concluir que o nitrogênio presente na molécula de índigo carmina continuou presente nas moléculas menos complexas resultantes da fotocatalise, uma vez que não houve aumento da concentração de amônia ao final da degradação fotocatalítica.

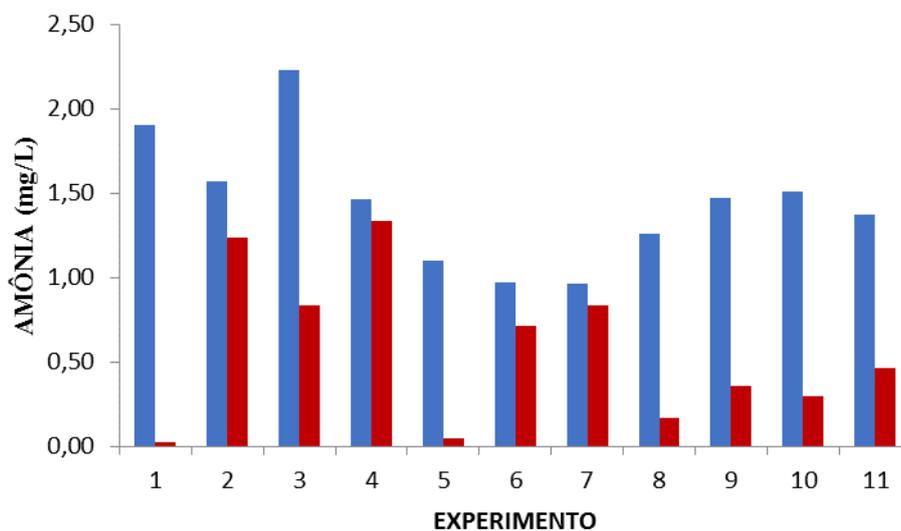


Figura 25. Concentração de Amônia (mg/L) antes (■) e após (■) 2 h de degradação fotocatalítica do índigo carmina

5.7.7. Varredura do Espectro Visível-UV

Os espectros das amostras antes da degradação fotocatalítica (Figura 26 26) apresentaram pico de absorção de luz no comprimento de onda de 610 nm da região do visível. Esse pico está relacionado ao grupo cromóforo (-C=C- ligado ao CO e NH no centro da molécula) e é usado para monitorar a descoloração do corante. Na região do ultravioleta, existe um segundo grupo de ligações característico de anéis aromáticos com pico de absorção em 287 nm.

Apenas os experimentos 2, 4 e 6 não apresentaram redução significativa da absorção no comprimento de onda de 610 nm, o que está relacionado a pouca remoção de cor nesses experimentos, ou seja, quebra da ligação dupla no centro da molécula..

A redução dos picos de absorção em comprimentos de ondas menores ($\lambda = 287$ nm) em todos os experimentos indica a ocorrência da quebra dos anéis aromáticos durante a degradação. Nos experimentos 3, 7 e 8 os picos de absorção próximos a esse

comprimento de onda somem, indicando a quebra dos anéis aromáticos ao final da degradação.

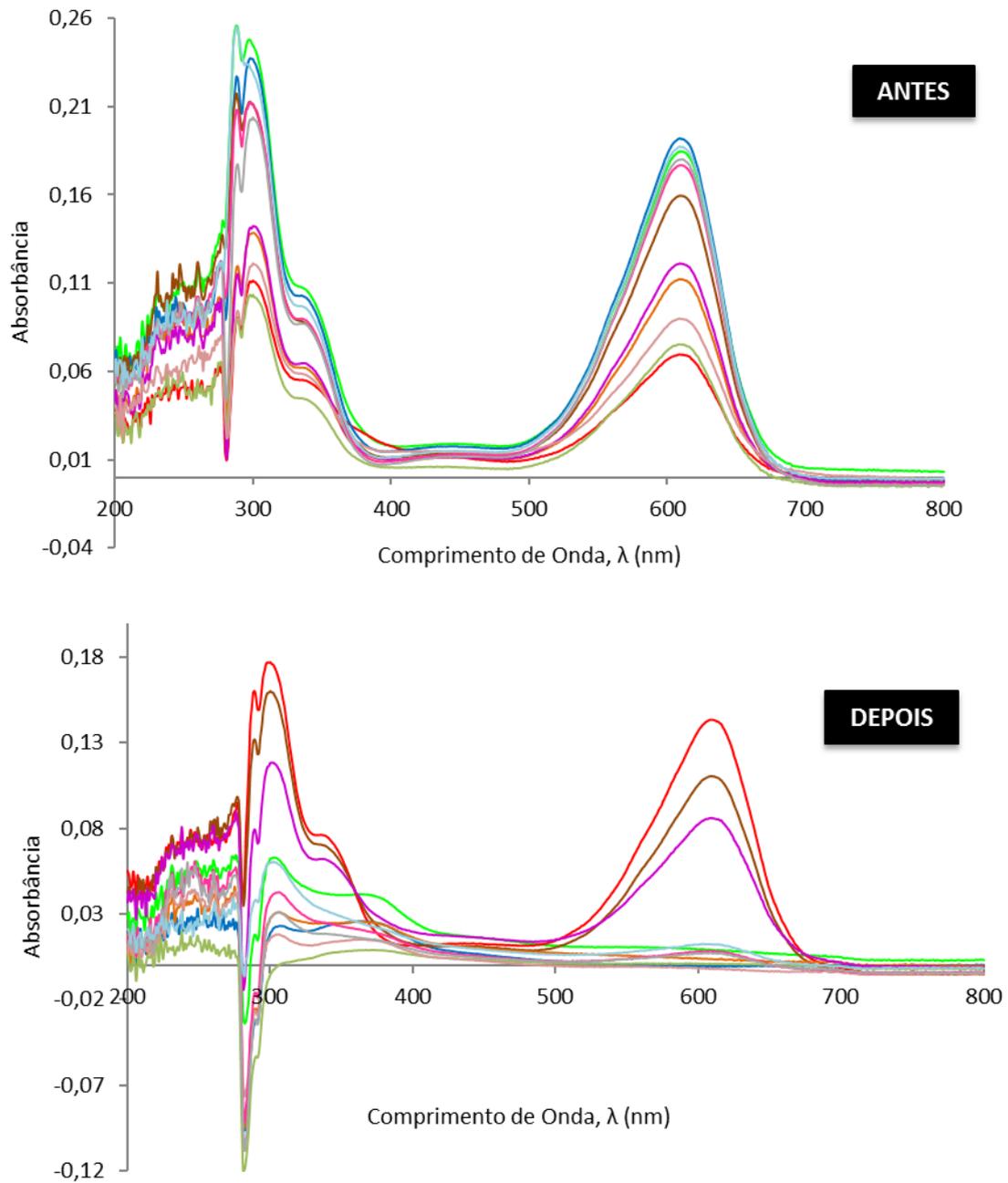


Figura 26. Espectro UV-Visível das soluções de índigo carmina antes e depois da degradação fotocatalítica. (■) Exp. 1; (■) Exp. 2; (■) Exp. 3; (■) Exp. 4; (■) Exp. 5; (■) Exp. 6; (■) Exp. 7; (■) Exp. 8; (■) Exp. 9; (■) Exp. 10; (■) Exp. 11

5.8. Investigação do Mecanismo de Degradação Fotocatalítica

5.8.1. Degradação Fotocatalítica ao Longo do Tempo

Todos os experimentos de investigação do mecanismo de degradação apresentaram remoção de cor tanto visualmente quanto através da leitura de absorbância no comprimento de onda de 610 nm ao longo do tempo (Figura 27, Figura 28 e Figura 29).

Inicialmente, investigou-se o efeito da degradação do IC na presença de altas concentrações de diferentes sequestrantes (Figura 27) ($[SEQ] \gg 100 \times [IC]$), como feito por Rodríguez e colaboradores (2014).

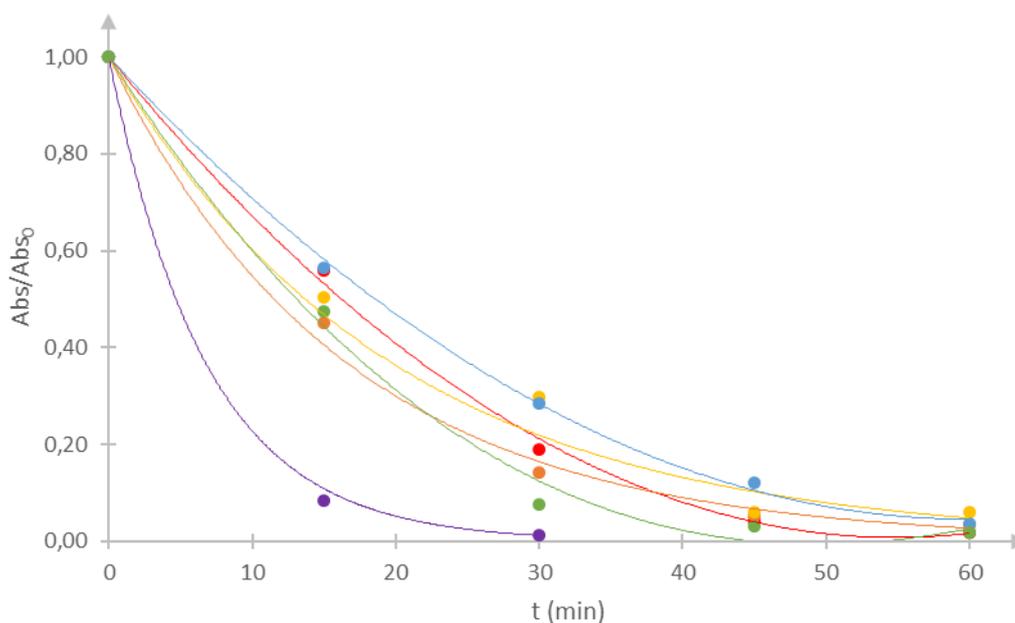


Figura 27. Degradação Fotocatalítica em função do tempo de irradiação em reator fechado na presença de diferentes sequestrantes: (■) 0,01M KI; (■) 0,1 M 2-PrOH; (■) 0,01 M Na₃N; (■) 0,1M t-BuOH; (■) 0,1M t-BuOH/0,01 M KI; (■) sem qualquer sequestrante

Não foi observado efeito de inibição quando utilizadas altas concentrações dos sequestrantes. Isso porque em altas concentrações desses compostos, outros fatores influenciam na fotocatalise, como por exemplo, o aumento da adsorção do corante na superfície do catalisador ocasionado por altas concentrações de íons Na⁺ ou K⁺ (Guasch *et al.*, 2010). Sendo assim, novos ensaios foram realizados empregando concentração de

sequestrante igual a $1,3 \cdot 10^{-4}$ M (Figura 28) e, em seguida, empregando concentração de sequestrante igual a $6,5 \cdot 10^{-5}$ M (Figura 29).

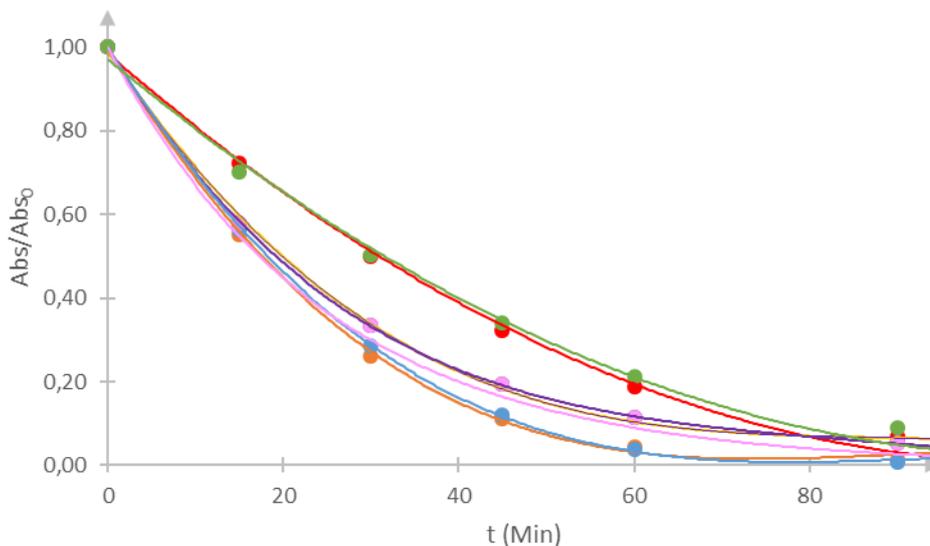


Figura 28. Degradação Fotocatalítica em função do tempo de irradiação em reator fechado na presença de diferentes sequestrantes: (■) KI; (■) 2-PrOH; (■) Na_3N ; (■) t-BuOH; (■) t-BuOH/KI; (■) t-BuOH/ Na_3N ; (■) sem qualquer sequestrante. $[\text{SEQ}] = 1,3 \cdot 10^{-4}$ M

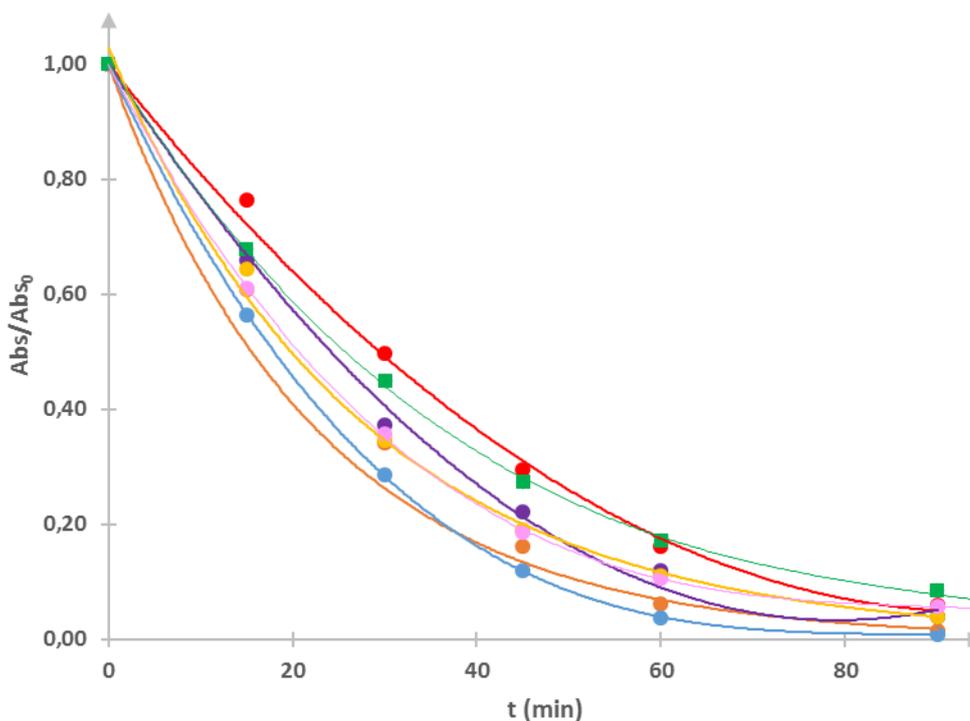


Figura 29. Degradação Fotocatalítica em função do tempo de irradiação em reator fechado na presença de diferentes sequestrantes: (■) KI; (■) 2-PrOH; (■) Na_3N ; (■) t-BuOH; (■) t-BuOH/KI; (■) t-BuOH/ Na_3N ; (■) sem quaisquer sequestrante. $[\text{SEQ}] = 6,5 \cdot 10^{-5}$ M

O íon iodeto (I^-) pode reagir com radical hidroxila e ser oxidado à I_2/I_3^- (Equações 59 e 60), diminuindo a concentração de I^- na solução e reduzindo a capacidade de sequestro de vacância do catalisador (Rodríguez *et al.*, 2014). Por isso, como já mencionado, foi realizado um experimento com t-BuOH além do KI, para evitar a reação entre I^- e o radical $\bullet OH$. O t-BuOH sequestra o radical hidroxila da solução, impedindo a redução da concentração de iodeto de potássio que torna o sequestro de vacância mais efetivo e reduz a degradação fotocatalítica. Comparando-se os dois experimentos (Figura 28 ) , não se observa variações significativas.



Na Figura 28 é possível observar o efeito inibidor do KI, os experimentos com e sem adição do t-BuOH apresentaram taxas de degradação menores do que os experimentos com os demais sequestrantes e do branco. Além disso, as amostras coletadas ao final dos experimentos com KI apresentaram uma coloração amarelada, evidenciando a oxidação do iodeto à I_2 , resultado da doação de elétrons para outras espécies presentes no meio reacional, possivelmente para a vacância do catalisador.

5.8.2. Carbono Orgânico Total (COT)

As concentrações de COT no início e ao final da fotocatalise em cada um dos ensaios de investigação do mecanismo de degradação (Figura 30 ) não apontam para nenhuma diferença no grau de mineralização quando empregados diferentes sequestrantes.

Além disso, as concentrações finais são ligeiramente maiores do que as iniciais, isso porque, provavelmente, as soluções finais apresentam moléculas menos complexas que são mais facilmente oxidadas à CO_2 que, por sua vez, é identificado no detector de infravermelho.

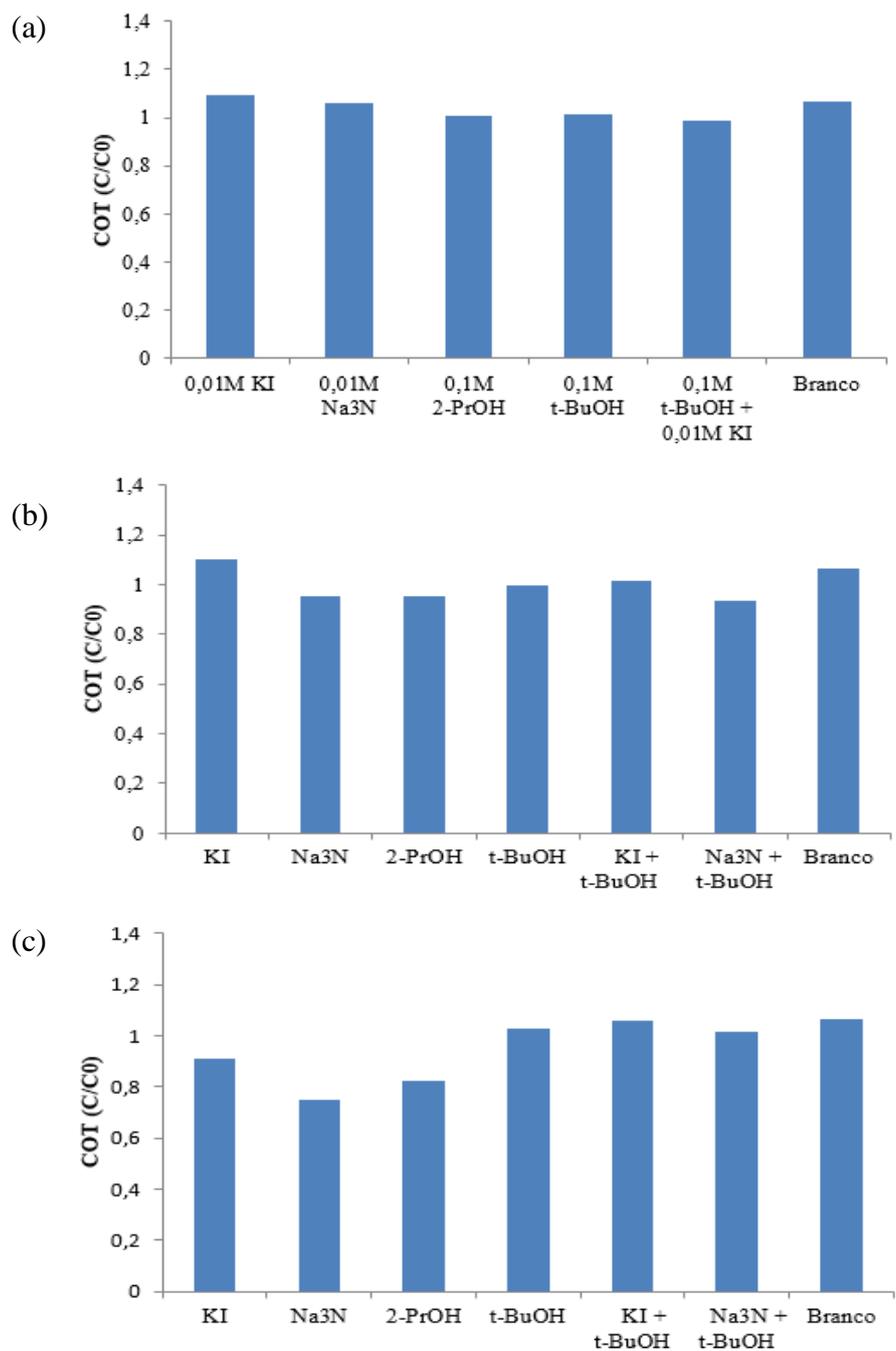


Figura 30. Relação de COT após 2h de degradação fotocatalítica (C/C_0) nos ensaios com diferentes sequestrantes: (a) altas concentrações de sequestrantes; (b) $[SEQ] = 1,3 \cdot 10^{-4} M$; (c) $[SEQ] = 6,5 \cdot 10^{-5} M$

5.8.3. Nitrogênio Total (NT)

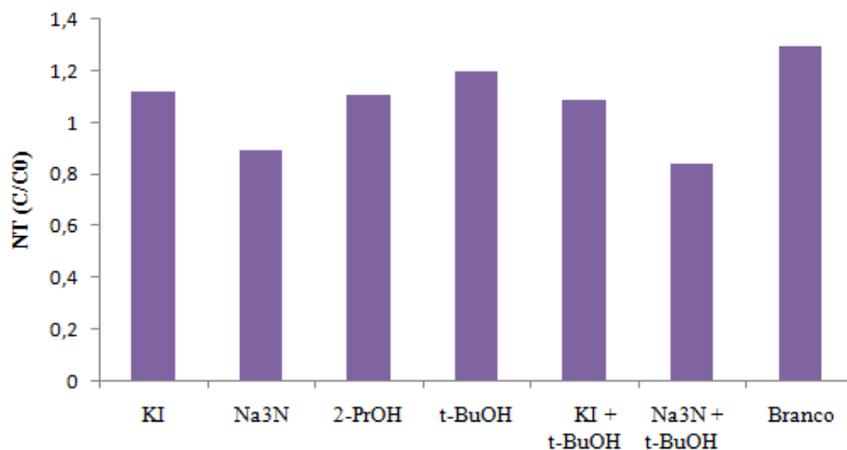
O resultado da relação do NT no início e ao final da fotocatalise em cada um dos experimentos de investigação do mecanismo de degradação (Figura 31) não aponta para nenhuma diferença no grau de mineralização quando empregados

diferentes sequestrantes, ou seja, a ligação –NH não foi rompida e o IC foi somente convertido em moléculas orgânicas menos complexas.

(a)



(b)



(c)

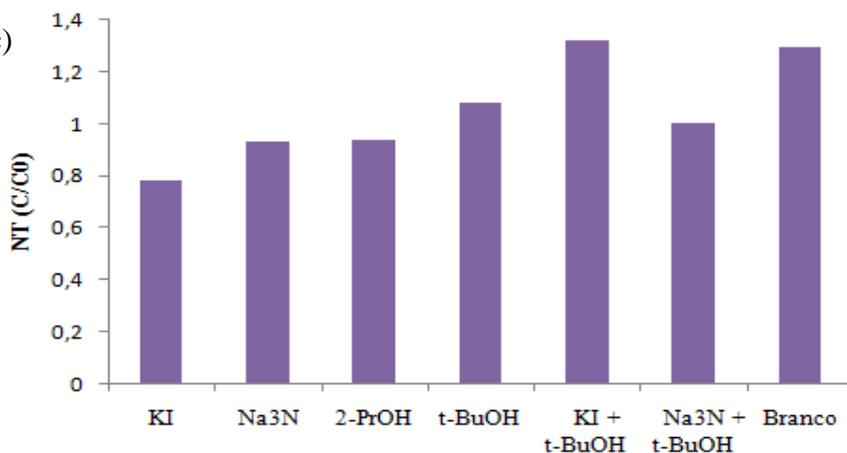


Figura 31. Relação de NT após 2h de degradação fotocatalítica (C/C₀) nos ensaios com diferentes sequestrantes: (a) altas concentrações de sequestrantes; (b) [SEQ] = 1,3·10⁻⁴ M; (c) [SEQ] = 6,5·10⁻⁵ M

Além disso, conforme também discutido no item anterior (5.8.2) as concentrações finais de NT são ligeiramente maiores do que as iniciais, isso porque as soluções finais apresentam moléculas menos complexas que são mais facilmente oxidadas.

5.8.4. Concentração de Amônia

Os resultados obtidos pelo Teste de Nessler antes e após a degradação fotocatalítica em cada um dos ensaios de investigação do mecanismo mostram presença de amônia antes da degradação e pode ser explicada pela presença de resíduos de síntese no corante, visto que o teor máximo de corante é 85%.

Em todos os ensaios com concentrações de sequestrantes iguais a $1,3 \cdot 10^{-4} \text{M}$ e $6,5 \cdot 10^{-5} \text{M}$ ocorreu redução da concentração de amônia após 2h de degradação fotocatalítica (Figuras 32b e 32c), provavelmente devido a redução da mesma à nitrogênio gasoso.

A concentração da amônia nas amostras coletadas ao final dos experimentos é resíduo da amônia presente na solução antes da fotocatalise, visto que, conforme discutido no 5.8.3, a ligação -NH não foi rompida durante a degradação fotocatalítica e não houve formação de amônia.

A maior concentração de amônia indicada pelo teste de Nessler nas amostras coletadas ao final dos experimentos, quando utilizadas elevadas concentrações de sequestrantes (Figura 32a), é resultado da interferência ocasionada pelos sequestrantes orgânicos (álcoois) em elevadas concentrações que causam alteração de cor no teste ou turbidez no meio (PASSMAN, 2003; APHA, 1992).

Assim como concluído pelas análises de nitrogênio total (item 5.8.3), pode-se concluir que o nitrogênio presente na molécula de índigo carmina continuou presente nas moléculas menos complexas resultantes da fotocatalise com diferentes sequestrantes, uma vez que não houve aumento da concentração de amônia ao final da degradação fotocatalítica.

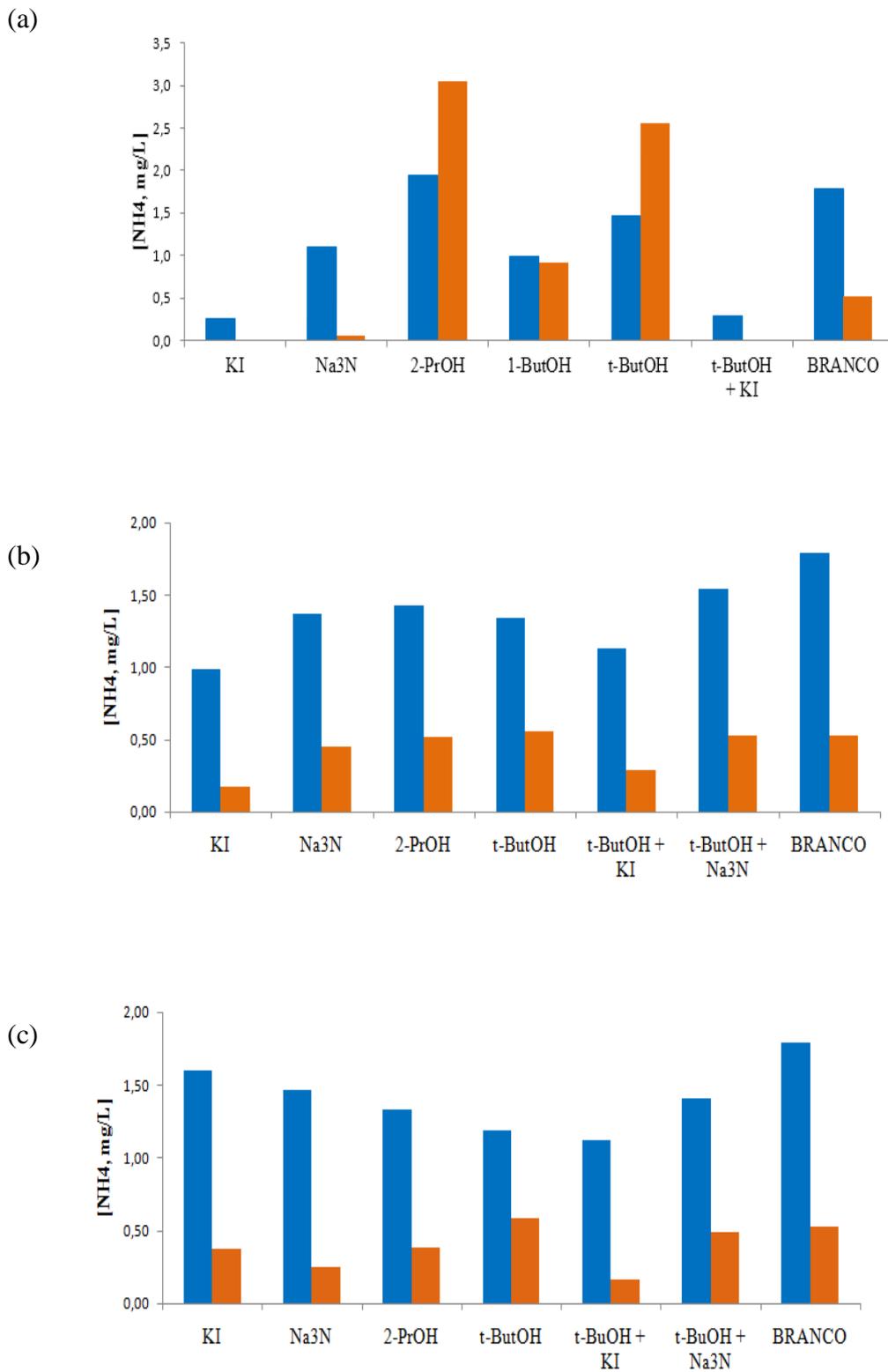


Figura 32. Concentração de amônia (mg/L) antes (■) e após 2 h (■) de degradação fotocatalítica nos ensaios com diferentes sequestrantes: (a) altas concentrações de sequestrantes; (b) $[\text{SEQ}] = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; (c) $[\text{SEQ}] = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

5.8.5. Varredura no UV-Visível

O espectro de varredura das amostras com altas concentrações de sequestrantes, coletadas após 2h de fotocatalise (Figura 33), mostra que os experimentos nos quais foi adicionado KI não houve remoção dos compostos intermediários que possuem anéis aromáticos ($\lambda = 287 \text{ nm}$) em sua estrutura. Por outro lado, todos os outros experimentos mostraram redução desses compostos aromáticos.

Esse resultado é mais uma evidência de que a degradação do IC por fotocatalise heterogênea ocorre via oxidação dos compostos pela vacância, visto que o KI é um doador de elétrons e atua sequestrando a vacância formada no dióxido de titânio.

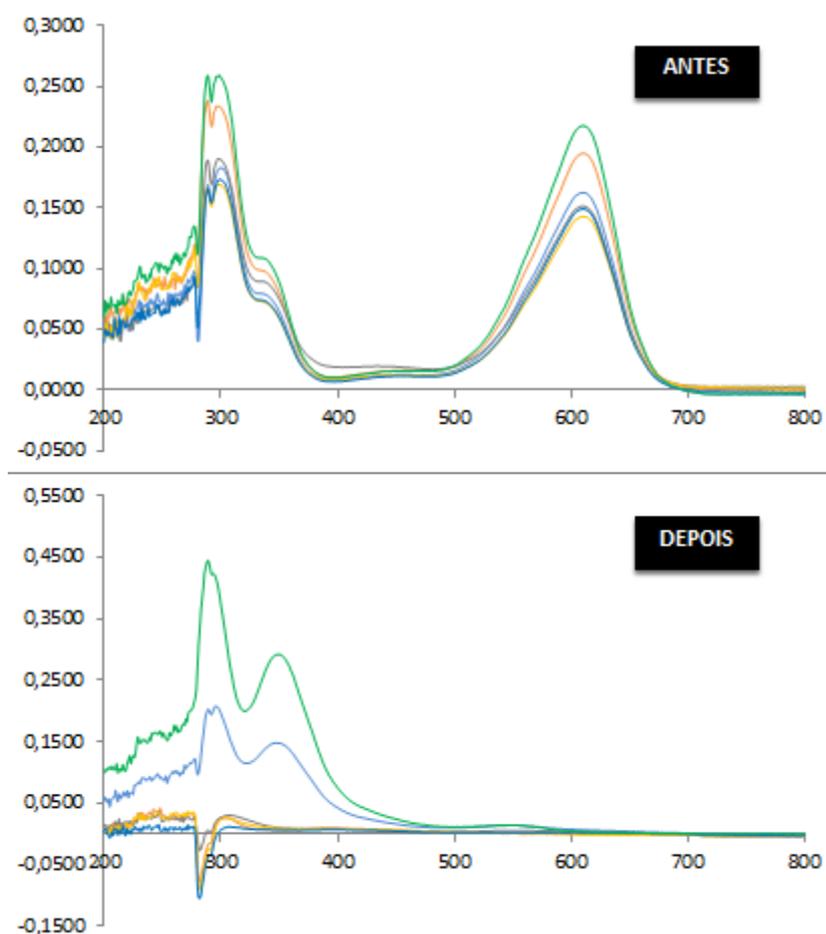


Figura 33. Espectro UV-Visível das soluções de IC antes e após a degradação fotocatalítica: (■) 0,01M KI; (■) 0,01 M Na₃N;(■) 0,1 M 2-PrOH;(■) 0,1M t-BuOH; (■) 0,1M t-buOH e 0,01 M KI;(■) sem a presença de quaisquer sequestrante

O pico do espectro correspondente à absorção de grupos com anéis aromáticos (287 nm) é maior na presença simultânea de t-BuOH e KI, do que quando apenas KI é adicionado (Figura 33). Esse resultado está de acordo com o que já foi discutido no item 5.8.1, o íon iodeto (I^-) reage com radical hidroxila que o oxida (I_2/I_3^-), diminuindo a concentração de I^- na solução e reduzindo a capacidade de sequestro de vacância do catalisador. O t-BuOH adicionado à solução sequestra o radical hidroxila da solução, impedindo a redução da concentração de iodeto de potássio, o que torna o sequestro de vacância mais efetiva e reduz a degradação fotocatalítica.

Apesar de não ter ocorrido redução na remoção de cor, comparando o experimento com apenas KI e outro com KI + t-BuOH, observou-se uma maior concentração de anéis aromáticos ao final da fotocatalise no segundo caso (Figura 33). Esse resultado indica que a redução da concentração de íons iodeto no meio, devido a sua reação com radical hidroxila, reduz a eficiência de quebra do anel aromático, mas não do grupo cromóforo da molécula.

Por outro lado, a varredura do espectro das amostras com concentração de sequestrantes menor ($1,3 \cdot 10^{-4}M$) não apresenta diferença nos resultados quando utilizados diferentes sequestrantes (Figura 34). A partir desse resultado, pode-se concluir que apesar da degradação ao longo do tempo ser menor quando adicionado inicialmente KI na referida concentração, ao final do experimento ocorre, da mesma forma que os demais experimentos, tanto a remoção de cor quanto a de compostos com anéis aromáticos.

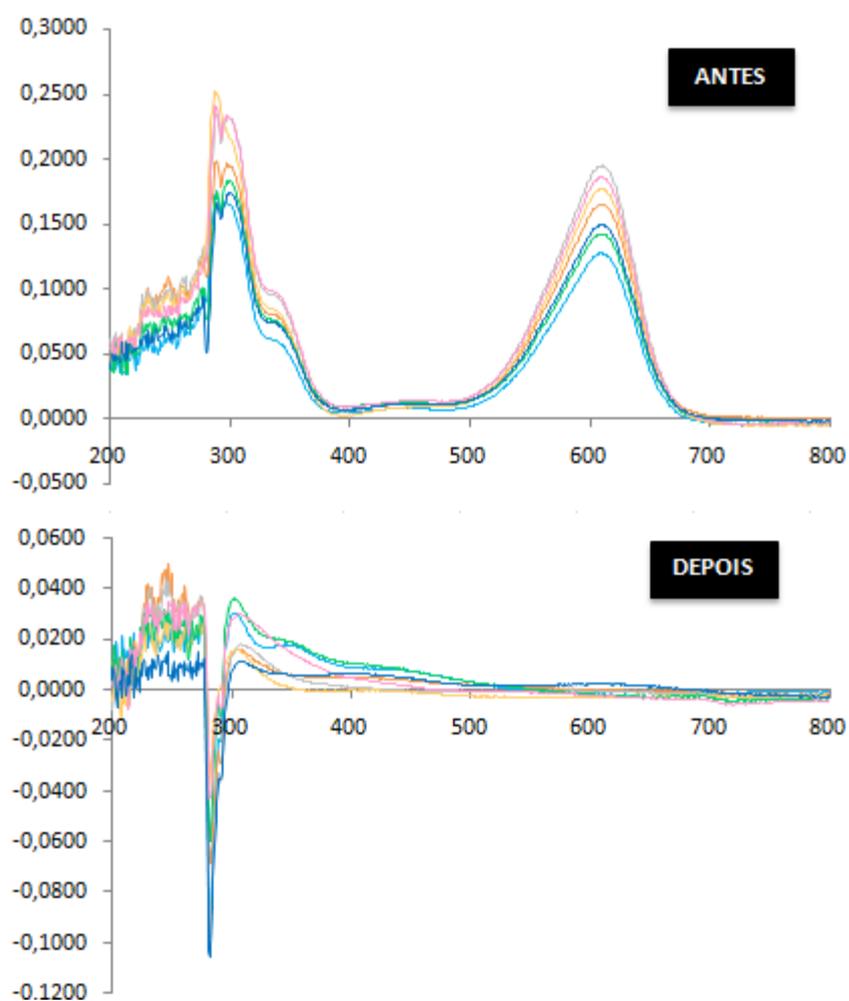


Figura 34. Espectro UV-Visível das soluções de IC antes e após a degradação fotocatalítica em presença de diferentes sequestrantes: (■) KI; (■) Na_3N ; (■) 2-PrOH; (■) t-BuOH; (■) t-BuOH e KI; (■) t-BuOH/ Na_3N ; (■) sem a presença de quaisquer sequestrante. $[\text{SEQ}] = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

Da mesma forma que os ensaios com concentrações intermediárias de sequestrantes, os com concentrações iguais a $6,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, apresentaram espectros das amostras ao final da degradação com perfil parecido (Figura 35).

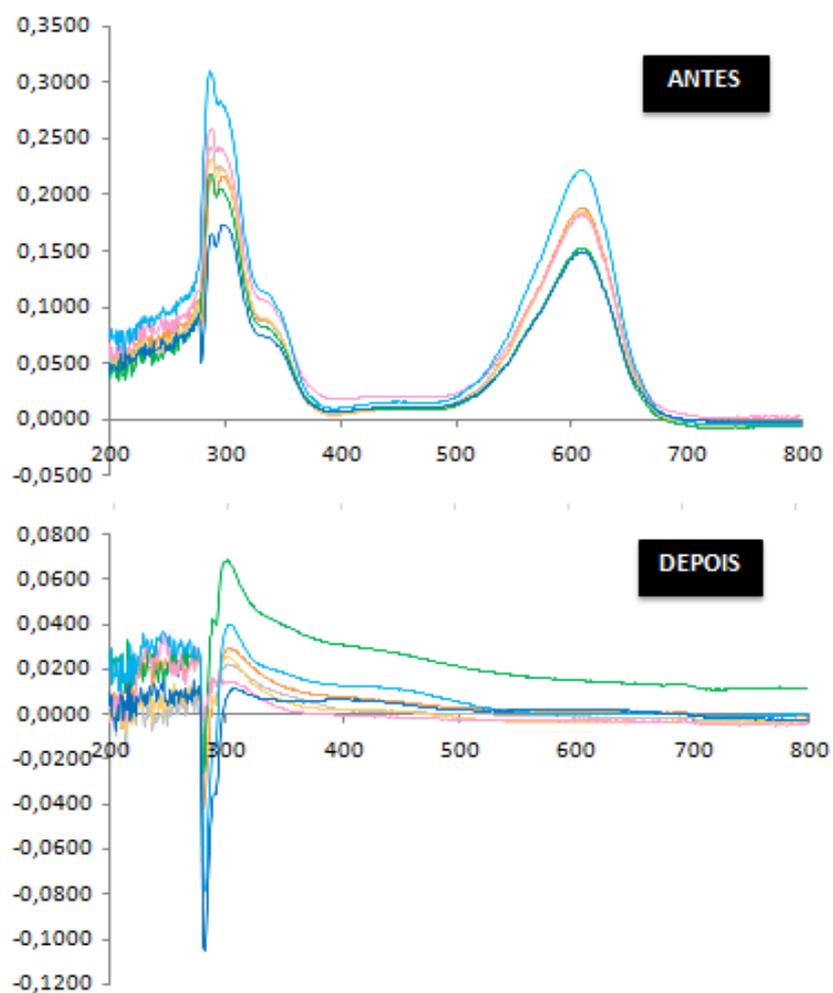


Figura 35. Espectro UV-Visível das soluções de IC antes e após a degradação fotocatalítica em presença de diferentes sequestrantes: (■) KI; (■) Na₃N; (■) 2-PrOH; (■) t-BuOH; (■) t-BuOH e KI; (■) t-BuOH/Na₃N; (■) sem a presença de quaisquer sequestrante. [SEQ] = $6,5 \cdot 10^{-5}$ M

6. Conclusões

A partir dos resultados obtidos durante investigação das condições ótimas de degradação fotocatalítica do IC, observou-se que tanto a concentração de TiO_2 quanto o pH afetam de forma direta a fração de corante residual.

Trabalhos anteriores mostram que a partir de determinada concentração de TiO_2 a taxa de degradação fotocatalítica diminui devido à redução da penetração da radiação no meio reacional (Ajmal *et al.*, 2016; Behnajady *et al.*, 2006). Todavia, na faixa estudada, a concentração de TiO_2 se mostrou diretamente proporcional a degradação de corante.

Na maior concentração de corante avaliada, os experimentos em pH básico mostraram melhores resultados do que os experimentos em pH ácido. Por outro lado, na menor concentração de corante, o inverso foi observado. A influência do pH na fotocatalise heterogênea é complexa e envolve diversos fatores, tais como: alteração da carga superficial do TiO_2 , a carga do composto orgânico (pKa), o tamanho dos agregados formados modificando a área de contato e as posições das bandas de valência e de condução.

Nas condições estudadas não foi possível observar a mineralização do corante, sendo o mesmo apenas convertido em compostos menos complexos. Além disso, parte do grupo sulfônico da molécula de IC foi convertida em íons sulfatos, mas não foi observado aumento de íons nitrogenados na solução final. Dessa forma, estudos futuros poderiam ser realizados com a inclusão de uma etapa posterior de tratamento biológico, por exemplo, a fim de buscar a mineralização dos produtos formados ao final do processo.

Os resultados obtidos sugerem que a degradação do IC aconteça via oxidação na vacância formada na superfície do catalisador.

Uma sugestão para trabalhos futuros seria a investigação dos compostos intermediários formados por CG-MS e HPLC-MS para melhor entendimento do mecanismo de degradação do índigo carmina por fotocatalise heterogênea. Além disso, mudar as condições operacionais ou incluir uma etapa posterior de tratamento biológico a fim de buscar a mineralização dos produtos formados ao final do processo.

7. Referências Bibliográficas

ACHARYA, K.P.; ALABI, T.R.; SCHMALL, N.; HEWA-KASAKARAGE, N.N.; KIRSANOVA M.; NEMCHINOV, A.; KHON, E.; ZAMKOV, M., 2009, "Linker-free modification of TiO₂ nanorods with PbSe", **Journal of Physical Chemistry C**, 113, pp. 19531–19535.

APHA - American Public Health Association, 1992, Standard methods for examination of water and wastewater. 18^a ed, Washington D.C., USA.

AHIRWAR, D.; BANO, M.; KHAN, F., 2016. "Synthesis of mesoporous TiO₂ and its role as a photocatalyst in degradation of indigo carmine dye." **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, 79(1), pp.228–237.

AHMAD, R.; AHMAD, Z.; KHAN, A.U.; MASTOI, N.R.; ASLAM, M.; KIM, J., 2016. "Photocatalytic systems as an advanced environmental remediation: Recent developments, limitations and new avenues for applications." **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, pp.4143–4164.

AJMAL A.; MAJEED, I.; MALIK, R.N.; IDRIS, H.; NADEEM, M. Amtiaz, 2014. "Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO₂ based photocatalysts: A comparative overview." **RSC Advances**, 4, pp.37003–37026.

AJMAL A.; MAJEED, I.; MALIK; R.N.; IQBAL, M.; NADEEM, M. Arif; HUSSAIN, I.; YOUSAF, S.; ZESHAN; MUSTAFA, G.; ZAFAR, M.I.; NADEEM, M. Amtiaz, 2016. "Photocatalytic degradation of textile dyes on Cu₂O-CuO/TiO₂ anatase powders." **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 4, pp.2138–2146.

ALAM, M.S.; RAO, B.S.M.; JANATA, E., 2003. "OH reactions with aliphatic alcohols: Evaluation of kinetics by direct optical absorption measurement. A pulse radiolysis study." **Radiation Physics and Chemistry**, 67(6), 723–728.

AL-MOMANI, F.; TOURAUD, E.; DEGORCE-DUMAS, J.R.; ROUSSY, J.; THOMAS, O., 2002. "Biodegradability enhancement of textile dyes and textile wastewater by VUV photolysis." **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 153(1–3), 191–197.

BAHNEMANN, D., 2004. "Photocatalytic water treatment: Solar energy applications." **Solar Energy**, 77(5), pp.445–459.

BAO, N.; FENG, X.; YANG, Z.; SHEN, L.; LU, X., 2004. "Highly Efficient Liquid-Phase Photooxidation of an Azo Dye Methyl Orange over Novel Nanostructured Porous Titanate-Based Fiber of Self-Supported Radially Aligned $\text{H}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ Nanorods." **Environmental Science and Technology**, 38(9), pp.2729–2736.

BARKA, N.; ASSABANE, A.; NOUNAH, A.; ÂÎT ICHOU, Y., 2008. "Photocatalytic degradation of indigo carmine in aqueous solution by TiO_2 -coated non-woven fibres." **Journal of Hazardous Materials**, 152(3), pp.1054–1059.

BEHNAJADY, M.A.; MODIRSHAHLA, N.; HAMZAVI, R., 2006. "Kinetic study on photocatalytic degradation of C.I. Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst." **Journal of Hazardous Materials**, 133(1–3), pp.226–232.

BENTOUAMI, A.; OUALI, M.S.; DE MENORVAL, L.C., 2010. "Photocatalytic decolourization of indigo carmine on 1,10-phenanthroline intercalated bentonite under UV-B and solar irradiation." **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 212(2–3), pp.101–106.

BESSERGENEV, V.G.; MATEUS, M.C.; BOTELHO DO REGO, A.M.; HANTUSCH, M.; BURKEL, E., 2015. "An improvement of photocatalytic activity of TiO_2 Degussa P25 powder." **Applied Catalysis A: General**, 500, pp.42–50.

BETHI, B.; SONAWANE, S.H.; BHANVASE, B.A.; GUMFEKAR, S.P., 2016. "Nanomaterials-based advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review." **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, 109, pp.178–189.

BRITO, N.N.; SILVA, V.B.M., Abril de 2012. "Advanced Oxidative Process and Environmental Application." **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, 1(3), pp.36–47.

BRUNS, R. E.; SCARMINIO, I. S.; BARROS NETO, B. **Como Fazer Experimentos**. Campinas: Editora Unicamp, 2003. 401p.

CARP, O.; HUISMAN, C.L.; RELLER, A., 2004. "Photoinduced reactivity of titanium

dioxide." **Progress in Solid State Chemistry**, 32(1–2), pp.33–177.

CHATTERJEE, D.; MAHATA, A., 2001. "Demineralization of organic pollutants on the dye modified TiO₂ semiconductor particulate system using visible light." **Applied Catalysis B: Environmental**, 33(2), pp.119–125.

CHEN, Y.; DIONYSIOU, D.D., 2006. "TiO₂ photocatalytic films on stainless steel: The role of Degussa P-25 in modified sol-gel methods." **Applied Catalysis B: Environmental**, 62(3–4), pp.255–264.

CHONG, M.N.; JIN, B.; ZHU, H.Y.; CHOW, C.W.K.; SAINT, C., 2009. "Application of H-titanate nanofibers for degradation of Congo Red in an annular slurry photoreactor." **Chemical Engineering Journal**, 150(1), pp.49–54.

CHONG, M.N.; JIN, B.; CHOW, C.W.K.; SAINT, C., 2010. "Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review." **Water Research**, 44(10), pp.2997–3027.

CONAMA, Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA; "Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005"; publicada no Diário Oficial da União em 16/05/2011; Brasília, DF.

CUSTO, G.; LITTER, M. I.; RODRÍGUEZ, D.; VÁZQUEZ, C., 2006. "Total reflection X-ray fluorescence trace mercury determination by trapping complexation: Application in advanced oxidation technologies." **Spectrochimica Acta - Part B**, 61, pp.1119–1123.

DAI, G.; YU, J.; LIU, G., 2011. "Synthesis and Enhanced Visible-Light Photoelectrocatalytic Activity of p-n Junction BiOI/TiO₂ Nanotube Arrays." **Journal of Physical Chemistry C**, 115, pp.7339–7346.

DAMODAR, R.A.; SWAMINATHAN, T., 2008. "Performance evaluation of a continuous flow immobilized rotating tube photocatalytic reactor (IRTPR) immobilized with TiO₂ catalyst for azo dye degradation." **Chemical Engineering Journal**, 144(1), pp.59–66.

DE MORAIS, J. L.; ZAMORA, P.P., 2005. "Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates". **Journal of Hazardous Materials**, 123(1–3), 181–186.

DEZOTTI, M. "Processos e Técnicas para o Controle Ambiental de Efluentes Líquidos". 1 ed., Rio de Janeiro, 2008.

DÍAZ-REAL, J.A.; MA, J.; ALONSO-VANTE, N., 2016. "Highly photoactive Brookite and Anatase with enhanced photocatalytic activity for the degradation of indigo carmine application." **Applied Catalysis B: Environmental**, 198, pp.471–479.

DING, Z.; HU, X.; LU, G. Q.; YUE P.-L.; GREENFIELD, P.F., 2000. "Novel silica gel supported TiO₂ photocatalyst synthesized by CVD method." **Langmuir**, 16(15), pp.6216–6222.

DOÑA, J.M.; GARRIGA, C.; ARAÑA, J.; PÉREZ, J.; CÓLON, G.; MACÍAS, M.; NAVIO, J.A., 2007. "The effect of dosage on the photocatalytic degradation of organic pollutants". **Research on Chemical Intermediates**, 33(3–5), pp.351–358.

DOSTANIĆ, J.; GRBIĆ, B.; RADIĆ, N.; STOJADINOVIĆ, S.; VASILIĆ, R.; VUKOVIĆ, Z., 2013. "Preparation and photocatalytic properties of TiO₂-P25 film prepared by spray pyrolysis method". **Applied Surface Science**, pp. 321–327.

EL-SHEIKH, A.H.; AL-DEGS, Y.S.; NEWMAN, A.P.; LYNCH, D.E., 2007. "Oxidized activated carbon as support for titanium dioxide in UV-assisted degradation of 3-chlorophenol." **Separation and Purification Technology**, 54(1), pp.117–123.

ESPLUGAS, S.; GIMÉNEZ J.; CONTRERAS, S.; PASCUAL E.; RODRÍGUEZ, M., 2002. "Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation." **Water Research**, 36, pp.1034–1042.

GANDHI, V.G.; MISHRA, M.K.; RAO, M.S.; KUMAR, A.; JOSHI, P.A.; SHAH, D.O., 2008. "Comparative study on nano-crystalline titanium dioxide catalyzed photocatalytic degradation of aromatic carboxylic acids in aqueous medium." **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 17, pp.331-339.

GAYA, U.I.; ABDULLAH, A.H., 2008. "Heterogeneous photocatalytic degradation of

organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems." **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, 9(1), pp.1–12.

GEYIKÇI, F., 2016. "Factorial design analysis for adsorption of Indigo Carmine onto Montmorillonite-Evaluation of the kinetics and equilibrium data." **Progress in Organic Coatings**, 98, pp.28–34.

GUASCH, H.;SERRA, A.;CORCOLL, N.; BONET, B.; LEIRA, M., 2010. "Metal Ecotoxicology in Fluvial Biofilms : Potential Influence of Water Scarcity." v.8 of series **The Handbook of Environmental Chemistry** pp.41–53.

HABIBI, M.H., HASSANZADEH, A.; MAHDAVI, S., 2005. "The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of three textile azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions." **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 172(1), pp.89–96.

HEWER, T.L.R., 2006. **Síntese e modificação superficial do TiO₂ visando aumentar a eficiência do processo de fotocatalise heterogênea no tratamento de compostos fenólicos**. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo.

HERMANN, J.-M., 2005. "Heterogeneous photocatalysis: State of the art and present applications." **Topics in Catalysis**, 34(1–4), pp.49–65.

HOUAS, A.; LACHHEB, H.; KSIBI, M.; ELALOUI, E.; GUILARD, C.; HERMAN, J.-M., 2001. "Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water." **Applied Catalysis B: Environmental**, 31(2), pp.145–157.

HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z., 1993. "Advanced chemical oxidation: its present role and potential future hazardous waste treatment". **Waste Management**, v. 13, p.361-377.

HU, C.; YU, J.C.; HAO, Z.; WONG, P.K., 2003. "Effects of acidity and inorganic ions on the photocatalytic degradation of different azo dyes." **Applied Catalysis B: Environmental**, 46 (2003) 35–47.

ISO 14001 (2015), Environmental Management Systems: Requirements with guidance

for use.

KABRA, K.; CHAUDHARY, R; SAWHNEY, R.L., 2004." Treatment of Hazardous Organic and Inorganic Compounds through Aqueous-Phase Photocatalysis: A Review." **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 43(24), pp.7683–7696.

KONSTANTINOU, I.K.; ALBANIS, T.A., 2004. "TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations: A review." **Applied Catalysis B: Environmental**, 49(1), pp.1–14.

KUMAR, S.G.; DEVI, L.G., 2011. "Review on Modified TiO₂ Photocatalysis under UV/Visible Light: Selected Results and Related Mechanisms on Interfacial Charge Carrier Transfer Dynamics." **Physical Chemistry A**, 115(46), pp.13211–13241.

LIAO, C.-H.; KANG, S.-F.; WU, F.-A., 2001. "Hydroxyl radical scavenging role of chloride and bicarbonate ions in the H₂O₂/UV process." **Chemosphere**, 44, pp.1193–1200.

LÓPEZ-MUÑOZ M.J.; REVILLA A., ALCADE G., 2015. "Brookite TiO₂-based materials: Synthesis and photocatalytic performance in oxidation of methyl orange and As (III) in aqueous suspensions." **Catalysis Today**, 240, pp.138–145.

MATOS, J.; LAINE, J.; HERMANN, J.-M.; UZCATEGUI, D.; BRITO, J.L., 2007. "Influence of activated carbon upon titania on aqueous photocatalytic consecutive runs of phenol photodegradation." **Applied Catalysis B: Environmental**, 70(1–4), pp.461–469.

MITTAL, A.; MITTAL, J.; KURUP, L., 2006. "Batch and bulk removal of hazardous dye, indigo carmine from wastewater through adsorption." **Journal of Hazardous Materials**, 137(1), pp.591-602.

MORAES, L.A.R., 2010. **Aplicação da Fotocatálise Heterogênea para a Degradação de Co-rantes de uma Indústria de Cosméticos**. Dissertação de Mestrado em Química Analítica, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Carlos, São Paulo.

MOZIA, S., 2010. "Photocatalytic membrane reactors (PMRs) in water and wastewater treatment. A review." **Separation and Purification Technology**, 73(2), pp.71–91.

MURUGANANDHAM, M.; SWAMINATHAN, M., 2004. "Solar photocatalytic

degradation of a reactive azo dye in TiO₂-suspension." **Solar Energy Materials and Solar Cells**, 81(4), pp.439–457.

BENSALAH, N.; ALFARO, M.A.Q.; MARTÍNEZ-HUITLE, C.A., 2008. "Electrochemical treatment of synthetic wastewaters containing Alphazurine Adye." **Chemical Engineering Journal**, 149, pp.348–352.

OHNO, T.; MIYAMOTO, Z.; NISHIJIMA, K.; KANEMITSU, H.; XUEYUAN, F., 2006. "Sensitization of photocatalytic activity of S- or N-doped TiO₂particles by adsorbing Fe³⁺ cations." **Applied Catalysis A: General**, 302(1), pp.62–68.

PARK, H.; CHOI, W., 2003. "Visible light and Fe(III)-mediated degradation of Acid Orange 7 in the absence of H₂O₂." **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 159(3), pp.241–247.

PASSMAN, F. J. "Fuel and fuel system microbiology, fundamentals, diagnosis, and contamination control". ASTM Manual Series: Mnl 47. West Conshohocken-U.S.A., 2003.

PAZ, D. S., 2012. **Síntese e Caracterização do composto TiO₂ dopado com nitrogênio e estudo de sua atividade fotocatalítica sob radiação visível e luz solar**. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Processos, Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Santa Maria.

POZZO, R.L.; BRANDI, R.J.; GIOMBI, J.L.; BALTANÁS, M.A.; CASSANO, A.E. , 2005."Design of fluidized bed photoreactors: Optical properties of photocatalytic composites of titania CVD-coated onto quartz sand." **Chemical Engineering Science**, 60(10), pp.2785–2794.

POZZO, R.L.; BALTANÁS, M. A.; CASSANO, A. E., 1997. "Supported titanium oxide as photocatalyst in water decontamination: State of the art." **Catalysis Today**, 39(3), pp.219–231.

QAMAR, M.; MUNEER, M.; BAHNEMANN, D., 2006. "Heterogeneous photocatalysed degradation of two selected pesticide derivatives, triclopyr and daminozid in aqueous suspensions of titanium dioxide." **Journal of Environmental Management**, 80(2), pp.99–106.

QIN, X.; JING, L.; TIAN, G.; QU, Y.; FENG, Y., 2009. "Enhanced photocatalytic activity for degrading Rhodamine B solution of commercial Degussa P25 TiO₂ and its mechanisms." **Journal of Hazardous Materials**, 172(2–3), pp.1168–1174.

RAO, Y. F.; CHU, W., 2009. "Reaction Mechanism of Linuron Degradation in TiO₂ Suspension under Visible Light Irradiation with the Assistance of H₂O₂." **Environmental Science & Technology**, 43(16), 6183–6189.

RASTOGI, S.; RATHEE, P.; SAXENA, T.K.; KUMAR, R., 2003. "BOD analysis of industrial effluents: 5 days to 5 min." **Current Applied Physics**, 3(2–3), pp.191–194.

ROCHA, D.L.; KAMOGAWA, M.Y.; ROCHA, F.R.P., 2015. "A critical review on photochemical conversions in flow analysis." **Analytica Chimica Acta**, 896, pp.11–33.

RODRÍGUEZ, E. M.; MÁRQUEZ, G.; TENA, M.; ÁLVAREZ, P. M.; BELTRÁN, F. J., 2014. "Determination of main species involved in the first steps of TiO₂ photocatalytic degradation of organics with the use of scavengers: The case of ofloxacin." **Applied Catalysis B: Environmental**, 178, 44–53.

SALAZAR, R.F.S., 2009. **Aplicação de processo oxidativo avançado (POA) como pré-tratamento de efluente de laticínio para posterior tratamento biológico**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Escola de Engenharia em Lorena, Universidade de São Paulo.

SALLEH, M.A.M.; MAHMOUD, D. K.; KARIM, W.A.W.A.; IDRIS, A., 2011. "Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review." **Desalination**, 280(1–3), pp.1–13.

SAMPAIO, M.J.; SILVA, C.G.; MARQUES, R.R.N.; SILVA, A.M.T.; FARIA, J.L., 2011. "Carbon nanotube-TiO₂ thin films for photocatalytic applications." **Catalysis Today**, 161(1), pp.91–96.

SCHWAAB, M.; PINTO, J.C. **Análise de Dados Experimentais I: Fundamentos de Estatística e Estimação de Parâmetros**. E-papers, Rio de Janeiro, 2007.

SCHWAAB, M.; PINTO, J.C. **Análise de Dados Experimentais II: Planejamento de Experimentos**. E-papers, Rio de Janeiro, 2011.

SHAN, A.Y.; GHAZI, T.I.M.; RASHID, S.A., 2010. "Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review." **Applied Catalysis A: General**, 389(1–2), pp.1–8.

SILVA, M.M.F.; OLIVEIRA, M.M.; AVELINO, M.C.; FONSECA, M.G.; ALMEIDA, R.K.S.; FILHO, E.C.S., 2012. "Adsorption of an industrial anionic dye by modified-KSF-montmorillonite: Evaluation of the kinetic, thermodynamic and equilibrium data." **Chemical Engineering Journal**, 203, pp.259–268.

SIMSEK, E.B., 2017. "Solvothermal synthesized boron doped TiO₂ catalysts: Photocatalytic degradation of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals under visible light irradiation." **Applied Catalysis B, Environmental**, 200, pp.309–322.

SUBRAHMANYAM, M.; BOULE, P.; KUMARI, V.D.; KUMAR, D.N.; SANCELME, M.; RACHEL, A., 2008. "Pumice stone supported titanium dioxide for removal of pathogen in drinking water and recalcitrant in wastewater." **Solar Energy**, 82(12), pp.1099–1106.

STYLIDI, M.; KONARIDES, D.I.; VERYKIOS, X.E., 2003. "Pathway of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions." **Applied Catalysis B: Environmental**, 40, pp.271–286.

TOKODE, O.; PRABHU, R.; LAWTON, L.A.; ROBERTSON, P.K.J., 2016. "Controlled periodic illumination in semiconductor photocatalysis." **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 319–320, pp.96–106.

TURHAN, K.; TURGUT, Z., 2009. "Decolorization of direct dye in textile wastewater by ozonization in a semi-batch bubble column reactor." **Desalination**, v. 242, pp.256–263.

VAUTIER, M.; GUILLARD, C.; HERRMANN, J.-M., 2001. "Photocatalytic Degradation of Dyes in Water: Case Study of Indigo and of Indigo Carmine." **Journal of Catalysis**, 201(1), pp.46–59.

VILAR, V.J.P.; GOMES, A.I.E.; RAMOS, V.M.; MALDONADO, M.I.; BOAVENTURA, R.A.R., 2009. "Solar photocatalysis of a recalcitrant coloured effluent from a wastewater treatment plant." **Photochemical & Photobiological Sciences**, 2009, 8, pp. 691-698

VIANA DA SILVA, A.M.E.; BETTENCOURT DA SILVA, R.J.N.; CAMÕES, M.F.G.F.C., 2011. "Optimization of the determination of chemical oxygen demand in wastewaters." **Analytica Chimica Acta**, 699(2), pp.161–169.

WANG, C.-C.; JUANG, L.-C.; HSU, T.-C.; HUANG, F.-C. , 2004. "Adsorption of basic dyes onto montmorillonite." **Journal of Colloid and Interface Science**, 273(1), pp.80–86.

WANG, X.; JIA, J.; WANG, Y., 2011. "Degradation of C.I. Reactive Red 2 through photocatalysis coupled with water jet cavitation." **Journal of Hazardous Materials**, 185(1), pp.315–321.

YU, J.C.; YU, J.; HO, W.; JIANG, Z.; ZHANG, L., 2002. "Effects of F-doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystalline TiO₂ powders." **Chemistry of Materials**, 14(9), pp.3808–3816.

YUAN, J.; WANG, E.; CHEN, Y.; YANG, W.; YAO, J.; CAO, Y., 2011. "Doping mode , band structure and photocatalytic mechanism of B – N-codoped TiO₂". **Applied Surface Science**, 257, pp.7335–7342.

YUE, L.; WANG, S.; SHAN, G.; WU, W.; QIANG, L.; ZHU, L., 2015. "Novel MWNTs – Bi₂WO₆ composites with enhanced simulated solar photoactivity toward adsorbed and free tetracycline in water." **Applied Catalysis B, Environmental**, 176–177, pp.11–19.

ZANGENEH, H.; ZINATIZADEH, A.A.L.; HABIBI, M.; AKIA, M.; ISA, M. H., 2015. "Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides: A comparative review." **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 26(2014), pp.1–36.

ZENG, Z.; ZOU, H.; LI, X.; SUN, B.; CHEN, J.; SHAO, L., 2012. "Ozonation of acidic phenol wastewater with O₃/Fe(II) in a rotating packed bed reactor: Optimization by response surface methodology." **Chemical Engineering and Processing**, 60, pp.1–8.

ZHANG, S.; LI, L.; ZHAO, H.; LI, G, 2009. "A portable miniature UV-LED-based photoelectrochemical system for determination of chemical oxygen demand in wastewater." **Sensors and Actuators, B: Chemical**, 141(2), pp.634–640.

ZHANG, Z.; CHANG, X.; CHEN, A., 2016. "Determination of chemical oxygen demand based on photoelectrocatalysis of nanoporous TiO₂ electrodes." **Sensors and Actuators, B: Chemical**, 223, pp.664–670.

ZHU, H.; JIANG, R.; FU, Y.; GUAN, Y.; YAO, J.; XIAO, L.; ZENG, G., 2012. "Effective photocatalytic decolorization of methyl orange utilizing TiO₂/ZnO/chitosan nanocomposite films under simulated solar irradiation." **Desalination**, 286, pp.41–48.

ZHU, H.; JIANG, R.; XIAO, L.; CHANG, Y.; GUAN, Y.; LI, X.; ZENG, G., 2009. "Photocatalytic decolorization and degradation of Congo Red on innovative crosslinked chitosan/nano-CdS composite catalyst under visible light irradiation." **Journal of Hazardous Materials**, 169(1–3), pp.933–940.