

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

INVESTIGAÇÃO DOS EFEITOS DAS VARIÁVEIS DE SÍNTESE NA ATIVIDADE  
FOTOCATALÍTICA DE NANOBASTÕES DE ZnO E SUA APLICAÇÃO NA  
DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS.

Tese de Doutorado

Mônica Bagnara

Porto Alegre, RS

2016



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

INVESTIGAÇÃO DOS EFEITOS DAS VARIÁVEIS DE SÍNTESE NA ATIVIDADE  
FOTOCATALÍTICA DE NANOBASTÕES DE ZnO E SUA APLICAÇÃO NA  
DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS.

**Mônica Bagnara**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

**Orientadora:**

**Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Marla Azário Lansarin**

Porto Alegre, RS

2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A comissão examinadora, abaixo assinada, aprova a Tese de Doutorado intitulada “*Investigação dos Efeitos das Variáveis de Síntese na Atividade Fotocatalítica de Nanobastões de ZnO e sua Aplicação na Degradação de Compostos Orgânicos Voláteis*” elaborada por Mônica Bagnara como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutora em Engenharia Química.

Comissão examinadora:

---

Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos – Instituto de Química, UFRGS

---

Prof. Dr. Ênio Leandro Machado – UNISC

---

Prof. Dr. Edson Luiz Foletto - UFSM

## **Agradecimentos**

Foi uma longa jornada até aqui. Momentos bons, momentos não tão bons, e momentos em que pensei que esta tese não chegaria ao fim. Agora em sua conclusão, com muitos aprendizados, chegou o momento de agradecer. Agradeço profundamente a minha família, que me passa estabilidade e amor incondicional sempre. Sinto orgulho deles todos os dias. Agradeço especialmente a minha tia Medianeira e minha prima Alice, pela companhia nas tardes de sábado com mate e gostosuras.

À professora Dra. Marla Lansarin, uma orientadora apaixonada pela profissão e com uma preocupação maternal por seus orientandos. Agradeço aos meus colegas/amigos/terapeutas que passaram pelo LARET ao longo dos quatro anos de tese: Marcela, Natanael, William, Cicero, Camila, Crissiê, Jéssica T. e Pedro, por todas as conversas e apoio, e principalmente Tiele, por ser um ouvido amigo mesmo a 9.000 km de distância. Agradeço aos alunos de iniciação científica André e Jéssica F. pelo auxílio na realização de experimentos; aos meus colegas de laboratório da Western: Hojat, Adnan, Ahmed, Manoli e Charlene pelo companheirismo, a Xian por ter me auxiliado na realização dos experimentos, e a minha co-orientadora Madhumita pela oportunidade de realização das atividades do doutorado sanduíche. Ao professor Oscar do PROCAT por disponibilizar o cromatógrafo gasoso.

A todos os meus amigos por quem guardo um carinho especial, mas principalmente Emília, que não deixa a tristeza se instalar, e Leonel, porque quando Salt, Pepper and Cumin estão juntos, a vida é mais divertida. Ao André, por aceitar encarar comigo os desafios que estão por vir. Enfim, a todos que de alguma forma contribuíram para este momento.

Meus agradecimentos a CAPES pela bolsa de doutorado e doutorado sanduíche que tornaram esta tese possível, e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFRGS pela oportunidade de realização deste trabalho.

## Resumo

A crescente urbanização e modernização leva a população a passar cada vez mais tempo em ambientes fechados e com climatização artificial. Estes ambientes são propícios para o desenvolvimento de contaminantes, como compostos orgânicos voláteis e microrganismos, os quais estão diretamente relacionados a problemas de saúde. Neste trabalho, propõe-se o uso de fotocatalise heterogênea para remoção de poluentes orgânicos presentes no ar.

O semicondutor escolhido como fotocatalisador para este trabalho foi o óxido de zinco, que possui uma grande capacidade de absorção de luz UV. Inicialmente um estudo sistemático das condições de síntese de microestruturas de ZnO imobilizadas sobre diferentes substratos foi realizado com base em um planejamento de experimentos composto central circunscrito. Foram avaliadas as razões molares dos reagentes NaOH e D-frutose em relação à quantidade de  $Zn^{2+}$  presente no meio reacional, o tempo e a temperatura de síntese. A variável de resposta do sistema foi a porcentagem de degradação de rodamina B sob irradiação de luz ultravioleta por uma hora. Este corante é comumente usado como molécula alvo em ensaios de degradação fotocatalítica servindo de padrão para avaliação da eficiência do catalisador. Os materiais utilizados como substratos para o crescimento das microestruturas foram vidro, cobre e zinco. Os testes realizados permitiram concluir que, dentre os materiais estudados, substrato de zinco é o mais promissor, apresentando uma porcentagem de degradação máxima de 80%. Em relação às condições de síntese, os gráficos de contorno permitem identificar uma região de máxima resposta para o substrato zinco. As variáveis mais significativas do modelo estudado foram a quantidade de NaOH e a temperatura de síntese.

Para a segunda etapa desta pesquisa, dois compostos facilmente encontrados em ambientes fechados – limoneno e acetona – foram utilizados como moléculas alvo de compostos orgânicos voláteis. Foram utilizados três reatores com configurações diferentes e três fotocatalisadores para o estudo de degradação fotocatalítica –  $TiO_2$  P25, ZnO Merck e nanobastões de ZnO sintetizados em laboratório. Os resultados indicam que o  $TiO_2$  apresenta uma maior facilidade de degradação de limoneno do que ZnO, totalizando uma remoção de 70% e 45%, respectivamente. O oposto acontece para acetona, onde ZnO apresentou uma degradação total de 61% e  $TiO_2$  48%. Nanobastões de ZnO foram responsáveis pela remoção de menos de 10% de limoneno. Estes resultados indicam a relação da atividade fotocatalítica com a interação entre estrutura do fotocatalisador/molécula alvo.

**Palavras-chave:** fotocatalise heterogênea, ZnO, método hidrotérmico, COVs.

## Abstract

The increasing urbanization and modernization have led people to spend more and more time indoors and with artificial air conditioning. Such environments are conducive to the development of contaminants, such as volatile organic compounds and microorganisms, which are directly related to health issues. In this work, we propose the use of heterogeneous photocatalysis for organic pollutants removal in air.

The semiconductor chosen as photocatalyst for this study was zinc oxide, a material with great UV light absorption capacity. Initially a systematic study of the ZnO microstructures synthesis conditions immobilized on different substrates was performed. In order to do so, a circumscribed central composite design of experiments was developed for each substrate. The reactants molar ratio – NaOH/Zn and Zn/Fructose –, time and temperature of synthesis were evaluated. The response variable was rhodamine B (RhB) degradation percentage using UV light for one hour. This dye is commonly used as a target molecule, been referred as standard test to evaluate the photocatalyst efficiency. The materials used as substrates for microstructures growth were glass, copper and zinc. The experiments showed that, among the studied materials, zinc substrate is the most promising, with a maximum (RhB) degradation of 80%. Regarding the synthesis condition, the contour plots allow the identification of a maximum response region for the zinc substrate. The most significant variables from the studied model were the molar ratio NaOH/Zn and synthesis temperature.

For the following step in this work, two compounds easily found indoors – limonene and acetone – were used as target molecules of volatile organic compounds (VOCs). Three reactors with different configurations, and three photocatalysts – TiO<sub>2</sub> P25, ZnO Merck and synthesized ZnO nanorods – were used for the study of photocatalytic degradation. The results indicate that TiO<sub>2</sub> has a greater ease of limonene degradation than ZnO, with a total removal of 70% e 45%, respectively. The opposite happens to acetone, where ZnO showed an overall degradation of 61 e 48%, respectively. ZnO nanorods were responsible for less than 10% of limonene removal. This results indicate a relation between photocatalytic activity and photocatalyst structure/target molecule.

**Keywords:** Heterogeneous photocatalysis, ZnO, hydrothermal treatment, VOCs.

## Sumário

Agradecimentos .....	iii
Resumo.....	iv
Abstract .....	v
Lista de Figuras .....	ix
Lista de Tabelas e Quadros .....	xi
Lista de Abreviatura e Siglas .....	xii
Lista de Símbolos.....	xiii
Introdução e Objetivos .....	1
1. Revisão Bibliográfica.....	4
1.1 Fotocatálise Heterogênea .....	5
1.2 Fotocatalisador .....	6
1.2 Óxido de Zinco.....	7
1.2.1 Estrutura Cristalina .....	8
1.2.2 Morfologia .....	9
1.2.3 Crescimento de Nanoestruturas .....	10
1.2.4 Imobilização de nanofilmes de ZnO .....	12
1.3 Compostos Orgânicos Voláteis.....	14
1.4 Fotocatálise Heterogênea Utilizando ZnO .....	15
1.4.1 Degradação Fotocatalítica de Rodamina B.....	16
1.4.2 Degradação Fotocatalítica de Limoneno.....	16
1.4.3 Degradação Fotocatalítica de Acetona.....	18
1.5 Reatores Fotocatalíticos para Tratamento do Ar.....	18
1.5.1 Favo de mel ( <i>Honeycomb</i> ) .....	19
1.5.2 Leito Fluidizado .....	20
1.5.3 Anular.....	21
1.5.4 Leito Recheado .....	21
1.6.5 Reatores de Fibra Ótica.....	22
1.7 Legislação .....	22
1.8 Motivação.....	23
2. Materiais e Métodos.....	24
2.1 Materiais.....	24



2.2 Síntese de nanofilmes de ZnO sobre diferentes substratos .....	25
2.3 Sistema Fotocatalítico para Degradação de Corante .....	27
2.4 Planejamentos de Experimentos .....	30
2.5 Testes complementares.....	31
2.6 Degradação fotocatalítica de COV .....	32
2.6.1 Reator labirinto .....	32
2.6.2 Reator de Aço Inoxidável .....	33
2.6.3 Reator de vidro .....	34
2.6.4 Imobilização do Fotocatalisador.....	35
2.7 Dados da Análise Cromatográfica.....	35
2.8 Técnicas de caracterização .....	36
3. Resultados e discussão .....	38
3.1 Testes de Prospecção .....	38
3.2 Planejamentos de Experimentos para a Rota 3.....	40
3.2.1 Zinco.....	41
3.2.2 Cobre .....	42
3.2.3 Vidro.....	43
3.3 Testes de Regeneração.....	44
3.4 Formação de Microbastões.....	46
3.5 DRX.....	57
3.6 SAXS.....	60
3.7 Degradação Fotocatalítica de COVs.....	61
3.7.1 Reator Labirinto.....	62
3.7.2 Reator de Aço Inoxidável .....	67
3.7.3 Reator de vidro .....	72
3.8 Discussão .....	75
3.8.1 Síntese dos nanobastões de ZnO .....	75
3.8.2 Reatores .....	76
3.8.3 Degradação de COVs .....	77
3.8.4 Sugestão para um sistema fotocatalítico para degradação de COVs.....	80
4. Conclusões.....	82
Referências Bibliográficas.....	84
Apêndice A.....	90

Apêndice B.....	99
Apêndice C – Doutorado Sanduíche.....	101
Universidade do Oeste de Ontário .....	101
Orientação .....	101
Apêndice D – Trabalhos Oriundos desta Tese.....	103
Artigo Aceito em Revista Qualis B1 – Química Nova .....	103
Artigos Submetidos.....	104
Trabalhos em Congressos .....	105

## Lista de Figuras

<b>Figura 1.1</b> – Esquema de um processo fotocatalítico indireto.....	5
<b>Figura 1.2</b> - Diferentes morfologias de ZnO. Fonte: a) (LI, <i>et al.</i> , 2012); b) (TIAN, <i>et al.</i> , 2003); c) (MA, <i>et al.</i> , 2011); d, e, f) (HAN, <i>et al.</i> , 2009); g) (WANG, <i>et al.</i> , 2010).....	9
<b>Figura 1.3</b> - Representação dos planos cristalinos de ZnO e microscopias de estruturas com predominância de planos polares. Fonte: (WANG, 2004); (WANG, 2011); (YANG, <i>et al.</i> , 2012).....	10
<b>Figura 1.4</b> – Fórmula estrutural do corante rodamina B. ....	16
<b>Figura 1.5</b> – Possíveis intermediários na fotooxidação do limoneno por radicais HO <sup>•</sup> . ....	17
<b>Figura 1.6</b> – Configurações típicas de fotocatalisadores imobilizados em reatores fotocatalíticos. (a) Filme tipo acordeom, (b) favo de mel e (c) tapete fibroso. (PAZ 2010)....	19
<b>Figura 1.7</b> – Representação do reator tipo favo de mel. Fonte: (HAY, <i>et al.</i> 2015).....	20
<b>Figura 1.8</b> – Representação do reator de leite fluidizado. Fonte; (CHIOVETTA, ROMERO e CASSANO 2001). ....	21
<b>Figura 1.9</b> – Representação do reator de leite recheado. Fonte: (ESTERKIN, <i>et al.</i> 2002)....	22
<b>Figura 2.1</b> – Ilustração do aparato experimental utilizado nos ensaios de degradação fotocatalítica de rodamina B.....	28
<b>Figura 2.2</b> – Fluxograma da rotina experimental dos ensaios de degradação de rodamina B. ....	29
<b>Figura 2.3</b> – Reator labirinto para degradação fotocatalítica de COVs.....	32
<b>Figura 2.4</b> – Aparato experimental do reator labirinto. ....	33
<b>Figura 2.5</b> – Reator de aço inoxidável utilizado para degradação de COVs.....	34
<b>Figura 2.6</b> – Reator de vidro utilizado na degradação de COVs. ....	34
<b>Figura 3.1</b> – Gráficos de contorno do planejamento de experimentos para zinco. ....	41
<b>Figura 3.2</b> – Gráfico de Pareto do planejamento de experimentos do zinco.....	42
<b>Figura 3.3</b> – Gráficos de contorno para o planejamento de experimentos do cobre. ....	42
<b>Figura 3.4</b> – Testes de reativação do ZnO imobilizado com uma hora de exposição à radiação UV. ....	44
<b>Figura 3.5</b> – Testes de reativação do ZnO imobilizado com duas horas de exposição à radiação UV.....	45
<b>Figura 3.6</b> – Testes de reativação do ZnO imobilizado com três horas de exposição à radiação UV. ....	45
<b>Figura 3.7</b> – Ampliação da formação de filme de ZnO em três horas de síntese (ampliação de 15000 vezes).....	55
<b>Figura 3.8</b> – Estrutura hexagonal dos bastões de ZnO. Amostra de placa de zinco sintetizada em 22 horas, com ampliação de 50000 vezes.....	57
<b>Figura 3.9</b> – Difractogramas dos resíduos presentes nas autoclaves para diferentes pontos do planejamento de experimentos. ....	58
<b>Figura 3.10</b> – Distribuição da porcentagem de degradação em relação à razão dos planos (100)/(002).....	59
<b>Figura 3.11</b> – Difractogramas dos resíduos presentes no fundo das autoclaves para diferentes tempos.....	60

<b>Figura 3.12</b> – Investigação da ocorrência de fotólise do limoneno em reator labirinto sob irradiação UV ( $C_{\text{lim}} = 81 \text{ ppm}$ , $I = 11 \text{ W m}^{-2}$ ).....	64
<b>Figura 3.13</b> – Investigação da ocorrência de fotólise do limoneno em reator labirinto com temperatura controlada ( $C_{\text{lim}} = 81 \text{ ppm}$ , $I = 11 \text{ W m}^{-2}$ ).....	65
<b>Figura 3.14</b> – Degradação fotocatalítica de limoneno em reator labirinto ( $C_{\text{lim}} = 100 \text{ ppm}$ , vazão da bomba = $10 \text{ L min}^{-1}$ , $C_{\text{cat}} = 0,055 \text{ g L}^{-1}$ ).....	65
<b>Figura 3.15</b> – Degradação fotocatalítica de limoneno em reator labirinto ( $C_{\text{lim}} = 100 \text{ ppm}$ , vazão da bomba = $10 \text{ L min}^{-1}$ , $C_{\text{cat}} = 0,055 \text{ g L}^{-1}$ , $V_{\text{água}} = 2 \text{ mL}$ ).....	66
<b>Figura 3.16</b> – Degradação fotocatalítica de limoneno em reator labirinto ( $C_{\text{lim}} = 81 \text{ ppm}$ , $C_{\text{cat}} = 0,77 \text{ g L}^{-1}$ , $V_{\text{água}} = 5 \text{ mL}$ ).....	66
<b>Figura 3.17</b> – Configuração inicial do reator de aço inoxidável utilizada nos ensaios de degradação fotocatalítica.....	67
<b>Figura 3.18</b> – Estabelecimento do estado estacionário no de limoneno no reator de aço inoxidável ( $C_{\text{lim}} = 19 \text{ ppm}$ , $I = 20,1 \text{ W m}^{-2}$ , $V_{\text{água}} = 5 \text{ mL}$ ).....	68
<b>Figura 3.19</b> – Degradação fotocatalítica de limoneno em reator de aço inoxidável. (a) $C_{\text{lim}} = 55 \text{ ppm}$ , $I = 2,01 \text{ mW cm}^{-2}$ , $C_{\text{cat}} = 0,039 \text{ g L}^{-1}$ , $V_{\text{água}} = 5 \text{ mL}$ . (b) $C_{\text{lim}} = 55 \text{ ppm}$ , $I = 2,01 \text{ mW cm}^{-2}$ , $C_{\text{cat}} = 0,074 \text{ g L}^{-1}$ , $V_{\text{água}} = 5 \text{ mL}$ .....	68
<b>Figura 3.20</b> – Melhoria implementada no reator de aço inoxidável: instalação de um dispersor de fluxo.....	69
<b>Figura 3.21</b> – Melhoria implementada no reator de aço inoxidável: lã de vidro impregnada com fotocatalisador colocada na parede do reator e quatro lâmpadas voltadas para o catalisador.....	69
<b>Figura 3.22</b> – Degradação fotocatalítica de limoneno sob irradiação UV no reator de aço inox ( $I = 11 \text{ W m}^{-2}$ , $C_{\text{lim}} = 16 \text{ ppm}$ , $C_{\text{cat}} = 0,1 \text{ g L}^{-1}$ , superfície irradiada = $775,6 \text{ cm}^2$ ).....	70
<b>Figura 3.23</b> – Determinação do estado estacionário para acetona no reator de aço inoxidável. ( $I = 11 \text{ W m}^{-2}$ , $C_{\text{ac}} = 16 \text{ ppm}$ ).....	71
<b>Figura 3.24</b> – Fotólise de acetona no reator de aço inoxidável ( $I = 11 \text{ W m}^{-2}$ , $C_{\text{ac}} = 16 \text{ ppm}$ ).....	71
<b>Figura 3.25</b> – Degradação fotocatalítica de acetona sob irradiação UV ( $I = 11 \text{ W m}^{-2}$ , $C_{\text{cat}} = 0,1 \text{ g L}^{-1}$ , superfície irradiada = $775,6 \text{ cm}^2$ ).....	72
<b>Figura 3.26</b> – Determinação do estado estacionário da acetona em reator de vidro ( $C_{\text{ac}} = 198 \text{ ppm}$ ).....	73
<b>Figura 3.27</b> – Investigação da fotólise da acetona em reator de vidro ( $C_{\text{ac}} = 198 \text{ ppm}$ , $I = 9,8 \text{ W m}^{-2}$ ).....	73
<b>Figura 3.28</b> – Ensaio de degradação fotocatalítica de acetona em reator de vidro utilizando ZnO comercial ( $C_{\text{ac}} = 198 \text{ ppm}$ , $I = 9,8 \text{ W m}^{-2}$ , $C_{\text{cat}} = 0,7 \text{ g L}^{-1}$ ).....	74
<b>Figura 3.29</b> – Ensaio de degradação fotocatalítica de acetona em reator de vidro utilizando TiO <sub>2</sub> comercial ( $C_{\text{ac}} = 198 \text{ ppm}$ , $I = 9,8 \text{ W m}^{-2}$ , $C_{\text{cat}} = 0,64 \text{ g L}^{-1}$ ).....	74
<b>Figura 3.30</b> – Degradação fotocatalítica de acetona em reator de vidro utilizando nanobastões de ZnO ( $C_{\text{ac}} = 198 \text{ ppm}$ , $I = 9,8 \text{ W m}^{-2}$ , $C_{\text{cat}} = 0,66 \text{ g L}^{-1}$ ).....	74
<b>Figura 3.31</b> – Micrografias das amostras dos semicondutores usados nos testes de degradação fotocatalítica de COVs com ampliação de 50000 vezes. (a) TiO <sub>2</sub> P25, (b) ZnO Merck e (c) nanobastões de ZnO.....	80
<b>Figura 3.32</b> Reator cilíndrico de aço inoxidável indicado para uso na degradação de COVs.....	81
<b>Figura B.1</b> – Análise de MEV da placa de zinco nas condições de síntese: razão molar NaOH/Zn 6, tempo 24 horas, temperatura 115 °C e razão molar Zn/Frutose 4.....	99
<b>Figura B.2</b> – Demonstração dos pontos de análise de MEV em uma placa.....	100

## Lista de Tabelas e Quadros

Tabela 1.1 – Valores de compra de TiO <sub>2</sub> e ZnO em julho de 2015. ....	7
Tabela 1.2 – Sintomas e origem associados à COVs em ambientes internos. ....	14
Tabela 2.1 – Relação de reagentes utilizados. ....	24
Quadro 2.1 – Relação das variáveis para estudo da imobilização de filmes de nanobastões de ZnO. ....	25
Tabela 2.2 – Relação das variáveis dos planejamentos de experimentos. ....	30
Tabela 2.3 – Condições dos parâmetros CG Agilent 7890A. ....	35
Tabela 2.4 – Condições dos parâmetros CG Perkin Elmer. ....	36
Tabela 3.1 – Resultados dos testes preliminares para determinação da rota de síntese. ....	38
Tabela 3.2 – Resultados do planejamento de experimentos para diferentes substratos. ....	40
Tabela 3.3 – Comparação do efeito do tempo de regeneração na capacidade de degradação de RhB. ....	46
Quadro 3. 1– Resultados das micrografias das amostras imobilizadas em vidro. ....	47
Quadro 3. 2 - Resultados das micrografias das amostras imobilizadas em zinco. ....	48
Quadro 3.3 – Resultados das micrografias das amostras imobilizadas em cobre. ....	49
Quadro 3. 4– Crescimento das microestruturas de ZnO sobre placas de zinco ao longo do tempo. ....	51
Tabela 3.8 – Relação dos planos (100)/(002) em amostras do planejamento de experimentos. ....	58
Tabela 3.5 – Composição das amostras em relação ao diâmetro da partícula, raio de giro e número de Porod. ....	61
Tabela 3.6– Relação das condições experimentais e resultados obtidos para determinação da condição de partida do Reator Labirinto. ....	62
Tabela 3.11 – Resultados da investigação da degradação de D-limoneno em diferentes reatores. ....	77
Tabela A.1 – Valores das massas das placas do planejamento de Experimentos. ....	90

## Lista de Abreviatura e Siglas

Al	Alumínio
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ATCC	<i>America Type Culture Collection</i>
Cu	Cobre
DRX	Difração de raio X
EDS	Espectroscopia de refletância difusa
FTO	<i>Fluorine Tin Oxide</i>
GE	General Eletric
HTM	Hexametenotetramina
ITO	<i>Indium Tin Oxide</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PEG	Polioxietileno glicol
pH	Potencial hidrogeniônico
rpm	Rotações por minuto
SAXS	<i>Small-angle X-ray scattering</i>
UV	Ultravioleta
V	Vidro
Zn	Zinco

## Lista de Símbolos

$e^-$	Elétron fotogerado
$h^+$	Lacuna fotogerada
%D	Porcentagem de degradação
C	Concentração final
$C_0$	Concentração inicial
$D_p$	Diâmetro da partícula
P	Número de Porod
q	Vetor de espalhamento
$R_g$	Raio de giro





## Introdução e Objetivos

A baixa qualidade do ar, principalmente em ambientes fechados, pode ser associada a sintomas como desconforto térmico, presença de odores desagradáveis, doenças como alergias, pneumonias e cefaleias (BOECHAT e RIOS, 2011). Dentre as técnicas utilizadas para amenizar estes problemas pode-se citar purga com ar externo, filtros microbiológicos, controle de pressão, irradiação com luz ultravioleta germicida e ozônio (CHEN *et al.*, 2010).

Apesar de sanarem o problema momentaneamente, todas essas técnicas apresentam alguma limitação. A purga com o ar externo apenas dilui os contaminantes e não os destrói. O uso de filtros não possibilita a remoção constante de microrganismos, sendo sujeito à saturação. A desinfecção por UV pode apresentar riscos de operação, pois o comprimento de onda mais eficiente para desinfecção é na região do UV-C, com um ótimo em 254 nm, sendo limitada a baixas conversões. O ozônio é um oxidante muito reativo e quantidades traço de ozônio podem ser prejudiciais a humanos (PAL *et al.*, 2005).

A fotocatalise heterogênea já é muito aplicada para a destruição de contaminantes orgânicos presentes em soluções aquosas e apresenta-se como um processo promissor para a desinfecção do ar. Esta técnica consiste em usar energia UVA, entre 320 e 400 nm, para excitar um semicondutor, gerando espécies altamente ativas e de baixa seletividade (PAL *et al.*, 2005).

Um semicondutor muito utilizado é o óxido de zinco, ZnO, pois sua elevada energia de *band gap* de 3,37 eV possibilita o aproveitamento de uma grande fração do espectro de emissão UV (JAGADISH e PEARTON, 2006). Como a reação fotocatalítica ocorre na interface entre o semicondutor e o meio reacional, estruturas de catalisadores nanoestruturadas com morfologia uniforme podem aumentar o desempenho fotocatalítico devido à elevada área superficial específica efetiva (LI *et al.*, 2012).

Diversos estudos relatam a obtenção de nanoestruturas de ZnO através de variados métodos. Dentre eles, o tratamento hidrotérmico é uma forma relativamente simples de

obtenção de nanoestruturas, pois não necessita reagentes complexos e opera a temperaturas relativamente baixas. A principal vantagem desta metodologia é a possibilidade da obtenção de estruturas imobilizadas em diversos substratos, e desta maneira não é necessária uma etapa posterior à reação fotocatalítica para remoção do catalisador.

Estudos usando diferentes substratos podem ser encontrados na literatura para imobilização de ZnO, dentre eles pode-se citar lâminas de alumínio (KANEVA *et al.*, 2012) lâminas de cobre (MA *et al.*, 2011), lâminas de zinco (HOU *et al.*, 2007), vidro (KENANAKIS *et al.*, 2009), FTO (WANG *et al.*, 2010), ITO (GUO, DIAO e CAI, 2007) e quartzo (XIE *et al.*, 2011). No entanto, os efeitos das condições de síntese – tais como pressão, temperatura, composição da suspensão, tempo, entre outros – na obtenção das nanoestruturas de ZnO imobilizadas e sua atividade fotocatalítica não são suficientemente estudados. Os resultados encontrados na literatura geralmente são baseados em uma única variável de síntese o que conduz a conclusões desencontradas sobre suas implicações na eficiência do fotocatalisador. A metodologia proposta no presente trabalho visa preencher a falta de informação na literatura, cruzando informações do efeito sinérgico das variáveis envolvidas na síntese de nanoestruturas de ZnO.

A principal motivação deste trabalho foi obter um fotocatalisador imobilizado que pudesse ser aplicado na degradação de compostos orgânicos voláteis. O estudo da eficiência deste material foi feito inicialmente em uma condição padrão, utilizando um corante em fase aquosa, possibilitando assim a comparação com dados já conhecidos de degradação fotocatalítica. Tendo-se a condição de síntese que leva ao fotocatalisador com maior atividade fotocatalítica através de um planejamento de experimentos, o estudo passou para a segunda fase, na qual se estudou o uso do material em fase gasosa.

Esta tese foi desenvolvida na linha de pesquisa “Cinética Aplicada, Catálise e Reatores Químicos e Biorreatores” do PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA da UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL (PPGEQ/UFRGS), junto ao Laboratório de Reatores (LARET) onde são realizados estudos sobre cinética de reações heterogêneas, em especial, das reações fotocatalíticas. O doutorado sanduíche foi realizado na *University of Western Ontario*, na cidade de London, no Canadá. Universidade esta muito importante no cenário de pesquisa em fotocatalise heterogênea.

## Objetivos

Especificamente pretende-se:

i) Estabelecer, dentre os materiais estudados (vidro, zinco e cobre), qual é o mais adequado para aplicação como substrato para o crescimento de microestruturas de ZnO.

ii) Estudar as variáveis de síntese do método hidrotérmico (razão molar dos reagentes, tempo e temperatura de síntese) através de um planejamento de experimentos, e determinar as condições que levam a um catalisador imobilizado com maior atividade.

iii) Estudar a eficiência do material obtido na degradação fotocatalítica de COVs comparando com a de fotocatalisadores comerciais, como P25 Evonik e ZnO Merck.

iv) Estudar o desempenho de diferentes reatores na degradação fotocatalítica de COVs.

## 1. Revisão Bibliográfica

Nas últimas décadas, a busca por conforto no ambiente interno de trabalho e domiciliar levou a alterações na arquitetura das construções e, como dizem Boechat e Rios (2011), houve a produção de um novo ecossistema, sendo que este ambiente, controlado e climatizado pelo homem, pode ser afetado por seus ocupantes, pelas atividades de trabalho desenvolvidas, pela presença de equipamentos, plantas, tipos de mobiliários, pelos sistemas de ventilação e pela poluição do ar externo.

A exposição prolongada a ambientes internos, como casas, transportes, locais de trabalho, zonas comerciais e de lazer, pode provocar diferentes reações, desde desconforto térmico e odores desagradáveis, até casos clínicos como alergias e asma. De acordo com (NAKAYAMA e MORIMOTO, 2007), no Japão os sintomas decorrentes da exposição a agentes químicos e fungos levaram a denominação de “síndrome da casa doente”.

Dentre os fatores responsáveis pela baixa qualidade do ar interior pode-se listar material particulado, gases como O<sub>3</sub>, CO, NO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub>, compostos orgânicos voláteis químicos e microbianos e fumo passivo. A fração microbiana presente no ar é geralmente denominada bioaerossóis, presentes de forma universal tanto em ambientes internos como externos. Os bioaerossóis em suspensão tipicamente contêm micróbios e fragmentos celulares, combinados com subprodutos do metabolismo celular. Além disso, eles podem funcionar como carreadores de vírus, fungos e bactérias que flutuam em partículas de poeira em companhia de células e fragmentos de células (CHEN *et al.*, 2010). Compostos orgânicos voláteis estão entre os contaminantes químicos mais abundantes no ar que respiramos. Além dos efeitos associados à Síndrome da Casa Doente, alguns COVs podem ser carcinogênicos, como formaldeído e acroleína.

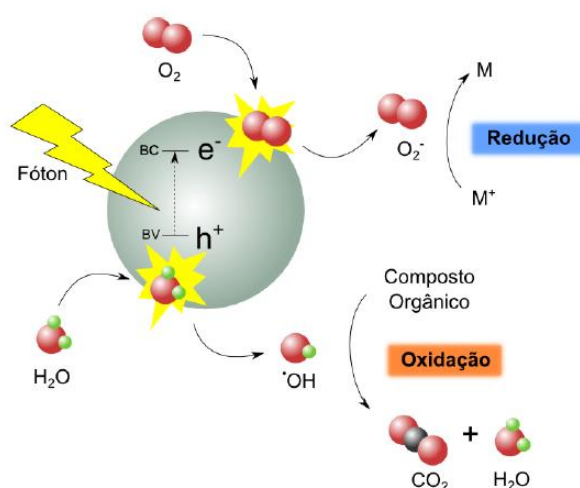
Basicamente três alternativas são possíveis para eliminação dos COVs em ambientes internos: eliminação da fonte; aumento da taxa de renovação de ar; remoção dos contaminantes pelo uso de purificadores de ar. Uma tecnologia indicada para remoção de COVs é mineralização através de fotocatalise heterogênea. Uma breve descrição do processo

e de alguns contaminantes será feita a seguir, bem como o estado da arte do processo de degradação fotocatalítica em fase gasosa.

### 1.1 Fotocatálise Heterogênea

As primeiras publicações que citam o processo de fotocatalise são do ano de 1964, em um artigo publicado no *The Journal of Catalysis* por Haufler e Doerfler. Entretanto, o trabalho que ampliou as pesquisas nesta área é de Fujishima e Honda, em 1972, publicado na revista *Nature*, que trata da fotoeletrolise da água usando radiação UV e ânodos com titânia, gerando hidrogênio e oxigênio (HERRMANN, 2010). Desde então, muito tem sido explorado tanto na engenharia de fotocatalisadores quanto na diversidade de moléculas alvo testadas.

O processo de fotocatalise pode ocorrer de duas maneiras distintas, denominadas fotocatalise direta e indireta. Sucintamente, a fotocatalise heterogênea consiste na irradiação de fótons com determinada energia sobre um semicondutor, estimulando a transição dos elétrons da banda de valência até a banda de condução, originando elétrons ( $e^-$ ) e lacunas ( $h^+$ ). Na fotocatalise indireta, os elétrons e lacunas irão interagir com a água presente no meio e o oxigênio formando espécies altamente reativas e de baixa seletividade como  $HO^\bullet$ ,  $H_2O_2$ ,  $O_2^{\bullet-}$  e  $O_3$  (CHONG, JIN e CHOW, 2010). A Figura 1.1 demonstra esquematicamente o princípio da fotocatalise.



**Figura 1.1** – Esquema de um processo fotocatalítico indireto.

Na fotocatalise direta a molécula orgânica é oxidada diretamente na superfície do fotocatalisador. Dois mecanismos são propostos: Mecanismo de Eley-Rideal, no qual a lacuna é aprisionada por defeitos superficiais da partícula e não ocorre adsorção da molécula orgânica. Caso o defeito superficial permaneça no seu estado excitado ele irá adsorver a molécula orgânica e degradá-la em moléculas menores. Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, no qual a lacuna é aprisionada por uma molécula orgânica adsorvida na superfície. A molécula pode então ser neutralizada por um elétron da banda de valência ou ser degradada em moléculas mais simples.

Alguns catalisadores usados na fotocatalise são  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{GaP}$  e  $\text{ZnS}$ , sendo que dentre estes o dióxido de titânio é o mais estudado e o mais ativo sob radiações de  $300 \text{ nm} < \lambda < 390 \text{ nm}$ , sendo também o mais estável após diversos ciclos catalíticos (CHONG, JIN e CHOW, 2010). Porém, o óxido de zinco tem características peculiares – como crescimento anisotrópico – que vêm atraindo a atenção de diversos pesquisadores. Sabendo-se que o  $\text{TiO}_2$  é muito eficiente para a maioria das aplicações de degradação fotocatalítica, qual seria o sentido em estudar diferentes materiais com morfologia modificada? A primeira resposta é do ponto de vista comercial. Caso apenas um semicondutor estiver disponível no mercado, seu preço se elevará. Além disso, diferentes fotocatalisadores podem apresentar diferentes atividades fotocatalíticas frente a uma mesma molécula, como vai ser apresentado neste trabalho. Portanto, a engenharia de semicondutores pode otimizar a eficiência de uma reação fotocatalítica para determinada aplicação, mantendo o mercado de fotocatalisadores competitivo.

## 1.2 Fotocatalisador

Uma vantagem do  $\text{ZnO}$  frente ao  $\text{TiO}_2$  comumente mencionada na literatura é seu baixo custo, porém, os valores de compra destes materiais raramente estão disponíveis. Apesar dos altos custos, a crescente demanda de  $\text{TiO}_2$  gera lucros relativamente elevados. Titânio é o nono elemento mais abundante da crosta terrestre, sendo comumente encontrado em baixas concentrações em minérios tais como ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ). A quantidade limitada de minérios de titânio de alta qualidade, com elevadas quantidades de  $\text{TiO}_2$  e baixas quantidades de ferro e metais pesados (cromo, vanádio, etc.) representa um problema de garantia de qualidade e preço no mercado de  $\text{TiO}_2$  (GÁZQUEZ *et al.*, 2014).

Os dois principais métodos de produção para obtenção de  $\text{TiO}_2$  puro são conhecidos como processo sulfato e cloreto. O processo sulfato baseia-se na digestão de ilmenita ou

resíduos de  $\text{TiO}_2$  com ácido sulfúrico concentrado. Este processo requer o uso de grandes quantidades de ácido sulfúrico e produz enorme quantidade de resíduo ácido. O processo de cloreto é mais vantajoso em relação ao sulfato quanto à geração de resíduos e consumo de energia. Entretanto, as impurezas de cloreto metálico são geralmente prejudiciais ao meio ambiente, sendo destinadas a aterros industriais (GÁZQUEZ *et al.*, 2014).

A produção de zinco vem principalmente de minas subterrâneas, nas quais o minério presente contém 5-15% de zinco, além de enxofre, cobre, chumbo e ferro. O processo de calcinação e sinterização é utilizado para remover o enxofre, principalmente da forma  $\text{ZnS}$ . Desta maneira o sulfeto de zinco é convertido em óxido de zinco ao mesmo tempo em que ácido sulfúrico – importante subproduto comercial – é formado (*International Zinc Association*, 2015).

Do ponto de vista econômico,  $\text{ZnO}$  é mais acessível do que  $\text{TiO}_2$ . A Tabela 1.1 apresenta os valores de mercado de alguns fornecedores de catalisadores (padrão analítico).

**Tabela 1.1** – Valores de compra de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$  em julho de 2015.

Composto	CAS number	USD/kg	Fornecedor
$\text{TiO}_2$ Brookite	12188-41-9	18.720,00	Sigma-Aldrich
$\text{TiO}_2$ Anatase	1317-70-0	1.356,00	Sigma-Aldrich
$\text{TiO}_2$ Rutile	1317-80-2	2.728,00	Sigma-Aldrich
$\text{TiO}_2$ Anatase/Rutile (80/20)	13463-67-7	1.820,00	Sigma-Aldrich
$\text{TiO}_2$ Anatase	1317-70-0	2.649,10	Alfa Aeser
$\text{TiO}_2$ Anatase	1317-70-0	860,00	Beantown Chemical
$\text{TiO}_2$ P25 Aeroxide	13463-67-7	80,00	Evonik
$\text{ZnO}$ Zinc Oxide	1314-13-2	101,00	Sigma-Aldrich
$\text{ZnO}$ Zinc Oxide	5970-45-6	42,16	Alfa Aeser
$\text{ZnO}$ Zinc Oxide	1314-13-2	424,47	Merck
$\text{ZnO}$ Zinc Oxide	1314-13-2	20,30	Labsynth

A seguir serão apresentadas as informações mais relevantes sobre o óxido de zinco.

## 1.2 Óxido de Zinco

O óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ), um material com propriedades que permitem a sua aplicação em optoeletrônica, células solares e sensores, em pós faciais, pomadas, protetores solares,

catalisadores, aditivos para lubrificantes, pigmentos e eletrodos condutores transparentes. (JAGADISH e PEARTON, 2006).

A energia de *bandgap* direta do ZnO de 3,37 eV o torna transparente à luz visível, absorvendo fótons em comprimentos de onda ultravioleta. Sua energia de ligação excitônica<sup>1</sup> de 60 meV assegura emissão excitônica eficiente a temperatura ambiente (JAGADISH e PEARTON, 2006).

### 1.2.1 Estrutura Cristalina

O ZnO, em sua forma natural conhecido como zinzita, pode ser encontrado em três estruturas cristalinas distintas: Wurtzita, *Zinc blend* e *rocksalt*, sendo que em condições ambiente a wurtzita é a única fase termodinamicamente estável. O grupo de semicondutores binários II-IV, ao qual o ZnO pertence, apresenta uma coordenação tetraédrica típica de ligações covalentes  $sp^3$ , porém, estes materiais também possuem um caráter iônico que tende a aumentar a banda de *gap* além do esperado para compostos covalentes. No caso do ZnO, a ionicidade reside no limite entre semicondutores covalentes e iônicos (MORKOÇ e ÖZGÜR, 2009; JAGADISH e PEARTON, 2006).

A estrutura wurtzita do ZnO necessita de um plano de inversão perpendicular ao eixo  $c^2$ . Assim, as superfícies apresentam ou uma polaridade com o elemento Zn, com o plano sendo designado (0 0 0 1) ou (0 0 0 1)A, ou uma polaridade com o elemento O, designado (0 0 0 -1) ou (0 0 0 -1)B. Geralmente o plano basal (0 0 0 1) é usado para crescimento de estruturas na superfície (MORKOÇ e ÖZGÜR, 2009; JAGADISH e PEARTON, 2006).

Uma vez que nenhuma das três estruturas citadas acima possui centro de inversão, o cristal exibe uma polaridade cristalográfica que indica a direção das ligações. Ou seja, os planos compactos (1 1 1) no *zinc blend* e *rocksalt* e o plano basal (0 0 0 1) da wurtzita diferem dos planos (-1 -1 -1) e (0 0 0 -1), respectivamente. Convencionou-se que o eixo [0 0 0 1] segue da face do plano O para o plano Z e é no sentido positivo de  $z$ . Isso significa que quando as ligações na direção do eixo  $c$  são do cátion  $Zn^{2+}$  para o ânion  $O^{2-}$ , a polaridade é

---

<sup>1</sup> Excíton é um estado de ligação entre o par elétron/lacuna – gerados pela interação do semicondutor com um fóton – no qual estes são atraídos entre si por forças eletrostáticas de Coulomb (KNOX, 1963).

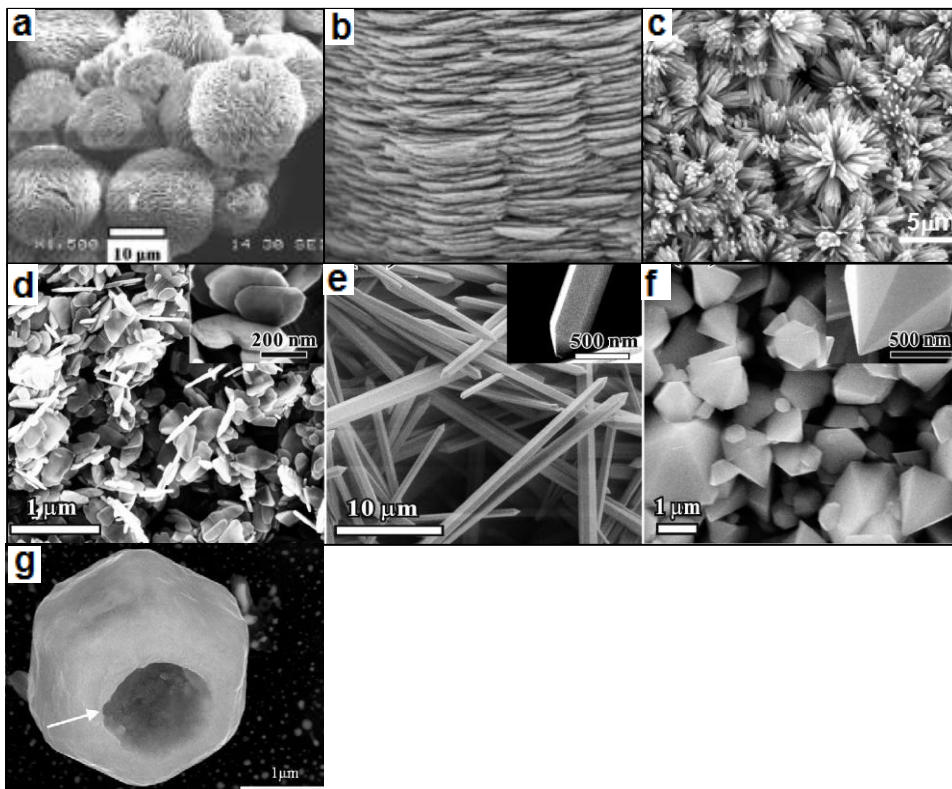
<sup>2</sup> Nomenclatura dos índices de Miller: o sistema descrevendo a orientação dos planos cristalográficos pode ser expresso por três índices inteiros, na forma ( $hkl$ ) ou, de acordo com o sistema desenvolvido por Bravais e Miller para sistemas hexagonais compactos, ( $hkil$ ). Índices de miller entre parênteses indicam a orientação de um plano específico com respeito a um eixo cristalográfico. Chaves denotam planos que são relacionados por simetria, por exemplo, a família {100} contém os planos (100), (010) e (001) e seus pares negativos. Colchetes indicam uma direção específica da estrutura, especificamente a direção normal ao plano (111) (HORNYAK, *et al.*, 2008).



referida como polaridade Zn, e quando as ligações são do ânion para o cátion, a polaridade é O. Muitas propriedades dependem da polaridade do material, como crescimento, corrosão, geração de defeitos e plasticidade, polarização espontânea e piezoelectricidade. No ZnO wurtzita, além do plano polar primário (0 0 0 1) e a direção associada  $\langle 0\ 0\ 0\ 1 \rangle$ , que são as mais utilizadas para o crescimento, existem muitos outros planos secundários e direções na estrutura do cristal (JAGADISH e PEARTON, 2006; MORKOÇ e ÖZGÜR, 2009).

### 1.2.2 Morfologia

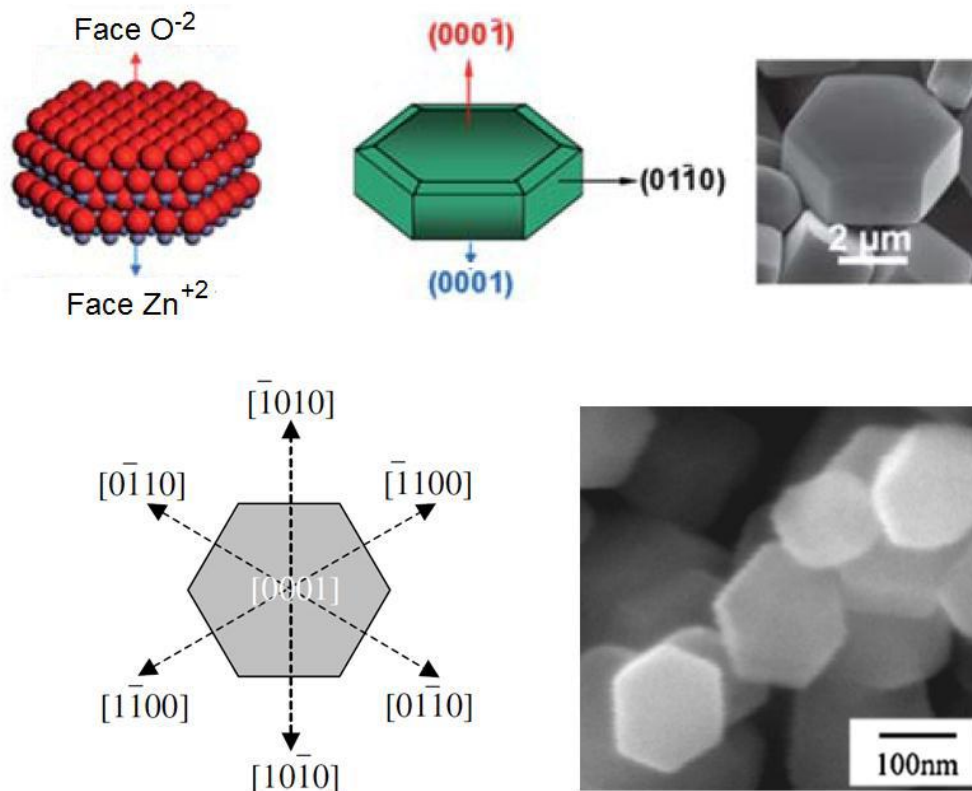
A Figura 1.2 ilustra algumas das diferentes morfologias possíveis para nanoestruturas de ZnO, obtidas variando-se as condições de síntese. Li *et al.*, (2012) estudaram o efeito de diferentes surfactantes na obtenção de microesferas compostas por camadas lamelares de ZnO. Tian *et al.*, (2003) obtiveram estruturas como pratos empilhados variando-se a quantidade de citrato adicionada à suspensão para tratamento hidrotérmico. Han *et al.*, (2009) conseguiram sintetizar flocos, bastões e pirâmides variando os reagentes utilizados e as condições da reação.



**Figura 1.2** - Diferentes morfologias de ZnO. Fonte: a) (LI *et al.*, 2012); b) (TIAN *et al.*, 2003); c) (MA *et al.*, 2011); d, e, f) (HAN *et al.*, 2009); g) (WANG *et al.*, 2010).

Para a síntese de filmes de ZnO, a morfologia predominante encontrada na literatura é de bastões hexagonais, sendo que estes podem ser verticalmente orientados ou em arranjos esféricos, semelhantes a flores.

As estruturas de ZnO podem apresentar planos polares e não polares, e os planos preferenciais para fotocatalise são os polares, pois têm maior capacidade de adsorver espécies (MORKOÇ e ÖZGÜR 2009, JAGADISH e PEARTON 2006). A Figura 1.3 ilustra estes planos a partir de representações esquemáticas e imagens de MEV.



**Figura 1.3** - Representação dos planos cristalinos de ZnO e microscopias de estruturas com predominância de planos polares. Fonte: (WANG, 2004); (WANG, 2011); (YANG *et al.*, 2012).

### 1.2.3 Crescimento de Nanoestruturas

Anisotropia é uma propriedade básica de cristais, e é responsável pelas diferenças de estruturas eletrônicas geométricas e balanço de ligações nas várias facetas ou superfícies do material.

A estrutura wurtzita do cristal de ZnO pode ser descrita como planos alternados compostos de íons Zn<sup>2+</sup> e O<sup>2-</sup> coordenados tetraedricamente, empilhados ao longo do eixo c (WANG, 2007). Tais caracteres estruturais resultam na divergência da energia de superfície da superfície polar (0 0 0 1), e uma forte anisotropia na taxa de crescimento (CHOY *et al.*, 2004).

Devido à anisotropia estrutural e polaridade eletrônica de superfície do ZnO, as taxas de crescimento variam ao longo dos eixos, sendo que o eixo  $[0\ 0\ 0\ 1]$  é o que tem maior crescimento, seguido de  $[0\ 1\ -1\ 0]$  e  $[0\ 0\ 0\ -1]$ . Na estrutura wurtzita do ZnO, os íons  $Zn^{+2}$  e  $O^{-2}$  posicionam-se alternativamente ao longo do eixo  $c$ , resultando no plano  $[0\ 0\ 0\ 1]$  terminado com íons zinco, e o plano  $[0\ 0\ 0\ -1]$  terminado com íons oxigênio, o que torna o plano polarizado (XU *et al.*, 2010). Os planos  $\{1\ 0\ -1\ 0\}$  são compostos por quantidades equivalentes de íons  $O^{-2}$  e  $Zn^{+2}$  no mesmo plano, e por este motivo estes planos são não polares com menor energia de superfície (WANG *et al.*, 2010).

Li *et al.* (2012) estudaram o efeito de diferentes surfactantes no crescimento de microesferas de ZnO hidrotermicamente sintetizadas. Os pesquisadores relatam que usando os surfactantes dodecil benzosulfonato de sódio e dodecil sulfato de sódio o crescimento de nanocristais é restringido a formar lâminas ou estruturas lamelares, e adicionando-se dodecil sulfônico de sódio ocorre a formação de estruturas esféricas 3D. Quando utilizado o surfactante PEG 600, estruturas na forma de bastão são obtidas, possivelmente devido ao fato de que o PEG 600 pode absorver na superfície dos colóides prevenindo a agregação entre as nanopartículas coloidais.

Vayssieres (2003) obteve estruturas de microbastões de ZnO através da decomposição térmica de metanoamina e nitrato de zinco em solução aquosa. De acordo com o autor a inerente falta de energia de estabilização de campo ligante devido à sua configuração eletrônica, o pouco efeito do pH, a força iônica sobre o equilíbrio octaedro-tetraedro do complexo aquoso de  $Zn^{+2}$  e a dificuldade da desprotonação de cátions metálicos divalentes pela água em pressões ambiente, requer o uso de condições hidrotérmicas e neutralização em meio básico ou complexação química para gerar óxido de zinco a partir de sais de zinco. Devido a estes fatos é difícil controlar a tensão interfacial e a energia livre de nucleação.

Yang *et al.* (2012) afirmam que o crescimento de ZnO em solução aquosa é afetado por fatores como temperatura, pH da solução e concentração dos reagentes, além da adição de compostos orgânicos. A adição de citrato de sódio resultou em dois efeitos distintos no crescimento das nanoestruturas. Por um lado, a presença de ânions citrato forma complexos com os íons  $Zn^{2+}$  presentes na solução, ocasionando uma redução da concentração de unidades de crescimento que participam da nucleação e crescimento dos cristais de ZnO (JIA, *et al.*, 2008). Por outro lado, a cadeia molecular orgânica mais longa dos ânions citrato faz com que as unidades de crescimento se espalhem na solução, ocasionando a formação de nanocristais de ZnO maiores e mais distribuídos.

### 1.2.4 Imobilização de nanofilmes de ZnO

A imobilização de catalisadores é uma etapa importante, principalmente visando à aplicação dos mesmos em fotocatalise heterogênea, pois, deste modo, não há necessidade de operações unitárias posteriores à reação para remover o sólido da suspensão. Algumas técnicas principais podem ser citadas para imobilização de ZnO: crescimento na presença de *templates* (SONG *et al.*, 2013; XIE *et al.*, 2012), fotolitografia (SZABO *et al.*, 2013), eletrodeposição (LU *et al.*, 2014), deposição química de vapor (MOHANTA *et al.*, 2014) (HSIAO *et al.*, 2013), evaporação térmica (LI *et al.*, 2013, JUMIDALI e HASHIM, 2012), oxidação de lâminas de zinco metálico, tanto em fase gasosa quanto aquosa (TAN *et al.*, 2011; ZHANG e YANG, 2009) e rotas hidrotérmicas (ZHAO *et al.*, 2014; MA *et al.*, 2011). Por tratar-se de uma técnica relativamente simples e acessível, o método hidrotérmico foi escolhido para obtenção de filmes de ZnO no presente trabalho. A seguir apresenta-se o estado da arte desta técnica.

#### Método hidrotérmico

Tian *et al.* (2003) utilizaram o tratamento hidrotérmico para imobilização em placas de vidro utilizando a técnica com semente. Este procedimento consiste em criar primeiramente uma camada de semente através da dissolução de ZnO em água deionizada, e, após centrifugação para remover possíveis aglomerados, imergir as placas de vidro. Estas placas foram então colocadas em autoclaves com uma solução de nitrato de zinco e hexametilenotetramina. Moléculas orgânicas são conhecidas por promover ou inibir o crescimento do cristal, no estudo citado, os autores utilizaram citrato como modificador da estrutura sintetizada. Os autores observaram que na ausência de semente as partículas formadas são desordenadas, ao contrário do que observa-se quando é empregada a semente. O mecanismo proposto para o crescimento das nanoestruturas consiste primeiramente na deposição da semente do cristal na superfície do substrato, seguido do crescimento aleatoriamente ordenado e então o crescimento de nanobastões alinhados após longos períodos de reação. Em relação à razão comprimento por largura, o aumento da concentração de citrato ocasiona a formação de bastões mais curtos e largos.

Ma *et al.* (2011) estudaram a deposição de nanobastões de ZnO sobre diferentes substratos, como lâminas de cobre, politetrafluoretileno e plásticos flexíveis, através do tratamento hidrotérmico na ausência de qualquer forma de semente. Para síntese de ZnO os

autores utilizaram nitrato de zinco, hidróxido de sódio, e uma pequena quantidade de D-frutose. As micrografias de transmissão indicaram a presença de uma fina camada de nanocristais de ZnO na origem das matrizes dos nanobastões. Os autores acreditam que esta deposição espontânea, semelhante a sementes de crescimento, são responsáveis pelo crescimento das nanoestruturas de ZnO. O filme imobilizado sobre politetrafluoretileno apresentou uma aderência semelhante à das placas de cobre, enquanto que o filme sobre lâminas de plástico foi facilmente desprendido.

Os autores acima citados propõe o seguinte mecanismo para o crescimento de nanoestruturas de ZnO sobre diferentes substratos: os núcleos coloidais de ZnO são formados durante a reação, e, na presença de substratos rígidos, estes adsorvem firmemente na superfície do substrato e atuam como sementes de cristal, orientando o crescimento de matrizes de nanobastões de ZnO (MA *et al.*, 2011). Estes também citam o efeito da adição de D-frutose no meio reacional, sendo que as estruturas residuais obtidas no fundo das autoclaves apresentam-se na forma de nanoflores, tanto na presença quanto na ausência de frutose. Porém, a presença de frutose mostrou-se fundamental na obtenção de filmes de ZnO sobre os substratos. Análises complementares de DRX e EDS revelam que as lâminas de cobre tendem a ser oxidadas na ausência de frutose, provavelmente devido ao fato de que a oxidação do cobre ocorre de maneira muito mais rápida do que a formação de filmes de ZnO. Com a adição de frutose não foi detectada a presença de óxidos de cobre. Com o aumento de D-frutose, observou-se um aumento na adesão de ZnO no substrato, mantendo a morfologia da partícula. Durante a reação as moléculas de D-frutose poderiam adsorver na superfície dos núcleos de ZnO através de interações de coordenação ou eletrostáticas. Com o aumento da temperatura de reação reações de desidratação e polimerização ocorrem entre as moléculas de D-frutose conferindo aos núcleos coloidais de ZnO caráter anfifílico devido às moléculas de polissacarídeos e carbono coloidal produzidas *in situ*, favorecendo a aderência espontânea de cristais de ZnO como sementes. Após a reação, a suspensão apresentou uma coloração castanha, indicando a polimerização e desidratação das moléculas de D-frutose.

Os autores realizaram uma série de experimentos para verificar o efeito da temperatura na polimerização de D-frutose e seu efeito na qualidade do ZnO formado. Quando a temperatura reacional empregada foi de 150 °C até 170 °C, foram observados apenas tênues fractais sobre os substratos, enquanto que a temperaturas inferiores a 140 °C não houve deposição de filmes nos substratos (MA *et al.*, 2011).

Kenanakis *et al.* (2009) citam a importância de uma camada de semente de cristais de ZnO para inicializar o crescimento de nanoestruturas de ZnO de maneira ordenada. Para tal

estudo, aplicaram as técnicas de sol-gel e *spin coating* para aplicação de uma camada de semente sobre o substrato. Em seguida utilizaram tratamento hidrotérmico a 95 °C. Na ausência de semente, as estruturas obtidas apresentam-se na forma de flores, e não verticalmente ordenadas.

A rota hidrotérmica apresenta a vantagem de não necessitar nenhuma espécie de camada semente no substrato, ser conduzida a temperaturas relativamente baixas e com reagentes de fácil acesso. Além disso, possibilitam a obtenção de estruturas ordenadas de ZnO imobilizadas sobre diferentes substratos, dentre eles lâminas de alumínio (KANEVA *et al.*, 2012), lâminas de cobre (MA *et al.*, 2011), lâminas de zinco (HOU *et al.*, 2007), vidro (KENANAKIS *et al.*, 2009), FTO (WANG *et al.*, 2010), ITO (GUO, DIAO e CAI, 2007) e quartzo (XIE *et al.*, 2011).

### 1.3 Compostos Orgânicos Voláteis

De acordo com a Organização Mundial da Saúde, compostos orgânicos voláteis são compostos com pontos de ebulição entre 50 e 260 °C, exceto pesticidas (WHO, 2005).

Compostos orgânicos voláteis, sejam de origem interna ou externa, causam grande preocupação devido a seus efeitos na saúde humana. A Tabela 1.2 apresenta os sintomas e origens de alguns compostos orgânicos voláteis encontrados em ambientes internos. De acordo com a Agência Internacional de Pesquisa do Câncer (IARC, 2004), formaldeído e benzeno são alguns dos compostos mais estudados, uma vez que estes são classificados como cancerígenos Grupo 1, portanto são considerados poluentes prioritários. Demais compostos necessitam de mais estudos em relação à exposição humana e os efeitos de resposta à dose.

**Tabela 1.2** – Sintomas e origem associados à COVs em ambientes internos.

Composto	Sintoma	Origem
Ácido acético	Irritação nos olhos, sistema respiratório e mucosas.	Compostos de silicone para calafetagem.
Dióxido de carbono	Dificuldade de concentração, sonolência, respiração acelerada.	Processos de combustão, respiração.
Monóxido de carbono	Tontura, dores de cabeça, náusea, cianose,	Fumaça de cigarro, emissões de combustíveis fósseis.
Formaldeído	Hipersensibilidade ou reações alérgicas, erupções cutâneas, irritação de mucosas.	Vapores de espumas de isolamento, compensados e aglomerados, carpetes e tecidos, colas e adesivos, produtos de

---

COVs: benzeno, tricloroetileno, tolueno, metil-etil-cetona, álcoois, metacrilatos, acroleína, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, pesticidas.	Náusea, tontura, fadiga, dores de cabeça, irritações nas mucosas.	combustão. Tintas, produtos de limpeza, inseticidas, herbicidas, cosméticos e produtos de higiene pessoal.
--	---	---

---

Limoneno é um COV classificado como ciclo terpeno – classe de hidrocarbonetos produzidos por determinadas plantas, especialmente coníferas. Terpenos e terpenóides (terpenos com grupos funcionais adicionais) são os principais constituintes dos óleos essenciais de muitos tipos de plantas, os quais amplamente utilizados como fragrâncias em perfumaria. As árvores liberam terpenos como um meio de regular a temperatura da vizinhança, através da reflexão da luz solar na névoa de terpenos (CURCI *et al.*, 2009).

O limoneno está presente nas essências de limão, citrus e menta, sendo muito utilizado como aromatizador em produtos de limpeza, razão pela qual sua presença pode ser detectada em ambientes internos. O estudo realizado por (SCHLINK *et al.*, 2004) apresentou os valores de compostos orgânicos voláteis detectados em ambientes internos em diferentes regiões da Alemanha. A máxima quantidade de limoneno detectada pelos autores foi de  $65 \mu\text{g m}^{-3}$ . De acordo com o estudo realizado por (MISSIA *et al.*, 2010), em residências na Espanha, a concentração de limoneno detectada foi de  $159,4 \mu\text{g m}^{-3}$ , e na Polônia, (KRÓL, NAMIESNIK e ZABIEGALA, 2014) detectaram concentração de  $1232 \mu\text{g m}^{-3}$ .

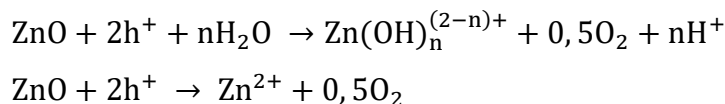
Acetona é comumente considerada uma molécula representativa da classe de compostos orgânicos voláteis e, assim como limoneno, sua presença em ambientes internos deve-se principalmente ao uso de certos produtos, como por exemplo, removedores de esmalte e materiais de pintura. A concentração de acetona medida por (MISSIA *et al.*, 2010) foi de 2,8 a  $308,8 \mu\text{g m}^{-3}$ .

#### 1.4 Fotocatálise Heterogênea Utilizando ZnO

A reação fotocatalítica ocorre na interface entre o semicondutor e a solução aquosa contendo o poluente. Deste modo, estruturas de catalisadores nanoestruturadas com morfologia uniforme podem aumentar a performance fotocatalítica devido a elevada área superficial efetiva (LI *et al.*, 2012).

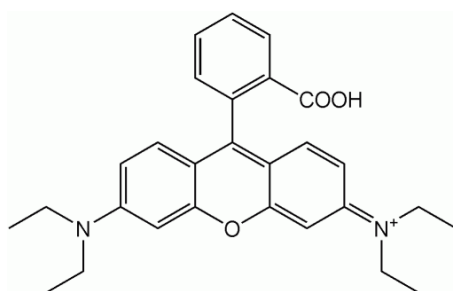
Uma desvantagem do uso de ZnO para reações de fotocatalise heterogênea em fase aquosa é a sua instabilidade causada pela auto oxidação, conhecida como fotocorrosão. Este

fenômeno ocorre quando o nível superior da banda de valência é mais positivo do que o potencial de oxidação. Muitos dos semicondutores que absorvem na região da luz visível são susceptíveis à fotocorrosão. Esse processo é responsável pelo colapso do óxido de zinco, de acordo com a seguinte reação (VU *et al.*, 2013):



### 1.4.1 Degradação Fotocatalítica de Rodamina B

Rodamina é um corante usado extensivamente em aplicações biotecnológicas ou como corante básico no tingimento de papel e derivados de celulose. Pertence ao grupo dos xantenos e família das fluoronas. É um corante tóxico, solúvel em água, metanol e etanol, e possui absorvância máxima em 553 nm. Sua fórmula molecular é apresentada na Figura 1.4.



**Figura 1.4** – Fórmula estrutural do corante rodamina B.

Por ser de fácil manipulação e detecção é um corante largamente utilizado para avaliação fotocatalítica de catalisadores. (MORO, BAGNARA e LANSARIN, 2012) estudaram o efeito de diferentes dopantes em nanotubos de  $\text{TiO}_2$  e sua capacidade de degradação de rodamina B. Os autores relatam que a degradação do corante passa de 10 para 40% sob radiação visível utilizando nanotubos dopados com amônia. Este corante também foi utilizado por (HU *et al.*, 2015) para investigar o efeito das espécies de oxigênio ativas (radicais gerados) em compostos de  $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ .

### 1.4.2 Degradação Fotocatalítica de Limoneno

Estudos de degradação fotocatalítica de limoneno em fase gasosa são relativamente escassos. A importância da remoção deste contaminante em ambientes internos deve-se à

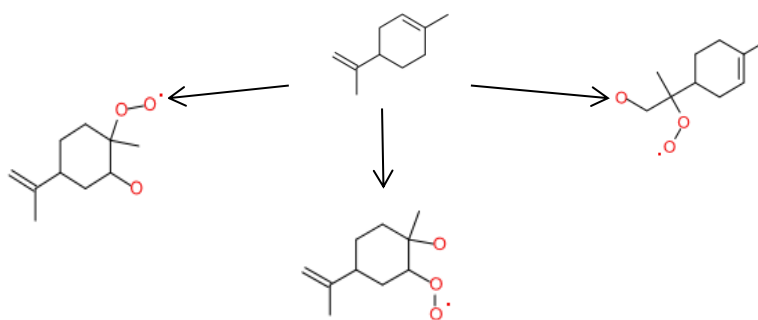


presença de duas ligações duplas altamente reativas Figura 1.5, uma endo e outra exocíclica, cuja oxidação pode levar a formação de terpenóides monocíclicos que podem ser irritantes para olhos e pele (KARLBERG e DOOMS-GOOSSENS, 1997).

Ourrad *et al.* (2015) utilizaram um reator batelada de 120 litros para investigar a oxidação de limoneno em níveis ppb em fase gasosa, simulando condições ambientes nas quais limoneno é detectado, em 10 horas de reação fotocatalítica. Os autores utilizaram como fonte de luz lâmpadas com emissão máxima em 365 nm com intensidade média de 10 mW cm<sup>-2</sup> e o semiconductor empregado foi TiO<sub>2</sub> depositado em um prato Pyrex através de peneiramento no fundo do reator. Os resultados obtidos por Ourrad *et al.* indicam uma reação de pseudo-primeira ordem e o valor da constante cinética calculado foi de 0,23 h<sup>-1</sup>.

Kibanova *et al.* (2009) aplicaram tolueno e limoneno sobre filmes de TiO<sub>2</sub> imobilizados em argilas e estudaram sua degradação fotocatalítica. Os resultados obtidos pelos autores indicam que a impregnação de hectorita e caolinita com P25 aumenta a atividade fotocatalítica quando compara-se o desempenho do catalisador comercial. Os valores das taxas de oxidação por massa de filme obtidos foram de 1,71 min<sup>-1</sup>mg<sup>-1</sup>, 20,5 min<sup>-1</sup>mg<sup>-1</sup>, 1,327 min<sup>-1</sup>mg<sup>-1</sup>, respectivamente.

Carslaw (2013) identificou produtos secundários da oxidação de limoneno presentes em casas no Reino Unido após processos de limpeza com produtos aromatizados, e alguns deles são indicados na Figura 1.5.



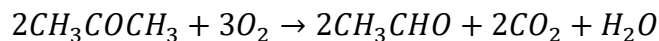
**Figura 1.5** – Possíveis intermediários na fotooxidação do limoneno por radicais HO<sup>·</sup>.

A oxidação pode se dar através da reação com NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, O<sub>3</sub> ou HO<sup>·</sup>. Devido à sua estrutura molecular, os produtos da oxidação de limoneno podem conter espécies como álcoois, carbonilas e ácidos carboxílicos, e, eventualmente, um produto da oxidação de limoneno pode conter até quatro grupos funcionais ao mesmo tempo (CARSLAW, 2013). A exposição a contaminantes secundários, oriundos da oxidação de monoterpenos, resulta em

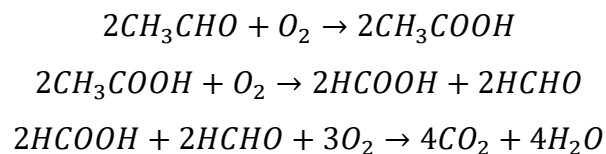
sintomas de irritação das vias aéreas, mesmo em concentrações inferiores as concentrações de sintomas observados para os compostos originais (WOLKOFF *et al.*, 2000).

### 1.4.3 Degradação Fotocatalítica de Acetona

A degradação fotocatalítica de acetona, conforme estudada por (CORONADO *et al.*, 2003), indica que a primeira etapa da reação leva à formação de acetaldeído, conforme a equação:



O acetaldeído por sua vez é oxidado a ácido acético e então ácido fórmico, conforme segue (HAUCHECORNEA *et al.*, 2013):



Wan *et al.* (2010) utilizaram compostos de  $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  sintetizados por sol-gel para estudar a degradação fotocatalítica da acetona. Os autores reportam uma concentração relativa remanescente ( $C/C_0$ ) de 5% utilizando  $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ , muito menor que os valores obtidos para P25 (35%) e ZnO (40%), indicando um aumento significativo na atividade fotocatalítica deste material.

Sauer e Ollis (1994) utilizaram um reator monolítico do tipo *Honeycomb* com  $\text{TiO}_2$  revestido na superfície para estudar a oxidação de acetona. A concentração de contaminante utilizada foi baixa, entre 70 e 400  $\text{mg m}^{-3}$ , e após 400 minutos de reação pode-se obter uma remoção de acetona superior a 90%.

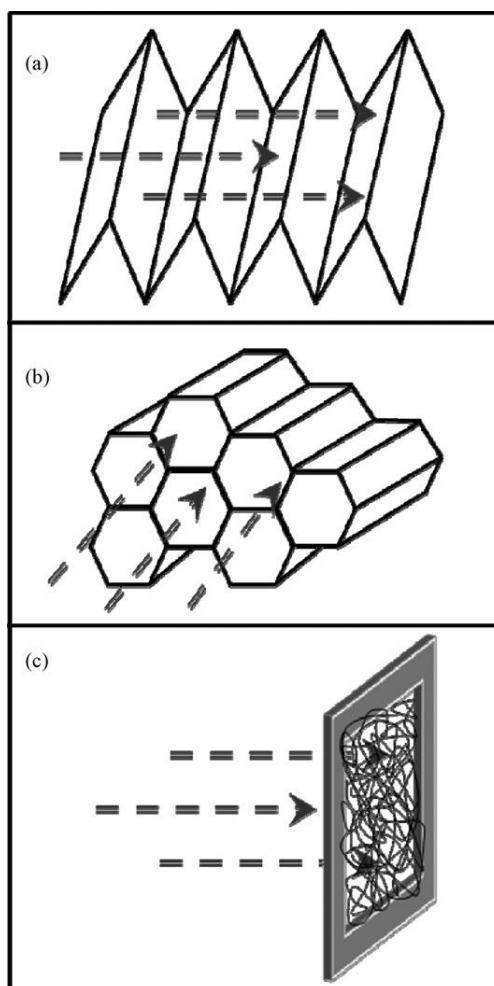
## 1.5 Reatores Fotocatalíticos para Tratamento do Ar

Apesar do crescente número de publicações científicas tratando da desinfecção de ar em ambientes internos, o uso prático da fotocatalise ainda não é comum, e após 44 anos da principal publicação em fotocatalise (FUJISHIMA e HONDA, 1972), seu uso ainda não chegou num ponto onde ela afeta a vida diária de uma pessoa comum.

Ao longo dos anos diversos reatores foram desenvolvidos para estudar o mecanismo de reação fotocatalítica em fase gasosa. De modo geral, os reatores podem ser classificados de

acordo com a geometria ou pela maneira na qual o catalisador é introduzido no reator. Os arranjos tubulares, anelares e de chapas planas são as geometrias mais encontradas, tanto em publicações científicas quanto em patentes. Em relação ao arranjo do fotocatalisador podem-se citar reatores de leito fluidizado, em camadas, paredes paralelas revestidas, favo de mel e de leito recheado (PAZ, 2010).

A geometria do reator é um fator chave em reações fotocatalíticas envolvendo interações entre gás e sólido, sendo de fundamental importância maximizar a exposição do semicondutor tanto à irradiação de fótons quanto aos reagentes. Com base nos reatores mais utilizados, o fluxo de ar em torno do filme de fotocatalisador pode ter diferentes configurações, conforme ilustrado na Figura 1.6.



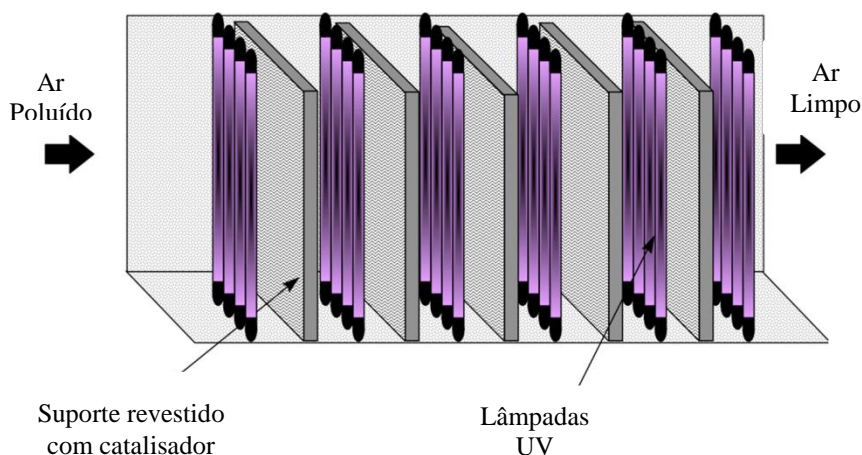
**Figura 1.6** – Configurações típicas de fotocatalisadores imobilizados em reatores fotocatalíticos. (a) Filme tipo acordeom, (b) favo de mel e (c) tapete fibroso. (PAZ, 2010).

### 1.5.1 Favo de mel (*Honeycomb*)

Os reatores do tipo favo de mel são constituídos de monólitos cujos canais possuem diâmetro de 1 mm a 1 cm. Por possuírem uma queda de pressão praticamente desprezível e

uma grande relação área superficial/volume, são empregados principalmente no sistema de exaustão de automóveis. Quando aplicados em fotocatalise, pode-se encontrar variados materiais para confecção do reator e diversos tamanhos de comprimento e diâmetro de poro (KAWATA *et al.*, 2011).

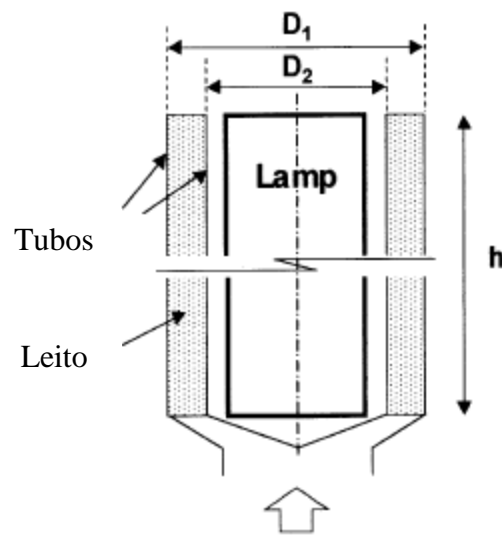
A Figura 1.7 apresenta a ilustração de um reator do tipo favo de mel. Pode-se inferir, uma vez que a fonte de luz está localizada em frente ao favo de mel, a importância de um design apropriado da estrutura, irradiando toda a superfície revestida com catalisador (PAZ, 2010).



**Figura 1.7** – Representação do reator tipo favo de mel. Fonte: (HAY *et al.*, 2015)

### 1.5.2 Leito Fluidizado

Esta configuração de reator possibilita um contato eficiente entre a corrente de gás, fótons e fotocatalisador uma vez que o gás escoar através do leito de partículas. Reactores de leito fluidizado geralmente são projetados para tratar grandes vazões de fluido (ZHAO e YANG, 2003). A Figura 1.8 apresenta uma representação de um reator de leito fluidizado.



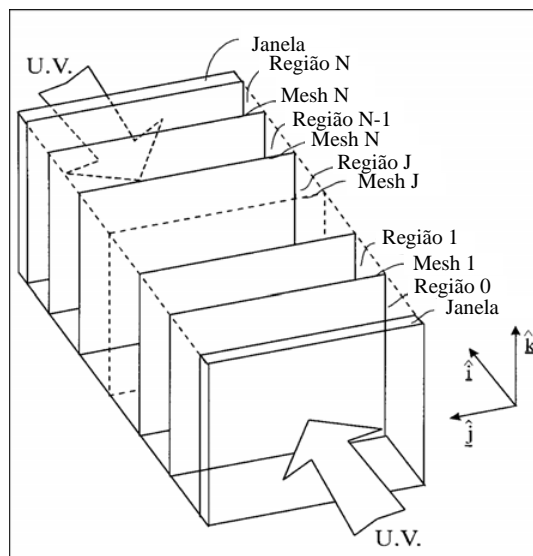
**Figura 1.8** – Representação do reator de leito fluidizado. Fonte; (CHIOVETTA, ROMERO e CASSANO, 2001).

### 1.5.3 Anular

Formados por tubos concêntricos com um espaço anular, este arranjo permite irradiação interna ou externa. Quando a fonte de irradiação está localizada no centro do reator a parede interior do cilindro externo é revestida com catalisador. Quando a irradiação é externa, a superfície dos dois cilindros é revestida. Geralmente a secção anular do reator é pequena possibilitando uma elevada velocidade do gás, e os produtos desorvidos da superfície podem ser removidos rapidamente (LARSON, WIDEGREN e L., 1995).

### 1.5.4 Leito Recheado

Neste tipo de reator a corrente de fluido escoava através do leito fixo e entra em contato com as partículas usadas como suporte para o semicondutor. As principais desvantagens deste arranjo são a baixa área superficial por volume de reator e o pouco aproveitamento de luz incidente. A Figura 1.9 apresenta um esquema de reator fotocatalítico de leito recheado.



**Figura 1.9** – Representação do reator de leito recheado. Fonte: (ESTERKIN *et al.*, 2002).

### 1.6.5 Reatores de Fibra Ótica

Fibras óticas foram propostas e analisadas teoricamente pela primeira vez para aplicação em reatores fotocatalíticos por (Marinangeli e Ollis, 1977), tanto como um meio para a distribuição de luz quanto para imobilização de fotocatalisadores. Porém, os autores constataram que este tipo de reator não é viável devido ao acúmulo de calor na fibra ótica e seu pequeno diâmetro. Problemas estes que estão sendo contornados com o uso de filtros infravermelho e fibras de maior tamanho.

Reatores fotocatalíticos de fibra ótica podem proporcionar elevados rendimentos quânticos devido à sua distribuição relativamente uniforme de radiação de luz. Hofstadler *et al.*, (1994) alcançaram valores de rendimento quântico para a decomposição de 4-clorofenol em um reator de fibra ótica similares aos obtidos com um reator em suspensão (PEILL E HOFFMANN, 1995), e muito maiores que os obtidos em um reator anular de leito fixo.

### 1.7 Legislação

A Resolução Número 9 da ANVISA, revisada em 16 de janeiro de 2003, trata dos padrões referenciais de qualidade do ar interior em ambientes climatizados artificialmente de uso público e coletivo. A referida norma estabelece alguns padrões referenciais, mas em caráter muito limitado, pois padroniza alguns contaminantes químicos e poucos microbiológicos. Apenas fungos possuem um valor máximo recomendável, que é inferior a  $750 \text{ UFC m}^{-3}$ . Os demais itens referem-se a  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$ , fumo de tabaco, entre outros.

## 1.8 Motivação

A partir da revisão bibliográfica apresentada neste capítulo propõem-se a aplicação de fotocatalise heterogênea na remoção de COVs. Ainda são poucos os dados quantitativos e qualitativos da composição do ar em ambientes fechados, e não há uma legislação específica no Brasil que estabeleça valores limites seguros para a saúde. Porém, sabe-se que compostos voláteis e microbiológicos presentes no ar estão relacionados a problemas de saúde, principalmente respiratórios. Logo, a fotocatalise heterogênea, por tratar-se de um processo de baixa seletividade e alta eficiência, é apontada como uma alternativa para mitigação de problemas relacionados à qualidade do ar em ambientes internos.

O estudo de semicondutores para aplicação em fotocatalise, principalmente na degradação de contaminantes orgânicos em solução aquosa, já vem sendo explorada há anos. Um dos principais desafios é encontrar rotas viáveis economicamente, visando uma possível produção em larga escala. As condições de operação do sistema fotocatalítico também devem ser otimizadas, por exemplo, utilizando o catalisador imobilizado em um substrato. Deste modo é possível reutilizar o catalisador sem a necessidade de uma etapa de recuperação posterior, o que reduz gastos operacionais.

O número de artigos publicados tratando de degradação fotocatalítica em fase gasosa é consideravelmente menor do que em fase aquosa, sendo que  $\text{TiO}_2$  é de longe o catalisador mais empregado. Com base na revisão da literatura realizada para o desenvolvimento deste trabalho, constata-se a necessidade de explorar uma alternativa ao  $\text{TiO}_2$  e investigar a degradação de COVs presentes no dia a dia (oriundos de produtos de limpeza, por exemplo). Para tanto, propõe-se estudar as variáveis envolvidas na síntese de ZnO imobilizado em placas e sua aplicação na degradação de limoneno e acetona. Diferentes configurações de reatores foram utilizadas neste estudo. A metodologia empregada e os resultados obtidos são apresentados nos próximos capítulos.

## 2. Materiais e Métodos

Neste capítulo serão apresentadas as metodologias utilizadas no presente trabalho. Para a imobilização de filmes de nanobastões de ZnO, foram realizados ensaios de prospecção analisando diferentes rotas de síntese. A variável de resposta escolhida foi a porcentagem de degradação do corante rodamina B em solução aquosa. Após definição de qual a melhor rota a seguir, realizou-se um planejamento de experimentos para aprofundar o entendimento das variáveis de síntese sobre diferentes substratos. Definida qual a melhor condição para obtenção de filmes de nanobastões de ZnO, o estudo passa para a próxima etapa que é a aplicação deste material na degradação fotocatalítica de contaminantes encontrados em fase gasosa. A seguir são apresentados os materiais e métodos aplicados na presente tese de doutorado.

### 2.1 Materiais

Os materiais foram utilizados da forma que foram recebidos, sem processamento adicional. A **Tabela 2.1** apresenta a relação de todos os materiais utilizados nos testes.

**Tabela 2.1** – Relação de reagentes utilizados.

Material	Formula molecular	Pureza	Marca
Ácido acético glacial	$C_2H_4O_2$	99%	Fmaia
Ácido sulfúrico	$H_2SO_4$	98%	Dinâmica
Acetona	$C_3H_6O$	99%	Dinâmica
Acetato de Zinco	$C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$	99%	Vetec
D-frutose	$C_6H_{12}N_4$	99%	Synth
Etanol	$C_2H_4O$	98%	Dinâmica
Etanolamina	$C_2H_5O$	99,5%	Merck
Etilenoglicol	$C_2H_6O$	99,5%	Fluka
Hexametileno tetramina	$C_6H_{12}N_4$	99%	Merck
Hidróxido do Sódio	NaOH	97%	Nuclear
Isopropanol	$C_3H_8O$	99%	Dinâmica



Nitrato de Zinco	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	98%	Synth
Óxido de Zinco	ZnO	99%	Merck
Peróxido de Hidrogênio	$H_2O_2$	30%	Vetec
R-limoneno	$C_{10}H_{16}$	97%	Sigma-Aldrich
Rodamina B	$C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$	PA	Próton Química

## 2.2 Síntese de nanofilmes de ZnO sobre diferentes substratos

A seguir serão relatados os ensaios preliminares realizados de modo a determinar qual a melhor rota para obtenção ZnO imobilizado. O Quadro 2.1 abaixo apresenta a relação das variáveis estudadas nos testes de prospecção para a síntese de filmes de ZnO.

Quadro 2.1 – Relação das variáveis para estudo da imobilização de filmes de nanobastões de ZnO.

Substrato	Pré tratamento	Semente	Síntese	Pós tratamento
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Vidro</li> <li>• Zinco</li> <li>• Cobre</li> <li>• Alumínio</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nenhum</li> <li>• Ataque químico</li> <li>• Ataque físico</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nenhuma</li> <li>• ZnO</li> <li>• <math>Zn(O_2CCH_3)_2</math> + spin</li> <li>• <math>Zn(O_2CCH_3)_2</math> + NaOH</li> <li>• <math>Zn(O_2CCH_3)_2</math> + HMT</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Rota 1</li> <li>• Rota 2</li> <li>• Rota 3</li> <li>• Rota 4</li> <li>• Rota 5</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nenhum</li> <li>• Calcinação 350 °C</li> <li>• Calcinação 450 °C</li> </ul>

Substratos: foram utilizados como substratos placas de zinco, alumínio, cobre e vidro com dimensões de 2,5 X 2,5 cm. Todos os substratos foram previamente lavados e secados. Em seguida foram limpos sucessivamente com acetona, isopropanol e etanol em ultrassom por 15 minutos e secados a 60 °C por 12 horas.

Pré-tratamento 1: Solução piranha foi utilizada com a intenção de causar um ataque químico na superfície do substrato. A solução piranha é um agente oxidante forte, capaz de remover a maior parte da matéria orgânica, e também hidroxilar a maioria das superfícies (adicionar grupos OH), tornando-as altamente hidrofílica. As razões volumétricas utilizadas foram 1:4 ( $H_2O_2:H_2SO_4$ ). As placas foram imersas na solução e mantidas em ultrassom por 15 minutos (CHOY *et al.*, 2004).

Pré-tratamento 2: Como alternativa para causar defeitos na superfície, e aumentar o número de sítios ativos, as placas de vidro utilizadas passaram a ser jateadas e as placas metálicas foram lixadas com uma esponja de aço.

Semente 1: Preparou-se uma suspensão de ZnO 0,1 g mL<sup>-1</sup>, que foi mantida em agitação por duas horas e em seguida as placas foram imersas por 30 minutos, secadas a 60 °C em estufa. Este procedimento foi repetido três vezes (adaptado de TIAN *et al.*, 2003).

Semente 2: Preparou-se 40 mL de uma solução com acetato de zinco 0,75 mol L<sup>-1</sup>, etanolamina 0,75 mol L<sup>-1</sup>, e 38 mL de dietilenoglicol. Inicialmente a etanolamina foi adicionada ao dietilenoglicol, e em seguida o acetato de zinco. A solução foi mantida em agitação por uma hora a 60 °C. As placas foram então mergulhadas na solução semente por 30 segundos, colocadas dentro de tubos Falcon e centrifugadas a 3000 rpm por 20 segundos. Em seguida as placas foram calcinadas a 350 °C por 10 minutos e o procedimento foi repetido por mais duas vezes (adaptado de KENANAKIS *et al.*, 2009).

Semente 3: Preparou-se uma solução com 20 mL de acetato de zinco 4 mmol L<sup>-1</sup> e 20 mL de hidróxido de sódio 4 mmol L<sup>-1</sup>, ambas em etanol. Esta solução foi agitada por 30 minutos a 60 °C. As placas dos substratos foram imersas por 5 minutos e secadas a 100 °C por 15 minutos. Este procedimento foi repetido três vezes (adaptado de GREENE *et al.*, 2003).

Semente 4: Foi preparada uma solução equimolar de acetato de zinco e hexametilenotetramina (HMT) 0,75 mol L<sup>-1</sup>. A solução foi mantida em agitação por 1 hora a 60 °C. As placas foram mergulhadas na solução por 5 minutos e secadas a 100 °C por 15 minutos. Este procedimento foi repetido três vezes.

Rota 1: Preparou-se uma solução de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e 0,06 mol L<sup>-1</sup> e HMT 1.10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>, que foi mantida em agitação por uma hora. A solução foi então distribuída igualmente nas autoclaves com o substrato inclinado. As mesmas foram levadas para uma estufa e foram mantidas a 95 °C por 24 horas. Em seguida as placas foram lavadas cuidadosamente com água destilada e secadas a 60 °C por 12 horas (adaptado de KENANAKIS *et al.*, 2009; TIAN *et al.*, 2003, XIE *et al.*, 2011).

Rota 2: Preparou-se uma solução de C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Zn e 0,06 mol L<sup>-1</sup> e HMT 1.10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>, que foi mantida em agitação por uma hora. A solução foi então distribuída igualmente nas autoclaves com o substrato inclinado. As mesmas foram levadas para uma estufa e foram mantidas a 95

°C por 24 horas. Em seguida as placas foram lavadas cuidadosamente com água destilada e secadas a 60 °C por 12 horas.

Rota 3: Foi preparada uma suspensão com  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  0,5 mol L<sup>-1</sup> e NaOH 3 mol L<sup>-1</sup>, a qual foi mantida em agitação por cinco minutos. Em seguida foi adicionado D-frutose, e a suspensão foi mantida em agitação por trinta minutos. A suspensão foi então distribuída igualmente nas autoclaves com o substrato inclinado que foram então levadas para uma estufa, onde foram mantidas a 95 °C por 24 horas. Em seguida as placas foram lavadas cuidadosamente com água destilada e secadas a 60 °C por 12 horas (adaptado de MA *et al.*, 2011).

Com o intuito de comparar o desempenho fotocatalítico dos catalisadores sintetizados e imobilizados *in loco*, foi imobilizado semicondutor comercial conforme metodologias já desenvolvidas pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Reatores. As metodologias são descritas nas rotas 4 e 5.

Rota 4: Cola de silicone foi dissolvida com um pouco de clorofórmio até se obter uma textura adequada para ser distribuída uniformemente sobre o substrato. ZnO comercial Merck foi então polvilhado até cobrir a superfície exposta da cola.

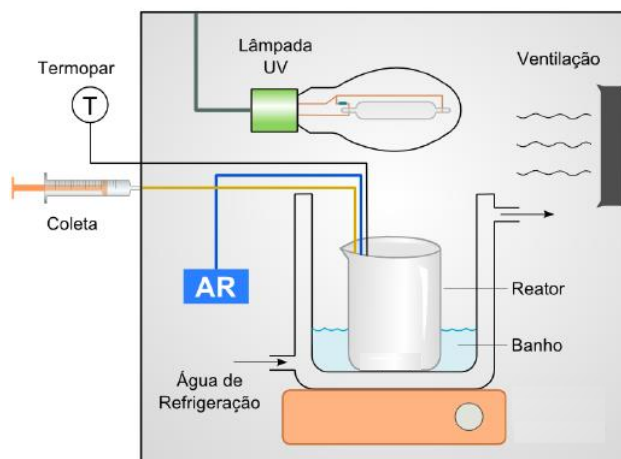
Rota 5: Preparou-se uma suspensão com 3 g de ZnO Merck, 25 mL de água destilada, 75 mL de etanol e 1 mL de ácido acético glacial. A suspensão foi agitada por 30 minutos e as placas dos substratos submersas por 20 minutos. Em seguida as mesmas foram retiradas e levadas a estufa a 60 °C por 30 minutos e então para mufla a 450 °C por 45 minutos. O procedimento foi repetido 3 vezes.

Pós-tratamento: O pós-tratamento aplicado ao material sintetizado consiste na calcinação das placas a diferentes temperaturas: 350 °C (1) e 450 °C (2).

### **2.3 Sistema Fotocatalítico para Degradação de Corante**

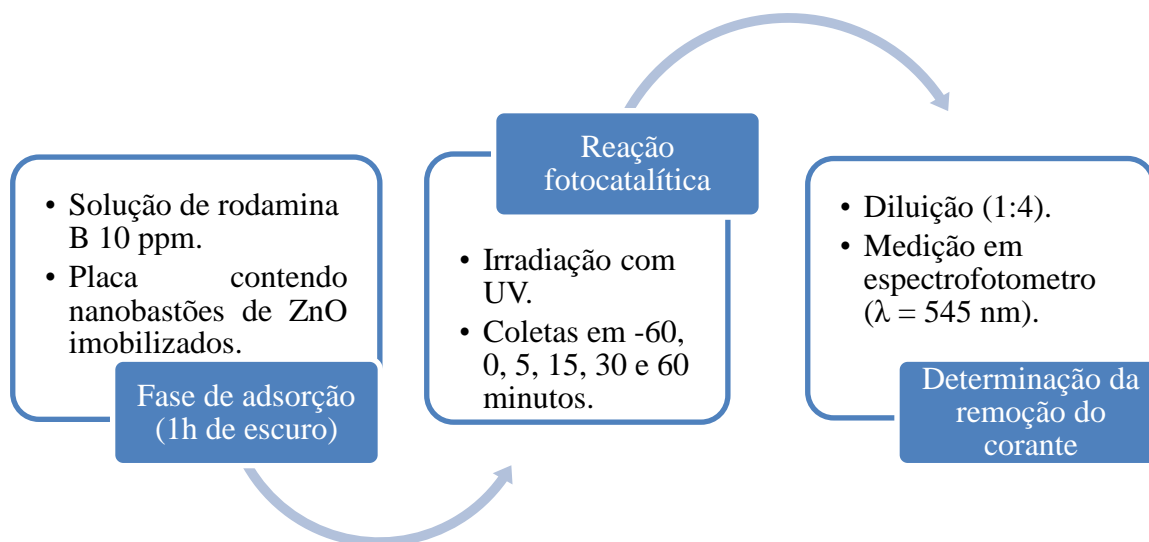
O aparato experimental empregado nos ensaios de degradação fotocatalítica de rodamina B é ilustrado na Figura 2.1. Este é composto por: uma câmara de isolamento

revestida com papel alumínio, banho termostático (Thermo Scientific, modelo Haake DC30 W46) para manter a temperatura de reação inferior a 40 °C, termopar, compressor de 15 W (CX-100) para fornecer oxigênio do ar ao meio reacional, agitador magnético (Fisatom), barra magnética, lâmpada de vapor de mercúrio 125 W, ventilador na lateral da caixa, reator de 50 mL e um sistema de coleta com uma seringa acoplada ao lado da câmara.



**Figura 2.1** – Ilustração do aparato experimental utilizado nos ensaios de degradação fotocatalítica de rodamina B.

Nos ensaios de degradação fotocatalítica de corante foram utilizados 40 mL de rodamina B  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , e uma placa contendo o catalisador imobilizado colocada no fundo do reator. Um borbulhador foi acoplado ao sistema para fornecer oxigênio que atua como receptor de elétrons. O sistema foi mantido no escuro por uma hora para se estabelecer o equilíbrio de adsorção e em seguida exposto a irradiação UV. Amostras eram coletadas em tempos determinados e, após diluição, foram medidas as absorvâncias das amostras no comprimento de onda de 545 nm. A rotina experimental é esquematizada no fluxograma da Figura 2. 2.



**Figura 2. 2** – Fluxograma da rotina experimental dos ensaios de degradação de rodamina B.

### Radiação UV

Para fonte de radiação UV foi utilizada uma lâmpada comercial de vapor de mercúrio GE de 125 W, cujo bulbo foi modificado removendo-se o fósforo responsável pela absorção dos raios UV inferiores a 360 nm. A potência da lâmpada foi monitorada com um radiômetro Cole Parmer 9811, com uma banda de medição de 354 a 376 nm e uma precisão de  $\pm 7\%$ . A potência aplicada aos ensaios foi de  $32 \text{ W m}^{-2}$ .

### Solução de rodamina B

A solução de rodamina B usada nos testes fotocatalíticos foi preparada a partir do reagente sólido padrão analítico (Próton Química), sendo que o corante foi dissolvido em água destilada e a solução foi agitada até completa dissolução da rodamina e então armazenada em um frasco âmbar. A partir desta solução mãe de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ , foram feitas as diluições necessárias para obtenção de rodamina  $10 \text{ mg L}^{-1}$ .

### Medidas espectrofotométricas

A concentração da rodamina foi determinada através de medidas de absorvância em um espectrofotômetro de feixe simples (Pró-Análise, UV-1600) num comprimento de onda de 553 nm, sendo utilizadas cubetas de vidro com 1 cm de caminho óptico.

### Determinação da porcentagem de degradação

A porcentagem de degradação do corante pode ser obtida através da seguinte equação:

$$\%D = 100 - \frac{c}{c_0} 100\%$$

Onde C é a concentração final e C<sub>0</sub> a inicial.

## 2.4 Planejamentos de Experimentos

A partir dos resultados obtidos com os ensaios de prospecção, foi determinada a melhor rota para síntese de nanofilmes de ZnO e, para sistematizar o estudo das variáveis de síntese, foi desenvolvido um planejamento de experimentos de composto central circunscrito para cada substrato selecionado. Os valores de tempo e temperatura foram baseados valores encontrados na literatura, abordando uma faixa de variação acima e abaixo. A **Tabela 2.2** apresenta a estrutura do planejamento. As variáveis estudadas foram a razão molar NaOH/Zn, tempo de reação, temperatura de reação e razão molar Zn/D-frutose.

Os dados foram analisados utilizando o *software* Statistica 8, e o modelo foi validado através da ferramenta ANOVA, com um nível de confiança 90%.

**Tabela 2.2** – Relação das variáveis dos planejamentos de experimentos.

Experimento	NaOH/Zn	Tempo	Temperatura	Zn/D-frutose
1	2 (-1)	12h (-1)	75 °C (-1)	4 (-1)
2	6 (+1)	12h (-1)	75 °C (-1)	4 (-1)
3	2 (-1)	36h (+1)	75 °C (-1)	4 (-1)
4	6 (+1)	36h (+1)	75 °C (-1)	4 (-1)
5	2 (-1)	12h (-1)	115 °C (+1)	4 (-1)
6	6 (+1)	12h (-1)	115 °C (+1)	4 (-1)
7	2 (-1)	36h (+1)	115 °C (+1)	4 (-1)
8	6 (+1)	36h (+1)	115 °C (+1)	4 (-1)

9	2 (-1)	12h (-1)	75 °C (-1)	14 (+1)
10	6 (+1)	12h (-1)	75 °C (-1)	14 (+1)
11	2 (-1)	36h (+1)	75 °C (-1)	14 (+1)
12	6 (+1)	36h (+1)	75 °C (-1)	14 (+1)
13	2 (-1)	12h (-1)	115 °C (+1)	14 (+1)
14	6 (+1)	12h (-1)	115 °C (+1)	14 (+1)
15	2 (-1)	36h (+1)	115 °C (+1)	14 (+1)
16	6 (+1)	36h (+1)	115 °C (+1)	14 (+1)
17	0 (-2)	24h (0)	95 °C (0)	9 (0)
18	8 (+2)	24h (0)	95 °C (0)	9 (0)
19	4 (0)	0h (-2)	95 °C (0)	9 (0)
20	4 (0)	48h (+2)	95 °C (0)	9 (0)
21	4 (0)	24h (0)	55 °C (-2)	9 (0)
22	4 (0)	24h (0)	135 °C (+2)	9 (0)
23	4 (0)	24h (0)	95 °C (0)	0 (-2)
24	4 (0)	24h (0)	95 °C (0)	18 (+2)
25	4 (0)	24h (0)	95 °C (0)	9 (0)
26	4 (0)	24h (0)	95 °C (0)	9 (0)
27	4 (0)	24h (0)	95 °C (0)	9 (0)

## 2.5 Testes complementares

A desativação e reativação do semicondutor depositado na placa de zinco nas condições do ponto central do planejamento de experimentos foram estudadas da seguinte maneira:

- uma placa nova foi utilizada na reação fotocatalítica e em seguida lavada com água destilada, secada e reutilizada por mais duas vezes;
- outra placa sem uso foi utilizada na reação fotocatalítica, mas após o término da reação foi imersa em água deionizada e exposta a radiação UV por uma hora de modo a remover o corante adsorvido no material. A placa foi então secada e reutilizada por mais duas vezes, sempre aplicando UV após a reação;
- uma terceira placa foi usada de maneira semelhante a anterior, porém o tempo de pós-tratamento com UV foi de três horas.

## 2.6 Degradação fotocatalítica de COV

Duas moléculas alvo da classe de compostos orgânicos voláteis foram escolhidas: acetona e limoneno. A primeira é amplamente utilizada em ensaios de degradação, por tratar-se de uma molécula simples e de fácil mineralização. Limoneno foi escolhido por estar presente no dia a dia, na forma de aromatizador em produtos de limpeza domésticos, e poucos estudos são encontrados tratando da degradação fotocatalítica deste contaminante em fase gasosa.

Para avaliação da remoção dos contaminantes em fase gasosa três reatores foram utilizados, conforme apresentado a seguir.

### 2.6.1 Reator labirinto

O primeiro reator utilizado assemelha-se ao de Silva (2007). O reator constitui-se de uma caixa de acrílico com dimensões 30 x 20 x 5 cm, sendo a parte superior em vidro borossilicato que permite a passagem de 96% da irradiação medida em 365 nm. O fluido escoo no interior de canais de 4 cm de largura e o fotocatalisador é arranjado de tal forma que seja exposto a irradiação e promova a mistura do fluido. A Figura 2.3 apresenta a imagem do reator utilizado.



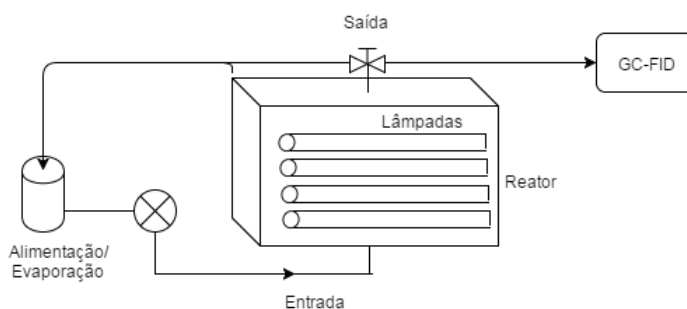
**Figura 2.3**– Reator labirinto para degradação fotocatalítica de COVs.

A iluminação do sistema foi feita utilizando um arranjo com quatro lâmpadas de luz negra com potência de 8 W cada, colocadas 2 cm acima do reator. A intensidade média no reator foi de  $11 \text{ W m}^{-2}$ . O sistema opera em circuito fechado, sendo que uma bomba a vácuo promovia a recirculação do fluido a uma vazão de  $2 \text{ L min}^{-1}$ . O contaminante puro foi adicionado a um frasco Erlenmeyer o qual foi aquecido a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  com uma manta térmica para



evaporação do composto orgânico. A Figura 2.4 apresenta todo o aparato experimental. O sistema era conectado em linha com um cromatógrafo Agilent 7890A, e a porcentagem de degradação dos contaminantes é calculada com base na área do pico, conforme segue:

$$\%D_{COV} = 1 - \frac{A}{A_0} \cdot 100$$



**Figura 2.4** – Aparato experimental do reator labirinto.

### 2.6.2 Reator de Aço Inoxidável

O reator de aço inoxidável utilizado foi disponibilizado pela professora Madhumita Ray, do departamento de engenharia química e bioquímica da Universidade do Oeste de Ontário, no Canadá. O reator com capacidade de 15,2 litros possui dimensões internas de 40,5 x 25 x 15 cm. Nesta configuração, o conjunto de lâmpadas é colocado dentro do reator, conforme observa-se na Figura 2.5.

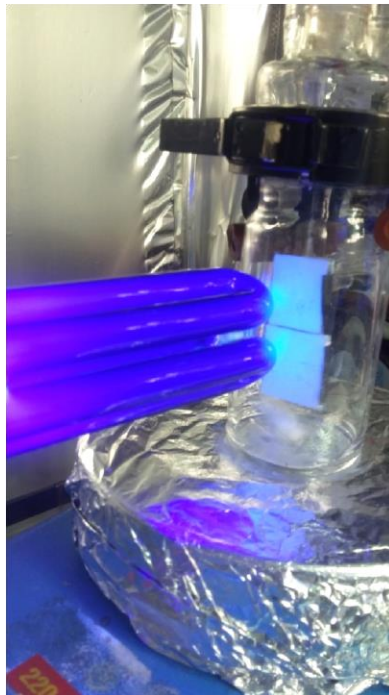


**Figura 2.5** – Reator de aço inoxidável utilizado para degradação de COVs.

A operação do reator de aço inoxidável foi feita da mesma forma que do reator labirinto.

### 2.6.3 Reator de vidro

De modo a complementar os resultados obtidos no doutorado sanduíche no Canadá, um reator de vidro de 170 mL foi utilizado no laboratório de reatores da UFRGS. O sistema é apresentado na Figura 2.6.



**Figura 2.6** – Reator de vidro utilizado na degradação de COVs.

Neste reator o contaminante puro foi adicionado diretamente no fundo do reator. As placas contendo o fotocatalisador foram acopladas a um bastão de vidro colado na parte superior do reator. A irradiação foi feita utilizando-se uma lâmpada de luz negra de 8 W. A intensidade da irradiação no interior do reator foi mantida em  $9,8 \text{ W m}^{-2}$ . Um dispositivo de palhetas foi desenvolvido para promover a dispersão do fluido no interior do reator por agitação magnética. As amostras foram coletadas manualmente, em triplicata, com seringas Hamilton para cromatografia gasosa e injetadas em um cromatógrafo gasoso modelo Auto System XL da Perkin Elmer.

#### 2.6.4 Imobilização do Fotocatalisador

Algumas modificações na imobilização do semicondutor foram necessárias para se adequar ao tipo de reator utilizado. Fibra de vidro e lã de vidro foram utilizadas como suporte, sendo previamente limpas com uma solução de etanol, acetona e isopropanol (1:1:1) em ultrassom. Duas técnicas principais foram utilizadas: *dipcoating* e *spraycoating*. Para ambos os casos preparou-se uma suspensão de  $2 \text{ g L}^{-1}$  do semicondutor. No método de *dipcoating* o suporte foi imerso por 30 minutos na suspensão e seco por duas horas. O procedimento foi repetido três vezes de modo a se obter uma camada homogênea de sólido na superfície. No método de *spraycoating* utilizou-se uma garrafa de spray para pulverizar a suspensão na superfície do suporte. Após cada pulverização o substrato era seco por duas horas, e então o processo era repetido, totalizando três revestimentos.

#### 2.7 Dados da Análise Cromatográfica

Os parâmetros para a análise por cromatografia gasosa utilizando o equipamento Agilent 7890A (coluna 19091J-413 HP-8) com detector de ionização de chama (em inglês *flame ionization detector*) são apresentados na Tabela 2.3. Para e para o equipamento Perkin Elmer foi utilizada uma coluna capilar, e os parâmetros são listados na Tabela 2.4.

Tabela 2.3 – Condições dos parâmetros CG Agilent 7890A.

Temperatura	Limoneno	Acetona
Injeção	200 °C	200 °C
Forno <sub>Inicial</sub>	90 °C	50 °C

Rampa	40 °C min <sup>-1</sup>	40 °C min <sup>-1</sup>
Forno <sub>Final</sub>	190 °C	150 °C
Detector	250 °C	250 °C

Tabela 2.4 – Condições dos parâmetros CG Perkin Elmer.

Temperatura	Acetona
Injeção	200 °C
Forno	180 °C
Detector	250 °C

## 2.8 Técnicas de caracterização

### Difração de raios X

As análises foram feitas em um difratômetro Bruker, modelo D2 Phaser, com radiação CuK $\alpha$ . As amostras foram escaneadas na faixa de  $2\theta$  de 10 ° a 70 °, com uma tensão de aceleração e corrente aplicada de 30 kV e 10 mA, respectivamente. Uma vez que a estrutura cristalina independe do substrato, o material sedimentado no fundo das autoclaves foi utilizado para DRX.

### Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises de MEV foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Os microscópios utilizados ao longo do estudo foram JOEL JSM 5800 e JOEL JSM 6060. As amostras foram mantidas no substrato e metalizadas com ouro.

### Espalhamento de Raio X de Baixo Ângulo (*Small-angle X-ray scattering*)

As análises SAXS foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas, na linha D11A, usando o comprimento de onda 1,488 nm. O feixe de raios foi monocromatizado por um monocromador de silício e colimado por um conjunto de fendas definindo uma geometria do tipo *pin-hole*. O feixe incidente foi detectado em duas

diferentes distâncias amostra-detector (1549,8 mm e 2245,7 mm) com o intuito de aumentar a faixa do vetor  $q$  ( $q=(4\pi/\lambda)\text{sen}\theta$ ;  $2\theta$  = ângulo de espalhamento) coletada. As amostras foram dispostas entre duas fitas Kapton<sup>®</sup> e o feixe de raios X colimado foi passado através de uma câmara contendo o porta-amostras de aço inoxidável. Todas as medidas foram executadas a temperatura ambiente e beenato de prata foi utilizado como padrão de calibração para a distância detector-amostra, a inclinação e posição do feixe. A transmissão e correções da radiação de fundo e para as fitas Kapton<sup>®</sup> foram realizadas na imagem 2D antes do processamento seguinte de dados. A média dos padrões de espalhamento isotrópicos foi feita radialmente.

A análise dos dados de SAXS foi efetuada utilizando a rotina de avaliação Irena, implementada no software Igor Pro (WaveMetrics, Portland, USA). O ajuste unificado de múltiplos níveis foi utilizado para descrever um ou dois níveis de organização estrutural evidentes nos dados de espalhamento (ILAVSKY e JEMIAN, 2009).

### 3. Resultados e discussão

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos nas duas etapas deste trabalho. Inicia-se com os resultados da síntese de filmes de nanobastões de ZnO e sua caracterização; e na sequência os dados do estudo da degradação fotocatalítica de compostos orgânicos voláteis serão apresentados.

#### 3.1 Testes de Prospecção

A Tabela 3.1 apresenta os arranjos entre pré-tratamento, semente, rota de síntese, pós-tratamento e substrato testados, juntamente com suas respectivas porcentagens de degradação de rodamina B.

Tabela 3.1 – Resultados dos testes preliminares para determinação da rota de síntese.

Denominação	Substrato	Pré-tratamento	Semente	Rota	Pós-tratamento	% Deg.
V011	Vidro	0	1	1	0	29
V012	Vidro	0	1	2	0	21
V001	Vidro	0	0	1	0	ND
V002	Vidro	0	0	2	0	ND
V111	Vidro	1	1	1	0	ND
V101	Vidro	1	0	1	0	ND
V112	Vidro	1	1	2	0	ND
V102	Vidro	1	0	2	0	ND
C011	Cobre	0	1	1	0	29
Z011	Zinco	0	1	1	0	27
A011	Alumínio	0	1	1	0	ND
V031	Vidro	0	3	1	0	6
V231	Vidro	2	3	1	0	22
V231'	Vidro	2	3	1	1	22
V231''	Vidro	2	3	1	2	15
V241	Vidro	2	4	1	0	15

V241'	Vidro	2	4	1	1	14
V241''	Vidro	2	4	1	2	16
V003	Vidro	0	0	3	0	6
C003	Cobre	0	0	3	0	37
Z003	Zinco	0	0	3	0	55
A003	Alumínio	0	0	3	0	12
V203	Vidro	2	0	3	0	10
C203	Cobre	2	0	3	0	39
Z203	Zinco	2	0	3	0	29
A203	Alumínio	2	0	3	0	8
V121	Vidro	1	2	1	0	22
V105	Vidro	1	0	5	0	56
V204	Vidro	2	0	4	0	40
V004	Vidro	0	0	4	0	32
V005	Vidro	0	0	5	0	16
V021	Vidro	0	2	1	0	5
V211	Vidro	2	1	1	0	15

ND – Não determinado

Os resultados apresentados na Tabela 3.1 como ND não foram determinados, ou seja, não foi realizada a reação de degradação por fotocatalise, pois visivelmente não houve formação de filme, no caso do vidro, e pela ocorrência da destruição da placa de alumínio por corrosão.

Das 33 combinações testadas, 7 não foram determinadas, 12 tiveram uma porcentagem de degradação inferior a 20%, 8 amostras degradaram entre 20 e 30%, e apenas 2 tiveram um desempenho superior a 50%, sendo elas as placas Z003 e V105.

A placa V105, cuja rota de síntese consiste no pré-tratamento com solução piranha e deposição de ZnO comercial, apesar de se mostrar eficiente, não apresentou estabilidade. Grande parte do filme despreendeu da placa, indicando que esta rota não é ideal para aplicação em fotocatalise. A placa Z003 apresentou uma porcentagem de degradação relativamente alta e com boa estabilidade do filme.

Durante a revisão da bibliografia observou-se que o substrato mais utilizado no tratamento hidrotérmico para imobilização de ZnO é o vidro, através da reação do  $Zn(NO_3)_2$  com HMT. Entretanto, nos ensaios de prospecção realizados no presente estudo foi possível observar que placas de zinco possibilitam uma grande remoção de corante, principalmente

empregando-se a rota de síntese número 3. Por tratar-se de uma rota relativamente simples, a baixas temperaturas e sem a necessidade de semente, optou-se por explorar as variáveis de síntese desta rota, e seu efeito em diferentes substratos de modo a obter uma máxima degradação de corante nas condições estudadas.

### 3.2 Planejamentos de Experimentos para a Rota 3

Como já foi mencionado no item 2.4, um planejamento composto central circunscrito foi desenvolvido para cada suporte com o objetivo de estudar o efeito das variáveis na Rota de Síntese 3. Apenas nesta etapa do trabalho foram sintetizadas 243 amostras, totalizando aproximadamente 160 ensaios de degradação de rodamin B. A Tabela 3.2 apresenta os resultados de porcentagem de degradação obtidos para os diferentes substratos.

Tabela 3.2 – Resultados do planejamento de experimentos para diferentes substratos.

Exp.	NaOH/Zn	Tempo	Temperatura	Zn/D-frutose	Vidro	Zinco	Cobre
1	2 (-1)	12h (-1)	75 °C (-1)	4 (-1)	17%	16%	14%
2	6 (+1)	12h (-1)	75 °C (-1)	4 (-1)	3%	54%	58%
3	2 (-1)	36h (+1)	75 °C (-1)	4 (-1)	16%	20%	19%
4	6 (+1)	36h (+1)	75 °C (-1)	4 (-1)	21%	60%	44%
5	2 (-1)	12h (-1)	115 °C (+1)	4 (-1)	30%	13%	15%
6	6 (+1)	12h (-1)	115 °C (+1)	4 (-1)	17%	80%	44%
7	2 (-1)	36h (+1)	115 °C (+1)	4 (-1)	20%	32%	13%
8	6 (+1)	36h (+1)	115 °C (+1)	4 (-1)	17%	79%	63%
9	2 (-1)	12h (-1)	75 °C (-1)	14 (+1)	13%	25%	8%
10	6 (+1)	12h (-1)	75 °C (-1)	14 (+1)	19%	53%	44%
11	2 (-1)	36h (+1)	75 °C (-1)	14 (+1)	11%	8%	12%
12	6 (+1)	36h (+1)	75 °C (-1)	14 (+1)	0%	61%	39%
13	2 (-1)	12h (-1)	115 °C (+1)	14 (+1)	23%	11%	6%
14	6 (+1)	12h (-1)	115 °C (+1)	14 (+1)	16%	49%	29%
15	2 (-1)	36h (+1)	115 °C (+1)	14 (+1)	17%	18%	7%
16	6 (+1)	36h (+1)	115 °C (+1)	14 (+1)	4%	58%	34%
17	0 (-2)	24h (0)	95 °C (0)	9 (0)	5%	20%	23%
18	8 (+2)	24h (0)	95 °C (0)	9 (0)	16%	57%	46%
19	4 (0)	0h (-2)	95 °C (0)	9 (0)	9%	30%	5%
20	4 (0)	48h (+2)	95 °C (0)	9 (0)	19%	68%	35%
21	4 (0)	24h (0)	55 °C (-2)	9 (0)	16%	35%	10%

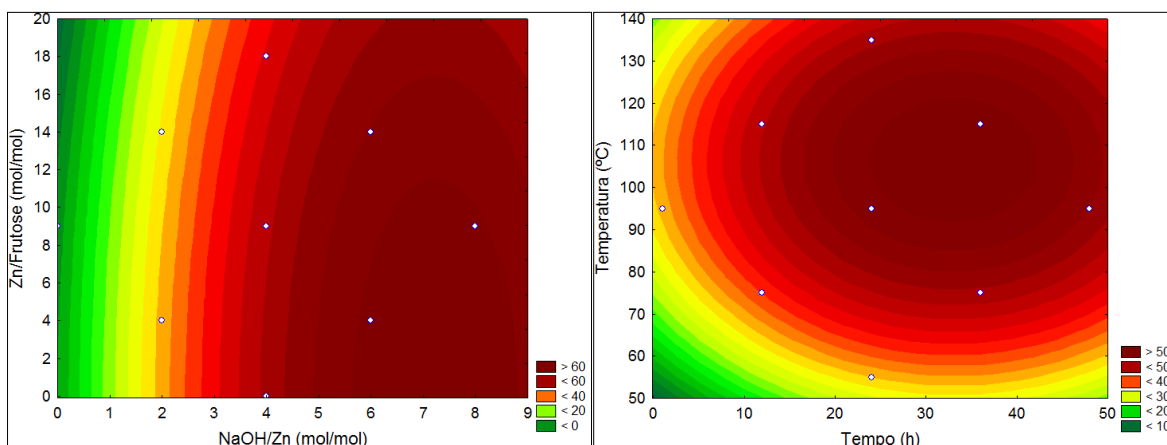


22	4 (0)	24h (0)	135 °C (+2)	9 (0)	25%	59%	19%
23	4 (0)	24h (0)	95 °C (0)	0 (-2)	10%	28%	32%
24	4 (0)	24h (0)	95 °C (0)	18 (+2)	16%	56%	30%
25	4 (0)	24h (0)	95 °C (0)	9 (0)	20%	62%	32%
26	4 (0)	24h (0)	95 °C (0)	9 (0)	18%	68%	13%
27	4 (0)	24h (0)	95 °C (0)	9 (0)	12%	68%	20%

A seguir será feita uma análise para cada substrato com base na ferramenta ANOVA.

### 3.2.1 Zinco

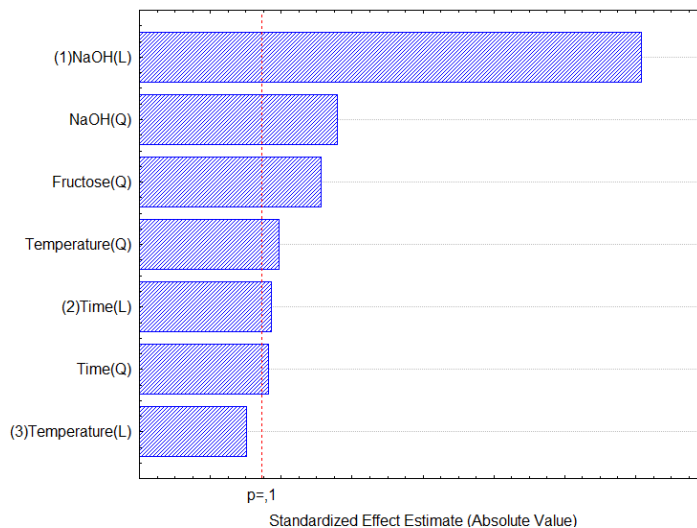
De maneira geral, as placas de zinco apresentaram o melhor desempenho fotocatalítico na degradação de rodamina do que os demais substratos. Através da análise de dados feita pelo *software* Statistica, utilizando a ferramenta ANOVA, foi observado um coeficiente de correlação relativamente baixo, em torno de 0,8, indicando que o modelo não é preditivo em relação aos dados experimentais. Apesar disso, é possível observar uma tendência no comportamento das variáveis, conforme se observa na Figura 3.1 que apresenta os gráficos de contorno dos resultados obtidos para o substrato zinco.



**Figura 3.1** – Gráficos de contorno do planejamento de experimentos para zinco.

Nas imagens apresentadas na Figura 3.1 se observam regiões onde o valor da resposta estudada é maior, indicando que é possível obter uma condição ótima de síntese, de acordo com o intervalo estudado, em valores de elevada razão molar NaOH/Zn, temperatura em torno de 115 °C e um tempo de síntese superior a 20 horas. A análise feita constatou que não houve interações entre as variáveis, e a variável mais significativa foi a razão molar NaOH/Zn,

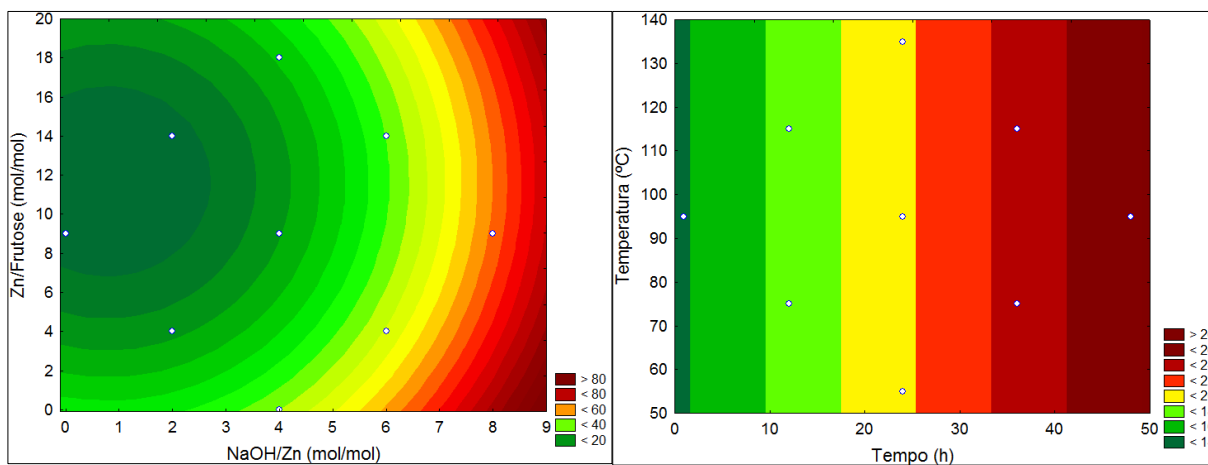
conforme observa-se na Figura 3.2, uma vez que a mesma apresenta coeficientes lineares e quadráticos significativos.



**Figura 3.2** – Gráfico de Pareto do planejamento de experimentos do zinco.

### 3.2.2 Cobre

A análise dos valores obtidos para o substrato cobre indica que o modelo é pouco preditivo, apresentando um coeficiente de correlação de 0,74. Foi possível observar que não há interações entre as variáveis e o efeito da razão molar de NaOH/Zn é o mais importante, apresentando coeficientes lineares e quadráticos significativos. A Figura 3.3 apresenta as curvas de contorno para o cobre.



**Figura 3.3** – Gráficos de contorno para o planejamento de experimentos do cobre.

Conforme ilustra a Figura 3.3, é possível que o planejamento de experimentos desenvolvido não compreenda uma região de síntese propícia para o cobre. O ponto central apresentou uma porcentagem de degradação em torno de 22%, e apenas dois pontos do planejamento apresentaram degradação superior a 50%.

Ma *et al.* (2011) estudaram a obtenção de nanoestruturas depositadas sobre diferentes materiais, dentre eles lâminas de cobre. O objetivo dos pesquisadores foi a obtenção de materiais para aplicação em fotocatalise heterogênea e sensores de gás. As condições experimentais que os autores utilizaram foram semelhantes às propostas nesta pesquisa. Para tanto usaram uma suspensão composta de NaOH 3 mol L<sup>-1</sup>, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> e 0,1 g de D-frutose, a uma temperatura de 180 °C por 12 horas. Entretanto, os pesquisadores determinaram a atividade do material obtido em suspensão, ou seja, 50 mg do material depositado nas lâminas foram removidos e utilizados na degradação de uma solução de alaranjando de metila 10 mg L<sup>-1</sup>. Desta maneira, após 60 minutos de irradiação UV os pesquisadores relataram a completa remoção do corante.

Comparando-se os resultados obtidos no presente trabalho com o de Ma *et al.*, destaca-se a diferença na temperatura de síntese, mas principalmente o sistema fotocatalítico. O objetivo deste trabalho foi obter um material ativo para aplicação em fotocatalise heterogênea, e principalmente imobilizado de maneira estável sobre um substrato, não sendo necessária uma etapa de remoção do catalisador do meio reacional. Portanto, embora Ma *et al.* tenham conseguido um material ativo para remoção de corante por fotocatalise, o desafio de obter um material imobilizado permanece.

### 3.2.3 Vidro

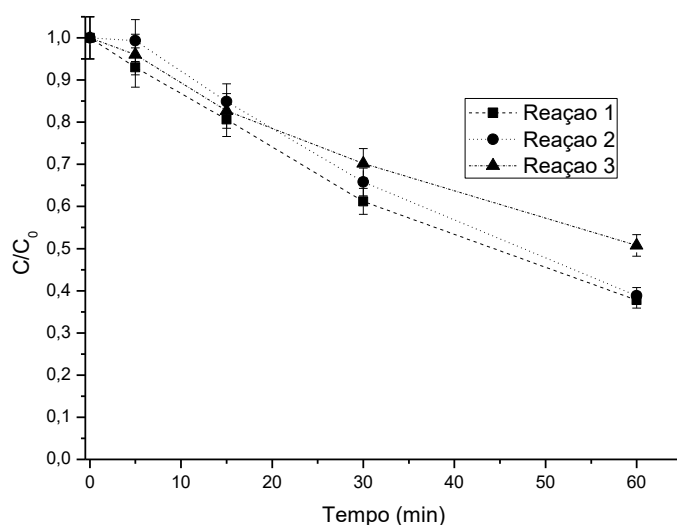
Apesar de ser o substrato mais utilizado para imobilização de catalisadores, principalmente devido ao baixo custo e facilidade de acesso, o vidro não apresentou um bom desempenho para imobilização de ZnO através da técnica adotada nesta pesquisa. Independentemente da condição de síntese, foi observada pouca quantidade de sólido impregnado na superfície.

A análise dos dados pela ferramenta ANOVA mostra que nenhuma das variáveis estudadas foi significativa e que o modelo não se ajusta aos dados experimentais. Entretanto, os resultados indicam uma tendência para obtenção de altos valores de resposta em certas condições de síntese. A condição que apresentou a maior degradação fotocatalítica de rodamina foi no ensaio 5, com uma remoção de 30% do corante.

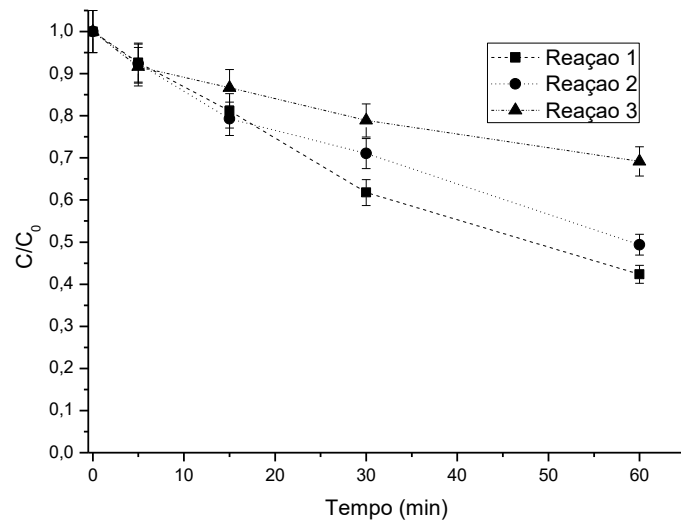
Uma possível causa para a falta de ajuste do modelo é a capacidade de adsorção da rodamina pelo vidro, sendo difícil estabelecer um equilíbrio de adsorção/dessorção, o que foi observado através de oscilações nas medidas espectrofotométricas nos pontos de coleta das amostras.

### 3.3 Testes de Regeneração

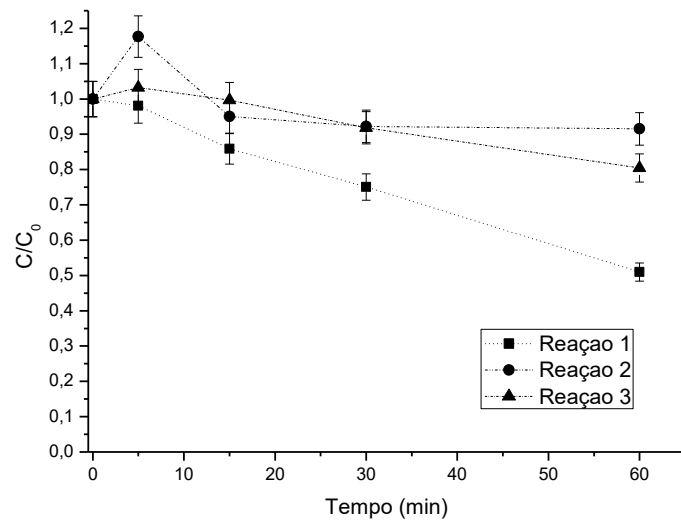
A desativação do fotocatalisador pode ser causada pela deposição permanente de subprodutos, intermediários ou contaminantes na superfície do material. Estes podem adsorver mais fortemente no fotocatalisador do que os reagentes. A regeneração do fotocatalisador pode ser feita através de irradiação com luz UV, da mesma maneira que acontece a reação fotocatalítica. Para investigar a desativação e regeneração, a amostra com a maior porcentagem de remoção de corante (80%) foi utilizada como referência. Os tempos de exposição foram 1, 2 e 3 horas, repetidos em três ciclos de reação. Os resultados são apresentados nas Figuras 3.4, 3.5 e 3.6, respectivamente.



**Figura 3.4** – Testes de reativação do ZnO imobilizado com uma hora de exposição à radiação UV.

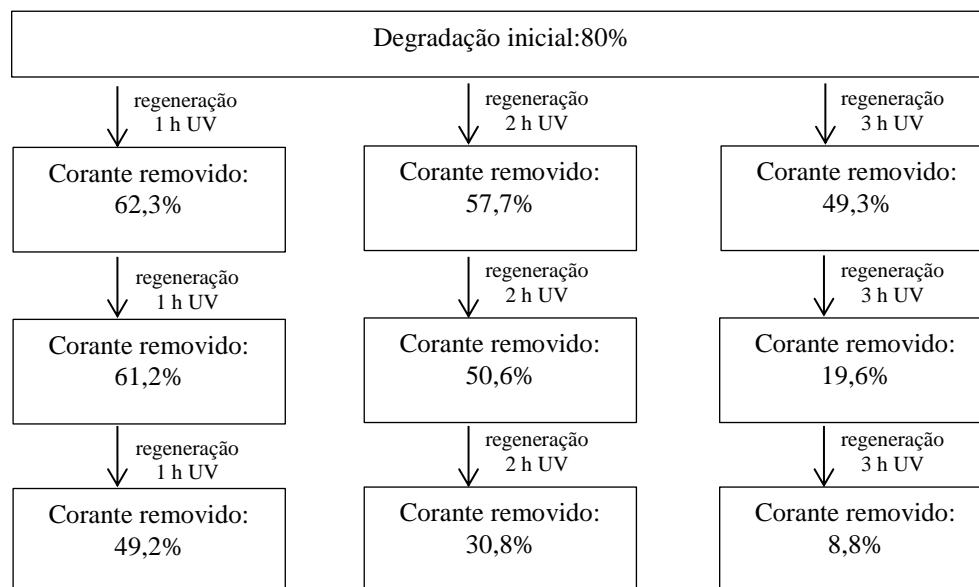


**Figura 3.5** – Testes de reativação do ZnO imobilizado com duas horas de exposição à radiação UV.



**Figura 3.6** – Testes de reativação do ZnO imobilizado com três horas de exposição à radiação UV.

Para todas as condições testadas (Figuras 4.4, 4.5 e 4.6), observa-se uma redução na capacidade de degradação de rodamina B após o primeiro uso do catalisador. A **Tabela 3.3** abaixo compara os valores dos três ciclos dos diferentes tempos de regeneração utilizados.

**Tabela 3.3** – Comparação do efeito do tempo de regeneração na capacidade de degradação de RhB.

Os resultados apresentados acima indicam que irradiação UV tem um efeito negativo nos nanobastões de ZnO, como é previsto pela fotocorrosão, muito mais influente do que a capacidade de regeneração do mesmo. Quando os nanobastões foram irradiados por uma hora, a porcentagem de degradação caiu de 80% para 49,2% após o terceiro ciclo. Para um tempo de regeneração de três horas, a porcentagem de degradação passou de 80 para 8,8%.

### 3.4 Formação de Microbastões

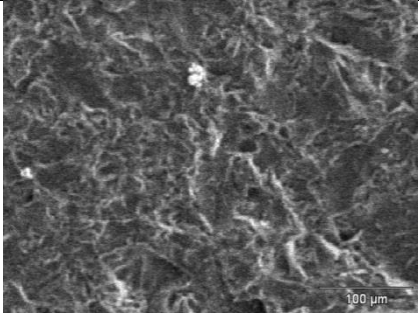
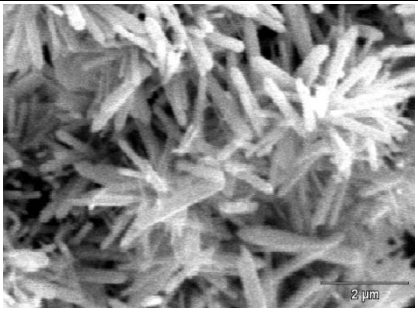
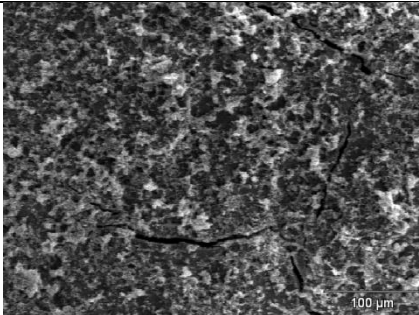

De modo a compreender o que leva a uma boa atividade fotocatalítica, alguns dos materiais obtidos foram analisados por microscopia eletrônica de varredura. Para cada substrato foram analisados, pelo menos, o material com melhor e pior resultado. A seguir serão apresentados os resultados obtidos.

Como já foi mencionado, o vidro é um dos materiais mais citados na literatura para ser usado como substrato para imobilização de catalisadores. Entretanto, no presente estudo foi o material com o menor desempenho, atingindo valores máximos de degradação de rodamina B em torno de 30%.

De uma maneira geral, o vidro apresentou (inspeção visual) uma capacidade de aderência de ZnO muito fraca. A seleção de imagens mostrada no Quadro 3.1 permite comparar a formação das microestruturas de ZnO sobre o substrato. Não foi observada, em nenhuma das placas de vidro analisadas, a formação de um filme de catalisador revestindo a superfície do substrato, diferente do que acontece com os outros dois materiais em

determinadas situações. Para o vidro observa-se a formação de pequenos aglomerados muito dispersos, fato este que está de acordo com a baixa quantidade de sólido visivelmente depositada na superfície do material.

Quadro 3. 1– Resultados das micrografias das amostras imobilizadas em vidro.

Experimento	Degradação	Ampliação 300x	Ampliação 14000x
17	5%		
22	25%		

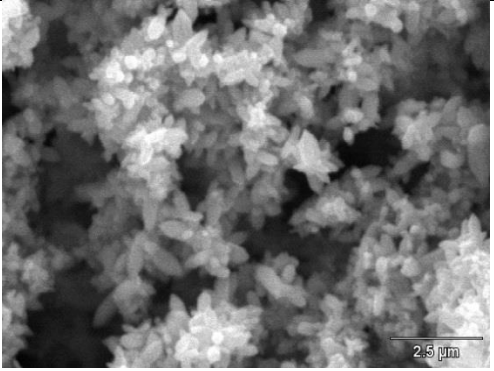
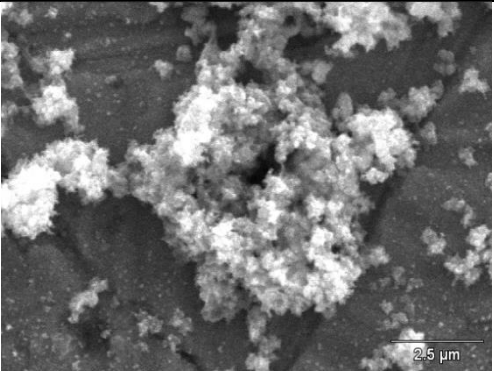
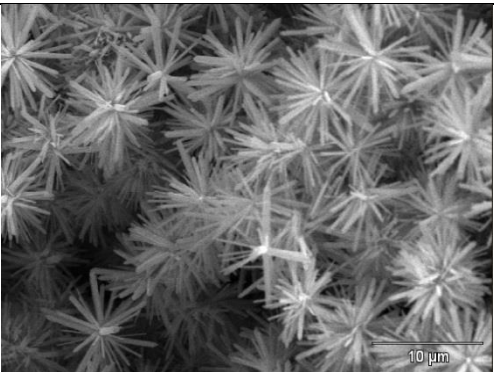
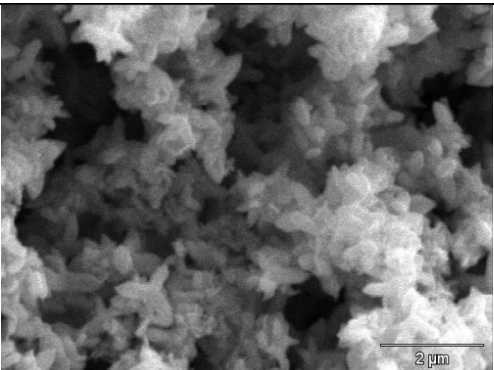
Quando comparadas as amostras 17 e 22, com uma porcentagem de degradação de 5 e 25%, respectivamente, observa-se um pequeno acréscimo de material depositado sobre a placa da amostra 17 para a 22, ocasionando um aumento da porcentagem de degradação de corante.

O Quadro 3.2 apresenta as micrografias referentes as placas de zinco, nas quais observa-se a formação de diferentes morfologias. O zinco foi o substrato que apresentou melhor aderência e estabilidade do filme durante a reação de degradação fotocatalítica, não havendo desprendimento de material.

As amostras 6 e 13 apresentaram a maior e menor degradação de rodamina, 80% e 11%, respectivamente. Ao se comparar as estruturas destas amostras pode-se observar que a amostra 13 é completamente irregular, enquanto que a amostra 6 apresenta estruturas semelhantes a bastões. Em alguns casos foi possível observar a formação de estruturas predominantemente ordenadas, como é o caso da amostra 18. Porém, ao se comparar as amostras 18 e 25, com porcentagens de degradação muito próximas (57 e 62%, respectivamente), pode-se inferir que uma morfologia ordenada não necessariamente

corresponde à maior atividade fotocatalítica, uma vez que a amostra 25 apresenta um padrão irregular de estruturas.

Quadro 3. 2 - Resultados das micrografias das amostras imobilizadas em zinco.

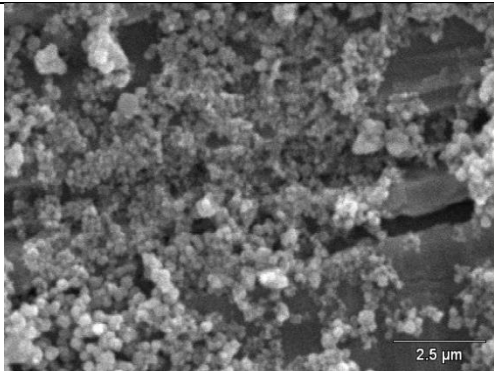
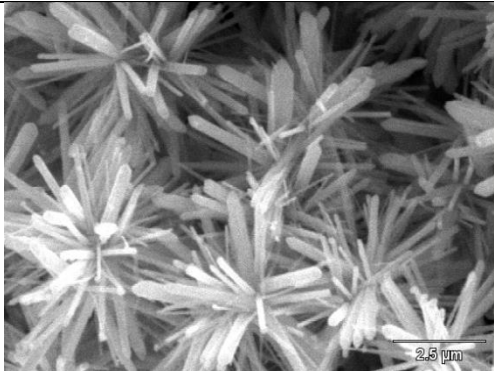
Experimento	Degradação	Micrografia	Ampliação
6	80%		10000
13	11%		10000
18	57%		3000
25	62%		14000

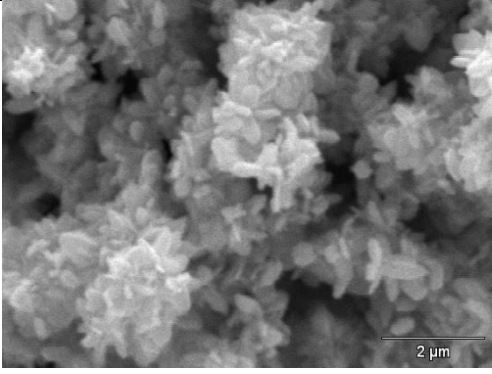
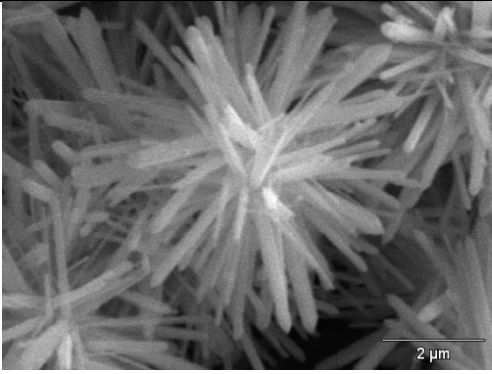
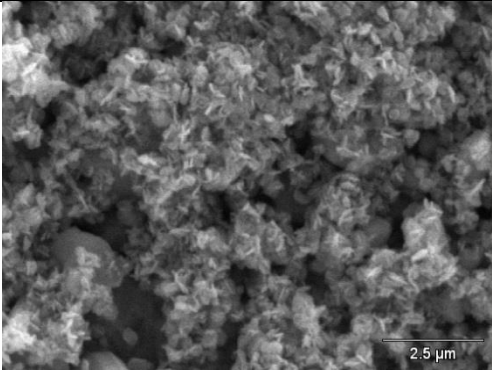


O cobre, de maneira análoga à do zinco apresentou a formação de diferentes morfologias e boa estabilidade do filme, porém, foi observada uma formação intermediária de sólido depositada sobre as placas, quando comparado com as placas de zinco e de vidro. As micrografias referentes às amostras imobilizadas sobre lâminas de cobre podem ser visualizadas no Quadro 3.3.

Ao compararem-se as amostras 1, 8 e 25, observa-se que a ordenação dos arranjos das estruturas depositadas leva a uma maior atividade fotocatalítica. A amostra 1 possui baixíssima organização, quando comparada com as demais, e uma porcentagem de degradação de 14%. A amostra 25 apresentou uma ordenação pobre das estruturas e uma degradação de 32%, enquanto que a amostra 8 apresentou a formação de bastões bem definidos e uma porcentagem de degradação de 63%. Este fato também pode ser constatado ao se comparar as amostras 12 e 18.

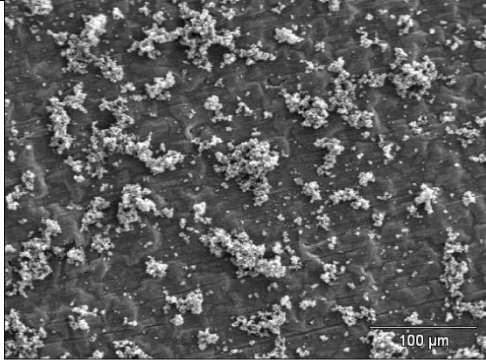
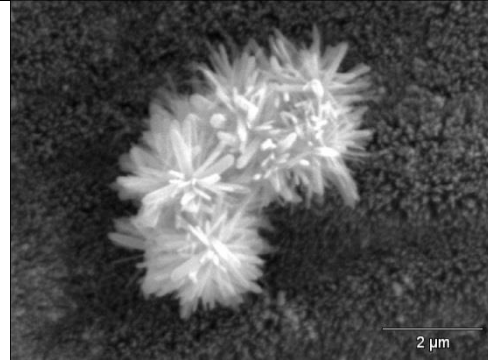
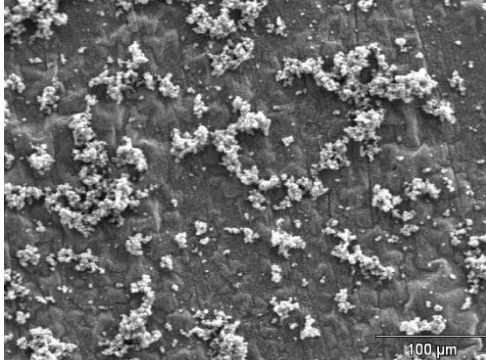
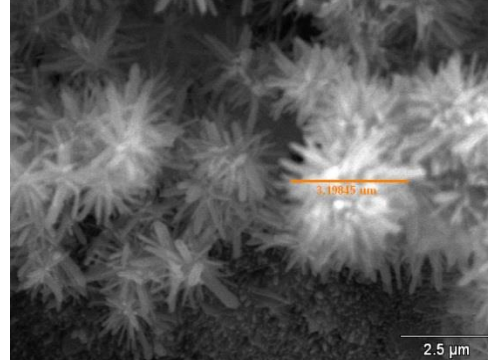
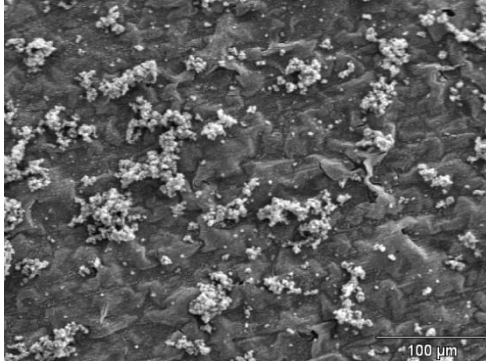
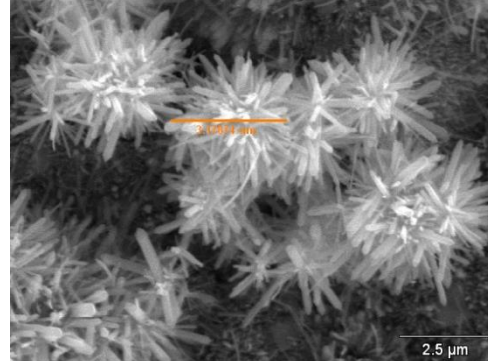
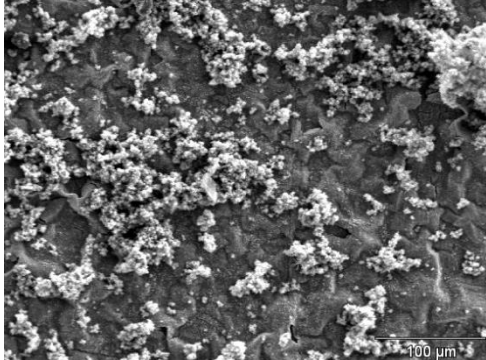
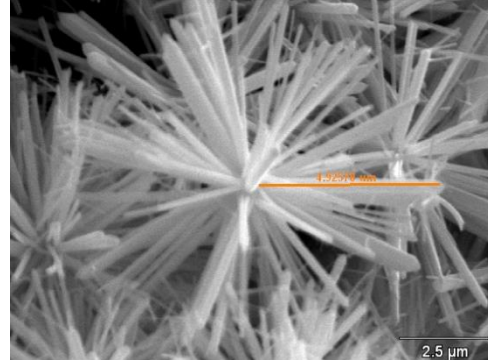
Quadro 3.3 – Resultados das micrografias das amostras imobilizadas em cobre.

Experimento	Degradação	Micrografia	Ampliação
1	14%		10000
8	63%		10000

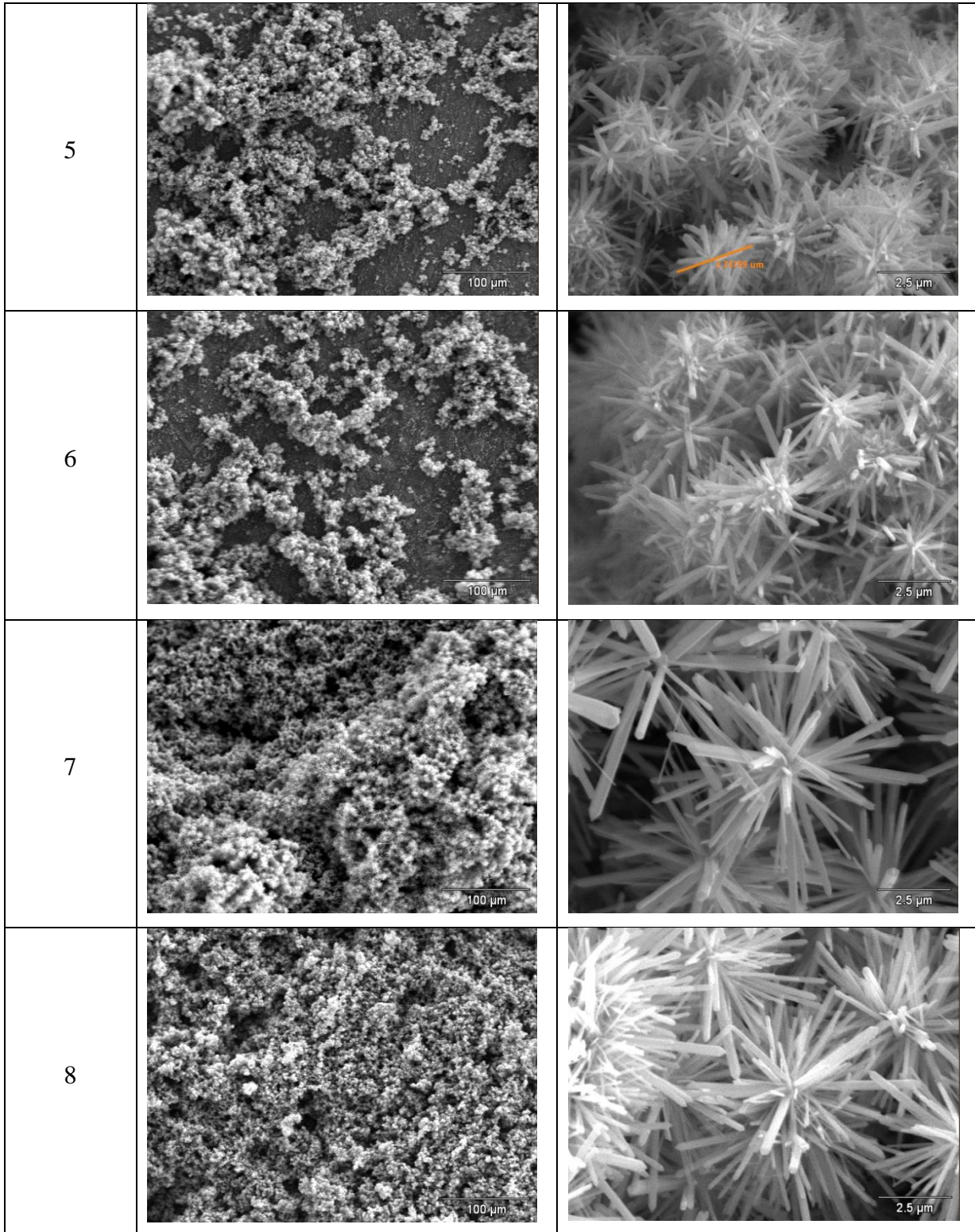
12	39%		14000
18	46%		14000
25	32%		10000

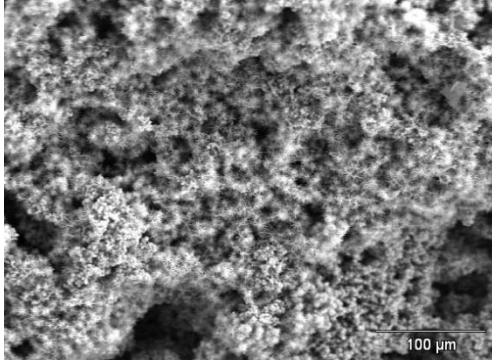
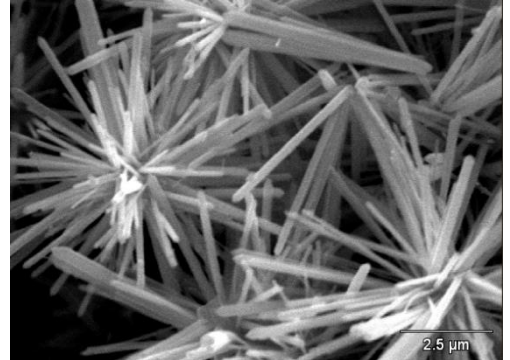
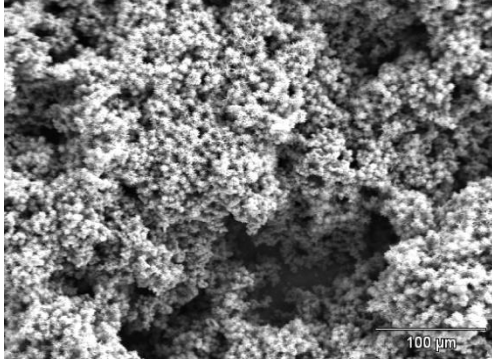
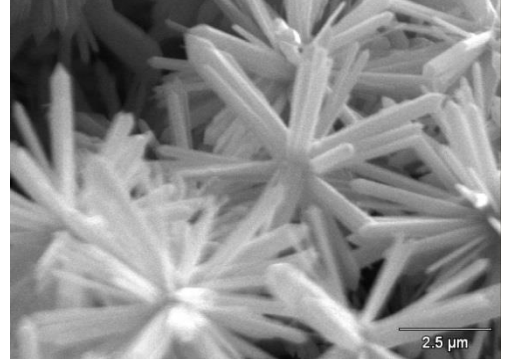
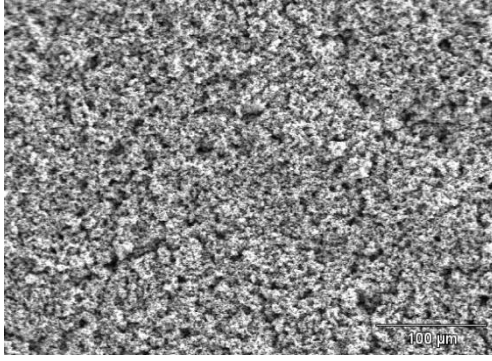
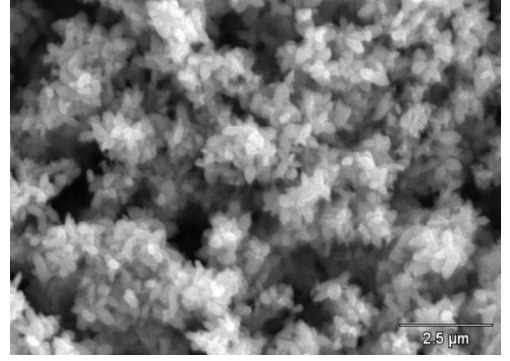
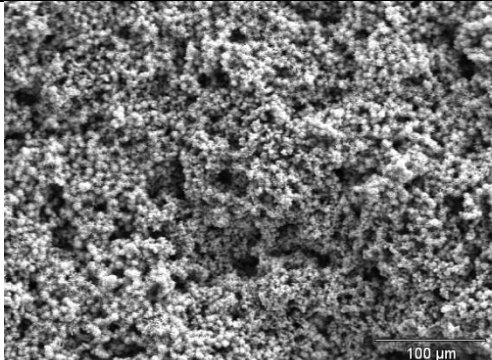
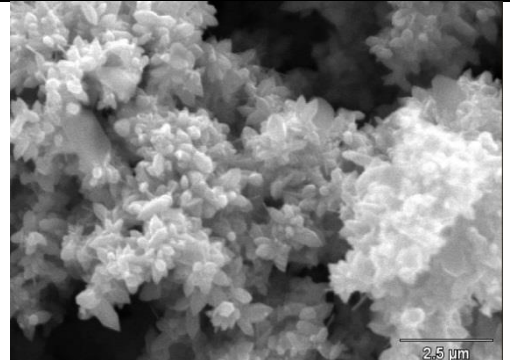
Para melhor compreender o crescimento das microestruturas, as placas de zinco submetidas ao método hidrotérmico nas condições que geraram a melhor resposta do planejamento de experimentos (razão molar NaOH/Zn 6, 115 °C, 12 horas, razão molar Zn/frutose 4) foram analisadas em função do tempo até 24 horas, e as micrografias são apresentadas no Quadro 3.4.

Quadro 3. 4– Crescimento das microestruturas de ZnO sobre placas de zinco ao longo do tempo.

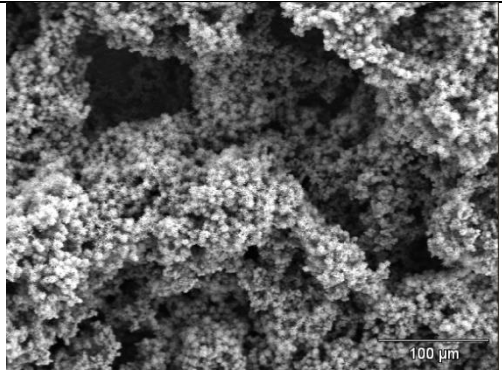
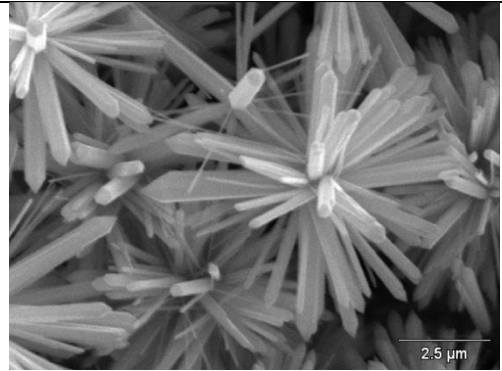
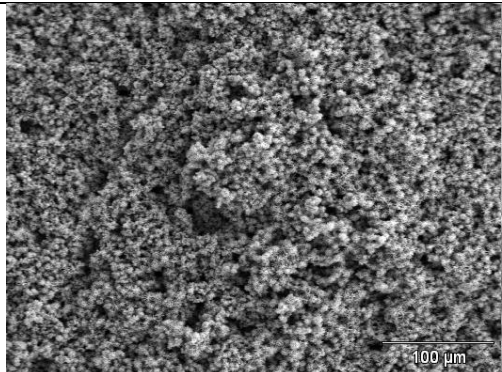

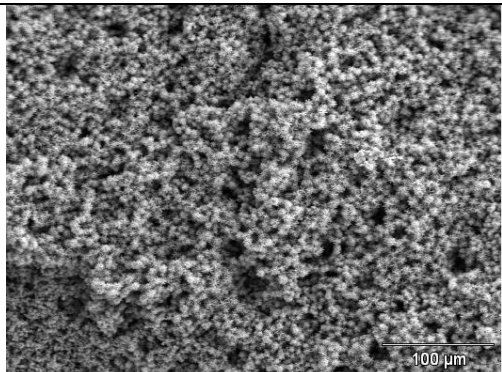
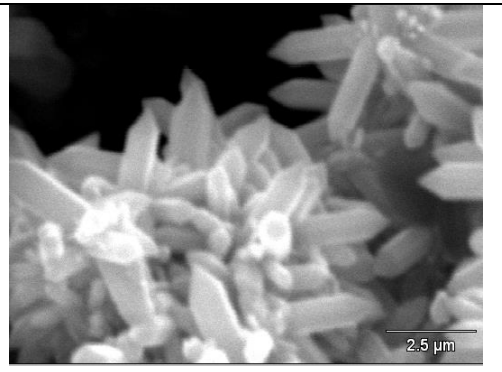
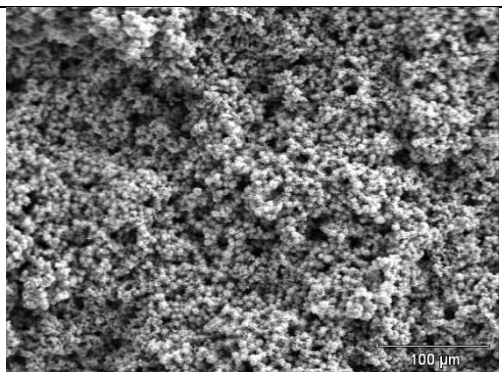
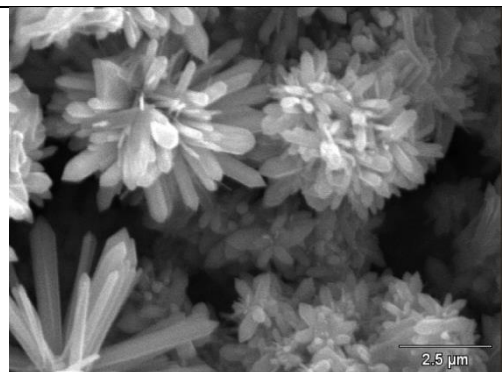
Tempo (h)	Ampliação 300 vezes	Ampliação 10000 vezes
1		 <p data-bbox="917 678 1029 707">*14 000</p>
2		
3		
4		





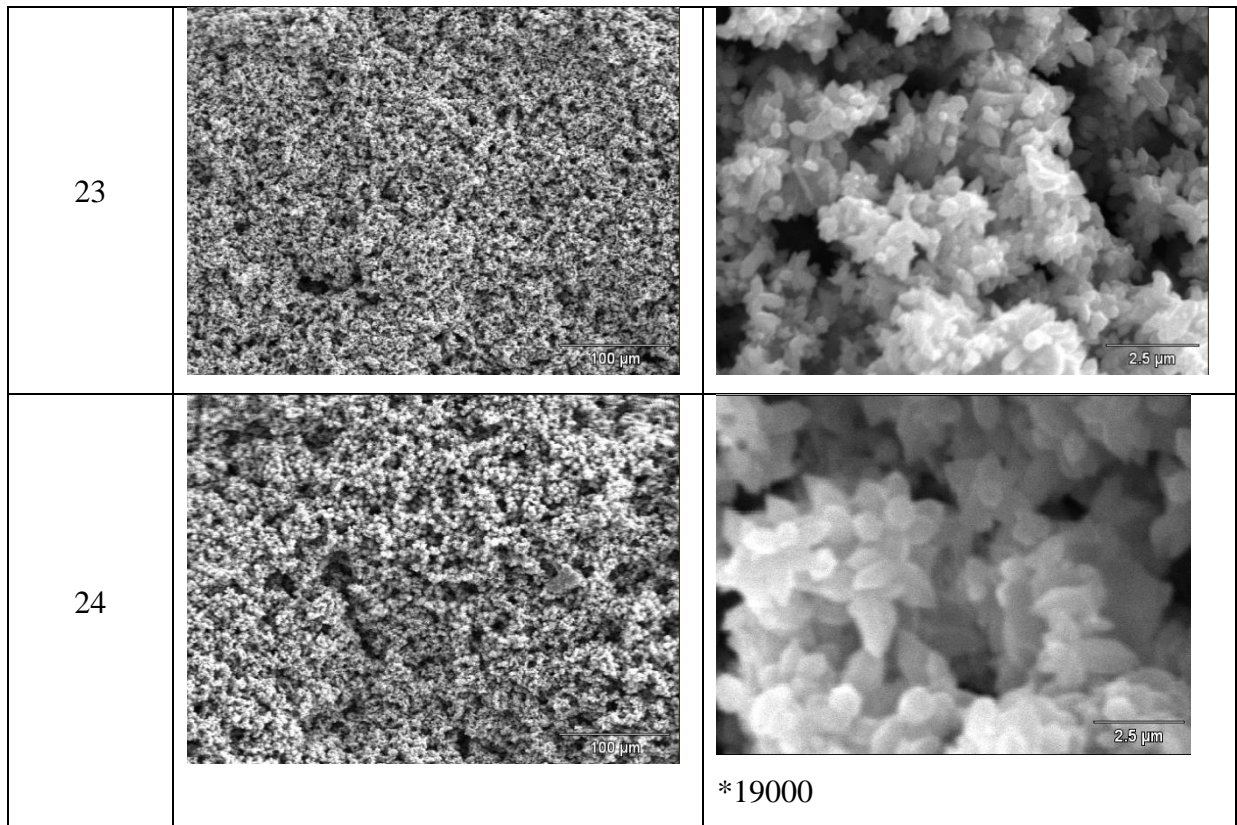
<p>9</p>	 <p>100 μm</p>	 <p>2.5 μm</p>
<p>16</p>	 <p>100 μm</p>	 <p>2.5 μm</p>
<p>17</p>	 <p>100 μm</p> <p>*500</p>	 <p>2.5 μm</p>
<p>18</p>	 <p>100 μm</p>	 <p>2.5 μm</p>



19	 <p>100 μm</p>	 <p>2.5 μm</p>
20	 <p>100 μm</p>	 <p>2.5 μm</p>
21	 <p>100 μm</p>	 <p>2.5 μm</p>
22	 <p>100 μm</p>	 <p>2.5 μm</p>

\*12000

\*25000



A análise das imagens do Quadro 3.4 permite compreender um pouco melhor a formação das microestruturas de ZnO. Tanto para o zinco quanto para o cobre, em algumas amostras é possível perceber um “gramado” revestindo a superfície, conforme destacado na Figura 3.7. Isso indica que a formação das estruturas tem início na superfície do substrato e não na suspensão. Com base nos aumentos de 300 vezes, nitidamente observa-se um aumento da densidade de sólidos com o aumento do tempo de síntese. Observa-se também que a partir de 16 horas se síntese surgem estruturas irregulares aglomeradas em microesferas.



**Figura 3.7** – Ampliação da formação de filme de ZnO em três horas de síntese (ampliação de 15000 vezes).

Quando se associa a morfologia do catalisador à sua atividade fotocatalítica, é possível constatar que a presença unicamente de bastões hexagonais perfeitos nem sempre resulta em uma elevada atividade fotocatalítica. No caso do vidro, houve pouca ou nenhuma ordenação no crescimento das microestruturas, implicando em uma baixa atividade fotocatalítica. Fato este que também ocorreu em alguns pontos do planejamento de experimentos para os metais usados como substratos. Pode-se tomar como exemplo o experimento 13 da placa de zinco e o experimento 1 do cobre, com 11% e 14% de degradação de rodamina B, respectivamente.

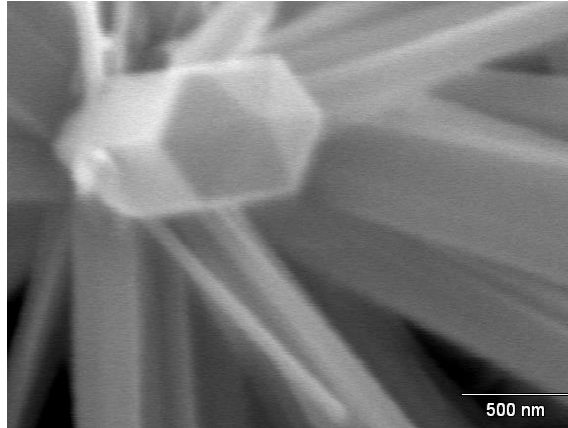
Para as placas cujo material apresentou um crescimento predominantemente ordenado, como é o caso das placas de cobre dos experimentos 8 e 18, é possível obter valores maiores de degradação de rodamina, em torno de 63% e 57%, respectivamente. Entretanto, a análise das placas de zinco fornece uma informação importante sobre o efeito da morfologia na atividade fotocatalítica do material. Ao se comparar as amostras de zinco dos pontos 6 e 18 do planejamento de experimentos, constata-se que uma morfologia intermediária, não perfeitamente ordenada, é a que apresenta maior atividade fotocatalítica. A amostra 18 de zinco, com um padrão perfeito de bastões hexagonais agrupados na forma de flores, apresentou uma porcentagem de degradação significativamente menor do que o ponto 6, com 57% de remoção em comparação com os 80% da amostra menos ordenada. Porém, além da morfologia, outros fatores podem afetar a atividade fotocatalítica, como difusão mássica, por exemplo (além de cargas de superfície, cristalinidade, potencial redox e energia de *band gap*). A amostra de zinco do experimento 18, que apresenta boa ordenação das estruturas sintetizadas também apresenta uma camada espessa de sólido, o que pode atuar como uma barreira física para a difusão das moléculas de corante até os sítios de adsorção do semicondutor.

Salienta-se que para esta análise é feita uma varredura sobre a amostra com um feixe de elétrons muito pequeno, sendo necessário conhecimento e habilidade do analista para poder relatar resultados que representem a maior composição da amostra, e não apenas uma região pontual. Através de uma análise minuciosa foi possível constatar regiões com diferentes formações morfológicas, conforme apresentado na imagem de ZnO 22 h com aumento de 10000 vezes no Quadro 3.4. Nesta micrografia estão presentes bastões alongados arranjados em “flores” e bastões menores, menos ordenados. Para mais detalhes consultar Apêndice B.

Logo, pode-se estimar que em uma mesma placa existam arranjos de hexágonos ordenados na forma de flores e arranjos irregulares, e que uma combinação de ambos pode ter um caráter benéfico no aumento da atividade fotocatalítica do material.



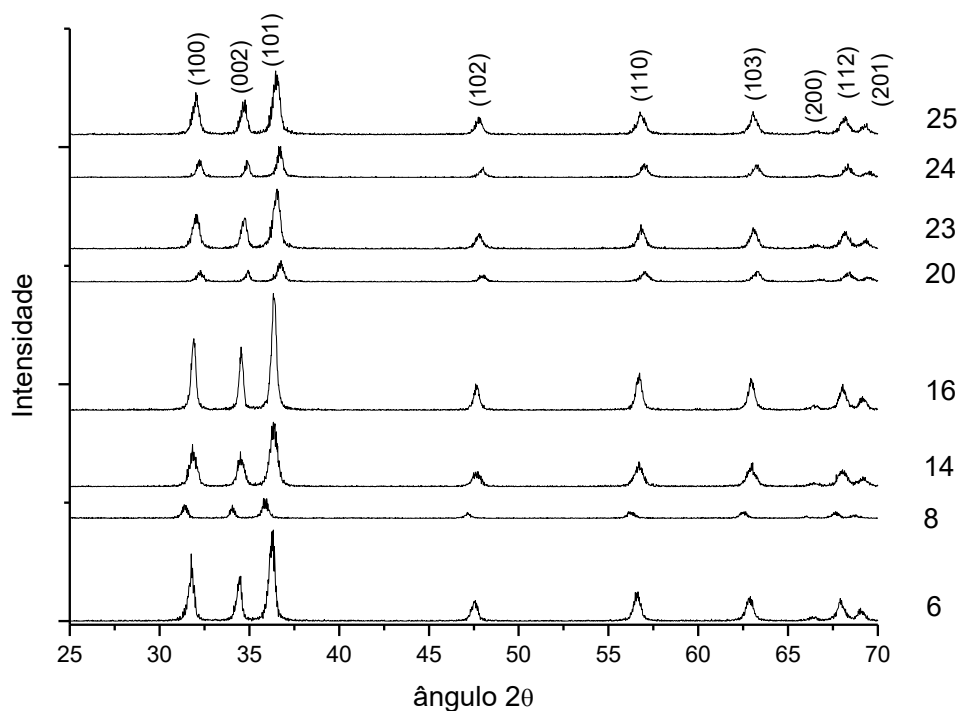
Uma análise em maior ampliação permite verificar que, por mais que apresentem tamanhos diferentes, os bastões de ZnO formados têm a mesma aparência, constituindo-se de prismas hexagonais com uma ponta direcionada para fora da flor, conforme se observa na Figura 3.8.



**Figura 3.8** – Estrutura hexagonal dos bastões de ZnO. Amostra de placa de zinco sintetizada em 22 horas, com ampliação de 50000 vezes.

### 3.5 DRX

A cristalografia dos depósitos sólidos presentes no fundo das autoclaves foi analisada por difração de raio X, e os difratogramas de algumas amostras do planejamento de experimentos são apresentados na Figura 3.9. As amostras estudadas apresentam estrutura cristalina, e todos os picos presentes nos difratogramas podem ser atribuídos à estrutura hexagonal wurtzita.



**Figura 3.9** – Difratomogramas dos resíduos presentes nas autoclaves para diferentes pontos do planejamento de experimentos.

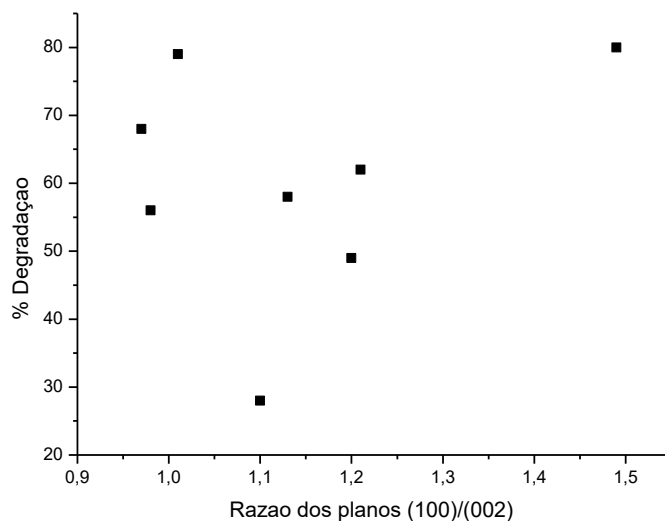
Quando comparados os difratogramas das amostras 8 e 16, ambas sintetizadas com uma razão molar de NaOH/Zn de 6, por 36 horas, a uma temperatura de 115 °C, diferindo apenas na razão molar de frutose, 4 e 14, respectivamente, há uma grande diferença na intensidade dos picos cristalinos. Para estas condições, a frutose pode estar atuando como inibidora à formação da fase cristalina wurtzita.

Estabelecendo-se uma relação entre os planos (100) e (002), conforme apresentado na Tabela 3.4, pode-se observar que nos experimentos 20 e 24 há uma inversão no eixo preferencial de crescimento. Enquanto nas demais amostras há uma orientação preferencial no sentido do plano (1 0 0), as amostras 20 e 24 apresentam um crescimento preferencial no eixo c do plano (0 0 2).

Tabela 3.4 – Relação dos planos (100)/(002) em amostras do planejamento de experimentos.

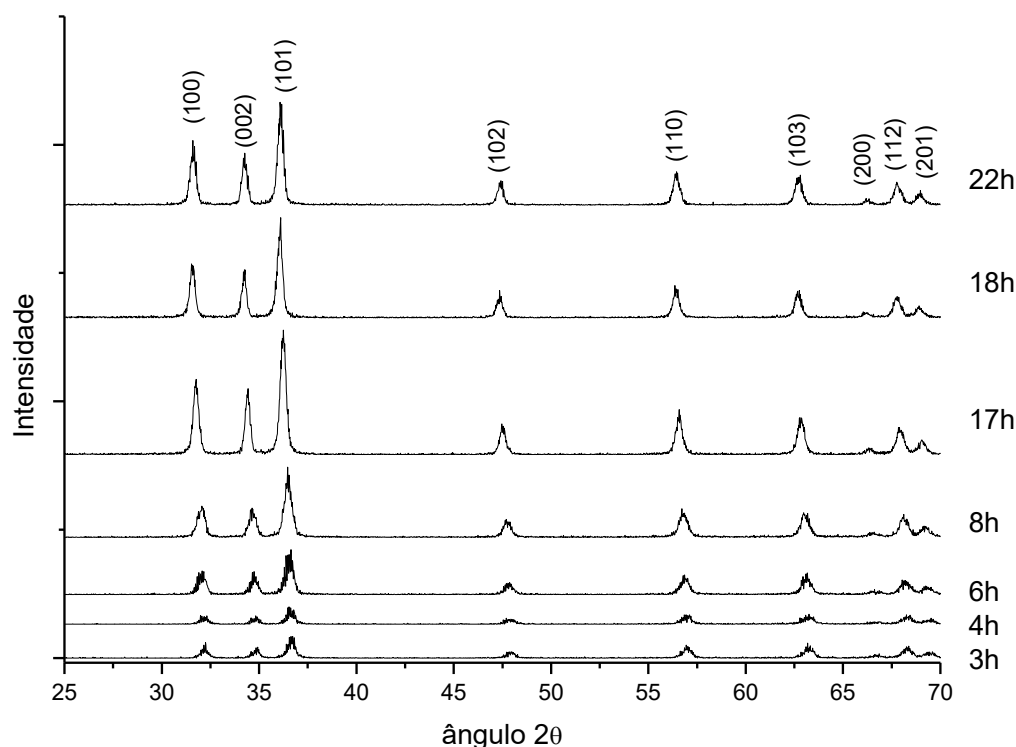
Amostra	6	8	14	16	20	23	24	25
(100)/(002)	1,49	1,01	1,20	1,13	0,97	1,10	0,98	1,21
% Degrad.	80	79	49	58	68	28	56	62

Para compreender melhor o efeito da razão dos picos na atividade fotocatalítica, alguns resultados podem ser visualizados na Figura 3.10. Nesta figura pode ser observado que, ao contrário do que alguns autores mencionam (HAN *et al.*, 2009; YANG *et al.*; 2012; TIAN *et al.*, 2011), não há uma relação entre o crescimento preferencial dos planos com a atividade fotocatalítica.



**Figura 3.10** – Distribuição da porcentagem de degradação em relação à razão dos planos (100)/(002).

Em relação ao tempo de síntese, a Figura 3.11 apresenta os difratogramas de algumas amostras obtidas com diferentes tempos para se estudar a formação das microestruturas. Observa-se, novamente, a formação de picos atribuídos à fase cristalina wurtzita, mesmo em tempos curtos, como 3 horas.



**Figura 3.11** – Difratogramas dos resíduos presentes no fundo das autoclaves para diferentes tempos.

### 3.6 SAXS

O conjunto de dados unificados de SAXS mostra que os materiais apresentam uma organização em dois níveis. O ajuste do nível 1, que fica na região  $q > 0,03 \text{ \AA}^{-1}$ , permite determinar o raio de giro das partículas primárias. O nível 2, localizado na região  $q < 0,01 \text{ \AA}^{-1}$ , fornece informações da organização da partícula. Para determinação das estruturas de fragmentação das partículas deve-se observar a lei de potência ( $I \propto q^{-P}$ ), onde valores de expoente entre 1,0 e 3,0 indicam que a estrutura da partícula secundária é um fractal de massa, e expoentes entre 3,0 e 4,0 indicam um fractal de superfície. Quando o expoente é igual a 4,0, as partículas têm um núcleo denso e superfície uniforme, e a partícula é denominada Porod (Schmidt, 1989).

A Tabela 3.5 apresenta os valores do diâmetro da partícula, raio de giro e expoente P das amostras sintetizadas. A título de comparação são apresentados resultados do catalisador comercial ZnO Merck.

**Tabela 3.5** – Composição das amostras em relação ao diâmetro da partícula, raio de giro e número de Porod.

Amostra	Dp (nm)	Rg (nm)	P
ZnO Merck	0,374	0,29	4
ZnO sint. Novo	0,387	0,30	3,95
ZnO Rec. 1h	0,400	0,31	3,89
ZnO Rec. 3h	0,594	0,46	3,80

A relação que permite calcular o diâmetro da partícula através de dados de SAXS é a seguinte:

$$D_p = \sqrt{\frac{5}{3}} Rg$$

Através dos resultados apresentados acima se pode constatar que a amostra de catalisador comercial tem uma estrutura de Porod, enquanto que as demais caracterizam-se como fractais de superfície. Observa-se uma diferença do valor de P entre a amostra de ZnO sintetizada sem uso (ZnO sint. novo) e a amostra reutilizada e recuperada com UV por três horas (ZnO recuperado 3h). Esta observação indica o efeito da radiação UV na estrutura do material, direcionando o mesmo para um fractal de superfície. Foi possível observar também um aumento no diâmetro da partícula com o aumento da exposição à irradiação UV.

Com base nos resultados já discutidos, nanobastões em pó e imobilizados em placas de zinco sintetizados com as condições que possibilitaram a maior degradação de corante – 12 horas, 115 °C, razão molar Na/Zn 6 e Zn/frutose 4 – foram utilizados na degradação de contaminantes em fase gasosa.

### 3.7 Degradação Fotocatalítica de COVs

A seguir serão apresentados os resultados utilizando além de nanobastões de ZnO sintetizados, ZnO comercial e TiO<sub>2</sub> P25. Os resultados apresentados compreendem todas as tentativas de operação do sistema fotocatalítico, incluído três diferentes reatores e várias configurações. Para tanto dois compostos alvo foram utilizados, sendo um hidrofílico – acetona – e outro hidrofóbico – limoneno. A revisão da literatura indicou que os compostos mencionados são possíveis de ser degradados por fotocatalise. Ourrad *et al.* (2015) e Kibanova *et al.* (2009) estudaram a degradação de limoneno utilizando TiO<sub>2</sub>, enquanto que

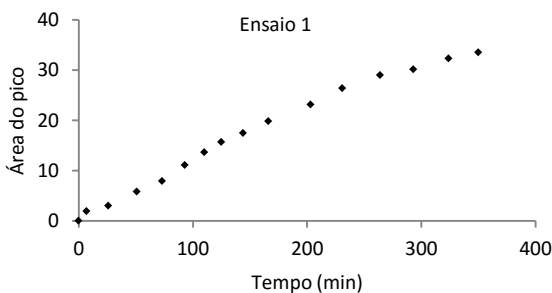
Coronado *et al.* (2003) e Wan *et al.* (2010) estudaram a degradação de acetona com TiO<sub>2</sub> e compostos de ZnO, respectivamente. Salienta-se que o número de publicações tratando de fotocatalise heterogênea em fase gasosa ainda é pequeno quando comparado à fase aquosa. Uma breve busca na base de dados Sciencedirect no dia 07 de janeiro de 2016, retornou 9.125 entradas para a palavra “*photocatalysis*” no campo *Title, Abstract or keywords*, e 826 para “*photocatalysis+gas phase*”. Estudos de degradação fotocatalítica de COV, principalmente terpenos, utilizando ZnO não são facilmente encontrados na literatura. Apenas 85 entradas foram encontradas numa busca por “*photocatalysis+terpenes*” na última década.

### 3.7.1 Reator Labirinto

A proposta deste *design* de reator é promover um contato eficiente entre contaminante e semicondutor. Posicionando a lâmpada externamente ao reator, as conexões elétricas são preservadas e a vida útil da lâmpada é aumentada, pois não há adsorção de subprodutos na superfície da mesma.

Para que fosse possível observar a queda de concentração do contaminante com o tempo, causada pela ação do fotocatalisador, era necessário primeiramente estabelecer uma condição de concentração inicial constante, característica do estado estacionário. Assim, uma serie de experimentos foi realizada a fim de se determinar as condições operacionais para o estado estacionário. A Tabela 3.6 sumariza os ensaios iniciais no reator labirinto.

**Tabela 3.6**– Relação das condições experimentais e resultados obtidos para determinação da condição de partida do Reator Labirinto.

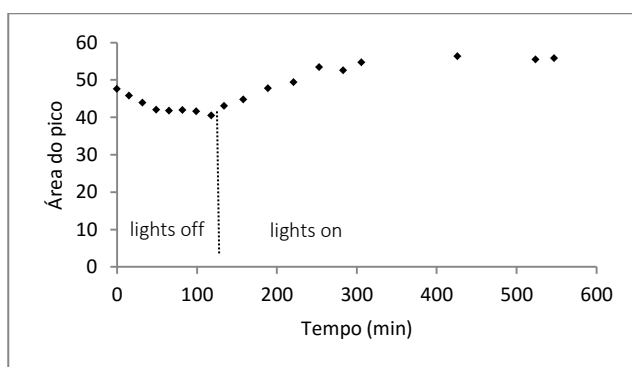
Condições Experimentais	Resultado																																								
Composto: Limoneno 117,88 ppm Vazão de circulação: 2 L min <sup>-1</sup> Irradiação: Não Catalisador: Não Evaporação contaminante: chapa de aquecimento, 45 °C	 <p>Ensaio 1</p> <table border="1"> <caption>Dados estimados do gráfico de dispersão</caption> <thead> <tr> <th>Tempo (min)</th> <th>Área do pico</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>20</td><td>2</td></tr> <tr><td>40</td><td>4</td></tr> <tr><td>60</td><td>6</td></tr> <tr><td>80</td><td>8</td></tr> <tr><td>100</td><td>10</td></tr> <tr><td>120</td><td>12</td></tr> <tr><td>140</td><td>14</td></tr> <tr><td>160</td><td>16</td></tr> <tr><td>180</td><td>18</td></tr> <tr><td>200</td><td>20</td></tr> <tr><td>220</td><td>22</td></tr> <tr><td>240</td><td>24</td></tr> <tr><td>260</td><td>26</td></tr> <tr><td>280</td><td>28</td></tr> <tr><td>300</td><td>30</td></tr> <tr><td>320</td><td>32</td></tr> <tr><td>340</td><td>34</td></tr> <tr><td>360</td><td>36</td></tr> </tbody> </table>	Tempo (min)	Área do pico	0	0	20	2	40	4	60	6	80	8	100	10	120	12	140	14	160	16	180	18	200	20	220	22	240	24	260	26	280	28	300	30	320	32	340	34	360	36
Tempo (min)	Área do pico																																								
0	0																																								
20	2																																								
40	4																																								
60	6																																								
80	8																																								
100	10																																								
120	12																																								
140	14																																								
160	16																																								
180	18																																								
200	20																																								
220	22																																								
240	24																																								
260	26																																								
280	28																																								
300	30																																								
320	32																																								
340	34																																								
360	36																																								

<p>Composto: Limoneno 117,88 ppm                  Vazão de circulação: 2 L min<sup>-1</sup>                  Irradiação: Não                  Catalisador: Não                  Evaporação contaminante: chapa de aquecimento, 75 °C</p>	<p>Ensaio 2</p> <table border="1"> <caption>Dados para Ensaio 2</caption> <thead> <tr> <th>Tempo (min)</th> <th>Área do Pico</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0</td><td>15</td></tr> <tr><td>25</td><td>18</td></tr> <tr><td>50</td><td>20</td></tr> <tr><td>75</td><td>22</td></tr> <tr><td>100</td><td>24</td></tr> <tr><td>125</td><td>26</td></tr> <tr><td>150</td><td>28</td></tr> <tr><td>175</td><td>30</td></tr> <tr><td>200</td><td>32</td></tr> <tr><td>225</td><td>34</td></tr> <tr><td>250</td><td>36</td></tr> <tr><td>270</td><td>42</td></tr> </tbody> </table>	Tempo (min)	Área do Pico	0	15	25	18	50	20	75	22	100	24	125	26	150	28	175	30	200	32	225	34	250	36	270	42								
Tempo (min)	Área do Pico																																		
0	15																																		
25	18																																		
50	20																																		
75	22																																		
100	24																																		
125	26																																		
150	28																																		
175	30																																		
200	32																																		
225	34																																		
250	36																																		
270	42																																		
<p>Composto: Limoneno 70 ppm                  Vazão de circulação: 2 L min<sup>-1</sup>                  Irradiação: Não                  Catalisador: Não                  Evaporação contaminante: manta de aquecimento 100 °C.</p>	<p>Ensaio 3</p> <table border="1"> <caption>Dados para Ensaio 3</caption> <thead> <tr> <th>Time (min)</th> <th>Área do pico</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0</td><td>9</td></tr> <tr><td>15</td><td>11</td></tr> <tr><td>30</td><td>12</td></tr> <tr><td>45</td><td>10</td></tr> <tr><td>60</td><td>10</td></tr> <tr><td>80</td><td>22</td></tr> <tr><td>100</td><td>23</td></tr> <tr><td>120</td><td>15</td></tr> <tr><td>140</td><td>14</td></tr> <tr><td>160</td><td>12</td></tr> <tr><td>180</td><td>13</td></tr> </tbody> </table>	Time (min)	Área do pico	0	9	15	11	30	12	45	10	60	10	80	22	100	23	120	15	140	14	160	12	180	13										
Time (min)	Área do pico																																		
0	9																																		
15	11																																		
30	12																																		
45	10																																		
60	10																																		
80	22																																		
100	23																																		
120	15																																		
140	14																																		
160	12																																		
180	13																																		
<p>Composto: Limoneno 100 ppm                  Vazão de circulação: 10 L min<sup>-1</sup>                  Irradiação: Não                  Catalisador: Não                  Evaporação contaminante: manta de aquecimento 100 °C.</p>	<p>Ensaio 4</p> <table border="1"> <caption>Dados para Ensaio 4</caption> <thead> <tr> <th>Tempo (min)</th> <th>Área do pico</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0</td><td>1</td></tr> <tr><td>15</td><td>45</td></tr> <tr><td>30</td><td>42</td></tr> <tr><td>45</td><td>42</td></tr> <tr><td>60</td><td>40</td></tr> <tr><td>75</td><td>40</td></tr> <tr><td>90</td><td>40</td></tr> <tr><td>105</td><td>38</td></tr> <tr><td>120</td><td>38</td></tr> <tr><td>135</td><td>36</td></tr> <tr><td>150</td><td>36</td></tr> <tr><td>165</td><td>36</td></tr> <tr><td>180</td><td>35</td></tr> <tr><td>195</td><td>34</td></tr> <tr><td>210</td><td>36</td></tr> <tr><td>225</td><td>34</td></tr> </tbody> </table>	Tempo (min)	Área do pico	0	1	15	45	30	42	45	42	60	40	75	40	90	40	105	38	120	38	135	36	150	36	165	36	180	35	195	34	210	36	225	34
Tempo (min)	Área do pico																																		
0	1																																		
15	45																																		
30	42																																		
45	42																																		
60	40																																		
75	40																																		
90	40																																		
105	38																																		
120	38																																		
135	36																																		
150	36																																		
165	36																																		
180	35																																		
195	34																																		
210	36																																		
225	34																																		
<p>Composto: Limoneno 100 ppm                  Vazão de circulação: 10 L min<sup>-1</sup>                  Irradiação: Não                  Catalisador: Não                  Evaporação contaminante: manta de aquecimento 100 °C.</p>	<p>Ensaio 5</p> <table border="1"> <caption>Dados para Ensaio 5</caption> <thead> <tr> <th>Tempo (min)</th> <th>Área do pico</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0</td><td>8</td></tr> <tr><td>15</td><td>30</td></tr> <tr><td>30</td><td>35</td></tr> <tr><td>45</td><td>35</td></tr> <tr><td>60</td><td>35</td></tr> <tr><td>75</td><td>35</td></tr> <tr><td>90</td><td>35</td></tr> <tr><td>105</td><td>36</td></tr> <tr><td>120</td><td>36</td></tr> <tr><td>180</td><td>38</td></tr> </tbody> </table>	Tempo (min)	Área do pico	0	8	15	30	30	35	45	35	60	35	75	35	90	35	105	36	120	36	180	38												
Tempo (min)	Área do pico																																		
0	8																																		
15	30																																		
30	35																																		
45	35																																		
60	35																																		
75	35																																		
90	35																																		
105	36																																		
120	36																																		
180	38																																		

No ensaio 1, 0,42 mL de limoneno foram adicionados à um Erlenmeyer com capacidade para 125 mL, o qual foi aquecido em uma chapa de aquecimento a 45 °C. O circuito fechado era mantido em escoamento por uma bomba a vácuo: bomba → reator → GC → Erlenmeyer → bomba. Para o ensaio 2 a temperatura da chapa de aquecimento foi aumentada para 75 °C.

No ensaio 3 a chapa de aquecimento foi substituída por uma manta térmica mantida em 100 °C, o volume de limoneno adicionado passa a ser de 0,25 mL e uma bomba a vácuo é usado para coleta de amostras, o circuito fechado passa a ser: bomba → reator → Erlenmeyer → bomba. Ainda observando-se oscilações nos valores da área do pico, uma camada de isolante térmico foi acondicionada em baixo do reator, evitando assim condensação de limoneno por diferença de temperatura. Os dados obtidos nos ensaios 4 e 5 indicam que o estado estacionário, na ausência de iluminação, foi obtido.

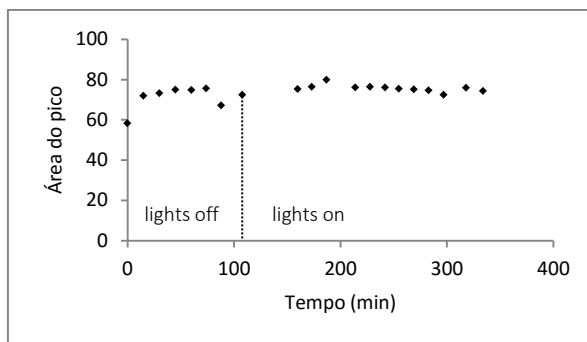
A partir da determinação do estado estacionário inicial, procurou-se realizar ensaios para determinar o efeito apenas da irradiação UV sobre a molécula. Os resultados dos ensaios de verificação de fotólise são apresentados na Figura 3.12, sendo que as luzes foram ligadas após o tempo necessário para se observar estado estacionário inicial.



**Figura 3.12** – Investigação da ocorrência de fotólise do limoneno em reator labirinto sob irradiação UV ( $C_{\text{lim}} = 81 \text{ ppm}$ ,  $\bar{I} = 11 \text{ W m}^{-2}$ ).

A inclinação crescente dos pontos após início da iluminação indica que o calor proveniente das lâmpadas causa uma mudança para um novo estado estacionário. A temperatura externa do reator passa de 25 °C para 57 °C. O aumento dos valores da área do pico de limoneno pode ser associado a um novo estado de equilíbrio estabelecido quando moléculas adsorvidas nas paredes do reator são desorvidas pelo aumento da temperatura. Para manter a temperatura do meio reacional constante antes e após o acendimento das lâmpadas foi necessário instalar um *cooler* adjacente ao reator. Esta modificação possibilitou o estabelecimento de um único estado estacionário para a concentração inicial nas fases de escuro e iluminação, a uma temperatura aproximada de 30 °C. Os resultados são apresentados na Figura 3.13.



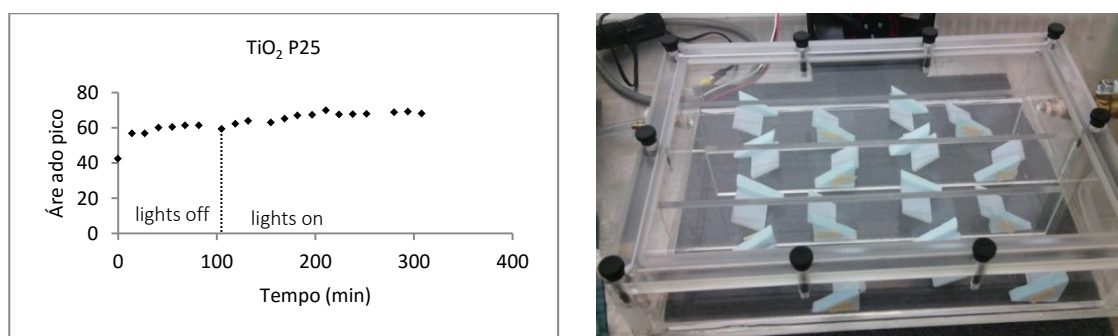


**Figura 3.13** – Investigação da ocorrência de fotólise do limoneno em reator labirinto com temperatura controlada ( $C_{\text{lim}} = 81 \text{ ppm}$ ,  $\bar{I} = 11 \text{ W m}^{-2}$ )

Conhecendo-se as condições operacionais necessárias para o estado estacionário, a investigação da degradação fotocatalítica de limoneno teve início.

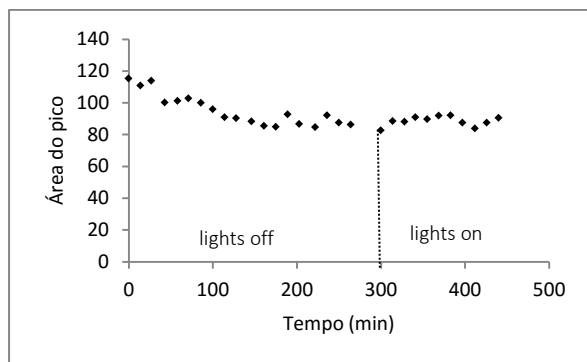
#### *Degradação fotocatalítica de limoneno*

Inicialmente o fotocatalisador comercial  $\text{TiO}_2$  P25 foi utilizado nos testes de degradação, imobilizado em placas de vidro por *dipcoating*. Dezesesseis placas foram distribuídas nos canais do reator formando um ângulo de  $40^\circ$  com a base, desta forma a superfície da placa é iluminada por completo e a configuração permite uma boa mistura do fluido. A Figura 3.14 apresenta a disposição das placas no reator e a curva obtida.



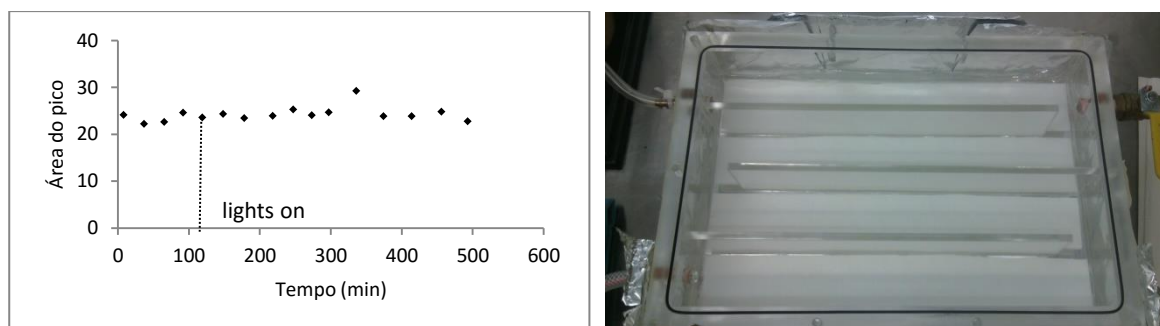
**Figura 3.14** – Degradação fotocatalítica de limoneno em reator labirinto ( $C_{\text{lim}} = 100 \text{ ppm}$ , vazão da bomba =  $10 \text{ L min}^{-1}$ ,  $C_{\text{cat}} = 0,055 \text{ g L}^{-1}$ ).

Nas condições experimentais aplicadas não se observou redução na concentração de limoneno no sistema. Considerando a possibilidade de que não houvessem radicais hidroxila suficientes no meio para promover a degradação do contaminante, 2 mL de água foram adicionados ao frasco de alimentação juntamente com o limoneno. A Figura 3.15 apresenta o resultado com adição de água ao sistema, observando-se que esta medida foi ineficiente.



**Figura 3.15** – Degradação fotocatalítica de limoneno em reator labirinto ( $C_{\text{lim}} = 100$  ppm, vazão da bomba =  $10 \text{ L min}^{-1}$ ,  $C_{\text{cat}} = 0,055 \text{ g L}^{-1}$ ,  $V_{\text{água}} = 2 \text{ mL}$ ).

Considerando-se a hipótese de que a relação massa de limoneno/massa de fotocatalisador pudesse ser insuficiente, a quantidade de catalisador no reator foi aumentada. Para tanto impregnou-se lã de vidro com P25 por *dipcoating*. As tiras de lã de vidro foram colocadas na base do reator, com uma massa total de catalisador igual a 2 g. O resultado pode ser observado na Figura 3.16. Diferentemente dos ensaios anteriores, as lâmpadas foram mantidas acesas desde a partida do reator para manter a temperatura constante, e o mesmo foi enrolado em papel alumínio para a fase de escuro.



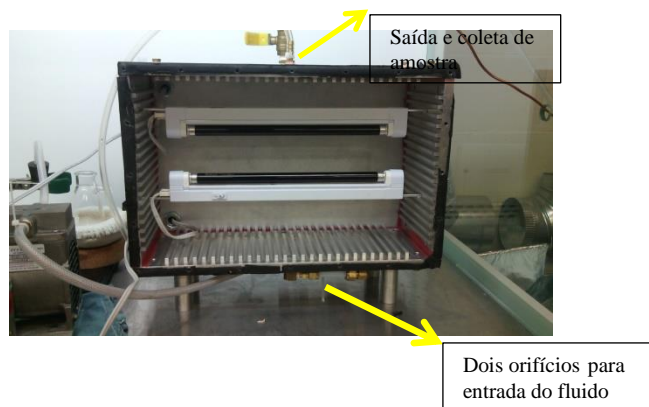
**Figura 3.16** – Degradação fotocatalítica de limoneno em reator labirinto ( $C_{\text{lim}} = 81$  ppm,  $C_{\text{cat}} = 0,77 \text{ g L}^{-1}$ ,  $V_{\text{água}} = 5 \text{ mL}$ ).

Apesar de todos os esforços, não foi observada degradação fotocatalítica de limoneno no Reator Labirinto. Sabendo-se que esta reação ocorre, como foi relatado na revisão bibliográfica, o reator foi considerado inadequado para os ensaios planejados no presente trabalho. Conseqüentemente, um reator de aço inoxidável previamente projetado pelo grupo da professora Madhumita para degradação de COV foi utilizado. A seguir serão apresentados os resultados referentes a este reator.

### 3.7.2 Reator de Aço Inoxidável

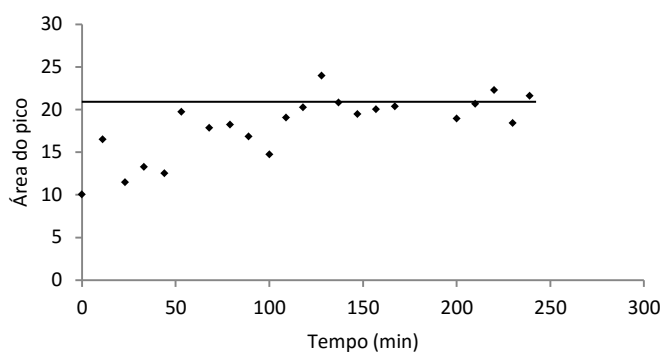
#### *Degradação fotocatalítica de limoneno*

A configuração inicial de operação do reator de aço inoxidável foi mantida como estava sendo usada anteriormente, conforme apresentada na Figura 3.17.



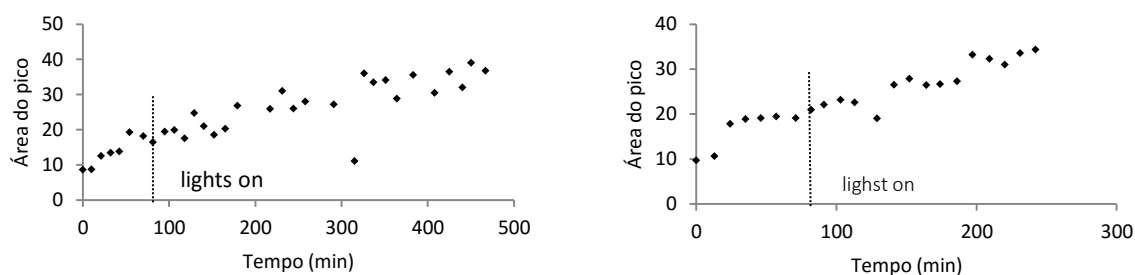
**Figura 3.17** – Configuração inicial do reator de aço inoxidável utilizada nos ensaios de degradação fotocatalítica.

Como foi possível observar nos ensaios realizados no Reator Labirinto, o limoneno não sofre alteração significativa em sua molécula por absorção de luz UV unicamente ( $\lambda_{\text{máx.}} = 365 \text{ nm}$ ), e a temperatura do sistema deve ser mantida constante nas fases de escuro e iluminação. Na configuração do reator de aço inox, na qual as lâmpadas são colocadas dentro do reator, é impossível determinar um único equilíbrio, pois, com o acendimento das lâmpadas, uma perturbação no sistema é causada pelo aumento da temperatura. Assim sendo, as lâmpadas foram mantidas acesas desde a partida do reator. Na Figura 3.18 observa-se o estabelecimento do estado estacionário no reator de aço inoxidável, o que ocorre em pouco mais de 100 minutos.



**Figura 3.18**– Estabelecimento do estado estacionário no de limoneno no reator de aço inoxidável ( $C_{\text{lim}} = 19$  ppm,  $\bar{I} = 20,1 \text{ W m}^{-2}$ ,  $V_{\text{água}} = 5 \text{ mL}$ ).

Tendo-se estabelecido o estado estacionário, o próximo passo foi realizar ensaios na presença de fotocatalisador. A Figura 3.19 apresenta a tentativa de degradação de limoneno utilizando fibras de vidro – 3.19a uma camada e 3.19b duas camadas – revestidas com P25 por *spraycoating*. O catalisador imobilizado em fibra de vidro era colocado entre as lâmpadas apresentadas na Figura 3.17. A malha da fibra permitia a passagem do fluido, porém, o posicionamento da entrada e saída do reator é propício para a formação de zonas mortas. Para evitar a formação de zonas mortas, um dispersor foi instalado na entrada do reator, fazendo com que o fluido tenha uma melhor dispersão no interior do mesmo (Figura 3.20).



**Figura 3.19** – Degradação fotocatalítica de limoneno em reator de aço inoxidável. (a)  $C_{\text{lim}} = 55$  ppm,  $\bar{I} = 2,01 \text{ mW cm}^{-2}$ ,  $C_{\text{cat}} = 0,039 \text{ g L}^{-1}$ ,  $V_{\text{água}} = 5 \text{ mL}$ . (b)  $C_{\text{lim}} = 55$  ppm,  $\bar{I} = 2,01 \text{ mW cm}^{-2}$ ,  $C_{\text{cat}} = 0,074 \text{ g L}^{-1}$ ,  $V_{\text{água}} = 5 \text{ mL}$ .



**Figura 3.20** – Melhoria implementada no reator de aço inoxidável: instalação de um dispersor de fluxo.

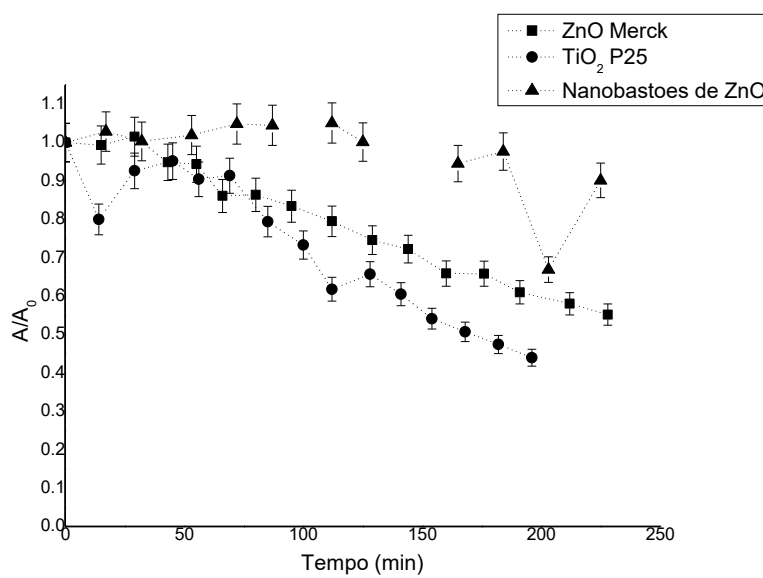
Outra modificação na configuração do reator foi feita de modo a maximizar o contato contaminante/catalisador/luz incidente. Uma folha de lã de vidro com as dimensões correspondentes à parede dos fundos do reator foi revestida com catalisador por *spraycoating*. A lã de vidro foi fixada na parede e o dispersor de fluxo foi colocado na junção próxima a lã de vidro de modo que o fluxo, além de melhor distribuído, seja forçado sobre a superfície do catalisador. O arranjo das lâmpadas também foi modificado, agora com quatro lâmpadas colocadas a dois centímetros do catalisador, conforme se observa na Figura 3.21.



**Figura 3.21** – Melhoria implementada no reator de aço inoxidável: lã de vidro impregnada com fotocatalisador colocada na parede do reator e quatro lâmpadas voltadas para o catalisador.

Para diminuir as oscilações causadas por condensação do contaminante nas paredes do reator a temperatura foi elevada com o uso de um aquecedor doméstico. Deste modo, a temperatura interna do reator, com uma umidade relativa superior a 93%, foi mantida em 54 °C e a temperatura da parede 80 °C. Nestas condições foi possível observar a ação da fotocatalise heterogênea sobre o limoneno. O sistema foi mantido no escuro por duas horas para garantir que o estado estacionário tenha sido atingido e então a reação fotocatalítica teve início. A Figura 3.22 apresenta a concentração residual normalizada do contaminante.

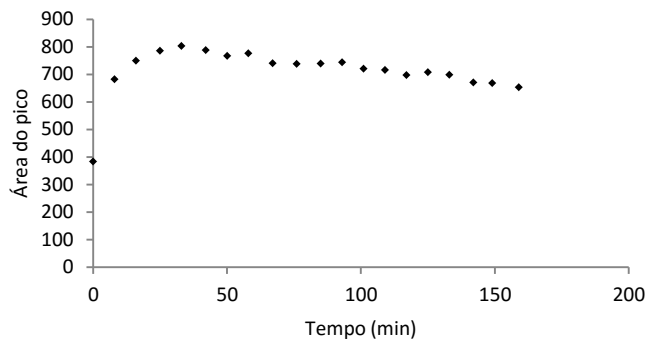
Apesar das pequenas oscilações nos valores medidos, pode-se observar claramente que o  $\text{TiO}_2$  é mais eficiente na degradação fotocatalítica de limoneno do que  $\text{ZnO}$ , especialmente na forma de nanobastões, que apresentaram atividade fotocatalítica bem inferior aos demais materiais (inferior a 10% de degradação). Após quatro horas de reação, 70% de D-limoneno foi removido utilizando-se  $\text{TiO}_2$  enquanto que com  $\text{ZnO}$  a degradação foi de 45%.



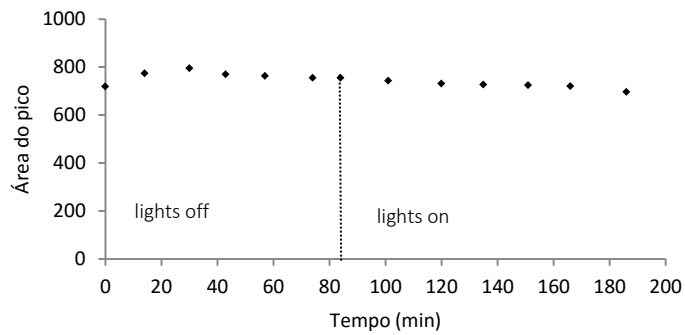
**Figura 3.22** – Degradação fotocatalítica de limoneno sob irradiação UV no reator de aço inox ( $I = 11 \text{ W m}^{-2}$ ,  $C_{\text{lim}} = 16 \text{ ppm}$ ,  $C_{\text{cat}} = 0,1 \text{ g L}^{-1}$ , superfície irradiada =  $775,6 \text{ cm}^2$ ).

### *Degradação fotocatalítica de acetona*

Um segundo contaminante, comumente usado em estudos de degradação fotocatalítica, foi utilizado como molécula alvo. Acetona pura foi adicionada diretamente no frasco de alimentação e a manta térmica foi ajustada para  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ . A Figura 3.23 apresenta a curva para determinação do estado estacionário de acetona no reator de aço inoxidável e a fotólise – pouco significativa – pode ser observada na Figura 3.24.

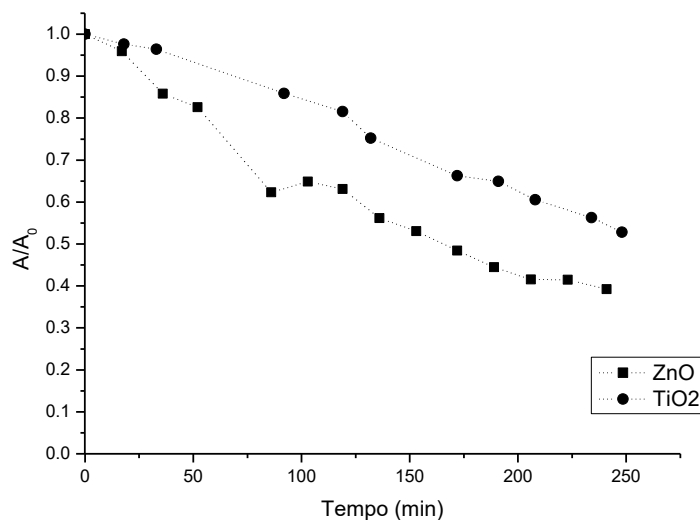


**Figura 3.23** – Determinação do estado estacionário para acetona no reator de aço inoxidável. ( $I = 11 \text{ W m}^{-2}$ ,  $C_{ac} = 16 \text{ ppm}$ ).



**Figura 3.24** – Fotólise de acetona no reator de aço inoxidável ( $I = 11 \text{ W m}^{-2}$ ,  $C_{ac} = 16 \text{ ppm}$ ).

A degradação fotocatalítica de acetona pôde então ser estudada, e a curva de decaimento da concentração é apresentada na Figura 3.25. Ao contrário do que foi observado na degradação fotocatalítica de D-limoneno, para a acetona o fotocatalisador ZnO Merck foi mais eficiente. No tempo de reação investigado, a degradação total de acetona utilizando ZnO Merck foi de 61%, enquanto que do  $\text{TiO}_2$  P25 foi de 48%.



**Figura 3.25** – Degradação fotocatalítica de acetona sob irradiação UV ( $I = 11 \text{ W m}^{-2}$ ,  $C_{\text{cat}} = 0,1 \text{ g L}^{-1}$ , superfície irradiada =  $775,6 \text{ cm}^2$ ).

Devido à limitação de tempo e de material disponível, a aplicação dos filmes de nanobastões de ZnO imobilizados em placas não foi possível de ser estudada no período do doutorado sanduíche. De modo a complementar os resultados, novos ensaios, utilizando o catalisador imobilizado escolhido na primeira etapa deste trabalho, foram realizados no LARET/PPGEQ/UFRGS com um reator cilíndrico de vidro. Estes resultados passam a ser apresentados.

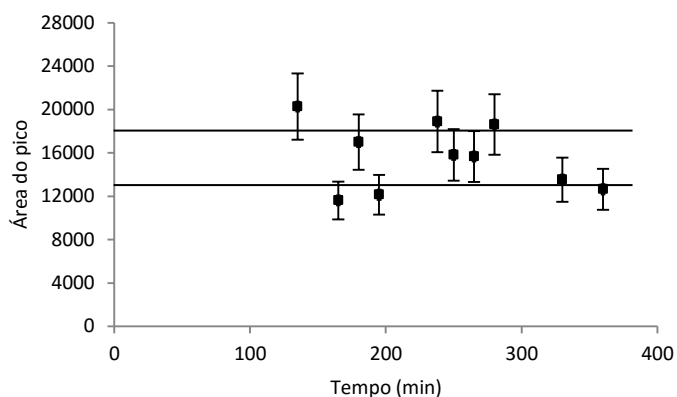
### 3.7.3 Reator de vidro

O reator de vidro disponível para os ensaios de degradação fotocatalítica não pode ser conectado em linha com o cromatógrafo gasoso, portanto as coletas e injeções foram feitas manualmente em triplicata. Nesta configuração,  $44 \mu\text{L}$  de acetona são adicionados diretamente no reator. A umidade relativa ambiente durante os experimentos foi de 76 a 94%. A Figura 3.26 apresenta os valores de área do pico para o ensaio de determinação do estado estacionário, o qual foi considerado aceitável transcorridos 150 minutos da partida do reator. A partir desta informação, investigou-se a fotólise da acetona neste reator, conforme apresentado na Figura 3.27. A ocorrência de fotólise pode ser desprezada, pois, a oscilação dos pontos amostrais ainda está dentro da faixa considerada de estado estacionário.

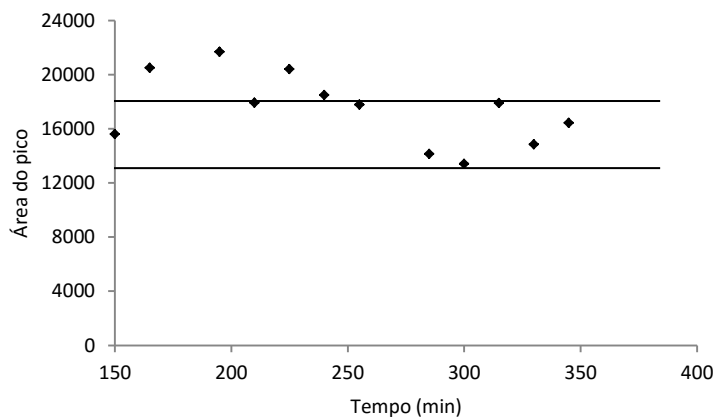
A principal fonte de erro deste procedimento pode ser atribuída à coleta e injeção manual. Para se obter um valor representativo, a amostragem foi feita em triplicata e o erro



associado é de 15%. A tendência ao estado estacionário é observada nos valores compreendidos entre as retas paralelas horizontais apresentadas na Figura 3.26.

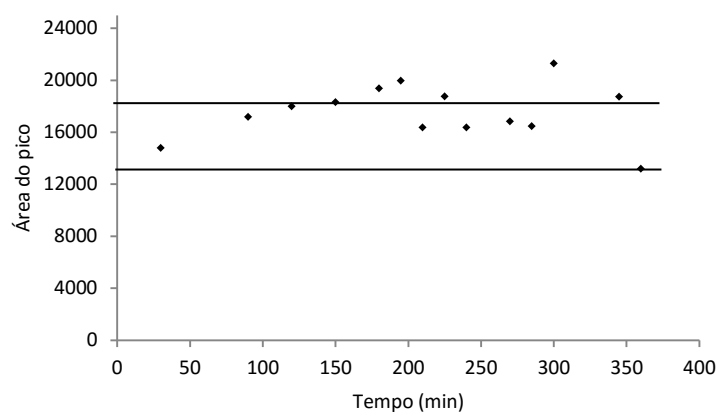


**Figura 3.26** – Determinação do estado estacionário da acetona em reator de vidro ( $C_{ac} = 198$  ppm).

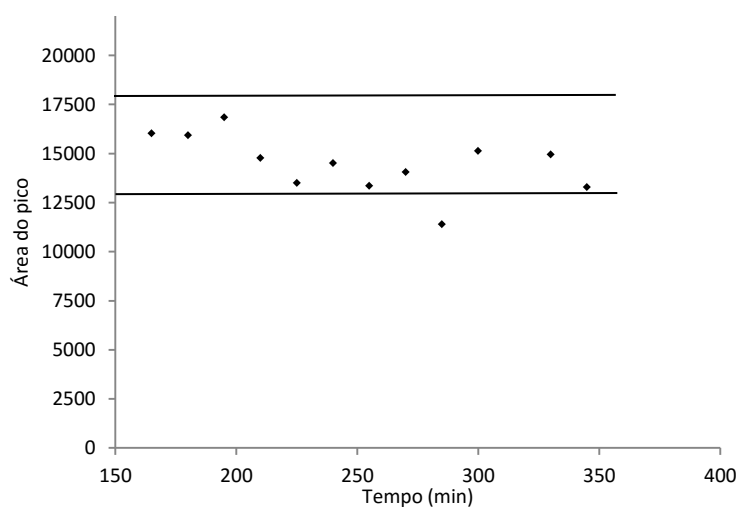


**Figura 3.27** – Investigação da fotólise da acetona em reator de vidro ( $C_{ac} = 198$  ppm,  $I = 9,8$  W m<sup>-2</sup>).

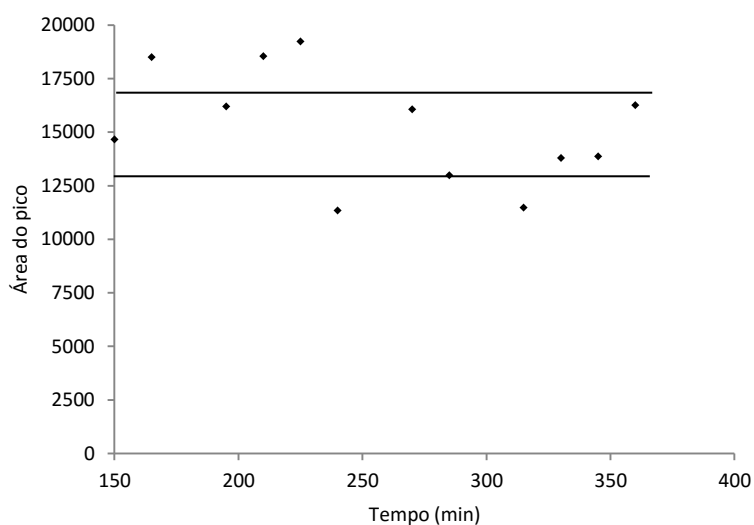
Para o reator de vidro novamente foram utilizados os catalisadores comerciais como referência. A Figura 3.28 apresenta a curva do ensaio de degradação de acetona com ZnO Merck, a Figura 3.29 o ensaio com TiO<sub>2</sub> P25 e a Figura 3.30 o ensaio com nanobastões.



**Figura 3.28** – Ensaio de degradação fotocatalítica de acetona em reator de vidro utilizando ZnO comercial ( $C_{ac} = 198$  ppm,  $I = 9,8$  W m<sup>-2</sup>,  $C_{cat} = 0,7$  g L<sup>-1</sup>).



**Figura 3.29** – Ensaio de degradação fotocatalítica de acetona em reator de vidro utilizando TiO<sub>2</sub> comercial ( $C_{ac} = 198$  ppm,  $I = 9,8$  W m<sup>-2</sup>,  $C_{cat} = 0,64$  g L<sup>-1</sup>).



**Figura 3.30** – Degradação fotocatalítica de acetona em reator de vidro utilizando nanobastões de ZnO ( $C_{ac} = 198$  ppm,  $I = 9,8$  W m<sup>-2</sup>,  $C_{cat} = 0,66$  g L<sup>-1</sup>).

### 3.8 Correlação dos Resultados

#### 3.8.1 Síntese dos nanobastões de ZnO

O crescimento de ZnO ocorre em duas etapas: nucleação e crescimento do cristal. A maioria dos trabalhos encontrados na literatura relata a necessidade de uma camada semente para que a etapa de nucleação ocorra (CHU *et al.*, 2009, KENANAKIS *et al.*, 2009). A metodologia proposta neste trabalho dispensa a camada de semente, e a nucleação acontece na solução coloidal sobre o substrato. Uma observação importante é o posicionamento das placas. Quando estas foram colocadas no fundo das autoclaves – sem inclinação –, não houve formação de filme sobre o substrato. A inclinação parece afetar a tendência de formar filmes, provavelmente devido ao gradiente de concentração na suspensão. A orientação cristalina do substrato é um dos principais fatores que determinam a morfologia das nanoestruturas formadas. A energia da interface ZnO/substrato é normalmente menor do que a energia entre ZnO/solução. Como resultado, núcleos tendem a se formar sobre o substrato, com uma razão de saturação menor, do que em solução. O substrato e a quantidade de NaOH aqui usados providenciaram a solução supersaturada para o crescimento de ZnO.

A razão molar NaOH/Zn foi a variável mais significativa neste estudo. O papel do composto alcalino tem sido discutido por diferentes autores. Com uma razão alcalina  $[HO^-] / [Zn^{2+}]$  menor do que 2, (CONDE *et al.*, 2011) relatam a formação de  $Zn(OH)_2$ . Para razões maiores que 2, as partículas cristalizam unicamente na forma de wurtzita. Confirmando esta associação, (YAMABI e IMAI, 2002) estudaram o pH de soluções aquosas. Com um pH de 6,0 – 9,0, a formação predominante foi de  $Zn(OH)_2$ , enquanto que wurtzita foi obtida com valores de pH entre 9,0 e 13,0. No presente trabalho, ZnO wurtzita foi a única fase cristalina obtida, sendo que o aumento da alcalinidade, através do aumento da razão NaOH/Zn, ocasionou a maior resposta de degradação de rodamina.

A frutose adicionada à síntese é associada com uma melhora na adesão do filme ao substrato, como foi reportado por (MA *et al.*, 2011). O uso de diferentes compostos orgânicos é encontrado na literatura, tanto para imobilização do filme, como para modificar a morfologia do cristal. (JIA *et al.*, 2008) observaram a inibição da hidrólise de  $Zn^{2+}$  e o crescimento de ZnO na direção do plano (0 0 0 1) utilizando íons citrato.

O crescimento hidrotérmico de ZnO é anisotrópico, ou seja, propriedades diferentes podem ser observadas nas diferentes direções de crescimento do cristal. A elevada qualidade cristalina do material é obtida, pois o material não passa por nenhum estresse térmico durante o crescimento. Associando-se os difratogramas com a atividade fotocatalítica de rodamina B,

é possível concluir que o crescimento ao longo do eixo  $c$  não proporciona um aumento na atividade fotocatalítica, ao contrário do que é relatado por alguns autores (YANG *et al.*, 2012; TIAN *et al.*, 2003; KENANAKIS *et al.*, 2009; HAN *et al.*, 2009).

A análise da morfologia das amostras e sua atividade fotocatalítica permite concluir que estruturas perfeitamente ordenadas não necessariamente apresentam a maior atividade fotocatalítica. A amostra que apresentou maior resposta apresenta uma estrutura irregular. Estes defeitos de superfície podem ser responsáveis por formar sítios ativos e, conseqüentemente, aumentar a atividade fotocatalítica.

A relação custo/benefício de imobilização não foi abordada neste trabalho. Para tanto deve ser considerada a redução da eficiência do material imobilizado em relação ao material em suspensão, devido à redução da área disponível para absorção do contaminante e de fótons incidentes; o custo para aquisição do substrato; o custo para remoção do sólido do meio reacional e facilidade de reutilização do material.

### 3.8.2 Reatores

A partir dos resultados apresentados no item anterior algumas observações podem ser feitas em relação ao sistema fotocatalítico proposto.

O reator labirinto apresentou curvas estáveis de D-limoneno, indicando a existência de um estado estacionário de operação, porém, as tentativas de degradação fotocatalítica de limoneno foram frustradas. Nenhuma atividade fotocatalítica foi observada nas condições de operação testadas.

O sistema constituído pelo reator de vidro com injeção manual da amostra apresentou oscilações significativas na área do pico obtida. Considerando-se os resultados de determinação do estado estacionário como referência, o uso de fotocatalisadores não promove a redução da concentração de acetona, logo, nestas condições não foi possível confirmar os dados obtidos no reator de aço inoxidável.

O reator de aço inoxidável com sistema de aquecimento foi o único capaz de fornecer informações sobre a eficácia dos semicondutores estudados. A **Tabela 3.7** sumariza as condições de degradação de limoneno investigadas e o resultado observado. Além da cinética de degradação de limoneno, outras informações relacionadas à ação do fotocatalisador podem ser obtidas.

**Tabela 3.7** – Resultados da investigação da degradação de D-limoneno em diferentes reatores.

Reator	V [m s <sup>-1</sup> ].10 <sup>3*</sup>	C <sub>pol.</sub> /C <sub>cat.</sub>	U.R. (%)	T (°C)	Resultado
Labirinto	92	1,82	40	30	Não degradou
Labirinto	92	1,82	100	30	Não degradou
Labirinto	92	0,1	100	45	Não degradou
Aço inox	8,2	1,41	100	30	Não degradou
Aço inox	8,2	0,74	100	30	Não degradou
Aço inox	8,2	0,16	100	54/80**	Degradou

\* velocidade de escoamento na secção transversal.

\*\* temperatura do ar e da parede do reator, respectivamente.

Uma hipótese para argumentar porque apenas o reator de aço inoxidável apresentou curvas de degradação de limoneno e acetona utilizando TiO<sub>2</sub> e ZnO é que, com este aparato experimental, a temperatura da parede era mantida elevada (aproximadamente 80 °C). Sendo assim, possíveis moléculas que estariam adsorvidas e/ou precipitadas nas paredes dos reatores labirinto e de vidro são evaporadas no reator de aço inoxidável. Ou seja, a concentração inicial na fase gasosa do reator de aço inoxidável é mais próxima da concentração real, sem perdas por adsorção.

### 3.8.3 Degradação de COVs

Nos três casos apresentados de degradação de COVs, a incidência unicamente de luz UV não provocou nenhuma alteração no sistema, portanto, a fotólise do D-limoneno e da acetona pode ser considerada não significativa.

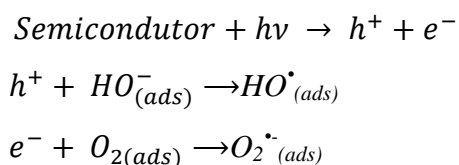
TiO<sub>2</sub> é o semicondutor mais utilizado devido à sua eficiência e estabilidade. ZnO possui uma energia de *band gap* muito próxima a do TiO<sub>2</sub>, entretanto, o fator limitante de seu uso em fotocatalise é a instabilidade em fase aquosa, o que não acontece em fase gasosa. Mesmo assim, os dados de fotocatalise heterogênea aplicada a COVs utilizando ZnO são escassos. No presente estudo, o ZnO foi mais eficaz na degradação de acetona do que TiO<sub>2</sub>.

Um parâmetro muito utilizado na comparação da atividade fotocatalítica de semicondutores é sua área superficial específica. No entanto, sabe-se que o TiO<sub>2</sub> P25 Evonik possui uma área específica de 50 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e o ZnO Merck 5 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Considerando-se que moléculas tão pequenas quanto acetona teriam a mesma facilidade de penetrar nos poros tanto do TiO<sub>2</sub> quanto ZnO, a maior eficiência de remoção de acetona usando ZnO não pode ser explicada.

De acordo com (HAUCHECORNE e LENAERTS, 2013), apesar de o mecanismo geral de degradação fotocatalítica ser muito similar em fase aquosa gasosa, existem diferenças

significativas entre as duas fases. Em fase aquosa a disponibilidade de radicais hidroxila é abundante, enquanto que em fase gasosa a quantidade de água pode ser limitada. O radical superóxido, por sua vez, pode ser encontrado em maior quantidade em fase gasosa do que aquosa.

O início da reação fotocatalítica pode ser representada pelas equações a seguir:



Os radicais hidroxila formados são conhecidos por sua alta reatividade e baixa seletividade, sendo muito importantes na reação fotocatalítica. Porém, alguns estudos têm questionado se este mecanismo é aplicado a todas as reações de oxidação fotocatalítica, principalmente envolvendo TiO<sub>2</sub>. (YATES Jr., 2009) realizaram vários testes com diferentes moléculas e relataram que os radicais hidroxila não possuem um papel tão importante na degradação de compostos como tricloroetileno e acetonitrila. As pesquisas conduzidas por Monllor-Satoca *et al.* (2007) e Nakamura e Nakato (2004) indicam que moléculas de água adsorvidas em superfícies terminadas em átomos de Ti não podem ser oxidadas pelas lacunas da banda de valência. Estes estudos sugerem que os radicais hidroxila podem ser gerados apenas pela eletroredução do oxigênio com elétrons fotogerados na banda de condução, pois a foto-oxidação de moléculas de água não adsorvidas pelas as lacunas na banda de valência é termodinamicamente e cineticamente desfavoráveis.

A reação predominante, redução pelo e<sup>-</sup> ou oxidação pela h<sup>+</sup>, vai depender do potencial redox do semicondutor. Do ponto de vista termodinâmico, a habilidade de oxidação das lacunas é a força motriz da fotocatalise. Para que a reação fotocatalítica seja eficiente, o nível inferior da banda de condução deve ser mais negativo do que o potencial redox do par H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>, e o nível superior da banda de valência deve ser mais positivo do que do par O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O.

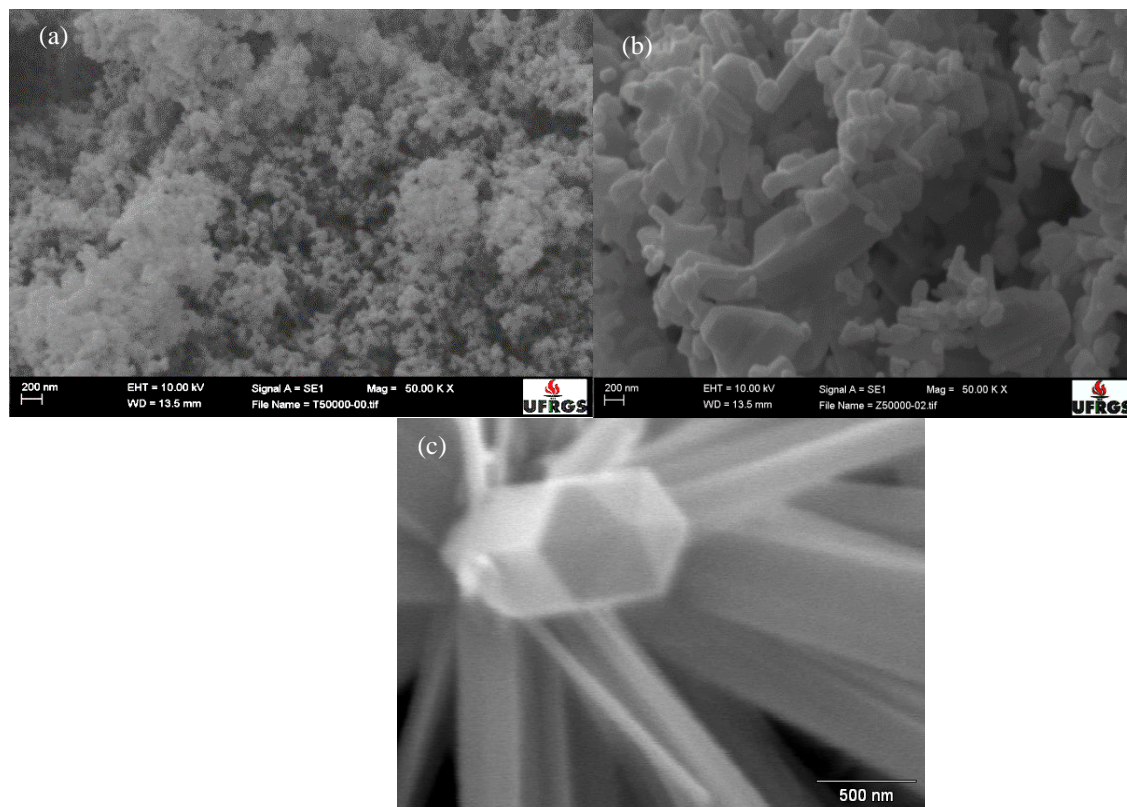
O leve desnível dos potenciais redox (potencial de redução das bandas de condução e do potencial de oxidação das bandas de valência) entre TiO<sub>2</sub> (anatase + rutilo) e ZnO poderia indicar a preferência de formação de radicais hidroxila pelo TiO<sub>2</sub> e radicais superóxido pelo ZnO. O radical formado então interagiria de maneira diferente com determinado contaminante, dependendo da atração química. Porém, os valores exatos dos potenciais de

oxirredução dos semicondutores apresentados neste estudo não estão disponíveis, portanto é impossível fazer uma análise mais profunda com esta abordagem.

Outro aspecto que pode ser debatido é a necessidade da adsorção do poluente na superfície do catalisador. O modelo de Langmuir–Hinshelwood é comumente usado para representar a equação da taxa da reação. Este modelo considera que a reação ocorre entre os reagentes, ambos absorvidos na superfície. Entretanto, deve-se levar em consideração que os radicais formados pela absorção de fótons podem difundir pelo meio, tanto aquoso quanto gasoso, descartando a necessidade de adsorção do contaminante. Apenas a proximidade com a superfície do catalisador é suficiente para que ocorra a reação de oxidação (HAUCHECORNE e LENAERTS, 2013). Feitas estas considerações, o caráter hidrofílico ou hidrofóbico do contaminante é pouco significativo. Uma vez que a molécula de água adsorva na superfície do catalisador, o radical hidroxila será formado e irá difundir de encontro ao contaminante.

O tamanho de partícula também é um dos parâmetros utilizados para basear a atividade fotocatalítica. Em sistemas particulados, a diminuição do tamanho médio de partícula provoca um aumento na transferência de cargas na superfície. Partículas de tamanho pequeno possuem maiores áreas superficiais específicas, e conseqüentemente mais defeitos de superfície onde as espécies foto geradas podem reagir com as moléculas orgânicas. As imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras de TiO<sub>2</sub> P25, ZnO Merck e nanobastões de ZnO são apresentadas na Figura 3.31.

O tamanho das partículas de TiO<sub>2</sub> são visivelmente menores do que das de ZnO. Este é um fator importante que pode ser associado à habilidade de absorção de luz e mudanças na estrutura eletrônica. Alguns estudos, porém, indicam que para o TiO<sub>2</sub> a atividade fotocatalítica não aumenta linearmente com a diminuição do tamanho de partícula. Isso ocorre por que, ao mesmo tempo que a área superficial aumenta, aumentam o número de recombinações do par elétron/lacuna. De acordo com (DODD *et al.*, 2006), existe um tamanho ideal de partícula para cada situação.



**Figura 3.31** – Micrografias das amostras dos semicondutores usados nos testes de degradação fotocatalítica de COVs com ampliação de 50000 vezes. (a)  $\text{TiO}_2$  P25, (b) ZnO Merck e (c) nanobastões de ZnO.

#### 3.8.4 Sugestão para um sistema fotocatalítico para degradação de COVs

A partir das observações feitas nos três reatores investigados, acredita-se que para se obter melhores resultados deve-se utilizar um reator cilíndrico com a carcaça feita em aço inoxidável, o que permite o aquecimento do mesmo, na qual o catalisador é imobilizado. A lâmpada é acondicionada em um tubo de vidro borossilicato ou quartzo, protegendo-a da exposição aos compostos e permitindo a passagem de luz UV. Quanto ao catalisador a ser utilizado, deve ser escolhido de acordo com a molécula alvo. Tal sistema não é uma inovação, um reator semelhante é utilizado pelo grupo da professora Madhumita para diferentes aplicações (ver Figura 3.32).





**Figura 3.32** Reator cilíndrico de aço inoxidável indicado para uso na degradação de COVs.

Por fim, é possível concluir que diversos fatores são responsáveis pela eficácia de um sistema fotocatalítico. Os parâmetros inerentes ao semicondutor, a interação com o poluente e a configuração do reator devem ser considerados simultaneamente para que se possa afirmar se determinado material é adequado para sua aplicação em fotocatalise.

#### 4. Conclusões

Com os frutos deste trabalho foi possível preencher a falta de informação disponível na literatura referente ao efeito sinérgico das variáveis de síntese de nanobastões de ZnO através do método hidrotérmico. Uma exaustiva investigação foi realizada em diferentes substratos, os quais apresentaram comportamento diferente frente as condições estudadas.

O presente estudo possibilitou a determinação de uma rota eficiente para a obtenção de microestruturas de ZnO imobilizadas. Observou-se que, dentre os substratos avaliados, lâminas de zinco possibilitam uma maior aderência de filme e maior atividade fotocatalítica, no intervalo estudado, para degradação de rodamina B. O planejamento de experimentos indicou uma zona de máxima resposta para o zinco, que corresponde a um tempo de síntese entre 30 e 40 horas, uma temperatura entre 95 e 115 °C, com uma razão molar de NaOH/Zn próxima de 8. Uma maior quantidade de frutose também mostrou ser positiva na resposta do sistema. Entretanto, o ponto 6 do planejamento de experimentos, utilizando lâminas de zinco como substrato, possibilitou uma remoção de 80% do corante, indicando que um tempo de síntese de 12 horas já é suficiente para a obtenção de um material de elevada atividade fotocatalítica.

Os demais materiais estudados não apresentaram um bom desempenho dentro das condições do planejamento aplicadas. O vidro, apesar de ser um material muito utilizado para imobilização de catalisadores devido ao seu baixo custo, não gerou bons resultados, atingindo uma degradação máxima de rodamina B de 30%. O cobre teve bons valores de resposta, porém, os gráficos de contorno indicam que possivelmente a faixa de operação escolhida para as variáveis de síntese não foram ideias para este substrato.

A análise cristalográfica dos materiais presentes no fundo das autoclaves mostrou que as amostras sintetizadas constituem-se da fase cristalina wurtzita, e que diferentes condições de síntese favorecem o crescimento de diferentes planos.

A morfologia dos materiais depositados sobre os substratos foi analisada por MEV, indicando a formação de nanobastões hexagonais arrançados em conjuntos esféricos, semelhantes a flores. O vidro apresentou predominantemente formas irregulares e em pouca quantidade, possivelmente refletindo na baixa atividade fotocatalítica do mesmo. A análise

das placas e zinco indicam que há a formação de bastões regulares, mas uma mistura de formas regulares e irregulares é o que proporciona uma elevada atividade fotocatalítica.

Quanto a degradação fotocatalítica de compostos orgânicos voláteis, constatou-se o efeito da configuração do reator na capacidade de remoção de contaminantes. O único reator no qual foi observada alguma atividade fotocatalítica foi no de aço inoxidável, o qual foi mantido a uma temperatura de 84 °C durante a reação. O reator labirinto, apesar de constituir uma operação simples e apresentar um estado estacionário bem definido, não possibilitou a degradação fotocatalítica de limoneno, assim como o reator de vidro não possibilitou a degradação de acetona. Possivelmente, o fato de se manter o sistema aquecido o tempo todo garante que não haja moléculas de contaminante adsorvidas nas paredes do reator, portanto, a constatação do decaimento da concentração do poluente é mais evidente no reator de aço inoxidável.

## Referências Bibliográficas

- BOECHAT, J.L., e J.L. RIOS. **Poluição de Ambientes Internos**. *Revista brasileira de alergia e imunopatologia*, v. 34, p.83-89, 2011.
- CARSLAW, N. **A mechanistic study of limonene oxidation products and pathways following cleaning activities**. *Atmospheric Environment*, v. 80, p. 507-513, 2013.
- CHEN, F., X. YANG, H.K.C. MAK, e D.W.T. CHAN. **Photocatalytic Oxidation for Antimicrobial Control in Built Environment. A Brief Literature Overview**. *Building and Environment*, v. 45, p. 1747-1754, 2010.
- CHIOVETTA, M. G., R. L. ROMERO, e A. E. CASSANO. **Modeling of a Fluidized-bed photocatalytic reactor for water pollution abatement**. *Chemical Engineering Science*, v. 56, p. 1631-1638, 2001.
- CHONG, M.N., B. JIN, e C.W.K. SAINT, C. CHOW. **Recent Developments in Photocatalytic Water Treatment Technology: A Review**. *Water Research*, v. 44, p. 2997-3027, 2010.
- CHOY, J-H, E-S JANG, J-H WON, J-H CHUNG, D-Je JANG, e Y-W. KIM. **Hydrothermal Route to ZnO Nanocoral Reefs and Nanofibers**. *Applied Physics Letters*, v. 87, p. 287-289, 2004.
- CHU, D., Y. MASUDA, T. OHJI, e K. KATO. **Formation and Photocatalytic Application of ZnO Nanotubes Using Aqueous Solution**. *Langmuir*, v. 26(4), p. 2811-2815, 2009.
- CONDE, M. N., et al. **Preparation of ZnO Nanoparticles without Any Annealing and Ripening Treatment**. *Journal of Materials Science and Engineering A*, v. 1, p. 985-990, 2011.
- CORONADO, J.M., S. KATAOKA, I. TEJEDOR-TEJEDOR, e M. ANDERSON. **Dynamic phenomena during the photocatalytic oxidation of ethanol and acetone over nanocrystalline TiO<sub>2</sub>: simultaneous FTIR analysis of gas and surface species**. *Journal of Catalysis*, v. 219, p. 219-230, 2003.
- CURCI, G.; BEEKMANN, M.; VAUTARD, R.; SMIA TEK, G.; STEINBRECHER, R.; THELOKE, J.; FRIEDERICH, R. **Modelling study of the impact of isoprene and terpene biogenic emissions on European ozone levels**. *Atmospheric Environment*, v. 43(7), p. 1444-1455, 2009.
- DEMEESTERE, K., J. DEWULF, E H. VAN LANGENHOVE. **Heterogeneous Photocatalysis as an Advanced Oxidation Process for the Abatement of Chlorinated, Monocyclic Aromatic and Sulfurous Volatile Organic Compounds in Air: State of the Art**. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 37, p. 489-538, 2007.
- DODD, A.C., A.J. MCKINLEY, M. SAUNDERS, e T. TSUZUKI. **Effect of particle size on the photocatalytic activity of nanoparticulate zinc oxide**. *Journal of Nanoparticle Research*, v. 8, p.43-51, 2006.
- ESTERKIN, C. R., A. C. NEGRO, O. M. ALFANO, e A. E. CASSANO. **Radiation field inside a reactor of glass-fiber meshes coated with TiO<sub>2</sub>**. *AIChE Journal*, v. 48, p. 832-845, 2002.

- FUJISHIMA, A., e K. HONDA. **Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode.** *Nature*, v. 238, p. 37-38, 1972.
- GÁZQUEZ, M. J., J. P. BOLÍVAR, R. GARCIA-TENORIO, e F. VACA. **A Review of the Production Cycle of Titanium Dioxide Pigment.** *Materials Sciences and Applications*, v. 5, p.441-458, 2014.
- GRÄTZEL, M. **Photoelectrochemical Cells.** *Nature*, v. 414, p.338-344, 2001.
- GREENE, L.E., et al. **Low-Temperature Wafer-Scale Production of ZnO Nanowire Arrays.** *Angewandte Chemie International Edition*, v. 42, p. 3031-3034, 2003.
- GUILLARD, C., D. BALDASSARE, C. DUCHAMP, M.N. GHAZZAL, e S. DANIELE. **Photocatalytic Degradation and Mineralization of Malodorous Compound (dimethyldissulfide) Using a Continous Flow Reactor.** *Catalysis Today*, v. 122, p. 160-167, 2007.
- GUO, M., P. DIAO, e S. CAI. **Highly Hydrophilic and Superhydrophobic ZnO Nanorod Array Films.** *Thin Solids Films*, v. 515, 7192-7166, 2007.
- GUPTA, J., K.C. BARICK, e D BAHADUR. **Defected Medkiated Photocatalytic Activity in Shape-Controlled ZnO Nanostructures.** *Journal of Alloys and Compounds*, v. 509, p. 6725-6730, 2011.
- HAN, X-G., et al. **Controlling Morphologies and Tuning the Related Properties of Nano/Microstructured ZnO Crystallites.** *Journal of Physical Chemistry C*, p. 584-589, 2009.
- HAUCHECORNE, B., e S. LENAERTS. **Unravelling the mysteries of gas phase photocatalytic reaction pathways by studying the catalyst surface: A literature review of different Fourier transform infrared spectroscopic reaction cells used in the field.** *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 14, p. 72-85, 2013.
- HAUCHECORNEA, B., et al. **Elucidating the photocatalytic degradation pathway of acetaldehyde: An FTIR in situ study under atmospheric conditions.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 106, p. 630-638, 2011.
- HAUFFE, W.; DOERFLER, K. **Heterogeneous photocatalysis I. The influence of oxidizing and reducing gases on the electrical conductivity of dark and illuminated zinc oxide surfaces.** *Journal of Catalysis*, v. 3, p.156-170, 1964.
- HAY, S.O., et al. **The Viability of Photocatalysis for Air Purification.** *Molecules*, v. 20, p. 1319-1356, 2015.
- HERRMANN, J-H. **Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 99, p.461-468, 2010.
- HOFSTADLER, K., R. BAUER, S. NOVALIC, E G. HELSFER. **New reactor design for photocatalytic wastewater treatment with TiO<sub>2</sub> mobilized on fused-silica glass fibers; Photomineralization of 4-chlorophenol.** *Environmental Science & Technology*, v. 28, p. 670-674, 1994.
- HORNYAK, G. L.; DUTTA, J.; TIBBALS, H. F.; Rao, A. **Introduction to Nanoscience.** Boca Raton: CRC, 2008.
- HSIAO, J-C, et al. **Highly Textured ZnO: B Films Grown by Low Pressure Chemical Vapor Deposition for Efficiency Enhancement of Heterojunction Silicon-Based Solar Cells.** *Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 44, p. 759-764, 2013.
- HU, Y., D. LI, H. WANG, G. ZENG, X. LI, e Y. SHAO. **Role of Active Oxygen Species in the Liquid-Phase Photocatalytic Degradation of RhB Using BiVO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> Heterostructure under Visible Light Irradiation.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 408, p. 172-178, 2015.
- ILAVSKY, J., e P.R. JEMIAN. **Irena: Tool suite for modeling and analysis of small-angle scattering.** *Journal of Applied Crystallography*, v. 42, p. 347-353, 2009.

- International Zinc Association. ZINC MINING. Disponível em: [http://www.zinc.org/basics/zinc\\_production](http://www.zinc.org/basics/zinc_production). Acesso em abril de 2015.
- JAGADISH, C., e S.J. PEARTON. **Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties and Applications.** *Elsevier Science*, 2006.
- JIA, L., W. CAI, H. WANG, e H. ZENG. **Polar-Field-Induced Double-Layer Nanostructured ZnO and its Strong Violet Photoluminescence.** *Crystal Growth and Design*, v. 8, p.4367-4371, 2008.
- JUMIDALI, M. M., e Md. R. HASHIM. **Modified Thermal Evaporation Process Using GeO<sub>2</sub> for Growing ZnO Structures.** *Superlattices and Microstructures*, v. 52, p. 33-40, 2012.
- KANEVA, N., I. STAMBOLOVA, V. BLASKOV, Y. DIMITRIEV, A. BOJINOVA, e C. DUSHKIN. **A Comparative Study on the Photocatalytic Efficiency of ZnO Thin Films Prepared by Spay Pyrolysis and Sol-Gel Method.** *Surface and Coatings Technology*, v. 207, p. 5-10, 2012.
- KARLBERG, A-T., e A. DOOMS-GOOSSENS. **Contact Allergy to Oxidized d-limonene Among Dermatitis Patients.** *Contact Dermatitis*, v. 36, p. 201-206, 1997.
- KAWATA, N.T., S-G.M. YAMANAKA, N.J. KUDO, K.H. TAMON, e S.S. MUKAI. **Honeycomb Structure and Manufacturing Method Thereof, and Air Cleaner and Water Purifier Containing The Honeycomb Structure .** Estados Unidos Patente US 7,883,563 B2 . 2011.
- KENANAKIS, G., D. VERNARDOU, E. KOUDOUMAS, e N. KATSARAKIS. **Growth of c-axis oriented ZnO nanowires from aqueous solution: The decisive role of a seed layer for controlling the wires' diameter.** *Journal of Crystal Growth*, v. 311, p. 4799-4804, 2009.
- KIBANOVA, D., M. TREJO, H. DESTAILLATS, e J. CERVINI-SILVA. **Synthesis of hectorite-TiO<sub>2</sub> and kaolinite-TiO<sub>2</sub> nanocomposites with photocatalytic activity for the degradation of model air pollutants.** *Applied Clay Science*, v. 42, p. 563-568, 2009.
- KNOX, R. S. **Theory of excitons, Solid state physics** (Ed. by Seitz and Turnbul, Academic, NY), v. 5, 1963.
- KRÓL, S., J. NAMIESNIK, e B. ZABIEGALA.  **$\alpha$ -Pinene, 3-carene and d-limonene in indoor air of Polish apartments: The impact on air quality and human exposure.** *Science of the Total Environment*, v. 468-469, p. 985-995, 2014.
- LAI, Y., M. MENG, Y. YU, X. WANG, e T. DING. **Photoluminescence and photocatalysis of the flower-like nano-ZnO photocatalysts prepared by a facile hydrothermal method with or without ultrasonic assistance.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 105, p. 335-345, 2011.
- LARSON, S.A., J.A. FALCONER WIDEGREN, e J. L. **Transient Studies of 2-propanol Photocatalytic Oxidation on Titania.** *Journal of Catalysis*, v. 157, p. 611-625, 1995.
- LI, J., G. LU, Y. WANG, Y. GUO, e Y. GUO. **A high activity photocatalyst of hierarchical 3D flowerlike ZnO microspheres: Synthesis, characterization and catalytic activity.** *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 377, p. 191-196, 2012.
- LI, Q., Y. CHEN, L. LUO, L. WANG, Y. YU, e L. ZHAI. **Photoluminescence and Wetting Behavior of ZnO Nanoparticles/Nanords Array Synthesized by Thermal Evaporation.** *Journal of Alloys and Compounds*, v. 560, p. 156-160, 2013.
- LU, H., F. ZHENG, M. GUO, e M. ZHANG. **One-Step Electrodeposition of Single-Crystal ZnO Nanotube Arrays and Their Optical Properties.** *Journal of Alloys and Compounds*, v. 588, p. 217-221, 2014.

- MA, S., R. LI, C. LV, W. XU, e X. GOU. **Facile synthesis of ZnO nanorod arrays and hierarchical nanostructures for photocatalysis and gas sensor applications.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 192, p. 730-740, 2011.
- MARINANGELI, R. E., E D. F. OLLIS. **Photo-assisted heterogeneous catalysis with optical fibers: I. Isolated single fiber.** *AIChE Journal*, v. 23, p. 415-426, 1977.
- MISSIA, D.A., E. DEMETRIOU, N. MICHAEL, E.I. TOLIS, e J.G. BARTIZIS. **Indoor exposure from building materials: A field study.** *Atmospheric Environment*, v. 44, p. 4388-4395, 2010.
- MOHANTA, A., Jay G. SIMMONS Jr., H. O. EVERITT, G. SHEN, S. M. KIM, e P. KUNG. **Effect of Pressure and Al Doping on Structural and Optical Properties of ZnO Nanowires Synthesized by Chemical Vapor Deposition.** *Journal of Luminescence*, v. 146, p. 470-474, 2014.
- MONLLOR-SATOCA, D., R. GOMÉZ, M. GONZÁLEZ-HIDALGO, e P. SALVADOR. **The “Direct–Indirect” model: An alternative kinetic approach in heterogeneous photocatalysis based on the degree of interaction of dissolved pollutant species with the semiconductor surface.** *Catalysis Today*, v. 129, p. 247-255, 2007.
- MORKOÇ, H., e Ü. ÖZGÜR. **Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology.** Weinheim: WILEY-VCH, 2009.
- MORO, C.C., M. BAGNARA, e M.A. LANSARIN. **Nanotubos de TiO<sub>2</sub> dopados com nitrogênio: comparação das atividades fotocatalíticas de materiais obtidos através de diferentes técnicas.** *Química Nova*, v. 35(8), p. 1560-1565, 2012.
- NAKAMURA, R., e Y. NAKATO. **Primary Intermediates of Oxygen Photoevolution Reaction on TiO<sub>2</sub> (Rutile) Particles, Revealed by in Situ FTIR Absorption and Photoluminescence Measurements.** *Journal of the American Chemical Society*, v. 126, p. 1290-1299, 2004.
- NAKAYAMA, K., e K. MORIMOTO. **Relationship between, lifestyle, mold and sick building syndromes in newly built dwellings in Japan.** *Int J Immunopathol Pharmacol*, v. 20, p. 35-43, 2007.
- OSHA. *Occupational Safety & Health Administration*. 2015. [https://www.osha.gov/dts/osta/otm/otm\\_iii/otm\\_iii\\_2.html](https://www.osha.gov/dts/osta/otm/otm_iii/otm_iii_2.html) (acesso em 16 de novembro de 2015).
- OURRAD, H., F. THEVENET, V. GAUDION, e V. RIFFAULT. **Limonene photocatalytic oxidation at ppb levels: Assessment of gas phase reaction intermediates and secondary organic aerosol heterogeneous formation.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 168-169, p. 183-194, 2015.
- PAL, A., M. XU, S.O. PEHKONEN, L.E. YU, e M.B. RAY. **Photocatalytic Inactivation of Bioaerosols by TiO<sub>2</sub> Coated Membrane.** *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, v. 3, 2005.
- PAZ, Y. **Application of TiO<sub>2</sub> Photocatalysis for air Treatment: Patents' Overview.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 99, p. 448-460, 2010.
- PEILL, N. J., E M. R. HOFFMANN. **Development and optimization of a TiO<sub>2</sub>-coated fiber-optic cable reactor: photocatalytic degradation of 4-chlorophenol.** *Environmental Science & Technology*, v. 29, p. 2974-2981, 1995.
- SANTANA, E., K. B. da CUNHA, A.L. FERREIRA, e A. ZAMBONI. **Padrões de Qualidade do Ar: Experiência Comparada Brasil, EUA e UE.** São Paulo: Instituto de Energia e Meio Ambiente, 2012.
- SAUER, M.L., e D.F. OLLIS. **Acetone Oxidation in Photocatalytic Monolith Reactor.** *Journal of Catalysis*, v. 149, p. 81-91, 1994.

- SCHLINK, U., M. REHWAGEN, M. DAMM, M. RICHTER, M. BORTE, e O. HERBARTH. **Seasonal cycle of indoor-VOCs: comparisin of apartments and cities.** *Atmospheric Environment*, v. 38, p. 1181-1190, 2004.
- SCHMIDT, P. W. **The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry: Surface, Colloids, Polymers.** Londres: Wiley, 1989.
- SILVA, F. V. **Aplicação da Fotocatálise Heterogênea para Degradação de Benzeno e Fenol em um Reator Contínuo do Tipo Labirinto.** Dissertação de mestrado. 2007. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do sul. Porto Alegre, 2007.
- SONG, Y., W. YIN, C. FERNANDES, e H. E. RUDA. **Fabrication of One-Dimension ZnSe and ZnO Nanostructures via Anodic Alumina Template Assisted Vapor-Liquid-Solid Growth Process.** *Thin Solid Films*, v. 548, p. 130-137, 2013.
- SZABO, Z., J. VOLK, E. FÜLÖP, e I. BARSONY. **Regular ZnO Nanopillar Arrays by Nanosphere Photolithography.** *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications*, v. 11, p. 1-7, 2013.
- TAN, W.K., K. A. RAZAK, K. IBRAHIM, e Z. LOCKMAN. **Oxidation of Etched Zn Foil for the Formation of ZnO Nastructure.** *Journal of Alloys and Compounds*, v. 509, p. 6806-6811, 2011.
- TIAN, C., Q. ZHANG, B. JIANG, G. TIAN, e H. FU. **Glucose-mediated solution–solid route for easy synthesis of Ag/ZnO particles with superior photocatalytic activity and photostability.** *Journal of Alloys and Compounds*, v. 509, p. 6935-6941, 2011.
- TIAN, Z. R., et al. **Complex and oriented ZnO nanostructures.** *Nature*, v. 2, p. 821-286, 2003.
- VAYSSIERES, L. **Growth of Arrayed Nanorods and Nanowires of ZnO from Aqueous Solutions.** *Advanced Materials*, v. 15, p. 464-466, 2003.
- VERBRUGGEN, S.W., S. LENAERTS, e S. DENYS. **Analytic versus CFD approach for kinetic modeling of gas phase photocatalysis.** *Chemical Engineering Journal*, v. 262, p. 1-8, 2015.
- VU, T.T., L. DEL RIO, T. VALDÉS-SOLÍS, e G. MARBÁN. **Fabrication of wire mesh-supported ZnO photocatalysts protected against photocorrosion.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 140-141, p. 189-198, 2013.
- WAN, W., et al. **Facile synthesis of ZnO/Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> core/shell nanowires for photocatalytic oxidation of acetone.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 184, p. 864-868, 2010.
- WANG, S.L., X. JIA, P. JIANG, H. FANG, e W.H. TANG. **Large-scale Preparation of Chestnut-like ZnO and Zn-ZnO Hollow Nanostructures by Chemical Vapor Deposition.** *Journal of Alloys and Compounds*, v. 502, p. 118-122, 2010.
- WANG, X., YIN, L., LIU, G., WANG, L., SAITO, R., LU, G. Q., CHENG, H. M. **Polar Interface-Induced Improvment in High Photocatalytic Hydrogen Evolution Over ZnO-Cds Heterostructures.** *Energy and Environment Science*, v. 4, p. 3976-3979, 2011.
- WANG, Z. L. **Novel Nanostructures of ZnO for Nanoscale Photonics, Optoelectronics, Piezoelectricity, and sensing.** *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, v. 88, p. 7-15, 2007.
- WANG, Z.L. **Zinc Oxide Nanostructures: growth, properties and applications.** *Journal of Physics Condensed Matter*, v. 16, p. 829-858, 2004.
- WHO - World Health Organization. **Global update of the air quality guidelines.** 2005.
- WOLKOFF, P.; CLAUSEN, P.A.; WILKINS, C.K.; NIELSON, G.D. **Formations of Strong Airway irritants in terpene/ozone mixtures.** *Indoor Air*, v. 10, p. 82-91, 2000.



- XIE, J., H. WANG, M. DUAN, e M. ZHANG. **Synthesis and photocatalysis properties of ZnO structures with different morphologies via hydrothermal method.** *Applied Surface Science*, v. 257, p. 6358-6363, 2011.
- XIE, Y., B. CAI, D. YU, W. SHAN, e W-H. ZHANG. **Template-Guided Growth of Well-Aligned ZnO Nanocone Arrays on FTO Substrate.** *Journal of Crystal Growth*, v. 346, p. 64-68, 2012.
- XU, C., L. CAO, G. SU, W. LIU, X. QU, e Y. YU. **Preparation Characterization and Photocatalytic Activity of Co-doped ZnO Powders.** *Journal of Alloys and Compounds*, v. 497, p. 373-376, 2010.
- YAMABI, S., e H. IMAI. **Growth conditions for wurtzite zinc oxide films in aqueous solutions.** *Journal of Materials Chemistry*, v. 12, p. 3773-3778, 2002.
- YANG, J., ET AL. **Effect of polar and non-polar surfaces of ZnO nanostructures on photocatalytic properties.** *Journal of Alloys and Compounds*, v. 528, p. 28-33, 2012.
- YATES Jr., J. T. **Photochemistry on TiO<sub>2</sub>: Mechanisms behind the surface chemistry.** *Surface Science*, p.1605-1612, 2009.
- ZHANG, W.X., e S.H. YANG. **In Situ Fabrication of Inorganic Nanowire Arrays Grown From and Aligned on Metal Substrates.** *Accounts of Chemical Research*, v. 42, p. 1617-1627, 2009.
- ZHANG, Y., R. YANG, e R. ZHAO. **A Model for Analyzing the Performance of Photocatalytic air Cleaner in Removing Volatile Organic Compounds.** *Atmospheric Environment*, v. 37, p. 3395-3399, 2003.
- ZHAO, J., e X. YANG. **Photocatalytic Oxidation for Indoor Air Purification: A Literature Review.** *Building and Environment*, v. 38, p. 645-654, 2003.
- ZHAO, X., F. LOU, M. LI, X. LOU, Z. LI, e J. ZHOU. **Sol-Gel-Based Hydrothermal Method for the Synthesis of 3D Flower-Like ZnO Microstructures Composed of Nanosheets for Photocatalytic Applications.** *Ceramics International*, v. 40, p. 5507-5514, 2014.

## Apêndice A

A seguir são apresentados os dados experimentais obtidos na síntese de microfilmes de ZnO sobre diferentes substratos.

**Tabela A.1** – Valores das massas das placas do planejamento de Experimentos.

	NaOH	Tempo	°C	Frut	Substrato	Massa 0	Massa 1	M1 - M0 (g)	M média	Redução em 1h	M final	Perda de massa	
Batelada 1	2	12h	75°C	4	Vidro	4,4734	4,4736	0,0002					
						4,4523	4,4525	0,0002	0,0000				
						4,347	4,3466	-0,0004		17,00%	4,3427	0,0039	
					Zinco	4,833	4,8374	0,0044					
						4,9205	4,9171	-0,0034	-0,0013				
						4,5076	4,5026	-0,0050		16,00%	4,5021	0,0005	
					Cobre	4,452	4,452	0,0000					
						4,2388	4,2388	0,0000	0,0000				
						4,4783	4,4783	0,0000		14,00%	4,4742	0,0041	
Batelada 2	6	12h	75°C	4	Vidro	4,5533	4,5568	0,0035			3,00%	4,5414	0,0154
						4,6047	4,6037	-0,0010	0,0013				
						4,2931	4,2944	0,0013					
					Zinco	6,6027	6,6175	0,0148					
						7,3303	7,3573	0,0270	0,0215	54,00%	7,3505	0,0068	
						6,8535	6,8763	0,0228					
					Cobre	4,262	4,2871	0,0251					
						4,4482	4,4766	0,0284	0,0276	58,00%	4,4693	0,0073	
						4,5368	4,5662	0,0294					

	NaOH	Tempo	°C	Frut	Substrato	Massa 0	Massa 1	M1 - M0 (g)	M média	Redução em 1h	M final	Perda de massa	
Batelada 3	2	36h	75°C	4	Vidro	4,5083	4,508	-0,0003					
						4,4631	4,4631	0,0000	0,0000				
						4,3404	4,3402	-0,0002		16,00%	4,34	0,0002	
					Zinco	6,7779	6,774	-0,0039					
						4,8115	4,8036	-0,0079	-0,0045				
						6,6465	6,6413	-0,0052		20,00%	6,6415	-0,0002	
					Cobre	4,3257	4,3255	-0,0002					
						4,4042	4,4042	0,0000	0,0000				
						4,4148	4,415	0,0002		19,00%	4,4143	0,0007	
Batelada 4	6	36h	75°C	4	Vidro	4,4083	4,4044	-0,0039			21,00%	4,397	0,0074
						4,3691	4,365	-0,0041	-0,0038				
						4,4943	4,4908	-0,0035					
					Zinco	6,9439	6,9241	-0,0198					
						4,7271	4,7376	0,0105	0,0001	60,00%	4,7286	0,009	
						4,8886	4,8981	0,0095					
					Cobre	4,4066	4,4243	0,0177					
						4,4768	4,4952	0,0184	0,0183	44,00%	4,492	0,0032	
						4,3628	4,3816	0,0188					
Batelada 5	2	12h	115°C	4	Vidro	4,2326	4,2301	-0,0025					
						4,5764	4,5739	-0,0025	-0,0025				
						4,0756	4,0731	-0,0025		30,00%	4,0724	0,0007	
					Zinco	6,6678	6,663	-0,0048					
						7,2468	7,2406	-0,0062	-0,0057				
						6,5391	6,5331	-0,0060		13,00%	6,5274	0,0057	
					Cobre	4,5482	4,5484	0,0002					
						4,4805	4,4807	0,0002	-0,0001				
						4,4022	4,4015	-0,0007		15,00%	4,402	-0,0005	

	NaOH	Tempo	°C	Frut	Substrato	Massa 0	Massa 1	M1 - M0 (g)	M média	Redução em 1h	M final	Perda de massa
Batelada 6	6	12h	115°C	4	Vidro	4,3637	4,3385	-0,0252		17,00%	4,3417	-0,0032
						4,3441	4,3325	-0,0116	-0,0162			
						4,5232	4,5114	-0,0118				
					Zinco	6,7464	Ruim					
						6,9211	6,8891	-0,0320	-0,0328			
						6,8995	6,8659	-0,0336		80,00%	6,8748	-0,0089
					Cobre	4,2907	4,2883	-0,0024				
						4,464	4,4606	-0,0034	-0,0031	44,00%	4,465	-0,0044
						4,2381	4,2347	-0,0034		45,00%	4,246	-0,0113
Batelada 7	2	36h	115°C	4	Vidro	4,4458	4,442	-0,0038				
						4,2332	4,2299	-0,0033	-0,0030	20,00%	4,2294	0,0005
						4,5383	4,5365	-0,0018				
					Zinco	7,0043	6,9898	-0,0145		32,00%	6,9892	0,0006
						4,8536	4,8507	-0,0029	-0,0172			
						4,8401	4,8058	-0,0343				
					Cobre	4,5051	4,5051	0,0000		13,00%		
						4,5508	4,5502	-0,0006	-0,0002			
						4,4401	4,44	-0,0001				
Batelada 8	6	36h	115°C	4	Vidro	4,1817	4,1746	-0,0071				
						4,336	4,3293	-0,0067	-0,0070			
						4,5687	4,5614	-0,0073		17,00%	4,5609	0,0005
					Zinco	6,8827	6,8899	0,0072				
						6,8747	6,8717	-0,0030	0,0065			
						7,4268	7,4421	0,0153		79,00%	7,4307	0,0114
					Cobre	4,2345	4,2734	0,0389				
						4,5805	4,5896	0,0091	0,0198			
						4,3546	4,366	0,0114		63,00%	4,3649	0,0011

	NaOH	Tempo	°C	Frut	Substrato	Massa 0	Massa 1	M1 - M0 (g)	M média	Redução em 1h	M final	Perda de massa	
Batelada 9	2	12h	75°C	14	Vidro	4,0506	4,0496	-0,0010					
						4,3563	4,3559	-0,0004	-0,0005	13,00%	4,3557	0,0002	
						4,098	4,0979	-0,0001					
					Zinco	7,2878	7,2878	0,0000					
						6,917	6,9177	0,0007	0,0003	25,00%	6,9176	0,001	
						7,2986	7,2988	0,0002					
					Cobre	4,743	4,743	0,0000					
						4,4233	4,4231	-0,0002	-0,0001				
						4,4184	4,4184	0,0000		8,00%	4,4184	0	
Batelada 10	6	12h	75°C	14	Vidro	4,2434	4,2424	-0,0010			19,00%	4,2415	0,0009
						4,3146	4,3123	-0,0023	0,0014				
						4,5624	4,57	0,0076					
					Zinco	7,0038	7,0027	-0,0011					
						6,8418	6,843	0,0012	0,0006				
						6,5341	6,5357	0,0016		53,00%	6,5333	0,0024	
					Cobre	4,3795	4,3929	0,0134					
						4,3245	4,3378	0,0133	0,0127	44,00%	4,3368	0,001	
						4,4877	4,4992	0,0115					
Batelada 11	2	36h	75°C	14	Vidro	4,2414	4,2423	0,0009			11,00%		
						4,3443	4,3432	-0,0011	-0,0003				
						4,3896	4,389	-0,0006					
					Zinco	7,1906	7,1882	-0,0024					
						6,8829	6,8773	-0,0056	-0,0042	8,00%	6,8762	0,0011	
						6,7971	6,7926	-0,0045					
					Cobre	4,5329	4,5328	-0,0001					
						4,5494	4,5494	0,0000	0,0001				
						4,4452	4,4456	0,0004		12,00%			

	NaOH	Tempo	°C	Frut	Substrato	Massa 0	Massa 1	M1 - M0 (g)	M média	Redução em 1h	M final	Perda de massa	
Batelada 12	6	36h	75°C	14	Vidro	4,4718	4,4675	-0,0043					
						4,2569	4,2516	-0,0053	-0,0048	0,00%	4,252	-0,0004	
						Não	Não						
					Zinco	5,13	5,1365	0,0065					
						4,6454	4,6551	0,0097	0,0081	61,00%	4,6517	0,0034	
						Não	Não						
					Cobre	4,5399	4,5526	0,0127				39,00%	
						4,3637	4,375	0,0113	0,0120				
						Não	Não						
Batelada 13	2	12h	115°C	14	Vidro	4,3578	4,3547	-0,0031			23,00%	4,3542	0,0005
						4,0683	4,0641	-0,0042	-0,0035				
						4,6305	4,6273	-0,0032					
					Zinco	7,2026	Não						
						7,4401	7,4375	-0,0026	-0,0027	11,00%			
						6,4962	6,4934	-0,0028					
					Cobre	4,4171	4,4179	0,0008					
						4,6858	4,6867	0,0009	0,0008				
						4,4121	4,4128	0,0007		6%			
Batelada 14	6	12h	115°C	14	Vidro	4,30953	4,2993	-0,0102					
						4,3331	4,323	-0,0101	-0,0098	16,00%			
						4,1572	4,148	-0,0092					
					Zinco	7,0308	6,9925	-0,0383					
						4,6026	4,5597	-0,0429	-0,0420	49,00%			
						6,7891	6,7444	-0,0447					
					Cobre	4,4018	4,4025	0,0007					
						4,6083	4,6113	0,0030	0,0015				
						4,4729	4,4737	0,0008		29,00%			

	NaOH	Tempo	°C	Frut	Substrato	Massa 0	Massa 1	M1 - M0 (g)	M média	Redução em 1h	M final	Perda de massa
Batelada 15	2	36h	115°C	14	Vidro	4,3361	4,334	-0,0021		17,00%	4,3649	-0,0309
						4,3671	4,3653	-0,0018	-0,0019			
						4,3927	4,3909	-0,0018				
					Zinco	4,9085	4,8998	-0,0087		18,00%		
						7,0498	7,0422	-0,0076	-0,0095			
						6,9917	6,9794	-0,0123				
					Cobre	4,4203	4,4203	0,0000		7,00%		
						4,418	4,4182	0,0002	0,0002			
						4,4457	4,446	0,0003				
Batelada 16	6	36h	115°C	14	Vidro	4,2979	4,289	-0,0089		4,00%	4,2857	0,0033
						4,3797	4,374	-0,0057	-0,0078			
						4,068	4,0591	-0,0089				
					Zinco	6,8278	6,8229	-0,0049		58,00%	6,8095	0,0134
						4,7246	4,7297	0,0051	-0,0004			
						6,6686	6,6673	-0,0013				
					Cobre	4,3747	4,3822	0,0075				
						4,3001	4,3041	0,0040	0,0053			
						4,328	4,3323	0,0043		34,00%	4,3317	0,0006
Batelada 17	0	24h	95°	9	Vidro	4,4282	4,4286	0,0004				
						4,5105	4,5108	0,0003	0,0002	5,00%		
						4,3251	4,325	-0,0001				
					Zinco	6,7786	6,7587	-0,0199		20%		
						4,4708	4,7465	0,2757	0,0792			
						6,7415	6,7233	-0,0182				
					Cobre	4,4619	4,4617	-0,0002				
						4,4726	4,4731	0,0005	0,0000	23,00%		
						4,4729	4,4727	-0,0002				

	NaOH	Tempo	°C	Frut	Substrato	Massa 0	Massa 1	M1 - M0 (g)	M média	Redução em 1h	M final	Perda de massa	
Batelada 18	8	24h	95°	9	Vidro	4,3071	4,2986	-0,0085					
						4,4842	4,4901	0,0059	-0,0013				
						4,2203	4,219	-0,0013		16,00%	4,2184	0,0006	
					Zinco	6,6706	6,7151	0,0445					
						6,6272	6,6615	0,0343	0,0375	57,00%	6,6541	0,0074	
						6,8008	6,8345	0,0337					
					Cobre	4,3536	4,411	0,0574					
						4,3713	4,4256	0,0543	0,0537	46,00%	4,4196	0,006	
						4,5709	4,6202	0,0493					
Batelada 19	4	1h	95°	9	Vidro	4,4537	4,4537	0,0000					
						4,2763	4,5774	0,3011	0,1010	9,00%			
						4,4902	4,492	0,0018					
					Zinco	4,5448	4,5391	-0,0057					
						7,2807	7,27	-0,0107	-0,0087	30,00%			
						4,8501	4,8403	-0,0098					
					Cobre	4,4436	4,4441	0,0005					
						4,3577	4,3573	-0,0004	0,0004				
						4,1541	4,1553	0,0012		5%			
Batelada 20	4	48h	95°	9	Vidro	4,3864	4,3765	-0,0099		19,00%	4,3777	-0,0012	
						4,2709	4,2591	-0,0118	-0,0100				
						4,3596	4,3513	-0,0083					
					Zinco	6,9836	6,9723	-0,0113		68,00%	6,9647	0,0076	
						6,6039	6,5865	-0,0174	-0,0110				
						6,9832	6,9788	-0,0044		67,00%	6,9524	0,0264	
					Cobre	4,4112	4,4122	0,0010					
						4,4646	4,4667	0,0021	0,0027				
						4,5494	4,5545	0,0051		35,00%	4,4133	0,1412	



	NaOH	Tempo	°C	Frut	Substrato	Massa 0	Massa 1	M1 - M0 (g)	M média	Redução em 1h	M final	Perda de massa
Batelada 21	4	24h	55°C	9	Vidro	4,4547	4,4532	-0,0015		16,00%	4,4532	0
						4,3658	4,3632	-0,0026	-0,0017			
						4,2891	4,288	-0,0011				
					Zinco	4,8299	4,8222	-0,0077				
						7,0933	7,0657	-0,0276	-0,0188			
						6,9689	6,9478	-0,0211		35,00%	6,9386	0,0092
					Cobre	4,4094	4,4093	-0,0001				
						4,3894	4,3867	-0,0027	-0,0010	10,00%		
						4,4762	4,4761	-0,0001				
Batelada 22	4	24h	135°C	9	Vidro	4,4403	4,4	-0,0403		25,00%	4,383	0,017
						4,4698	4,4363	-0,0335	-0,0386			
						4,3771	4,3352	-0,0419				
					Zinco	7,1638	7,1542	-0,0096		59,00%	7,1509	0,0033
						6,5194	6,5068	-0,0126	-0,0136			
						6,8115	6,7929	-0,0186				
					Cobre	4,2698	4,2708	0,0010				
						4,5004	4,5006	0,0002	0,0011			
						4,4193	4,4214	0,0021		19,00%	4,4215	0,0001
Batelada 23	4	24h	95°C	*	Vidro	4,5551	4,5538	-0,0013				
						4,5008	4,496	-0,0048	-0,0039	10,00%	4,4958	0,0002
						4,2089	4,2033	-0,0056				
					Zinco	6,6556	6,6406	-0,0150				
						6,3441	6,3263	-0,0178	-0,0154			
						4,6339	4,6204	-0,0135		28,00%	4,6185	0,0019
					Cobre	4,3303	4,3318	0,0015				
						4,5665	4,5688	0,0023	0,0020	32,00%	4,5688	0
						4,5243	4,5265	0,0022				

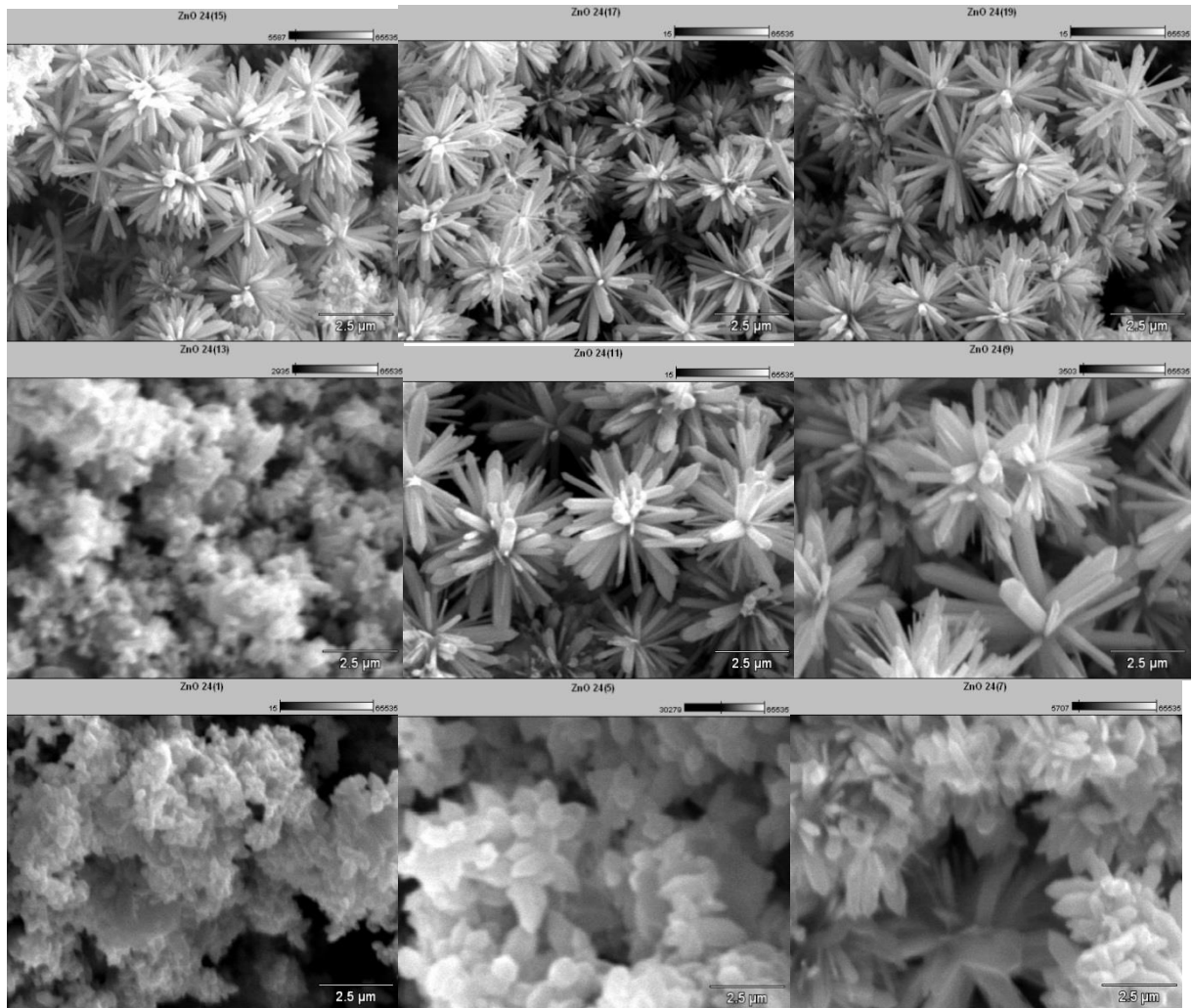
	NaOH	Tempo	°C	Frut	Substrato	Massa 0	Massa 1	M1 - M0 (g)	M média	Redução em 1h	M final	Perda de massa
Batelada 24	4	24h	95°C	18	Vidro	4,5516	4,5482	-0,0034		16,00%	4,5477	0,0005
						4,3726	4,3689	-0,0037	-0,0034			
						4,1929	4,1899	-0,0030				
					Zinco	7,0219	7,0036	-0,0183				
						4,7815	4,7755	-0,0060	-0,0132			
						6,606	6,5907	-0,0153		56,00%	6,586	0,0047
					Cobre	4,5951	4,5917	-0,0034				
						4,314	4,3088	-0,0052	-0,0051			
						4,2853	4,2786	-0,0067		30,00%	4,2787	0
Batelada 25	4	24h	95°C	9	Vidro	4,3416	4,3375	-0,0041		20,00%		
						4,2887	4,2851	-0,0036	-0,0036	18,00%		
						4,4762	4,4732	-0,0030		12,00%	4,4724	
					Zinco	7,2012	7,1804	-0,0208		62,00%		
						7,0623	7,0426	-0,0197	-0,0210	68,00%	7,0237	
						6,8633	6,8409	-0,0224		68,00%		
					Cobre	4,2119	4,2141	0,0022		32,00%		
						4,2139	4,2142	0,0003	0,0017	13,00%	4,2137	
						4,5344	4,537	0,0026		20,00%		

Sendo que  $M_0$  é a massa inicial das placas,  $M_1$  a massa após a síntese e  $M_{\text{final}}$  a massa após a reação fotocatalítica.

Observa-se que em alguns casos a diferença  $M_1 - M_0$ , que representa a massa de ZnO depositada nas placas durante o tratamento hidrotérmico, apresenta valores negativos, o que seria incoerente visto que há uma camada de sólido visível impregnada sobre a placa. Porém, limites inerentes à operação da balança analítica utilizada e condições de pesagem (não há controle de umidade relativa do ar e temperatura no laboratório) podem ser relacionados a valores inexatos.

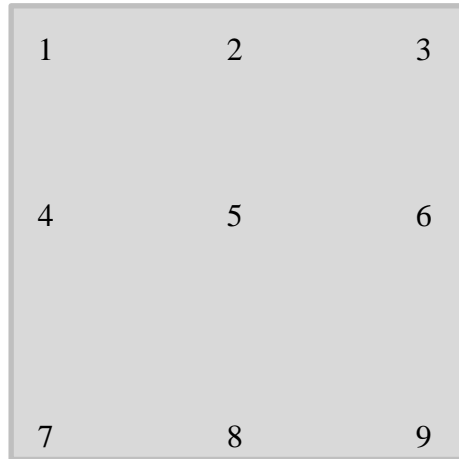
## Apêndice B

De modo a apresentar as diferentes estruturas encontradas em uma mesma placa, são apresentadas a seguir as micrografias feitas da placa de zinco na condição experimental 6, com um tempo de síntese de 24 horas, conforme apresentado na Figura B1.



**Figura B.1** – Análise de MEV da placa de zinco nas condições de síntese: razão molar NaOH/Zn 6, tempo 24 horas, temperatura 115 °C e razão molar Zn/Frutose 4.

Os pontos de amostragem foram os seguintes:



**Figura B.2** – Demonstração dos pontos de análise de MEV em uma placa.

Logo, é possível que existam em uma mesma placa diferentes morfologias.

## **Apêndice C – Doutorado Sanduíche**

A oportunidade de fazer parte de um grupo de pesquisa como o da Universidade de Western foi muito importante no desenvolvimento desta tese. O doutorado sanduíche possibilitou o aprofundamento em processos oxidativos em fase gasosa, tema que faz parte do escopo de pesquisa da professora Madhumita Ray.

### **Universidade do Oeste de Ontário**

A universidade do Oeste de Ontário (*University of Western Ontario*) está localizada na cidade de London, em Ontário Canadá. Foi fundada em 1878 e conta com 82 prédios principais, possui cerca de 21.801 alunos de graduação e 4.470 de pós-graduação.

O Departamento de Engenharia Química e Bioquímica conta com um forte elemento de pesquisa, com 28 docentes conduzindo pesquisas inovadoras em diversas áreas com relevância mundial. Institutos como o Centro de Engenharia de Reatores Químicos, Instituto para Produtos Químicos e Combustíveis oriundos de Fontes Alternativas e o Centro de Pesquisa de Tecnologia de Partículas estão relacionados ao Departamento de Engenharia Química e Bioquímica.

### **Orientação**

A orientação do doutorado sanduíche foi feita pela professora Madhumita B. Ray,. Dentre sua trajetória acadêmica, cursou pós-doutorado na Universidade do Oeste da Virgínia (EUA), foi pesquisadora na Universidade de Groningen (Holanda), e na Universidade Federal de Singapura. Foi professora associada na Universidade Federal de Singapura e desde 2005 é professora associada na Universidade de Western Ontário.

Sua área de pesquisa está centrada em processos oxidativos avançados, tecnologias de tratamento avançadas baseadas em princípios físico-químicos e tecnologia de partículas. Publicou diversos trabalhos tratando da degradação fotocatalítica de corantes e fármacos em suspensão, bem como compostos voláteis em fase gasosa. Dentre as publicações mais relevantes à tese de doutorado pode-se destacar:

- PAL, A.; PEHKONEN, S.; YU, L. RAY, M. B. Photocatalytic Inactivation of Airborne Bacteria in a Continuous Flow Reactor. *Industrial Engineering Chemistry Research*, v. 47, p. 7580–7585, 2008.
- PAL, A.; PEHKONEN, S.; YU, L. RAY, M. B. Inactivation of Gram-positive and Gram-negative Bacteria using TiO<sub>2</sub> and Fluorescent Light. *Journal of Photobiology and Photochemistry*, v. 186 (2-3), p. 335-341, 2007.

PAL, A., MIN, X., YU, L.; PEHKONEN, S.; RAY, M. B. TiO<sub>2</sub> Mediated Inactivation of Bioaerosols. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, v. 3 (A45). <http://www.bepress.com/ijcre/vol3/A45>, 2005.

## Ensaio Realizados

Inicialmente a proposta para o doutorado sanduíche era a aplicação dos catalisadores sintetizados no LARET na inativação de bactérias presentes no ar. No entanto, devido à imprevistos experimentais, um desvio do objetivo foi necessário. A principal atividade executada fora do país foi o design de um reator e o estudo da degradação de compostos orgânico voláteis em fase gasosa.

## Apêndice D – Trabalhos Oriundos desta Tese

### Artigo Aceito em Revista Qualis B1 – Química Nova

ARTIGO – QN-2015-0555

#### **Obtaining ZnO immobilized over different substrates by hydrothermal treatment for photocatalysis application**

**Mônica Bagnara\*, Jéssica Farias and Marla Azário Lansarin**

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 90040-040 Porto Alegre – RS, Brasil

Recebido em 11/08/2015; aceito em 20/11/2015; publicado na web em

\*e-mail: [monica@enq.ufrgs.br](mailto:monica@enq.ufrgs.br)

#### **Abstract**

The aim of this work is to systematically explore the effect of the synthesis conditions of ZnO structures, immobilized on different substrates by hydrothermal treatment, in its photocatalytic activity. A circumscribed central composite design of experiments was used to analyze the effects of reagents stoichiometry, reaction time and temperature, covering a wide range of these variables. The substrates used were etched glass, copper and zinc foils. The photocatalytic activity of the as-obtained ZnO samples was evaluated through photocatalytic degradation of Rhodamine B (RhB) in aqueous solution under UV irradiation. Zinc foils presented the best immobilized film quality and the maximum dye removal was 80% in one hour of UV exposure.

**Keywords:** hydrothermal crystal growth; nanostructures; zinc oxide; photocatalysis; design of experiments.

## Artigos Submetidos

---

### **Synthesis of ZnO nanorods for photocatalysis application**

Mônica Bagnara\*, Jessica Farias, Marla A. Lansarin

#### **Abstract**

In order to investigate the correlation between hydrothermal treatment conditions (reagents stoichiometry, reaction time and temperature) and photocatalytic activity of ZnO immobilized on zinc plates, a circumscribed central composite experimental design was applied. The photocatalytic activity of samples was evaluated through Rhodamine B (RhB) degradation in aqueous solution under UV irradiation. The samples were characterized by SEM, XRD, SAXS, Raman and DRS. It was possible to determine through statistical analysis that the variables do not interact with each other, and there is a region with maximum response for Rhodamine B photodegradation. The highest dye removal was 80% in one hour irradiation.

---

### **Photocatalytic Degradation of VOCs using TiO<sub>2</sub> and ZnO**

Monica Bagnara, \*<sup>†</sup> Madhumita B. Ray, <sup>††</sup> and Marla A. Lansarin<sup>†</sup>

<sup>†</sup>*Department of Chemical Engineering, Federal University of Rio Grande do Sul, Rua Luiz Englert, 90040-040, Porto Alegre, RS, Brazil*

<sup>††</sup>*Department of Chemical and Biochemical Engineering, Western University  
N6A 5B9 London, Ontario, Canada*

Herein, the photocatalytic degradation of volatile organic compounds (VOCs) was investigated using TiO<sub>2</sub>, ZnO and ZnO nanorods. Limonene and acetone were used as target molecules, and UV light as photons source. Using TiO<sub>2</sub> the limonene removal was higher than using ZnO, whereas the opposite happened for acetone. The attempt of obtaining a more stable compound under UV irradiation through ZnO nanorods caused the lowest limonene removal.



**Trabalhos em Congressos**

XX COBEQ – Congresso Brasileiro de Engenharia Química (2014)

“Estudo dos Efeitos da Temperatura, Tempo de Reação e Estequiometria na Síntese de Microbastões de ZnO para Aplicação em Fotocatálise”.

17º CBCat – Congresso Brasileiro de Catálise (2013)

“Imobilização de ZnO Sobre Diferentes Substratos Através do Tratamento Hidrotérmico para Aplicação em Fotocatálise”