

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

**Preparação e Caracterização de
Fotocatalisadores Imobilizados em Vidro**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Melissa Machado Rodrigues

Porto Alegre

2007

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

Preparação e Caracterização de Fotocatalisadores Imobilizados em Vidro

Melissa Machado Rodrigues

Dissertação de Mestrado apresentada
como requisito parcial para obtenção do título de
Mestre em Engenharia

Área de concentração: Cinética, Reatores
e Catálise

Orientadores:

Prof. Dr. Celso Camilo Moro

Prof^ª. Dr^ª. Marla Azário Lansarin

Porto Alegre

2007

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 Dissertação *Preparação e Caracterização de Fotocatalisadores Imobilizados em Vidro*, elaborada por *Melissa Machado Rodrigues*, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Ênio Leandro Machado

Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos

Prof. Dr. Nilson Romeu Marcílio

Agradecimentos

Os meus sinceros agradecimentos a todas as pessoas que de alguma maneira contribuíram para a conclusão de mais uma etapa da minha vida.

Em primeiro lugar gostaria de agradecer a Deus, que me deu o Dom da vida, e me abençoou o saber. Que me deu forças para chegar ao fim do caminho e com uma vontade de seguir adiante. Por ter me dado saúde, uma família maravilhosa, um namorado companheiro, amigos e colegas sinceros.

Ao meu orientador, professor Celso Camilo Moro a quem tenho um grande respeito. Obrigado pelo apoio, dedicação e paciência.

À minha co-orientadora, professora Marla Azário Lansarin pela grande ajuda, paciência e competência.

Aos meus colegas e amigos do LARET que me acompanharam e ajudaram na parte experimental. Vou lembrar com muito carinho da Fernanda Vargas, Juliana Paranhos, Danielle Gibbon e Sílvio Taffarel.

Aos meus amigos, Fernanda Fiegenbaund, Larissa, Cleiton, Rodolfo e Taís. Obrigado pela amizade, companheirismo e auxílio nos momentos difíceis que tive que enfrentar.

Àos funcionários Sirley Secchi e Fernando pela atenção despendida sempre nos momentos que precisava.

Em especial a minha família e ao meu namorado por todo carinho e amor.

Muito Obrigado!!!

Resumo

O objetivo desse trabalho é o estudo da imobilização de catalisadores em placas de vidro comum e borossilicato, utilizando duas técnicas de impregnação: suspensão aquosa e sol-gel. Os catalisadores utilizados foram o TiO_2 P-25 da Degussa, o pentóxido hidratado de nióbio (HY-340) e o oxalato de amônio e nióbio ambos da CBMM. A atividade catalítica foi avaliada usando como reação teste a degradação fotocatalítica da rodamina B (RB) irradiada por lâmpada de vapor de mercúrio modificada em um reator batelada. Para quantificar a desativação dos catalisadores empregou-se um reator de vidro operado de forma contínua, na degradação da rodamina B irradiada por lâmpada compacta de UV.

No estudo de suspensão aquosa avaliou-se a impregnação do TiO_2 P-25 nas concentrações de 0,5; 1,5; 3 e 5% (m/v). Nesse estudo verificou-se a influência do número de impregnações sucessivas sobre o mesmo suporte, a perda de massa e atividade catalítica. Os resultados mostraram que o método de impregnação por suspensão é um processo rápido e eficiente. O melhor percentual de degradação foi obtido na placa preparada com 1,5% de TiO_2 e 3 impregnações sucessivas. Esta mesma placa, também apresentou melhor aderência, uma vez que a perda de massa após sofrer reações de degradação da RB foi menor.

No sentido de melhorar a atividade catalítica, foram testadas também, duas técnicas de preparação de um catalisador misto contendo TiO_2 e Nb_2O_5 (MA e MI) para em seguida ser imobilizado por suspensão sobre o vidro. Este estudo foi comparado ao estudo de imobilização do TiO_2 puro. O catalisador misto MA, foi preparado adicionando-se à suspensão de TiO_2 , Nb_2O_5 de modo a obterem-se relações (em massa) $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$ de 10:90, 20:80 e 30:70, mantendo-se sempre a concentração da suspensão em 3%. O catalisador misto MI foi preparado utilizando o oxalato de amônio e nióbio impregnado ao TiO_2 pelo método da umidade incipiente de modo a obterem-se relações em massa (após a calcinação à 400°C por 1h) de $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$ de 10:90, 20:80 e 30:70. O catalisador misto MI apresentou melhores

resultados em relação ao catalisador MA. Quantidades sucessivamente maiores de Nb_2O_5 dificultam a impregnação, uma vez que à medida que aumenta o percentual de adição de Nb_2O_5 , diminui a quantidade em massa de catalisador impregnado. Observou-se que o catalisador misto MI apresentou uma ótima fixação uma vez que a perda de massa foi nula. O melhor percentual de degradação obtido pelo catalisador misto MI foi, no entanto menor que o melhor percentual de degradação obtido no catalisador preparado por suspensão de TiO_2 .

No estudo da impregnação do catalisador pelo método sol-gel, este foi obtido a partir da hidrólise do tetra isopropóxido de titânio a partir da adição do tetra isopropóxido de titânio ao álcool isopropílico nas proporções de 1:3, 1:4 e 1:5. A solução foi aplicada sobre a placa de vidro com o auxílio de um pincel. Observou-se que a maior atividade catalítica foi obtida empregando-se a relação 1:5.

Testou-se também a impregnação com um catalisador preparado com ambos os métodos: sol-gel e suspensão. Este catalisador não apresentou bons resultados na degradação fotocatalítica da RB, se comparado com os demais.

No estudo da desativação dos catalisadores, observou-se que quanto maior a massa impregnada mais tempo o catalisador permanece ativo.

Abstract

The objective of this work is the study of the catalyst immobilization in glass plates using two impregnation techniques: aqueous suspension and sol-gel. The catalysts used were TiO₂ P-25 (Degussa), niobium pentoxide HY-340 and niobium ammonium oxalate both of CBMM. The catalytic activity was evaluated using as reaction test the photocatalytic degradation of rhodamine B (RB) irradiated by high pressure mercury lamp in batch reactor. In order to evaluate the catalyst deactivation, a glass reactor, operating in continuous flow, was used, employing rhodamine B and irradiation by UV lamp.

In this study the impregnation of TiO₂ P-25 by aqueous suspension in the concentration of 0.5, 1.5, 3.0 and 5.0 % (w/v) was evaluated. The influence of the number of successive impregnations, the mass loss and the catalytic activity were successfully verified. The results showed that the impregnation method by aqueous suspension is a fast and an efficient process. The best result of degradation was obtained with the catalyst prepared with 1,5% of TiO₂, and after 3 successive impregnations. The same catalyst also displayed better adherence, since the mass loss after the RB degradation reaction was smaller.

With aims to improve the catalytic activity, two preparation techniques for a mixed catalyst with TiO₂ and Nb₂O₅ (MA and MI) were tested. This study was compared to the study of immobilization of pure TiO₂. The mixed catalyst MA was prepared by adding Nb₂O₅ to the suspension of TiO₂ in order to obtain a Nb₂O₅ : TiO₂ mass rate of 10:90, 20:80 and 30:70, maintaining the concentration of the suspension at 3%. The mixed catalyst MI was prepared by using niobium ammonium oxalate impregnated on TiO₂ by incipient wetness method resulting, after calcination at 400 °C for one hour, in Nb₂O₅ : TiO₂ mass rate of 10:90, 20:80 and 30:70.

The mixed catalyst MI presented better results compared to the MA catalyst. Successively larger amounts of Nb₂O₅ were found to hinder the coating process. The increasing of Nb₂O₅ addition decreased the mass amount of impregnated catalyst. It

was observed that the mixed catalyst MI displayed a greater fixation because the mass loss was null. Therefore the best yield of the RB degradation obtained by the mixed catalyst MI was smaller than the best yield obtained by the catalyst prepared by aqueous suspension with only TiO₂.

In the study of the catalyst impregnation method by sol-gel, the TiO₂ was obtained from de titanium(IV) isopropoxide hydrolysis. The sol-gel was obtained by the addition of the titanium(IV) isopropoxide to the isopropyl alcohol in proportions of 1:3, 1:4 and 1:5. The solution was applied on the glass plate with a paintbrush. It was observed that the largest catalytic activity obtained corresponded to the 1:5 rate.

A catalyst coated with sol-gel and suspension methods was also tested. This catalyst did not show good results in the photocatalytic degradation of RB compared with the others.

In the study of the catalyst deactivation it was observed that the increase in the mass coated results an increasing on the life-time of the catalyst.

Sumário

Introdução.....	21
Objetivos	22
Estrutura da dissertação.....	23
Revisão Bibliográfica	24
1.1 Processos Oxidativos Avançados (POAs)	25
1.1.1 Fotocatálise Homogênea	27
1.1.2 Fotocatálise Heterogênea	28
1.2 Catalisadores fotocatalíticos.....	31
1.2.1 Dióxido de Titânio (TiO ₂).....	34
1.2.2 Pentóxido de Nióbio (Nb ₂ O ₅)	39
1.3 Cinética das Reações Fotocatalíticas	40
1.3.1 Influência da Fonte de Irradiação.....	40
1.3.1.1 Radiação UV	41
1.4 Reatores Fotocatalíticos	41
1.5 Preparação de Catalisadores.....	43
1.6 Catalisadores Suportados	44
1.6.1 Suportes Estáveis	46
1.6.2 Métodos de Impregnação do TiO ₂ ao Suporte de Vidro	47
1.6.2.1 Deposição em fase líquida	48
1.6.2.2 Sol-Gel	49
1.7 Desativação de Catalisadores.....	53
1.8 Degradação do corante rodamina B	54
Materiais e Métodos.....	55
2.1 Equipamentos e Reagentes.....	55
2.2 Catalisadores	56
2.3 Rodamina B.....	56
2.4 Tipo de suporte e sua preparação	57
2.5 Métodos de impregnação do catalisador no suporte de vidro	57
2.5.1 Suspensão.....	57
2.5.2 Sol-Gel	57
2.5.3 Catalisador preparado com ambos os métodos: Sol – Gel e Suspensão	58
2.5.4 Catalisador misto Nb ₂ O ₅ /TiO ₂	59
2.6 Método de determinação da irradiação das lâmpadas.....	59
2.7 Caracterização dos catalisadores impregnados no vidro.....	61
2.7.1 Avaliação da atividade fotocatalítica	61
2.7.2 Avaliação da desativação do catalisador.....	62
2.7.3 Avaliação da regeneração do catalisador	64
2.7.4 Espectroscopia no UV.....	64
2.7.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	65
2.7.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV com EDS)	65
Resultados e Discussões	66

3.1 Determinação do erro experimental	66
3.2 Determinação e influência das fontes de irradiação.....	68
3.3 Influência do pré-tratamento no suporte	69
3.4 Influência do tipo de vidro para o suporte	71
3.5 Influência do TiO ₂ utilizado.....	73
3.6 Impregnação do TiO ₂ no suporte de vidro pelo método suspensão	73
3.6.1 Influência da concentração de catalisador na solução de suspensão.....	73
3.6.2 Perda de massa	75
3.6.3 Número de impregnações sobre o mesmo suporte.....	76
3.6.4 Impregnação do TiO ₂ em placas de vidro comum para a confecção de um reator do tipo labirinto	77
3.7 Impregnação do TiO ₂ no suporte de vidro pelo método sol-gel	78
3.7.1 Influência do aumento de percentual de álcool isopropílico ao isopropóxido de titânio.....	78
3.7.2 Perda de massa	79
3.7.3 Número de impregnações sobre o mesmo suporte.....	80
3.8 Impregnação do TiO ₂ no suporte de vidro utilizando ambos os métodos: Sol-Gel e Suspensão	82
3.9 Impregnação do Catalisador misto Nb ₂ O ₅ /TiO ₂	83
3.9.1 Estudo comparativo das técnicas de preparação do catalisador misto	83
3.10 Estudo da desativação dos catalisadores	88
3.10.1 Desativação do catalisador preparado pelo método suspensão.....	89
3.10.2 Desativação do catalisador preparado pelo método sol-gel	92
3.10.3 Desativação do catalisador misto Nb ₂ O ₅ /TiO ₂	93
3.11 Avaliação da regeneração dos catalisadores	94
3.11.1 Regeneração dos catalisadores preparados por suspensão.....	94
3.11.2 Regeneração do catalisador preparado por sol-gel.....	96
3.11.3 Regeneração do catalisador misto MI - 1	98
Conclusões e sugestões para trabalhos futuros	100
Referências Bibliográficas	103
Apêndice A.....	112
A.1 Erro experimental.....	112
A.2 Influência do pré – tratamento no suporte.....	114
A.3 Influência do tipo de vidro para o suporte.....	117
A.4 Influência do TiO ₂ utilizado.....	119
A.5 Impregnação do TiO ₂ no suporte pelo método suspensão	125
A.5.1 Impregnação de TiO ₂ em placas de vidro comum para a confecção de um reator do tipo labirinto	130
A.6 Impregnação do TiO ₂ no suporte pelo método sol-gel.....	133
A.7 Impregnação do TiO ₂ no suporte utilizando ambos os métodos: sol-gel e suspensão	136
A.8 Impregnação do catalisador misto Nb ₂ O ₅ /TiO ₂	138
A.8.1 Técnica 1 (MA)	138
A.8.2 Técnica 2 (MI).....	141
A.9 Desativação	145
A.9.1 Desativação dos catalisadores preparados por suspensão	145

A.9.2 Desativação do catalisador preparado por sol - gel.....	147
A.9.3 Desativação do catalisador misto Nb ₂ O ₅ /TiO ₂	148
A.10 Regeneração	149
A.10.1 Regeneração dos catalisadores “E” e “T3” preparados por suspensão ...	149
A.10.2 Regeneração do catalisador S3 preparado por sol-gel	150
A.10.3 Regeneração do catalisador misto MI-1	150

Lista de figuras

Figura 1.1: Esquema representativo da partícula de um semiconductor. BV: banda de valência; BC: banda de condução; $h\nu$: radiação UV; e^- : elétron promovido da BV para BC; h^+ : lacuna gerada (adaptado de SURI, 1993).....	29
Figura 1.2: Níveis energéticos dos materiais (adaptado de TEIXEIRA & JARDIM, 2004)	32
Figura 1.3: Principais estruturas cristalinas do TiO_2 : rutilo, brookita e anatase (VIANA NETO, 2006 e MAZALI, 2001)	35
Figura 1.4: Espectro eletromagnético (adaptado de DANIEL, 2001)	41
Figura 1.5: Esquema do reator fotocatalítico de leito fixo utilizado na degradação do corante reativo vermelho 198 (MAHMOODI et al., 2006)	42
Figura 1.6: Esquema do reator fotocatalítico de leito fluidizado utilizado na degradação de um corante-azo (KWON et al., 2006)	43
Figura 1.7: Esquema do processo de obtenção de filmes finos impregnados em vidro pela técnica de spin-coating (NASSAR et al., 2003)	49
Figura 1.8: Esquema do processo de obtenção de filmes finos impregnados em vidro pela técnica de dip-coating (NASSAR et al., 2003).....	49
Figura 1.9: Representação da utilização de óxidos semicondutores obtidos pelo processo sol-gel (SIRTORI, 2006).....	50
Figura 1.10: Esquema do processo de gelificação para (a) sistemas coloidais e (b) poliméricos (HIRATSUKA et al., 1994)	51
Figura 1.11: Decaimento por sinterização: fechamento de poros (FOGLER, 2002)	53
Figura 1.12: Decaimento por sinterização: aglomeração de sítios metálicos depositados (FOGLER, 2002).....	53
Figura 1.13: Decaimento por formação de coque (Fogler, 2002).....	54
Figura 2.1: Fórmula estrutural do corante rodamina B.....	56
Figura 2.2: Visualização da seqüência de formação do gel sobre a placa de vidro.....	58
Figura 2.3: Esquema do aparato experimental utilizado na medição da irradiação das lâmpadas de vapor de mercúrio.....	60
Figura 2.4: Esquema do aparato experimental utilizado na medição da irradiação das lâmpadas de luz negra compacta da marca Ecolume	61
Figura 2.5: Esquema do reator fotocatalítico utilizado.....	62
Figura 2.6: Esquema do reator fotocatalítico com reciclo utilizado no estudo da desativação	63
Figura 2.7: Esquema do reator fotocatalítico.....	64
Figura 3.1: Análise da influência do pré-tratamento no suporte (♦ = suporte jateado com partículas de vidro, ■ = suporte sem jato).....	70
Figura 3.2: Visualização dos filmes de TiO_2 impregnados sobre o suporte de vidro comum, respectivamente: a) sem pré-tratamento (suporte sem jato) e b) com pré-tratamento (suporte jateado com partículas de vidro).....	71
Figura 3.3: Visualização do filme de TiO_2 impregnados sobre o suporte de vidro borossilicato	72
Figura 3.4: Microscopia Eletrônica de Varredura dos catalisadores impregnados em vidro preparados a partir de diferentes concentrações de TiO_2 na suspensão: a) 0,5 %; b) 1,5 %; c) 3,0 % e d) 5,0 %; ambos com aumento de 200x.....	75

Figura 3.5: Percentual de degradação da rodamina B utilizando placas de vidro impregnadas com concentração de 1,5 % de TiO ₂ com: ■ 3 e ■ 5 impregnações sucessivas.....	76
Figura 3.6: Análise do número de impregnações sucessivas sobre o suporte de vidro comum (◆ = 3 impregnações e ■ = 5 impregnações) em termos de k_{ap} (min ⁻¹)....	77
Figura 3.7: Visualização dos filmes de TiO ₂ impregnado em placas de vidro comum, pelos métodos: (a) sol gel e (b) suspensão.....	81
Figura 3.8: Microscopia Eletrônica de Varredura do filme de TiO ₂ impregnado sobre o vidro por sol gel, com 3 camadas. (a) aumento de 200x e (b) aumento de 400x.....	81
Figura 3.9: Microscopia Eletrônica de Varredura do filme de TiO ₂ impregnado no vidro, por sol gel e suspensão. (a) aumento de 40x e (b) aumento de 400x.....	82
Figura 3.10: Visualização dos catalisadores mistos impregnados sobre o suporte: (a) sem diluição do Nb ₂ O ₅ em hidróxido de amônio e (b) Nb ₂ O ₅ diluído em hidróxido de amônio.....	83
Figura 3.11: Microscopia Eletrônica de Varredura com EDS, dos catalisadores mistos MA – 2 e MI – 2.....	85
Figura 3.12: Microscopia Eletrônica de Varredura dos catalisadores mistos preparados pelas duas técnicas. Ambos com aumento de (a) 200x e (b) 400x.....	87
Figura 3.13: Determinação da constante aparente de taxa de reação obtida em diferentes tempos de reação no estudo da desativação dos catalisadores T2 e T3.....	89
Figura 3.14: Determinação da constante aparente de taxa de reação obtida em diferentes tempos de reação no estudo da desativação do catalisador impregnado 0,25 g de TiO ₂	91
Figura 3.15: Visualização da placa impregnada com 0,25 g de TiO ₂ : a) antes da degradação da RB; b) após 70 horas de reação de degradação da RB.....	91
Figura 3.16: Determinação da constante aparente de taxa de reação obtida em diferentes tempos de reação no estudo da desativação do catalisador S3.....	92
Figura 3.17: Determinação da constante aparente de taxa de reação obtida em diferentes tempos de reação no estudo da desativação do catalisador Misto.....	93
Figura 3.18: Visualização da placa T3: (a) utilizada 13 horas na degradação da RB e (b) após a regeneração.....	96
Figura 3.19: Visualização da placa S3 preparada por sol-gel: (a) utilizada 13 horas na degradação da RB e (b) após a regeneração.....	98
Figura 3.20: Visualização da placa MI-1: (a) utilizada 22 horas na degradação da RB e (b) após a regeneração.....	99
Figura A.1: Visualização do filme de TiO ₂ da Sigma Sul: a) antes de 3 reações; b) após 3 reações de degradação da rodamina B.....	120
Figura A.2: Esquema do reator fotocatalítico do tipo labirinto e as 13 placas de vidro impregnadas com TiO ₂	130
Figura A.3: Conjunto de placas de vidro impregnadas com TiO ₂	131
Figura A.4: Conjunto de placas de vidro impregnadas com TiO ₂ posicionadas dentro do reator de vidro do tipo labirinto.....	132

Lista de tabelas

Tabela 1.1: Potenciais de oxidação de alguns agentes oxidantes (HUANG et al., 1993; BISPO JÚNIOR, 2005 e DANIEL, 2001)	26
Tabela 1.2: Sistemas típicos de processos oxidativos avançados (HUANG et al., 1993 e MORAES, 2005)	27
Tabela 1.3: Posição das bandas para alguns semicondutores empregados como fotocatalisadores em solução aquosa com pH igual a 1. O potencial de redução da BV e da BC foi informado em relação ao Eletrodo Normal de Hidrogênio (ENH)	34
Tabela 1.4: Propriedades do TiO ₂ de acordo com suas estruturas (GOUVÊA, 2000)	36
Tabela 1.5: Degradação de compostos orgânicos e inorgânicos por fotocatalise heterogênea com TiO ₂ . Exemplos de compostos já estudados (MILLS et al., 1993)	38
Tabela 1.6: Tipos de radiação UV (PASCHOALINO & JARDIM, 2006)	41
Tabela 1.7: Composição química do vidro comum e do boro-silicato (REUTER, 1994)	47
Tabela 1.8: Técnicas de produção de filmes finos	48
Tabela 1.9: Variáveis envolvidas nas etapas do processo sol-gel (HIRATSUKA et al., 1994 e CRUZ, 2001)	51
Tabela 2.1: Especificação dos equipamentos utilizados	55
Tabela 2.2: Especificação dos reagentes utilizados	56
Tabela 3.1: Resultados obtidos na preparação dos seis catalisadores	67
Tabela 3.2: Degradação fotocatalítica do corante rodamina B (V = 100 mL, C ₀ = 20 mg L ⁻¹ , T = 20°C, pH = 8)	67
Tabela 3.3: Influência da fonte de irradiação na degradação da rodamina B	68
Tabela 3.4: Erro percentual obtido nos experimentos de degradação fotocatalítica do corante rodamina B (V = 100 mL, C ₀ = 20 mg L ⁻¹ , T = 20°C, pH = 8), tendo como fonte de irradiação a lâmpada de luz negra Ecolume e lâmpada de vapor de mercúrio modificada	69
Tabela 3.5: Influência do suporte	72
Tabela 3.6: Degradação fotocatalítica do corante rodamina B (V = 100 mL, C ₀ = 20 mg L ⁻¹ , T = 20°C, pH = 8) utilizando catalisadores preparados com diferentes concentrações de TiO ₂	73
Tabela 3.7: Influência da concentração de TiO ₂ na suspensão	74
Tabela 3.8: Perda de massa obtida após três reações consecutivas	75
Tabela 3.9: Estudo da decomposição da rodamina B através de placas preparadas por sol-gel	78
Tabela 3.10: Perda de massa obtida após três reações consecutivas das placas impregnadas com catalisador pelo método sol-gel	79
Tabela 3.11: Influência do número de impregnações em catalisadores preparados pelo método sol-gel	80
Tabela 3.12: Degradação fotocatalítica do corante rodamina B (V = 100 mL, C ₀ = 20 mg L ⁻¹ , T = 20°C, pH = 8) utilizando catalisadores preparados por sol-gel	81
Tabela 3.13: Estudo da decomposição da rodamina B através da placa preparada com ambos os métodos: sol-gel e suspensão (SG – S)	82
Tabela 3.14: Estudo comparativo das técnicas de preparação do catalisador misto	84

Tabela 3.15: Resultados obtidos a partir da Figura 4.13 em relação à concentração dos átomos e dos compostos dos catalisadores mistos	85
Tabela 3.16: Estudo comparativo das técnicas de preparação do catalisador misto	86
Tabela 3.17: Degradação fotocatalítica do corante rodamina B ($V = 100 \text{ mL}$, $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8$) utilizando catalisadores mistos preparados pela Técnica 1.	88
Tabela 3.18: Degradação fotocatalítica do corante rodamina B ($V = 100 \text{ mL}$, $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8$) utilizando catalisadores mistos preparados pela Técnica 2.	88
Tabela 3.19: Perda de massa (g) e atividade catalítica com o tempo de reação.....	89
Tabela 3.20: Constante aparente de taxa e perda da atividade catalítica em função do tempo de reação	90
Tabela 3.21: Perda de atividade e de massa do catalisador no método sol-gel	92
Tabela 3.22: Perda de atividade e de massa do catalisador misto	94
Tabela 3.23: Resultados obtidos antes e depois da regeneração para o catalisador E.....	95
Tabela 3.24: Resultados obtidos antes e depois da regeneração para o catalisado T3	95
Tabela 3.25: Resultados obtidos antes e depois da regeneração para o catalisador S3	97
Tabela 3.26: Resultados obtidos antes e depois da regeneração para o catalisado misto MI – 1	98
Tabela A.1: Dados experimentais I – Catalisador preparado com concentração de 1,5%, com 3 impregnações sucessivas sobre o suporte de vidro comum. Degradação fotocatalítica do corante rodamina B ($V = 100 \text{ mL}$, $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8$)	112
Tabela A.2: Dados experimentais II – Catalisadores preparados com concentrações de 1,5%, com 3 impregnações sucessivas sobre o suporte de vidro comum. Degradação fotocatalítica do corante rodamina B ($V = 100 \text{ mL}$, $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8$)	113
Tabela A.3: Dados experimentais III – Catalisadores preparados com concentrações de 1,5%, com 3 impregnações sucessivas sobre o suporte de vidro comum. Degradação fotocatalítica do corante rodamina B ($V = 100 \text{ mL}$, $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8$)	114
Tabela A.4: Influência do pré-tratamento no suporte (suporte jateado e não jateado com partículas de vidro)	114
Tabela A.5: Dados experimentais I– Catalisador preparado com concentração de 1,5%, com 3 impregnações sucessivas sobre o suporte de vidro comum. Degradação fotocatalítica do corante rodamina B ($V = 100 \text{ mL}$, $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8$). Suporte jateado com partículas de vidro.....	115
Tabela A.6: Dados experimentais II – Erro percentual obtidos nos experimentos de degradação fotocatalítica do corante rodamina B ($V = 100 \text{ mL}$, $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8$), utilizando catalisador impregnado em suporte de vidro comum jateado, preparado com concentração de 1,5%, com 3 impregnações sucessivas	115
Tabela A.7: Dados experimentais III – Catalisador preparado com concentração de 1,5%, com 3 impregnações sucessivas sobre o suporte de vidro comum. Degradação fotocatalítica do corante rodamina B ($V = 100 \text{ mL}$, $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8$). Suporte não jateado com partículas de vidro.....	116
Tabela A.8: Dados experimentais IV – Erro percentual obtidos nos experimentos de degradação fotocatalítica do corante rodamina B ($V = 100 \text{ mL}$, $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8$), utilizando catalisador impregnado em suporte de vidro	

comum sem jato, preparado com concentração de 1,5%, com 3 impregnações sucessivas	116
Tabela A.9: Influência do tipo de vidro utilizado no suporte	117
Tabela A.10: Dados experimentais I - Percentual de degradação da RB por (g cm ⁻²) em função do tempo obtido pelo catalisador preparado com concentração de 1,5% de TiO ₂ , com 3 impregnações sucessivas sobre o suporte de vidro comum	117
Tabela A.11: Dados experimentais II – Catalisador preparado com concentração de 1,5%, com 3 impregnações sucessivas sobre o suporte de vidro borossilicato. Degradação fotocatalítica do corante rodamina B (V = 100 mL, C ₀ = 20 mg L ⁻¹ , T = 20°C, pH = 8)	118
Tabela A.12: Dados experimentais III – Erro percentual obtidos nos experimentos de degradação fotocatalítica do corante rodamina B (V = 100 mL, C ₀ = 20 mg L ⁻¹ , T = 20°C, pH = 8), utilizando catalisador impregnado em suporte de vidro borossilicato, preparado com concentração de 1,5%, com 3 impregnações sucessivas	118
Tabela A.13: Dados experimentais I V- Percentual de degradação da RB por (g cm ⁻²) em função do tempo obtido pelo catalisador preparado com concentração de 1,5% de TiO ₂ , com 3 impregnações sucessivas sobre o suporte de vidro borossilicato	119
Tabela A.14: Avaliação da atividade fotocatalítica do TiO ₂ da Sigma Sul e do TiO ₂ P-25 da Degussa	119
Tabela A.15: Dados experimentais I – Catalisadores preparados com concentração de 1,5% e 3% de TiO ₂ P-25 da Degussa, com 5 impregnações sucessivas. Degradação fotocatalítica do corante rodamina B (V = 100 mL, C ₀ = 20 mg L ⁻¹ , T = 20°C, pH = 8)	121
Tabela A.16: Dados experimentais II – Erro percentual obtidos nos experimentos de degradação fotocatalítica do corante rodamina B (V = 100 mL, C ₀ = 20 mg L ⁻¹ , T = 20°C, pH = 8), utilizando catalisador impregnado em suporte de vidro comum, preparado com concentração de 1,5% e 3 % de TiO ₂ P-25, com 5 impregnações sucessivas	122
Tabela A.17: Dados experimentais III- Percentual de degradação da RB por (g cm ⁻²) em função do tempo obtido pelos catalisadores preparados com concentrações de 1,5% e 3 % de TiO ₂ P-25, com 5 impregnações sucessivas ...	122
Tabela A.18: Dados experimentais IV – Catalisadores preparados com concentração de 1,5% e 3% de TiO ₂ Sigma Sul, com 5 impregnações sucessivas. Degradação fotocatalítica do corante rodamina B (V = 100 mL, C ₀ = 20 mg L ⁻¹ , T = 20°C, pH = 8)	123
Tabela A.19: Dados experimentais V – Erro percentual obtidos nos experimentos de degradação fotocatalítica do corante rodamina B (V = 100 mL, C ₀ = 20 mg L ⁻¹ , T = 20°C, pH = 8), utilizando catalisador impregnado em suporte de vidro comum, preparado com concentração de 1,5% e 3 % de TiO ₂ Sigma Sul, com 5 impregnações sucessivas	124
Tabela A.20: Dados experimentais VI- Percentual de degradação da RB por (g cm ⁻²) em função do tempo obtido pelos catalisadores preparados com concentrações de 1,5% e 3 % de TiO ₂ Sigma Sul, com 5 impregnações sucessivas	124
Tabela A.21: Dados experimentais I: obtidos a partir da degradação da RB utilizando catalisadores preparados com diferentes concentrações de TiO ₂ com 3 impregnações sucessivas	125

Tabela A.22: Dados experimentais II: Catalisadores preparados com concentração de 0,5% e 1,5% de TiO ₂ , com 3 impregnações sucessivas. Degradação fotocatalítica do corante rodamina B (V = 100 mL, C ₀ = 20 mg L ⁻¹ , T = 20°C, pH = 8).....	126
Tabela A.23: Dados experimentais III: Percentual de degradação da RB por (g cm ⁻²) em função do tempo obtido pelos catalisadores preparados com concentrações de 0,5% e 1,5% de TiO ₂	127
Tabela A.24: Dados experimentais IV: Percentual de degradação da RB por (g cm ⁻²) em função do tempo obtido pelos catalisadores preparados com concentrações de 3,0% e 5,0% de TiO ₂	128
Tabela A.25: Dados experimentais V: Catalisadores preparados com concentração de 3,0% e 5,0% de TiO ₂ , com 3 impregnações sucessivas. Degradação fotocatalítica do corante rodamina B (V = 100 mL, C ₀ = 20 mg L ⁻¹ , T = 20°C, pH = 8).....	129
Tabela A.26: Dimensões das placas de vidro comum e a quantidade de massa (g) de TiO ₂ depositada	131
Tabela A.27: Dados experimentais I: influência do aumento de percentual de álcool isopropílico ao isopropóxido de titânio nos catalisadores preparados por sol-gel	133
Tabela A.28: Dados experimentais II: Percentual de degradação da RB por (g cm ⁻²) em função do tempo obtido pelos catalisadores S1A e S1B preparados por sol-gel	133
Tabela A.29: Dados experimentais III: Catalisadores (S1A e S1B) preparados por sol-gel. Degradação fotocatalítica do corante rodamina B (V = 100 mL, C ₀ = 20 mg L ⁻¹ , T = 20°C, pH = 8)	134
Tabela A.30: Dados experimentais IV: Catalisadores (S2 e S3) preparados por sol-gel. Degradação fotocatalítica do corante rodamina B (V = 100 mL, C ₀ = 20 mg L ⁻¹ , T = 20°C, pH = 8)	135
Tabela A.31: Dados experimentais V: Percentual de degradação da RB por (g cm ⁻²) em função do tempo obtido pelos catalisadores S2 e S3 preparados por sol-gel	136
Tabela A.32: Dados experimentais I: resultados referentes à quantidade em massa de catalisador impregnado, perda de massa e percentual de degradação da RB obtido pelo catalisador preparado com ambos os métodos: sol-gel e suspensão	136
Tabela A.33: Dados experimentais II: SG – S (sol-gel - suspensão). Degradação fotocatalítica do corante rodamina B (V = 100 mL, C ₀ = 20 mg L ⁻¹ , T = 20°C, pH = 8).....	137
Tabela A.34: Dados experimentais III: Percentual de degradação da RB por (g cm ⁻²) em função do tempo obtido pelo catalisador SG – S (sol-gel - suspensão).....	137
Tabela A.35: Dados experimentais I: influência do incremento e aumento do percentual de Nb ₂ O ₅ adicionado ao TiO ₂ em relação à massa de catalisador impregnada no suporte, perda de massa e percentual de degradação (g cm ⁻²)....	138
Tabela A.36: Dados experimentais II: Percentual de degradação da RB por (g cm ⁻²) em função do tempo obtido pelos catalisadores MA-1 e MA-3.....	138
Tabela A.37: Dados experimentais III: Catalisadores (MA-1 e MA-3). Degradação fotocatalítica do corante rodamina B (V = 100 mL, C ₀ = 20 mg L ⁻¹ , T = 20°C, pH = 8).....	139

Tabela A.38: Dados experimentais IV: Catalisadores (MA-2 e MA-2*). Degradação fotocatalítica do corante rodamina B ($V = 100 \text{ mL}$, $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8$).....	140
Tabela A.39: Dados experimentais II: Percentual de degradação da RB por (g cm^{-2}) em função do tempo obtido pelos catalisadores MA-2 e MA-2*	141
Tabela A.40: Dados experimentais I: influência do incremento e aumento do percentual de Nb_2O_5 impregnado ao TiO_2 em relação à massa de catalisador impregnada no suporte, perda de massa e percentual de degradação.....	141
Tabela A.41: Dados experimentais II: Catalisadores (MI-1 e MI-2). Degradação fotocatalítica do corante rodamina B ($V = 100 \text{ mL}$, $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8$).....	142
Tabela A.42: Dados experimentais III: Percentual de degradação da RB por (g cm^{-2}) em função do tempo obtido pelos catalisadores MI-1, MI-2 e MI-3.....	143
Tabela A.43: Dados experimentais IV: Catalisador (MI-3). Degradação fotocatalítica do corante rodamina B ($V = 100 \text{ mL}$, $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8$)	144
Tabela A.44: Dados experimentais I: Catalisadores T2, T3 e outro. Degradação fotocatalítica do corante rodamina B ($V = 100 \text{ mL}$, $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8$).....	145
Tabela A.45: Dados experimentais II: continuação.....	146
Tabela A.46: Dados experimentais III: continuação	147
Tabela A.47: Dados experimentais I: Catalisador S3 (1:5). Degradação fotocatalítica do corante rodamina B ($V = 100 \text{ mL}$, $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8$)	147
Tabela A.48: Dados experimentais I: catalisador misto MI – 1 (10:90). Degradação fotocatalítica do corante rodamina B ($V = 100 \text{ mL}$, $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8$).....	148
Tabela A.49: Dados experimentais I: Degradação fotocatalítica do corante rodamina B ($V = 100 \text{ mL}$, $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8$) utilizando os catalisadores preparados por suspensão, após sua regeneração	149
Tabela A.50: Dados experimentais I: Degradação fotocatalítica do corante rodamina B ($V = 100 \text{ mL}$, $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8$) utilizando o catalisador preparado por sol-gel	150
Tabela A.51: Dados experimentais I: Degradação fotocatalítica do corante rodamina B ($V = 100 \text{ mL}$, $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8$) utilizando o catalisador misto MI-1	150

Lista de Símbolos

\AA	Ângstrom
Abs	Absorbância molecular
ads	adsorvido
A_{irr}	Área externa do catalisador irradiado
aq	Aquoso
BC	Banda de valência
BV	Banda de condução
C/C_0	Concentração normalizada
C_A	Concentração do composto “A”, [mg L ⁻¹]
e^-	Elétron
e_{abs}	Erro absoluto
e_{rel}	Erro relativo
$e^-_{\text{(BC)}}$	Elétron da banda de condução
ENH	Eletrodo normal de hidrogênio
E^0	Potencial padrão de redução
g	Gasoso
h^+	Vacância
$h^+_{\text{(BV)}}$	Vacância positiva da banda de valência
hv	Radiação incidente
I	Irradiação, [mW cm ⁻²]
I_4/a_{md}	Grupo espacial cristalográfico
K	Coeficiente de adsorção na superfície do catalisador, [L mg ⁻¹]
k_{ap}	Constante aparente de taxa de reação, [min ⁻¹]
k_{exp}	Constante experimental de taxa de reação, [min ⁻¹]
k_r	Constante cinética de reação, [min ⁻¹]

LH	Langmuir - Hinshelwood
n	Número de amostras
OH [·]	Radical Hidroxila
P4 ₂ /mnm	Grupo espacial cristalográfico
Pcab	Grupo espacial cristalográfico
PhX	Representação de compostos orgânicos
POA	Processo oxidativo avançado
POAs	Processos oxidativos avançados
R	Taxa de fotodegradação
RB	Rodamina B
RH	Representação de compostos orgânicos
RX	Representação de compostos orgânicos
Sc	Semicondutor
T	Temperatura, [°C]
t	Tempo
UV	Radiação Ultravioleta
x _m	Valor médio das amostras

Letras Gregas

Σ	Função somatório
α	Expoente da irradiação

Introdução

A industrialização tem proporcionado à Humanidade muitos benefícios; no entanto, vieram também os efeitos adversos: a produção de resíduos industriais e a conseqüente poluição do meio-ambiente. A poluição do meio ambiente tem sido apontada como um dos maiores problemas da sociedade moderna e vêm causando preocupação. Entretanto, é dada maior atenção à poluição das águas pela sua importância, pois cobrem aproximadamente 70% da superfície terrestre e as propriedades deste líquido e seu valor controla as condições climáticas que tornam possível a vida na Terra. (BRAGA et al., 2002). O comprometimento dos recursos hídricos é um exemplo do quão preocupante é a ação inconseqüente do homem na biosfera. Os riscos de colapso no fornecimento de água potável já podem ser sentidos em muitas regiões do planeta. Se nada de concreto for feito no sentido de aperfeiçoar a reciclagem da água e proteger os mananciais aquíferos, o planeta caminha para o caos.

A maioria dos contaminantes orgânicos tem origem no refino de petróleo, na manufatura de produtos químicos, em indústrias carboníferas, de processamento têxtil e papelarias, na utilização de óleos para transporte e aquecimento, pesticidas, inseticidas, herbicidas, fertilizantes e detergentes, além dos efluentes de plantas de tratamento de águas residuárias, lançamento incontrolado de rejeitos perigosos e derramamentos acidentais.

A poluição causada por resíduos orgânicos perigosos é importante devido à toxicidade dos seus componentes. Os efeitos adversos desses compostos na saúde humana são causados pelo uso de fontes de água poluída e pela ingestão de alimentos contaminados pelo acúmulo de substâncias tóxicas. A maioria das águas utilizadas pela comunidade, seja ela comercial industrial ou residencial, retorna aos cursos de água poluídos e sem nenhum pré-tratamento e, na maioria dos casos, deterioram a qualidade da mesma, impossibilitando assim seu uso direto tanto para consumo humano como para irrigação (GUIMARÃES & NOUR, 2001).

A remoção de poluentes orgânicos no meio ambiente tem sido um grande desafio tecnológico, pois, inúmeras vezes, tecnologias de tratamentos convencionais não são capazes de fazê-lo de forma eficiente. Por este motivo tem crescido tanto a busca por tecnologias efetivas para destruí-los.

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são técnicas que vêm sendo investigadas e testadas, no intuito de promover num futuro próximo, opções complementares ou alternativas para degradar compostos orgânicos, estando eles na água, no solo, ou no ar (DOMÈNECH et al., 2001). São baseados na formação do radical hidroxila (HO^\bullet), agente altamente oxidante, gerado no sistema reacional, sobre poluentes presentes no efluente a ser tratado, que permitem destruir e/ou degradar compostos que resistem aos tratamentos convencionais (BISPO JÚNIOR, 2005; MALATO et al., 2003). Dentre os POAs destaca-se a fotocatalise heterogênea que é uma tecnologia promissora no tratamento de efluentes industriais e na descontaminação ambiental. É um processo que envolve reações redox induzidas pela radiação, na superfície de semicondutores minerais (catalisadores) como, por exemplo, TiO_2 , CdS , ZnO , WO_3 , ZnS , BiO_3 , SrTiO_3 e Fe_2O_3 (KUSVURAN et al., 2005 e HERRMANN, 2005).

A maioria dos estudos relacionados à foto-oxidação de soluções aquosas poluídas utiliza o TiO_2 (normalmente Degussa P-25) na forma de suspensão. Entretanto, existe a necessidade de se separar o TiO_2 da água após o tratamento, acarretando uma etapa adicional e, conseqüentemente, um aumento no custo do processo. Além disso, o uso de TiO_2 na forma de suspensão apresenta como desvantagem a perda de uma grande quantidade de catalisador no final de cada reação (BISPO JÚNIOR, 2005 e SANTOS & KONDO, 2006).

Pela necessidade de eliminar este processo adicional e de diminuir as perdas de catalisador a literatura apresenta inúmeras tentativas para imobilizar o catalisador em suportes estáveis, tais como o vidro, metais, concreto e polímeros, tendo como vantagem não ser necessário o processo de separação entre o catalisador e o efluente tratado. (FERNÁNDEZ et al., 1995; BISPO JÚNIOR, 2005; CHING et al., 2004 e MALATO et al., 2003). Neste trabalho o vidro foi escolhido como suporte, por ser um material estável, de baixo custo, podendo ser considerado inerte (VAN VLACK, 1970).

Para aumentar a atividade catalítica do TiO_2 podem ser adicionados à formulação do catalisador outros materiais tais como Cr, Fe, V, Nb, Sb, Sn, P, Si, Al, S, N, etc (VAN VLACK, 1970). Especificamente, o Nb_2O_5 pode ser aplicado em dispositivos eletrônicos e óticos, superligas, supercondutores e catalisadores. Nesta última, o Nb_2O_5 pode ser utilizado como suporte, como fase suportada ou associado a outros metais, melhorando a sua seletividade em diversas reações. Atribui-se esta melhoria a efeitos como o aumento na dispersão das fases ativas, a interação mais adequada entre a fase ativa e o suporte, efeitos de acidez e efeitos geométricos resultantes em maior exposição dos sítios ativos, todos eles com implicações sobre a atividade catalítica (KARVINEN, 2003; SILVA et al., 1998).

Objetivos

O objetivo central desse trabalho é o estudo das variáveis de preparação (suspensão e sol-gel) de fotocatalisadores impregnados no vidro a fim de obter-se um reator de leito fixo para a degradação de substâncias orgânicas poluentes.

As variáveis estudadas são as composições do catalisador e da solução de impregnação, além do tipo e o tratamento do suporte de vidro. Os resultados são avaliados em termos de eficiência na fotodegradação do composto teste, da aderência do catalisador ao suporte e sua desativação.

Estrutura da dissertação

O trabalho está estruturado da seguinte forma:

- no capítulo 2 encontra-se uma revisão bibliográfica dos princípios gerais dos processos oxidativos avançados, bem como, os procedimentos utilizados para a impregnação de catalisadores em suportes de vidro;
- no capítulo 3 apresenta detalhadamente os materiais e equipamentos utilizados, assim como a descrição da metodologia utilizada na parte experimental;
- no capítulo 4 encontra-se a discussão dos resultados obtidos;
- no capítulo 5 é apresentada a conclusão final sobre o trabalho e sugestões para futuros trabalhos.

Capítulo 1

Revisão Bibliográfica

Os métodos de tratamento de efluentes industriais convencionais podem ser divididos, basicamente em dois grupos: métodos baseados na transferência de fases e os processos redox, baseados na destruição dos poluentes (TEIXEIRA & JARDIM, 2004).

Os métodos envolvendo transferências de fases baseiam-se somente na transferência do contaminante, sem que ele seja de fato destruído. Nesses casos são obtidas duas fases: uma composta pela água limpa e outra pelo resíduo contaminante concentrado. Entre esses processos pode-se citar: precipitação, coagulação, filtração, floculação, flotação, sedimentação, ultrafiltração, uso de membranas, osmose reversa, centrifugação, extração, evaporação, destilação, adsorção de compostos orgânicos e inorgânicos e “air-stripping”.

Dentre as principais vantagens associadas ao uso de tecnologias fundamentadas em processos redox é o fato de que os poluentes são destruídos e não apenas transferidos de uma fase para outra como ocorre em alguns tratamentos convencionais. Entre os mais utilizados estão a incineração e o tratamento biológico.

A incineração baseia-se na mineralização dos compostos orgânicos, submetendo-os a altas temperaturas, entretanto, apresenta como desvantagens, o custo e a dificuldade de operação, pois estão envolvidas geralmente temperaturas maiores que 850°C. (HUANG et al., 1993).

O tratamento biológico, por sua vez, é a técnica mais utilizada devido ao seu baixo custo e à sua versatilidade na oxidação de um grande número de poluentes orgânicos. Mas, embora muito utilizado, pode haver dificuldades operacionais, pois o processo é sensível às condições ambientais e às características do efluente, como por exemplo, a presença de materiais tóxicos ou não biodegradáveis (LU et al., 1995).

Os processos oxidativos avançados (POAs), também viabilizam a degradação de substratos de qualquer natureza química, sendo aplicáveis principalmente no tratamento de contaminantes de concentrações muito baixas (ppb). Com exceção de alguns processos que podem envolver precipitação, os POAs não geram resíduos e em alguns casos pode-se utilizar a luz solar, diminuindo o custo envolvido. (KUNZ et al., 2002; DOMÈNECH et al., 2001; TABRIZI & MEHRVAR, 2004 e HERMANN, 2005). Isto os coloca como uma alternativa promissora para o tratamento de efluentes.

Neste capítulo, encontram-se descritos alguns dados contidos na literatura científica relacionados aos fundamentos dos processos oxidativos avançados e métodos de impregnação de catalisadores.

1.1 Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Dentre os novos processos desenvolvidos com o objetivo de tratar efluentes complexos destacam-se os Processos Oxidativos Avançados, caracterizados por transformar a grande maioria dos contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos, através de reações de degradação que envolvem espécies transitórias oxidantes, principalmente o radical hidroxila. São processos limpos e não seletivos, podendo degradar inúmeros compostos independentemente da presença de outros. Além disso, podem ser usados para destruir compostos orgânicos tanto em fase aquosa, como em fase gasosa, ou adsorvida numa matriz sólida (DOMÈNECH et al., 2001).

A eficiência deste processo pode ser atribuída a fatores termodinâmicos, representados pelo elevado potencial de redução do radical hidroxila (Tabela 1.1), e cinéticos, favorecidos pela elevada velocidade das reações radicalares.

O radical hidroxila (OH^\bullet), é um dos radicais livres mais reativos e um dos mais fortes oxidantes. A oxidação de compostos orgânicos (representados por RH, RX e PhX) pelo radical hidroxila ocorre segundo três mecanismos básicos: abstração de prótons, transferência de elétrons e adição radicalar, equações 1.1, 1.2 e 1.3, respectivamente (MORAES, 2005).



Tabela 1.1: Potenciais de oxidação de alguns agentes oxidantes (HUANG et al., 1993; BISPO JÚNIOR, 2005 e DANIEL, 2001)

<i>Reação redox</i>	<i>E° (ENH), Volt (25°C)</i>
$F_2 + 2e^- = 2F^-$	3,08
$OH\cdot + H^+ + e^- = H_2O$	2,80
$O_3 + 2H^+ + 2e^- = O_2 + H_2O$	2,07
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_3O_2^+$	1,77
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- = MnO_2 + 2H_2O$	1,67
$HClO_2 + 3H^+ + 4e^- = Cl^- + 2H_2O$	1,57
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$	1,49
$HOCl = H^+ + 2e^- = Cl^- + H_2O$	1,49
$Cl_2 + 2e^- = 2Cl^-$	1,36
$HBrO + H^+ + 2e^- = Br^- + H_2O$	1,33
$O_3 + H_2O + 2e^- = O_2 + 2OH^-$	1,23
$ClO_{2(g)} + 1e^- = ClO_2^-$	1,15
$Br_2 + 2e^- = 2Br^-$	1,07
$HIO + H^+ + 2e^- = I^- + H_2O$	0,99
$ClO_{2(aq)} + 1e^- = ClO_2^-$	0,95
$ClO^- + 2H_2O + 2e^- = Cl^- + 2OH^-$	0,90
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O$	0,87
$ClO_2^- + 2H_2O + 4e^- = Cl^- + 4OH^-$	0,78
$BrO^- + H_2O + 2e^- = Br^- + 4OH^-$	0,70
$I_2 + 2e^- = 2I^-$	0,54
$I_3 + 3e^- = 3I^-$	0,53
$IO^- + H_2O + 2e^- = I^- + 2OH^-$	0,49

A literatura apresenta um grande número de processos que podem ser utilizadas para geração *in situ* do radical hidroxila. Os processos que contam com a presença de catalisadores sólidos são chamados heterogêneos, enquanto que os demais são chamados homogêneos. Os principais sistemas de processos oxidativos avançados mais explorados para a produção do radical hidroxila são apresentados na Tabela 1.2 a seguir.

Tabela 1.2: Sistemas típicos de processos oxidativos avançados (HUANG et al., 1993 e MORAES, 2005)

<i>Sistemas</i>	<i>Exemplos</i>
<i>Sistemas Homogêneos</i>	<i>Com Irradiação</i> O ₃ /UV H ₂ O ₂ /UV Feixe de elétrons Ultra-som H ₂ O ₂ /Ultra-som UV/Ultra-som <i>Sem Irradiação</i> O ₃ /H ₂ O ₂ O ₃ /OH ⁻ H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Fenton)
<i>Sistemas Heterogêneos</i>	<i>Com Irradiação</i> Sc*/O ₂ /UV Sc*/H ₂ O ₂ /UV Foto Fenton Fe/H ₂ O ₂ /UV <i>Sem Irradiação</i> Elétron-Fenton

* Sc: semicondutor (ZnO, TiO₂, por exemplo).

Os POAs sofrem a influência de vários fatores como a concentração do contaminante orgânico, a presença e concentração de oxidantes auxiliares (O₃/H₂O₂), as propriedades, a concentração, a dopagem e a forma cristalina do catalisador, características da fonte luminosa, do sistema de operação, da geometria e dos parâmetros hidrodinâmicos do reator, temperatura, pH, presença de ânions, durabilidade, entre outros (HERRMANN, 2005; KATAOKA, 2003; MILLS et al., 1993; TEIXEIRA, 1997; DOMÈNECH et al., 2001).

São encontrados na literatura diversos trabalhos que aplicam POAs, com a finalidade de proteção ambiental: trabalhos em fase gasosa (ALBERICI, 1996) e em solos (GHISELLI, 2001 e HIGARASHI, 1999). Foram feitos também vários estudos em efluentes líquidos, tanto utilizando luz solar (ZIOLLI, 1999 e NOGUEIRA, 1995) como utilizando fonte luminosa artificial com objetivo de mineralizar compostos orgânicos (ALBERICI, 1992 e TEIXEIRA, 1997) ou visando à inativação de microorganismos patogênicos (DONAIRE, 2001). Além disso, foi avaliada a toxicidade de intermediários (MORAES, 1995) e a degradação de compostos halogenados (KONDO & JARDIM, 1991).

1.1.1 Fotocatálise Homogênea

Na fotólise direta, com radiação ultravioleta, a luz é a única fonte capaz de produzir a destruição do poluente. A fotólise direta, em comparação com processos envolvendo geração do radical hidroxila, tem eficiência mais baixa (TEIXEIRA & JARDIM, 2004).

No processo de geração do radical hidroxila, que tem alto poder oxidante e tempo de meia-vida curto, ele é o responsável pela oxidação dos compostos orgânicos. A sua geração

pode ocorrer com a presença de oxidantes fortes, como H_2O_2 , O_3 , combinados ou não com irradiação. (CIOLA, 1981).

1.1.2 Fotocatálise Heterogênea

Como já foi dito, a fotocatálise heterogênea se diferencia da fotocatálise homogênea devido à presença dos catalisadores semi-condutores, substâncias que aumentam a velocidade da reação para se atingir o equilíbrio químico sem sofrerem alterações químicas (CIOLA, 1981).

É uma tecnologia baseada na irradiação de um catalisador, usualmente um semicondutor, que pode ser fotoexcitado para formar sítios elétron-doadores (sítios redutores) e elétron-aceptores (sítios oxidantes), promovendo grande extensão de reação. Esses sítios são chamados de par e^-/h^+ (elétron/vacância). O processo é heterogêneo porque há duas fases ativas, sólido e líquido ou sólido e gás (MORAES, 2005 e NETO, 2002).

Os sítios gerados no processo de fotocatálise heterogênea são capazes de catalisar reações químicas, oxidando os compostos orgânicos, a CO_2 e H_2O ; compostos inorgânicos a HCl , HBr , SO_4^{2-} , NO_3^- ; reduzindo metais dissolvidos e outras espécies químicas presentes (PERA-TITUS et al., 2004).

A fotocatálise heterogênea envolve a ativação (por luz solar ou artificial) de um semicondutor que atua como fotocatalisador. Esses semicondutores possuem duas regiões energéticas: a região de energia mais baixa é a banda de valência (BV) onde as lacunas são geradas, e banda de condução (BC) geradora de elétrons. Entre essas duas regiões existe a zona chamada de "band-gap". A energia de "band-gap" é a energia mínima necessária para excitar o elétron e promovê-lo de uma banda de menor para uma banda de maior energia. Uma representação esquemática da partícula do semicondutor é mostrada na Figura 1.1. A absorção de fótons com energia igual ou superior à energia de "band-gap" resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução com geração concomitante de uma lacuna (h^+) na banda de valência. Estas lacunas mostram potenciais bastante positivos para gerar radicais HO^\bullet a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor, que podem oxidar o contaminante orgânico. A eficiência da fotocatálise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna o qual resulta na liberação de calor (BLOUNT et al., 2001 e HERMANN, 2005).

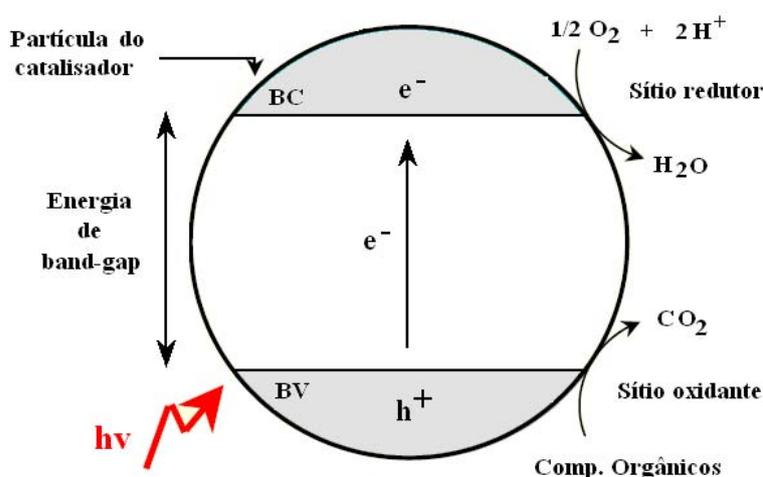


Figura 1.1: Esquema representativo da partícula de um semicondutor. BV: banda de valência; BC: banda de condução; $h\nu$: radiação UV; e^- : elétron promovido da BV para BC; h^+ : lacuna gerada (adaptado de SURI, 1993)

A velocidade da oxidação fotocatalítica e a eficiência quântica são controladas pela velocidade de redução do O_2 , pelos elétrons promovidos na partícula do semicondutor e pelas reações de oxidação das moléculas de água nas lacunas gerando radicais ($\cdot OH$) que podem posteriormente oxidar o composto orgânico. Na ausência de doadores e receptores adequados a energia acumulada é dissipada em poucos nano segundos por recombinação do par e^-/h^+ . (HOFFMANN et al., 1995).

Para que a energia acumulada no par elétron/lacuna seja aproveitada para a fotocatalise é necessário evitar a recombinação. Isto pode ser realizado de duas formas: aplicando-se um campo elétrico no sistema ou transferindo-se as cargas para outras espécies químicas presentes no sistema, tais como: o OH^- , O_2 , CO_3^{2-} , radicais orgânicos ou mesmo moléculas orgânicas.

As lacunas que migram para a superfície podem reagir com o OH^- e H_2O , gerando assim os radicais $OH\cdot$ e outros radicais que irão proporcionar a degradação da matéria orgânica (HOFFMANN et al., 1995).

Dependendo da energia dos elétrons foto-promovidos para a banda de condução, os semicondutores podem reduzir alguns metais, de acordo com o potencial redox de cada elemento (GOUVÊA, 2000).

A fotocatalise heterogênea apresenta algumas vantagens potenciais sobre os métodos tradicionais que incluem:

- a ampla faixa de compostos orgânicos que podem ser mineralizados;

- a possibilidade da não utilização de receptores adicionais de elétrons tais como, H_2O_2 ;
- a eliminação da adição de oxidantes químicos;
- o reuso do catalisador ou uso do mesmo imobilizado;
- o emprego da radiação solar como fonte de luz para ativar o catalisador;
- o estabelecimento de um processo de baixo custo (SURI et al., 1993 e OLLIS et al., 1989).

A literatura sobre métodos heterogêneos orientados para a remediação de efluentes industriais, ou pelo menos a substratos de interesse ambiental é abundante (PARRA et al., 2002 e SARRIA et al., 2004). Muitos trabalhos têm demonstrado ser possível a completa degradação de contaminantes orgânicos como fenol, hidrocarbonetos clorados, clorofenóis, inseticidas, corantes e outros aplicando a fotocatalise heterogênea. (NOGUEIRA, 1995 e ALBERICI, 1996). Dentre os trabalhos estão os estudos de degradação de efluentes têxteis (KUNZ et al., 2002). Os trabalhos utilizando a fotocatalise heterogênea na degradação de corantes foram os seguintes: degradação do corante dispersivo Azul Dispersol Resolin FBL, empregando o dióxido de titânio como semicondutor (SALES, 2003); remoção da cor de efluentes têxteis contendo corantes catiônicos que são normalmente empregados no tingimento de fibras sintéticas, operando com o catalisador (TiO_2 -P25) em suspensão (SOARES, 2005), remoção da rodamina B (KIM & PARK, 2006).

Outros trabalhos apresentaram o uso da fotocatalise heterogênea na desinfecção do ar ao utilizar uma lâmpada germicida como fonte de radiação. Devido ao uso desta lâmpada germicida, o sistema torna-se autolimpante, já que se fornecendo tal iluminação por determinado tempo, os microorganismos serão eliminados da superfície do catalisador, permitindo reuso do mesmo (CORDEIRO et al., 2004). No Japão, uma das aplicações mais importantes da tecnologia fotocatalítica é o uso de azulejos auto-esterilizantes para salas cirúrgicas. Ao contrário dos bactericidas comuns, os azulejos revestidos com TiO_2 são continuamente ativos, enquanto houver iluminação (TRYK et al., 2000).

A fotocatalise heterogênea também foi utilizada na desinfecção de águas (LITTER & MANSILLA, 2003; POZZO et al., 1997 e BIDEAU et al., 1995) e na degradação do fenol (NETO, 2002; SILVA, 2007 e KUSVURAN et al., 2005).

Entretanto, em níveis industriais a aplicação da fotocatalise heterogênea tem sido grandemente discutida, em função do grande número de variáveis que afetam diretamente as taxas de degradação, tais como:

- a escolha do semicondutor utilizado que envolve custos e eficiência;
- a dosagem do semicondutor que afeta a taxa de degradação;

- a concentração do efluente, ou seja, para efluentes mais diluídos tem sido observado comportamento correspondente a reação de pseudo-primeira ordem, para concentrações mais altas a taxa de reação é máxima e a reação é de ordem zero;
- pH, temperatura, força iônica que influenciam grandemente a adsorção da matéria orgânica no semicondutor;
- compostos inorgânicos, ou seja, a presença de ânions e de cátions;
- a presença de oxigênio e outros agentes oxidante;
- turbidez ou sólidos em suspensão;
- a utilização de fontes artificiais de radiação o que acaba encarecendo o processo;
- a geração de produtos característicos de reação, ou seja, algumas matrizes submetidas ao processo fotocatalítico acabam formando produtos resistentes ao tratamento impedindo assim, a mineralização completa do efluente.

Outra questão importante de ser ressaltada para o emprego do tratamento fotocatalítico em larga escala é o uso de fotocatalisadores na forma de suspensão, o que exige, ao final do processo, separação dos produtos da reação e o óxido (NETO, 2002 e PARRA et al., 2004).

Para resolver esta limitação do processo, estudos estão em andamento, principalmente baseados na imobilização dos fotocatalisadores em diversos suportes (vidro, sílica e metais) (PERALTA-ZAMORA et al., 1998).

1.2 Catalisadores fotocatalíticos

Quanto à condutividade elétrica os sólidos podem ser classificados em:

- condutores: onde os níveis de energia são contínuos e não há separação entre a BV e a BC;
- semicondutores: onde existe uma descontinuidade de energia entre as bandas, porém os elétrons, em algumas condições, podem superá-la, sendo promovidos da BV para BC, gerando um par elétron/lacuna (e^-/h^+) e, com isso, apresentar condutividade elétrica;
- não condutores: onde existe uma descontinuidade de energia muito grande entre as bandas, sendo impossível a promoção eletrônica.

A diferença entre os materiais condutores, semicondutores e não condutores é apresentado na Figura 1.2:

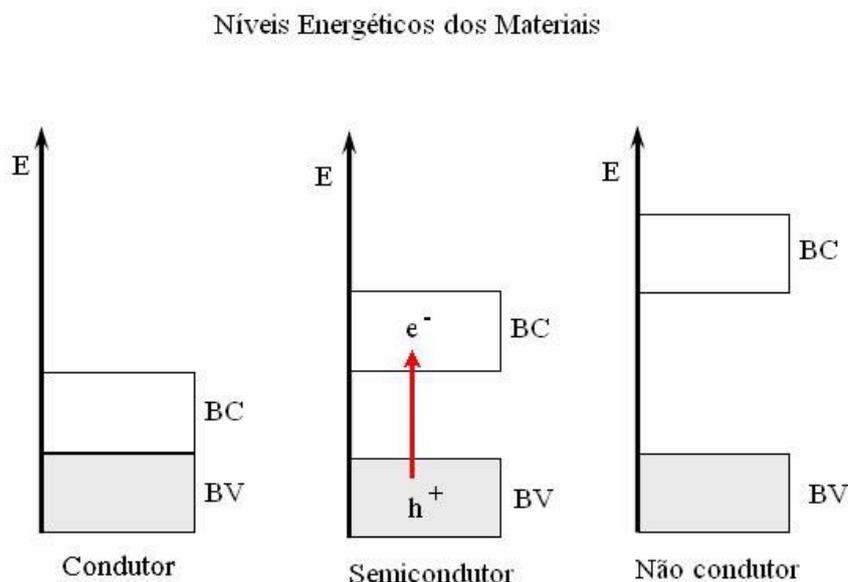


Figura 1.2: Níveis energéticos dos materiais (adaptado de TEIXEIRA & JARDIM, 2004)

Os catalisadores utilizados em sistemas fotocatalíticos são os semicondutores. De acordo com HOFFMANN et al. (1995) e NETO (2002), os semicondutores são fotocatalisadores duráveis, e que têm sido aplicados para uma grande variedade de problemas de interesse ambiental, tanto na purificação da água como na purificação do ar. Têm sido vistos também, na destruição de microorganismos, na inativação de células cancerígenas, no controle de odores, na produção de hidrogênio através da água, na fixação de nitrogênio e para a eliminação de óleos em derramamento.

Para um semicondutor oxidar a matéria orgânica até CO_2 e H_2O , via radicais ($\cdot\text{OH}$), é necessário que o potencial de oxi-redução da lacuna seja suficientemente positivo para gerar radicais ($\cdot\text{OH}$), e o potencial da banda de condução, suficientemente negativo para reduzir oxigênio adsorvido, gerando o íon superóxido. Em alguns casos, é também possível a oxidação através da lacuna gerada durante a iluminação. Como os radicais ($\cdot\text{OH}$) são produzidos na superfície do catalisador, espera-se que o aumento das áreas superficiais específicas ocasione maior produção de radicais ($\cdot\text{OH}$), resultando em taxas de degradação maiores. Isso realmente acontece, entretanto só até um valor limite, sugerindo que há uma área superficial específica ótima, que resulta numa remoção máxima de compostos orgânicos (VOHRA & DAVIS, 1993).

O desempenho de um catalisador num processo de degradação depende de uma série de fatores, como: o catalisador propriamente dito, sua concentração, sua forma de estar presente na reação, estar dopado ou não, etc. Além disso, algumas características consideradas

vantajosas dos catalisadores são: alta área superficial, distribuição uniforme de tamanho de partícula, forma esférica da partícula e ausência de porosidade interna (GÁLVEZ et al., 2001).

Os semicondutores ou fotocatalisadores utilizados na fotocatalise heterogênea são óxidos e sulfetos de metais de transição, tais como CdS, ZnO, ZnS, WO₃, Fe₂O₃, Al₂O₃, V₂O₅, FeO₃, SrTiO₃, kaolin e TiO₂ (BAHNEMANN, 2004; TANAKA & HISANAGA, 1994; MIHAYLOV et al., 1993 e SAUER, 2002).

Segundo NETO (2002) e SAUER (2002), compostos como CdS e CdSe têm reduzido *band-gap*, isso faz com que eles sejam sensíveis à luz incidente do espectro de luz visível. Hematita (α -Fe₂O₃), por exemplo, absorve na região visível, mas mostra atividades fotocatalíticas menores que o TiO₂ e o ZnO. Óxidos como In₂O₃, SrTiO₃, SnO₂, WO₃, demonstram menores atividades fotocatalíticas, e SiO₂ e MgO não tem atividade fotocatalítica. O ZnO é geralmente instável em soluções aquosas iluminadas, especialmente a baixos valores de pH, e sua aplicação só é possível em meio básico uma vez que apresenta aumento de solubilidade frente à soluções ácidas (PARRA, 2001). O WO₃, apesar de ser adequado para iluminação solar, é geralmente menos ativo fotocataliticamente que o TiO₂.

Para ocorrer reações de oxidação a banda de valência tem que ter um potencial de oxidação mais alto que os compostos ou espécies químicas consideradas. O potencial de redução da BV para a BC para diferentes semicondutores varia +4,0 e -1,5 V, em relação ao Eletrodo Normal de Hidrogênio (ENH), respectivamente. Então, uma seleção cuidadosa de fotocatalisadores permitirá que uma grande faixa de espécies possa ser tratada através desses processos (MORAES, 2005).

Do ponto de vista econômico e ambiental um semicondutor catalítico deve apresentar características tais como: possuir um potencial de redução da banda de condução suficiente para mineralizar a matéria orgânica; poder ser ativado com radiação dentro do intervalo de luz visível; possuir resistência à corrosão; conter baixa toxicidade; ser quimicamente inerte; de fácil obtenção e possuir baixo custo (SONAWANE et al., 2002).

Óxidos metálicos e sulfetos listados na Tabela 1.3 representam a maior classe de materiais empregados como fotocatalisadores (PARRA, 2001).

Tabela 1.3: Posição das bandas para alguns semicondutores empregados como fotocatalisadores em solução aquosa com pH igual a 1. O potencial de redução da BV e da BC foi informado em relação ao Eletrodo Normal de Hidrogênio (ENH)

<i>Semicondutor</i>	<i>Potencial de redução BV (V)</i>	<i>Potencial de redução BC (V)</i>	<i>Band gap E (eV)</i>	<i>Band gap λ(nm)</i>
TiO ₂	+3,1	-0,1	3,2	387
SnO ₂	+4,1	+0,3	3,9	318
ZnO	+3,0	-0,2	3,2	387
ZnS	+1,4	-2,3	3,7	335
WO ₃	+3,0	+0,2	2,8	443
CdS	+2,1	+0,4	2,5	496
CdSe	+1,6	-0,1	1,7	729
GaAs	+1,0	-0,4	1,4	886
GaP	+1,3	-1,0	2,3	539

Os fotocatalisadores mais comumente utilizados são o TiO₂, ZnO e CdS. Os óxidos de zinco e de titânio são os fotocatalisadores mais atrativos porque são mais baratos e fáceis de serem recuperados, e são menos nocivos ao ambiente. Eles têm sido usados com sucesso para eliminarem poluentes não-biodegradáveis em ambientes aquáticos. Entretanto, de todos eles, o dióxido de titânio é o fotocatalisador mais ativo e o que mais tem sido utilizado na degradação de compostos orgânicos presentes em águas e efluentes, sendo também, o mais promissor, por possuir características que preenchem os requisitos acima (NETO, 2002). As vantagens na utilização do TiO₂ se deve às seguintes propriedades: alta fotosensibilidade; natureza não-tóxica; valor de “band-gap” ideal para a utilização com radiação UV, inclusive luz solar; elevada estabilidade química; normalmente empregados à temperatura e pressão ambientes; apresenta custo relativamente baixo; dispensa o uso de reagentes coadjuvantes (PIERA et al., 2003 e SAKTHIVEL et al., 2004).

1.2.1 Dióxido de Titânio (TiO₂)

O dióxido de titânio (TiO₂) é um óxido semicondutor, amplamente estudado. É um sólido, branco, e seu ponto de fusão é 1800°C. Possui excelente propriedade de pigmentação, tem boas propriedades dielétricas, alta absorção ultravioleta, alta estabilidade que permite ser utilizado em uma grande variedade de produtos incluindo tintas, papel, produtos plásticos e cerâmicos. Não tóxico e possui partículas finamente divididas de diâmetro entre 50 e 250 μ m (NOGUEIRA et al., 1997 e SAUER, 2002). O setor de cosméticos incluiu o pó de óxido de titânio nas formulações de grande parte dos cremes protetores de pele, isso devido à descoberta de que o mesmo absorve radiação ultravioleta emitida pelos raios solares (NETO, 2002).

Encontra-se na natureza, em três formas cristalinas polimórficas: o rutilo que é tetragonal (Grupo espacial: P4₂/mm tetragonal), a brookita/brookite/bruquita de forma

ortorrômbica (Grupo espacial: $Pcab$) e a anatase, também tetragonal (Grupo espacial: $I4_1/amd$). As diferentes formas cristalográficas são apresentadas na Figura 1.3.

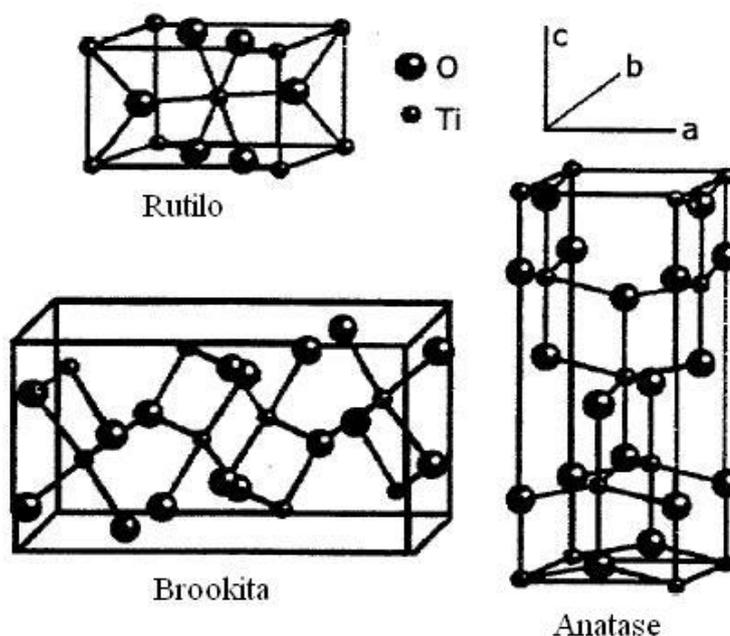


Figura 1.3: Principais estruturas cristalinas do TiO_2 : rutilo, brookita e anatase (VIANA NETO, 2006 e MAZALI, 2001)

Em cada uma destas estruturas, cada íon de titânio é envolvido por um octaedro distorcido de oxigênio. Rutilo é a única fase estável do TiO_2 , enquanto que anatase e brookita são metaestáveis em qualquer temperatura. Na maioria dos sistemas envolvendo reações fotocatalisadas por TiO_2 , a fase anatase apresenta maior atividade catalítica do que a fase rutilo, entre outras razões, pela alta capacidade de foto adsorver o oxigênio molecular e suas formas ionizadas e a sua baixa recombinação eletrôn-lacuna. Os cristais de rutilo apresentam também uma estrutura mais compacta que a forma anatase o que explica as importantes diferenças entre as duas formas, particularmente o seu alto índice de refração, maior estabilidade e alta densidade. A forma rutilo é inativa para a fotodegradação de compostos orgânicos, no entanto, a baixa capacidade de adsorção de O_2 em sua superfície é apontada como um dos possíveis fatores (CANDAL et al., 2001; BLOUNT et al., 2001 e VIANA NETO, 2006).

As estruturas rutilo e anatase podem ser descritas como cadeias octaédricas de TiO_6 e as duas diferem entre si basicamente pela distorção de cada octaedro. Cada Ti^{4+} está rodeado por seis O^{2-} formando um octaedro, onde na fase rutilo este octaedro possui leve distorção ortorrômbica. Na forma anatase esta distorção é maior. As distâncias entre os átomos de titânio na forma anatase são maiores do que na forma rutilo (3,79 e 3,04 Å contra 3,57 e 2,96 Å na forma rutilo). O parâmetro de rede c/a é maior que 1 na forma anatase e menor que 1 na forma rutilo. A estrutura da brookita é mais complicada, apresenta mais um átomo de titânio rodeado por 6 átomos de oxigênio não exatamente equivalentes. As três diferentes estruturas

de TiO₂ representam uma posição intermediária entre as redes de coordenação e moléculas puras. As diferenças estruturais promovem a diferença nas propriedades físicas, conforme mostram os dados da Tabela 1.4 (GOUVÊA, 2000).

Tabela 1.4: Propriedades do TiO₂ de acordo com suas estruturas (GOUVÊA, 2000)

Propriedade	Anatase	Brookita	Rutilo
Ponto de fusão (°C)	Passa para rutilo acima de 500	Passa para rutilo acima de 500	1840
Massa específica (g.cm ⁻³)	3,894	4,130	4,250
Energia livre de Gibbs (ΔG) (k.cal.mol ⁻¹)	-211,4	-	-
Índice de refração	2,5	-	3,8
“band-gap” (eV)	3,2	-	3,0

É relatado na literatura que uma mistura anatase/rutilo numa taxa de 70/30 apresenta uma melhor atividade fotocatalítica para oxidação de compostos orgânicos. Isto deve estar relacionado à formação de estruturas complexas (nano) compósitos quando misturados, cujo comportamento cooperativo faz com que apresentem propriedades distintas e superiores em relação aos componentes individuais. A identificação da fase e da estrutura do TiO₂ é muito importante para a aplicação em fotocatalise (VIANA NETO, 2006 e MAZALI, 2001).

Embora haja diferentes fontes de TiO₂ provenientes de diferentes fabricantes, o TiO₂ P-25 da Degussa, com pureza de 99,5%, possui essa mistura de anatase e rutilo numa taxa de 70/30. Sua área superficial é de 50 ± 15 m².g⁻¹, não é poroso e apresenta tamanho de partícula médio de 30 nm em agregados de 0,1 μm de tamanho. Este mesmo material tem sido o mais amplamente utilizado devido a sua maior fotoatividade (BISPO JÚNIOR 2005 e KIM & PARK, 2006).

De acordo com SAUER, 2002 e TEIXEIRA & JARDIM, 2004, quando o TiO₂ P-25 é irradiado com fótons de energia maior do que a energia de “band-gap” na presença de água, contendo oxigênio dissolvido e compostos orgânicos, ocorre a fotodegradação dos compostos orgânicos. O primeiro passo na fotodegradação é a geração de elétrons e vacâncias dentro da partícula de TiO₂ a partir da fotoativação do semicondutor como pode ser visto na equação (1.4):



Esse par pode sofrer recombinação interna ou se deslocar para a superfície da partícula do TiO₂, onde pode sofrer recombinação externa ou participar de reações de oxi-redução, com adsorção de espécies como H₂O e OH⁻ segundo as reações representadas pelas equações: (1.5) reação entre a lacuna da banda de valência e a água adsorvida e (1.6) reação entre a lacuna da banda de valência e os grupos OH⁻ na superfície da partícula de TiO₂.



O oxigênio tem um importante papel nas reações medidas por semicondutores (TiO₂), aprisionando o elétron da banda de condução como o íon radical superóxido (O₂^{•-}), evitando o processo de recombinação elétron-lacuna e desencadeando uma série de reações, que levam à formação de quebra de peróxido de hidrogênio, reações que são mostradas abaixo, nas equações de (1.7) à (1.13).

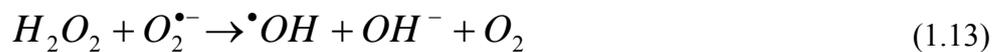
Formação do íon radical superóxido:



Formação de peróxido de hidrogênio:



Geração de radicais hidroxila pela quebra de peróxido de hidrogênio:



A fotocatalise heterogênea com TiO₂ tem sido aplicada com sucesso na destruição de inúmeras classes de compostos, sendo que, na Tabela 1.5, são apresentados alguns deles.

Tabela 1.5: Degradação de compostos orgânicos e inorgânicos por fotocatalise heterogênea com TiO₂. Exemplos de compostos já estudados (MILLS et al., 1993)

<i>CLASSE</i>	<i>EXEMPLOS</i>
<i>Alcanos</i>	Metano, isobutano, pentano, isoctano, heptano, n-dodecano, ciclohexano, metilciclohexano, 1,4-metilciclohexano e parafina.
<i>Haloalcanos</i>	Mono, di, tri, e tetra clorometano, fluortriclorometano, 1,1 e 1,2-dicloroetano, 1,1,1,2 e 1,1,2,2-tetracloroetano, pentacloroetano, 1,1 e 1,2-dibromoetano, tribromoetano, 1,2-dicloropropano, 1-bromododecano, 1,1-difluoro-1,2-dicloroetano, 1,1-difluoro-1,2,2-tricloroetano, 1,1,1-trifluoro-2,2,2-tricloroetano.
<i>Álcoois</i>	Metanol, etanol, ciclobutanol, propanol, 2-propanol, butanol, 1,4-pentadiol, 2-butoxietanol, dodecanol, glucose, sucrose, álcool benzílico, isopropílico, n-propílico
<i>Ácidos carboxílicos alifáticos</i>	Fórmico, acético, dimetiletanóico, mono, di, e tri-cloroetanóico, propanóico, butanóico, dodecanóico, oxálico.
<i>Alcenos</i>	Propeno, ciclohexeno
<i>Haloalcenos</i>	Percloroetano, 1,1-dicloroetano, 1,1,1 e 1,1,2-tricloroetano, tetracloroetano, mono, di, e tetra-fluoreto, 3,3,3-trifluorpropeno, hexafluorpropeno.
<i>Aromáticos</i>	Benzeno, naftaleno.
<i>Haloaromáticos</i>	Clorobenzeno, bromobenzeno, 2, 3, e 4-clorofenol, 2,4 e 3,4-diclorofenol, 2,4,5 e 2,4,6-triclorofenol, pentaclorofenol, 2, 3, e 4-fluorfenol, 2,4 e 3,4-difluorfenol, 2,4-dinitrofenol, 1,2-diclorobenzeno, 1,2,4-triclorobenzeno, 2,3 e 3,4-dicloronitrobenzeno, 1,2-dicloronitrobenzeno.
<i>Fenóis</i>	Fenol, hidroquinona, metilhidroquinona, catecol, 4-metil catecol, 4-nitrocatecol, resorcinol, 2-naftol, o, m e p-cresol.
<i>Ácidos carboxílicos aromáticos</i>	Benzóico, 4-amino benzóico, 3-cloro-4-hidroxibenzóico, ftálico, salicílico, m e p- hidroxibenzóico, 3-clorohidroxibenzóico.
<i>Polímeros</i>	Polietileno, Policloreto de vinila
<i>Surfactantes</i>	Éter p-nonil fenil polioxietileno, polietilenoglicol, éter p-nonil fenil, dodecil benzeno sulfonato de sódio, benzil dodecil dimetil cloreto de amônia, éster p-nonil fenil poli (oxietileno), benzeno sulfonato de sódio, 4-nitrofenil etil fosfinato, 4-nitro fenil isopropil fosfinato, 1-hidroxietano-1,1-difosfonato, 4-nitrofenil dietil fosfato, trimetil fosfato, trimetil fosfito, dimetil amônia fosfoditionato, tetrabutil amônia fosfato.
<i>Herbicidas</i>	Metil viologem, atrazina, simazina, prometon, propetrina, benzaton.
<i>Pesticidas</i>	4,4-diclorodifeniltricloro-etano
<i>Corantes</i>	Azul de metileno, rodamina B, alaranjado de metila, fluoresceína,

Além de contaminantes orgânicos, compostos inorgânicos como HCN e H₂S, também são passíveis de fotooxidação, sendo destruídos com boa eficiência com relação aos métodos de oxidação convencionais (OLLIS et al., 1989).

Eis alguns outros exemplos de trabalhos utilizando TiO₂ em uma grande variedade de aplicações tecnológicas: redução de metais pesados (KU & JUNG, 2001), na degradação de

cianotoxinas (SENOGLES et al., 2001), na inativação de bactérias (ARMON et al., 1998), ou até mesmo em estudos onde a presença do catalisador na ozonização de águas naturais diminui a formação de trihalometano (GARCIA et al., 2000).

Sistemas comerciais que utilizam a fotocatalise heterogênea com dióxido de titânio como catalisador já são realidade como é o caso do Bio-KES e o AiroCide TiO₂, resultantes de dois projetos financiados pela agência espacial americana (NASA) e desenvolvidos na Universidade de Wisconsin-Madson nos EUA. O Bio-KES foi projetado para eliminar gás etileno de locais para armazenamento de frutas e vegetais, e o AiroCide para eliminar microorganismos patogênicos do ar, principalmente os utilizados para bioterrorismo como o Anthrax (ANNIHILATING, 2005).

Embora vários pesquisadores tenham provado que o TiO₂ é um excelente fotocatalisador, tendo degradado vários tipos de compostos, como já citado, estes resultados não são suficientes para disponibilizá-lo comercialmente, uma vez que o maior problema enfrentado está na necessidade de um pós-tratamento para remover o catalisador após a mineralização dos compostos. Devido o tamanho muito pequeno de suas partículas, da ordem de nanômetros, a remoção do TiO₂ se torna difícil após o tratamento.

1.2.2 Pentóxido de Nióbio (Nb₂O₅)

Para aumentar a atividade catalítica podem-se adicionar à formulação do catalisador utilizado (TiO₂) outros materiais tais como Cr, Fe, V, Nb, Sb, Sn, P, Si, Al, S, N, etc. Especificamente, o Nb₂O₅ pode ser aplicado em dispositivos eletrônicos e óticos, superligas e supercondutores. Mas, geralmente é empregado como catalisador em inúmeras reações químicas, tais como: reação de conversão de hidrocarbonetos, hidrogenação e desidrogenação, hidratação e desidratação, hidrogenação de monóxido de carbono, fotoquímica, eletroquímica e polimerização, redução de NO, desidratação de álcoois, além de reações de isomerização e oxidação (PESSOA, 2001). Nesta última, o Nb₂O₅ constitui uma excelente opção em catálise ácida, podendo ser utilizado como suporte, como fase suportada ou associado a outros metais, melhorando a sua seletividade em diversas reações. Atribui-se esta melhoria do aumento na dispersão das fases ativas, a interação mais adequada entre a fase ativa e o suporte, efeitos de acidez e efeitos geométricos resultantes em maior exposição dos sítios ativos (KARVINEN, 2003 e SILVA et al., 1998). O Nb₂O₅ também pode ser usado suportado na superfície do TiO₂ e neste caso demonstrou ser o primeiro catalisador eficiente para a desidrogenação do etanol (ICHICUNI et al., 1996).

Alguns trabalhos recentes na literatura especializada têm demonstrado que a mistura de Nb₂O₅ com óxidos de titânio ou zircônio resulta em catalisadores com melhor atividade intrínseca. Atribui-se esta melhoria a efeitos tais como aumento na dispersão das fases ativas, interação mais adequada entre a fase ativa e o suporte, efeitos de acidez e efeitos geométricos resultantes em maior exposição dos sítios ativos, todos eles com implicações sobre a atividade catalítica (SILVA et al., 1998).

A combinação de dois ou mais óxidos de metal produz um sistema complexo com funções múltiplas de cada óxido e frequentemente conduz a propriedades novas. Como

resultado, estes estudos se tornaram uma área de pesquisa importante em catálise (BRAGA et al., 2007).

1.3 Cinética das Reações Fotocatalíticas

A cinética de degradação fotocatalítica de vários compostos orgânicos é descrito pela equação Langmuir-Hinshelwood (LH). O modelo assume que, para o equilíbrio, o número de sítios adsorvidos é fixo; apenas um substrato pode ser ligado em cada sítio superficial; o calor de adsorção é idêntico para cada sítio e é independente da abertura superficial; não há interação entre as moléculas adjacentes adsorvidas; a velocidade de adsorção superficial do substrato é maior que a velocidade de qualquer reação química subsequente; as reações que ocorrem nos sítios ativos são reversíveis. Com essas suposições, sabe-se que a velocidade de desaparecimento do substrato orgânico, ou seja, a taxa de fotodegradação R é proporcional a fração da superfície coberta θ através da Equação 1.14 (SAUER, 2002; BISPO JÚNIOR, 2005; HERRMANN, 2005; KUSVURAN et al., 2005 e ARABATZIS et al., 2005).

$$R = \frac{-dC_A}{dt} = k_r \theta = \frac{-k_r K C_A}{(1 + K C_A)} \quad (1.14)$$

Onde k_r é a constante cinética de reação, K é o coeficiente de adsorção na superfície do catalisador e C_A é a concentração do composto A. Quando a concentração do composto for grande, ou seja, $K C_A \gg 1$, indica que a expressão da velocidade pode ser de ordem zero com relação a C_A . Quando a concentração de C_A for muito pequena, ou $K C_A \ll 1$, o $K C_A$ é desprezível em relação à unidade, de forma que a Equação 1.15 descreve a cinética de primeira ordem. A integração da Equação 1.14, com a condição de limite no começo da irradiação $t = 0$, e concentração inicial do composto $C_A = C_{A0}$, permite obter (k_{ap}) que é a constante aparente de reação (ARABATZIS et al., 2005 e KUSVURAN et al., 2005).

$$-\ln\left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right) = k_{ap} t \quad (1.15)$$

1.3.1 Influência da Fonte de Irradiação

Se o sistema não for suficientemente iluminado, com o aumento da potência da lâmpada, maior será a quantidade de fótons emitidos para a solução, fazendo com que mais partículas do semicondutor sejam ativadas. Com isso, sabe-se que quanto maior a intensidade luminosa (I), mais freqüente será a combinação e^-/h^+ e maior será a produção de radicais (OH^\cdot). Isso possibilitando uma degradação fotocatalítica mais rápida e eficiente. Em alguns estudos cinéticos de reações fotocatalíticas verifica-se que a taxa de oxidação cresce com o aumento da intensidade da luz numa relação não linear como descrito na Equação 1.16.

$$k_{\text{exp}} = k_{\text{ap}} I^{\alpha} \quad (1.16)$$

Tem sido observado que a taxa de oxidação fotocatalítica varia com $I^{1/2}$ a intensidades luminosas mais altas e com I a valores de intensidades luminosas mais baixas (KATAOKA, 2003).

1.3.1.1 Radiação UV

A radiação ultravioleta pertence ao espectro eletromagnético (Figura 1.4) e está situada na faixa de 100 a 400 nm de comprimento de onda, entre os raios X e a luz visível (PASCHOALINO & JARDIM, 2006). A subdivisão da faixa de radiação ultravioleta entre os vários valores de comprimento de onda é apresentada na Tabela 1.6.

Tabela 1.6: Tipos de radiação UV (PASCHOALINO & JARDIM, 2006)

<i>Tipo</i>	<i>Faixa</i>
UV - A	De 400 a 315 nm
UV - B	De 315 a 280 nm
UV - C	De 280 a 200 nm
UV - Vácuo	De 200 a 100 nm

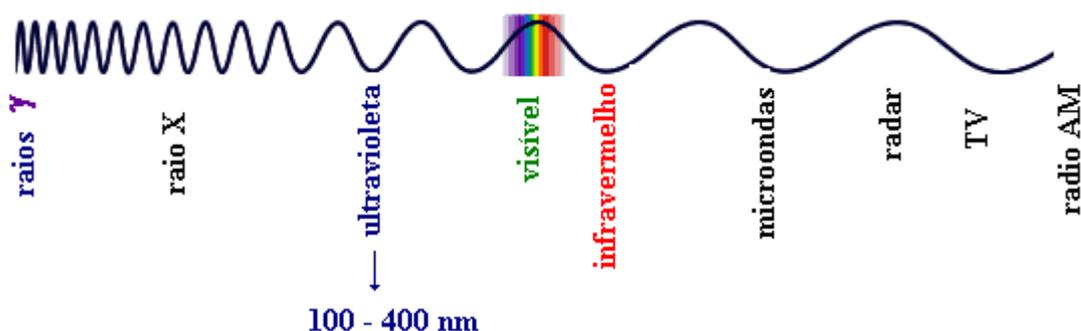


Figura 1.4: Espectro eletromagnético (Adaptado de DANIEL, 2001)

A fração mais energética do espectro ultravioleta corresponde à faixa de 200-280 nm (UV-C) (OGUMA et al., 2004).

1.4 Reatores Fotocatalíticos

Os reatores utilizados em reações fotocatalíticas apresentam o catalisador em suspensão ou suportado no meio ou imobilizado (leito fixo ou fluidizado) em suportes (MILLS et al., 1993; CHO et al., 2004 e CHING et al., 2004).

O uso do catalisador em suspensão apresenta a desvantagem de que as partículas devem ser separadas da fase líquida após o tratamento; por filtração, centrifugação ou coagulação e floculação. Existem trabalhos em que o objetivo é avaliar e otimizar somente esta etapa, como é o caso de KAGAIA *et al.*, (1999) que fizeram a separação do TiO_2 em suspensão aquosa por coagulação com cloreto básico de alumínio.

Esses passos adicionais aumentam o nível de complexidade e diminuem a viabilidade econômica desses reatores. Este é o motivo pelo qual tem ocorrido um aumento do número de trabalhos no qual o objetivo é imobilizar o catalisador em diversas matrizes inertes. No entanto, devido à transferência de massa e baixa razão entre a área da superfície iluminada e o volume do catalisador imobilizado, as taxas de reação podem ser limitadas (HOFFMANN *et al.*, 1995).

Muitos estudos utilizando diferentes configurações de reatores fotocatalíticos com TiO_2 imobilizado (leito fixo ou fluidizado) são descritos e apresentados nas Figuras 1.5 e 1.6 a seguir.

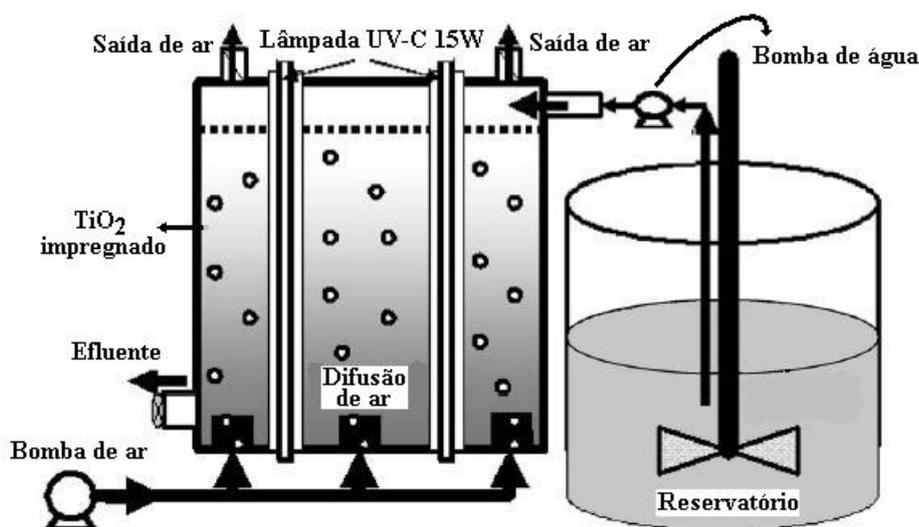


Figura 1.5: Esquema do reator fotocatalítico de leito fixo utilizado na degradação do corante reativo vermelho 198 (MAHMOODI *et al.*, 2006)

A Figura 1.5 mostra um reator fotocatalítico retangular, feito de vidro pyrex utilizado na degradação do corante reativo vermelho 198. A irradiação foi emitida através de duas lâmpadas UV-C (15W, Philips) protegidas dentro de tubos de quartzo. O TiO_2 foi imobilizado na superfície interna do reator por uma cola polimérica inerte e resistente a radiação (MAHMOODI *et al.*, 2006).

Kwon *et al.* (2006) imobilizou o TiO_2 em esferas porosas de cerâmica de 300 – 500 μm de diâmetro. A Figura 1.6 mostra o aparato experimental utilizado, que consta de um fotoreator cilíndrico de quartzo de leito fluidizado. As medidas do reator são as seguintes: 50 cm de altura, 5,5 cm de diâmetro e capacidade de 800 cm^3 de volume. A lâmpada de luz negra

(20 W) utilizada possui 3 cm de diâmetro e 58 cm de altura. Ela foi instalada dentro de um tubo de quartzo com 95% de transmissão imersa dentro do reator. O fotoreator foi utilizado na degradação de um corante-azo.

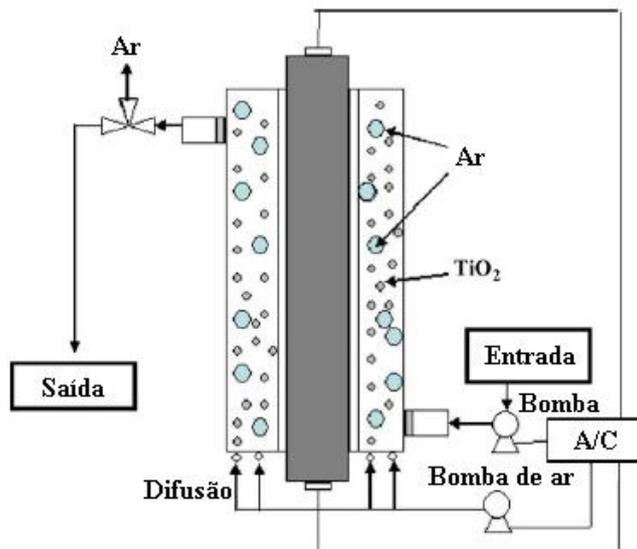


Figura 1.6: Esquema do reator fotocatalítico de leito fluidizado utilizado na degradação de um corante-azo (KWON et al., 2006)

1.5 Preparação de Catalisadores

Para preparar um catalisador primeiramente é necessário escolher o melhor método levando-se em conta as principais propriedades dos catalisadores, tais como:

- a atividade que é determinada em relação à velocidade da reação que ele catalisa. Quanto mais ativo for o catalisador, menos seletivo ele é. A superfície do sólido é a responsável pela atividade catalítica, em consequência disto, convém que o catalisador apresente uma superfície grande e acessível aos reagentes;
- a seletividade que faz com que o catalisador favoreça um dos possíveis produtos da reação. Após conhecer o mecanismo da reação, são definidas as condições que o catalisador deve obedecer para favorecê-la;
- a estabilidade que é fundamental para que o catalisador possa ter uma vida útil longa. É determinada pela estabilidade das diversas fases sólidas e pela resistência aos diversos processos de desativação;
- a resistência mecânica e a forma das partículas do catalisador são os determinantes para o correto escoamento do fluido no reator. A forma e o tamanho

dos catalisadores industriais vão depender do processo a que se destinam e, sobretudo, do estado físico dos reagentes;

- uma boa condutividade térmica favorece a transferência de calor e ajuda a diminuir os gradientes de temperatura.

As características dos catalisadores descritas acima são sensíveis ao método de síntese empregado e conforme se trata de um catalisador mássico ou de um catalisador suportado.

Num catalisador mássico toda a sua massa é constituída por substâncias ativas. Para a preparação dos catalisadores mássicos são necessárias as seguintes etapas: precipitação, transformações hidrotérmicas, filtração, lavagem, secagem, calcinação e ativação.

Os catalisadores suportados são os de maior utilização industrial, sendo constituídos por um suporte sobre o qual é dispersa uma substância ativa. O suporte confere ao catalisador porosidade e resistência mecânica, podendo ser inativo do ponto de vista catalítico. O esquema geral de preparação dos catalisadores suportados compreende as seguintes etapas: preparação do suporte, impregnação das espécies ativas, secagem, calcinação e ativação (FIGUEIREDO & RIBEIRO, 1989 e CIOLA, 1981).

1.6 Catalisadores Suportados

Para preparar catalisadores suportados, são utilizadas as seguintes técnicas:

- a impregnação que consiste em imergir o suporte numa solução do componente ativo, evaporar o solvente e em seguida, calcinar a fim de decompor o precursor, depositando assim o catalisador em toda a superfície do suporte;
- a precipitação que envolve o contato do suporte com uma solução contendo a espécie ativa, seguida da precipitação da espécie com um agente conveniente;
- a co-precipitação que além de muito empregada é levada a efeito co-precipitando o catalisador e o suporte ao mesmo tempo;
- a mistura mecânica é uma técnica utilizada em alguns casos, quando há dificuldade de solubilização dos constituintes do catalisador. Geralmente, a mistura é feita com sais hidratados em presença de pouca água. O grau de dispersão obtido não é muito alto;
- a adsorção em fase vapor é um método raramente utilizado, porém, é empregado quando se quer impregnar um suporte com um catalisador volátil, como é o caso do AlCl_3 sobre a bauxita ou alumina;

- a adsorção em fase líquida que pode ser usada como meio de introduzir o catalisador sobre a superfície, quando o componente catalítico pode ser seletivamente adsorvido da solução. (CIOLA, 1981).

O método de impregnação envolve três etapas que são: o contato do suporte com a solução por certo período de tempo, para completa homogeneização; a secagem do sistema para a remoção dos solventes e por fim, a ativação do catalisador através da calcinação, redução ou outro processo de tratamento apropriado (CHING et al., 2004).

Para solucionar problemas como a remoção do TiO_2 no final do processo de fotocatalise heterogênea, devido ao tamanho muito pequeno das partículas deste semiconductor, muitos trabalhos vêm estudando a imobilização do catalisador em suportes estáveis o que simplifica seu manuseio e possibilita sua modificação catalítica. No entanto, estando o catalisador suportado, os volumes tratados não podem ser grandes, pois a distância entre eles e a fonte luminosa impedem que os fótons emitidos consigam atingir a superfície catalítica, uma vez que, a imobilização reduz a área disponível do fotocatalisador (HOFFMANN et al., 1995).

Entre as vantagens de se imobilizar o TiO_2 está a possibilidade de se reutilizá-lo por inúmeras vezes, já que o mesmo não perde sua eficiência fotocatalítica e obviamente a eliminação da etapa de remoção do mesmo permite que o sistema se torne economicamente viável, favorecendo sua disponibilização em escala comercial num futuro próximo (SONAWANE et al., 2002). Quando utilizado na forma imobilizada, as propriedades catalíticas do semiconductor podem ser modificadas ou até mesmo realçadas. As vantagens de se imobilizar o catalisador são as seguintes:

- não precisa ser recuperado no final do processo;
- possibilita a modificação da sua atividade catalítica;
- permite o manuseio do catalisador mais facilmente;
- controla as propriedades texturais;
- causam um efeito sinérgico que modificam as propriedades físico-químicas do sistema levando a um melhor desempenho catalítico.

Entretanto, há uma série de inconvenientes decorrentes deste arranjo. Um deles está relacionado à dificuldade da luz em atingir, tanto a superfície do catalisador quanto os compostos a serem degradados e os reagentes coadjuvantes, além de ser dependente da geometria do reator. Outro está relacionado aos problemas decorrentes da transferência de massa; efeito que realmente é desprezado para catalisadores em suspensões (BIDEAU et al., 1995).

Quando se deseja realizar um processo onde o catalisador esteja imobilizado em suportes, devem-se levar em conta alguns aspectos como: garantir uma velocidade adequada da solução no reator; o suporte deve ser indiferente ao meio de reação; o catalisador deve ter uma boa aderência no suporte e uma película adequada para que sua atividade possa ser mantida, mesmo depois de processar grandes volumes de líquido contaminado e por fim, não comprometer a atividade do catalisador durante o processo de fixação/cobertura (POZZO et al., 1997; LASA et al., 2005 e PIRKANNIEME & SILLANPÄÄ, 2002).

A atividade do catalisador durante o processo de fixação/cobertura pode ser afetada por vários fatores: mudanças na estrutura da banda de energia do TiO_2 devido a ligações químicas deste com o suporte; alteração da estrutura cristalina do catalisador devido o tratamento térmico durante a imobilização; decréscimo da área superficial ativa devido à aglomerações das partículas catalíticas e ligações com o suporte utilizado e por fim, o aprisionamento da partícula catalítica dentro dos microporos do suporte, não permitindo a incidência da radiação sobre a mesma (BISPO JÚNIOR, 2005).

Dentre as inúmeras publicações sobre catalisadores imobilizados, FERNÁNDEZ et al. (1995) preparou e caracterizou TiO_2 impregnado em vários suportes rígidos (vidro, quartzo e aço inoxidável) e comparou quanto a atividade fotocatalítica na purificação de águas. Também, para tratamento de água, BYRNE et al. (2002) imobilizou TiO_2 em vidro através da técnica de eletrodeposição. Os eletrodos de TiO_2 em contato com luz artificial de 18 W de potência, demonstraram ser altamente eficientes na degradação de ácido fórmico. ZHENG et al. (2002) preparou filmes finos de TiO_2 depositados em lâminas de vidro através do sistema “magnetron sputtering”. Os filmes obtidos continham estrutura anatase. Para melhorar a eficiência fotocatalítica do sistema, íons de ferro foram implantados no filme, porém, a grande quantidade de ferro adicionada provocou a diminuição da atividade fotocatalítica. O fato se deu provavelmente devido a recombinação do par elétron-vacância. SANTOS & KONDO (2006) estudou a imobilização do TiO_2 em concreto, para fotodegradar clorofórmio e fenol. Segundo CHING et al. (2004), o TiO_2 foi impregnado sobre a superfície de um fotorreator solar de vidro borossilicato, pelo método sol-gel, para o estudo da degradação do formaldeído gasoso, visando o melhoramento da qualidade do ar em recinto fechado. Também em 1995, NOGUEIRA desenvolveu um reator para descontaminar água através do sistema TiO_2 e luz solar. Como conclusão observou-se que embora o catalisador tenha se aderido à superfície do vidro, a degradação foi proporcional à intensidade de luz e à espessura do filme.

Para o preparo de catalisadores suportados, primeiramente, é necessário escolher o suporte e depois o melhor método de impregnação.

1.6.1 Suportes Estáveis

Os suportes são classificados por sua natureza química, se orgânico ou inorgânico. Eles têm um papel muito importante, pois servem de base ou estrutura para o componente catalítico. Devido a isso, alguns fatores devem ser considerados na escolha dos suportes catalíticos para o emprego industrial. São eles: ser transparente às radiações UV; não afetar a reatividade do TiO_2 ; oferecer uma alta área de superfície; estar quimicamente inerte; porosidade; estrutura; calor específico; condutividade térmica; tamanho de partícula;

densidade; resistência ao atrito; dureza e resistência à compressão e estabilidade durante as condições de operação (LASA et al., 2005, CIOLA, 1981 e POZZO et al., 1997).

A literatura descreve vários tipos de suportes que têm sido propostos para a imobilização do TiO_2 . Dentre eles pode-se citar: carbono ativado, cabos de fibra óptica, vidro (comum, pyrex, quartzo, fibra, placas, areia), membranas (microporosas e de celulose), sílica-gel, zeólitas, aço inoxidável, argilas de alumina, monolíticos cerâmicos, teflon, etc (LASA et al., 2005; BISPO JÚNIOR, 2005 e POZZO et al., 1997).

Nesse trabalho o vidro foi escolhido como suporte por ser um material amorfo, homogêneo, transparente, reciclável, ótimo isolante elétrico, condutividade térmica baixa, durabilidade, inerte, inativo biologicamente além de barato. Existem muitos tipos de vidros que apesar de partirem da mesma base, possuem composições diferentes, de acordo com a finalidade a que se destinam. Dentre eles cita-se o vidro soda-cal (vidro comum) e o vidro boro-silicato (vidro pyrex).

O vidro comum é aquele utilizado para fazer vidros planos e embalagens.

O vidro boro-silicato tem esse nome por possuir ácido bórico em sua composição. A adição do ácido bórico substitui o alcalis do vidro alcalino (barrilha e calcário) e faz com que se obtenha um vidro com característica predominante refratária, ou seja, resistência ao choque térmico, superior ao vidro alcalino, podendo estar numa temperatura de $150^{\circ}C$ e ser resfriado bruscamente. Os vidros boro-silicato são resistentes ao choque térmico, à água, aos ácidos, mas pouco resistentes às soluções alcalinas (REUTER, 1994).

A Tabela 1.7 dá uma noção das variações na composição do vidro, levando em conta o vidro comum e o vidro boro-silicato.

Tabela 1.7: Composição química do vidro comum e do boro-silicato (REUTER, 1994)

<i>Tipo</i>	<i>Componentes Majoritários %</i>						<i>Propriedades</i>
	<i>SiO₂</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>CaO</i>	<i>Na₂O</i>	<i>B₂O₃</i>	<i>MgO</i>	
Boro-silicato (Pyrex)	81	2	-	4	12	-	Baixa expansão térmica, pequena troca de íons
Comum	74	1	5	15	-	4	Fácil trabalhabilidade, grande durabilidade

1.6.2 Métodos de Impregnação do TiO_2 ao Suporte de Vidro

Ao impregnar o TiO_2 , ocorre a formação de um filme fino sobre a superfície do vidro. Para que a impregnação seja bem sucedida, são necessários que se cumpram alguns pré-requisitos como: alta taxa de deposição; recobrimento de grandes áreas (substrato) com composição e espessura uniformes; filmes livres da presença de macro-partículas.

Existem várias tecnologias de fabricação desses filmes finos, classificadas em dois principais grupos apresentados na Tabela 1.8.

Tabela 1.8: Técnicas de produção de filmes finos

<i>Métodos Físicos</i>		<i>Métodos Químicos</i>	
Deposição em fase vapor		Deposição em fase líquida	
Deposição de vapor (Físico)	Deposição de vapor (Químico)	Suspensão	Decomposição de organometálicos (MOD)
- sputtering (rf, dc, feixe de íons)	- deposição química de vapor de organometálicos (MOCVD)	Sol-gel	
- evaporação (feixe de elétrons, resistência)	- deposição química de vapor melhorado por plasma (PECVD)		
- deposição por laser pulsado (PLD)	- deposição química de vapor em baixa pressão (LPCVD)		

Fonte: adaptado de CMDMC, 2007.

Dentre as tecnologias citadas na Tabela 1.8, para a impregnação do TiO₂ em vidro destaca-se a deposição em fase líquida e sol-gel do grupo de métodos químicos.

1.6.2.1 Deposição em fase líquida

A deposição em fase líquida é a mais utilizada por ser um método rápido e de baixo custo. Possui algumas vantagens que são a possibilidade de recobrimento de grandes áreas e fácil controle estequiométrico.

O método de suspensão utiliza o óxido de titânio em suspensão (aquosa ou alcoólica). Neste processo, são utilizadas duas técnicas de deposição: "spin-coating" e "dip-coating".

A técnica de spin-coating (deposição por rotação do substrato) apresentada na Figura 1.7, consiste em gotejar a solução sobre o substrato (vidro) e submeter a uma rotação controlada de forma a espalhar homogeneamente a solução sobre o substrato. A velocidade e o tempo de deposição da TiO₂ são controlados.

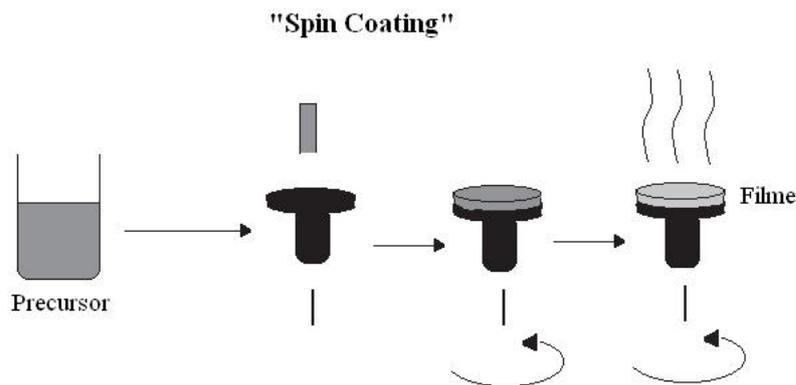


Figura 1.7: Esquema do processo de obtenção de filmes finos impregnados em vidro pela técnica de spin-coating (NASSAR et al., 2003)

A Figura 1.8, representa a técnica de dip-coating (deposição por imersão e emersão do substrato) que consiste de um motor de passo, que ao movimentar a alavanca em que está fixado o substrato, permite imergir e retirar o mesmo da solução. A velocidade de retirada é controlada, utilizando-se uma velocidade constante (NASSAR et al., 2003 e CANDAL et al., 2001).

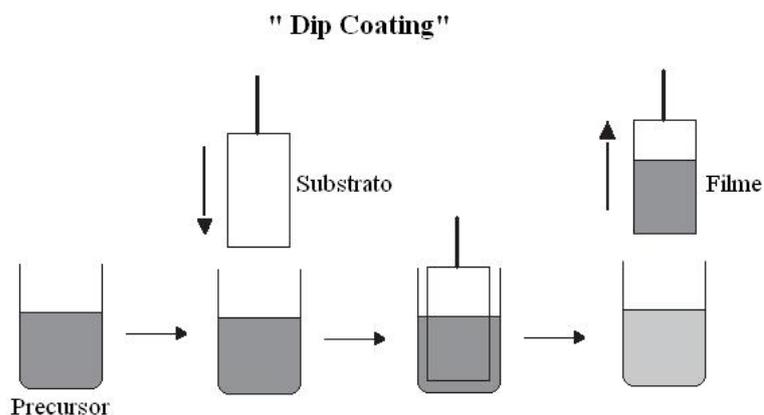


Figura 1.8: Esquema do processo de obtenção de filmes finos impregnados em vidro pela técnica de dip-coating (NASSAR et al., 2003)

Também, é possível imergir o substrato na solução em um determinado tempo, para em seguida retirá-lo, manualmente, ou seja, sem as técnicas descritas acima. Em seguida, é necessário um tratamento térmico para possibilitar a sinterização das partículas entre si e com o suporte (BISPO JÚNIOR, 2005).

1.6.2.2 Sol-Gel

Neste processo, o TiO_2 é formado após algumas etapas reacionais envolvendo um precursor (alcóxido de titânio ou tetracloreto de titânio) em meio aquoso ou alcoólico. A deposição pode ser realizada a partir de um dos métodos citados acima (dip-coating, spin-coating).

Quando comparado a outros processos de formação de filmes que foram descritos na Tabela 1.8, o processo sol-gel requer menos equipamento, entretanto, o seu destaque em relação aos demais, deve-se à capacidade de controle preciso da síntese do catalisador e o ajuste adequado do sítio ativo. Com isso é possível determinar a atividade catalítica, estabilidade do arranjo local e morfologia dos filmes depositados, além da espessura e área dos mesmos, pureza, estabilidade física e térmica (GONZALEZ et al., 1997).

É usado na preparação de materiais vítreos, pós-cerâmicos, peças cerâmicas densas ou porosas, filmes finos e recobrimentos, e compósitos. Este processo facilita o controle estequiométrico, controle da porosidade, da estrutura cristalina e do tamanho das partículas, que são fatores que influenciam as propriedades óticas, mecânicas, elétricas, magnéticas, biológicas e catalíticas do produto final. A Figura 1.9 apresenta uma representação esquemática da utilização de óxidos semicondutores obtidos pelo processo sol-gel.

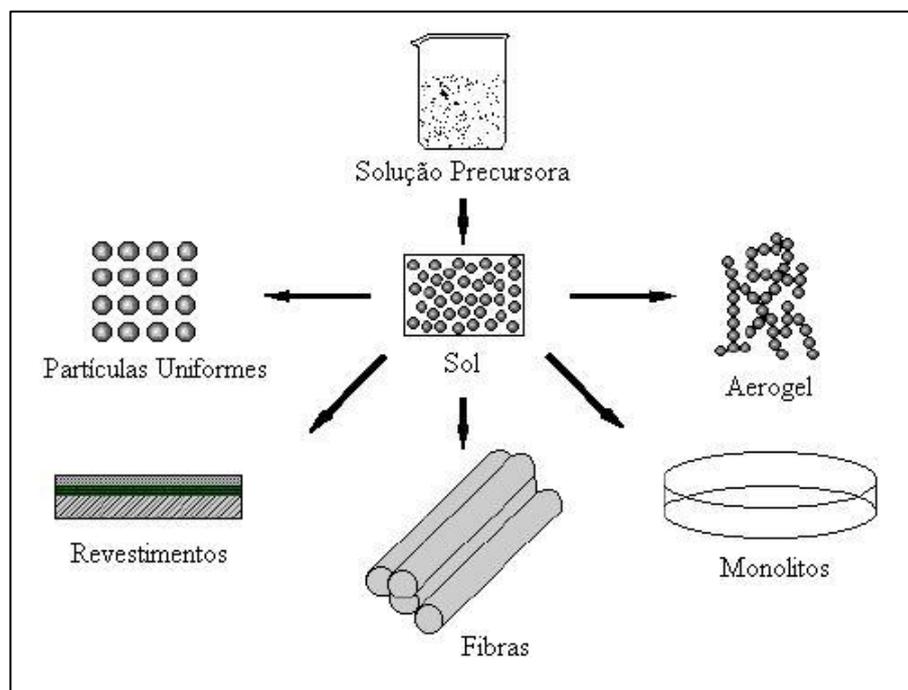


Figura 1.9: Representação da utilização de óxidos semicondutores obtidos pelo processo sol-gel (SIRTORI, 2006)

O processo sol-gel (PSG) envolve a síntese de uma rede polimérica inorgânica por reações químicas em solução a baixas temperaturas. A característica mais óbvia desta reação, a transição de um líquido (sol, dispersão coloidal) para um gel, leva à expressão sol-gel. O gel pode ser uma estrutura sólida de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas, que imobilizam a fase líquida nos seus interstícios, Figura 1.10.

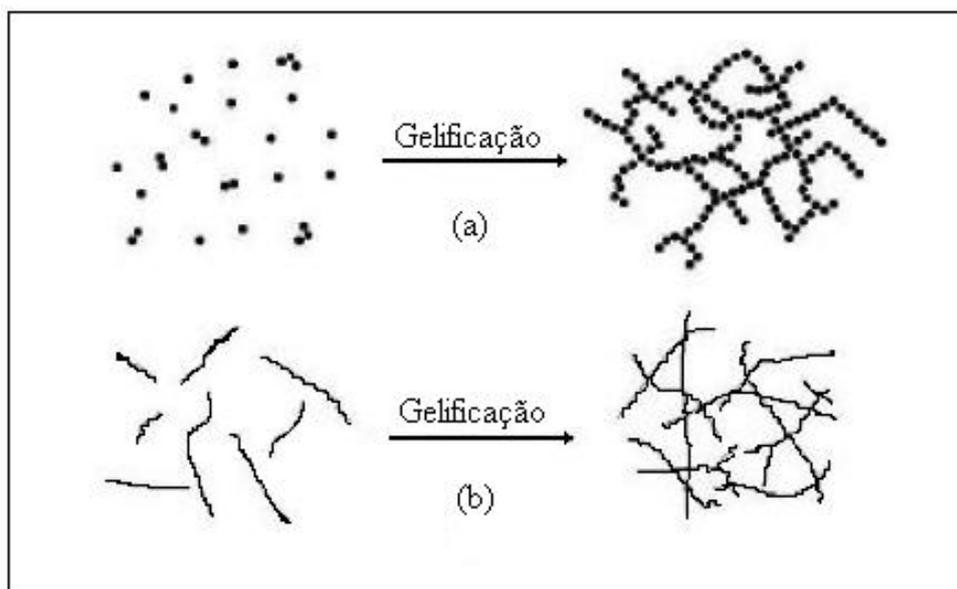


Figura 1.10: Esquema do processo de gelificação para (a) sistemas coloidais e (b) poliméricos (HIRATSUKA et al., 1994)

Devido a essa versatilidade no controle das variáveis envolvidas na síntese, o processo sol-gel é um dos métodos mais importantes na produção de catalisadores. A Tabela 1.9 resume as variáveis mais importantes envolvidas nas diversas etapas deste processo.

Tabela 1.9: Variáveis envolvidas nas etapas do processo sol-gel (HIRATSUKA et al., 1994 e CRUZ, 2001)

<i>Etapa</i>	<i>Objetivo</i>	<i>Variáveis Importantes</i>
Hidrólise/Condensação	Formar o gel	Tipo de precursor, tipo de solvente, pH, teor de água, concentração do precursor, temperatura e agitação
Envelhecimento	Permitir que o gel sofra mudanças nas propriedades	Tempo, temperatura, composição do líquido nos poros, ambiente.
Secagem	Remover o solvente do gel	Método de secagem (evaporação, condições supercríticas, esfriamento), temperatura, taxa de aquecimento, pressão, tempo.
Calcinação/Sinterização	Mudar as propriedades físicas e químicas do sólido, resultando frequentemente em cristalização e densificação	Temperatura e taxa de aquecimento, tempo, tipo de ambiente gasoso (gás inerte ou reativo)

A produção de gel está dividida basicamente nos seguintes estágios: hidrólise e condensação. A química do processo é baseada em reações de polimerização inorgânica.

Dependendo do precursor usado, diferentes condições para a hidrólise e condensação serão necessárias para que a transição sol-gel ocorra.

Para a escolha do precursor, deve-se levar em conta sua solubilidade no meio reacional e sua atividade, que deve ser suficiente para reagir e formar o gel. Podem ser utilizados como precursores:

- sais inorgânicos ou orgânicos: nitratos, cloretos, acetatos, formiatos, acetilacetatos, etc;
- óxidos e hidróxidos;
- complexos: precursores quelatos podem ser usados por razões de solubilidade ou com o objetivo de alterar a reatividade do precursor;
- alcóxidos, aminas;
- sóis pré-formados (CRUZ, 2001).

A escolha do precursor vai depender das propriedades desejadas para o produto final, disponibilidade e custo (CRUZ, 2001). Para a produção de óxidos inorgânicos atualmente emprega-se um alcóxido do metal, mas também por uma metodologia que usa dispersões coloidais formadas a partir de sais orgânicos ou inorgânicos (SILVA, 2001).

A hidrólise é a principal reação química que conduz à transformação do precursor no óxido. Alguns fatores químicos e físicos como temperatura, pressão, pH, concentração dos reagentes e catalisadores influenciam no processo de polimerização e conseqüentemente, nas características do óxido. Já a reação de condensação começa e termina antes mesmo da reação de hidrólise terminar, o que torna o mecanismo complexo (HIRATSUKA et al., 1994).

Embora tanto a reação de hidrólise quanto à de condensação ocorram simultaneamente, é possível favorecer uma em detrimento da outra, selecionando-se condições de síntese como a razão água/alcóxido, diluição, temperatura e utilizando catalisadores apropriados (ácidos ou básicos) (RODELLA, 2001).

O envelhecimento representa o tempo entre o ponto de gelatinização e a remoção do solvente. Algumas mudanças químicas ou físicas podem ocorrer nesta etapa como: polimerização, sinerese, crescimento/agregação e segregação.

A etapa de secagem consiste na eliminação do líquido intersticial dos géis. Durante a secagem ocorre um progressivo encolhimento e enrijecimento, desenvolvimento de tensão e fragmentação (ZARZYCKI, 1994 e CRUZ, 2001). Dependendo do tipo de secagem pode-se obter materiais porosos (chamados de xerogéis), ultraporosos (aerogéis) ou densos (cerâmicas ou vidros). Quando o gel é seco, ocorre a expulsão do líquido presente nos poros com a posterior redução de volume devido à formação de novas ligações por poli-condensação, e

conseqüentemente, a resistência do gel aumenta e o tamanho dos poros se torna menor. A etapa de secagem leva a formação de um estado de “gel seco” que também é chamado de xerogel, e este processo de redução do gel pela expulsão do líquido presente nos poros, é chamado de sinerese. O xerogel é um sólido que apresenta alta porosidade e uma grande área superficial específica (CHEMAT, 2007).

Muitos trabalhos têm relatado a deposição de semicondutores em materiais de vidro via sol-gel, como é o caso de BISPO JÚNIOR, 2005; FERNÁNDEZ et al., 1995; BOZZI et al., 2004 e GONZALEZ et al., 1997.

1.7 Desativação de Catalisadores

Os catalisadores perdem sua atividade no decorrer do tempo de reação. A desativação catalítica pode ser causada por envelhecimento ou sinterização, entupimento ou formação de coque ou por envenenamento (NOGUEIRA et al., 1997; FOGLER, 2002 e CIOLA, 1981).

O envelhecimento ou sinterização ocorre quando se observa a perda de atividade catalítica, devido à perda de área superficial ativa. Isso é causado pela diminuição do tamanho ou fechamento dos poros no interior da partícula do catalisador (Figura 1.11) ou por aglomeração dos cristais e crescimento das partículas metálicas depositadas sobre o suporte (Figura 1.12).

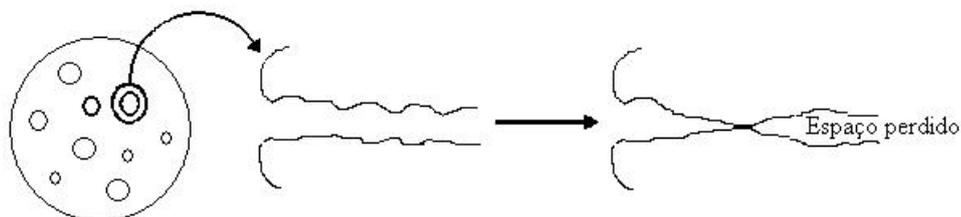


Figura 1.11: Decaimento por sinterização: fechamento de poros (FOGLER, 2002)

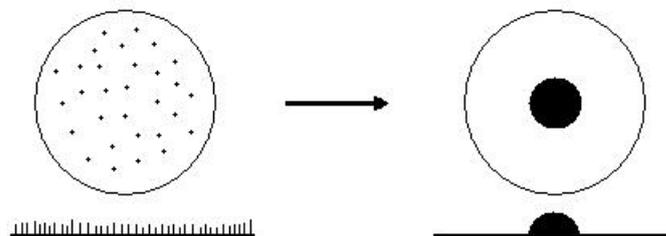


Figura 1.12: Decaimento por sinterização: aglomeração de sítios metálicos depositados (FOGLER, 2002)

A Figura 1.11 mostra que quando o suporte catalítico amolece e escoa, causa o fechamento dos poros. A Figura 1.12 apresenta os átomos se movendo ao longo da superfície até formar um aglomerado.

O entupimento ou formação de coque é resultado da deposição de resíduos de carbono (coque) ou impurezas metálicas dos reagentes sobre a superfície do catalisador. Figura 1.13.

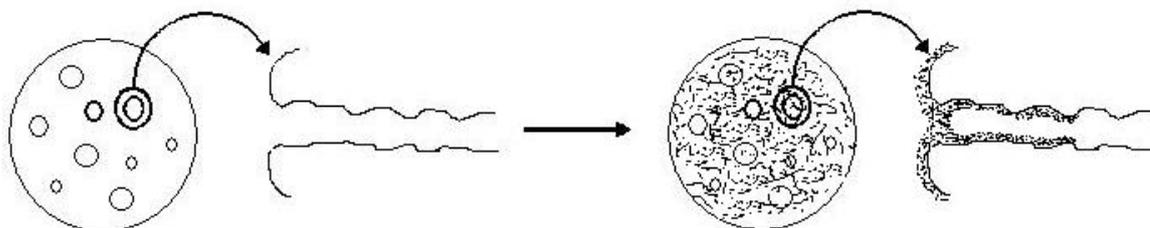


Figura 1.13: Decaimento por formação de coque (Fogler, 2002)

A desativação por envenenamento é um fenômeno de adsorção com formação de ligações extremamente fortes entre o catalisador e certos tipos de substâncias adsorvidas. Em consequência disso, o número de sítios disponíveis para a reação principal diminui (CIOLA, 1981).

1.8 Degradação do corante rodamina B

Soares (2005) estudou a degradação da rodamina B utilizando um reator em batelada operado com TiO_2 em suspensão e irradiado por lâmpada de luz negra de 28 W de potência. Para isso, foram analisadas as variáveis de processo mais relevantes como: a temperatura de operação, pH inicial do meio reacional e concentração do catalisador.

Segundo o autor, os testes revelaram que as faixas ótimas de temperatura de operação foram entre $40\text{-}50^\circ\text{C}$, e para o pH inicial do meio entre (6-10). Para a concentração do catalisador observou-se um efeito significativamente positivo sobre a velocidade específica da reação até valores próximos a $0,80\text{ g L}^{-1}$, onde aparentemente ocorreu uma estabilização do valor da constante de velocidade da reação.

Capítulo 2

Materiais e Métodos

Esse capítulo dedica-se a descrição detalhada dos materiais, reagentes e procedimentos utilizados, a fim de permitir uma compreensão do trabalho realizado.

2.1 Equipamentos e Reagentes

Os principais equipamentos e reagentes utilizados neste trabalho estão descritos nas Tabelas 2.1 e 2.2, respectivamente.

Tabela 2.1: Especificação dos equipamentos utilizados

<i>Equipamento</i>	<i>Marca</i>	<i>Modelo</i>
Chapa de agitação magnética	Fisaton	706
Balança analítica	-	AL 200C
Estufa	De Leo e Cia LTDA	-
Espectrototômetro de feixa duplo	Varian	Carry 300
Medidor de pH	Marte	MB-10
Microscópio Eletrônico de Varredura	Jeol	JSM – 6060
Microscópio de Varredura com Sistema de Energia Dispersiva	Jeol	JSM – 5800
Mufla	Quimis	Q.318.24
Radiômetro	Coleparmer	-

Tabela 2.2: Especificação dos reagentes utilizados.

<i>Reagente</i>	<i>Marca/Lote</i>	<i>Grau de pureza (%)</i>
Acetona P.A	Dinâmica	99,5
Hidróxido de Amônio P.A	Synth	-
Tetra Isopropóxido de Titânio	Sigma - Aldrich	97
Álcool Isopropílico P.A	Nuclear	99,5

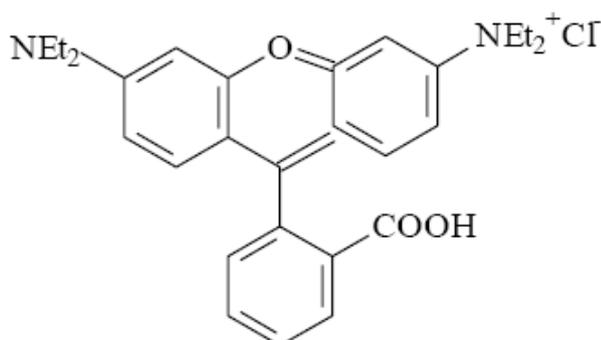
2.2 Catalisadores

Foram utilizados os seguintes catalisadores: dióxido de titânio (TiO₂) P-25, fabricado pela Degussa, que possui tamanho de partícula 30 nm e área superficial de 50 m²g⁻¹, com uma relação anatase:rutilo de 70:30; isopropóxido de titânio IV, Sigma-Aldrich, 97% de pureza; pentóxido hidratado de nióbio (HY – 340), fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, com 120 m²g⁻¹ de área superficial e partículas de cerca de 1 µm de diâmetro e oxalato de amônio e nióbio também fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração.

2.3 Rodamina B

Como molécula teste, utilizou-se o corante rodamina B (RB, C₂₈H₃₁N₂O₃Cl) – Grupo Química, em solução de 20 mg L⁻¹ em água deionizada.

A rodamina B é um corante catiônico que pertence ao grupo xanteno, λ_{máx} = 553 nm. Sua fórmula é apresentada na Figura 2.1.

**Figura 2.1:** Fórmula estrutural do corante rodamina B

Este corante é solúvel em água e muito utilizado em tingimentos de papéis, pedras preciosas, como reagente para antimônio, bismuto, cobalto, nióbio, ouro, manganês e mercúrio. É potencialmente tóxica e carcinogênica (KIM & PARK, 2006 e WU & ZHANG, 2004).

2.4 Tipo de suporte e sua preparação

Foram utilizadas placas de vidro comum e de boro-silicato (de tamanhos variados) como suporte para o catalisador. As placas foram jateadas com partículas de vidro, a fim de obter uma superfície rugosa.

Inicialmente as placas foram lavadas com água e detergente, tratadas com solução de NaOH 4 mol L⁻¹ (24 horas). Em seguida, as placas foram tratadas com HCl 2 mol L⁻¹ (2 horas) e enxaguadas com água deionizada. As placas foram testadas com e sem o jateamento de partículas de vidro.

2.5 Métodos de impregnação do catalisador no suporte de vidro

Neste item serão descritos os procedimentos utilizados no estudo de impregnação de catalisadores na superfície do vidro.

Primeiramente, realizaram-se alguns ensaios para avaliar o método de impregnação. Em seguida, os catalisadores foram impregnados nas placas de vidro onde foram avaliados quanto a atividade fotocatalítica. Os métodos estudados foram suspensão e sol-gel.

2.5.1 Suspensão

As soluções de suspensão foram preparadas nas concentrações de 0,5; 1,5; 3,0 e 5,0 g de TiO₂ em 100 mL de água deionizada. Em seguida, sofreram agitação em uma chapa magnética por 30 min.

Na seqüência, as placas de vidro comum e vidro de boro-silicato foram deixados na suspensão de TiO₂ por cerca de 30 min, levadas à estufa (60°C) por 30 min para secar e à mufla (450°C) por 30 min para calcinar.

Foram feitas 3 e 5 impregnações sucessivas de TiO₂ sobre a superfície do vidro. Entre as impregnações, a placa de vidro era seca em estufa e levada à mufla para calcinar o material depositado. Os ensaios foram realizados em triplicata.

Outro estudo realizado com o método de suspensão, foi a utilização de um TiO₂ (em proporção de 70:30 anatase e rutilo) da Sigma Sul, tendo como objetivo comparar com o TiO₂ P – 25 da Degussa. As soluções de suspensão foram preparadas em concentrações de 1,5% e 3% do catalisador, com 5 impregnações sucessivas. Entre as impregnações, a placa de vidro foi seca em estufa e calcinada na mufla.

2.5.2 Sol-Gel

O procedimento de preparação do filme de TiO₂ sobre a superfície de vidro utilizando isopropóxido de titânio IV pelo método sol-gel foi descrito por BISPO JÚNIOR, 2005.

O isopropóxido de titânio foi adicionado ao álcool isopropílico em proporções de 1:3; 1:4 e 1:5. A solução preparada foi aplicada à placa de vidro comum com a ajuda de um pincel. Foram aplicadas três camadas sendo que, entre elas, esperou-se a placa secar em temperatura ambiente, para a formação do gel. Finalmente após cada impregnação a placa foi calcinada em mufla (450°C) por 30 min.

Na Figura 2.2, é possível a visualização da formação do gel sobre a superfície da placa de vidro.

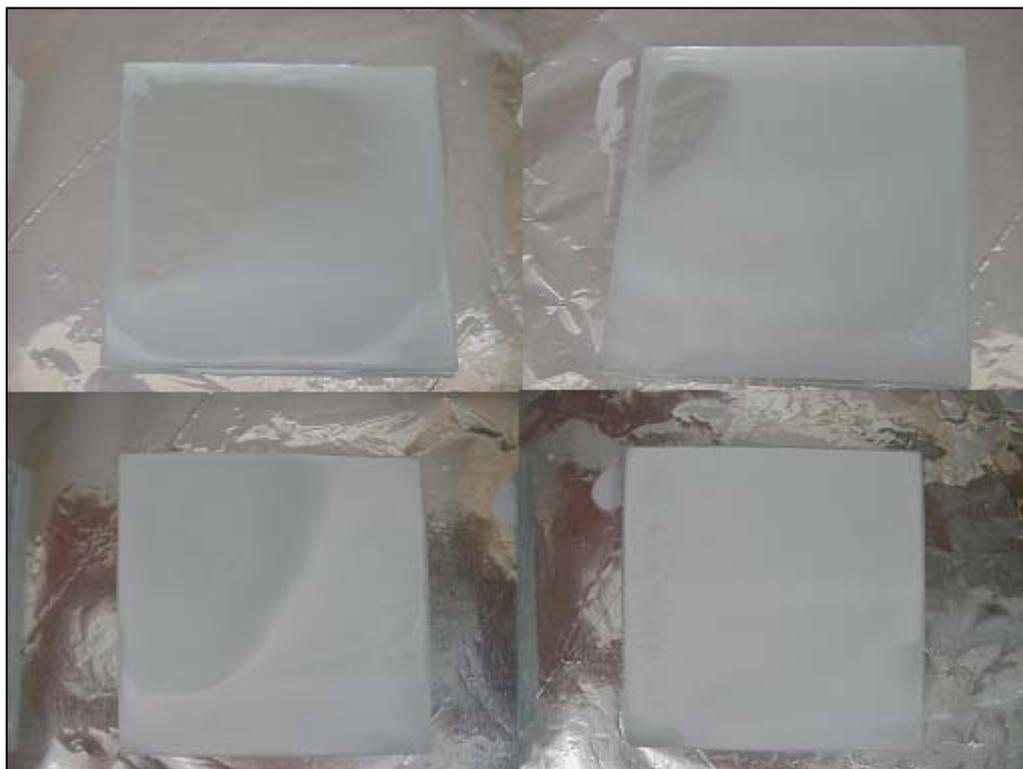


Figura 2.2: Visualização da seqüência de formação do gel sobre a placa de vidro

Testou-se também, a influência do aumento do número de camadas. Para isso, realizou-se a impregnação com cinco camadas no estudo com proporções de 1:3 de isopropóxido de titânio e álcool isopropílico.

2.5.3 Catalisador preparado com ambos os métodos: Sol – Gel e Suspensão

Para o preparo deste catalisador, foram adicionadas em uma mesma placa de vidro, duas soluções. A metodologia utilizada foi descrita por BISPO JÚNIOR, 2005.

Solução 1: Foi preparada adicionando-se o isopropóxido de titânio IV ao álcool isopropílico na proporção de 1:3. Com a ajuda de um pincel, aplicou-se 3 camadas desta solução no suporte de vidro comum. Entre as camadas, espera-se secar em temperatura ambiente por 24 horas para em seguida calcinar à 450°C por 30 min.

Solução 2: Foi preparada adicionando-se em um almofariz 3 g de dióxido de titânio, em seguida, foi adicionado uma solução composta por 1 mL de água deionizada e 0,1 mL de acetona. Misturaram-se esses reagentes até que se obtivesse uma pasta homogênea. Adicionou-se a essa pasta uma gota (0,05 mL) de Triton X-100 e 6 mL de água deionizada. Com um outro pincel, aplicaram-se duas camadas dessa solução ao mesmo suporte. Entre uma camada e outra, a placa foi levada à estufa (60°C) por 30 min para secar e à mufla (450°C) por 30 min para calcinar.

2.5.4 Catalisador misto Nb_2O_5/TiO_2

Testaram-se duas metodologias de impregnação do catalisador misto sobre a superfície do vidro.

Técnica 1 (MA): O catalisador misto foi preparado adicionando-se, à suspensão de TiO_2 , Nb_2O_5 de modo a obterem-se relações (em massa) $Nb_2O_5:TiO_2$ de 3:97, 10:90, 20:80 e 30:70, mantendo-se sempre a concentração da suspensão em 3%. Antes de adicionar o Nb_2O_5 à suspensão de TiO_2 , o mesmo foi disperso numa solução de hidróxido de amônio. A suspensão foi mantida em agitação por 30 minutos para em seguida serem feitas três impregnações sucessivas em cada placa. Após a impregnação, as placas sofreram o mesmo tratamento térmico em estufa a 60°C por 30 min para secar e à mufla a 450°C por 30 min para calcinar.

Técnica 2 (MI): Outro procedimento estudado na preparação do catalisador misto foi o que utilizou o oxalato de amônio e nióbio. Este composto foi dissolvido em solução amoniacal e impregnado, pelo método da umidade incipiente, em TiO_2 P-25 de modo a obterem-se relações (em massa), após a calcinação (400°C por 1 hora), de $Nb_2O_5:TiO_2$ de 10:90, 20:80 e 30:70.

A suspensão foi preparadas utilizando-se 3,0 gramas de catalisador em 100 mL de água deionizada. Em seguida, adicionou-se 1 gota de Triton X-100 e manteve-se em agitação por 24 horas. As placas foram imersas na suspensão por 30 min, posteriormente secas em estufa à 60°C por 30 min e calcinadas em mufla à 450°C por 30 min .

Foram feitas 3 impregnações sucessivas sobre o mesmo suporte de vidro em ambas as técnicas.

2.6 Método de determinação da irradiação das lâmpadas

As lâmpadas (vapor de mercúrio e luz negra compacta) utilizadas nas reações de degradação fotocatalítica da rodamina B foram analisadas quanto a irradiação emitida, por um radiômetro COLE PARMER modelo 9811-50. Este equipamento possui um sensor que mede a irradiação no comprimento de onda de 365 nm.

As lâmpadas de vapor de mercúrio utilizadas no estudo de degradação da rodamina B, para a avaliação da atividade fotocatalítica dos catalisadores preparados foram da marca

Philips HPL-N 125 W, devido ao baixo custo, confiabilidade e rápida estabilidade. Primeiramente foi necessário modificar essas lâmpadas, para que pudessem emitir radiação ultravioleta. As lâmpadas foram cortadas de maneira que houvesse a separação entre o bulbo e o vidro. Desta maneira, foi possível lavar o bulbo para retirar a camada de fósforo interna que é a responsável pela filtração da radiação UV. Em seguida, o bulbo foi colocado novamente no lugar com o auxílio de uma cola polimérica.

Para determinar a irradiação emitida por essas lâmpadas (vapor de mercúrio) utilizou-se o mesmo aparato experimental utilizado na degradação da rodamina B. O sensor do radiômetro foi adaptado dentro da caixa na mesma altura da camada de líquido da solução de rodamina B. A lâmpada foi posicionada à 8 cm acima do sensor como ilustrado na Figura 2.3.

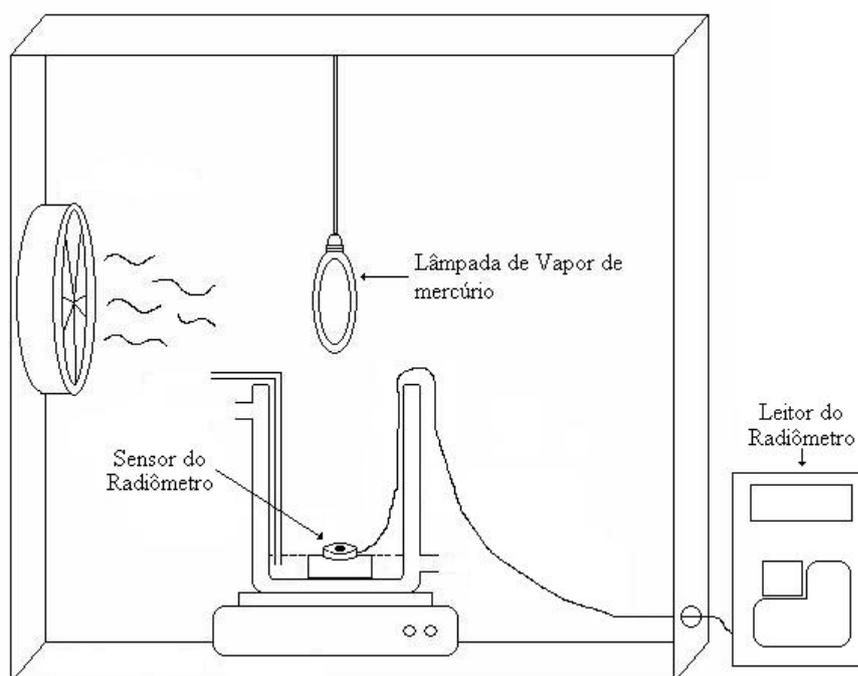


Figura 2.3: Esquema do aparato experimental utilizado na medição da irradiação das lâmpadas de vapor de mercúrio

Com o sistema pronto e isolado dentro da caixa de madeira, a lâmpada foi ligada iniciando assim a medida da irradiação e o tempo que leva para que a lâmpada atinja a irradiação máxima.

As lâmpadas de luz negra compacta, da marca Ecolume, foram utilizadas na degradação da rodamina B com o intuito de analisar a desativação do catalisador. Estas lâmpadas foram utilizadas, porque o aparato experimental montado para este estudo não cabia dentro da caixa. Para avaliar a intensidade de irradiação desta lâmpada, montou-se outro sistema representado pela Figura 2.4.

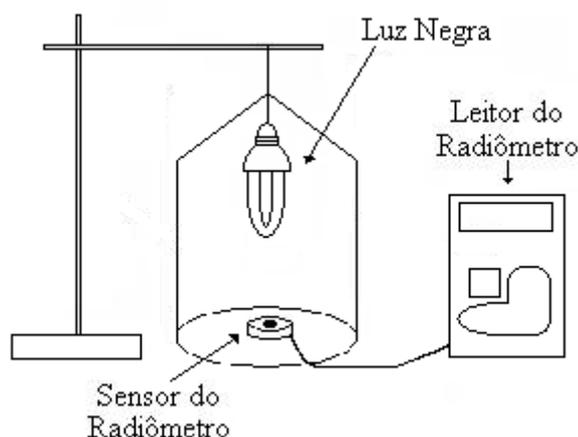


Figura 2.4: Esquema do aparato experimental utilizado na medição da irradiação das lâmpadas de luz negra compacta da marca Ecolume

O sistema foi montado, utilizando um cilindro forrado internamente com papel alumínio. Este cilindro teve uma cobertura na forma de saiotê, para isolar a radiação UV. O sensor foi colocado 8 cm abaixo da lâmpada de luz negra, simulando a mesma distância entre o líquido da solução de rodamina B e a lâmpada. A lâmpada foi ligada no momento em que se iniciou a medição da intensidade de irradiação e mediu-se o tempo que a lâmpada leva para atingir o estado estacionário.

2.7 Caracterização dos catalisadores impregnados no vidro

Após a preparação dos catalisadores suportados, os mesmos foram avaliados quanto a sua atividade fotocatalítica, desativação e regeneração. A estrutura superficial do filme foi analisada através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e MEV acoplado a EDS.

2.7.1 Avaliação da atividade fotocatalítica

Pensando na obtenção de resultados reprodutíveis, as análises foram realizadas em triplicata.

A atividade fotocatalítica das amostras foi avaliada usando como reação teste a degradação fotocatalítica de 100 mL de solução de rodamina B (RB). As variáveis de operação sobre o processo de degradação deste composto, foram estudadas por SOARES, 2005. Este determinou a concentração ótima da RB em 20 mg L^{-1} e $\text{pH}=8$. A temperatura do sistema foi mantida constante.

Utilizou-se um reator feito de vidro medindo 13 cm de altura e 10 cm de diâmetro, encamisado, isolado dentro de uma caixa de madeira (forrada com papel alumínio) para impedir a emissão de radiação ultravioleta para o ambiente exterior. As laterais e o fundo do reator também foram isolados com papel alumínio. Também foi colocado um ventilador para

o arrefecimento da lâmpada. Como fonte de irradiação utilizou-se uma lâmpada de vapor de mercúrio da marca Philips.

As placas impregnadas foram colocadas no fundo do reator de modo que ficassem cobertas por 1 cm de solução de RB. A agitação da solução foi realizada por borbulhamento de ar. A Figura 2.5 ilustra o reator fotocatalítico utilizado.

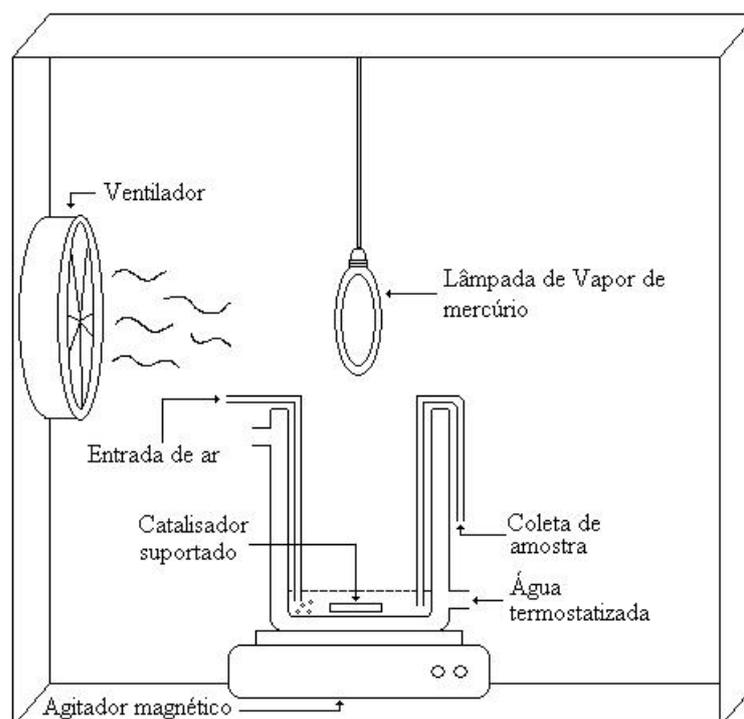


Figura 2.5: Esquema do reator fotocatalítico utilizado

As amostras foram coletadas do reator por um sistema de seringa e catéter, em intervalos de 10 min, durante o tempo de reação de 1 hora. Entre uma coleta e outra, injetou-se ar de 2 a 3 vezes com a seringa para limpar o canal de coleta. Após a coleta, as amostras (2 mL) foram diluídas em um balão volumétrico de 10 mL, e armazenadas em frascos de cor âmbar para em seguida realizar as medidas de absorvância em 553 nm num espectrofotômetro.

2.7.2 Avaliação da desativação do catalisador

Para avaliar a desativação do catalisador suportado sobre a placa montou-se outro aparato experimental com um reator de vidro nas mesmas medidas e condições descritas anteriormente, porém sem a camisa de circulação de água. A fonte de irradiação utilizada neste sistema foi a lâmpada de luz negra da marca Ecolume, 28 W. Ela foi fixada 8 cm acima da superfície do líquido.

O fluxo de RB foi mantido constante ($0,130 \text{ mL min}^{-1}$) de modo a ter-se 1 cm de altura de líquido sobre a placa. Esta solução de RB foi constantemente recirculada de um tanque pulmão de 3 litros de solução a 20 mg L^{-1} . O volume do pulmão foi definido de modo que não houvesse variação significativa da concentração. A Figura 2.6 mostra o esquema do reator fotocatalítico com reciclo usado neste experimento.

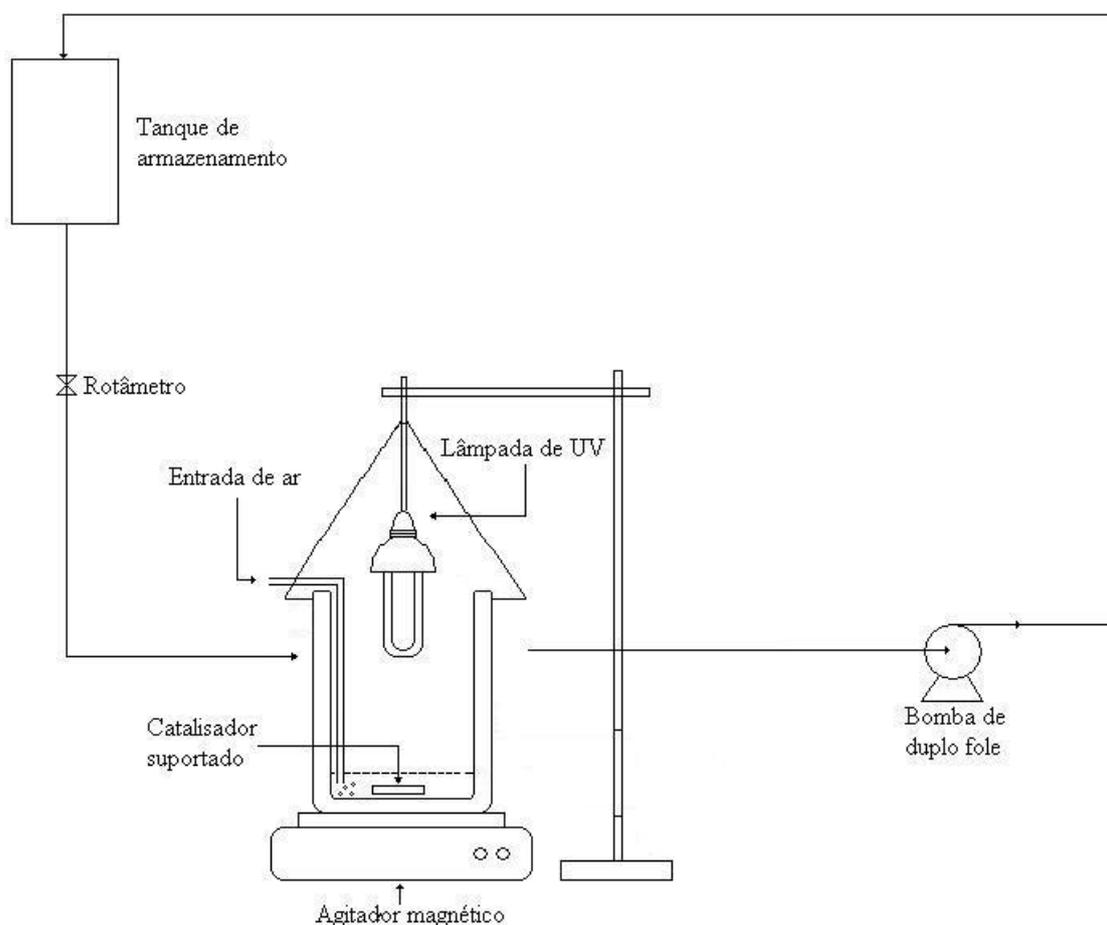


Figura 2.6: Esquema do reator fotocatalítico com reciclo utilizado no estudo de desativação

O experimento foi realizado em intervalos de 2 horas, inúmeras vezes. Nos intervalos dos ensaios de desativação a placa era submetida à degradação de RB por uma hora, sendo coletadas amostras em intervalos de 10 minutos e analisadas conforme descrito anteriormente. A comparação foi feita através das constantes cinéticas experimentais obtidas. A Figura 2.7 ilustra o esquema do reator fotocatalítico utilizado nos intervalos dos ensaios de desativação no reator com reciclo.

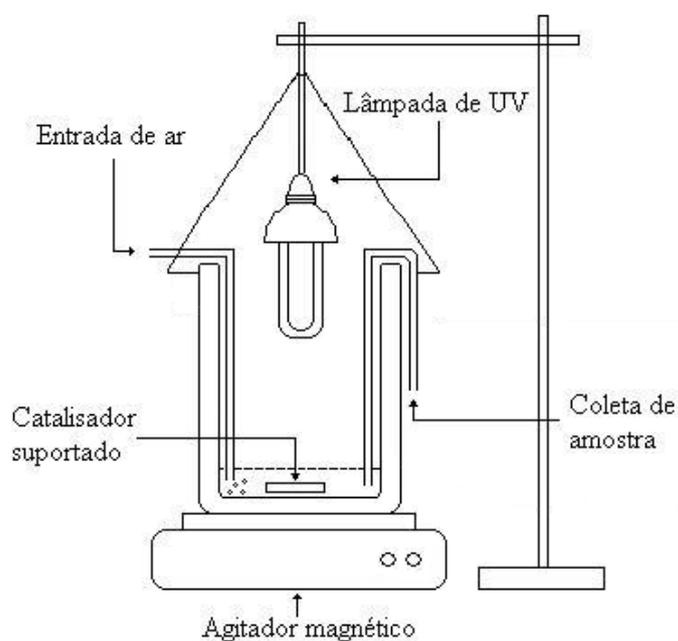


Figura 2.7: Esquema do reator fotocatalítico

2.7.3 Avaliação da regeneração do catalisador

À medida que a atividade fotocatalítica do catalisador impregnado sobre a placa de vidro é avaliada, através de reações de degradação do corante rodamina B, ocorre a deposição deste corante sobre os sítios ativos do catalisador. Dessa maneira, o catalisador perde sua atividade gradativamente.

Com a regeneração do catalisador (após ter sofrido várias reações), espera-se que a atividade fotocatalítica aumente. Para que isso acontecesse, as placas de vidro impregnadas com catalisador (já utilizado várias vezes) foram levadas à mufla a 450 °C por 30 min. As placas foram pesadas antes e depois da mufla.

Em seguida, a atividade fotocatalítica foi avaliada utilizando a metodologia descrita no item 2.7.1.

2.7.4 Espectroscopia no UV

As medidas de absorvância dos experimentos de caracterização da atividade fotocatalítica e desativação foram realizadas num espectrofotômetro de feixe duplo, modelo Carry 300, no comprimento de onda de 553 nm. As cubetas utilizadas foram de quartzo com caminho ótico de 1 cm.

A concentração inicial da RB foi mantida em todos os experimentos em 20 mg L⁻¹, mas devido às correções de pH, a concentração teve pequenas variações. Devido a isso, foi necessário, após a coleta, diluir adequadamente as amostras para que as medidas de

absorbância ficassem na faixa de 0,1 até 0,9. Com isso, é possível obter uma correlação linear entre a absorbância e concentração estabelecidas pela Lei de Beer.

2.7.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Tem como objetivo avaliar a estrutura superficial do filme de catalisador preparado (morfologia superficial). As análises foram realizadas em um microscópio da Jeol. Foram utilizados aumentos de 40, 200, 400, 2000 vezes.

Para a análise tanto do MEV como do MEV com EDS, as amostras utilizadas foram as mesmas. Elas foram fixas através de uma fita adesiva dupla-face sobre um suporte de alumínio e metalizadas com uma camada de ouro, utilizando a técnica de deposição em um metalizador. Os elementos analisados foram: titânio, nióbio e carbono.

2.7.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV com EDS)

Ao MEV pode ser acoplado o sistema de EDS (*Sistema de Energia Dispersiva*), o qual possibilita a determinação da composição qualitativa e semi-quantitativa das amostras em certa região, a partir da emissão de raios X característicos emitido através da interação inelástica do feixe eletrônico com a amostra.

Capítulo 3

Resultados e Discussões

Neste capítulo encontram-se descritos e discutidos os resultados obtidos nas diferentes metodologias de preparação dos catalisadores suportados em vidro. Estes foram analisados quanto à aderência no suporte, eficiência na degradação da rodamina B, bem como o estudo da desativação, regeneração e MEV.

3.1 Determinação do erro experimental

Para a determinação do erro experimental, impregnaram-se seis placas de vidro comum de áreas iguais (20,25 cm²) usando a metodologia descrita no item 2.5.1. A concentração da solução de suspensão foi 1,5% em TiO₂. Foram realizadas 3 impregnações sucessivas sobre a superfície do vidro.

Após a preparação dos catalisadores, realizaram-se ensaios de degradação do corante rodamina B em triplicata. A metodologia está descrita no item 2.7.1.

Determinou-se o erro relativo pela comparação dos seis experimentos. A Equação 3.1 mostra o erro relativo como quociente entre o erro absoluto e a média amostral utilizada. O e_{rel} é o erro relativo, o e_{abs} é o erro absoluto, o x_m , x e n representam respectivamente, o valor médio das medidas, o valor de cada medida e o número de medidas.

$$e_{rel} = \frac{e_{abs}}{x_m} = \frac{\sqrt{\sum x^2 - (\sum x)^2 / (n-1)}}{\left(\frac{\sum x}{n} \right)} \quad (3.17)$$

A Tabela 3.1 apresenta os resultados obtidos na preparação dos seis catalisadores utilizados na determinação do erro experimental.

Tabela 3.1: Resultados obtidos na preparação dos seis catalisadores.

<i>Amostra</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>F</i>
Massa (g) de TiO ₂ em 100 mL de água	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Massa (g) de catalisador depositado	0,056	0,063	0,060	0,057	0,059	0,059
Área do suporte (cm ²)	20,25	20,25	20,25	20,25	20,25	20,25
Massa de cat. depos. por unidade de área (g cm ⁻²)	2,76x10 ⁻³	3,11x10 ⁻³	2,96x10 ⁻³	2,81x10 ⁻³	2,91x10 ⁻³	2,91x10 ⁻³
Massa(g) após 1 reação	0,056	0,063	0,060	0,057	0,059	0,059
Massa(g) após 2 reações	0,056	0,063	0,060	0,057	0,059	0,059
Massa(g) após 3 reações	0,056	0,063	0,060	0,057	0,059	0,059
Massa total perdida (%)	0	0	0	0	0	0

Pela Tabela 3.1 observa-se que os resultados obtidos em relação à massa (g) de catalisador depositado ficaram na faixa de 0,056 – 0,063. Observou-se também que os catalisadores impregnados, após três reações consecutivas de degradação do corante rodamina B, não apresentaram variação de massa.

A Tabela 3.2 permite comparar os resultados obtidos entre os experimentos realizados.

Tabela 3.2: Degradação fotocatalítica do corante rodamina B (V = 100 mL, C₀ = 20 mg L⁻¹, T = 20°C, pH = 8)

<i>Tempo (min)</i>	<i>Exp. A C/C₀ (Médio)</i>	<i>Exp. B C/C₀ (Médio)</i>	<i>Exp. C C/C₀ (Médio)</i>	<i>Exp. D C/C₀ (Médio)</i>	<i>Exp. E C/C₀ (Médio)</i>	<i>Exp. F C/C₀ (Médio)</i>	<i>C/C₀ (Médio)</i>	<i>Erro (%)</i>
0	1	1	1	1	1	1	1	0
10	0,95864	0,96323	0,97036	0,96242	0,96304	0,97086	0,96475	0,50
20	0,93121	0,93343	0,93162	0,93907	0,93224	0,93354	0,93351	0,30
30	0,90029	0,89612	0,90253	0,91490	0,90704	0,90370	0,90409	0,71
40	0,85779	0,85977	0,86117	0,87600	0,87489	0,85929	0,86481	0,96
50	0,82129	0,81046	0,82288	0,83373	0,84054	0,83566	0,82742	1,35
60	0,79759	0,796571	0,78806	0,79779	0,80775	0,80506	0,79366	1,93

Pela Tabela 3.2, foi possível observar que o erro relativo percentual máximo obtido foi 1,93 % para o tempo de análise de 60 min.

3.2 Determinação e influência das fontes de irradiação

A determinação da potência da fonte de irradiação das lâmpadas compactas de marca Ecolume e da vapor de mercúrio modificada foram realizadas utilizando o aparato experimental que está descrito no item 2.6.

Os resultados obtidos mostraram que é importante observar o tempo de estabilização das lâmpadas antes de dar início aos experimentos, uma vez que, a lâmpada Ecolume necessita de um tempo de 20 min para estabilizar enquanto que a lâmpada vapor de mercúrio estabiliza em apenas 3 min.

Observou-se, também, que a irradiação da lâmpada Ecolume obtida foi $3,80 \text{ mW cm}^{-2}$ e para a lâmpada vapor de mercúrio modificada a irradiação obtida foi $0,702 \text{ mW cm}^{-2}$.

Alguns ensaios foram realizados visando à determinação da influência da fonte de irradiação na degradação fotocatalítica da rodamina B. Neste estudo, observou-se as curvas de decaimento da concentração de 20 mg L^{-1} de rodamina B, $\text{pH} = 8$, $V = 100 \text{ mL}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, com catalisadores preparados com concentração de 3 % de TiO_2 na solução de suspensão, 5 impregnações sucessivas em suportes não jateados com partículas de vidro. Os ensaios foram realizados em duplicata e os resultados apresentados correspondem a sua média, Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Influência da fonte de irradiação na degradação da rodamina B

<i>Fonte</i>	<i>Massa de catalisador depositada por unidade de área (g cm^{-2})</i>	<i>Irradiação (mW cm^{-2})</i>	<i>k_{ap} (min^{-1})</i>
Lâmpada de luz negra 28 W (ECOLUME)	$5,37 \times 10^{-3}$	3,80	0,0065
Lâmpada de Vapor de Mercúrio (HPL-N 125 W PHILIPS) modificada	$5,18 \times 10^{-3}$	0,702	0,0046

De acordo com os resultados obtidos, verifica-se que a lâmpada de luz negra de 28 W tem uma intensidade de irradiação cinco vezes maior que a encontrada na lâmpada de vapor de mercúrio. Mesmo assim, observou-se que a constante aparente de taxa de reação (k_{ap}), obtida na reação que utilizou a lâmpada Ecolume, apresentou resultado de taxa de reação de apenas 1,4 vezes maior que o encontrado na reação que utilizou lâmpada de vapor de mercúrio.

A Tabela 3.4 apresenta os resultados obtidos, referentes ao erro percentual obtido nos experimentos.

Tabela 3.4: Erro percentual obtido nos experimentos de degradação fotocatalítica do corante rodamina B ($V = 100 \text{ mL}$, $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8$), tendo como fonte de irradiação a lâmpada de luz negra Ecolume e lâmpada de vapor de mercúrio modificada

<i>Lâmpada Ecolume</i>					<i>Lâmpada Vapor de mercúrio</i>			
<i>Tempo (min)</i>	<i>C/C₀ Exp.1</i>	<i>C/C₀ Exp.2</i>	<i>C/C₀ (Médio)</i>	<i>Erro (%)</i>	<i>C/C₀ Exp.1</i>	<i>C/C₀ Exp.2</i>	<i>C/C₀ (Médio)</i>	<i>Erro (%)</i>
0	1	1	1	0	1	1	1	0
10	0,92800	0,93449	0,93124	0,49	0,96018	0,97421	0,96719	1,02
20	0,90103	0,89119	0,89611	0,77	0,92626	0,92480	0,92553	0,11
30	0,82490	0,84825	0,83658	1,97	0,87677	0,87795	0,87736	0,09
40	0,77548	0,78888	0,78218	1,21	0,84989	0,84054	0,84522	0,78
50	0,70025	0,72583	0,71304	2,53	0,77741	0,80263	0,79002	2,25
60	0,66025	0,67112	0,66569	1,15	0,73520	0,74594	0,74057	1,02

Pela Tabela 3.4 verificou-se que o erro relativo percentual máximo encontrado nos experimentos que utilizaram como fonte de irradiação a lâmpada Ecolume foi 2,53% para o tempo de análise de 50 minutos. Nos experimentos onde a fonte de irradiação foi a lâmpada de vapor de mercúrio modificada, o erro relativo percentual foi de, no máximo 2,25% para o tempo de análise de 50 minutos.

Optou-se pela utilização da lâmpada de vapor de mercúrio no restante do trabalho, uma vez que esta, além de estabilizar em apenas 3 min, é mais barata.

3.3 Influência do pré-tratamento no suporte

A influência do pré-tratamento no suporte foi analisada quanto ao jateamento ou não por partículas de vidro. Os procedimentos iniciais descritos no item 2.4 foram realizados antes e após o jateamento com partículas de vidro, a fim de obter suportes limpos para a realização dos experimentos de impregnação.

A Figura 3.1 apresenta curvas de decaimento da concentração de 20 mg L^{-1} de rodamina B, $\text{pH} = 8$, $V = 100 \text{ mL}$, $T = 20^\circ\text{C}$, em relação ao catalisador preparado com concentração de 1,5 % de TiO_2 na solução de suspensão, 3 impregnações sucessivas em suportes com e sem jato de partículas de vidro. A metodologia de preparação destes catalisadores é descrita no item 2.5.1 e a metodologia de avaliação da atividade fotocatalítica está descrita no item 2.7.1. A degradação fotocatalítica da RB é uma reação de pseudo primeira ordem (SOARES, 2005) e sua constante aparente de taxa (k_{ap}) depende da atividade do catalisador.

Os ensaios de degradação da RB foram realizados em triplicata e os resultados apresentados correspondem à sua média. Cabe salientar que a massa do TiO_2 por unidade de área depositada no suporte com jateamento foi $2,07 \times 10^{-3} \text{ (g cm}^{-2}\text{)}$ e a massa do TiO_2 por unidade de área depositada no suporte sem jateamento foi $2,04 \times 10^{-3}$, ou seja, valores muito

próximos. Com isso, pode-se concluir que o pré-tratamento com jato de partículas de vidro não influencia na quantidade em massa por unidade de área (g cm^{-2}) de TiO_2 depositada sobre o suporte.

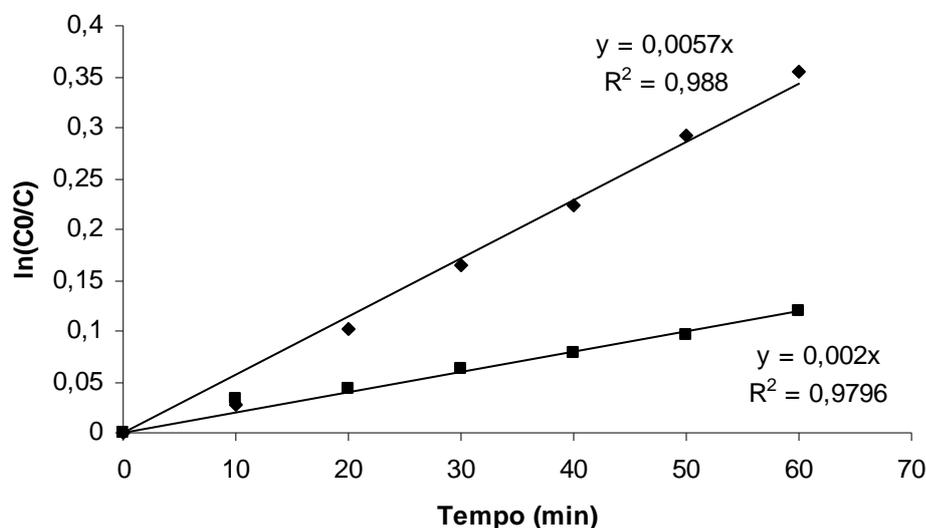


Figura 3.1: Análise da influência do pré-tratamento no suporte (◆ = suporte jateado com partículas de vidro, ■ = suporte sem jato)

Os resultados apresentados revelam que, a degradação fotocatalítica da RB sofre influência do pré-tratamento realizado antes da impregnação, uma vez que, mesmo os catalisadores possuindo praticamente a mesma quantidade em massa por unidade de área depositada (g cm^{-2}) sobre os suportes, as constantes experimentais de taxa de reação se apresentaram diferentes.

No suporte jateado, a constante experimental de taxa de reação é $0,0057 \text{ min}^{-1}$, sendo superior ao valor observado na reação onde o catalisador foi impregnado no suporte sem jato, de $0,002 \text{ min}^{-1}$. O jato de partículas de vidro provoca uma maior rugosidade na superfície do suporte, dessa maneira, a massa de catalisador depositada fica mais dispersa, aumentando assim, a área de sítios ativos livres para a reação de degradação fotocatalítica da RB.

Verificou-se, também, que após três reações consecutivas, o catalisador impregnado sobre o suporte de vidro jateado perdeu uma menor quantidade em massa (4,7%) que o catalisador impregnado sobre um suporte que não sofreu tratamento com jato (14,2%). Essa perda de massa acontece, devido ao atrito das soluções de rodamina B sobre o filme de TiO_2 impregnado. Com isso, conclui-se que o pré-tratamento com jato melhora a fixação do catalisador na superfície de vidro.

A Figura 3.2 ilustra os dois catalisadores impregnados em suportes com e sem pré-tratamento. É possível visualizar que o catalisador impregnado na superfície do vidro jateado apresentou uma melhor aderência que o catalisador depositado na superfície de vidro sem tratamento a jato.

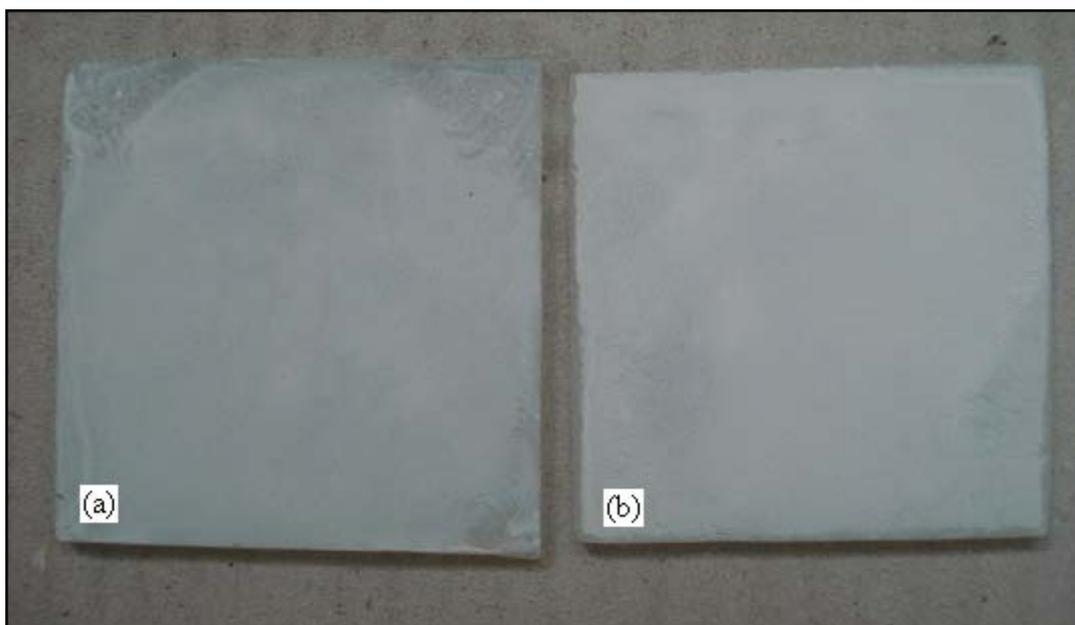


Figura 3.2: Visualização dos filmes de TiO_2 impregnados sobre o suporte de vidro comum, respectivamente: a) sem pré-tratamento (suporte sem jato) e b) com pré-tratamento (suporte jateado com partículas de vidro)

Neste estudo, o erro relativo percentual foi de no máximo 0,77%, para o tempo de análise de 30 min para o catalisador impregnado sobre o suporte jateado e 1,41% no tempo de 60 min para o catalisador impregnado sobre o suporte sem jato.

3.4 Influência do tipo de vidro para o suporte

Foi feito um estudo para avaliar a influência do tipo de suporte na impregnação do catalisador. Este estudo foi realizado utilizando placas de vidro comum e vidro borossilicato de 4,5 cm por 4,5 cm. As placas foram tratadas e jateadas conforme descrito no item 2.5.

A Tabela 3.5 apresenta os resultados obtidos na comparação entre vidro comum e vidro borossilicato. O método de impregnação realizado nesta análise é descrito no item 2.5.1. A solução de suspensão foi preparada com 1,5 g de TiO_2 em 100 mL de água deionizada e o número de impregnações sucessivas realizadas sobre o mesmo suporte foram 3. A atividade fotocatalítica foi avaliada conforme o procedimento descrito no item 2.7.1. As constantes experimentais obtidas foram observadas através das curvas de decaimento da concentração de 20 mg L^{-1} de rodamina B, $\text{pH} = 8$, $V = 100 \text{ mL}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$. Os ensaios de degradação da RB foram realizados em triplicata e os resultados apresentados correspondem à sua média. O erro relativo percentual encontrado foi de no máximo 2,47%, para o tempo de análise de 50 min para o catalisador impregnado sobre o vidro borossilicato e o erro relativo percentual máximo encontrado para o catalisador impregnado sobre o vidro comum foi de 0,77% em 30 min de análise.

Tabela 3.5: Influência do suporte

	<i>Vidro Comum</i>	<i>Vidro Borossilicato</i>
Massa de catalisador depositada por unidade de área (g cm^{-2})	$2,07 \times 10^{-3}$	$3,25 \times 10^{-3}$
k_{ap} (min^{-1})	0,0057	0,0032
% de degradação da RB por g de catalisador por cm^2	35	7

Analisando a Tabela 3.5, observa-se que o tipo de vidro tem influência sobre a impregnação do TiO_2 pelo método de suspensão. A maior aderência do TiO_2 foi observada no suporte de vidro borossilicato, pois este, além de apresentar visualmente uma ótima cobertura (Figura 3.3), apresentou maior massa de catalisador depositada por área. Devido à presença do composto B_2O_3 , o vidro borossilicato tem característica mais ácida, o que facilita uma boa impregnação. A melhor constante cinética foi obtida na degradação da rodamina B que utilizou o catalisador impregnado sobre o vidro comum. Observou-se que catalisadores com menor massa (g) impregnada sobre a superfície do vidro têm uma melhor atividade catalítica.

**Figura 3.3:** Visualização do filme de TiO_2 impregnados sobre o suporte de vidro borossilicato

Optou-se pela utilização do vidro comum no restante do estudo, uma vez que, o mesmo além de ser mais barato, apresentou maior percentual de degradação fotocatalítica da rodamina B por g de catalisador por cm^2 .

3.5 Influência do TiO₂ utilizado

Neste estudo avaliou-se a influência da marca de TiO₂ utilizado na solução de suspensão. Para isso preparou-se solução de suspensão com TiO₂ da Sigma Sul contendo 70 % de anatase e 30 % de rutilo para comparar com o TiO₂ P-25 da Degussa (utilizado em todo o trabalho), também com 70% de anatase e 30% de rutilo.

Os resultados encontrados podem ser visualizados no Apêndice – A.4.

3.6 Impregnação do TiO₂ no suporte de vidro pelo método suspensão

A metodologia utilizada neste estudo está descrita no item 2.5.1 deste trabalho. As variáveis estudadas foram: concentração em massa de catalisador na solução de suspensão aquosa, a perda de massa, o número de impregnações sucessivas (quantidade de camadas) realizadas sobre o mesmo suporte de vidro, a estrutura superficial e a atividade fotocatalítica. Os ensaios de degradação da RB foram realizados em triplicata e os resultados apresentados correspondem à sua média. A Tabela 3.6 permite comparar o erro relativo obtido nos experimentos realizados com catalisadores impregnados com diferentes concentrações de TiO₂.

Tabela 3.6: Degradação fotocatalítica do corante rodamina B (V = 100 mL, C₀ = 20 mg L⁻¹, T = 20°C, pH = 8) utilizando catalisadores preparados com diferentes concentrações de TiO₂

Tempo (min)	0,5% C/C ₀ (Médio)	0,5% Erro (%)	1,5% C/C ₀ (Médio)	1,5% Erro (%)	3,0% C/C ₀ (Médio)	3,0% Erro (%)	5,0% C/C ₀ (Médio)	5,0% Erro (%)
0	1	0	1	0	1	0	1	0
10	0,96445	2,63	0,97313	0,60	0,94639	1,43	0,96769	0,44
20	0,94986	2,95	0,90265	0,34	0,90722	1,18	0,94408	1,27
30	0,91785	1,02	0,84779	0,77	0,87399	0,74	0,90236	2,92
40	0,87735	1,08	0,79960	0,57	0,82588	0,47	0,86523	3,38
50	0,85931	0,64	0,74647	0,18	0,79593	0,36	0,83074	1,95
60	0,83109	0,74	0,70168	0,05	0,76898	0,22	0,78850	1,72

Observa-se que na Tabela 3.6 o erro relativo percentual foi de no máximo 3,38% para o tempo de análise de 40 min, obtido no experimento de degradação da RB utilizando o catalisador preparado com concentração de 5% de TiO₂.

3.6.1 Influência da concentração de catalisador na solução de suspensão

A influência da concentração de TiO₂ utilizada na suspensão foi estudada. Para isso, variou-se a massa de TiO₂ adicionada em 100 mL de água deionizada. A atividade fotocatalítica dos catalisadores suportados foi determinada através da degradação do corante rodamina B que foi detalhado no item 2.7.1.

Os resultados obtidos foram avaliados através da verificação da massa de catalisador depositada por área de placa (suporte de vidro), pelas constantes aparentes de taxa obtidas na degradação, pela porcentagem de degradação da rodamina B e por MEV.

A Tabela 3.7 apresenta os resultados obtidos na impregnação do TiO₂ em vidro pelo método de suspensão.

Tabela 3.7: Influência da concentração de TiO₂ na suspensão.

<i>Amostra</i>	<i>T1</i>	<i>T2</i>	<i>T3</i>	<i>T4</i>
Massa (g) de TiO ₂ em 100 mL de água	0,5	1,5	3,0	5,0
Massa de catalisador impregnado por unidade de área (g cm ⁻²)	1,23x10 ⁻³	2,07x10 ⁻³	3x10 ⁻³	4,9x10 ⁻³
% de degradação da RB por g de catalisador por cm ²	33	35	19	8

Na Tabela 3.7 é possível verificar que a massa de catalisador depositada na superfície da placa de vidro aumenta com o aumento da concentração de TiO₂ na suspensão. Observa-se também que há um aumento no percentual de degradação da RB da amostra T1 para a amostra T2, porém, a partir desta, ocorre um decréscimo no percentual de RB degradada.

As velocidades das reações heterogêneas fotocatalisadas dependem do número de partículas do catalisador efetivamente iluminadas (LASA, 2005). Da amostra T1 para a amostra T2 o acréscimo de massa levou a um incremento desse número, o que não ocorreu da amostra T2 para a T4. Como pode ser visto na Figura 3.4, quando a concentração mássica de TiO₂ na suspensão é superior a 1,5 %, ocorre uma aglomeração das partículas depositadas sobre a placa, reduzindo a fração de TiO₂ que recebe diretamente radiação UV (LASA, 2005). Pode-se concluir, portanto, que a concentração ótima para o preparo da suspensão foi com 1,5 % de TiO₂.

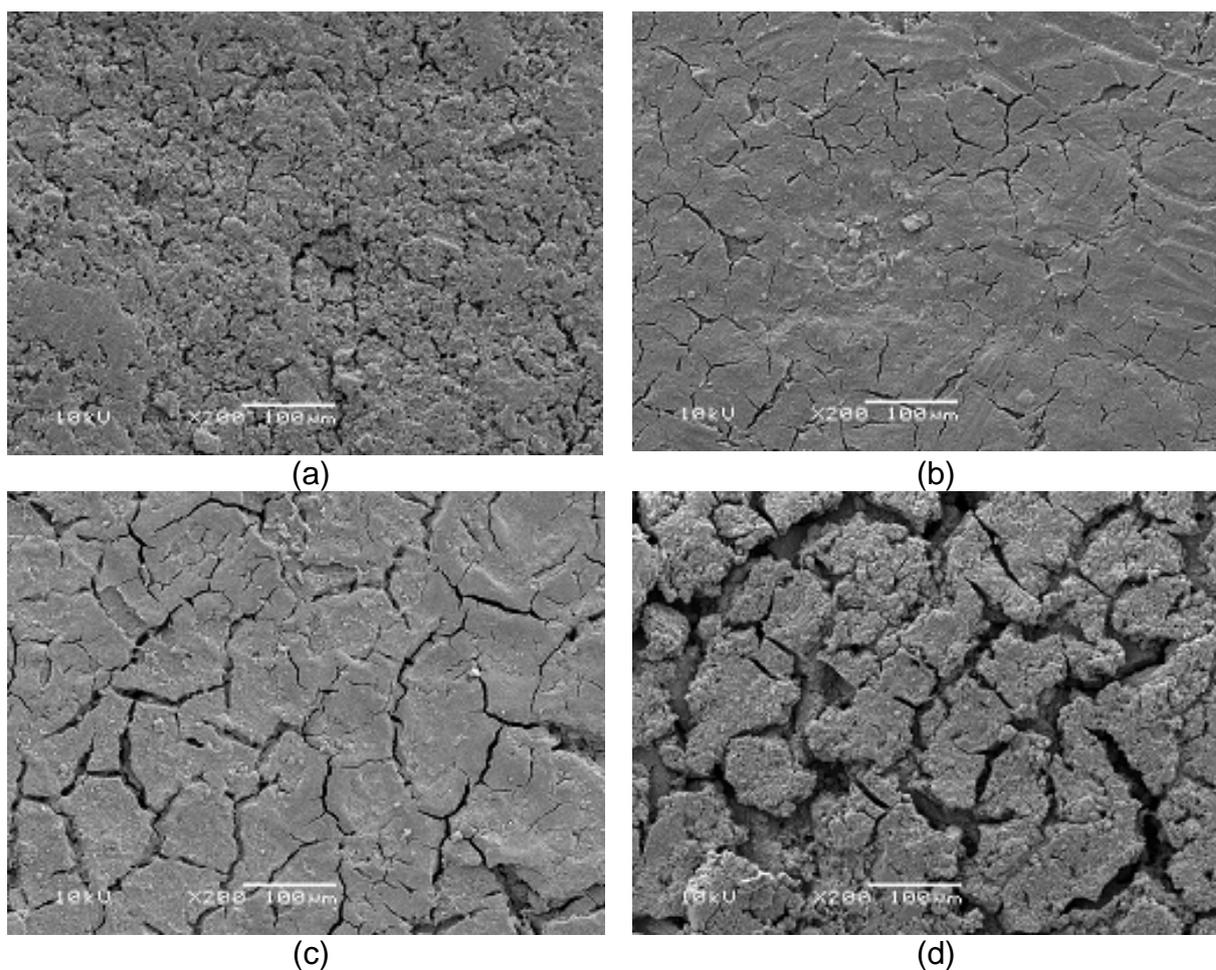


Figura 3.4: Microscopia Eletrônica de Varredura dos catalisadores impregnados em vidro preparados a partir de diferentes concentrações de TiO₂ na suspensão: a) 0,5 %; b) 1,5 %; c) 3,0 % e d) 5,0 %; ambos com aumento de 200x

3.6.2 Perda de massa

As placas preparadas com diferentes concentrações em massas de catalisador foram comparadas em relação à perda de massa ao longo dos ensaios de degradação da rodamina B descritos no item 2.7.1 (Tabela 3.8).

Tabela 3.8: Perda de massa obtida após três reações consecutivas.

<i>Amostra</i>	<i>T1</i>	<i>T2</i>	<i>T3</i>	<i>T4</i>
Massa (g) de TiO ₂ em 100 mL de água	0,5	1,5	3,0	5,0
Massa (g) de catalisador depositada	0,025	0,042	0,060	0,120
Massa (g) de catalisador após uma reação	0,021	0,040	0,056	0,119
Massa (g) de catalisador após duas reações	0,021	0,040	0,056	0,118
Massa (g) de catalisador após três reações	0,021	0,040	0,056	0,114
Massa total perdida (%)	16	4,8	6,7	5

Nesta Tabela observa-se que, com exceção da primeira placa, as amostras perdem aproximadamente 5 % de massa. No entanto, observa-se que em valores absolutos cada placa perde cerca de 4 mg de amostra independente da massa total depositada.

3.6.3 Número de impregnações sobre o mesmo suporte

Neste experimento verificou-se a importância da impregnação sucessiva sobre um mesmo suporte de vidro (número de impregnações ou quantidade de camadas). A metodologia de preparação deste catalisador está descrita no item 2.5.1.

A Figura 3.5 a seguir apresenta os resultados referentes ao percentual de degradação da rodamina B (procedimento de avaliação da atividade fotocatalítica descrito no item 2.7.1) para catalisadores preparados com concentração de 1,5 % de TiO_2 , variando-se o número de impregnações.

A massa por unidade de área (g cm^{-2}) de catalisador depositado sobre o suporte de vidro com 3 camadas foi $2,07 \times 10^{-3}$. A massa por unidade de área (g cm^{-2}) de catalisador depositado sobre o suporte de vidro com 5 camadas foi $2,70 \times 10^{-3}$.

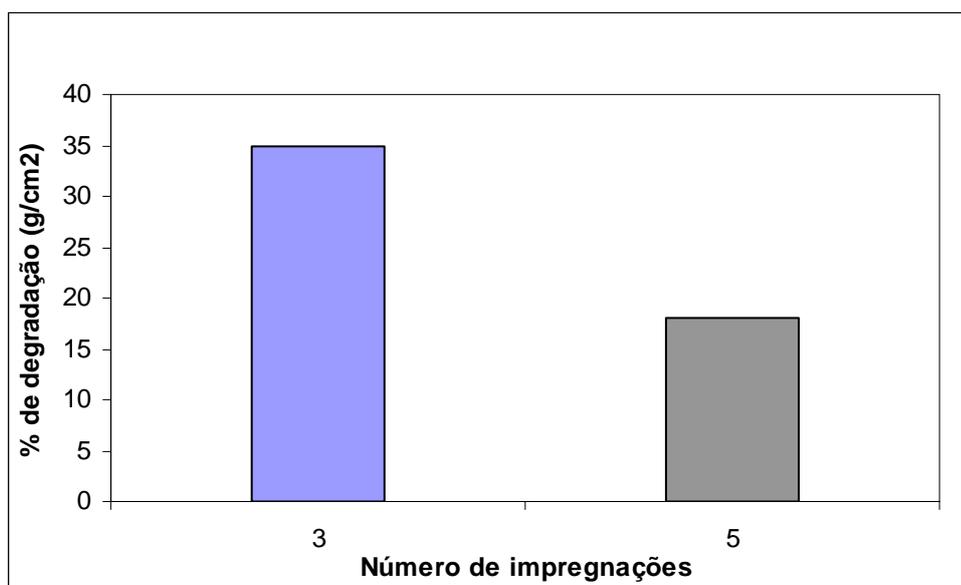


Figura 3.5: Percentual de degradação da rodamina B utilizando placas de vidro impregnadas com concentração de 1,5 % de TiO_2 com: ■ 3 e ■ 5 impregnações sucessivas

Observa-se que com o aumento do número de impregnações, o percentual de degradação da rodamina B diminui.

Este comportamento pode ser explicado: O aumento do número de impregnações gera um aumento de massa de catalisador impregnado sobre o suporte. Segundo Lasa (2005), sabe-se que a taxa de conversão para as reações fotocatalíticas pode ser descrita em termos de área externa de catalisador irradiado. Dessa maneira, o aumento do número de impregnações não

implica no aumento da área superficial em contato com a radiação, mas por outro lado aumenta a massa de catalisador impregnado.

Estes resultados confirmam aqueles encontrados na influência da concentração de TiO_2 na solução de suspensão.

A Figura 3.6 apresenta os resultados da influência do número de impregnações sucessivas, em termos de k_{ap} (min^{-1}).

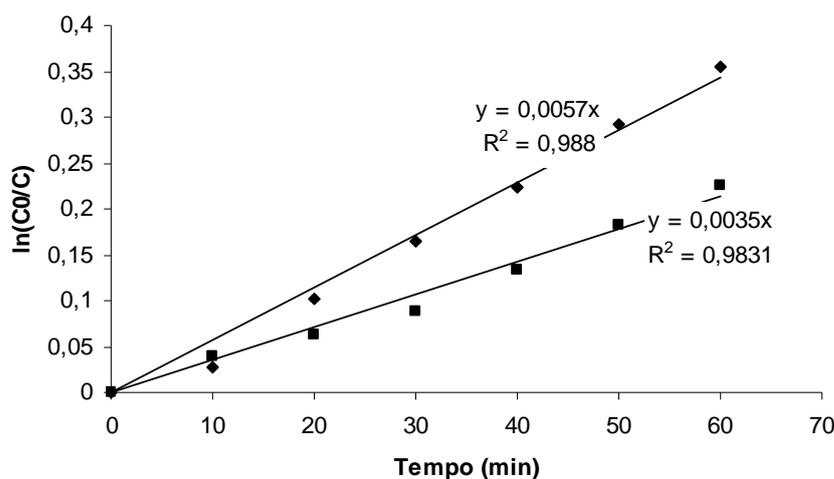


Figura 3.6: Análise do número de impregnações sucessivas sobre o suporte de vidro comum ($\blacklozenge = 3$ impregnações e $\blacksquare = 5$ impregnações) em termos de k_{ap} (min^{-1})

Os resultados evidenciam que com 5 impregnações, a constante aparente de taxa de reação é de $0,0035 \text{ min}^{-1}$, sendo um valor menor ao observado na reação com catalisador preparado com 3 impregnações, de $0,0057 \text{ min}^{-1}$.

3.6.4 Impregnação do TiO_2 em placas de vidro comum para a confecção de um reator do tipo labirinto

Neste estudo realizou-se a impregnação de 13 placas de vidro comum que foram colocadas no fundo de um reator de vidro do tipo labirinto. Este reator foi projetado, confeccionado e operado por Silva (2007) no estudo da degradação do fenol

Os resultados encontrados podem ser visualizados no Apêndice A.5.1.

3.7 Impregnação do TiO₂ no suporte de vidro pelo método sol-gel

Outra técnica de impregnação estudada foi o método sol-gel. A metodologia utilizada neste estudo está descrita no item 2.5.2 deste trabalho. As variáveis estudadas foram: o aumento do percentual de álcool isopropílico adicionado ao isopropóxido de titânio, a perda de massa e o número de impregnações sucessivas (quantidade de camadas) realizadas sobre o mesmo suporte de vidro, a atividade fotocatalítica e a estrutura superficial. Os ensaios foram realizados em triplicata e os resultados apresentados correspondem à sua média.

3.7.1 Influência do aumento de percentual de álcool isopropílico ao isopropóxido de titânio

A Tabela 3.9 apresenta os resultados obtidos na impregnação em vidro, pelo método sol-gel. Os testes realizados visavam verificar a influência do aumento do percentual de isopropanol na mistura que seria impregnada nas placas de vidro.

A atividade fotocatalítica dos catalisadores suportados pelo método sol-gel foi determinada através da degradação do corante rodamina B, detalhado no item 2.7.1.

Os resultados obtidos foram avaliados através da verificação da massa de catalisador depositada por área de placa (suporte de vidro), pelas constantes experimentais de taxa obtidas na degradação, pelo percentual de degradação da rodamina B e por MEV.

Tabela 3.9: Estudo da decomposição da rodamina B através de placas preparadas por sol-gel

<i>Amostra</i>	<i>S1</i>	<i>S2</i>	<i>S3</i>
Razão entre isopropóxido de titânio:2-propanol	1:3	1:4	1:5
Massa de catalisador impregnado por unidade de área (g cm ⁻²)	2,43 .10 ⁻³	1,48 .10 ⁻³	1,38 .10 ⁻³
% de degradação da RB por g de catalisador por cm ²	7,1	28	43

Mesmo considerando a diferença entre as massas de catalisador depositadas, observa-se que à medida que aumenta a diluição do isopropóxido de titânio no 2-propanol, diminui a massa de catalisador impregnado. Essa característica foi observada, também, nos catalisadores preparados por suspensão. Observa-se que a diminuição de massa de catalisador impregnado sobre a superfície do vidro, acarreta num aumento do percentual de degradação de rodamina B por (g) de catalisador por (cm²).

Observou-se também, que a degradação da rodamina B por grama de catalisador por cm² de área foi maior na placa S3, apresentando um valor de 43 %. Este também foi melhor que o valor ótimo obtido pela placa T2 (preparada por suspensão) na porcentagem de degradação da rodamina B por g de catalisador por cm².

3.7.2 Perda de massa

As placas preparadas pelo método sol-gel foram comparadas quanto à perda de massa. Essa perda de massa foi analisada ao longo dos ensaios de degradação da rodamina B que estão descritos no item 2.7.1. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 3.10.

Tabela 3.10: Perda de massa obtida após três reações consecutivas das placas impregnadas com catalisador pelo método sol-gel

<i>Amostra</i>	<i>S1</i>	<i>S2</i>	<i>S3</i>
Razão entre isopropóxido de titânio:2-propanol	1:3	1:4	1:5
Massa (g) de catalisador depositada	0,075	0,030	0,028
Massa (g) de catalisador após uma reação	0,074	0,026	0,023
Massa (g) de catalisador após duas reações	0,073	0,025	0,019
Massa (g) de catalisador após três reações	0,072	0,024	0,016
Massa total perdida (%)	4	20	42

Os resultados que podem ser vistos, na Tabela 3.10 revelam que a placa impregnada pelo método sol-gel, onde a razão entre o isopropóxido de titânio: 2 – propanol é de 1:3 (amostra S1) perde apenas 4% de massa. O que não é observado nos outros catalisadores (S2 e S3), que perdem respectivamente 20% e 42% de massa.

A amostra S1 apresentou uma melhor formação do gel sobre a superfície do vidro, devido a menor diluição do isopropóxido de titânio no 2-propanol. O aumento da diluição do isopropóxido de titânio dificulta a formação do gel e conseqüentemente a impregnação do TiO₂ na superfície do vidro. Isso explica porque a impregnação da amostra S1 ficou melhor que a impregnação das amostras S2 e S3. Além disso, o gel formado sobre a superfície do vidro, possui uma boa cobertura, mas a impregnação não é tão boa como a dos catalisadores preparados pelo método suspensão.

Pela Figura 3.7 é possível observar que o catalisador (a) preparado por sol-gel não obteve uma boa impregnação. Sua superfície é composta por muitas partículas de TiO₂ que não estão totalmente aderidas ao suporte, justificando a grande perda de massa nos experimentos. O catalisador preparado por suspensão (b), apresenta uma superfície lisa, totalmente coberta, além de uma boa fixação.

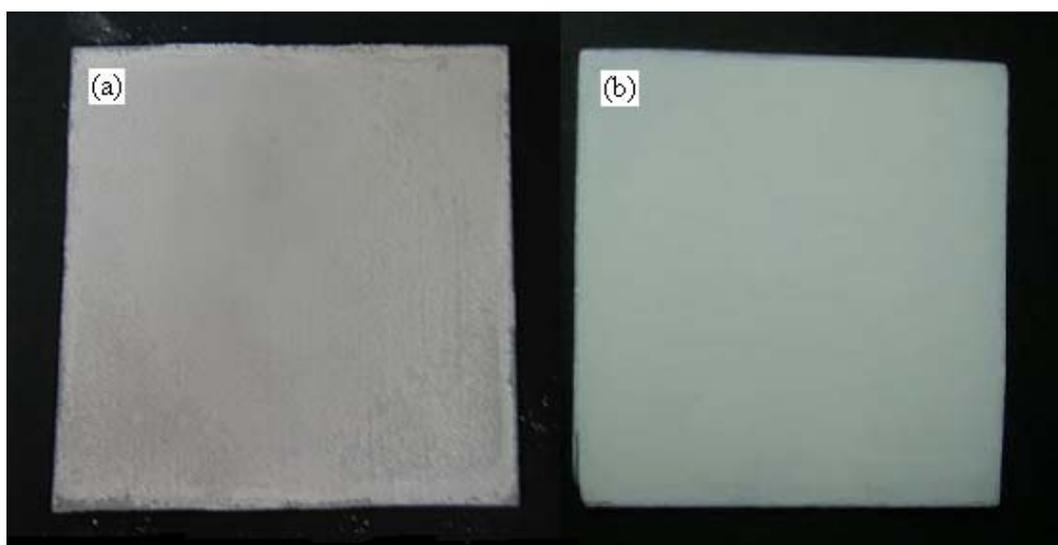


Figura 3.7: Visualização dos filmes de TiO_2 impregnados em placas de vidro comum, pelos métodos: (a) sol-gel e (b) suspensão

3.7.3 Número de impregnações sobre o mesmo suporte

A influência no número de impregnações sucessivas (ou quantidade de camadas) sobre o mesmo suporte de vidro no método sol-gel também foi verificada. A metodologia de preparação é descrita no item 2.5.2.

A Tabela 3.11 apresenta os resultados referentes à massa em (g) e (g cm^{-2}) de catalisador depositado sobre a placa com 3 e 5 impregnações sucessivas e o percentual de degradação da rodamina B (procedimento descrito no item 2.7.1).

Tabela 3.11: Influência do número de impregnações em catalisadores preparados pelo método sol-gel

<i>Amostra</i>	<i>SIA</i>	<i>SIB</i>
Razão entre isopropóxido de titânio:2-propanol	1:3	1:3
Número de impregnações	3	5
Massa (g) de catalisador depositada	0,075	0,086
Massa de catalisador impregnado por unidade de área (g cm^{-2})	$2,43 \times 10^{-3}$	$2,74 \times 10^{-3}$
% de degradação da RB por g de catalisador por cm^2	7,1	6,3

A massa de catalisador depositado sobre o suporte de vidro com 5 camadas foi ligeiramente maior do que a massa de catalisador depositado sobre o suporte de vidro com 3 camadas. Como dito anteriormente, à medida que aumenta a quantidade em massa de catalisador depositado sobre o suporte de vidro, aumenta a aglomeração das partículas sobre a placa. Isso acarreta a redução de partículas de TiO_2 que recebem diretamente radiação UV, causando uma queda na eficiência do processo.

A Tabela 3.12 permite comparar o erro relativo obtido nos experimentos realizados com catalisadores impregnados com o método sol-gel.

Tabela 3.12: Degradação fotocatalítica do corante rodamina B ($V = 100 \text{ mL}$, $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8$) utilizando catalisadores preparados por sol-gel

<i>Tempo (min)</i>	<i>S1A C/C₀ (Médio)</i>	<i>S1A Erro (%)</i>	<i>S1B C/C₀ (Médio)</i>	<i>S1B Erro (%)</i>	<i>S2 C/C₀ (Médio)</i>	<i>S2 Erro (%)</i>	<i>S3 C/C₀ (Médio)</i>	<i>S3 Erro (%)</i>
0	1	0	1	0	1	0	1	0
10	0,97958	1,60	0,97284	1,31	0,97515	0,67	0,97264	0,42
20	0,94720	2,14	0,94669	1,94	0,94630	1,75	0,92627	1,67
30	0,91360	1,88	0,91288	2,02	0,93020	1,79	0,88935	1,46
40	0,89268	1,40	0,89226	2,87	0,90227	0,86	0,85760	0,44
50	0,86149	0,68	0,86218	3,02	0,86997	0,37	0,82245	0,70
60	0,83633	1,12	0,83091	2,83	0,84739	1,46	0,79916	1,15

Os dados apresentados na Tabela 3.12 revelam que o erro relativo percentual foi de no máximo 3,02% para o tempo de análise de 50 min, obtido no experimento de degradação da RB utilizando o catalisador S1B (5 impregnações sucessivas).

Pela figura 3.8 é possível observar a estrutura superficial do filme preparado com 3 camadas (amostra S1A) aderidas á superfície da placa de vidro. Observa-se que a estrutura superficial do catalisador resultante do método sol-gel, é formada por aglomerações das partículas de catalisadores.

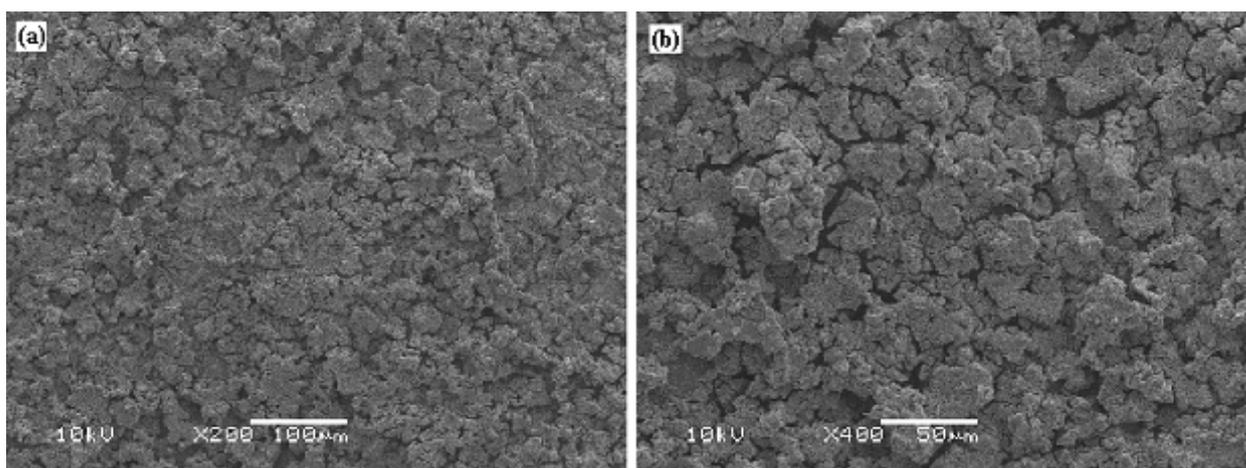


Figura 3.8: Microscopia Eletrônica de Varredura do filme de TiO_2 impregnado sobre o vidro por sol gel, com 3 camadas. (a) aumento de 200x e (b) aumento de 400x

3.8 Impregnação do TiO₂ no suporte de vidro utilizando ambos os métodos: Sol-Gel e Suspensão

A metodologia utilizada neste estudo está descrita no item 2.5.3 deste trabalho. Foi avaliada a quantidade em massa de catalisador impregnado ao suporte, a perda de massa, a estrutura superficial do catalisador impregnado e a atividade fotocatalítica (item 2.7.1). Os experimentos de degradação da RB foram realizados em triplicata e o erro relativo percentual máximo foi 2,97% encontrado para o tempo de 40 min de análise. Os resultados obtidos podem ser vistos na Tabela 3.13.

Tabela 3.13: Estudo da decomposição da rodamina B através da placa preparada com ambos os métodos: sol-gel e suspensão (SG – S)

<i>Amostra</i>	<i>SG – S</i>
Massa (g) de TiO ₂ impregnado	0,529
Massa de catalisador impregnado por unidade de área da placa (g cm ⁻²)	1,62x10 ⁻²
k _{ap} (min ⁻¹)	0,0041
% de degradação da RB por g de catalisador por cm ²	1,3

Observa-se que a metodologia utilizada na preparação deste catalisador apresentou uma ótima impregnação, devido a grande quantidade em massa de catalisador depositado sobre a placa e também, porque a perda de massa após 3 reações consecutivas foi de 1,2%. Mas, devido a esse excesso em massa de catalisador depositado sobre a placa, o percentual de degradação do corante rodamina B (RB) foi de 1,3%. A Figura 3.9, permite observar a estrutura superficial do filme preparado.

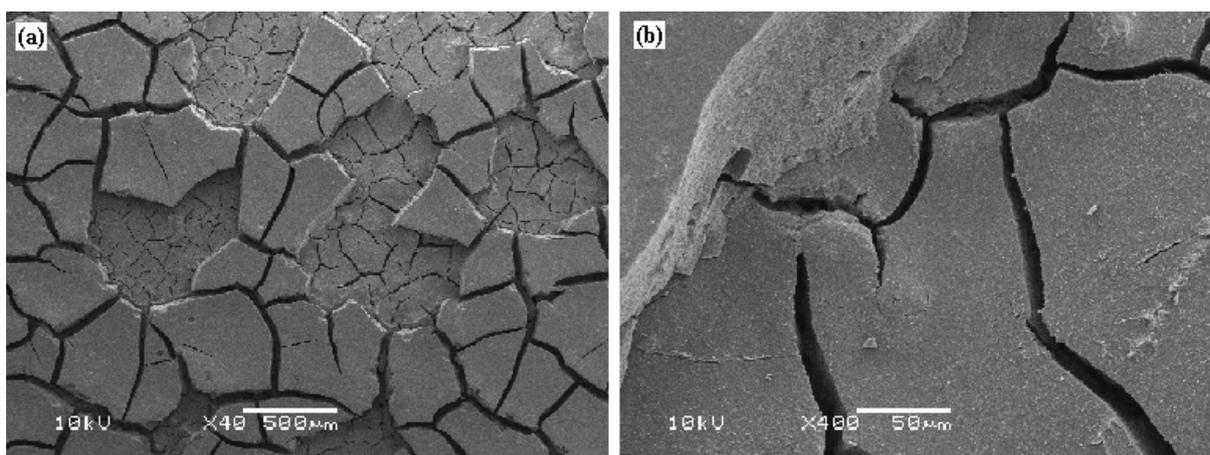


Figura 3.9: Microscopia Eletrônica de Varredura do filme de TiO₂ impregnado no vidro, por sol gel e suspensão. (a) aumento de 40x e (b) aumento de 400x

Nesta figura, é possível identificar duas camadas (da solução 2, descrita no item 2.5.3) de catalisador sobrepostas, bem como a compactação do catalisador, formando uma superfície

lisa. A camada superior é dispensável, uma vez que a irradiação atinge apenas a área externa do catalisador. O seu aspecto é similar ao observado no trabalho de BISPO JÚNIOR (2005).

3.9 Impregnação do Catalisador misto $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$

Testaram-se duas metodologias de preparação do catalisador misto impregnado sobre a superfície do vidro tendo como objetivo melhorar a atividade fotocatalítica. As metodologias utilizadas neste estudo estão descritas no item 2.5.4. As variáveis estudadas foram: técnicas de preparação do catalisador misto; aumento do percentual de óxido de nióbio no óxido de titânio em 3% da mistura; perda de massa e a atividade fotocatalítica.

3.9.1 Estudo comparativo das técnicas de preparação do catalisador misto

Neste estudo foi avaliado se a técnica de preparação do catalisador misto influencia na impregnação do suporte de vidro e, conseqüentemente na atividade fotocatalítica. Para isso, testaram-se duas técnicas de preparação da mistura, e diferentes percentuais de Nb_2O_5 adicionado ao TiO_2 em 3% da mistura.

Antes do estudo da Técnica 1, viu-se necessária a diluição do Nb_2O_5 em hidróxido de amônio, para facilitar a suspensão com o TiO_2 , permitindo uma boa impregnação. A diferença entre os diâmetros das partículas de TiO_2 (30 nm) e Nb_2O_5 (1 μm) dificulta a suspensão. A Figura 3.10 mostra um catalisador misto preparado com a Técnica 1 sem a diluição do Nb_2O_5 em hidróxido de amônio e outro catalisador misto preparado com Nb_2O_5 diluído.

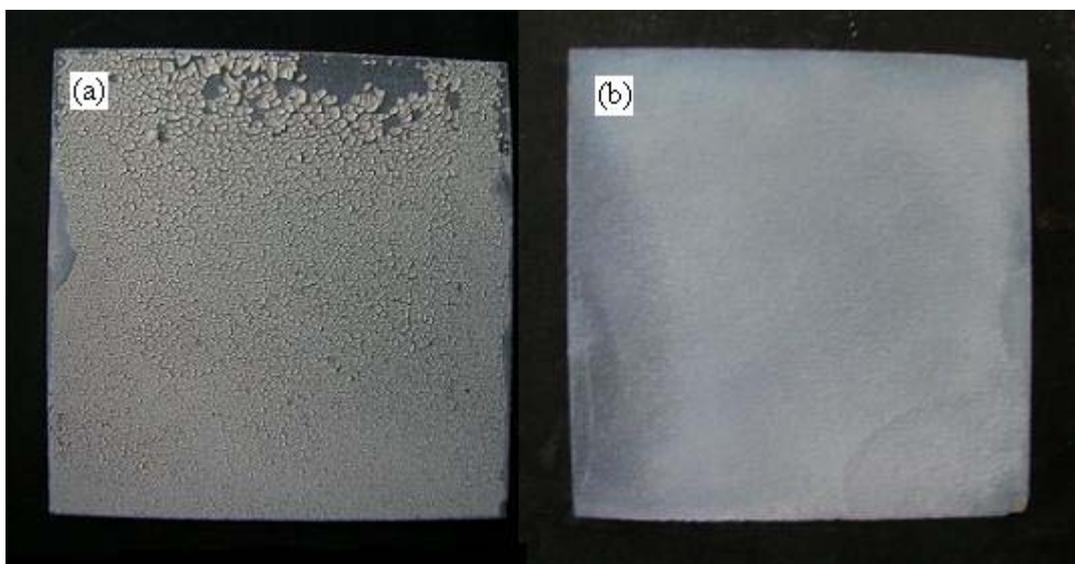


Figura 3.10: Visualização dos catalisadores mistos impregnados sobre o suporte: (a) sem diluição do Nb_2O_5 em hidróxido de amônio e (b) Nb_2O_5 diluído em hidróxido de amônio

A Tabela 3.14 apresenta os resultados relativos ao percentual de rodamina B degradada em função da quantidade em massa de catalisador misto (preparado pelas duas técnicas MA – misto adicionado e MI – misto impregnado) depositado por área de placa.

Tabela 3.14: Estudo comparativo das técnicas de preparação do catalisador misto

<i>Técnica 1</i>			
Amostra	MA – 1	MA – 2	MA – 3
Nb ₂ O ₅ :TiO ₂	10:90	20:80	30:70
Massa de catalisador impregnado por unidade de área da placa (g cm ⁻²)	1,38 x 10 ⁻³	2,07 x 10 ⁻³	1,95 x 10 ⁻³
% de degradação da RB por g de catalisador por cm ²	32	21	23
<i>Técnica 2</i>			
Amostra	MI – 1	MI – 2	MI – 3
Nb ₂ O ₅ :TiO ₂	10:90	20:80	30:70
Massa de catalisador impregnado por unidade de área da placa (g cm ⁻²)	2,84 x 10 ⁻³	1,25 x 10 ⁻³	1,03 x 10 ⁻³
% de degradação da RB por g de catalisador por cm ²	14	24	26

Os resultados apresentados na Tabela 3.14 nos fornecem as seguintes informações:

- Técnica 1 → nesta técnica o Nb₂O₅ é apenas adicionado ao TiO₂ em diferentes proporções. Observa-se que o catalisador com menor quantidade de massa depositada, apresentou um maior valor em relação ao percentual de rodamina B degradada. Esta técnica é de difícil repetibilidade. Foram preparadas duas placas com a mesma relação de Nb₂O₅:TiO₂ 20:80, tendo como código (MA – 2 e MA – 2*), e estas amostras apresentaram resultados muito diferentes. Os resultados encontrados em relação ao catalisador (MA – 2) se encontram descritos na Tabela 3.14 e para a amostra (MA – 2*) encontram-se os valores de 9,88x10⁻⁴ gramas de catalisador por área (cm²) de placa e 38% rodamina B degradada por (g cm⁻²).
- Técnica 2 → nesta técnica o oxalato de amônio e nióbio é impregnado ao TiO₂, para em seguida ser suspenso em água. Observa-se que o aumento de Nb₂O₅ impregnado ao TiO₂ diminui a massa de catalisador depositado e que há um aumento no percentual de degradação à medida que a massa de catalisador depositada diminui.

A Técnica 1, portanto, não apresenta resultados satisfatórios. Sabe-se que o pentóxido de nióbio apresenta um tamanho de partícula (1µm) maior que o do dióxido de titânio (30 nm), devido a isso, observa-se que na solução de suspensão preparada utilizando o catalisador misto MA, o Nb₂O₅ decanta primeiro que as partículas do TiO₂. Não é possível avaliar se o catalisador impregnado sobre o suporte apresenta 10%, 20%, 30 % ou até mesmo nenhuma partícula de Nb₂O₅.

A Técnica 2 (MI) apresentou melhores resultados que a Técnica 1 (MA). Observou-se que o aumento da concentração de Nb₂O₅ sobre o TiO₂ dificulta a impregnação no suporte. Este fato é comprovado pela diminuição em massa (g) de catalisador impregnado a medida

que a concentração de Nb_2O_5 aumenta. O melhor percentual de degradação da RB por (g) de catalisador por cm^2 de área, nesse estudo, foi observado na reação que utilizou o catalisador com menor massa (g).

A Figura 3.11, apresenta a microscopia eletrônica de varredura com EDS, dos catalisadores mistos: Técnica 1, amostra MA-2 (20:80) e Técnica 2, amostra MI-2 (20:80). Através desta análise foi possível determinar a concentração dos componentes da mistura que estão descritos na Tabela 3.15.

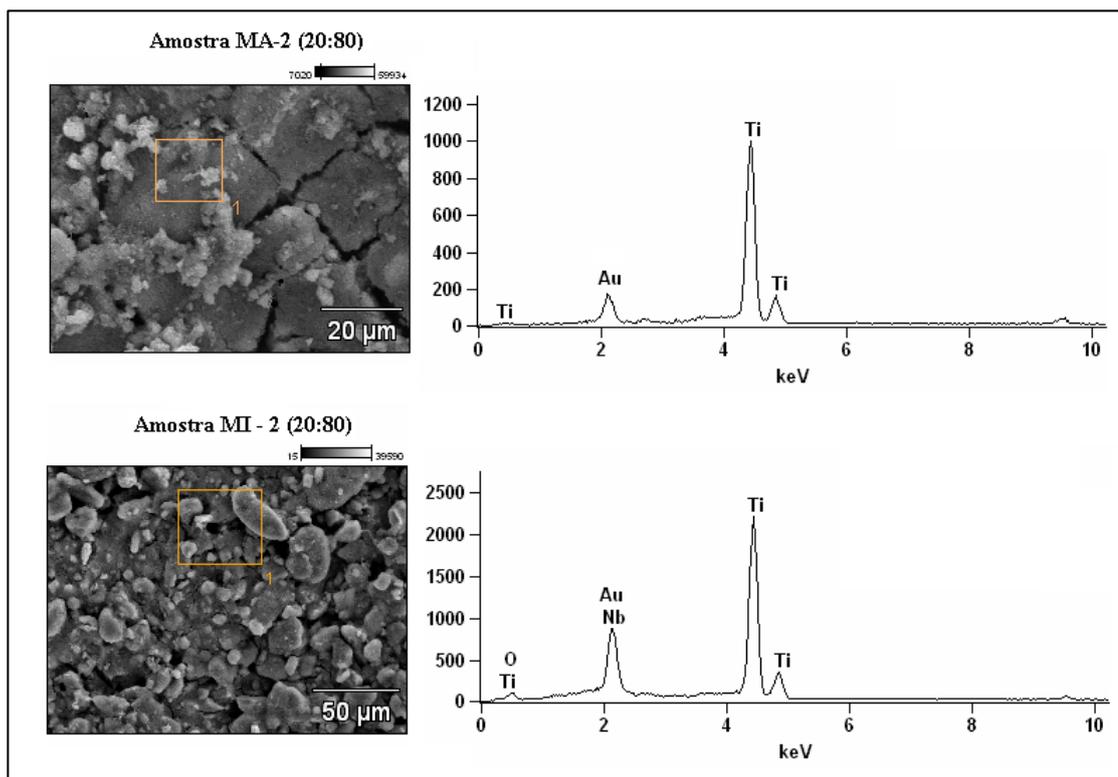


Figura 3.11: Microscopia Eletrônica de Varredura com EDS, dos catalisadores mistos MA – 2 e MI – 2

Tabela 3.15: Resultados obtidos a partir da Figura 4.13 em relação à concentração dos átomos e dos compostos dos catalisadores mistos

<i>Concentração do átomo (%)</i>			
Átomo	O	Ti	Nb
MA – 2	66,67	33,33	0
MI – 2	67,07	30,54	2,40
<i>Concentração do composto (%)</i>			
Composto	TiO ₂	Nb ₂ O ₅	
MA – 2	100	0	
MI – 2	88,45	11,55	

Pelo MEV/EDS, foi possível verificar que no catalisador misto preparado pela Técnica 1, não foi encontrado o átomo de nióbio nem o composto Nb_2O_5 . Cabe salientar que a quantidade de Nb_2O_5 adicionado na mistura foi muito pequena, e além disso, como foi dito anteriormente, não foi possível obter uma emulsão adequada para a impregnação no suporte, devido o tamanho da partícula de Nb_2O_5 . Isso não foi repetido no catalisador misto preparado pela técnica 2, onde primeiramente realizou-se uma impregnação do Nb_2O_5 ao TiO_2 . O catalisador misto preparado por esta técnica, apresentou Nb_2O_5 em sua composição.

Os catalisadores mistos, também foram comparados em relação à perda de massa ao longo dos ensaios de degradação da rodamina B. Os dados são apresentados na Tabela 3.16.

Tabela 3.16: Estudo comparativo das técnicas de preparação do catalisador misto

<i>Técnica 1</i>			
Amostra	MA – 1	MA – 2	MA – 3
$\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$	10:90	20:80	30:70
Massa (g) de catalisador depositada	0,0434	0,0673	0,0615
Massa (g) de catalisador após uma reação	0,0383	0,0449	0,0452
Massa (g) de catalisador após duas reações	0,0373	0,0449	0,0350
Massa (g) de catalisador após três reações	0,0363	0,0439	0,0350
Massa total perdida (%)	16	35	43
<i>Técnica 2</i>			
Amostra	MI – 1	MI – 2	MI – 3
$\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$	10:90	20:80	30:70
Massa (g) de catalisador depositada	0,086	0,038	0,033
Massa (g) de catalisador após uma reação	0,090	0,041	0,035
Massa (g) de catalisador após duas reações	0,090	0,040	0,035
Massa (g) de catalisador após três reações	0,090	0,040	0,035
Massa total perdida (%)	0	0	0

Conforme a Tabela 3.16, é possível observar que os catalisadores mistos preparados pela Técnica 1 perdem muita massa. Já, os catalisadores mistos preparados pela Técnica 2, não apresentaram perda de massa, apenas um aumento de massa que se deve a resíduos de rodamina B que permaneceu adsorvido, após os ensaios de degradação. Com a técnica 2 é possível obter catalisadores com uma ótima impregnação sobre o suporte.

A Figura 3.12 revela a morfologia dos catalisadores mistos preparados por ambas as técnicas e impregnados em suporte de vidro comum na relação $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$ de 20:80.

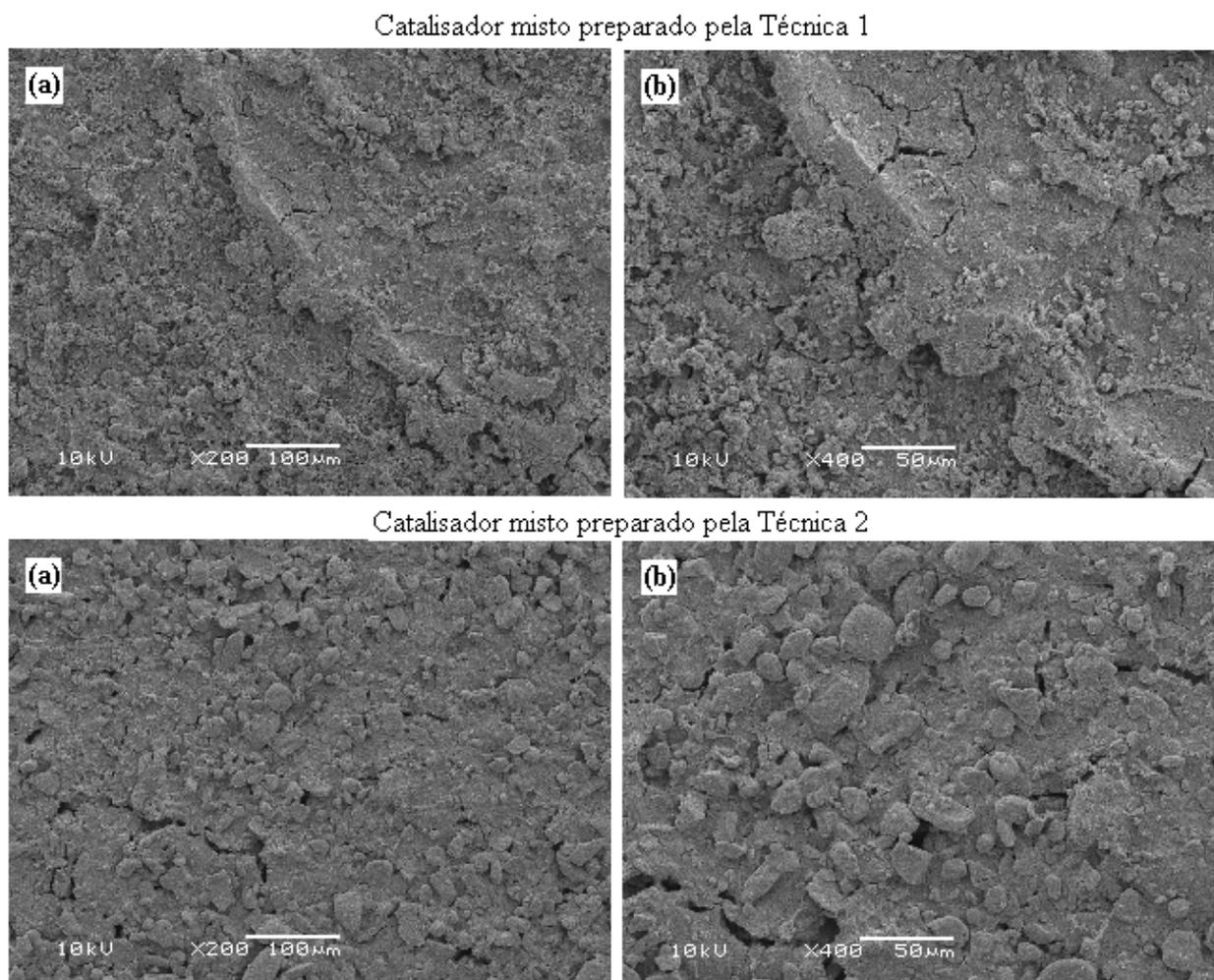


Figura 3.12: Microscopia Eletrônica de Varredura dos catalisadores mistos preparados pelas duas técnicas. Ambos com aumento de (a) 200x e (b) 400x

Conforme a Figura 3.12, observa-se que o catalisador misto preparado pela Técnica 1 apresentou uma estrutura superficial diferente do catalisador misto preparado pela Técnica 2. O catalisador MI, por apresentar Nb_2O_5 adicionado à sua composição, dificultou a obtenção de uma superfície mais homogênea. Observa-se que devido à impregnação do Nb_2O_5 ao TiO_2 , as partículas do catalisador impregnado à superfície do vidro se mostraram maiores e compactas.

O erro relativo percentual obtido nos experimentos de degradação da RB utilizando os catalisadores impregnados com os catalisadores mistos, também foi avaliado. Os resultados encontrados estão descritos nas Tabelas 3.17 e 3.18.

Tabela 3.17: Degradação fotocatalítica do corante rodamina B ($V = 100 \text{ mL}$, $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8$) utilizando catalisadores mistos preparados pela Técnica 1.

<i>Tempo (min)</i>	<i>MA-1 C/C₀ (Médio)</i>	<i>MA-1 Erro (%)</i>	<i>MA-2 C/C₀ (Médio)</i>	<i>MA-2 Erro (%)</i>	<i>MA-2* C/C₀ (Médio)</i>	<i>MA-2* Erro (%)</i>	<i>MA-3 C/C₀ (Médio)</i>	<i>MA-3 Erro (%)</i>
0	1	0	1	0	1	0	1	0
10	0,94079	1,79	0,93518	0,13	0,90289	1,71	0,95409	0,06
20	0,85432	0,43	0,88285	1,40	0,86616	0,79	0,89159	1,14
30	0,78317	1,31	0,82344	1,92	0,80149	3,16	0,83874	1,15
40	0,72221	1,60	0,76693	2,41	0,74434	2,36	0,77729	2,39
50	0,65887	1,97	0,69125	1,24	0,68060	6,73	0,71387	2,64
60	0,59390	1,68	0,65565	2,39	0,64589	5,82	0,65561	3,70

Os dados apresentados na Tabela 3.17 revelam que o erro relativo percentual foi de no máximo 6,73% para o tempo de análise de 50 min, obtido no experimento de degradação da RB que utilizou o catalisador misto preparado pela Técnica 1.

Tabela 3.18: Degradação fotocatalítica do corante rodamina B ($V = 100 \text{ mL}$, $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8$) utilizando catalisadores mistos preparados pela Técnica 2.

<i>Tempo (min)</i>	<i>MI-1 C/C₀ (Médio)</i>	<i>MI-1 Erro (%)</i>	<i>MI-2 C/C₀ (Médio)</i>	<i>MI-2 Erro (%)</i>	<i>MI-3 C/C₀ (Médio)</i>	<i>MI-3 Erro (%)</i>
0	1	0	1	0	1	0
10	0,92238	0,44	0,95046	1,29	0,95792	2,18
20	0,85349	0,92	0,91245	2,43	0,92003	1,78
30	0,79356	1,53	0,86428	1,02	0,87271	3,29
40	0,74701	2,73	0,82402	1,47	0,83131	4,03
50	0,68571	1,80	0,76852	3,44	0,79364	3,57
60	0,62105	2,96	0,71698	3,38	0,74292	5,57

Pela Tabela 3.18 observa-se que o erro relativo percentual obtido foi de no máximo 5,57% para o tempo de análise de 40 min, obtido no experimento de degradação da RB que utilizou o catalisador misto preparado pela Técnica 2.

3.10 Estudo da desativação dos catalisadores

Foi investigada a desativação dos catalisadores impregnados no suporte. Para isso, utilizou-se a metodologia descrita no item 2.7.4. Os resultados obtidos são apresentados na seqüência.

3.10.1 Desativação do catalisador preparado pelo método suspensão

O estudo de desativação foi realizado nas placas T2 e T3, preparadas, respectivamente, com 1,5 % e 3,0 % de TiO₂, com três impregnações sucessivas. Como já foi dito, a constante aparente de taxa (k_{ap}) depende da atividade do catalisador. Assim sendo, esta constante (Figura 3.13) foi usada para acompanhar a variação da atividade do catalisador com o tempo, como mostra a Tabela 3.19.

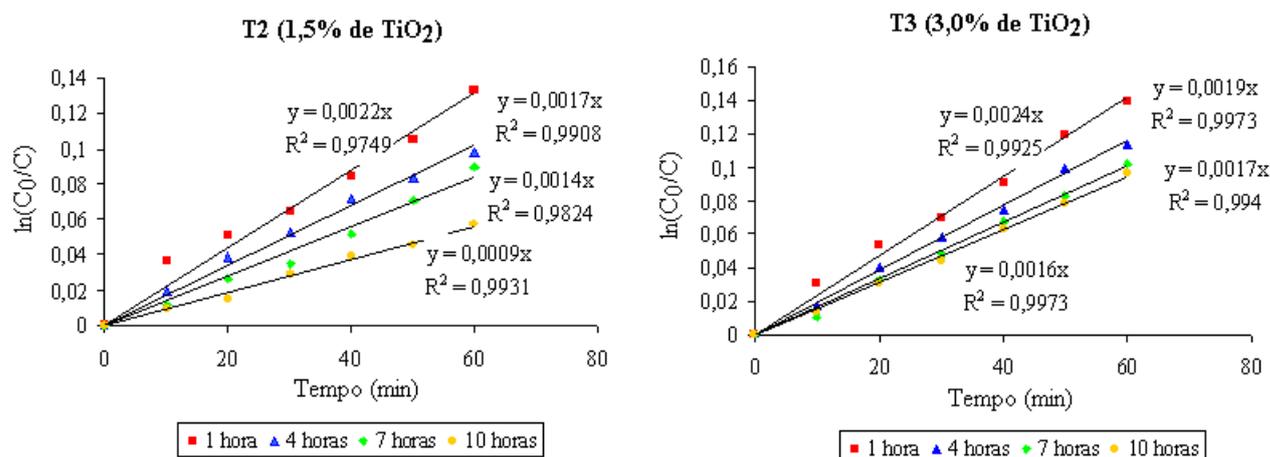


Figura 3.13: Determinação da constante aparente de taxa de reação obtida em diferentes tempos de reação no estudo da desativação dos catalisadores T2 e T3

Através da Figura 3.13 é possível visualizar que a constante aparente de taxa diminui com o tempo de reação, observa-se também que a diminuição da taxa é maior na amostra T2, indicando que este catalisador desativa em menor tempo de reação.

Tabela 3.19: Perda de massa (g) e atividade catalítica com o tempo de reação.

T2			T3		
1,5% de TiO ₂			3,0% de TiO ₂		
Tempo de reação	Perda de Massa (g)	Atividade relativa*	Tempo de reação	Perda de Massa (g)	Atividade relativa*
1 hora	0,040	1	1 hora	0,056	1
4 horas	0,039	0,77	4 horas	0,056	0,79
7 horas	0,040	0,64	7 horas	0,057	0,70
10 horas	0,039	0,41	10 horas	0,056	0,66

*Atividade no tempo t / atividade em t=1 hora

Como se observa, a placa T2, impregnada com a suspensão contendo 1,5% de TiO₂ apresenta maior taxa de desativação, perde 59% da atividade inicial após 10 horas de utilização, enquanto que a placa T3, preparada com 3,0% de TiO₂ na suspensão, perde apenas 34% da atividade inicial. Em relação à perda de massa, verificou-se que não houve variação

significativa, pois é provável que à medida que o catalisador perde massa, ele também ganha pela adsorção da RB.

Observou-se que quanto maior a massa de catalisador depositada sobre o suporte de vidro, maior será o tempo de vida útil dessa placa, uma vez que, massa maior leva mais tempo para desativar. A Tabela 3.20 apresenta os resultados do decaimento da atividade relativa em função do tempo de reação e a constante aparente de taxa (k_{ap}) que depende da atividade relativa do catalisador. O k_{ap} foi determinado a partir das curvas de decaimento da concentração da RB em função do tempo de reação (Figura 3.14). O catalisador utilizado neste estudo, possui 0,25 g de TiO₂ impregnado.

Tabela 3.20: Constante aparente de taxa e perda da atividade catalítica em função do tempo de reação

<i>Tempo de reação (horas)</i>	<i>$k_{ap} \times 10^{-3} (\text{min}^{-1})$</i>	<i>Atividade relativa</i>
1	4,6	1
4	4,4	0,95
7	4,1	0,89
10	3,9	0,84
13	3,5	0,76
16	3,5	0,76
19	3,5	0,76
22	3,4	0,73
25	3,3	0,71
28	3,2	0,69
31	3,0	0,65
34	2,9	0,63
37	2,9	0,63
40	2,9	0,63
43	2,9	0,63
46	2,7	0,58
49	2,6	0,56
52	2,6	0,56
55	2,6	0,56
58	2,5	0,54
61	2,4	0,52
64	2,4	0,52
67	2,2	0,47
70	1,7	0,36

De acordo com a tabela 3.20, é possível observar que o suporte impregnado com 0,25 g de TiO₂, perde apenas 16% da atividade relativa em 10 horas de reação de degradação da rodamina B. Este mesmo catalisador possui atividade relativa de 0,36 em 70 horas de reação de degradação da RB.

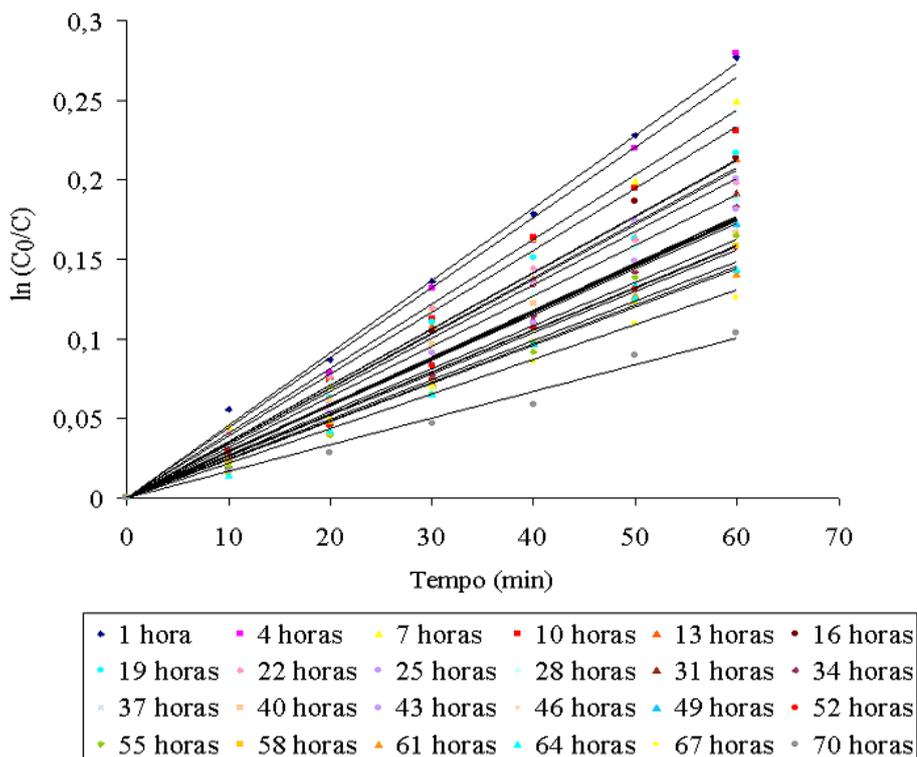


Figura 3.14: Determinação da constante aparente de taxa de reação obtida em diferentes tempos de reação no estudo da desativação do catalisador impregnado 0,25 g de TiO_2

Os valores de k_{ap} obtidos pelo gráfico da Figura 3.14 estão descritos na Tabela 3.20.

A Figura 3.15 mostra a placa com 0,25g de TiO_2 impregnado sobre a superfície do vidro antes e depois de 70 horas de reação de degradação da RB.

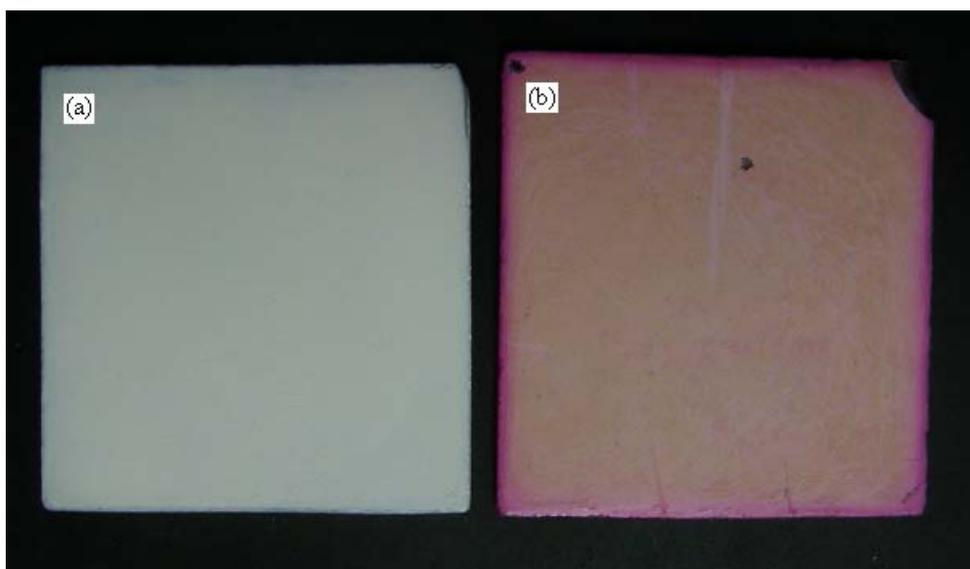


Figura 3.15: Visualização da placa impregnada com 0,25 g de TiO_2 : a) antes da degradação da RB; b) após 70 horas de reação de degradação da RB

3.10.2 Desativação do catalisador preparado pelo método sol-gel

Realizou-se o estudo de desativação na placa S3 preparada com proporção de 1:5 (isopropóxido de titânio e álcool isopropílico). A Figura 3.16 apresenta um gráfico com as constantes aparentes de taxa obtidas decaimento da concentração da RB em função do tempo de reação.

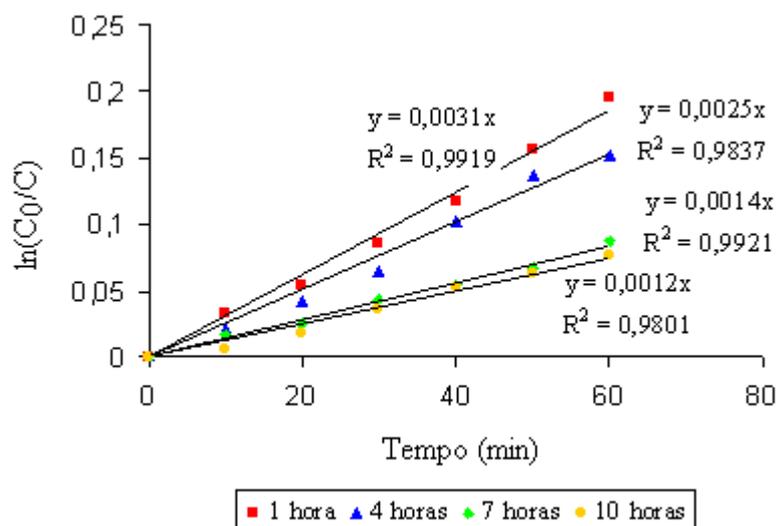


Figura 3.16: Determinação da constante aparente de taxa de reação obtida em diferentes tempos de reação no estudo da desativação do catalisador S3

A Figura 3.16 mostra que o k_{ap} diminui com o aumento do tempo de reação. Após a obtenção do (k_{ap}) foi possível acompanhar a variação da atividade do catalisador com o tempo. Os resultados encontrados são apresentados na Tabela 3.21.

Tabela 3.21: Perda de atividade e de massa do catalisador no método sol-gel

S3 (1:5)		
Tempo de reação	Atividade relativa*	Massa de catalisador ao final da reação
1 hora	1	0,019
4 horas	0,80	0,016
7 horas	0,45	0,014
10 horas	0,38	0,014
Perda total de massa		26%

* Atividade no tempo t / atividade em t=1 hora

Observou-se que em 10 horas de reação, a placa apresentou maior atividade que a encontrada na placa impregnada pelo método suspensão (T2). Esse resultado diz que, embora a base de reação inicial das placas preparadas por sol-gel sejam maiores que as preparadas por suspensão, elas desativam-se mais rapidamente. Observa-se também, a perda de 26% em massa, a mediada que os ensaios de desativação do catalisador preparado por sol-gel eram realizados. Com isso, pode-se reafirmar que o catalisador preparado por suspensão, se adere melhor no suporte que o catalisador preparado por sol-gel.

3.10.3 Desativação do catalisador misto Nb_2O_5/TiO_2

O estudo de desativação foi realizado na placa MI – 1, preparada com relação (em massa), após a calcinação de $Nb_2O_5:TiO_2$ de 10:90, com três impregnações sucessivas. A Figura 3.17 apresenta um gráfico com as constantes aparentes de taxa obtidas decaimento da concentração da RB em função do tempo de reação.

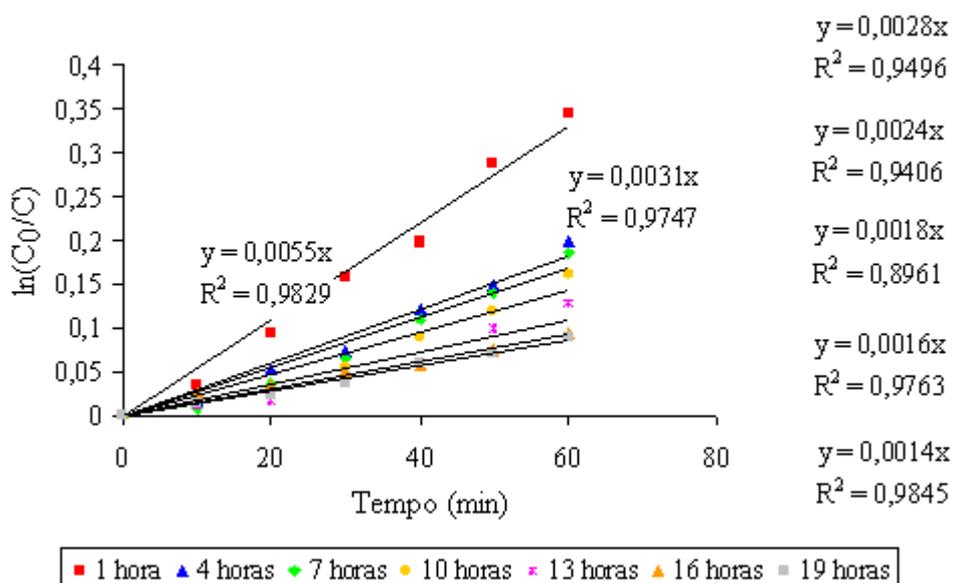


Figura 3.17: Determinação da constante aparente de taxa de reação obtida em diferentes tempos de reação no estudo da desativação do catalisador Misto

Após a obtenção do k_{ap} (Figura 3.17) é possível acompanhar a variação da atividade do catalisador com o tempo de reação (Tabela 3.22). Nesta Tabela, também é possível acompanhar a variação de massa.

Tabela 3.22: Perda de atividade e de massa do catalisador misto

<i>MI-1</i>		
Tempo de reação	Perda de massa (g)	Atividade relativa*
1 hora	0,086	1
4 horas	0,082	0,56
7 horas	0,081	0,50
10 horas	0,082	0,43
13 horas	0,083	0,32
16 horas	0,084	0,29
19 horas	0,083	0,25
Perda Total de Massa	3,5%	

*Atividade no tempo t / atividade em t=1 hora

Os resultados obtidos mostram que após 10 horas de reações consecutivas, o catalisador misto MI-1 perde 57% da atividade inicial e após 19 horas de reações, perde 75% de sua atividade inicial. Observa-se também que o catalisador misto perde pouca massa em 19 horas de reação.

3.11 Avaliação da regeneração dos catalisadores

Neste estudo, foi avaliada a possibilidade de regeneração da atividade fotocatalítica após o catalisador ter sido utilizado inúmeras vezes em reações de degradação da rodamina B. Para isso, utilizou-se a metodologia descrita no item 2.7.3.

3.11.1 Regeneração dos catalisadores preparados por suspensão

O primeiro estudo foi realizado com a placa “E” (utilizada em três reações consecutivas de degradação da RB para análise do erro experimental), preparada por suspensão aquosa de 1,5% de TiO₂. Após a calcinação na mufla, verificou-se a massa (g) de catalisador impregnada sobre a placa, para em seguida realizar outra reação de degradação da RB.

A Tabela 3.23 apresenta os resultados obtidos em relação à perda de massa e o percentual de degradação da RB antes e depois da regeneração.

Tabela 3.23: Resultados obtidos antes e depois da regeneração para o catalisador E

	<i>Catalisador E</i>			
	Antes da regeneração			Após a regeneração
	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3	Experimento 1
Massa (g) de catalis. Depositado	0,059	0,059	0,059	0,059
% de degradação da RB por g de catalisador por cm ²	16,8	16,6	14,7	16,8

Pela Tabela 3.23, observa-se uma diminuição do percentual de degradação da RB à medida que o catalisador impregnado vem sofrendo reações. Isso ocorre pela deposição deste corante sobre os sítios ativos do catalisador. Verifica-se também que a massa de catalisador impregnada não se altera, concluindo-se que o catalisador preparado além de ter uma boa impregnação, a massa (g) de RB adsorvida foi tão pequena que não influenciou na variação de massa. Após a regeneração do catalisador verifica-se um aumento do percentual de degradação da RB, ou seja, o catalisador volta a ter sua atividade inicial.

O outro estudo de regeneração foi realizado na Placa T3, preparada com concentração de 3,0% de TiO₂, com 3 impregnações sucessivas. Este catalisador foi estudado nos itens 3.6 e 3.10.1 (estudo da desativação catalítica). No total, este catalisador foi utilizado em 13 horas de reação de degradação da RB antes de ser regenerado. A massa (g) foi verificada antes e depois da calcinação, bem como o percentual de degradação da RB por (g cm²). Os resultados estão descritos na Tabela 3.24.

Tabela 3.24: Resultados obtidos antes e depois da regeneração para o catalisado T3

		<i>Tempo de reação (h)</i>	<i>Perda de massa (g)</i>	<i>% de degradação da RB por (g cm⁻²)</i>
Antes da regeneração	Estudo de impregnação do TiO ₂ por suspensão (item 3.6)	1	0,060	19,1
		2	0,056	18,9
		3	0,056	18,8
	Estudo de desativação (item 3.10.1)	1	0,056	11,4
		4	0,056	9,4
		7	0,057	8,5
		10	0,056	8,0
Após a regeneração		1	0,031	16

Observou-se que este catalisador, após a regeneração, obteve um aumento no percentual de degradação da RB por (g cm²), mas não voltou a ter sua atividade inicial. Pode-se dizer que isso aconteceu devido o fato deste catalisador ter sido utilizado 10 horas a mais

que o catalisador “E”, aumentando assim a adsorção da RB nos sítios ativos. Outro fator observado foi a perda de 44 % de massa.

Pela Figura 3.18 é possível observar o catalisador T3 utilizado 13 horas na degradação da RB (antes da regeneração) e após ter sido regenerado.

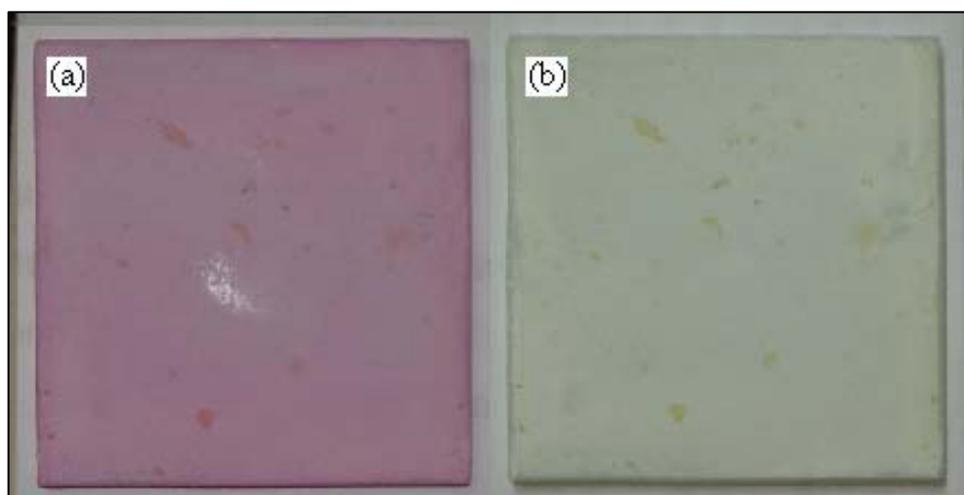


Figura 3.18: Visualização da placa T3: (a) utilizada 13 horas na degradação da RB e (b) após a regeneração

Pela Figura 3.18, é possível observar que após a regeneração, o catalisador voltou a ter a coloração branca, característica do TiO_2 , indicando a ausência de rodamina B.

3.11.2 Regeneração do catalisador preparado por sol-gel

A regeneração foi realizada no catalisador S3, preparado com a relação de 1:5 (isopropóxido de titânio e álcool isopropílico), com 3 impregnações sucessivas. Este catalisador é o mesmo do estudo do item 3.7 e 3.10.2 (desativação catalítica). No total, este catalisador passou por 13 horas de reação de degradação da RB, antes de ser regenerado. A massa (g) de catalisador impregnada sobre a placa, foi avaliada antes e após a regeneração, em seguida realizou-se o ensaio de degradação da RB para verificar se sua atividade catalítica voltava como no início. Os resultados obtidos encontram-se descritos na Tabela 3.25.

Tabela 3.25: Resultados obtidos antes e depois da regeneração para o catalisador S3

		<i>Tempo de reação (h)</i>	<i>Perda de massa (g)</i>	<i>% de degradação da RB por (g cm⁻²)</i>
Antes da regeneração	Estudo de impregnação do TiO ₂ por sol-gel (item 3.7)	1	0,028	36,6
		2	0,23	43,8
		3	0,019	49,4
	Estudo de desativação (item 3.10.2)	1	0,019	46,11
		4	0,016	43,7
		7	0,014	29,6
		10	0,014	25,8
Após a regeneração		1	0,010	57,6

Os resultados apresentados na tabela 3.25 revelam que o catalisador S3 preparado por sol-gel, aumentou sua atividade catalítica após a regeneração. Este fato pode ser explicado: observa-se que nas primeiras 3 horas de reação, o percentual de degradação da RB aumenta. Isso acontece devido a diminuição (por perda de massa) da aglomeração das partículas depositadas, aumentando assim o número de partículas do catalisador iluminadas. O decréscimo do percentual de degradação da RB acontece no estudo de desativação, devido o aumento da adsorção da RB nos sítios ativos do catalisador. Após a regeneração, além de o catalisador voltar a ter seus sítios ativos livres (pela queima da matéria orgânica depositada), o mesmo perde 28,6% de massa (g) aumentando assim, o número de partículas do catalisador iluminadas.

A Figura 3.19 é mostra o catalisador S3 utilizado 13 horas na degradação da RB (antes da regeneração) e após ter sido regenerado. É possível observar que após a regeneração, o catalisador preparado por sol-gel voltou a ter a coloração branca, característica do TiO₂, indicando a ausência de rodamina B.

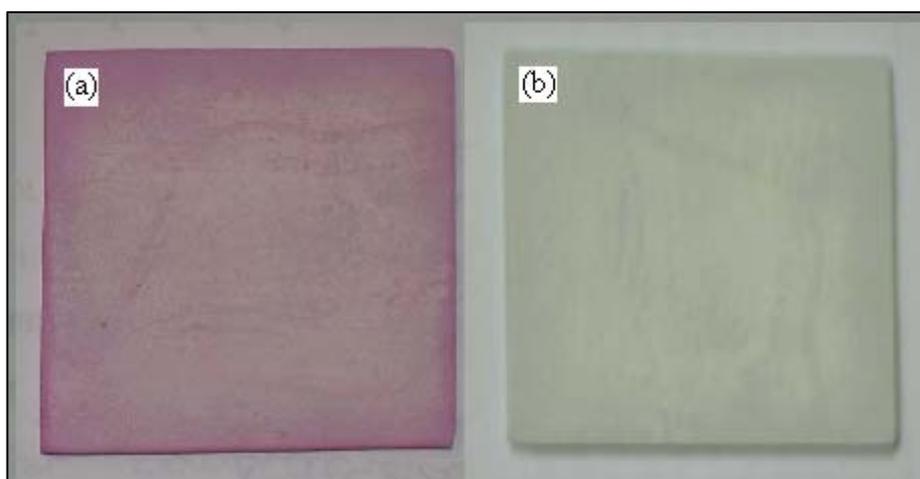


Figura 3.19: Visualização da placa S3 preparada por sol-gel: (a) utilizada 13 horas na degradação da RB e (b) após a regeneração

3.11.3 Regeneração do catalisador misto MI - 1

Neste estudo, a regeneração foi realizada utilizando o mesmo catalisador estudado no item 3.9 e 3.10.3 (desativação catalítica). No total, este catalisador passou por 22 horas de reação de degradação da RB, antes de ser regenerado. A massa (g) de catalisador impregnada sobre a placa, foi avaliada antes e após a regeneração e os resultados obtidos mostraram que após a regeneração o catalisador S3 não teve perda de massa. O percentual de degradação da RB por (g cm^2) também foi verificado. Os resultados estão descritos na Tabela 3.26.

Tabela 3.26: Resultados obtidos antes e depois da regeneração para o catalisado misto MI – 1

		<i>Tempo de reação (h)</i>	<i>Perda de massa (g)</i>	<i>% de degradação da RB por (g cm^{-2})</i>
Antes da regeneração	Estudo de impregnação do catalisador misto (item 3.9)	1	0,086	15,3
		2	0,090	14,2
		3	0,090	14,0
	Estudo de desativação (item 3.10.3)	1	0,086	11,2
		4	0,082	7,2
		7	0,081	6,9
		10	0,082	6,0
		13	0,083	4,8
		16	0,084	3,5
		19	0,083	3,4
Após a regeneração		1	0,083	7

Observou-se que após a regeneração o catalisador misto não voltou a ter sua atividade inicial. Como este catalisador passou por 22 horas de reação de degradação da RB, o tratamento regenerativo não foi suficiente para destruir toda matéria orgânica adsorvida em seus sítios ativos.

A Figura 3.20 mostra o catalisador misto MI-1 utilizado 22 horas na degradação da RB e após ter sido regenerado.

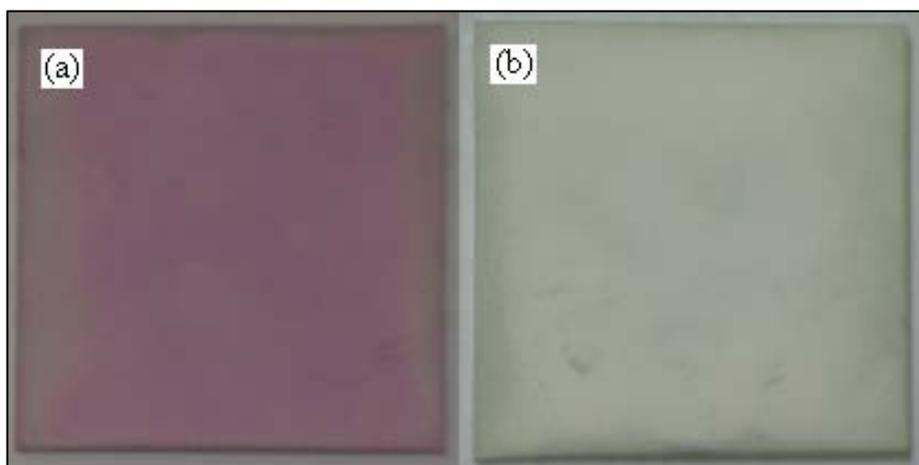


Figura 3.20: Visualização da placa MI-1: (a) utilizada 22 horas na degradação da RB e (b) após a regeneração

É possível observar que após a regeneração, o catalisador misto voltou a ter a coloração branca, característica do TiO_2 , indicando a ausência de rodamina B.

Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

No presente trabalho avaliou-se diferentes métodos de impregnação de catalisadores em suporte de vidro. Para isso foi necessária a realização de ensaios de degradação do corante rodamina B em um reator de batelada, utilizando lâmpadas de vapor de mercúrio modificadas, visando analisar a atividade fotocatalítica dos catalisadores preparados. Também foram avaliadas a influência do tipo de suporte e seu pré-tratamento, a diferença de atividade fotocatalítica entre TiO_2 de marcas diferentes, a perda de massa, a desativação após reações fotocatalíticas e a regeneração do catalisador.

Os ensaios mostraram que o pré-tratamento com jato de partículas de vidro na superfície do suporte, faz com que aumente a rugosidade, obtendo assim, uma boa impregnação. O catalisador impregnado no suporte jateado, apresentou melhor atividade catalítica e menor perda de massa.

O catalisador teve uma ótima fixação quando impregnado no suporte de vidro borossilicato. Observou-se que o melhor percentual de degradação do corante RB foi encontrado no catalisador impregnado sobre o suporte de vidro comum uma vez que, a massa de catalisador impregnada foi menor.

Em relação à comparação do uso de TiO_2 de marcas diferentes, observou-se que o TiO_2 P-25 da Degussa apresentou melhor atividade fotocatalítica que o TiO_2 da Sigma Sul.

O método suspensão mostrou ser um processo rápido e eficiente. O melhor percentual de degradação foi obtido com placas preparadas com uma suspensão de 1,5 % de TiO_2 . Essa mesma placa, também apresentou uma melhor aderência na superfície do vidro, uma vez que foi possível visualizar através do MEV que não houve aglomeração de TiO_2 , e também, o percentual de perda de massa após ter sofrido 3 reações fotocatalíticas foi menor que os encontrados nos outros catalisadores preparados com outras concentrações.

Obtém-se um melhor percentual de degradação da solução com a utilização de catalisadores preparados pelo método sol-gel. Mas, esse mesmo catalisador não obteve uma boa impregnação, uma vez que, o percentual de massa perdida após sofrer reações fotocatalíticas é bem elevado. O método sol-gel, mostrou ser um processo demorado, em relação à metodologia de suspensão, uma vez que é necessário esperar a formação do gel antes do tratamento na mufla, caso contrário, não é possível obter a impregnação do catalisador no suporte. Verificou-se que o aumento da diluição do isopropóxido de titânio, dificulta a impregnação por sol-gel, devido a má formação do gel. Isso faz com que a massa de catalisador impregnado diminua. Observou-se também que, os melhores resultados de atividade catalítica foram encontrados no catalisador com menor massa impregnada.

O catalisador preparado com ambos os métodos, sol-gel e suspensão, não apresentou bons resultados, no que se refere à degradação fotocatalítica da rodamina B, que obteve um percentual de degradação de 1,3%. Observou-se que não é necessário impregnar duas camadas da solução 2 (preparada com 3 g de TiO_2 , 7 mL de água deionizada e triton X-100), uma vez que, a reação acontece apenas na camada externa.

O catalisador misto que apresentou melhores resultados foi o preparado utilizando a Técnica 2, que utilizou o oxalato de amônio e nióbio dissolvido em solução amoniacal e impregnado pelo método de umidade incipiente em TiO_2 P-25. Observou-se que quantidades sucessivamente maiores de Nb_2O_5 na suspensão de TiO_2 dificulta a impregnação no suporte diminuindo a quantidade em massa de catalisador impregnado, porém, melhoram o percentual de degradação da rodamina B. Observou-se que esta metodologia apresentou uma ótima fixação do catalisador, uma vez que a perda de massa foi nula.

No estudo da desativação, observou-se que catalisadores com maior massa depositada, levam mais tempo para desativar. Isso foi comprovado no teste de desativação dos catalisadores preparados por suspensão. O catalisador preparado com 3% de TiO_2 (0,06 g em massa do catalisador impregnado), perde 34% de sua atividade relativa em apenas 10 horas de reação, enquanto que o catalisador preparado com 1,5% de TiO_2 (0,042 g em massa do catalisador impregnado), perde em 10 horas de reação, 59% de sua atividade relativa inicial.

Outro catalisador preparado por suspensão, com 0,25 g em massa de TiO_2 impregnado sobre o suporte ainda apresentou atividade catalítica após 70 horas de reação. Este mesmo catalisador, em 10 horas de reação de degradação, perde apenas 16 % de sua atividade.

No estudo de desativação do catalisador preparado por sol-gel, observou-se uma perda de massa muito elevada (26%) após 10 horas de reação de degradação. Devido a isso, sua atividade relativa também diminui. Em 10 horas de reação de degradação, o catalisador preparado por sol-gel, perde 61% de sua atividade inicial.

Quanto o estudo de desativação do catalisador misto, preparado pela técnica 2 (MI – 2), observou-se que seu tempo de vida útil é maior que o catalisador preparado por sol-gel, e o catalisador T2 preparado por suspensão. Em 10 horas de reação de degradação da rodamina B o catalisador misto perde 57% de sua atividade relativa.

No estudo da regeneração dos catalisadores impregnados, observou-se que a total regeneração só é possível para os catalisadores que foram pouco utilizados na degradação da RB. Os catalisadores que degradaram RB por muitas horas (como é o caso dos catalisadores que foram utilizados no estudo da desativação) após serem regenerados, não puderam ter novamente sua atividade catalítica inicial.

Dentre as técnicas de impregnação do catalisador estudada, destaca-se o método suspensão. É um método eficiente, de rápido preparo e custo mais baixo. Os resultados em relação à degradação do corante RB não foram melhores que os resultados obtidos pelos catalisadores preparados por sol-gel, no entanto, os catalisadores preparados por sol-gel, têm como desvantagem a grande perda de massa, além de desativar muito rápido. Os catalisadores preparados por suspensão tem um maior tempo de vida útil (uma vez que levam mais tempo para desativar), uma ótima impregnação, e resultados reprodutíveis.

Para a continuidade deste trabalho, apresentamos as seguintes sugestões:

- estudo da impregnação do TiO_2 em esferas de sílica-gel, polímeros ou cerâmicos, para ser usado em reatores de leito fluidizado;

- modificação do catalisador pela dopagem com um metal de transição que pode ser a prata ou cobre a fim de obter reação de degradação fotocatalítica solar.

Referências Bibliográficas

ALBERICI, R. M.; *Construção de um fotoreator para a destruição de compostos orgânicos potencialmente tóxicos*. Dissertação de Mestrado, UNICAMP, Campinas, 1992.

ALBERICI, R. M.; *Destruição de Compostos Orgânicos Voláteis em fase gasosa por fotocatalise heterogênea*. Tese de Doutorado em Química Analítica, Instituto de química, UNICAMP, Campinas, 112 p., 1996.

ANNIHILATING ANTHRAX. Disponível em:
<http://science.nasa.gov/headlines/y2002/01feb_anthrax.htm>. Acesso em: 16/09/2005.

ARABATZIS, I. M.; SPYRELLIS, N.; LOIZOS, Z.; FALARAS, P.; *Design and theoretical study of a packed bed photoreactor*. Journal of Materials Processing Technology, V. 161, p. 224-228, 2005.

ARMON, R.; LAOT, N.; NORKIS, N.; NEEMAN, I.; *Photocatalytic inactivation of different bacteria and bacteriophages in drinking water at different TiO₂ concentration with or without exposure to O₂*. J. Adv. Oxid. Technol., V. 3, n. 2, p 145-150, 1998.

BAHNEMANN, D.; *Photocatalytic water treatment: solar energy applications*. Solar Energy, V. 77, p. 445-459, 2004.

BIDEAU, M.; CLAUDEL, B.; DUBIEN, C.; FAURE, L.; KAZOUAN, H. *On the "immobilization" of titanium dioxide in the photocatalytic oxidation of spent waters*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, V. 9, p. 137-144, 1995.

BISPO JÚNIOR, N. J. O.; *Estudo Cinético e modelagem de um reator fotocatalítico anular com TiO₂ imobilizado*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 88 p., 2005.

- BLOUNT, M. C.; YUNKIM, D. H.; FALCONER, J. L.; *Transparent thin-film TiO₂ photocatalysts with high activity*. Environ. Sci. Technol, V. 35, p. 2988-2994, 2001.
- BOZZI, A.; GUASAQUILLO, I.; KIWI, J.; *Accelerated removal of cyanides from industrial effluents by supported TiO₂ photo-catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, V. 51, p. 203-211, 2004.
- BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, J. G. L.; BARROS, M. T. L.; SPENCER, M.; PORTO, M.; NUCCI, N.; JULIANO, N.; EIGER, S.; *Introdução à Engenharia Ambiental*. Ed. Prentice Hall, São Paulo, 2002.
- BRAGA, V. S.; FILLIPE, A. C.; GARCIA, J. A. D.; DIAS, S. C. L.; *Copper oxide and niobium pentoxide supported on silica-alumina: Synthesis, characterization, and application on diesel soot oxidation*. Journal of Catalysis, V. 247, p. 68-77, 2007.
- BYRNE, J. A., DAVIDSON, A., DUNLOP, P. S. M., EGGINS, B. R.; *Water treatment using nano-crystalline TiO₂ electrodes*. J. Photochem. Photobiol., V. 148; p. 365-374, 2002.
- CANDAL, R. J.; RODRÍGUEZ, J.; CÓLON, G.; GELOVER, S.; SANTOS, E. V.; *Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogênea*. Blesa, M., ed.; Red Cytel VIII-G, Argentina, cap.7. (ISBN: 987-43-3809-1), 2001.
- CHEMAT, Technology. *Sol-gel*. Disponível em: <<http://www.chemat.com/html/sol-gel.html>>. Acesso em: Out/2007.
- CHING, W. H.; LEUNG, M.; LEUNG, Y. C.; *Solar photocatalytic degradation of gaseous formaldehyde by sol-gel TiO₂ thin film for enhancement of indoor air quality*. Solar Energy V. 77, p. 129-135, 2004.
- CHO, S. P.; HONG, S. C.; HONG, S.-I.; *Study of the end point of photocatalytic degradation of landfill leachate containing refractory matter*. Chemical Engineering Journal, V. 98, n.3, p. 245-253, 2004.
- CIOLA, R.; *Fundamentos da catálise*. 1. ed. Editora da Universidade de São Paulo, 337 p., 1981.
- CMDMC – Centro Multidisciplinar para o Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos. *Filmes Finos – Fundamentos Teóricos*. Disponível em: <<http://www.cmdmc.com.br/pesquisa/filmesfinos/page2.php>>. Acesso em: Out/2007.
- CORDEIRO, A. C. S.; LEITE, S. G. F.; DEZZOTTI, M.; *Inativação por oxidação fotocatalítica de Escherichia Coli E. Pseudomonas sp*. Química Nova, V. 27, n.5, p. 689-694, 2004.

- CRUZ, R. S.; *Óxidos mistos e microporosos preparados pelo método sol-gel como catalisadores para a oxidação de hidrocarbonetos em fase líquida*. Tese de Doutorado em Química, UNICAMP, Campinas, 149 p., 2001.
- DANIEL, L. A.; *Processos de desinfecção e desinfetantes alternativos na produção de água potável*. Primeira Edição, Prosab, São Carlos, 139 p., 2001.
- DOMÈNECH, X.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. I.; *Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes*. In: CYTED. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea, 2001.
- DONAIRE, P. P. R.; *Desinfecção de águas utilizando radiação ultravioleta e fotocatalise heterogênea*. Dissertação de Mestrado em Saneamento e Ambiente, UNICAMP, Campinas, 130 p., 2001.
- FERNÁNDEZ, A.; LASSALETTA, G.; JIMÉNEZ, V. M.; JUSTO, A.; GONZÁLEZ-ELIPE, A. R.; HERRMANN, J.-M.; TAHIRI, H.; AIT-ICHOU, Y.; *Preparation and characterization of TiO₂ photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification*. Applied Catalysis B: Environmental, V. 7, p. 49-63, 1995.
- FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R.; *Catalise Heterogênea*. Edição da Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 352 p., 1989.
- FOGLER, H. S.; *Elementos de engenharia das reações químicas*. Terceira edição, Rio de Janeiro, 2002.
- GÁLVEZ, J. B.; RODRÍGUEZ, S. M.; GASCA, C. A. E.; BANDALA, E. R.; GELOVER, S.; LEAL, T.; *Purificación de águas por fotocatalise heterogêneas: estado del arte*. In: CYTED. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea, 2001.
- GARCIA, R.; CORTES, S.; SARASA, J.; ORMAD, P.; OVELLEIRO, J. L.; *TiO₂-catalysed ozonation of raw ebro river water*. Wat. Res., V. 34, n. 5, p. 1525-1532, 2000.
- GHISELLI, G.; *Remediação de solos contaminados com pesticidas organoclorados utilizando reagente de Fenton*. Dissertação de Mestrado em Química Analítica, UNICAMP, Campinas, 101 p., 2001.
- GONZALEZ, R. D.; LOPEZ, T.; GOMEZ, R.; *Sol-gel preparation of supported metal catalysts*. Catalysis Today, V. 35, p. 239-317. 1997.
- GOUVÊA, C. A. K.; *Remediação de efluentes derivados da indústria têxtil e papelreira utilizando fotocatalise heterogênea. Desenvolvimento, caracterização e otimização de fotocatalisadores*. Tese de doutorado em engenharia, Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2000.

- GUIMARÃES, J. R.; NOUR, E. A. A.; *Tratando nossos esgotos: Processos que imitam a natureza*. Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola, V. 1, p. 19-30, 2001.
- HERRMANN, J. M.; *Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications*. Topics in Catalysis, v. 34, p. 49-65, 2005.
- HIGARASHI, M. M.; *Processos oxidativos avançados aplicados à remediação de solos brasileiros contaminados com pesticidas*. Tese de Doutorado em Química Analítica, UNICAMP, Campinas, 77 p., 1999.
- HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H.; *O processo Sol-Gel: uma visão geral*. Química Nova, V. 18, n. 2, p. 171-180, 1994.
- HOFFMANN, M. R.; CHOI, W.; BAHNEMENN, D. W.; *Environmental applications of semiconductor photocatalysis*. Chem. Rev., V. 95, n. 1, p. 69-96, 1995.
- HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z.; *Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment*. Waste Manage., V.13, p.361-377, 1993.
- ICHIKUNI, N.; SHIRAI, M.; IWASAWA, Y.; *Surface structure and catalytic properties of supported niobium oxides*. Catal. Today, V. 28, n. 1-2, p. 49-58, 1996.
- KAGAYA, S.; SHIMIZU, K.; ARAF, R.; HASEGAVA, K.; *Separation of titanium dioxide photocatalyst in its aqueous suspensions by coagulation with basic aluminium chloride*. Wat. Res., V. 33, n. 7, p. 1753-1755, 1999.
- KARVINEN, S.; *The effects of trace elements on the crystal properties of TiO₂*. Solid State Sciences, V. 5, p. 811- 819, 2003.
- KATAOKA, S.; *Applications of photocatalytic oxidation using TiO₂*. Dissertation of Doctor of Philosophy, Environmental Chemistry & Technology, Madison, 2003.
- KIM, D. S.; PARK, Y. S.; *Photocatalytic decolorization of rhodamine B by immobilized TiO₂ onto silicone sealant*. Chemical Engineering Journal, V. 116, p. 133-137, 2006.
- KWON, J. M.; KIM, Y. H.; SONG, B. K.; YEOM, S. H.; KIM, B. S.; IM, J. B.; *Novel immobilization of titanium dioxide (TiO₂) on the fluidizing carrier and its application to the degradation of azo-dye*. Journal of Hazardous Materials B, V. 134, p. 230-236, 2006.
- KONDO, M. M.; JARDIM, W. F.; *Photodegradation of chloroform and urea using Ag-loaded titanium dioxide as catalyst*. Water Res., V. 25, n. 7, p. 823-827, 1991.

- KU, Y.; JUNG, I.-L.; *Photocatalytic reduction of Cr (VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide*. Wat. Res., V. 35, n. 1, p. 135-142, 2001.
- KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; de MORAES, S. G.; DURÁN, N.; *Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis*. Quím. Nova, V. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.
- KUSVURAN, E.; SAMIL, A.; ATANUR, O. M.; ERBATUR, O.; *Fotocatalytic degradation Kinetics of di- and tri-substituted phenolic compounds in aqueous solution by TiO₂/UV*. Applied Catalysis B: Environmental, V.58, p. 211-216, 2005.
- LASA, H.; SERRANO, B.; SALAICES, M.; *Photocatalytic Reaction Engineering*. Nova York: Springer Science + Business, 2005.
- LITTER, M. I.; MANSILLA, H. D.; *Desinfección solar de aguas em comunidades rurales de América Latina*. Proyecto OEAAE 141/2001, (ISBN 987-43-6942-6), 2003.
- LU, M.-C.; ROAM, G.-D.; CHEN, J.-N.; HUANG, C. P.; *Photocatalytic mineralization of toxic chemical with illuminated TiO₂*. Chem. Eng. Commum, V.139, p.1-13, 1995.
- MAHMOODI, N. M.; ARAMI, M.; LIMAE, N. Y.; *Photocatalytic degradation of triazinic ring-containing azo dye (Reactive Red 198) by using immobilized TiO₂ photoreactor: Bench scale study*. Journal of Hazardous Materials B, V. 133, p. 113-118, 2006.
- MAHMOODI, N. M.; ARAMI, M.; LIMAE, N. Y.; TABRIZI, N. S.; *Kinetics of heterogeneous photocatalytic degradation of reactive dyes in an immobilized TiO₂ photocatalytic reactor*. Journal of Colloid and Interface Science, V. 295, p. 159-164, 2006.
- MALATO, S.; BLANCO, J.; VIDAL, A.; ALARCON, D.; MALDONADO, M. I.; CACERES, J. C.; GERNJAK, W.; *Applied studies in solar photocatalytic detoxification: an overview*. Solar Energy, V. 75, p. 329–336, 2003.
- MAZALI, I. O.; *Sistemas químicos integrados: óxidos semicondutores (SnO₂, TiO₂ e Nb₂O₅) obtido pelo processo MOD nos poros de matrizes com esqueleto niobofosfato e de sílica (Vycor)*. Tese de doutorado, Instituto de química, UNICAMP, Campinas, 198 p., 2001.
- MIHAYLOV, B. V.; HENDRIX, J. L.; NELSON, J. H.; *Comparative catalytic activity of selected metal oxides and sulfides for the photo-oxidation of cyanid*. J. Photochem. Photobiol. A: Chem, V. 72, p. 173-177, 1993.
- MILLS, A.; DAVIES, R.H.; WORSLEY, D.; *Water purification by semiconductor photocatalysis*. Chem. Soc. Rev., p. 417-425, 1993.

- MORAES, J. L.; *Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume e aterro sanitário*. Tese de Doutorado em Química, UFPR, Curitiba, 229 p., 2005.
- MORAES, S. G.; *Fotodestruição catalítica de aromáticos clorados: toxicidade dos intermediários*. Dissertação de Mestrado, UNICAMP, Campinas, 1995.
- NASSAR, E. J.; CIUFFI, K. J.; GONÇALVES, R. R.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L.; *Filmes de titânio – silício preparados por “spin” e “dip-coating”*. Química Nova, V. 26, n. 5, p. 674-677, 2003.
- NETO, G. C.; *Decomposição de fenol e efluentes da indústria de papel e celulose por fotocatalise heterogênea*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis, 2002.
- NOGUEIRA, R. F. P.; ALBERICI, R. M.; JARDIM, W. F.; *Heterogeneous photocatalysis: An emerging technology for remediation of VOC contaminated environments*. Ciência e Cultura Journal of the Brazilian Association for the Advancement of Science, V.49, n.1-2, p. 14-24, Jan./Apr. 1997.
- NOGUEIRA, R. F. P.; *Fotodestruição de compostos potencialmente tóxicos utilizando TiO₂ e luz solar*. Tese de Doutorado, Química Analítica, UNICAMP, Campinas, 87 p., 1995.
- OGUMA, K.; KATAYAMA, H.; OHGAKI, S.; *Photoreactivation of Legionella pneumophila after inactivation by low- or medium-pressure ultraviolet lamp*. Water Res., v. 38, p. 2757-2763, 2004.
- OLLIS, D. F.; PELIZZETTI, E.; SERPONE, N.; *Heterogeneous photocatalysis environment: application to water purification in “Photocatalysis: Fundamentals and Applications”*. Serpone N. and Pelizzetti E. (eds.), Wiley, New York, p. 604 – 637, 1989.
- PARRA, S.; *Coupling of photocatalytic and biological process as a contribution to the detoxification of water: catalytic and technological aspects*. Thesis (Docteur ès sciences techniques), École Polytechnique Fédérale De Lausanne, EPFL, Lausanne, 2001.
- PARRA, S.; MALATO, S.; PULGARIN, C.; *New integrated photocatalytic-biological flow system using supported TiO₂ and fixed bacteria for the mineralization isoproturon*. Applied Catalysis B: Environmental, V.36, p. 131–144, 2002.
- PARRA, S.; STANCA, S. E.; GUASAQUILLO, I.; THAMPI, K. R.; *Photocatalytic degradation of atarazine using suspended and supported TiO₂*. Applied Catalysis B: Environmental, V. 51, p. 107-116, 2004.

- PASCHOALINO, Matheus; JARDIM, Wilson F. *Utilização da fotocatalise heterogênea na desinfecção de atmosferas confinadas*. Campinas: UNICAMP, 2006. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química, Departamento de Química Analítica, Universidade estadual de Campinas, 2006.
- PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; PELEGRINI, R.; FREIRE, M.; REYES, H. D.; MANSILLA, H. D.; DURAN, N.; *Evolution of ZnO, TiO₂ and supported ZnO on the photoassisted remediation of black liquor, cellulose and textile effluents*. Chemosphere, V. 36, p. 2119-2133, 1998.
- PERA-TITUS, M.; GARCÍA-MOLINA, V.; BANÕS, M. A.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S.; *Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation process: a general review*. Applied Catalysis B: Environmental, V. 47, p. 219-256, 2004.
- PESSÔA, C. A.; *Óxido de nióbio enxertado sobre a superfície da sílica gel: preparação e utilização na construção de eletrodos modificados*. Tese de Doutorado, UNICAMP, Campinas, 2001.
- PIERA, E.; M. TEJEDOR-TEJEDOR, I.; ZORN, M. E.; ANDERSON, A.; *Relationship concerning the nature and concentration of Fe(III) species on the surface of TiO₂ particles and photocatalytic activity of the catalyst*. Applied Catalysis B: Environmental, V. 46, p. 671-685, 2003.
- PIRKANNIEMI, K.; SILLANPÄÄ, M.; *Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review*. Chemosphere, V. 48, p. 1047-1060, 2002.
- POZZO, R. L.; BALTANÁS, M. A.; CASSANO, A. E.; *Supported titanium oxide as photocatalyst in water decontamination: State of the art*. Catalysis Today, V. 39, p. 219-231, 1997.
- REUTER, J. Vidro.; *Técnicas em vidro*. Coleção manuais técnicos, SACTES (DED), UFPB, 141 p., 1994.
- RODELLA, C. B.; *Preparação e caracterização de catalisadores de V₂O₅ suportados em TiO₂*. Tese de Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais, USP, São Carlos, 155p., 2001.
- SAKTHIVEL, S.; SHANKAR, M. V.; PALANICHAMY, M.; ARABINDOO, B.; BAHNEMANN, D. W.; MURUGESAN, V.; *Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: characterization and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO₂ catalyst*. Water Environmental. Research, V. 38, p. 3001-3008, 2004.
- SALES, P. T. F.; *Tratamento de corantes dispersivos por processo fotocatalítico com TiO₂*. III fórum de estudos contábeis, 2003. Disponível em: <<http://www.Ceset.unicamp.br/lte/Artigos/3fec2408.pdf>>. Acesso em: 16/09/05.

- SANTOS, V. C.; KONDO, M. M.; *Imobilização de TiO₂ em concreto: Fotodegradação de clorofórmio e fenol*. Química Nova, V.29, n.2, p. 251-255, 2006.
- SARRIA, V.; PÉRINGER, P.; CÁCERES, J.; BLANCO, J.; MALATO, S.; PULGARIN, C.; *Solar degradation of 5-amino-6-methyl-2-benzimidazolone by TiO₂ and iron (III) catalyst with H₂O₂ and O₂ as electron acceptors*. Energy. V. 29, p. 853–860, 2004.
- SAUER, T.; *Degradação fotocatalítica de corante e efluente têxtil*. Dissertação de mestrado, UFSC, Florianópolis, 108 P., 2002.
- SENOGLES, P.-J.; SCOTT, J. A.; SHAW, G.; STRATTON, H.; *Photocatalytic degradation of the cyanotoxin cylindrospermopsin, using titanium dioxide and UV irradiation*. Wat. Res., V. 35, n. 5, p. 1245-1255, 2001.
- SILVA, R. F.; *Filmes de óxido de zinco dopado com alumínio ou európio: preparação e caracterização*. Tese de doutorado em ciências, USP, Ribeirão Preto, 2001.
- SILVA, C. L. T.; ZOTIN, J. L.; CAMORIM, V. L. L.; JÚNIOR, A. C. F.; ROCCO, M. L. M.; *Preparo de óxido de nióbio suportado em alumina por deposição química em fase vapor: caracterização por espectroscopia vibracional e termogravimetria*. Química Nova, V. 21, n. 2, p. 156-163, 1998.
- SILVA, F. V.; *Aplicação da fotocatalise heterogênea para degradação de benzeno e fenol em um reator contínuo do tipo labirinto*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, UFRGS, Porto Alegre, 2007.
- SIRTORI, C.; *Estudo da potencialidade do processo fotoeletroquímico para remediação de águas contaminadas por cianobactérias*. Dissertação de Mestrado em Química Analítica, UFPR, Curitiba, 2006.
- SOARES, E. T.; *Degradação fotocatalítica de corantes têxteis*. Dissertação de Mestrado, Engenharia Química, UFRGS, Porto Alegre, 88 p., 2005.
- SONAWANE, R. S.; HEGDE, S. G.; DONARE, M. K. *Preparation of titanium (IV) oxide thin film photocatalyst by sol-gel dip coating*. Materials Chemistry and Physics 9451, p. 1-7. 2002.
- SURI, R. P. S. et al.; *Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water*. Water Environmental. Research, V. 65, n. 5, p. 665-73, 1993.
- TABRIZI, G. B.; MEHRVAR, M.; *Integration of advanced oxidation technologies and biological processes: recent developments, trends, and advances*. Journal of Environmental Science and Health. Part A. V. 39, (11-12), p.3029-3081, 2004.

- TANAKA, K.; HISANAGA, T.; *Photodegradation of chlorofluorocarbon alternatives on metal oxide*. Sol Energy, V. 52, n. 5, p. 447-450, 1994.
- TEIXEIRA, C. P. A. B.; *Destruição de compostos orgânicos potencialmente tóxicos utilizando fotocatalise heterogênea*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil, UNICAMP, Campinas, 88 p., 1997.
- TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F.; *Processos Oxidativos Avançados – Conceitos Teóricos*. Caderno Temático, V. 3, UNICAMP, Campinas, 2004.
- TRYK, D. A.; FUJISHIMA, Q.; HONDA, K.; *Recent topics in photoelectrochemistry: achievements and future prospects*. Electrochim. Acta, V.45, p. 2363-2376, 2000.
- VAN VLACK, L. H.; *Princípios de Ciências dos Materiais*. Edgar Blücher LTDA, São Paulo, 427 p., 1970.
- VIANA NETO, B. C.; *Propriedades estruturais e vibracionais de nanocristais de TiO₂ dispersos em matriz vítrea porosa*. Dissertação de Mestrado em Física, UFC, Fortaleza, 50 p., 2006.
- VOHRA, M. S.; DAVIS, A. P.; *Photocatalytic oxidation: the process and its practical applications*. Proceedings of the twenty-fifth Mid-Atlantic Industrial Waste conference. Edited by Allen P. Davis- University of Maryland, 1993.
- WU, J-M.; ZHANG, T-W.; *Photodegradation of rhodamine B in water assisted by titania films prepared through a novel procedure*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, V. 162, p. 171-177, 2004.
- ZHENG, S. K.; WANG, T. M.; WANG, C.; XIANG, G.; *Photocatalytic activity study of TiO₂ thin films with and without Fe ion implantation*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, V. 187; p. 479-484, 2002.
- ZIOLLI, R. L.; *Fotodegradação da fração de petróleo solúvel em águas de mar sobre a ação da luz solar*. Tese de Doutorado em Química Analítica, UNICAMP, Campinas, 89 p., 1999.

Apêndice A

Resultados experimentais da degradação da rodamina B para análise da atividade fotocatalítica dos catalisadores impregnados.

A.1 Erro experimental

Tabela A.1: Dados experimentais I – Catalisador preparado com concentração de 1,5%, com 3 impregnações sucessivas sobre o suporte de vidro comum. Degradação fotocatalítica do corante rodamina B ($V = 100 \text{ mL}$, $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8$)

<i>Amostra A</i>							
Tempo (min)	Experimento 1		Experimento 2		Experimento 3		C/C_0 (médio)
	Abs	C/C_0	Abs	C/C_0	Abs	C/C_0	
0	0,7963	1	0,8209	1	0,8196	1	1
10	0,7742	0,97224	0,7830	0,95383	0,7785	0,94985	0,95864
20	0,7545	0,94750	0,7569	0,92203	0,7574	0,92410	0,93121
30	0,7213	0,90581	0,7393	0,90059	0,7331	0,89446	0,90029
40	0,6957	0,87366	0,7058	0,85978	0,6884	0,83992	0,85779
50	0,6521	0,81891	0,6768	0,82446	0,6725	0,82052	0,82129
60	0,6443	0,80911	0,6548	0,79766	0,6442	0,78599	0,79759

Tabela A.2: Dados experimentais II – Catalisadores preparados com concentrações de 1,5%, com 3 impregnações sucessivas sobre o suporte de vidro comum. Degradação fotocatalítica do corante rodamina B ($V = 100 \text{ mL}$, $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8$)

<i>Amostra B</i>							
Tempo (min)	Experimento 1		Experimento 2		Experimento 3		C/C_0 (médio)
	Abs	C/C_0	Abs	C/C_0	Abs	C/C_0	
0	0,8237	1	0,8096	1	0,8289	1	1
10	0,7902	0,95933	0,7876	0,97282	0,7937	0,95753	0,96323
20	0,7691	0,93371	0,7517	0,92848	0,7776	0,93811	0,93343
30	0,7447	0,90409	0,7258	0,89649	0,7359	0,88780	0,89612
40	0,7209	0,87519	0,6947	0,85807	0,7013	0,84604	0,85977
50	0,6801	0,82566	0,6290	0,77692	0,6870	0,82880	0,81046
60	0,6660	0,80854	0,5624	0,69466	0,6581	0,79394	0,76571

<i>Amostra C</i>							
Tempo (min)	Experimento 1		Experimento 2		Experimento 3		C/C_0 (médio)
	Abs	C/C_0	Abs	C/C_0	Abs	C/C_0	
0	0,8375	1	0,8225	1	0,8404	1	1
10	0,8028	0,95856	0,8041	0,97762	0,8193	0,97489	0,97036
20	0,7798	0,93110	0,7680	0,93373	0,7816	0,93003	0,93162
30	0,7433	0,88752	0,7447	0,90541	0,7687	0,91468	0,90253
40	0,7178	0,85707	0,7167	0,87136	0,7186	0,85506	0,86117
50	0,6897	0,82352	0,6783	0,82468	0,6895	0,82044	0,82288
60	0,6541	0,78101	0,6482	0,78808	0,6682	0,79509	0,78806

<i>Amostra D</i>							
Tempo (min)	Experimento 1		Experimento 2		Experimento 3		C/C_0 (médio)
	Abs	C/C_0	Abs	C/C_0	Abs	C/C_0	
0	0,8356	1	0,8156	1	0,8471	1	1
10	0,8058	0,96433	0,8029	0,84442	0,7950	0,93849	0,96242
20	0,7751	0,92759	0,7895	0,96799	0,7807	0,92161	0,93907
30	0,7625	0,91251	0,7654	0,93845	0,7571	0,89375	0,91490
40	0,7407	0,88642	0,7226	0,88597	0,7248	0,85562	0,87600
50	0,7029	0,84119	0,6885	0,84416	0,6911	0,81584	0,83373
60	0,6790	0,81259	0,6599	0,80909	0,6537	0,77169	0,79779

Tabela A.3: Dados experimentais III – Catalisadores preparados com concentrações de 1,5%, com 3 impregnações sucessivas sobre o suporte de vidro comum. Degradação fotocatalítica do corante rodamina B ($V = 100 \text{ mL}$, $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8$)

<i>Amostra E</i>							
Tempo (min)	Experimento 1		Experimento 2		Experimento 3		C/C ₀ (médio)
	Abs	C/C ₀	Abs	C/C ₀	Abs	C/C ₀	
0	0,8265	1	0,8308	1	0,8257	1	1
10	0,7852	0,95003	0,7945	0,95630	0,8115	0,98280	0,96304
20	0,7698	0,93139	0,7651	0,92092	0,7798	0,94441	0,93224
30	0,7499	0,90732	0,7386	0,88902	0,7636	0,92479	0,90704
40	0,7247	0,87683	0,7145	0,86001	0,7331	0,88785	0,87489
50	0,6895	0,83424	0,6887	0,82896	0,7088	0,85842	0,84054
60	0,6617	0,80060	0,6633	0,79838	0,6806	0,82427	0,80775
<i>Amostra F</i>							
Tempo (min)	Experimento 1		Experimento 2		Experimento 3		C/C ₀ (médio)
	Abs	C/C ₀	Abs	C/C ₀	Abs	C/C ₀	
0	0,8215	1	0,8371	1	0,8147	1	1
10	0,7858	0,95654	0,8076	0,96475	0,8076	0,99128	0,97086
20	0,7692	0,93633	0,7678	0,91721	0,7716	0,94709	0,93354
30	0,7457	0,90773	0,7359	0,87910	0,7530	0,92426	0,90370
40	0,7215	0,87827	0,6852	0,81854	0,7178	0,88106	0,85929
50	0,7031	0,85587	0,6665	0,79620	0,6965	0,85491	0,83566
60	0,6646	0,80900	0,6518	0,77864	0,6742	0,82754	0,80506

A.2 Influência do pré – tratamento no suporte

Tabela A.4: Influência do pré-tratamento no suporte (suporte jateado e não jateado com partículas de vidro)

<i>Amostra</i>	<i>Suporte sem jato</i>	<i>Suporte jateado</i>
Concentração da solução de suspensão (%)	1,5	1,5
Número de impregnações sucessivas sobre o mesmo suporte	3	3
Massa (g) de catalisador impregnado sobre o suporte	0,028	0,042
Área da placa (cm ²)	13,69	20,25
Massa de catalisador depositado por unidade de área de placa (g cm ⁻²)	$2,04 \times 10^{-3}$	$2,07 \times 10^{-3}$
% de massa perdida após 3 experimentos	14,2	4,7
% de degradação da rodamina B por g de catalisador por cm ²	29	35

Tabela A.5: Dados experimentais I– Catalisador preparado com concentração de 1,5%, com 3 impregnações sucessivas sobre o suporte de vidro comum. Degradação fotocatalítica do corante rodamina B ($V = 100 \text{ mL}$, $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8$). Suporte jateado com partículas de vidro

<i>Suporte jateado</i>							
<i>Experimento 1</i>				<i>Experimento 2</i>			
<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>$\ln(C_0/C)$</i>	<i>C/C_0</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>$\ln(C_0/C)$</i>	<i>C/C_0</i>
0	0,7822	0	1	0	0,7871	0	1
10	0,7657	0,02132	0,97890	10	0,7613	0,03332	0,96722
20	0,7065	0,10178	0,90322	20	0,7078	0,10619	0,89925
30	0,6682	0,15752	0,85425	30	0,6621	0,17293	0,84118
40	0,6293	0,21750	0,80452	40	0,626	0,22900	0,79532
50	0,5833	0,29340	0,74571	50	0,5869	0,29350	0,74564
60	0,5486	0,35474	0,70135	60	0,5522	0,35444	0,70156
<i>Experimento 3</i>				<i>Média dos três experimentos</i>			
<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>$\ln(C_0/C)$</i>	<i>C/C_0</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>$\ln(C_0/C)$</i>	<i>C/C_0</i>
0	0,7819	0	1	0	0,7837	0	1
10	0,761	0,02709	0,97327	10	0,7626	0,02724	0,97313
20	0,708	0,09928	0,90548	20	0,7074	0,10242	0,90265
30	0,663	0,16495	0,84793	30	0,6644	0,16513	0,84779
40	0,6247	0,22445	0,79895	40	0,6266	0,22365	0,79960
50	0,5849	0,29028	0,74805	50	0,5850	0,29239	0,74647
60	0,549	0,35362	0,70213	60	0,5499	0,35427	0,70168

Tabela A.6: Dados experimentais II – Erro percentual obtidos nos experimentos de degradação fotocatalítica do corante rodamina B ($V = 100 \text{ mL}$, $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8$), utilizando catalisador impregnado em suporte de vidro comum jateado, preparado com concentração de 1,5%, com 3 impregnações sucessivas

<i>Suporte jateado</i>		
<i>Tempo (min)</i>	<i>Erro (%)</i>	<i>$k_{exp} (\text{min}^{-1})$</i>
0	0	0,0057
10	0,60	
20	0,34	
30	0,77	
40	0,57	
50	0,18	
60	0,05	

Tabela A.7: Dados experimentais III – Catalisador preparado com concentração de 1,5%, com 3 impregnações sucessivas sobre o suporte de vidro comum. Degradação fotocatalítica do corante rodamina B ($V = 100 \text{ mL}$, $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8$). Suporte não jateado com partículas de vidro

<i>Suporte sem jato</i>							
<i>Experimento 1</i>				<i>Experimento 2</i>			
<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>$\ln(C_0/C)$</i>	<i>C/C_0</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>$\ln(C_0/C)$</i>	<i>C/C_0</i>
0	0,8522	0	1	0	0,8605	0	1
10	0,8247	0,032802	0,967731	10	0,8239	0,043464	0,957467
20	0,8189	0,039859	0,960925	20	0,8164	0,052609	0,948751
30	0,7969	0,067092	0,935109	30	0,8053	0,066299	0,935851
40	0,7850	0,082138	0,921145	40	0,7899	0,085607	0,917955
50	0,7715	0,099485	0,905304	50	0,7770	0,102073	0,902963
60	0,7521	0,124952	0,882539	60	0,7561	0,129340	0,878675
<i>Experimento 3</i>				<i>Média dos três experimentos</i>			
<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>$\ln(C_0/C)$</i>	<i>C/C_0</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>$\ln(C_0/C)$</i>	<i>C/C_0</i>
0	0,8467	0	1	0	0,853133	0	1
10	0,8284	0,02185	0,978387	10	0,825667	0,032705	0,967861
20	0,8154	0,037668	0,963033	20	0,816900	0,043379	0,957569
30	0,8030	0,052992	0,948388	30	0,801733	0,062128	0,939783
40	0,7891	0,070453	0,931971	40	0,78800	0,079399	0,92369
50	0,7778	0,084877	0,918625	50	0,775433	0,095478	0,908964
60	0,7638	0,103040	0,902090	60	0,757333	0,119111	0,887768

Tabela A.8: Dados experimentais IV – Erro percentual obtidos nos experimentos de degradação fotocatalítica do corante rodamina B ($V = 100 \text{ mL}$, $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8$), utilizando catalisador impregnado em suporte de vidro comum sem jato, preparado com concentração de 1,5%, com 3 impregnações sucessivas

<i>Suporte sem jato</i>		
<i>Tempo (min)</i>	<i>Erro (%)</i>	<i>$k_{exp} (\text{min}^{-1})$</i>
0	0	0,002
10	1,08	
20	0,80	
30	0,79	
40	0,79	
50	0,92	
60	1,41	

A.3 Influência do tipo de vidro para o suporte

Tabela A.9: Influência do tipo de vidro utilizado no suporte

<i>Tipos de vidro</i>	<i>Comum</i>	<i>Borossilicato</i>
Concentração da solução de suspensão (%)	1,5	1,5
Número de impregnações sucessivas sobre o mesmo suporte	3	3
Massa (g) de catalisador depositado sobre o suporte	0,042	0,088
Área da placa (cm ²)	20,25	27
Massa de catalisador depositado por unidade de área de placa (g cm ⁻²)	2,07 x 10 ⁻³	3,25 x 10 ⁻³
Perda de massa (%) após 3 experimentos	4,7	0
% de degradação da rodamina B por g de catalisador por cm ² de área	35	7

Os Dados experimentais obtidos pelo catalisador preparado com concentração de 1,5%, com 3 impregnações sucessivas sobre o suporte de vidro comum, na degradação fotocatalítica do corante rodamina B ($V = 100 \text{ mL}$, $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8$) são os mesmos descritos nas Tabelas A.5 e A.6.

Tabela A.10: Dados experimentais I - Percentual de degradação da RB por (g cm⁻²) em função do tempo obtido pelo catalisador preparado com concentração de 1,5% de TiO₂, com 3 impregnações sucessivas sobre o suporte de vidro comum

<i>Vidro comum</i>					
$\{[1-(C/C_0)]/(\text{grama de catalis. depositado} \times \text{área})\}$					
<i>Tempo (min)</i>	<i>Experimento 1</i>	<i>Experimento 2</i>	<i>Experimento 3</i>	<i>Média</i>	<i>% de degradação</i>
0	0	0	0	0	0
10	0,024802	0,03854	0,031428	0,03159	3
20	0,11379	0,118459	0,111127	0,114459	11
30	0,171361	0,186726	0,178795	0,178961	17
40	0,229835	0,240653	0,236389	0,235625	23
50	0,29898	0,299061	0,296238	0,298093	29
60	0,35114	0,350896	0,350222	0,350753	35

Tabela A.11: Dados experimentais II – Catalisador preparado com concentração de 1,5%, com 3 impregnações sucessivas sobre o suporte de vidro borossilicato. Degradação fotocatalítica do corante rodamina B ($V = 100 \text{ mL}$, $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8$)

<i>Vidro borossilicato</i>							
<i>Experimento 1</i>				<i>Experimento 2</i>			
<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>$\ln(C_0/C)$</i>	<i>C/C_0</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>$\ln(C_0/C)$</i>	<i>C/C_0</i>
0	0,8615	0	1	0	0,8595	0	1
10	0,8080	0,064113	0,937899	10	0,8220	0,044610	0,956370
20	0,7921	0,083897	0,919443	20	0,8014	0,069991	0,932403
30	0,7613	0,123648	0,883691	30	0,7875	0,087487	0,916230
40	0,7410	0,150674	0,860128	40	0,7620	0,120404	0,886562
50	0,7150	0,186393	0,829948	50	0,7420	0,147002	0,863293
60	0,7071	0,197503	0,820778	60	0,7271	0,167287	0,845957
<i>Experimento 3</i>				<i>Média dos três experimentos</i>			
<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>$\ln(C_0/C)$</i>	<i>C/C_0</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>$\ln(C_0/C)$</i>	<i>C/C_0</i>
0	0,8497	0	1	0	0,8569	0	1
10	0,8223	0,032778	0,967753	10	0,8174	0,047167	0,954007
20	0,8015	0,058398	0,943274	20	0,7983	0,070792	0,931706
30	0,7857	0,078308	0,924679	30	0,7781	0,096481	0,908200
40	0,7465	0,129488	0,878545	40	0,7498	0,133522	0,875078
50	0,7386	0,140127	0,869248	50	0,7318	0,157840	0,854163
60	0,7116	0,177367	0,837472	60	0,7152	0,180719	0,834736

Tabela A.12: Dados experimentais III – Erro percentual obtidos nos experimentos de degradação fotocatalítica do corante rodamina B ($V = 100 \text{ mL}$, $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8$), utilizando catalisador impregnado em suporte de vidro borossilicato, preparado com concentração de 1,5%, com 3 impregnações sucessivas

<i>Vidro borossilicato</i>		
<i>Tempo (min)</i>	<i>Erro (%)</i>	<i>$K_{exp} (\text{min}^{-1})$</i>
0	0	0,0032
10	1,57	
20	1,28	
30	2,38	
40	1,54	
50	2,47	
60	1,53	

Tabela A.13: Dados experimentais I V- Percentual de degradação da RB por (g cm⁻²) em função do tempo obtido pelo catalisador preparado com concentração de 1,5% de TiO₂, com 3 impregnações sucessivas sobre o suporte de vidro borossilicato

<i>Vidro borossilicato</i>					
$\{[1-(C/C_0)]/(\text{grama de catalis. depositado} \times \text{área})\}$					
<i>Tempo (min)</i>	<i>Experimento 1</i>	<i>Experimento 2</i>	<i>Experimento 3</i>	<i>Média</i>	<i>% de degradação</i>
0	0	0	0	0	0
10	0,026137	0,018363	0,013572	0,019357	1,9
20	0,033905	0,028450	0,023875	0,028743	2,8
30	0,048951	0,035257	0,031701	0,038636	3,8
40	0,058869	0,047743	0,051117	0,052576	5,2
50	0,071571	0,057537	0,055030	0,061379	6,1
60	0,075430	0,064833	0,068404	0,069556	6,9

A.4 Influência do TiO₂ utilizado

Neste estudo, as placas de vidro comum jateadas foram impregnadas com cinco camadas consecutivas nas concentrações de 1,5% e 3% de catalisador.

A atividade fotocatalítica dos catalisadores foi comparada pelas constantes aparentes de taxa obtidas na degradação e pelo percentual de degradação da rodamina B (metodologia descrita no item 2.7.1) ao longo de uma hora de irradiação. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela A.14.

Tabela A.14: Avaliação da atividade fotocatalítica do TiO₂ da Sigma Sul e do TiO₂ P-25 da Degussa

<i>Amostra</i>	<i>TiO₂ da Sigma Sul</i>		<i>TiO₂ P-25 da Degussa</i>	
Massa (g) de TiO ₂ em 100 mL de água	1,5	3,0	1,5	3,0
Massa de catalisador depositado por unidade de área da placa (g cm ⁻²)	6,41x10 ⁻³	9,08x10 ⁻³	2,70x10 ⁻³	3,45x10 ⁻³
k _{ap} (min ⁻¹)	0,0014	0,0016	0,0035	0,0038
Massa total perdida (%) após 3 reações	17	21,2	1,3	2,8
% de degradação da RB por g de catalisador por cm ²	1,5	2,1	18	14

Os resultados mostram que o TiO₂ da Sigma Sul não é foto-ativo na degradação do corante rodamina B, uma vez que o percentual de degradação é quase nula.

Observa-se também, que o TiO₂ da Sigma Sul apresenta um maior número de massa depositada sobre a superfície do vidro e uma ótima cobertura (Figura A.1 - a). Mas, após 3

reações de degradação consecutivas da rodamina B sobre a placa impregnada com esse catalisador, é possível observar que a impregnação não foi boa (Figura A.1 – b), uma vez que, de acordo com a Tabela A.16, ele perde aproximadamente 17% e 21 % de massa, enquanto que o TiO₂ P-25 da Degussa perde em média 2%.

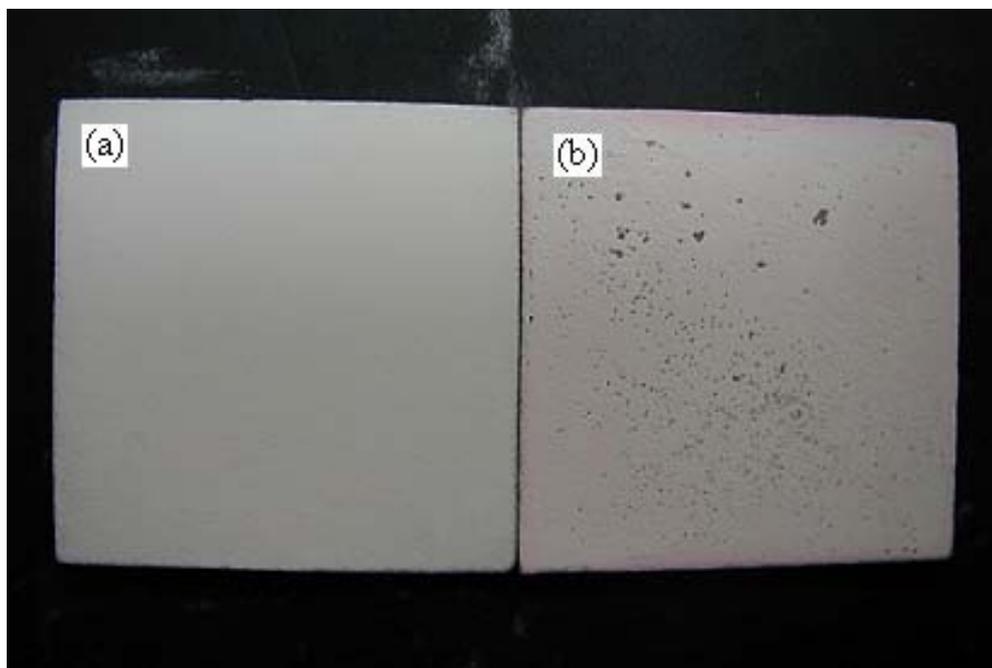


Figura A.1: Visualização do filme de TiO₂ da Sigma Sul: a) antes de 3 reações; b) após 3 reações de degradação da rodamina B

Tabela A.15: Dados experimentais I – Catalisadores preparados com concentração de 1,5% e 3% de TiO₂ P-25 da Degussa, com 5 impregnações sucessivas. Degradação fotocatalítica do corante rodamina B (V = 100 mL, C₀ = 20 mg L⁻¹, T = 20°C, pH = 8)

<i>1,5 % de TiO₂ P-25 da Degussa</i>				<i>3,0 % de TiO₂ P-25 da Degussa</i>			
<i>Experimento 1</i>				<i>Experimento 1</i>			
<i>Tempo (min)</i>	<i>Abs</i>	<i>ln(C₀/C)</i>	<i>C/C₀</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Abs</i>	<i>ln(C₀/C)</i>	<i>C/C₀</i>
0	0,8356	0	1	0	0,8322	0	1
10	0,8058	0,036314	0,964337	10	0,7956	0,044976	0,956020
20	0,7751	0,075158	0,927597	20	0,7703	0,077293	0,925619
30	0,7625	0,091548	0,912518	30	0,7529	0,100140	0,904710
40	0,7407	0,120554	0,886429	40	0,7382	0,119858	0,887046
50	0,7029	0,172935	0,841192	50	0,7030	0,168716	0,844749
60	0,6790	0,207529	0,812590	60	0,6987	0,174851	0,839582
<i>Experimento 2</i>				<i>Experimento 2</i>			
<i>Tempo (min)</i>	<i>Abs</i>	<i>ln(C₀/C)</i>	<i>C/C₀</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Abs</i>	<i>ln(C₀/C)</i>	<i>C/C₀</i>
0	0,8156	0	1	0	0,8832	0	1
10	0,8029	0,015694	0,984429	10	0,8420	0,047772	0,953351
20	0,7895	0,032524	0,967999	20	0,8037	0,094326	0,909986
30	0,7654	0,063525	0,938450	30	0,7695	0,137811	0,871264
40	0,7226	0,121068	0,885974	40	0,7332	0,186133	0,830163
50	0,6885	0,169409	0,844164	50	0,7013	0,230616	0,794044
60	0,6599	0,211836	0,809098	60	0,6843	0,255155	0,774796
<i>Experimento 3</i>				<i>Experimento 3</i>			
<i>Tempo (min)</i>	<i>Abs</i>	<i>ln(C₀/C)</i>	<i>C/C₀</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Abs</i>	<i>ln(C₀/C)</i>	<i>C/C₀</i>
0	0,8471	0	1	0	0,8456	0	1
10	0,7950	0,063477	0,938496	10	0,8123	0,040177	0,960620
20	0,7807	0,081628	0,921615	20	0,7954	0,061201	0,940634
30	0,7571	0,112323	0,893755	30	0,7527	0,116380	0,890137
40	0,7248	0,155923	0,855625	40	0,7218	0,158298	0,853595
50	0,6911	0,203534	0,815842	50	0,6987	0,190825	0,826277
60	0,6537	0,259170	0,771692	60	0,6668	0,237556	0,788553
<i>Média dos três experimentos</i>				<i>Média dos três experimentos</i>			
<i>Tempo (min)</i>	<i>Abs</i>	<i>ln(C₀/C)</i>	<i>C/C₀</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Abs</i>	<i>ln(C₀/C)</i>	<i>C/C₀</i>
0	0,8327	0	1	0	0,8536	0	1
10	0,8012	0,038495	0,962421	10	0,8166	0,044308	0,956664
20	0,7817	0,063103	0,939070	20	0,7898	0,077607	0,925413
30	0,7616	0,089132	0,914908	30	0,7583	0,118110	0,888704
40	0,7293	0,132515	0,876009	40	0,7310	0,154763	0,856935
50	0,6941	0,181959	0,833733	50	0,7010	0,196719	0,821690
60	0,6642	0,226178	0,797793	60	0,6832	0,222521	0,800977

Tabela A.16: Dados experimentais II – Erro percentual obtidos nos experimentos de degradação fotocatalítica do corante rodamina B ($V = 100 \text{ mL}$, $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8$), utilizando catalisador impregnado em suporte de vidro comum, preparado com concentração de 1,5% e 3 % de TiO_2 P-25, com 5 impregnações sucessivas

<i>TiO₂ P-25 Degussa</i>				
<i>Tempo (min)</i>	<i>1,5%</i>		<i>3,0%</i>	
	<i>Erro %</i>	<i>k_{ap} (min⁻¹)</i>	<i>Erro (%)</i>	<i>k_{ap} (min⁻¹)</i>
0	0	0,0035	0	0,0038
10	2,392529		0,384315	
20	2,686798		1,655992	
30	2,453052		1,886953	
40	2,015346		3,336118	
50	1,866861		3,123024	
60	2,841811		4,261433	

Tabela A.17: Dados experimentais III- Percentual de degradação da RB por (g cm^{-2}) em função do tempo obtido pelos catalisadores preparados com concentrações de 1,5% e 3 % de TiO_2 P-25, com 5 impregnações sucessivas

<i>TiO₂ P-25 Degussa</i>					
<i>1,5% - {[1-(C/C₀)]/(grama de catalis. depositado x área)}</i>					
<i>Tempo (min)</i>	<i>Experimento 1</i>	<i>Experimento 2</i>	<i>Experimento 3</i>	<i>Média</i>	<i>% de degradação</i>
0	0	0	0	0	0
10	0,032196	0,014240	0,056245	0,034227	3,4
20	0,065365	0,029265	0,071683	0,055437	5,5
30	0,078978	0,056287	0,097160	0,077475	7,7
40	0,102531	0,104277	0,132030	0,112946	11
50	0,143371	0,142511	0,168411	0,151431	15
60	0,169192	0,174579	0,208787	0,18418	18
<i>3,0% - {[1-(C/C₀)]/(grama de catalis. depositado x área)}</i>					
<i>Tempo (min)</i>	<i>Experimento 1</i>	<i>Experimento 2</i>	<i>Experimento 3</i>	<i>Média</i>	<i>% de degradação</i>
0	0	0	0	0	0
10	0,031026	0,032909	0,027782	0,030572	3
20	0,052473	0,063502	0,041881	0,052619	5,2
30	0,067224	0,090819	0,077505	0,078516	7,8
40	0,079685	0,119814	0,103284	0,100928	10
50	0,109525	0,145295	0,122556	0,125792	12
60	0,113170	0,158874	0,149169	0,140404	14

Tabela A.18: Dados experimentais IV – Catalisadores preparados com concentração de 1,5% e 3% de TiO₂ Sigma Sul, com 5 impregnações sucessivas. Degradação fotocatalítica do corante rodamina B (V = 100 mL, C₀ = 20 mg L⁻¹, T = 20°C, pH = 8)

<i>1,5% de TiO₂ Sigma Sul</i>				<i>3,0% de TiO₂ Sigma Sul</i>			
<i>Experimento 1</i>				<i>Experimento 1</i>			
<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>ln(C₀/C)</i>	<i>C/C₀</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>ln(C₀/C)</i>	<i>C/C₀</i>
0	0,8081	0	1	0	0,7837	0	1
10	0,7965	0,014459	0,985645	10	0,7792	0,005759	0,994258
20	0,7869	0,026585	0,973766	20	0,7646	0,024673	0,975628
30	0,7727	0,044795	0,956194	30	0,7462	0,049033	0,952150
40	0,7605	0,060710	0,941096	40	0,7285	0,073039	0,929565
50	0,7531	0,070488	0,931939	50	0,7235	0,079926	0,923185
60	0,7504	0,074079	0,928598	60	0,7201	0,084636	0,918846
<i>Experimento 2</i>				<i>Experimento 2</i>			
<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>ln(C₀/C)</i>	<i>C/C₀</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>ln(C₀/C)</i>	<i>C/C₀</i>
0	0,7880	0	1	0	0,7951	0	1
10	0,7779	0,012900	0,987183	10	0,7803	0,018789	0,981386
20	0,7760	0,015346	0,984772	20	0,7611	0,043703	0,957238
30	0,7735	0,018572	0,981589	30	0,7577	0,048180	0,952962
40	0,7715	0,021161	0,979061	40	0,7421	0,068984	0,933342
50	0,7684	0,025188	0,975127	50	0,7262	0,090642	0,913344
60	0,7657	0,028708	0,971791	60	0,7188	0,100885	0,904037
<i>Experimento 3</i>				<i>Experimento 3</i>			
<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>ln(C₀/C)</i>	<i>C/C₀</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>ln(C₀/C)</i>	<i>C/C₀</i>
0	0,7995	0	1	0	0,7789	0	1
10	0,7978	0,002129	0,997874	10	0,7711	0,010065	0,989986
20	0,7957	0,004764	0,995247	20	0,7683	0,013702	0,986391
30	0,7925	0,008794	0,991245	30	0,7628	0,020887	0,979330
40	0,7911	0,010562	0,989493	40	0,7565	0,029180	0,971241
50	0,7888	0,013474	0,986617	50	0,7497	0,038210	0,962511
60	0,7854	0,017793	0,982364	60	0,7414	0,049342	0,951855
<i>Média dos três experimentos</i>				<i>Média dos três experimentos</i>			
<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>ln(C₀/C)</i>	<i>C/C₀</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>ln(C₀/C)</i>	<i>C/C₀</i>
0	0,7985	0	1	0	0,7859	0	1
10	0,7907	0,009829	0,990234	10	0,7768	0,011538	0,988543
20	0,7862	0,015565	0,984595	20	0,7646	0,027360	0,973980
30	0,7795	0,024054	0,976346	30	0,7555	0,039360	0,961481
40	0,7743	0,030811	0,969884	40	0,7423	0,057068	0,944716
50	0,7701	0,036383	0,964561	50	0,7331	0,069593	0,933013
60	0,7671	0,0401193	0,960887	60	0,7267	0,078288	0,924910

Tabela A.19: Dados experimentais V – Erro percentual obtidos nos experimentos de degradação fotocatalítica do corante rodamina B ($V = 100 \text{ mL}$, $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8$), utilizando catalisador impregnado em suporte de vidro comum, preparado com concentração de 1,5% e 3 % de TiO_2 Sigma Sul, com 5 impregnações sucessivas

<i>TiO₂ Sigma Sul</i>				
<i>Tempo (min)</i>	<i>1,5%</i>		<i>3,0%</i>	
	<i>Erro %</i>	<i>k_{ap} (min⁻¹)</i>	<i>Erro (%)</i>	<i>k_{ap} (min⁻¹)</i>
0	0	0,0014	0	0,0016
10	0,672642		0,663212	
20	1,090986		1,51496	
30	1,854505		1,608271	
40	2,626119		2,439803	
50	2,98887		2,788316	
60	2,962606		2,64667	

Tabela A.20: Dados experimentais VI- Percentual de degradação da RB por (g cm^{-2}) em função do tempo obtido pelos catalisadores preparados com concentrações de 1,5% e 3 % de TiO_2 Sigma Sul, com 5 impregnações sucessivas

<i>TiO₂ Sigma Sul</i>					
<i>1,5% - {[1-(C/C₀)]/(grama de catalis. depositado x área)}</i>					
<i>Tempo (min)</i>	<i>Experimento 1</i>	<i>Experimento 2</i>	<i>Experimento 3</i>	<i>Média</i>	<i>% de degradação</i>
0	0	0	0	0	0
10	0,005453	0,005456	0,000938	0,003949	0,39
20	0,009966	0,006483	0,002096	0,006181	0,61
30	0,016641	0,007834	0,003860	0,009445	0,94
40	0,022376	0,008914	0,004633	0,011974	1,1
50	0,025854	0,010589	0,005901	0,014115	1,4
60	0,027123	0,012047	0,007776	0,015649	1,5
<i>3,0% - {[1-(C/C₀)]/(grama de catalis. depositado x área)}</i>					
<i>Tempo (min)</i>	<i>Experimento 1</i>	<i>Experimento 2</i>	<i>Experimento 3</i>	<i>Média</i>	<i>% de degradação</i>
0	0	0	0	0	0
10	0,001541	0,005442	0,003211	0,003397	0,33
20	0,006541	0,012501	0,004364	0,007800	0,78
30	0,012840	0,013752	0,006628	0,011072	1,1
40	0,018904	0,019488	0,009222	0,015868	1,5
50	0,020616	0,025334	0,012021	0,019320	1,9
60	0,021780	0,028055	0,015438	0,021753	2,1

A.5 Impregnação do TiO₂ no suporte pelo método suspensão

Tabela A.21: Dados experimentais I: obtidos a partir da degradação da RB utilizando catalisadores preparados com diferentes concentrações de TiO₂ com 3 impregnações sucessivas

<i>Amostra</i>	<i>T1</i>	<i>T2</i>	<i>T3</i>	<i>T4</i>
Concentração da solução de suspensão (%)	0,5	1,5	3,0	5,0
Número de impregnações sucessivas sobre o mesmo suporte	3	3	3	3
Massa (g) de catalisador depositado sobre o suporte	0,025	0,042	0,06	0,12
Área da placa (cm ²)	20,25	20,25	20,25	20,25
Massa de catalisador depositado por unidade de área de placa (g cm ⁻²)	1,23 x 10 ⁻³	2,07 x 10 ⁻³	3,0 x 10 ⁻³	4,9 x 10 ⁻³
Perda de massa (%) após 3 experimentos	16	4,8	6,7	5
% de degradação da rodamina B por g de catalisador por cm ² de área	33	35	19	8

Tabela A.22: Dados experimentais II: Catalisadores preparados com concentração de 0,5% e 1,5% de TiO₂, com 3 impregnações sucessivas. Degradação fotocatalítica do corante rodamina B (V = 100 mL, C₀ = 20 mg L⁻¹, T = 20°C, pH = 8)

<i>0,5 % de TiO₂</i>				<i>1,5 % de TiO₂</i>			
<i>Experimento 1</i>				<i>Experimento 1</i>			
<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>ln(C₀/C)</i>	<i>C/C₀</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>ln(C₀/C)</i>	<i>C/C₀</i>
0	0,7768	0	1	0	0,7822	0	1
10	0,7285	0,064195	0,937822	10	0,7657	0,021320	0,978906
20	0,7171	0,079968	0,923146	20	0,7065	0,101787	0,903222
30	0,7052	0,096701	0,907827	30	0,6682	0,157523	0,854257
40	0,6826	0,129274	0,878733	40	0,6293	0,217502	0,804526
50	0,6642	0,156600	0,855046	50	0,5833	0,293409	0,745717
60	0,6415	0,191374	0,825824	60	0,5486	0,354741	0,701355
<i>Experimento 2</i>				<i>Experimento 2</i>			
<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>ln(C₀/C)</i>	<i>C/C₀</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>ln(C₀/C)</i>	<i>C/C₀</i>
0	0,7636	0	1	0	0,7871	0	1
10	0,7384	0,033558	0,966998	10	0,7613	0,033328	0,967221
20	0,7234	0,054082	0,947355	20	0,7078	0,106194	0,899250
30	0,7020	0,084111	0,919329	30	0,6621	0,172939	0,841189
40	0,6622	0,142476	0,867208	40	0,6260	0,229005	0,795325
50	0,6546	0,154020	0,857255	50	0,5869	0,293501	0,745649
60	0,6398	0,176888	0,837873	60	0,5522	0,354445	0,701563
<i>Experimento 3</i>				<i>Experimento 3</i>			
<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>ln(C₀/C)</i>	<i>C/C₀</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>ln(C₀/C)</i>	<i>C/C₀</i>
0	0,7323	0	1	0	0,7819	0	1
10	0,7239	0,011537	0,988529	10	0,7610	0,027093	0,973270
20	0,7170	0,021114	0,979107	20	0,7080	0,099283	0,905487
30	0,6784	0,076453	0,926396	30	0,6630	0,164952	0,847935
40	0,6489	0,120912	0,886112	40	0,6247	0,224455	0,798951
50	0,6339	0,144299	0,865629	50	0,5849	0,290286	0,748050
60	0,6075	0,186838	0,829578	60	0,5490	0,353628	0,702136
<i>Média dos três experimentos</i>				<i>Média dos três experimentos</i>			
<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>ln(C₀/C)</i>	<i>C/C₀</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>ln(C₀/C)</i>	<i>C/C₀</i>
0	0,7575	0	1	0	0,7837	0	1
10	0,7302	0,036430	0,964450	10	0,7626	0,027247	0,973132
20	0,7191	0,051721	0,949869	20	0,7074	0,102421	0,902653
30	0,6952	0,085750	0,917851	30	0,6644	0,165138	0,847794
40	0,6645	0,130887	0,877351	40	0,6266	0,223654	0,799601
50	0,6509	0,151639	0,859310	50	0,5850	0,292399	0,746472
60	0,6296	0,185033	0,831092	60	0,5499	0,354271	0,701685

Tabela A.23: Dados experimentais III: Percentual de degradação da RB por (g cm^{-2}) em função do tempo obtido pelos catalisadores preparados com concentrações de 0,5% e 1,5% de TiO_2

<i>0,5% - $\{[1-(C/C_0)]/(\text{grama de catalis. depositado} \times \text{área})\}$</i>					
<i>Tempo (min)</i>	<i>Experimento 1</i>	<i>Experimento 2</i>	<i>Experimento 3</i>	<i>Média</i>	<i>% de degradação</i>
0	0	0	0	0	0
10	0,122821	0,065188	0,022658	0,070223	7
20	0,151810	0,103991	0,041270	0,099024	9
30	0,182070	0,159349	0,145390	0,162270	16
40	0,239539	0,262305	0,224963	0,242269	24
50	0,286328	0,281965	0,265425	0,277906	27
60	0,344052	0,320250	0,336636	0,333646	33
<i>1,5% - $\{[1-(C/C_0)]/(\text{grama de catalis. depositado} \times \text{área})\}$</i>					
<i>Tempo (min)</i>	<i>Experimento 1</i>	<i>Experimento 2</i>	<i>Experimento 3</i>	<i>Média</i>	<i>% de degradação</i>
0	0	0	0	0	0
10	0,024802	0,038540	0,031428	0,031590	3
20	0,113790	0,118459	0,111127	0,114459	11
30	0,171361	0,186726	0,178795	0,178961	17
40	0,229835	0,240653	0,236389	0,235625	23
50	0,298980	0,299061	0,296238	0,298093	29
60	0,351140	0,350896	0,350222	0,350753	35

Tabela A.24: Dados experimentais IV: Percentual de degradação da RB por (g cm^{-2}) em função do tempo obtido pelos catalisadores preparados com concentrações de 3,0% e 5,0% de TiO_2

<i>3,0% - $\{[1-(C/C_0)]/(\text{grama de catalis. depositado} \times \text{área})\}$</i>					
<i>Tempo (min)</i>	<i>Experimento 1</i>	<i>Experimento 2</i>	<i>Experimento 3</i>	<i>Média</i>	<i>% de degradação</i>
0	0	0	0	0	0
10	0,046306	0,054014	0,032031	0,044117	4
20	0,081300	0,081604	0,066183	0,076362	7
30	0,102973	0,109407	0,098744	0,103708	10
40	0,144310	0,145911	0,139684	0,143302	14
50	0,168944	0,169681	0,165245	0,167957	16
60	0,191674	0,189950	0,188791	0,190138	19
<i>5,0% - $\{[1-(C/C_0)]/(\text{grama de catalis. depositado} \times \text{área})\}$</i>					
<i>Tempo (min)</i>	<i>Experimento 1</i>	<i>Experimento 2</i>	<i>Experimento 3</i>	<i>Média</i>	<i>% de degradação</i>
0	0	0	0	0	0
10	0,014668	0,011289	0,013926	0,013295	1
20	0,025981	0,017307	0,025747	0,023011	2
30	0,043788	0,027957	0,048795	0,040180	4
40	0,059322	0,041962	0,065097	0,055460	5
50	0,074532	0,062037	0,072384	0,069651	6
60	0,091852	0,080888	0,088361	0,087034	8

Tabela A.25: Dados experimentais V: Catalisadores preparados com concentração de 3,0% e 5,0% de TiO₂, com 3 impregnações sucessivas. Degradação fotocatalítica do corante rodamina B (V = 100 mL, C₀ = 20 mg L⁻¹, T = 20°C, pH = 8)

3,0% de TiO₂				5,0% de TiO₂			
<i>Experimento 1</i>				<i>Experimento 1</i>			
<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>ln(C₀/C)</i>	<i>C/C₀</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>ln(C₀/C)</i>	<i>C/C₀</i>
0	0,7785	0	1	0	0,7603	0	1
10	0,7347	0,057907	0,943738	10	0,7332	0,036295	0,964356
20	0,7016	0,104006	0,901220	20	0,7123	0,065214	0,936867
30	0,6811	0,133660	0,874888	30	0,6794	0,112503	0,893595
40	0,6420	0,192781	0,824663	40	0,6507	0,155664	0,855846
50	0,6187	0,229748	0,794733	50	0,6226	0,199809	0,818887
60	0,5972	0,265117	0,767116	60	0,5906	0,252574	0,776799
<i>Experimento 2</i>				<i>Experimento 2</i>			
<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>ln(C₀/C)</i>	<i>C/C₀</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>ln(C₀/C)</i>	<i>C/C₀</i>
0	0,7756	0	1	0	0,7728	0	1
10	0,7247	0,067879	0,934373	10	0,7516	0,027816	0,972567
20	0,6987	0,104415	0,900851	20	0,7403	0,042965	0,957945
30	0,6725	0,142635	0,867071	30	0,7203	0,070352	0,932065
40	0,6381	0,195142	0,822718	40	0,6940	0,107548	0,898033
50	0,6157	0,230877	0,793837	50	0,6563	0,163402	0,849249
60	0,5966	0,26239	0,769211	60	0,6209	0,218850	0,803442
<i>Experimento 3</i>				<i>Experimento 3</i>			
<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>ln(C₀/C)</i>	<i>C/C₀</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>ln(C₀/C)</i>	<i>C/C₀</i>
0	0,7760	0	1	0	0,7624	0	1
10	0,7458	0,039695	0,961082	10	0,7366	0,034426	0,966159
20	0,7136	0,083830	0,919588	20	0,7147	0,064608	0,937434
30	0,6829	0,127804	0,880026	30	0,6720	0,126213	0,881427
40	0,6443	0,185988	0,830284	40	0,6418	0,172195	0,841815
50	0,6202	0,224111	0,799227	50	0,6283	0,193454	0,824108
60	0,5980	0,260562	0,770619	60	0,5987	0,241711	0,785283
<i>Média dos três experimentos</i>				<i>Média dos três experimentos</i>			
<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>ln(C₀/C)</i>	<i>C/C₀</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>ln(C₀/C)</i>	<i>C/C₀</i>
0	0,7767	0	1	0	0,7651	0	1
10	0,7350	0,055160	0,946398	10	0,7404	0,032846	0,967694
20	0,7046	0,097417	0,907220	20	0,7224	0,057596	0,944082
30	0,6788	0,134700	0,873995	30	0,6905	0,103023	0,902362
40	0,6414	0,191304	0,825888	40	0,6621	0,145136	0,865232
50	0,6182	0,228224	0,795932	50	0,6357	0,185555	0,830748
60	0,5972	0,262690	0,768982	60	0,6034	0,237712	0,788508

Os dados referentes aos catalisadores preparados com cinco impregnações estão descritos nas Tabelas A.14, A.15, A.16 e A.17).

A.5.1 Impregnação de TiO_2 em placas de vidro comum para a confecção de um reator do tipo labirinto

Foram utilizadas 13 placas de vidro comum impregnadas para a confecção de um reator do tipo labirinto. As medidas das placas são as seguintes: 12 placas de 0,034 m x 0,35 m e 1 placa com 0,072 m x 0,35 m.

As placas foram tratadas e jateadas com partículas de vidro, como descrito no item 2.5. A solução de suspensão foi preparada com 3 % de TiO_2 . Esta solução sofreu agitação em chapa magnética por 30 min. Em seguida, as placas foram imersas nesta por 30 min. Foram realizadas cinco impregnações sucessivas sendo que, entre cada impregnação as placas foram secas em estufa à 60°C por 30 min e calcinadas na mufla à 450°C por 30 min.

O reator de vidro comum do tipo labirinto foi confeccionado com 0,6 m de comprimento, 0,36 m de largura e 0,10 m de profundidade. Na parte interna deste reator, foram coladas divisórias de vidro com cola de silicone DOW CORNING 999 – A, formando uma espécie de labirinto para a passagem da solução a ser degradada. A construção e modelagem deste reator são descrito por SILVA, 2007. As placas de vidro comum impregnadas com TiO_2 foram colocadas no fundo deste reator, entre as divisórias de vidro.

A Figura A.2 ilustra a vista superior do reator labirinto confeccionado e as 13 placas de vidro impregnadas.

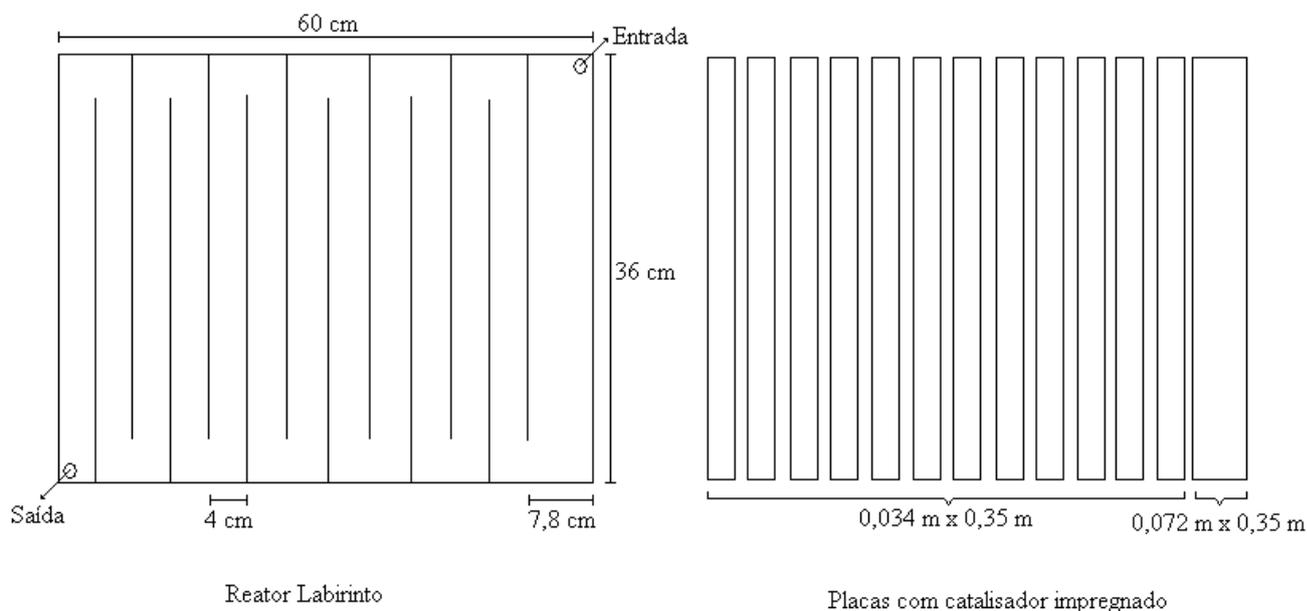


Figura A.2: Esquema do reator fotocatalítico do tipo labirinto e as 13 placas de vidro impregnadas com TiO_2

A Tabela A.26 mostra os resultados obtidos em relação à massa de catalisador depositada sobre cada placa de vidro comum, e as dimensões da mesma.

Tabela A.26: Dimensões das placas de vidro comum e a quantidade de massa (g) de TiO_2 depositada

<i>Placa</i>	<i>Dimensões: largura (m) x comprimento (m)</i>	<i>Massa (g) de TiO_2 depositada</i>
1	0,072 x 0,35	2,990
2	0,034 x 0,35	1,629
3	0,034 x 0,35	1,363
4	0,034 x 0,35	1,449
5	0,034 x 0,35	0,889
6	0,034 x 0,35	1,116
7	0,034 x 0,35	0,759
8	0,034 x 0,35	1,069
9	0,034 x 0,35	0,940
10	0,034 x 0,35	0,960
11	0,033 x 0,35	0,872
12	0,033 x 0,35	1,119
13	0,032 x 0,35	1,215

A Figura A.3 mostra as placas com o catalisador impregnado e a Figura 3.22 mostra as placas impregnadas com TiO_2 , posicionadas dentro do reator de vidro do tipo labirinto.



Figura A.3: Conjunto de placas de vidro impregnadas com TiO_2 .

Pela Figura A.3 observa-se o conjunto de placas impregnadas com TiO_2 P-25 da Degussa. É possível verificar que esta metodologia de impregnação obteve uma superfície homogênea e lisa.



Figura A.4: Conjunto de placas de vidro impregnadas com TiO_2 posicionadas dentro do reator de vidro do tipo labirinto

Após a impregnação do conjunto de placas, é possível visualizar pela Figura A.4, as placas posicionadas dentro do reator labirinto, de modo a formarem o fundo do reator.

Segundo Silva (2007), o reator do tipo labirinto foi operado, tendo como fonte de irradiação treze lâmpadas de luz negra tubulares, na degradação do fenol. A degradação do fenol foi realizada tendo como concentração inicial 50 mg.L^{-1} , num período de 3 horas. A irradiação incidente no reator foi medida por um radiômetro, sendo $0,940 \text{ mWcm}^{-2}$. Os resultados revelaram que a atividade do catalisador diminuiu consideravelmente, perdendo 78% de sua atividade inicial em 15 horas de operação, devido o depósito de uma substância não identificada em sua superfície.

A.6 Impregnação do TiO₂ no suporte pelo método sol-gel

Tabela A.27: Dados experimentais I: influência do aumento de percentual de álcool isopropílico ao isopropóxido de titânio nos catalisadores preparados por sol-gel

<i>Amostra</i>	<i>S1-A</i>	<i>S2</i>	<i>S3</i>	<i>S1 - B</i>
Razão entre isopropóxido de titânio: 2-propanol	1:3	1:4	1:5	1:3
Número de impregnações sucessivas sobre o mesmo suporte	3	3	3	5
Massa (g) de catalisador depositado sobre o suporte	0,075	0,030	0,028	0,086
Área da placa (cm ²)	30,8	20,25	20,25	31,35
Massa de catalisador depositado por área de placa (g cm ⁻²)	2,43 x 10 ⁻³	1,48 x 10 ⁻³	1,38 x 10 ⁻³	2,74 x 10 ⁻³
Perda de massa (%) após 3 experimentos	4	20	42,9	4,7
% de degradação da rodamina B por g de catalisador por cm ² de área	7,1	28	43	6,3

Tabela A.28: Dados experimentais II: Percentual de degradação da RB por (g cm⁻²) em função do tempo obtido pelos catalisadores S1A e S1B preparados por sol-gel

<i>S1A (1:3 – 3 impregnações) - {[1-(C/C₀)]/(grama de catalis. depositado x área)}</i>					
<i>Tempo (min)</i>	<i>Experimento 1</i>	<i>Experimento 2</i>	<i>Experimento 3</i>	<i>Média</i>	<i>% de degradação</i>
0	0	0	0	0	0
10	0,001387	0,014899	0,010713	0,009000	0,9
20	0,013925	0,031902	0,023801	0,023209	2,3
30	0,029015	0,043832	0,041030	0,037959	3,7
40	0,040999	0,052577	0,047767	0,047114	4,7
50	0,057254	0,063157	0,061959	0,060790	6,0
60	0,067740	0,076490	0,071237	0,071822	7,1
<i>S1B (1:3 – 5 impregnações) - {[1-(C/C₀)]/(grama de catalis. depositado x área)}</i>					
<i>Tempo (min)</i>	<i>Experimento 1</i>	<i>Experimento 2</i>	<i>Experimento 3</i>	<i>Média</i>	<i>% de degradação</i>
0	0	0	0	0	0
10	0,012209	0,013385	0,004784	0,010126	1,0
20	0,025810	0,021158	0,012790	0,019919	1,9
30	0,039969	0,030225	0,027711	0,032635	3,2
40	0,050924	0,035311	0,034864	0,040366	4,0
50	0,062251	0,046201	0,046517	0,051657	5,1
60	0,071396	0,062801	0,055897	0,063365	6,3

Tabela A.29: Dados experimentais III: Catalisadores (S1A e S1B) preparados por sol-gel. Degradação fotocatalítica do corante rodamina B ($V = 100 \text{ mL}$, $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8$)

<i>S1A</i>				<i>S1B</i>			
<i>Experimento 1</i>				<i>Experimento 1</i>			
<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>$\ln(C_0/C)$</i>	<i>C/C_0</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>$\ln(C_0/C)$</i>	<i>C/C_0</i>
0	0,7803	0	1	0	0,7990	0	1
10	0,7778	0,003209	0,996796	10	0,7727	0,033470	0,967084
20	0,7552	0,032696	0,967833	20	0,7434	0,072127	0,930413
30	0,7280	0,069377	0,932974	30	0,7129	0,114020	0,892240
40	0,7064	0,099497	0,905293	40	0,6893	0,147684	0,862703
50	0,6771	0,141859	0,867743	50	0,6649	0,183724	0,832165
60	0,6582	0,170170	0,843522	60	0,6452	0,213801	0,807509
<i>Experimento 2</i>				<i>Experimento 2</i>			
<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>$\ln(C_0/C)$</i>	<i>C/C_0</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>$\ln(C_0/C)$</i>	<i>C/C_0</i>
0	0,8128	0	1	0	0,7731	0	1
10	0,7852	0,034547	0,966043	10	0,7452	0,036756	0,963912
20	0,7537	0,075491	0,927288	20	0,7290	0,058735	0,942957
30	0,7316	0,105251	0,900098	30	0,7101	0,085003	0,918510
40	0,7154	0,127643	0,880167	40	0,6995	0,100043	0,904799
50	0,6958	0,155423	0,856053	50	0,6768	0,133033	0,875437
60	0,6711	0,191567	0,825664	60	0,6422	0,185509	0,830682
<i>Experimento 3</i>				<i>Experimento 3</i>			
<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>$\ln(C_0/C)$</i>	<i>C/C_0</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>$\ln(C_0/C)$</i>	<i>C/C_0</i>
0	0,8054	0	1	0	0,8113	0	1
10	0,7860	0,024382	0,975913	10	0,8012	0,012527	0,987551
20	0,7623	0,054999	0,946486	20	0,7843	0,033846	0,966720
30	0,7311	0,096789	0,907748	30	0,7528	0,074838	0,927894
40	0,7189	0,113617	0,892600	40	0,7377	0,095101	0,909281
50	0,6932	0,150020	0,860690	50	0,7131	0,129016	0,878960
60	0,6764	0,174554	0,839831	60	0,6933	0,157175	0,854554
<i>Média dos três experimentos</i>				<i>Média dos três experimentos</i>			
<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>$\ln(C_0/C)$</i>	<i>C/C_0</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>$\ln(C_0/C)$</i>	<i>C/C_0</i>
0	0,7995	0	1	0	0,7944	0	1
10	0,7830	0,020713	0,979584	10	0,7730	0,027584	0,972849
20	0,7570	0,054395	0,947202	20	0,7522	0,054903	0,946697
30	0,7302	0,090472	0,913607	30	0,7252	0,091287	0,912881
40	0,7135	0,113586	0,892687	40	0,7088	0,114276	0,892261
50	0,6887	0,149101	0,861496	50	0,6849	0,148591	0,862187
60	0,6685	0,178764	0,836339	60	0,6602	0,185495	0,830915

Tabela A.30: Dados experimentais IV: Catalisadores (S2 e S3) preparados por sol-gel. Degradação fotocatalítica do corante rodamina B ($V = 100 \text{ mL}$, $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8$)

S2				S3			
<i>Experimento 1</i>				<i>Experimento 1</i>			
<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>$\ln(C_0/C)$</i>	<i>C/C_0</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>$\ln(C_0/C)$</i>	<i>C/C_0</i>
0	0,7602	0	1	0	0,7835	0	1
10	0,7468	0,017784	0,982373	10	0,7638	0,025465	0,974856
20	0,7275	0,043968	0,956985	20	0,7117	0,096115	0,908360
30	0,7210	0,052942	0,948435	30	0,6853	0,133914	0,874665
40	0,6880	0,099793	0,905025	40	0,6688	0,158286	0,853606
50	0,6635	0,136053	0,872797	50	0,6399	0,202459	0,816720
60	0,6448	0,164641	0,848198	60	0,6206	0,233084	0,792087
<i>Experimento 2</i>				<i>Experimento 2</i>			
<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>$\ln(C_0/C)$</i>	<i>C/C_0</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>$\ln(C_0/C)$</i>	<i>C/C_0</i>
0	0,7689	0	1	0	0,7837	0	1
10	0,7487	0,026623	0,973729	10	0,7585	0,032683	0,967845
20	0,7341	0,046316	0,954741	20	0,7329	0,067017	0,935179
30	0,7125	0,076181	0,926648	30	0,7004	0,112375	0,893709
40	0,6984	0,096169	0,908311	40	0,6750	0,149314	0,861299
50	0,6662	0,143371	0,866433	50	0,6444	0,195707	0,822253
60	0,6417	0,180840	0,834569	60	0,6237	0,228357	0,795840
<i>Experimento 3</i>				<i>Experimento 3</i>			
<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>$\ln(C_0/C)$</i>	<i>C/C_0</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>$\ln(C_0/C)$</i>	<i>C/C_0</i>
0	0,7896	0	1	0	0,7756	0	1
10	0,7654	0,031128	0,969352	10	0,7564	0,025067	0,975245
20	0,7321	0,075609	0,927178	20	0,7254	0,066914	0,935276
30	0,7229	0,088256	0,915527	30	0,6978	0,105704	0,899691
40	0,7055	0,112620	0,893490	40	0,6654	0,153249	0,857916
50	0,6875	0,138465	0,870694	50	0,6425	0,188270	0,828392
60	0,6786	0,151495	0,859422	60	0,6279	0,211256	0,809567
<i>Média dos três experimentos</i>				<i>Média dos três experimentos</i>			
<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>$\ln(C_0/C)$</i>	<i>C/C_0</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>$\ln(C_0/C)$</i>	<i>C/C_0</i>
0	0,7729	0	1	0	0,7809	0	1
10	0,7536	0,025178	0,975151	10	0,7595	0,027738	0,972649
20	0,7312	0,055298	0,946301	20	0,7233	0,076682	0,926272
30	0,7188	0,072460	0,930203	30	0,6945	0,117331	0,889355
40	0,6973	0,102860	0,902275	40	0,6697	0,153616	0,857607
50	0,6724	0,139296	0,869974	50	0,6422	0,195479	0,822455
60	0,6550	0,165659	0,847396	60	0,6240	0,224232	0,799165

Tabela A.31: Dados experimentais V: Percentual de degradação da RB por (g cm^{-2}) em função do tempo obtido pelos catalisadores S2 e S3 preparados por sol-gel

<i>S2 (1:4 – 3 impregnações) - $\{[1-(C/C_0)]/(\text{grama de catalis. depositado} \times \text{área})\}$</i>					
<i>Tempo (min)</i>	<i>Experimento 1</i>	<i>Experimento 2</i>	<i>Experimento 3</i>	<i>Média</i>	<i>% de degradação</i>
0	0	0	0	0	0
10	0,029016	0,049898	0,06054	0,046485	4
20	0,070807	0,085963	0,143845	0,100205	10
30	0,084881	0,139319	0,166861	0,130354	13
40	0,156337	0,174149	0,210389	0,180292	18
50	0,209388	0,253689	0,255419	0,239499	23
60	0,24988	0,314209	0,277684	0,280591	28
<i>S3 (1:5 – 3 impregnações) - $\{[1-(C/C_0)]/(\text{grama de catalis. depositado} \times \text{área})\}$</i>					
<i>Tempo (min)</i>	<i>Experimento 1</i>	<i>Experimento 2</i>	<i>Experimento 3</i>	<i>Média</i>	<i>% de degradação</i>
0	0	0	0	0	0
10	0,044345	0,069040	0,064341	0,059242	5
20	0,161623	0,139175	0,168224	0,156340	15
30	0,221049	0,228214	0,260713	0,236659	23
40	0,258191	0,297801	0,369288	0,308427	30
50	0,323245	0,381635	0,446027	0,383636	38
60	0,366690	0,438346	0,494953	0,433330	43

A.7 Impregnação do TiO_2 no suporte utilizando ambos os métodos: sol-gel e suspensão

Tabela A.32: Dados experimentais I: resultados referentes à quantidade em massa de catalisador impregnado, perda de massa e percentual de degradação da RB obtido pelo catalisador preparado com ambos os métodos: sol-gel e suspensão

<i>Amostra</i>	<i>SG - S</i>
Número de impregnações sucessivas sobre o mesmo suporte	5
Massa (g) de catalisador depositado sobre o suporte	0,529
Área da placa (cm^2)	32,48
Massa de catalisador depositado por área de placa (g cm^{-2})	$1,62 \times 10^{-3}$
Perda de massa (%) após 3 experimentos	1,2
% de degradação da rodamina B por g de catalisador por cm^2 de área	1,31

Tabela A.33: Dados experimentais II: SG – S (sol-gel - suspensão). Degradação fotocatalítica do corante rodamina B ($V = 100 \text{ mL}$, $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8$)

<i>Experimento 1</i>				<i>Experimento 2</i>			
<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>$\ln(C_0/C)$</i>	<i>C/C_0</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>$\ln(C_0/C)$</i>	<i>C/C_0</i>
0	0,8164	0	1	0	0,7985	0	1
10	0,8090	0,009106	0,990936	10	0,7620	0,046788	0,954289
20	0,7736	0,053849	0,947575	20	0,7352	0,082592	0,92072
30	0,7380	0,100961	0,903969	30	0,6844	0,154192	0,857107
40	0,7027	0,149974	0,860730	40	0,6555	0,197337	0,820914
50	0,6771	0,187085	0,829373	50	0,6310	0,235229	0,790232
60	0,6376	0,247193	0,780990	60	0,6008	0,284473	0,752411
<i>Experimento 3</i>				<i>Média dos três experimentos</i>			
<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>$\ln(C_0/C)$</i>	<i>C/C_0</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>$\ln(C_0/C)$</i>	<i>C/C_0</i>
0	0,8213	0	1	0	0,8120	0	1
10	0,8087	0,015460	0,984658	10	0,7932	0,023785	0,976628
20	0,7656	0,070229	0,932181	20	0,7581	0,068890	0,933494
30	0,7318	0,115381	0,891026	30	0,7180	0,123511	0,884034
40	0,7127	0,141828	0,867771	40	0,6903	0,163046	0,849805
50	0,6817	0,186299	0,830026	50	0,6632	0,202938	0,816543
60	0,6513	0,231918	0,793011	60	0,6299	0,254528	0,775471

Tabela A.34: Dados experimentais III: Percentual de degradação da RB por (g cm^{-2}) em função do tempo obtido pelo catalisador SG – S (sol-gel - suspensão)

$\{[1-(C/C_0)]/(\text{grama de catalis. depositado} \times \text{área})\}$					
<i>Tempo (min)</i>	<i>Experimento 1</i>	<i>Experimento 2</i>	<i>Experimento 3</i>	<i>Média</i>	<i>% de degradação</i>
0	0	0	0	0	0
10	0,000528	0,002676	0,000900	0,001368	0,13
20	0,003051	0,004640	0,003977	0,003889	0,38
30	0,005589	0,008364	0,006391	0,006781	0,67
40	0,008106	0,010482	0,007754	0,008781	0,87
50	0,009931	0,012278	0,009968	0,010726	1,0
60	0,012747	0,014492	0,012139	0,013126	1,3

A.8 Impregnação do catalisador misto Nb₂O₅/TiO₂

A.8.1 Técnica 1 (MA)

Tabela A.35: Dados experimentais I: influência do incremento e aumento do percentual de Nb₂O₅ adicionado ao TiO₂ em relação à massa de catalisador impregnada no suporte, perda de massa e percentual de degradação (g cm⁻²)

<i>Amostra</i>	<i>MA-1</i>	<i>MA-2</i>	<i>MA-2*</i>	<i>MA-3</i>
Nb ₂ O ₅ :TiO ₂	10:90	20:80	20:80	30:70
Número de impregnações sucessivas sobre o mesmo suporte	3	3	3	3
Massa (g) de catalisador depositado sobre o suporte	0,0434	0,0673	0,031	0,0615
Área da placa (cm ²)	31,36	32,49	31,36	31,36
Massa de catalisador depositado por área de placa (g cm ⁻²)	1,38 x 10 ⁻³	2,07 x 10 ⁻³	9,88 x 10 ⁻⁴	1,95 x 10 ⁻³
Perda de massa (%) após 3 experimentos	16,40	35	12	43
% de degradação da rodamina B por g de catalisador por cm ² de área	32	21	38	23

Tabela A.36: Dados experimentais II: Percentual de degradação da RB por (g cm⁻²) em função do tempo obtido pelos catalisadores MA-1 e MA-3

<i>MA-1(10:90)- {[1-(C/C₀)]/(grama de catalis. depositado x área)}</i>					
<i>Tempo (min)</i>	<i>Experimento 1</i>	<i>Experimento 2</i>	<i>Experimento 3</i>	<i>Média</i>	<i>% de degradação</i>
0	0	0	0	0	0
10	0,038455	0,039016	0,067026	0,048166	4
20	0,105149	0,124871	0,123056	0,117692	11
30	0,166919	0,180369	0,176677	0,174655	17
40	0,196736	0,241814	0,235220	0,224590	22
50	0,246617	0,296373	0,283605	0,275532	27
60	0,295754	0,347490	0,340577	0,327941	32
<i>MA-3(30:70)- {[1-(C/C₀)]/(grama de catalis. depositado x área)}</i>					
<i>Tempo (min)</i>	<i>Experimento 1</i>	<i>Experimento 2</i>	<i>Experimento 3</i>	<i>Média</i>	<i>% de degradação</i>
0	0	0	0	0	0
10	0,030615	0,031721	0,030698	0,031011	3
20	0,064617	0,084948	0,073063	0,074209	7
30	0,100573	0,111651	0,119846	0,110690	11
40	0,146756	0,137458	0,173312	0,152509	15
50	0,175613	0,202424	0,212053	0,196696	19
60	0,214240	0,234055	0,262574	0,236956	23

Tabela A.37: Dados experimentais III: Catalisadores (MA-1 e MA-3). Degradação fotocatalítica do corante rodamina B ($V = 100 \text{ mL}$, $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8$)

<i>MA - 1</i>				<i>MA - 3</i>			
<i>Experimento 1</i>				<i>Experimento 1</i>			
<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>$\ln(C_0/C)$</i>	<i>C/C_0</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>$\ln(C_0/C)$</i>	<i>C/C_0</i>
0	0,7910	0	1	0	0,7960	0	1
10	0,7496	0,053758	0,947661	10	0,7490	0,060860	0,940955
20	0,6778	0,154446	0,856890	20	0,6968	0,133101	0,875377
30	0,6113	0,257710	0,772819	30	0,6416	0,215634	0,806030
40	0,5792	0,311650	0,732238	40	0,5707	0,332736	0,716960
50	0,5255	0,408948	0,664349	50	0,5264	0,413538	0,661307
60	0,4726	0,515049	0,597472	60	0,4671	0,533056	0,586809
<i>Experimento 2</i>				<i>Experimento 2</i>			
<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>$\ln(C_0/C)$</i>	<i>C/C_0</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>$\ln(C_0/C)$</i>	<i>C/C_0</i>
0	0,7981	0	1	0	0,7873	0	1
10	0,7607	0,047995	0,953139	10	0,7519	0,046006	0,955036
20	0,6784	0,162497	0,850019	20	0,6925	0,128301	0,879588
30	0,6252	0,244162	0,783360	30	0,6627	0,172287	0,841738
40	0,5663	0,343110	0,709560	40	0,6339	0,216718	0,805157
50	0,5140	0,440011	0,644030	50	0,5614	0,338176	0,713070
60	0,4650	0,540196	0,582634	60	0,5261	0,403118	0,668233
<i>Experimento 3</i>				<i>Experimento 3</i>			
<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>$\ln(C_0/C)$</i>	<i>C/C_0</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>$\ln(C_0/C)$</i>	<i>C/C_0</i>
0	0,8163	0	1	0	0,8043	0	1
10	0,7523	0,081647	0,921597	10	0,7772	0,034275	0,966306
20	0,6988	0,155417	0,856058	20	0,7398	0,083592	0,919806
30	0,6476	0,231509	0,793336	30	0,6985	0,141037	0,868457
40	0,5917	0,321782	0,724856	40	0,6513	0,211002	0,809772
50	0,5455	0,403079	0,668259	50	0,6171	0,264941	0,767251
60	0,4911	0,508134	0,601617	60	0,5725	0,339960	0,711799
<i>Média dos três experimentos</i>				<i>Média dos três experimentos</i>			
<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>$\ln(C_0/C)$</i>	<i>C/C_0</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>$\ln(C_0/C)$</i>	<i>C/C_0</i>
0	0,8018	0	1	0	0,7958	0	1
10	0,7542	0,061133	0,940799	10	0,7593	0,047047	0,954099
20	0,6850	0,157453	0,854322	20	0,7097	0,114998	0,891590
30	0,6280	0,244460	0,783172	30	0,6676	0,176319	0,838742
40	0,5790	0,325514	0,722218	40	0,6186	0,253485	0,777296
50	0,5283	0,417346	0,658879	50	0,5683	0,338885	0,713876
60	0,4762	0,521126	0,593907	60	0,5219	0,425378	0,655614

Tabela A.38: Dados experimentais IV: Catalisadores (MA-2 e MA-2*). Degradação fotocatalítica do corante rodamina B ($V = 100 \text{ mL}$, $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8$)

<i>MA - 2</i>				<i>MA - 2*</i>			
<i>Experimento 1</i>				<i>Experimento 1</i>			
<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>$\ln(C_0/C)$</i>	<i>C/C_0</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>$\ln(C_0/C)$</i>	<i>C/C_0</i>
0	0,8037	0	1	0	0,8166	0	1
10	0,7524	0,065958	0,936170	10	0,7231	0,121602	0,885501
20	0,7210	0,108587	0,897101	20	0,7135	0,134967	0,873745
30	0,6756	0,173625	0,840612	30	0,6763	0,188513	0,828190
40	0,6303	0,243030	0,784248	40	0,6244	0,268358	0,764634
50	0,5633	0,355414	0,700883	50	0,5963	0,314405	0,73022
60	0,5411	0,395622	0,673261	60	0,5607	0,375963	0,686627
<i>Experimento 2</i>				<i>Experimento 2</i>			
<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>$\ln(C_0/C)$</i>	<i>C/C_0</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>$\ln(C_0/C)$</i>	<i>C/C_0</i>
0	0,8159	0	1	0	0,8078	0	1
10	0,7634	0,066510	0,935654	10	0,7393	0,088611	0,915202
20	0,7156	0,131170	0,877068	20	0,6949	0,150547	0,860238
30	0,6694	0,197910	0,820444	30	0,6283	0,251297	0,777792
40	0,6098	0,291161	0,747396	40	0,5927	0,309626	0,733721
50	0,5617	0,373324	0,688442	50	0,5169	0,446465	0,639886
60	0,5247	0,441465	0,643094	60	0,4947	0,490363	0,612404
<i>Experimento 3</i>				<i>Experimento 3</i>			
<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>$\ln(C_0/C)$</i>	<i>C/C_0</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>$\ln(C_0/C)$</i>	<i>C/C_0</i>
0	0,7954	0	1	0	0,7956	0	1
10	0,7427	0,068553	0,933744	10	0,7224	0,096518	0,907994
20	0,6955	0,134214	0,874403	20	0,6878	0,145598	0,864505
30	0,6437	0,211612	0,809278	30	0,6353	0,224999	0,798517
40	0,6118	0,262440	0,769173	40	0,5845	0,308340	0,734666
50	0,5444	0,379161	0,684436	50	0,5344	0,397952	0,671694
60	0,5175	0,429836	0,650616	60	0,5081	0,448418	0,638638
<i>Média dos três experimentos</i>				<i>Média dos três experimentos</i>			
<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>$\ln(C_0/C)$</i>	<i>C/C_0</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>$\ln(C_0/C)$</i>	<i>C/C_0</i>
0	0,8050	0	1	0	0,8066	0	1
10	0,7528	0,067007	0,935189	10	0,7282	0,102243	0,902899
20	0,7107	0,124657	0,882857	20	0,6987	0,143704	0,866162
30	0,6629	0,194382	0,823445	30	0,6466	0,221603	0,801499
40	0,6173	0,265544	0,766939	40	0,6005	0,295441	0,744340
50	0,5564	0,369299	0,691254	50	0,5492	0,386274	0,680601
60	0,5277	0,422308	0,655657	60	0,5211	0,438248	0,645890

Tabela A.39: Dados experimentais II: Percentual de degradação da RB por (g cm^{-2}) em função do tempo obtido pelos catalisadores MA-2 e MA-2*

<i>MA-2(20:80)- {[1-(C/C₀)]/(grama de catalis. depositado x área)}</i>					
<i>Tempo (min)</i>	<i>Experimento 1</i>	<i>Experimento 2</i>	<i>Experimento 3</i>	<i>Média</i>	<i>% de degradação</i>
0	0	0	0	0	0
10	0,029192	0,043816	0,045418	0,039573	3
20	0,047059	0,083710	0,086096	0,072475	7
30	0,072894	0,122268	0,130739	0,108906	10
40	0,098671	0,172010	0,158231	0,143354	14
50	0,136797	0,212154	0,216318	0,188895	18
60	0,149429	0,243034	0,239501	0,211196	21
<i>MA-2*(20:80)- {[1-(C/C₀)]/(grama de catalis. depositado x área)}</i>					
<i>Tempo (min)</i>	<i>Experimento 1</i>	<i>Experimento 2</i>	<i>Experimento 3</i>	<i>Média</i>	<i>% de degradação</i>
0	0	0	0	0	0
10	0,117778	0,095549	0,103670	0,105666	10
20	0,129871	0,157481	0,152673	0,146675	14
30	0,176730	0,250379	0,227026	0,218045	21
40	0,242106	0,300036	0,298972	0,280372	28
50	0,277503	0,405768	0,369927	0,351066	35
60	0,322347	0,436734	0,407175	0,388752	38

A.8.2 Técnica 2 (MI)

Tabela A.40: Dados experimentais I: influência do incremento e aumento do percentual de Nb_2O_5 impregnado ao TiO_2 em relação à massa de catalisador impregnada no suporte, perda de massa e percentual de degradação

<i>Amostra</i>	<i>MI-1</i>	<i>MI-2</i>	<i>MI-3</i>
$\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$	10:90	20:80	30:70
Número de impregnações sucessivas sobre o mesmo suporte	3	3	3
Massa (g) de catalisador depositado sobre o suporte	0,086	0,038	0,033
Área da placa (cm^2)	30,25	30,25	29,46
Massa de catalisador depositado por área de placa (g cm^{-2})	$2,84 \times 10^{-3}$	$1,25 \times 10^{-3}$	$1,03 \times 10^{-3}$
Perda de massa (%) após 3 experimentos	0	0	0
% de degradação da rodamina B por g de catalisador por cm^2 de área	14	24	26

Tabela A.41: Dados experimentais II: Catalisadores (MI-1 e MI-2). Degradação fotocatalítica do corante rodamina B ($V = 100 \text{ mL}$, $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8$)

<i>MI - 1</i>				<i>MI - 2</i>			
<i>Experimento 1</i>				<i>Experimento 1</i>			
<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>$\ln(C_0/C)$</i>	<i>C/C_0</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>$\ln(C_0/C)$</i>	<i>C/C_0</i>
0	0,8104	0	1	0	0,7819	0	1
10	0,7483	0,079724	0,923371	10	0,7518	0,039257	0,961504
20	0,6855	0,167379	0,845879	20	0,7266	0,073351	0,929275
30	0,6322	0,248322	0,780109	30	0,6826	0,135818	0,873002
40	0,5901	0,317236	0,728159	40	0,6472	0,189071	0,827727
50	0,5458	0,395275	0,673495	50	0,6163	0,237993	0,788208
60	0,4862	0,510908	0,599951	60	0,5760	0,305619	0,736667
<i>Experimento 2</i>				<i>Experimento 2</i>			
<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>$\ln(C_0/C)$</i>	<i>C/C_0</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>$\ln(C_0/C)$</i>	<i>C/C_0</i>
0	0,8355	0	1	0	0,7902	0	1
10	0,7736	0,076975	0,925913	10	0,7406	0,064825	0,937231
20	0,7127	0,158970	0,853022	20	0,7011	0,119636	0,887244
30	0,6657	0,227191	0,796768	30	0,6759	0,156241	0,855353
40	0,6217	0,295573	0,744105	40	0,6404	0,210193	0,810428
50	0,5727	0,377668	0,685458	50	0,5835	0,303242	0,738421
60	0,5258	0,463109	0,629324	60	0,5451	0,371317	0,689825
<i>Experimento 3</i>				<i>Experimento 3</i>			
<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>$\ln(C_0/C)$</i>	<i>C/C_0</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>$\ln(C_0/C)$</i>	<i>C/C_0</i>
0	0,7962	0	1	0	0,8111	0	1
10	0,7308	0,085711	0,917860	10	0,7727	0,048500	0,952657
20	0,6860	0,148973	0,861593	20	0,7469	0,082460	0,920848
30	0,6400	0,218382	0,803818	30	0,7012	0,145598	0,864505
40	0,6121	0,262955	0,768777	40	0,6764	0,181607	0,833929
50	0,5559	0,359262	0,698191	50	0,6318	0,249818	0,778942
60	0,5047	0,455886	0,633886	60	0,5876	0,322345	0,724448
<i>Média dos três experimentos</i>				<i>Média dos três experimentos</i>			
<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>$\ln(C_0/C)$</i>	<i>C/C_0</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>$\ln(C_0/C)$</i>	<i>C/C_0</i>
0	0,8140	0	1	0	0,7944	0	1
10	0,7509	0,080803	0,922381	10	0,7550	0,050861	0,950464
20	0,6947	0,158441	0,853498	20	0,7248	0,091815	0,912456
30	0,6459	0,231299	0,793565	30	0,6865	0,145886	0,864287
40	0,6079	0,291921	0,747014	40	0,6546	0,193624	0,824028
50	0,5581	0,377402	0,685715	50	0,6105	0,263684	0,768524
60	0,5055	0,476635	0,621053	60	0,5695	0,333094	0,716980

Tabela A.42: Dados experimentais III: Percentual de degradação da RB por (g cm^{-2}) em função do tempo obtido pelos catalisadores MI-1, MI-2 e MI-3

<i>MI-1 (10:90) - $\{[1-(C/C_0)]/(\text{grama de catalis. depositado} \times \text{área})\}$</i>					
<i>Tempo (min)</i>	<i>Experimento 1</i>	<i>Experimento 2</i>	<i>Experimento 3</i>	<i>Média</i>	<i>% de degradação</i>
0	0	0	0	0	0
10	0,029456	0,028479	0,031574	0,029836	2,9
20	0,059243	0,056497	0,053203	0,056315	5,6
30	0,084525	0,078121	0,075411	0,079352	7,9
40	0,104494	0,098364	0,088881	0,097246	9,7
50	0,125507	0,120908	0,116013	0,120809	12
60	0,153776	0,142486	0,140732	0,145665	14
<i>MI-2 (20:80) - $\{[1-(C/C_0)]/(\text{grama de catalis. depositado} \times \text{área})\}$</i>					
<i>Tempo (min)</i>	<i>Experimento 1</i>	<i>Experimento 2</i>	<i>Experimento 3</i>	<i>Média</i>	<i>% de degradação</i>
0	0	0	0	0	0
10	0,033489	0,054605	0,041186	0,043094	4,3
20	0,061527	0,098092	0,068858	0,076159	7,6
30	0,110481	0,125835	0,117873	0,118063	11
40	0,149867	0,164917	0,144472	0,153086	15
50	0,184247	0,227559	0,192308	0,201371	20
60	0,229085	0,269834	0,239714	0,246211	24
<i>MI-3 (30:70) - $\{[1-(C/C_0)]/(\text{grama de catalis. depositado} \times \text{área})\}$</i>					
<i>Tempo (min)</i>	<i>Experimento 1</i>	<i>Experimento 2</i>	<i>Experimento 3</i>	<i>Média</i>	<i>% de degradação</i>
0	0	0	0	0	0
10	0,021775	0,064770	0,043296	0,043280	4,3
20	0,065459	0,099238	0,082077	0,082258	8,2
30	0,098918	0,157190	0,136662	0,130923	13
40	0,134104	0,198097	0,188325	0,173509	17
50	0,179513	0,235596	0,221660	0,212256	21
60	0,218815	0,303269	0,271199	0,264428	26

Tabela A.43: Dados experimentais IV: Catalisador (MI-3). Degradação fotocatalítica do corante rodamina B ($V = 100 \text{ mL}$, $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8$)

<i>MI - 3</i>							
<i>Experimento 1</i>				<i>Experimento 2</i>			
<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>$\ln(C_0/C)$</i>	<i>C/C_0</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>$\ln(C_0/C)$</i>	<i>C/C_0</i>
0	0,7747	0	1	0	0,8147	0	1
10	0,7583	0,021397	0,978831	10	0,7634	0,065038	0,937032
20	0,7254	0,065753	0,936362	20	0,7361	0,101454	0,903523
30	0,7002	0,101110	0,903834	30	0,6902	0,165839	0,847183
40	0,6737	0,139691	0,869627	40	0,6578	0,213919	0,807414
50	0,6395	0,191789	0,825481	50	0,6281	0,260121	0,770959
60	0,6099	0,239181	0,787272	60	0,5745	0,349320	0,705168
<i>Experimento 3</i>				<i>Média dos três experimentos</i>			
<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>$\ln(C_0/C)$</i>	<i>C/C_0</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>$\ln(C_0/C)$</i>	<i>C/C_0</i>
0	0,7745	0	1	0	0,7879	0	1
10	0,7419	0,043003	0,957908	10	0,7545	0,043146	0,957924
20	0,7127	0,083157	0,920207	20	0,7247	0,083455	0,920031
30	0,6716	0,142555	0,867140	30	0,6873	0,136501	0,872719
40	0,6323	0,202221	0,816914	40	0,6547	0,185277	0,831318
50	0,6076	0,242701	0,784506	50	0,6250	0,231573	0,793649
60	0,57-3	0,306055	0,736346	60	0,5849	0,298185	0,742929

A.9 Desativação

A.9.1 Desativação dos catalisadores preparados por suspensão

Tabela A.44: Dados experimentais I: Catalisadores T2, T3 e outro. Degradação fotocatalítica do corante rodamina B ($V = 100 \text{ mL}$, $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8$)

<i>Amostra T2</i>								
<i>Tempo (min)</i>	<i>1 hora</i>		<i>4 horas</i>		<i>7 horas</i>		<i>10 horas</i>	
	<i>ABS 553 nm</i>	<i>ln(C₀/C)</i>						
0	0,7603	0	0,7697	0	0,7650	0	0,7926	0
10	0,7331	0,03643	0,7544	0,02007	0,7562	0,01157	0,7846	0,01014
20	0,7226	0,05085	0,7403	0,03894	0,7450	0,02649	0,7805	0,01538
30	0,7125	0,06493	0,7301	0,05281	0,7389	0,03471	0,7699	0,02905
40	0,6989	0,08420	0,7164	0,07162	0,7263	0,05191	0,7620	0,03937
50	0,6845	0,10502	0,7081	0,08341	0,7129	0,07053	0,7570	0,04595
60	0,6655	0,13317	0,6978	0,09806	0,6995	0,08951	0,7485	0,05724
<i>Amostra T3</i>								
<i>Tempo (min)</i>	<i>1 hora</i>		<i>4 horas</i>		<i>7 horas</i>		<i>10 horas</i>	
	<i>ABS 553 nm</i>	<i>ln(C₀/C)</i>						
0	0,7522	0	0,8076	0	0,8032	0	0,8187	0
10	0,7296	0,03050	0,7934	0,01773	0,7950	0,01026	0,8078	0,01340
20	0,7130	0,05352	0,7755	0,04055	0,7769	0,03329	0,7943	0,03025
30	0,7015	0,06978	0,7615	0,05877	0,7656	0,04794	0,7834	0,04407
40	0,6869	0,09081	0,7494	0,07479	0,7505	0,06786	0,7687	0,06301
50	0,6676	0,11931	0,7310	0,09965	0,7302	0,08303	0,7566	0,07888
60	0,6543	0,13943	0,7209	0,11356	0,7253	0,10201	0,7436	0,09621
<i>Outro</i>								
<i>Tempo (min)</i>	<i>1 hora</i>		<i>4 horas</i>		<i>7 horas</i>		<i>10 horas</i>	
	<i>ABS 553 nm</i>	<i>ln(C₀/C)</i>						
0	0,7895	0	0,8189	0	0,7648	0	0,7944	0
10	0,7468	0,05560	0,7991	0,02447	0,7318	0,04410	0,7688	0,03275
20	0,7240	0,08660	0,7567	0,07899	0,7125	0,07083	0,7384	0,07310
30	0,6889	0,13630	0,7176	0,13205	0,6784	0,11987	0,7099	0,11246
40	0,6601	0,17900	0,6960	0,16261	0,6494	0,16356	0,6746	0,16346
50	0,6286	0,22790	0,6572	0,21997	0,6265	0,19946	0,6539	0,19463
60	0,5987	0,27663	0,6191	0,27969	0,5960	0,24937	0,6302	0,23155

Tabela A.45: Dados experimentais II: continuação

<i>Outro</i>								
<i>Tempo (min)</i>	<i>13 horas</i>		<i>16 horas</i>		<i>19 horas</i>		<i>22 horas</i>	
	<i>ABS 553 nm</i>	<i>ln(C₀/C)</i>						
0	0,8617	0	0,9901	0	0,7816	0	0,7823	0
10	0,8403	0,02514	0,9610	0,02983	0,7583	0,03026	0,7510	0,04083
20	0,7985	0,07617	0,9294	0,06326	0,7338	0,06310	0,7247	0,07648
30	0,7733	0,10824	0,8920	0,10434	0,6997	0,11069	0,6943	0,11933
40	0,7508	0,13776	0,8660	0,13392	0,6719	0,15123	0,6772	0,14427
50	0,7314	0,16394	0,8212	0,18703	0,6639	0,16321	0,6653	0,16200
60	0,6963	0,21312	0,7995	0,21381	0,6294	0,21657	0,6415	0,19842
<i>Tempo (min)</i>	<i>25 horas</i>		<i>28 horas</i>		<i>31 horas</i>		<i>34 horas</i>	
	<i>ABS 553 nm</i>	<i>ln(C₀/C)</i>						
0	0,8785	0	0,8441	0	0,7832	0	0,7407	0
10	0,8493	0,03380	0,8158	0,03410	0,7671	0,02077	0,7207	0,02737
20	0,8285	0,05859	0,7852	0,07233	0,7443	0,05094	0,7076	0,04571
30	0,8017	0,09148	0,7663	0,09669	0,7259	0,07597	0,6861	0,07657
40	0,7674	0,13520	0,7423	0,12851	0,7001	0,11216	0,6605	0,11459
50	0,7386	0,17345	0,7213	0,15721	0,6752	0,14837	0,6426	0,14207
60	0,7186	0,20091	0,7994	0,18661	0,6463	0,19212	0,6168	0,18305
<i>Tempo (min)</i>	<i>37 horas</i>		<i>40 horas</i>		<i>43 horas</i>		<i>46 horas</i>	
	<i>ABS 553 nm</i>	<i>ln(C₀/C)</i>						
0	0,7652	0	0,7884	0	0,7742	0	0,7667	0
10	0,7508	0,01899	0,7725	0,02037	0,7553	0,02471	0,7541	0,01657
20	0,7316	0,04490	0,7411	0,06187	0,7335	0,05400	0,7352	0,04195
30	0,7044	0,08279	0,7162	0,09604	0,7118	0,08403	0,7157	0,06883
40	0,6849	0,11086	0,6978	0,12207	0,6934	0,11022	0,6905	0,10468
50	0,6602	0,14759	0,6825	0,14424	0,6673	0,14859	0,6627	0,14577
60	0,6332	0,18935	0,6675	0,16646	0,6458	0,18134	0,6475	0,16897

Tabela A.46: Dados experimentais III: continuação

<i>Outro</i>								
<i>Tempo (min)</i>	<i>49 horas</i>		<i>52 horas</i>		<i>55 horas</i>		<i>58 horas</i>	
	<i>ABS 553 nm</i>	<i>ln(C₀/C)</i>						
0	0,7685	0	0,7614	0	0,7943	0	0,7614	0
10	0,7501	0,02423	0,7392	0,02959	0,7788	0,01970	0,7497	0,01548
20	0,7377	0,04090	0,7273	0,04582	0,7636	0,03941	0,7317	0,03978
30	0,7163	0,07034	0,7008	0,08293	0,7407	0,06986	0,7138	0,06455
40	0,6977	0,09665	0,6843	0,10676	0,7247	0,09170	0,6908	0,09730
50	0,6718	0,13448	0,6678	0,13117	0,6914	0,13874	0,6731	0,12326
60	0,6468	0,17240	0,7614	0,15772	0,6734	0,16512	0,6499	0,15834
<i>Tempo (min)</i>	<i>61 horas</i>		<i>64 horas</i>		<i>67 horas</i>		<i>70 horas</i>	
	<i>ABS 553 nm</i>	<i>ln(C₀/C)</i>						
0	0,7544	0	0,7451	0	0,7919	0	0,7467	0
10	0,7365	0,02401	0,7343	0,01460	0,7720	0,02545	0,7343	0,01674
20	0,7191	0,04792	0,7143	0,04221	0,7537	0,04944	0,7258	0,02838
30	0,7016	0,07255	0,6978	0,06558	0,7394	0,06859	0,7124	0,04702
40	0,6843	0,09752	0,6758	0,09762	0,7268	0,08578	0,7039	0,05902
50	0,6639	0,12779	0,6566	0,12644	0,7098	0,10945	0,6823	0,09019
60	0,6553	0,14083	0,6452	0,14395	0,6979	0,12635	0,6732	0,10362

A.9.2 Desativação do catalisador preparado por sol - gel**Tabela A.47:** Dados experimentais I: Catalisador S3 (1:5). Degradação fotocatalítica do corante rodamina B (V = 100 mL, C₀ = 20 mg L⁻¹, T = 20°C, pH = 8)

<i>S3 (1:5)</i>								
<i>Tempo (min)</i>	<i>1 hora</i>		<i>4 horas</i>		<i>7 horas</i>		<i>10 horas</i>	
	<i>ABS 553 nm</i>	<i>ln(C₀/C)</i>						
0	0,7677	0	0,7893	0	0,7655	0	0,7739	0
10	0,7425	0,03337	0,7726	0,02138	0,7525	0,01712	0,7692	0,00609
20	0,7270	0,05447	0,7568	0,04204	0,7466	0,02500	0,7602	0,01786
30	0,7046	0,08576	0,7402	0,06422	0,7331	0,04324	0,7472	0,03511
40	0,6820	0,11836	0,7126	0,10222	0,7244	0,05518	0,7348	0,05184
50	0,6566	0,15632	0,6884	0,13677	0,7159	0,06698	0,7263	0,06348
60	0,6315	0,19530	0,6774	0,15288	0,7012	0,08773	0,7172	0,07608

A.9.3 Desativação do catalisador misto Nb_2O_5/TiO_2

Tabela A.48: Dados experimentais I: catalisador misto MI – 1 (10:90). Degradação fotocatalítica do corante rodamina B ($V = 100 \text{ mL}$, $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8$)

MI - 1 (10:90)								
<i>Tempo (min)</i>	<i>1 hora</i>		<i>4 horas</i>		<i>7 horas</i>		<i>10 horas</i>	
	<i>ABS 553 nm</i>	<i>ln(C₀/C)</i>						
0	0,7347	0	0,7378	0	0,7672	0	0,7671	0
10	0,7097	0,03462	0,7246	0,01805	0,7608	0,00837	0,7566	0,01378
20	0,6689	0,09382	0,6986	0,05459	0,7398	0,03636	0,7487	0,02427
30	0,6275	0,15771	0,6856	0,07337	0,7190	0,06488	0,7257	0,05548
40	0,6028	0,19787	0,6531	0,12194	0,6882	0,10866	0,7006	0,09068
50	0,5503	0,28899	0,6349	0,15020	0,6663	0,14100	0,6811	0,11890
60	0,5195	0,34659	0,6045	0,19927	0,6367	0,18644	0,6525	0,16180
<i>Tempo (min)</i>	<i>13 hora</i>		<i>16 horas</i>		<i>19 horas</i>			
	<i>ABS 553 nm</i>	<i>ln(C₀/C)</i>	<i>ABS 553 nm</i>	<i>ln(C₀/C)</i>	<i>ABS 553 nm</i>	<i>ln(C₀/C)</i>		
0	0,7569	0	0,7593	0	0,7973	0		
10	0,7475	0,012497	0,7411	0,024261	0,7855	0,014911		
20	0,7437	0,017593	0,7341	0,033752	0,7784	0,02399		
30	0,7301	0,03605	0,7206	0,052313	0,7691	0,03601		
40	0,7145	0,057648	0,7161	0,058577	0,7513	0,059426		
50	0,6849	0,099958	0,7051	0,074057	0,742	0,071882		
60	0,6648	0,129745	0,6913	0,093823	0,7279	0,091067		

A.10 Regeneração

A.10.1 Regeneração dos catalisadores “E” e “T3” preparados por suspensão

Tabela A.49: Dados experimentais I: Degradação fotocatalítica do corante rodamina B ($V = 100 \text{ mL}$, $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8$) utilizando os catalisadores preparados por suspensão, após sua regeneração

<i>E (1,5% de TiO_2 com três impregnações sucessivas)</i>					
<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>$\ln(C_0/C)$</i>	<i>C/C_0</i>	<i>$\{[1-(C/C_0)]/(\text{grama de catalis. depositado} \times \text{área})\}$</i>	<i>% de degradação</i>
0	0,8019	0	1	0	0
10	0,7831	0,023724	0,976556	0,019623	1,9
20	0,7524	0,063716	0,938272	0,051666	5,1
30	0,7341	0,088339	0,915451	0,070767	7,0
40	0,6999	0,136046	0,872802	0,106464	10
50	0,6591	0,196109	0,821923	0,14905	14
60	0,6405	0,224735	0,798728	0,168464	16
<i>T3 (3,0% de TiO_2 com três impregnações sucessivas)</i>					
<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>$\ln(C_0/C)$</i>	<i>C/C_0</i>	<i>$\{[1-(C/C_0)]/(\text{grama de catalis. depositado} \times \text{área})\}$</i>	<i>% de degradação</i>
0	0,8313	0	1	0	0
10	0,8034	0,034138	0,966438	0,032498	3,2
20	0,7803	0,063312	0,93865	0,059404	5,9
30	0,7668	0,080765	0,922411	0,075129	7,5
40	0,7449	0,109741	0,896066	0,100638	10
50	0,7117	0,155334	0,856129	0,139309	13
60	0,6926	0,182538	0,833153	0,161556	16

A.10.2 Regeneração do catalisador S3 preparado por sol-gel

Tabela A.50: Dados experimentais I: Degradação fotocatalítica do corante rodamina B (V = 100 mL, $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, T = 20°C, pH = 8) utilizando o catalisador preparado por sol-gel

<i>S3 (com três impregnações sucessivas)</i>					
<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>ln(C₀/C)</i>	<i>C/C₀</i>	<i>{[1-(C/C₀)]/(grama de catalis. depositado x área)}</i>	<i>% de degradação</i>
0	0,8153	0	1	0	0
10	0,7964	0,023455	0,976818	0,114477	11
20	0,7822	0,041446	0,959401	0,200487	20
30	0,7684	0,059246	0,942475	0,284073	28
40	0,7468	0,087759	0,915982	0,414904	41
50	0,7322	0,107502	0,898074	0,503337	50
60	0,7202	0,124027	0,883356	0,576021	57

A.10.3 Regeneração do catalisador misto MI-1

Tabela A.51: Dados experimentais I: Degradação fotocatalítica do corante rodamina B (V = 100 mL, $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, T = 20°C, pH = 8) utilizando o catalisador misto MI-1

<i>MI-1 (com três impregnações sucessivas)</i>					
<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância (553 nm)</i>	<i>ln(C₀/C)</i>	<i>C/C₀</i>	<i>{[1-(C/C₀)]/(grama de catalis. depositado x área)}</i>	<i>% de degradação</i>
0	0,8271	0	1	0	0
10	0,8031	0,029446	0,970983	0,011154	1,1
20	0,7849	0,052369	0,948978	0,019612	1,9
30	0,7477	0,100924	0,904002	0,036901	3,6
40	0,7288	0,126526	0,881151	0,045685	4,5
50	0,7007	0,165846	0,847177	0,058744	5,8
60	0,6753	0,202769	0,816467	0,070549	7,0