

UNIVERSIDADE FEDERAL DO VALE DO SÃO FRANCISCO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

KEYTE NAYARA DA SILVA NASCIMENTO

PROCESSOS FOTOCATALÍTICOS EM CORANTES ORGÂNICOS

Juazeiro-BA



UNIVERSIDADE FEDERAL DO VALE DO SÃO FRANCISCO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

KEYTE NAYARA DA SILVA NASCIMENTO

PROCESSOS FOTOCATALÍTICOS EM CORANTES ORGÂNICOS

Dissertação apresentada a Universidade Federal do Vale do São Francisco - UNIVASF, Campus Juazeiro, como requisito para obtenção do título de mestre em Ciência dos Materiais. Orientador: Prof. Dr. Helinando Pequeno de Oliveira

Juazeiro-BA

	Nascimento, Keyte N. da S.
N244p	Processos fotocatalíticos em corantes orgânicos / Keyte Nayara da Silva Nascimento. – Juazeiro-Ba, 2015.
	90f.: il. ; 29 cm.
	Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Vale do São Francisco, Campus Juazeiro-BA, 2015.
	Orientador: Prof. Dr. Helinando Pequeno de Oliveira.
	Referências.
	1. Água – Tratamento. 2. Fotocatálise heterogênea. 3. Degradação de corantes 4. Processos Oxidativos Avançados. I. Título. II. Oliveira, Helinando Pequeno de. III. Universidade Federal do Vale do São Francisco.
CDD 628.162	

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Integrado de Biblioteca SIBI/UNIVASF

Dedico este trabalho às mulheres da minha vida, àquelas que foram e sempre serão sinônimos de amor, bravura e dedicação: Vera Lúcia da Silva Nascimento (minha mãe) e Maria de Lourdes da Silva Nascimento (minha avó).

AGRADECIMENTOS

Toda honra e glória ao meu Deus, Àquele que me deu o dom da vida e me ama sem medidas. Bendito seja Deus por todas as oportunidades concedidas, batalhas vencidas e graças alcançadas.

Agradeço a minha mãe (*in memorian*), Vera Lúcia, a qual me dedicou muito amor nos quase 5 anos que esteve comigo.

Agradeço ao meu avô, José Eduardo, pelo seu incentivo e sabedoria.

Agradeço ao exemplo de mulher guerreira, que me inspira: meu amor, a minha avó, Maria de Lourdes (*in memorian*). Aquela que partiu enquanto eu trilhava essa jornada acadêmica, e que embora não soubesse ler e nem entendesse o que era o mestrado, sempre me incentivou e torceu por mim.

À minha família, minhas tias (Ana Paula, Gabriela, Nice, Nilma, Veranilda), ao meu tio (Ildemar), aos meus primos (Alysson, Lucian e Hiago) e à minha prima (Michelly), por me apoiarem. À minha afilhada Aysha e minhas primas Laura e Lorena, pelos sorrisos e abraços sinceros que me fortaleceram nessa caminhada.

Às minhas amigas, Amanda, Silmara, Geórgia, Elizabeth, Adriana, Naiane, Elisangela, Poliana, Estéfany, Deize e Inaiara, por cada palavra de apoio, por torcerem e acreditarem em mim.

Aos amigos da Pastoral Universitária e da Comunidade Católica Shalom, por cada oração.

Aos meus companheiros de bancada, Mário, Patrícia, Fábia e Alessandra pela ajuda e incentivo prestados durante o mestrado. E aos integrantes do Grupo LEIMO, pelas experiências compartilhadas.

Ao meu orientador, Helinando Pequeno de Oliveira, por todo o aprendizado partilhado, pela sua paciência, determinação e dedicação à ciência.

Aos meus professores da graduação, em especial à professora Débora dos Anjos, pelos conselhos, e pelo exemplo de pessoa e profissional que é.

À professora Beate (UFPE) e a professora Raquel (UNIVASF) pela disponibilidade e ajuda.

À dona Geruza, pelos cafés preparados, e principalmente por sempre nos recepcionar com um sorriso no rosto.

A todos os colegas do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, da Universidade Federal do Vale do São Francisco.

À CAPES pelo apoio financeiro.

FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DO VALE DO SÃO FRANCISCO Avenida Antônio Carlos Magalhães, 510 - Santo Antônio. CEP: 48902-300 Juazeiro/BA Tel/Fax: (74)3614-1932, www.univasf.edu.br/~cpgcm COLEGIADO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

PGCM

CIÊNCIA

MATERIAIS

PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Mestrando: Keyte Nayara da Silva Nascimento

Título da dissertação

Processos Fotocatalíticos em Corantes Orgânicos

A banca examinadora, composta pelos professores Helinando Pequeno de Oliveira (Presidente e Orientador), Ricardo Santana de Lima, da Universidade Federal do Vale do São Francisco e Débora Santos Carvalho dos Anjos, do IF-Sertão Pernambucano, consideram o candidato:

X) Aprovado

()Reprovado

Secretaria do Colegiado de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Vale do São Francisco ao trigésimo dia do mês de março de 2015.

Prof. Helinando P. de Oliveira

Prof. Ricardo Santana de Lima

Débora Santos Carvalho dos Anjos Prof. Débora Santos Carvalho dos Anjos

"A suficiência dos meus méritos está em saber que meus méritos não são suficientes."

(Santo Agostinho)

Resumo

O tratamento da água potável para remoção de corantes orgânicos representa um procedimento de fundamental importância para a saúde pública. A produção crescente de águas residuais por parte da indústria é um fator que contribui com a evolução de novas linhas de pesquisa de dispositivos fotocatalíticos. Neste trabalho produzimos sistemas coloidais de fotodegradação rápida de corantes orgânicos, tais como rodamina B (RhB), azul de metileno (AM) e rodamina 6G (Rh6G) em que as pré-micelas de tensoativos iônicos contribuem com modificação superficial de nanopartículas de semicondutores (dióxido de titânio e óxido de zinco) e facilitam a geração do par elétron-lacuna para geração de radicais. Neste estudo, resultados indicam que a fotodegradação de RhB pode ser obtida após 40 segundos de exposição à luz solar. A fotodegradação de azul de metileno e rodamina B foi também explorada a partir da ação do óxido de zinco e dióxido de titânio imersos em solução aquosa na presença de 5 mmol.L⁻¹ de dodecil sulfato de sódio (SDS). Para o azul de metileno na presença de óxido de zinco a degradação do corante é estabelecida após 12 minutos. Já para a rodamina 6G o tempo médio de fotodegradação é da ordem de 174 minutos. As análises e caracterizações dos sistemas fotocatalíticos foram realizadas em espectrofotômetro de absorção na região do ultravioleta-visível, sendo o material também caracterizado por espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier e difração de raios-X.

Abstract

The treatment of drinking water contamined with organic dyes is one of the most important procedure for public health. The increasing production of waste water from industry is a factor that contributes with development of new research projects involving photocatalytic devices. In this work, we have produced colloidal systems for rapid photodegradation of organic dyes such as rhodamine B (RhB), methylene blue (MB) and rhodamine 6G (Rh6G) in which pre-micelles of ionic surfactant contributes with aggregation of the semiconductor nanoparticles (titanium dioxide and zinc oxide) and with generation of electron-hole pair with subsequent photodegradation. In this study, results indicate that RhB photodegradation can be obtained after 40 seconds of exposure to sunlight. The photodegradation of methylene blue and rhodamine B was also explored from the action of zinc oxide and titanium dioxide immersed in aqueous solution in the presence of 5 mM of sodium dodecyl sulfate (SDS). For methylene blue degradation (in the presence of zinc oxide) the process is established after 12 minutes. For rhodamine 6G the average time of photobleaching is in order of 174 minutes. The analysis and characterization of photocatalytic systems were made with a spectrophotometer in the ultraviolet-visible region, and also resulting material characterized by infrared Fourier transform spectroscopy and X-ray diffraction.

PREFÁCIO

Diante do cenário mundial atual, onde a escassez de fontes hídricas de água potável torna-se cada vez mais grave, soluções emergenciais têm sido consideradas para o desenvolvimento de processos capazes de reverter a poluição dos recursos hídricos ainda disponíveis. Estes processos devem ter custos razoavelmente baixos e sem comprometer ainda mais o ambiente com os resíduos gerados.

Nesta direção, os processos fotocatalíticos surgiram diante da iminente necessidade do desenvolvimento de tecnologias limpas que atendam às demandas relativas à descontaminação do ar e de águas, principalmente no tratamento de efluentes industriais.

Uma técnica bastante empregada na descontaminação de águas poluídas, principalmente por corantes, é a fotocatálise heterogênea, que promovem tipicamente a conversão dos poluentes da água em CO₂, água ou íons inorgânicos menos tóxicos.

O Capítulo 1 deste trabalho faz um levantamento da situação da oferta de água no planeta, relacionando problemas de saúde atribuídos ao consumo de água contaminada a partir de dados gerais da Organização Mundial de Saúde (OMS) e uma descrição dos principais contaminantes dos recursos hídricos, dando ênfase à contaminação por metais pesados, agrotóxicos e corantes.

No Capítulo 2 são descritos os processos fotocatalíticos, com destaque para os processos oxidativos avançados (POA) e que possibilitam a degradação de contaminantes orgânicos, com especial enfoque na fotocatálise heterogênea e seus mecanismos e a fotocatálise homogênea e suas equações características.

No Capítulo 3 são descritos os materiais e métodos deste trabalho. São apresentados os sistemas fotocatalíticos para a degradação dos três corantes, na presença dióxido de titânio, óxido de zinco e SDS, em diversas concentrações. Apresentamos também as técnicas de caracterização utilizadas: espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível, espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformação Fourier, e difração de raios- X.

No Capítulo 4 são apresentados os resultados e discussão deste trabalho com a análise dos espectros UV-Vis e FTIR, difratogramas de raios-X e ensaios de toxicidade dos corantes.

Por fim, são apresentadas as conclusões, perspectivas, referências e produções decorrentes do trabalho desenvolvido.

Lista de figuras

Figura 1 – Abundância da água no planeta Terra	19
Figura 2 – Níveis de energia dos orbitais moleculares do formaldeído	22
Figura 3 – Fórmula estrutural do corante azo Congo Red	23
Figura 4 – Fórmula estrutural da rodamina B	24
Figura 5 – Estruturas da N-desetilação da degradação da RhB e máximos de	
absorção	26
Figura 6 – Fórmula estrutural do azul de metileno	27
Figura 7 – Fórmula estrutural da rodamina 6G	27
Figura 8 – Fórmula estrutural do dodecil sulfato de sódio	28
Figura 9 – Espectro eletromagnético	29
Figura 10 – Espectrofotômetro UV-Vis	31
Figura 11 – Espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier	33
Figura 12 – Esquema de FTIR	34
Figura 13 – Difratômetro de raios-X	34
Figura 14 – Esquema da fotoativação do semicondutor	37
Figura 15 – Níveis energéticos dos materiais	39
Figura 16 – Formas alotrópicas do TiO2	40
Figura 17 – Estrutura cristalina do ZnO	41
Figura 18 – Esquema da interação das pré-micelas de SDS com TiO ₂ e RhB, e	
micelas de SDS com TiO2 e RhB, respectivamente. Diagramas de energias da	
fotodegradação de ambos os sistemas	42
Figura 19 – Allium cepas em alíquotas de corantes	52
Figura 20 – Espectro de absorção UV-Vis da rodamina B pura	53
Figura 21 – Espectro de absorção UV-Vis da fotodegradação do Sistema1 de	
rodamina B	54
Figura 22 – Espectro de absorção UV-Vis da fotodegradação do Sistema 2 de	
rodamina B	55
Figura 23 – Espectro de absorção UV-Vis da fotodegradação do Sistema 3 de	
rodamina B	56
Figura 24 – Gráfico do comprimento de onda versus o tempo da absorbância da	
Sistema 1 de RhB	57
Figura 25 – Estruturas dos produtos provenientes da N- desetilação da	

rodamina B	58
Figura 26 – Gráfico da absorbância versus o tempo da Sistema 2 de	
RhB	59
Figura 27 – Gráfico do comprimento de onda versus o tempo da absorbância da	
Sistema 3 de RhB	60
Figura 28 – Degradação do Sistema 3 de RhB (100% de TiO ₂)	61
Figura 29 – Espectro de absorção UV-Vis do sistema fotocatalítico da RhB com	
TiO ₂	63
Figura 30 – Espectro de absorção UV-Vis do sistema fotocatalítico da RhB com	
ZnO	64
Figura 31 – FTIR da RhB com TiO ₂	65
Figura 32 – Espectro de absorção do UV-Vis do azul de metileno	66
Figura 33 - Espectros da fotodegradação das amostras do azul de metileno	
com ZnO e SDS	67
Figura 34 – FTIR da AM com TiO2	68
Figura 35 – Espectro de absorção do UV-Vis da rodamina 6G	69
Figura 36 – Espectro de absorção do UV-Vis da Rh6G com TiO2	70
Figura 37 – FTIR da Rh6G com TiO2	71
Figura 38 – Curva de absorbância versus a concentração da rodamina B	72
Figura 39 – Curva de absorbância versus a concentração do azul de metileno	72
Figura 40 – Curva de absorbância versus a concentração da rodamina 6G	73
Figura 41 – Difratograma de raios- X da RhB com TiO2 com e sem luz	74
Figura 42 – Difratograma de raios- X da Rh6G e do AM com TiO ₂ com e sem	
luz, respectivamente	75
Figura 43 – Allium cepa alíquota de corantes degradados RhB, AM e Rh6G	76
Figura 44 – Allium cepa após 10 dias em solução aquosa de SDS	76
Figura 45 – Allium cepa em amostra controle	77
Figura 46 – Crescimento da allium cepa em solução aquosa de AM	77
Figura 47– Crescimento da allium cepa em solução aquosa de Rh6G	78
Figura 48 – Crescimento da allium cepa em solução aquosa de RhB	78
Figura 49 – Crescimento da allium cepa em dispersão aquosa de TiO2	79
Figura 50 – Crescimento da allium cepa em dispersão aquosa de ZnO	79

Lista de tabelas

Tabela 1 – Limites de lançamento de efluentes e potabilidade de água	21
Tabela 2 – Tipos de transição de energia em cada região do espectro	
eletromagnético	29
Tabela 3 - Sistemas de processos oxidativos avançados: homogêneos e	
heterogêneo	36
Tabela 4 – Concentrações dos sistemas fotocatalíticos de rodamina B com	
misturas de semicondutores	47
Tabela 5 – Concentrações dos reagentes para os sistemas fotocatalíticos de	
rodamina B com TiO ₂	48
Tabela 6 – Concentrações dos reagentes para os sistemas fotocatalíticos de	
rodamina B com ZnO	49
Tabela 7 – Concentrações dos reagentes para os sistemas fotocatalíticos de	
rodamina 6G	49
Tabela 8 – Concentrações dos reagentes para os sistemas fotocatalíticos do	
azul de metileno com ZnO	50
Tabela 9 – Concentrações dos reagentes para o preparo das amostras de FTIR	
e raios-X	51
Tabela 10 – Percentual de redução das absorbâncias e tempo de degradação	
das amostras à base de rodamina B	61
Tabela 11 – Concentração dos reagentes e tempo de degradação para os	
sistemas de rodamina B e TiO2	62
Tabela 12 – Concentração dos reagentes e tempo de degradação para os	
sistemas de rodamina B e ZnO	63
Tabela 13 – Concentração dos reagentes e tempo de degradação para os	
sistemas do azul de metileno e ZnO	66
Tabela 14 – Concentração dos reagentes e tempo de degradação para os	69
sistemas de rodamina 6G e TiO2	

Listas de abreviaturas e siglas

- RhB rodamina B
- AM azul de metileno
- Rh6G rodamina 6G
- TiO₂ dióxido de titânio
- ZnO óxido de zinco
- SDS dodecil sulfato de sódio
- M mol.L⁻¹
- mM mmol.L⁻¹
- g grama
- abs absorbância
- UV ultravioleta
- Vis visível
- DRX difração de raios-X
- FTIR infravermelho com transformada de Fourier
- OMS Organização Mundial da Saúde
- mg miligrama
- L litro
- HOMO Orbital molecular ocupado mais alta energia
- LUMO Orbital molecular desocupado mais baixa energia
- POA Processo Oxidativo Avançado
- O₃ ozônio
- H₂O₂ peróxido de hidrogênio
- OH⁻ radical hidroxila
- O2 oxigênio molecular
- Fe²⁺ íon ferroso
- ZnS sulfeto de zinco
- CdS sulfeto de cádmio
- WO3 trióxido de tungstênio
- V2O5-pentóxido de vanádio
- BV banda de valência
- BC banda de condução
- e⁻ elétron

- h⁺ lacuna
- h constante de Planck
- v frequência
- CMC concentração crítica micelar
- MO material orgânico
- MO* material orgânico oxidado
- RASFF European Rapid Alert for Food and Feed
- MB methylene blue
- λ comprimento de onda
- eV elétron-Volt
- nm nanometro
- J Joule
- m metro
- s segundo
- mL mililitro
- W-Watt
- KBr brometo de potássio
- I luz transmitida
- *I*_o luz absorvida
- FTIR Infravermelho com transformada de Fourier

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	19
1. Introdução	19
1.1 A água	19
1.2. Dados gerais de contaminação de água	20
1.3. Principais contaminantes de água	20
1.3.1 . Metais pesados	20
1.3.2. Agrotóxicos	22
1.3.3. Corantes orgânicos	22
1.3.3.1 Corantes azo	23
1.3.3.2 Corantes catiônicos	24
1.4 Surfactantes	28
1.5 Técnicas de caracterização	28
1.5.1 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível	29
1.5.1.1 Princípios gerais de espectroscopia UV-Vis	29
1.5.1.2 Instrumentação	30
1.5.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	31
1.5.2.1 Princípios gerais da espectroscopia no infravermelho	31
1.5.2.2 Instrumentação	32
1.5.3 Difração de raios-X (DRX)	34
1.5.3.1 Princípios gerais da difração de raios-X	34
CAPÍTULO 2	36
2. Fundamentação teórica	36
2.1. Processos Oxidativos Avançados (POA)	36
2.1.1. Fotocatálise heterogênea	37
2.1.1.1 Mecanismos para fotocatálise heterogênea	38
2.1.1.2 Semicondutores	39
2.1.1.3 Sistema SDS+ TiO ₂ + Corantes	41
2.1.2 Fotocatálise homogênea	42
2.1.2.1 O ₃ /UV	42
2.1.2.2 O ₃ /H ₂ O ₂	43
2.1.2.3 O ₃ /OH ⁻	43
2.1.2.4 H ₂ O ₂ / Fe ²⁺	43
Objetivos	45
CAPÍTULO 3	46
3. Materiais e Métodos	46
3.1 Preparação dos sistemas fotocatalíticos para a degradação da rodamina B	
(RhB) com semicondutores em dispersão aquosa	46
3.2 Preparação dos sistemas fotocatalíticos para a degradação da rodamina B	
(RhB) e rodamina 6G com semicondutores sólidos	48
3.3 Preparação dos sistemas fotocatalíticos para a degradação do azul de	
metileno (AM) com ZnO sólido	49

3.4 Preparação das amostras de corantes com TiO2 para difração de raios-X	
e FTIR com e sem exposição à luz	51
3.5 Ensaios de toxicidade dos corantes	51
Capítulo 4	53
4. Resultados e discussão	53
4.1 Sistemas à base de rodamina B	53
4.2. Sistemas à base de azul de metileno	66
4.3 Sistemas à base de rodamina 6G	69
4.4 Curvas de calibração dos corantes	71
4.5 Análise da difração de raios-X dos corantes	74
4.6 Ensaios de toxicidade dos corantes	76
5. CONCLUSÃO	80
Perspectivas	82
REFERÊNCIAS	83
APÊNDICES	90

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

1.1 A água

De modo geral, a contaminação ambiental é definida como qualquer tipo de poluição dos recursos naturais: solos, água ou ar.

Entre os três recursos naturais citados, definimos a água como o meio mais crítico a ser preservado, dada a sua importância fundamental para a existência da vida.

Mesmo sendo a água um recurso abundante no nosso planeta, cerca de 97,5% desta está disponível nos mares e oceanos, 1,70% está congelada nas calotas polares e geleiras e apenas 0,77% é água doce acessível, presente no rios, lagos e subsolo (Fig. 1). [1]



Figura 1. Abundância da água no planeta Terra [1]

Diante deste cenário, a escassez e o mau uso da água para o consumo humano são fatores preocupantes e que requerem bastante atenção por parte da sociedade. Os recursos hídricos e a maneira como são gerenciados influenciam a qualidade de vida das populações, uma vez que a poluição da água afeta diretamente aqueles que dela se beneficiam. [2]

Um exemplo deste processo foi "A doença de Minamata", tragédia ocorrida em meados dos anos 50 no Japão, causada por uma indústria química ao descartar resíduos contendo mercúrio no rio. O mercúrio orgânico descartado acumulou-se na Baía sendo ingerido por bactérias e espalhando-se na cadeia alimentar através dos peixes. Essa tragédia acarretou a morte de aproximadamente 50 pessoas e deixou 150 pessoas com problemas ósseos e nervosos, além de causar marcas como deficiências física e mental nos descendentes das pessoas atingidas. [1]

1.2 Dados gerais de contaminação de água

Segundo relatório da Organização Mundial de Saúde (OMS) estima-se que 80% das doenças e mais de um terço das mortes estejam relacionadas à contaminação da água, em países em desenvolvimento. [3-4]

Mundialmente, cerca de 900 milhões de casos de diarréias e aproximadamente dois milhões de óbitos infantis/ano são atribuídos ao consumo de água contaminada. [3] O percentual de mortes e doenças relacionadas à má qualidade da água chega a 6,3%. Das doenças mais comuns podemos destacar: a disenteria, hepatite infecciosa, cólera e febre tifóide. [4-5]

Consta em levantamento de 2008 feito pela OMS que no Brasil morreram aproximadamente 28 mil pessoas, devido à contaminação da água ou de doenças derivadas do consumo de água sem tratamento. [5]

1.3 Principais contaminantes da água

Entre os principais contaminantes da água estão os metais pesados, agrotóxicos e corantes.

1.3.1 Metais pesados

São considerados metais pesados os elementos que apresentam massa específica, massa atômica e número atômico elevados. Das características que

definem um metal pesado, podemos destacar a capacidade de formar sulfetos e hidróxidos insolúveis, sais que geram soluções aquosas coloridas, e complexos coloridos. [6]

Os elementos classificados como metais pesados estão presentes nos organismos vivos em pequenas concentrações, e são considerados tóxicos quando as concentrações destes são aumentadas, havendo alguns elementos que são considerados tóxicos por natureza. [7]

Existem pelo menos 14 metais essenciais para o ser humano, sendo estes elementos: potássio, sódio, cálcio, ferro, magnésio, zinco, cobre, estanho, vanádio, cromo, manganês, molibdênio, cobalto e níquel. Destes, o zinco, cobre, cromo, e níquel são fundamentais ao metabolismo humano, sendo tóxicos em altas concentrações. [6]

A legislação brasileira estabelece limites para o descarte de efluentes e de potabilidade da água para consumo humano. Como mostra a Tabela 1, o elemento mais tóxico é o mercúrio, visto que as suas concentrações máximas para descarte e potabilidade são de 0,01 e 0,001 mg.L⁻¹, respectivamente. O metal menos tóxico é o sódio, com concentração de 200 mg.L⁻¹ permitida em legislação para potabilidade de água, não havendo limites para lançamento deste elemento em efluentes. [6] **Tabela 1.** Limites de lançamento de efluente e de potabilidade de água [6]

	Concentração (mg.L ⁻¹) para:	
Metal	Lançamento de efluente	Potabilidade de água
Alumínio	-	0,2
Antimônio	-	0,005
Bário	5,0	0,7
Cádmio	0,2	0,005
Chumbo	0,5	0,01
Cobre	1,0	2,0
Cromo	0,5	0,05
Estanho	4,0	-
Ferro	15,0	0,3
Manganês	1,0	0,1
Mercúrio	0,01	0,001
Níquel	2,0	-
Prata	0,1	-
Sódio	-	200,0
Zinco	5,0	5,0

Keyte Nayara da Silva Nascimento

1.3.2 Agrotóxicos

Agrotóxicos são substâncias que atuam no controle ou eliminação de pragas e doenças que afetam a qualidade dos produtos. Os agrotóxicos são também denominados pesticidas, praguicidas ou defensivos agrícolas. [8]

Os agrotóxicos têm a capacidade de se acumular no ar, solo ou água e causar malefícios aos seres humanos. [9]

Os defensivos agrícolas podem causar a poluição de reservatórios de água potável como rios, águas subterrâneas, lagos e difundir-se pela cadeia alimentar através dos alimentos que tiverem contato com águas contaminadas. [9]

1.3.3 Corantes orgânicos

A variedade de cores produzidas por corantes orgânicos ocorre devido à forte absorção de luz por parte das moléculas orgânicas em comprimentos de onda na região da luz visível. Os corantes são mais conhecidos como substâncias usadas para fornecer cores vibrantes aos tecidos e alimentos. [10]

A absorção de luz pelas moléculas podem ser explicadas através da teoria do orbital molecular, com a definição do orbital molecular ocupado de mais alta energia (HOMO) e do orbital molecular desocupado de mais baixa energia (LUMO), a molécula do formaldeído pode ser usada como exemplo para representar esquematicamente os níveis de energia (Fig.2). A separação em energia entre os níveis HOMO e LUMO está relacionada com a quantidade mínima de energia necessária para excitar um elétron em uma molécula. [10,11]







Keyte Nayara da Silva Nascimento

Os corantes orgânicos contêm extensivamente elétrons π deslocalizados. Os átomos das moléculas possuem híbridos do tipo sp², como os átomos de carbonos no benzeno. Como consequência, restará um orbital p puro, ou seja, um orbital p não-hibridizado, em que cada átomo pode formar ligações π com átomos vizinhos. Estes orbitais p estão arranjados de tal modo que os elétrons podem sofrer ressonância, portanto, podem ser deslocalizados pela molécula inteira, formando as ligações π conjugadas. A separação entre HOMO e LUMO em tais moléculas diminui à medida que o número de ligações duplas conjugadas aumenta. [10]

Os corantes podem ser classificados em naturais ou artificiais, neutros, catiônicos ou aniônicos. [11]

1.3.3.1 Corantes azo

Dos diversos corantes empregados na indústria têxtil, deve ser destacada a classe dos corantes orgânicos azo, visto que estes são os corantes mais usados no tingimento de tecidos (aproximadamente 70%). [10,12]. Os corantes azo e seus derivados são conhecidos por apresentar graves efeitos mutagênicos e neoplásicos. [13]

Estruturalmente o que caracteriza um corante azo é a presença de um ou mais grupos azo (-N=N-). Estes corantes também formam ligações entre dois ou mais anéis aromáticos (Fig. 3). [14]



Figura 3. Fórmula estrutural do corante azo Congo Red [14]

Devido a isto, estudos têm sido desenvolvidos em todo mundo, visando o tratamento de efluentes e que contêm essa classe de corantes. Geralmente, a descoloração de corantes azo se dá através da redução do corante, ganho de H e perda de O, sendo este mais rápido do que o método aeróbio. Isto deve-se ao fato

do corante ser o único aceitador dos elétrons gerados nos processos oxidativos. Sob condições aeróbias, os elétrons gerados são transferidos para o oxigênio por conta do elevado valor do potencial padrão de redução e, consequentemente, não há remoção biológica do material. [12]

1.3.3.2 Corantes catiônicos

Os corantes catiônicos são classificados de acordo com a estrutura dos cromóforos ou dos heteroátomos presentes. [15]

Inicialmente os corantes catiônicos foram usados para tingir papel, pedras, algodão e posteriormente para aplicações em biologia e indústria alimentícia. [15]

Corantes catiônicos podem ser incorporados a outros materiais para uso em processos de fotodegradação de poluentes orgânicos, eletrocatálise, células solares e biossensores. [15]

✓ Rodamina B (RhB)

A rodamina B (RhB) ou N,N,N',N'- tetraetil-rodamina está entre os corantes sintéticos mais antigos e mais utilizados, sendo identificado como possível aditivo ilegal de alimentos usado na Europa e China. [16] É um corante orgânico catiônico, fluorescente, que pertence à família dos xantenos, solúvel em água e álcoois (metanol e etanol) (Fig. 4). [17-19] Apresenta-se na forma de cristais verdes e em solução aquosa torna-se vermelha.



Figura 4. Fórmula estrutural da rodamina B

Keyte Nayara da Silva Nascimento

Devido à sua natureza, é considerado nocivo se ingerido por seres humanos ou animais; em contato com a pele, olhos e trato respiratório pode causar irritação. Pesquisas demonstraram que a RhB tem carcinogenicidade, toxicidade reprodutiva e de desenvolvimento, neurotoxicidade e toxicidade crônica tanto para os seres humanos, quanto para os animais. [16]

Inicialmente, foi amplamente utilizada como corante na indústria têxtil e indústrias de plástico. Das suas diversas aplicações destaca-se: tinta de impressoras jatos, tingimento de pedras, a coloração de papel, marcadores biológicos e aplicação na área de química analítica, sendo considerado como importante poluente descartados por indústrias têxteis. [16-18, 20]

Devido à intensidade de sua cor e disponibilidade a RhB foi ilegalmente adicionada a produtos alimentares, especialmente especiarias à base de pimentão, para realçar a cor natural. Os registros referentes à presença de rodamina B em alimentos foi publicado pelo *European Rapid Alert for Food and Feed* (RASFF). Os produtos alimentícios que adicionaram a RhB, incluem pimenta em pó, óleo de pimenta, colorau e pimenta vermelha colar. [16]

Na degradação da rodamina B pode haver uma alteração espectral que indica a via de degradação do corante. Desta forma, existem pelo menos duas vias de degradação da RhB: a clivagem na estrutura do cromóforo conjugado e a Ndesetilação. [21]

Após a via denominada clivagem, a posição do pico permanece constante e há uma diminuição na intensidade do pico. [21]

Durante a via na qual ocorre a N-desetilação a posição do pico principal de absorção sofre o *blue-shift*, de acordo com os máximos de absorção (Fig.5). [21]



Figura 5. Estruturas da N-desetilação da degradação da RhB e máximos de absorção

Através do deslocamento da banda principal de absorção da rodamina B são identificados os produtos provenientes da degradação deste corante. Sendo que a molécula da rodamina B tem máximo de absorção em 554 nm, e é representada pela estrutura 1, e as moléculas de trietil-rodamina (539 nm), dietil-rodamina (522 nm), N-etil-rodamina (510 nm) e rodamina (498 nm), e seus máximos de absorção são representados pelas estruturas 2, 3, 4 e 5, respectivamente. [21]

✓ Azul de metileno (AM)

O azul de metileno (AM) ou methylene blue (MB), é um corante catiônico, cuja nomenclatura oficial é cloreto de 3,7- bis (dimetilamino) fenilatiazin-5-ío. É comumente usado na coloração papel, tintura temporária de cabelo e tingimento de lãs e algodão. [22]

É solúvel em água e álcool e assim como os corantes ácidos faz uso de ligações iônicas com grupos de cargas opostas. [23] Sua estrutura é mostrada na Fig. 6.



Figura 6. Fórmula estrutural do azul de metileno

Geralmente os resíduos industriais, nos quais estão presentes corantes como o AM são descartados sem a remoção do mesmo. Estudos demonstram que alguns corantes podem ocasionar irritação na pele, vias aéreas, e se ingeridos gerar substâncias mutagênicas e carcinogênicas. [23]

O AM, embora não seja considerado um corante muito tóxico pode revelar efeitos muito nocivos sobre os seres vivos. Depois de inalar, sintomas tais como dificuldade respiratória, vômitos, diarréia e náusea podem ocorrer em humanos. [22]

✓ Rodamina 6G (Rh6G)

Rodamina 6G (Rh6G) é um corante xanteno muito comum, também conhecido como Rodamina 590, é amplamente utilizado como marcador de fluorescência. A estrutura química da molécula Rh6G é mostrada na Fig. 7. [24]



Figura 7. Fórmula estrutural da rodamina 6G

É utilizado em lasers de corante, quando dissolvido em metanol, etanol e outros solventes orgânicos, sendo também solúvel em água. [24-26] Pode controlar a formação de agregados, especialmente quando a molécula é incorporada em uma

matriz de estado sólido. Os agregados deste corante modificam o espectro de absorção. [24]

1.4 Surfactantes

Surfactantes são compostos que favorecem a formação de interfaces em misturas heterogêneas. São geralmente utilizados em shampoos, detergentes, creme dental, sabões e engraxantes. [27] Estes compostos têm a característica peculiar de se autoorganizarem como micelas, com o núcleo hidrofóbico protegido da água.

✓ Dodecil sulfato de sódio (SDS)

O dodecil sulfato de sódio (SDS) também conhecido como lauril sulfato de sódio é um surfactante aniônico, característica conferida pelo grupo sulfato (Fig. 8). [27]



Figura 8. Fórmula estrutural do dodecil sulfato de sódio

A molécula do SDS possui uma parte hidrofílica e uma parte hidrofóbica. O grupo aniônico sulfato possui carga negativa e tem grande afinidade pela água, um solvente polar. O grupo alquila linear de doze carbonos é praticamente apolar, tendo pouca afinidade pela água e grande afinidade por compostos hidrofóbicos. [27]

Além de micelas (CMC igual a 8 mmol.L⁻¹ para o SDS) demais estruturas são também reportadas para o SDS, como por exemplo as pré-micelas verificadas para concentrações da ordem de 5 mmol.L⁻¹ de SDS. [17, 28]

1.5 Técnicas de caracterização

Técnicas de caracterização como a espectroscopia na região do ultravioletavisível (Espectroscopia UV-Vis), a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e difração de raios-X (DRX) (Fig. 9), podem ser utilizadas para caracterizar amostras na degradação de corantes.



Figura 9. Espectro eletromagnético [29]

A tabela 2 apresenta as regiões do espectro e as transições de energia que ocorre em cada região.

Tabela 2. Tipos de transição de energia em cada região do espectro eletromagnético [29]

Transições de energia
Quebra de ligações
Eletrônica
Vibracional
Rotacional
Spin nuclear (ressonância magnética nuclear)
Spin eletrônico (ressonância de spin eletrônica)

1.5.1 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível

1.5.1.1 Princípios gerais de espectroscopia UV-Visível

A espectroscopia UV-Visível é um método comum de análise de moléculas e outros tipos de substâncias químicas. Esta técnica é destinada ao estudo da interação da matéria com a radiação ultravioleta ou com a luz visível por meio de absorção. Luz na região do ultravioleta ou visível tem a mesma quantidade energia encontrada entre os níveis de energia de alguns elétrons em moléculas. Se a energia dessa luz corresponde exatamente à diferença em um estado de energia mais baixo para um orbital vazio em um estado de energia mais alto, então a molécula absorverá a luz. [30]

A absorção tanto do raio ultravioleta quanto da luz visível, em especial na faixa de 200-780 nm, costuma envolver transições eletrônicas em moléculas por elétrons π ou elétrons não ligantes, enquanto passam para um estado de elétrons excitados, π^* . Por esse motivo, moléculas orgânicas somente com ligações simples e elétrons σ , mas sem elétrons π ou elétrons não ligantes, tendem a não absorver nessa região do espectro UV-Vis. [30]

1.5.1.2 Instrumentação

O espectrofotômetro ultravioleta visível típico é composto de uma fonte de luz, um monocromador e um detector (Fig. 10). A fonte de luz é, em geral, uma lâmpada de deutério que emite radiação eletromagnética na região ultravioleta do espectro. Uma segunda fonte de luz, uma lâmpada de tungstênio, é usado para comprimentos de onda na região visível do espectro. O monocromador é uma rede de difração e sua função é separar o feixe de luz nos comprimentos de onda componentes. Um sistema de fendas focaliza o comprimento de onda desejado na cela da amostra. A luz que atravessa a célula de amostra chega ao detector, que registra a intensidade da luz transmitida *I*. Em geral, o detector é um tubo fotomultiplicador, apesar de serem utilizados também fotodiodos, instrumentos mais modernos. Em um instrumento típico de feixe duplo, a luz emana da fonte é dividida em dois feixes: de amostra e de referência. Quando não há célula de amostra no feixe de referência, conclui-se que a luz detectada é igual à intensidade da luz entrando na amostra, *I*₀. [29]



Figura 10. Espectrofotômetro UV-Vis

A célula de amostra deve ser construída de material transparente à radiação eletromagnética usada no experimento. Para espectro na faixa visível do espectro, em geral adequadas células feitas de vidro ou de plástico. Para medições na região do ultravioleta do espectro, o vidro e o plástico não podem ser usados, por absorvem radiação ultravioleta. Deve ser usadas células (cubetas) de quartzo pois não absorvem radiação nessa região. [29]

1.5.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

1.5.2.1 Princípios gerais da espectroscopia no infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho é uma técnica extremamente importante, principalmente na análise orgânica qualitativa. [31]

As moléculas quando absorvem radiação no infravermelho são excitadas e atingem um estado de maior energia. Na absorção de radiação no infravermelho, a molécula absorve apenas frequências (energias) selecionadas deste tipo de radiação. [29]

No processo de absorção são absorvidas as frequências de radiação no infravermelho que equivalem às frequências vibracionais naturais da molécula, e a energia absorvida serve para aumentar a amplitude dos movimentos vibracionais das ligações na molécula. Porém, nem todas as ligações em molécula são capazes de absorver energia no infravermelho, mesmo que a frequência da radiação seja exatamente igual à do movimento vibracional. Apenas as ligações que têm um

momento dipolo que muda em função do tempo são capazes de absorver radiação no infravermelho. Para transferir energia, uma ligação deve apresentar um dipolo elétrico que mude na mesma frequência da radiação que está sendo introduzida. [29]

Cada tipo de ligação tem sua própria frequência natural de vibração, por isto dois tipos idênticos de ligações em dois diferentes compostos estão em dois ambientes levemente diferentes, os padrões de absorção no infravermelho, ou espectro infravermelho, em duas moléculas de estruturas diferentes nunca são exatamente idênticos. Apesar de as frequências absorvidas nos dois casos poderem ser iguais, jamais os espectros infravermelhos (os padrões de absorção) de duas moléculas diferentes serão idênticos. Quando se comparam os espectros infravermelhos de duas substâncias que se acreditam serem idênticas, pode-se descobrir se elas são, realmente, idênticas. Se os espectros infravermelhos coincidirem pico a pico (absorção a absorção), na maioria das vezes as duas substâncias serão idênticas. [29]

O espectro do infravermelho pode ser usado para fornecer a informação estrutural de uma molécula. As absorções de cada tipo de ligação são, geralmente encontradas apenas em certas pequenas regiões do infravermelho vibracional. [29]

Os modos de movimento em uma molécula ativos no infravermelho são os modos de estiramento e de dobramento. [29]

1.5.2.2 Instrumentação

O instrumento que obtém o espectro de absorção no infravermelho de um composto é chamado de espectrômetro de infravermelho (Fig. 11). Dois tipos de espectrofotômetro de infravermelho bastante usados são instrumentos dispersivos e com transformada de Fourier (FT), ambos oferecem espectros de compostos em um faixa comum de 4000 a 400 cm⁻¹. [29]



Figura 11. Espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier

Espectrofotômetros de infravermelhos com transformada de Fourier (ou Fourier Transform Infrared – FTIR)

Um instrumento FTIR permite que todos os comprimentos de onda da radiação IV incidam sobre a amostra ao mesmo tempo. Ao invés de separar os número de onda no tempo ou no espaço, a dependência do número de onda com a % T é obtida com a utilização de um dispositivo chamado interferômetro, que acarreta interferência positiva e negativa em comprimentos de onda sequenciais, enquanto um espelho em movimento altera o comprimento do caminho do feixe de luz (Fig. 12). O resultado inicial do detector não se parece em nada com um espectro, mas esse resultado direto é transformado em um espectro pela aplicação de uma operação matemática chamada de Transformada de Fourier. A vantagem da FTIR se comparada com a espectrofotômetro de infravermelho dispersivos, é que a primeira obtém o espectro mais rapidamente, o que possibilita a realização de um grande número de espectros em um curto espaço de tempo. Essa alta taxa e aquisição de dados também torna possível combinar espectros para ajudar a remover sinais de ruídos, pois quanto mais espectros são obtidos, melhor será a relação sinal-ruído. [30]





Os espectros de IR são representados comumente por um gráfico de % T (transmitância) *versus* o número de onda (cm⁻¹), embora alguns espectros sejam traçados em termos de % T *versus* comprimento de onda (µm). [30]

1.5.3 Difração de raios-X (DRX)

1.5.3.1 Princípios gerais da difração de raios-X

A difratometria de raios-X é usada para identificar componentes e estruturas cristalinas por meio da difração de raios-X produzida quando uma amostra é irradiada (Fig. 13). [32]



Figura 13. Difratômetro de raios-X

Dependendo da estrutura cristalina da amostra, o feixe monocromático de raios-X ao incidir em sua superfície é difratado em diferentes ângulos e intensidade. Um colimador dirige o feixe da fonte de raios-X (RX) para a superfície da amostra desconhecida, e então a amostra difrata o feixe. [32]

Como consequência, a radiação de cada ângulo do goniômetro atinge o detector, onde são produzidos pulsos proporcionais à energia de raios-X incidentes. [32]

Os mecanismos típicos de redução de corantes a produtos menos tóxicos (como os processos oxidativos avançados, POA) são descritos no próximo capítulo.
CAPÍTULO 2

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Processos Oxidativos Avançados (POA)

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) possibilitam a transformação de contaminantes orgânicos em água, dióxido de carbono e resíduos inorgânicos, sendo estes mecanismos de degradação tipicamente dados por radicais hidroxila. [33] Estudos recentes têm sido destinados ao uso dos POAs na remoção de produtos farmacêuticos de águas residuais. [34]

Existem dois tipos de POA: os processos heterogêneos e os processos homogêneos, na presença ou ausência de catalisadores sólidos, respectivamente (Tabela 3). [35]

Tabela 3. Sistemas de Processos Oxidativos Avançados: homogêneos e heterogêneos [35]

	Com radiação
	O ₃ / UV
	H ₂ O ₂ / UV
	Feixe de elétrons
Sistemas homogêneos	Sem radiação
	O ₃ / H ₂ O ₂
	O ₃ / OH ⁻
	H_2O_2/Fe^{2+} (Fenton)
	Com radiação
	TiO ₂ /O ₂ /UV
Sistemas heterogêneos	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV
	Sem radiação
	Eletro-Fenton

Keyte Nayara da Silva Nascimento

2.1.1 Fotocatálise heterogênea

O primeiro trabalho com aplicação da fotocatálise heterogênea na degradação de contaminantes foi publicado em 1976, por Fujishima e Honda, sendo gerado hidrogênio e oxigênio a partir da oxidação da água em suspensão de dióxido de titânio. [33, 36] A fotocatálise heterogênea é um método que conduz a degradação de uma boa parte dos poluentes orgânicos, podendo incluir uma grande variedade de reações: síntese orgânica, fotorredução, transferência de hidrogênio, desintoxicação de água, remoção de gás poluente, entres outros. [37,38]

Com isso, passa a ser possível a eliminação de poluentes, especialmente compostos orgânicos, a partir da ativação superficial de partículas de materiais semicondutores, como sulfetos ou óxidos metálicos (TiO₂, ZnO, ZnS, CdS, WO₃, V₂O₅). Neste processo, os poluentes orgânicos são transformados em dióxido de carbono, água e íons inorgânicos com menor potencial tóxico. [33,39,40] A fotocatálise heterogênea à base de dióxido de titânio tem sido bastante aplicada para uma variedade de compostos orgânicos nocivos. [41] Além disso, a dopagem ou incorporação dos semicondutores a outros materiais tem influenciado em melhorias na eficiência da fotocatálise e permitido a ação desse processo sob luz visível. [42]

A ativação do semicondutor na fotocatálise heterogênea ocorre através da luz solar ou artificial. Como esquematizado na Fig. 14 (descrito detalhadamente na seção 2.1.1.1), nesta ativação são gerados os sítios oxidativos e redutores que catalisam a reação. [43]





Keyte Nayara da Silva Nascimento

A fotodegradação de corantes sob iluminação direta na região do visível representa um passo importante no estudo de processos oxidativos avançados (POA). [17]

2.1.1.1 Mecanismos para fotocatálise heterogênea

O mecanismo da fotocatálise heterogênea compreende dois tipos de reações: as reações de oxidação e de redução. [44]

Com a incidência da luz sobre o semicondutor, fótons com energia igual ou superior ao seu *band gap* são absorvidos, promovendo assim a excitação do elétron da banda de valência para a banda de condução, gerando um par elétron-lacuna (ver Fig. 14). [44]

$$TiO_2 + hv \rightarrow TiO_2 (e_{BC} + h_{BV})$$
 (Equação 1)

A lacuna gerada na banda de valência reagirá com a água, produzindo o radical hidroxila. [44]

.

$$h_{BV}^{+} + H_2O \rightarrow HO + H^+$$
 (Equação 2)

Este radical por sua vez reagirá com o material orgânico presente na amostra, dando origem às reações de oxidação, com a produção do material orgânico oxidado (MO*). [44]

$$HO + MO \rightarrow MO^*$$
 (Equação 3)

As reações de redução ocorrem entre o elétron promovido para a banda de condução e o oxigênio molecular, produzindo o ânion superóxido. [44]

$$e_{BC} + O_2 \rightarrow O_2^{\bullet}$$
 (Equação 4)

A geração deste ânion superóxido evita a recombinação do par elétronlacuna, pois a recombinação deste resulta na desativação do processo e consequentemente produção de calor. [44]

```
38
```

 $TiO_2 (e^-BC + h^+BV) \rightarrow TiO_2 + \Delta$ (Equação 5)

2.1.1.2 Semicondutores

Na fotocatálise heterogênea materiais de grande importância são os semicondutores, pois neste processo eles agem como fotocatalisadores. De acordo com as propriedades elétricas, os materiais podem ser classificados em:

 Isolantes: quando não há a possibilidade do elétron ser promovido da banda de valência para a banda de condução, devido ao impedimento causado pela grande separação de energia entre as bandas (Fig. 15). [33]

 Semicondutores: quando há uma separação razoável de energia entre as bandas, possibilitando, no entanto que o elétron supere essa região denominada banda proibida quando excitado com energia suficiente para ser promovido da banda de valência para a banda de condução. Neste caso é gerado um par elétronlacuna (e⁻/h⁺), e há condução elétrica (Fig. 15). [33]

 Condutores: quando os níveis de energias são contínuos, e não existe separação entre a banda de valência e a banda de condução (Fig. 15). [33]



Figura 15. Níveis energéticos dos materiais [33]

✓ Dióxido de titânio (TiO₂)

O dióxido de titânio é um semicondutor do tipo n, com *band gap* igual a 3,2 eV, e máximo de absorção na radiação ultravioleta (387 nm) [45, 46], como mostram os cálculos a seguir (uso da equação 6):

```
v= c/ \lambda, logo

E<sub>gap</sub>= h. c/ \lambda

E<sub>gap</sub>= 6,626 x 10<sup>-34</sup> J.s x 2,998x10<sup>8</sup> m/s / 387 x10<sup>-9</sup> m

E<sub>gap</sub>= 5,1330 x 10<sup>-19</sup> J ou

E<sub>gap</sub>= 3,20 eV
```

O TiO₂ é encontrado principalmente na forma de três estruturas cristalinas: anatase, rutilo e brokita (Fig. 16). A forma anatase é aquela que apresenta maior atividade fotocatalítica, sendo tipicamente usada como fotocatalisador, devido à alta eficiência, não toxicidade, estabilidade e baixo custo. [45,46]. Devido às propriedades físicas e químicas características, pode degradar um grande número de compostos orgânicos. [47] Quando fotoexcitado gera buracos altamente oxidantes que reduzem os elétrons. [48]



Figura 16. Formas alotrópicas do TiO₂ (a) anatase, (b) rutilo, (c) brokita. [49]

✓ Óxido de zinco (ZnO)

Óxido de zinco (Fig. 17) é um semicondutor muito promissor, pois tem sido amplamente utilizado no ramo da tecnologia devido ao interesse nas propriedades eletrônicas e eletro-ópticas. Apresenta *band gap* de aproximadamente 3,37 eV em temperatura ambiente. Também devido às suas propriedades eletrônicas e estruturais pode ser empregado em catálise, fotocatálise, células solares, na síntese

de metanol, sensores químicos, diodos de emissão de luz UV, diodos a laser, microssensores e outros dispositivos. [50]



Figura 17. Estrutura cristalina do ZnO [50]

2.1.1.3 Sistema SDS+ TiO₂ + Corante

Adiciona-se um surfactante iônico (SDS) com carga oposta em relação ao corante para promover a formação de micelas mistas de corantes e surfactante na solução. A relação de surfactante / corante deve servir para encontrar a melhor concentração. [17]

Segundo Oliveira *et al.*, 2011, a concentração ideal de SDS para obter uma relação ótima surfactante/ corante, é de 5 mM de SDS quando pré-micelas promovem a adequada modificação superficial do complexo corante/semicondutor. [28]

Dados experimentais de Macedo *et al.*, 2011, demonstraram que para a amostra contendo TiO₂ e rodamina B, a fotodegradação ocorre apenas na região do ultravioleta, evidenciando que o uso de luz solar para a degradação do corante não é aproveitada em sua plenitude. [17]

Segundo Macedo *et al.*, é relatado que deve haver uma combinação específica de corante / agente tensoativo / semicondutor (a condição pré-micelar) para que ocorra a fotodegradação rápida do corante usando luz na região do visível (Fig. 18). [17]

Keyte Nayara da Silva Nascimento



Figura 18. Esquema da interação das pré-micelas de SDS com TiO₂ e RhB, e micelas de SDS com TiO₂ e RhB, respectivamente. Abaixo são apresentados os diagramas de energia da fotodegradação de ambos os sistemas. [17]

2.1.2 Fotocatálise homogênea

A fotocatálise homogênea ocorre em fase única, utiliza ozônio (O₃), peróxido de hidrogênio (H₂O₂) ou reagente Fenton (mistura de H₂O₂ com Fe²⁺), como fontes de radicais hidroxilas. [33]

2.1.2.1 O₃/ UV

A ação conjunta do ozônio com a irradiação UV, coexiste em três procedimentos de degradação denominados fotólise direta, ozonização direta e oxidação por radicais hidroxilas. [33]

Esse processo de conversão inicia-se a partir da fotólise do ozônio produzindo peróxido de hidrogênio. Posteriormente, o íon hidroperóxido (HO_2^{-}) reage com o ozônio para produzir O_3^{-} e radicais hidroxila. Ocorre uma reação em cadeia entres as espécies e como resultado compostos normalmente refratários à simples ozonização são convertidos a CO_2 e H_2O . [33]

Simplificando, a reação envolvida neste procedimento pode ser expressa da seguinte maneira:

 $3 O_3 + H_2O + hv \rightarrow 2 HO' + 4 O_2$ (Equação 7)

2.1.2.2 O₃/ H₂O₂

O ozônio pode ser combinado com peróxido de hidrogênio e as reações entre eles têm início com uma transferência eletrônica do peróxido de hidrogênio, produzindo o íon hidroperóxido. Em seguida, o íon hidroperóxido reage com ozônio formando O₃⁻ e radical hidroperóxido. Estes produtos podem gerar radicais hidroxila, e a partir desses, formar outros radicais hidroxila, seguindo um mecanismo autocatalítico. [33]

De maneira simplificada, a reação envolvida pode ser expressa, da seguinte forma:

$$H_2O_2 + 2 O_3 \rightarrow 3 O_2 + 2 HO$$
 (Equação 8)

2.1.2.3 O₃/ OH⁻

Quando em pH neutro ou básico, a decomposição pode ser representada do seguinte modo:

 $2 O_3 + H_2O + OH \rightarrow 2 HO + O_2 + HO_2$ (Equação 9)

Onde a reação entre o ozônio, água e íon hidroxila, produz o radical hidroxila, uma molécula de oxigênio e hidroperóxil. [33]

2.1.2.4 H₂O₂/ Fe²⁺ (Fenton)

No processo denominado Fenton ocorre a decomposição do H₂O₂ catalisada por Fe²⁺ em meio ácido, gerando assim radicais hidroxilas, como mostrado na reação abaixo:

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO + OH^-$$
 (Equação 10)

Os íons ferrosos são facilmente doadores de elétrons para sistemas radicalares, podendo ocorrer a decomposição do radical hidroxila:

$$HO + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + OH^{-}$$
 (Equação 11)

Íons ferrosos são utilizados como catalisadores para decompor o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e em meio ácido formar radicais hidroxila (extremamente reativo) com capacidade de oxidar rapidamente grande parte da matéria orgânica dos efluentes [33]:

 $2 \text{ Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{ H}^+ \rightarrow 2 \text{ Fe}^{3+} + 2 \text{ H}_2\text{O}$ (Equação 12)

Neste estudo, para a degradação de corantes orgânicos dispersos em água fizemos uso de estruturas pré-micelares que otimizam a absorção de luz na região do visível.

No próximo capítulo descreveremos os materiais e métodos usados na fotocatálise rápida de corantes.

Objetivos

- Analisar a degradação fotocatalisada da rodamina B, do azul de metileno e da rodamina 6G em dispersão aquosa de dióxido de titânio e óxido de zinco na presença de dodecil sulfato de sódio;
- Comparar as cinéticas de degradação da rodamina B com dióxido de titânio e óxido de zinco;
- Otimizar a fotodegradação do azul de metileno e rodamina 6G.

CAPÍTULO 3

3. Materiais e Métodos

3.1 Preparação dos sistemas fotocatalíticos para a degradação da Rodamina B (RhB) com semicondutores em dispersão aquosa

✓ Sistema 1

Inicialmente foram preparadas dispersões aquosas de RhB (VETEC, Brasil) (1,0x10⁻⁵ mol.L⁻¹); TiO₂ (0,02 g.L⁻¹) (nanopó, 21 nm de diâmetro; Aldrich, USA); ZnO (0,02 g.L⁻¹) (VETEC, Brasil).

Em seguida foram adicionados 45 mL da dispersão aquosa de semicondutores sendo utilizado 50% de TiO₂ (22,5mL) e 50% de ZnO (22,5 mL) em percentual de volume. As concentrações finais dos semicondutores no sistema podem ser vistas na Tabela 4.

Os espectros na região do UV-Vis foram obtidos com um espectrofotômetro Hach, modelo DR 5000, a cada 10 min de exposição à radiação.

✓ Sistemas 2 e 3

Nos sistemas 2 e 3 foram realizados os mesmos procedimentos, no entanto, alteraram-se os percentuais em volume dos semicondutores que passou a ser 25% de TiO₂ (11 mL) e 75% de ZnO (34 mL) e a medida da absorbância que foi a cada 30 minutos; e 100% de TiO₂ (45 mL) com a absorbância sendo medida a cada 1 minuto, respectivamente (Tabela 4).



Tabela 4. Concentrações dos sistemas fotocatalíticos de RhB com misturas dos semicondutores

Identificação das amostras	Concentração molar do corante (RhB) no sistema	Concentração do semicondutor (TiO ₂) no sistema	Concentração do semicondutor (ZnO) no sistema	Concentração do SDS
Sistema 1 (50% de $\mathrm{TiO}_2+50\%$ de ZnO)	$1,0 \text{ x} 10^{-6} \text{ mol.} \text{L}^{-1}$	$9 \text{ mg.} \text{L}^{-1}$	$9 \text{ mg.} \text{L}^{-1}$	5 mmol.L ⁻¹
Sistema 2 (25% de $\rm TiO_2$ + 75% de ZnO)	$1,0 \text{ x} 10^{-6} \text{ mol.} \text{L}^{-1}$	4,4 mg.L ⁻¹	13,6 mg.L ⁻¹	5 mmol.L ^{.1}
Sistema 3 (100% de TiO ₂)	1,0 x10 ⁻⁶ mol.L ⁻¹	$18 \text{ mg.} \text{L}^{-1}$		$5 \text{ mmol.}\text{L}^{-1}$

3.2 Preparação dos sistemas fotocatalíticos para a degradação da rodamina B (RhB) e rodamina 6G (Rh6G) com semicondutores sólidos

✓ Amostras com exposição à luz

Para os sistemas da rodamina B com dióxido de titânio e óxido de zinco, e rodamina 6G (VETEC, Brasil) com dióxido de titânio foram utilizados o mesmo procedimento, conforme o fluxograma abaixo e as tabelas 5, 6 e 7.



Identificação das amostras	Concentração molar do corante (RhB)	Concentração do semicondutor (TiO ₂)	Concentração do SDS
A_1	$1,00 \text{ x} 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$	$0,075 \text{ mg.mL}^{-1}$	5 mmol.L^{-1}
A_2	$1,00 \text{ x} 10^{-6} \text{ mol.} \text{L}^{-1}$	$0,060 \text{ mg.mL}^{-1}$	$5 \text{ mmol.} \text{L}^{-1}$
A ₃	$1,00 \text{ x} 10^{-6} \text{ mol.} \text{L}^{-1}$	$0,045 \mathrm{~mg.mL^{-1}}$	$5 \text{ mmol.} \text{L}^{-1}$
A_4	$1,00 \text{ x} 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$	$0,030 \text{ mg.mL}^{-1}$	$5 \text{ mmol.} \text{L}^{-1}$
A_5	$1,00 \ \mathrm{x10^{-6} \ mol. L^{-1}}$	$0,015 \text{ mg.mL}^{-1}$	$5 \text{ mmol.} \text{L}^{-1}$

Tabela 5. Concentrações dos reagentes para os sistemas fotocatalíticos de rodamina B com TiO2

Identificação das amostras	Concentração molar do corante (RhB)	Concentração do semicondutor (ZnO)	Concentração do SDS
A ₁	$1,00 \ \mathrm{x10^{-6} \ mol. L^{-1}}$	$0,300 \text{ mg.mL}^{-1}$	5 mmol.L^{-1}
A_2	$1,00 \ x10^{-6} \ mol.L^{-1}$	$0,150 \text{ mg.mL}^{-1}$	$5 \text{ mmol.L}^{\cdot 1}$
A ₃	$1,00 \ \mathrm{x10^{-6} \ mol. L^{-1}}$	$0,075 {\rm ~mg.mL^{-1}}$	$5 \text{ mmol.} \text{L}^{-1}$
A_4	$1,00 \ \mathrm{x10^{-6} \ mol. L^{-1}}$	$0,038 \text{ mg.mL}^{-1}$	5 mmol.L^{-1}
A_5	$1,00 \text{ x} 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$	$0,019 \text{ mg.mL}^{-1}$	$5 \text{ mmol.L}^{\cdot 1}$

Tabela 6. Concentrações dos reagentes para os sistemas fotocatalíticos de rodamina B com ZnO

Tabela 7. Concentrações dos reagentes para os sistemas fotocatalíticos de rodamina 6G

Identificação das amostras	Concentração molar do corante (Rh6G)	Concentração do semicondutor (TiO ₂)	Concentração do SDS
A_1	$1,00 \ x10^{-6} \ mol. L^{-1}$	$0,075 {\rm ~mg.mL^{-1}}$	$5 \text{ mmol.}\text{L}^{-1}$
A_2	$1,00 \ x10^{-6} \ mol.L^{-1}$	$0,060 \text{ mg.mL}^{-1}$	5 mmol.L^{-1}
A ₃	$1,00 \text{ x} 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$	$0,045 \mathrm{~mg.mL^{-1}}$	$5 \text{ mmol.} \text{L}^{-1}$

✓ Amostras sem exposição à luz

Foi adotado o mesmo procedimento para as amostras com ausência de luz, exceto a exposição à luminosidade. Para tanto, as amostras foram colocadas no agitador magnético sem incidência de luz por 10 minutos, em seguida foi centrifugada por 10 minutos, e retirada uma alíquota do sobrenadante para fazer a análise no espectrofotômetro na região do UV-Vis.

3.3 Preparação dos sistemas fotocatalíticos para a degradação do azul de metileno (AM) com ZnO sólido

✓ Amostras com exposição à luz

As amostras de azul de metileno (VETEC, Brasil) foram preparadas com base nas concentrações demonstradas na tabela 8.



Tabela 8. Concentrações dos reagentes para os sistemas fotocatalíticos do AM com ZnO

Identificação das amostras	Concentração molar do corante (AM)	centração Concentração do ar do semicondutor (AM) (ZnO)	
A_1	$1,00 \text{ x} 10^{-6} \text{ mol}.\text{L}^{-1}$	$3,00 {\rm ~mg.mL^{-1}}$	$5 \mathrm{~mmol.L^{-1}}$
A_2	$1,00 \ x10^{-6} \ mol.L^{-1}$	$1,50 \mathrm{~mg.mL^{-1}}$	$5 \mathrm{~mmol.L^{-1}}$
A ₃	$1,00 \ x10^{-6} \ mol.L^{-1}$	$0,76 \mathrm{~mg.mL^{-1}}$	$5 \mathrm{~mmol.L^{-1}}$
A_4	$1,00 \ x10^{-6} \ mol.L^{-1}$	$0,36 {\rm ~mg.mL^{-1}}$	5 mmol.L^{-1}
A ₅	$1,00 \text{ x} 10^{-6} \text{ mol}.\text{L}^{-1}$	$0,20 \mathrm{~mg.mL^{-1}}$	5 mmol.L^{-1}

✓ Amostras sem exposição à luz

O mesmo procedimento foi realizado para as amostras com ausência de luz, exceto a exposição à luminosidade.

3.4 Preparação das amostras de corantes com dióxido de titânio para difração de raios-x e FTIR com e sem exposição à luz

Foram preparadas as soluções aquosas de RhB, AM e Rh6G com concentrações iguais a $1,0x10^{-6}$ M e posteriormente foram pesados as massas do TiO₂ e do SDS (5mM) (Tabela 9).

Após preparo das soluções retirou-se uma alíquota de 20 mL da solução de cada corante e adicionou-se 0,0600 g do TiO₂, e sonicou-se por 1 minuto. Em seguida adicionou-se 0,0288 g de SDS, massa equivalente a 5mM.

Identificação das amostras	Concentração do molar corante	Concentração do semicondutor (TiO ₂)	Concentração do SDS
Azul de metileno	$1,00 \text{ x} 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$	$3,0 \text{ mg.mL}^{-1}$	5 mmol.L^{-1}
Rodamina B	$1,00 \ x10^{-6} \ mol.L^{-1}$	$3,0 \text{ mg.mL}^{-1}$	5 mmol.L^{-1}
Rodamina 6G	$1,00 \text{ x} 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$	3,0 mg.mL ⁻¹	5 mmol.L^{-1}

Tabela 9. Concentrações dos reagentes para o preparo das amostras de FTIR e raios-x

A mistura foi colocada no agitador magnético sob incidência de uma lâmpada de halogênio (60 W) até perceber-se mudança na coloração.

Logo em seguida foi centrifugada (em Centrífuga EEQ-9004/B) por 10 minutos, retirou-se o sobrenadante e transferiu o precipitado para uma placa de Petri. O material foi levado para secar em estufa (BRASDONTO) a 100°C, durante 1 hora.

Parte do material foi separada para análise em difratômetro de raios –X (X-RAY DIFFRACTOMETER- INEL).

A outra parte da amostra foi macerada com 100 mg de KBr, em seguida prensada e analisada no FTIR (IRPRESTIGE-21).

Foi realizado mesmo procedimento para as amostras com ausência de luz, exceto a exposição à luminosidade.

3.5 Ensaios de toxicidade dos corantes

Para os ensaios de toxicidade foram utilizados bulbos de Allium cepa (cebola), visto que esse tipo de ensaio tem sido frequentemente usado na

determinação de efeitos citotóxicos, mutagênicos e genotóxicos de várias substâncias, incluindo corantes orgânicos. [51]

Utilizou-se alíquotas de 20 mL de dispersões aquosas dos corantes rodamina B, rodamina 6G e azul de metileno, na presença de dióxido de titânio e SDS, com e sem degradação, sendo utilizada uma amostra controle com água.

As alíquotas foram transferidas para copos de poliestireno com capacidade para 50 mL, e dentro de cada recipiente introduzida uma *Allium cepa* (cebola) com massa de aproximadamente 31 gramas. Observou-se o crescimento da raiz durante 10 dias (Fig. 19).



Figura 19. Allium cepas em alíquotas de corantes

Keyte Nayara da Silva Nascimento

CAPÍTULO 4

4. Resultados e Discussão

4.1 Sistemas à base de rodamina B

A Fig. 20 representa o espectro de absorção na região do ultravioleta-visível da rodamina B em solução aquosa com concentração molar igual a 1x10⁻⁵ mol.L⁻¹. Nele é demonstrado o pico de absorção máxima deste corante em 555 nm, denominada região do visível, ou seja, nessa região em que a rodamina B apresenta maior absorbância. [17]



Figura 20. Espectro de absorção UV-Vis da rodamina B pura

Na Fig. 21 tem-se a representação do espectro de absorção UV-Vis do sistema 1 da solução rodamina B, com 50% de dispersão aquosa de dióxido de titânio e 50% de óxido de zinco, na presença de 5 mmol.L⁻¹ de SDS em função da incidência de luz branca.

No espectro é demonstrado o comportamento desta mistura sem exposição à luz, e a cada 10 minutos de exposição na lâmpada.

Foi possível observar a mudança na coloração da mistura, que inicialmente apresentava coloração rosa, e após 60 minutos de exposição na luz, tornou-se incolor.

Com base no espectro de absorção, podemos observar que à medida em que o sistema foi exposta à luz, houve redução nas absorbâncias, bem como um deslocamento no pico, o que pode ser explicado pela mudança na coloração e pelos subprodutos gerados durante o processo fotocatalítico.

Através da análise dos espectros constatamos uma redução de 39,43% da absorbância inicial (0,104), após 60 minutos de exposição da amostra na luz branca a absorbância cai para 0,054. Ao passo que o sistema permaneceu exposto à luz, houve um aumento na absorbância alcançando valores da ordem de 0,075 em 90 minutos.



Figura 21. Espectro de absorção UV-Vis da fotodegradação do Sistema 1 de rodamina B

O espectro de absorção UV-Vis do Sistema 2 da solução rodamina B, com 25% de dispersão aquosa de dióxido de titânio e 75% de óxido de zinco, na presença de 5 mmol.L⁻¹ de SDS é mostrado na Fig. 22.

Nestes espectros é apresentado o comportamento da mistura sem exposição à luz, e a cada 30 minutos de exposição à lâmpada. Nele, é possível notar a redução de 55,32 % da absorbância, que inicialmente era de 0,094 e à medida que o sistema é exposto à luz em um intervalo total de 180 minutos apresenta absorbância igual a 0,040. Além disso, nota-se um pequeno deslocamento no pico, fato este que pode ser justificado pela mudança na coloração e pelos subprodutos gerados durante o processo fotocatalítico.

Visivelmente percebeu-se a mudança na cor da amostra, que tornou-se incolor após 180 minutos de exposição na luz.



Figura 22. Espectro de absorção UV-Vis da fotodegradação do Sistema 2 de rodamina B

O comportamento da degradação do Sistema 3 da solução de rodamina B, com 100% de solução coloidal de dióxido de titânio, na presença de 5 mmol. L⁻¹ de SDS (Fig. 23), foi analisado através da absorção na região do UV-Vis.

A medida da absorbância da amostra foi realizada sem exposição na luz, e a cada 1 minuto de exposição na lâmpada. Através disso verificou que o pico de absorbância que inicialmente era de 0,110 diminuiu para 0,064, sendo totalizada uma redução de 41,82% após 7 minutos de exposição na luz.

Notou-se também deslocamentos no pico de absorção, consequência direta da formação dos subprodutos da degradação do corante, bem como a notória mudança de coloração entre a amostra inicial e final.



Figura 23. Espectro de absorção UV-Vis da fotodegradação do Sistema 3 de rodamina B

O gráfico (Fig. 24) do comprimento de onda *versus* o tempo de degradação do sistema 1 de rodamina B, demonstra que no decorrer do tempo de exposição à luz a RhB sofre o processo de N-desetilação, onde é possível determinar os produtos gerados da fotoconversão da rodamina B como base no comprimento de onda do pico de absorção.



Figura 24. Gráfico da comprimento de onda *versus* o tempo e absorbância do Sistema 1 de RhB Para cada produtos gerado foi atribuído um número de identificação, conforme a Fig. 25.





Traçando um paralelo entre a absorbância e comprimento de onda com base na Fig. 24, denota-se uma queda progressiva na absorbância inicial, seguida de deslocamentos no pico de absorção, esse *blue-shift* é consequência da fotoconversão da rodamina B, que tem pico de absorção máxima em 555 nm, em rodamina que tem máximo de absorção em 497 nm.

De acordo com o gráfico (Fig. 26) do comprimento de onda *versus* o tempo de degradação e absorbância do Sistema 2 de rodamina B, atribui-se a queda na absorbância e os deslocamentos do comprimento de onda no pico de absorção, de 555 nm para 501 nm, à conversão da rodamina B em rodamina.



Figura 26. Gráfico da comprimento de onda versus o tempo e absorbância do Sistema 2 de RhB

A mesma fotoconversão citada anteriormente, pode ser percebida na Fig. 27, onde a molécula inicial de rodamina B, que tem máximo de absorção em 551 nm, é fotoconvertida em rodamina, tendo pico de absorção 494 nm. Por consequência esse processo de N-desetilação provoca no sistema 3 uma redução na absorbância.



Figura 27. Gráfico da comprimento de onda versus o tempo e absorbância do Sistema 3 de RhB

Ao comparamos a degradações dos Sistemas 1, 2 e 3, podemos afirmar que a fotodegradação ocorreu mais rapidamente no sistema com maior concentração de TiO₂, visto que a degradação do Sistema 1 (50% de TiO₂ e 50% de ZnO) durou cerca de 60 minutos, o Sistema 2 (25% de TiO₂ e 75% de ZnO) foi de aproximadamente 180 minutos, e o Sistema 3 (100% de TiO₂) degradou em 7 minutos.

Os espectros de absorção UV-Vis demonstraram uma redução dos picos entre 555 e 497 nm para a fotodegradação do Sistema 1, um deslocamento de 555 para 501 nm no Sistema 2, e deslocamento de 551 para 494 nm no Sistema 3, estes *blue-shift's* são atribuídos ao processo de N-desetilação da sofrido pela rodamina B.

A análise de decréscimo das absorbâncias demonstraram que entre os três Sistemas, aquele que apresentou maior percentual na redução das absorbâncias na degradação (55,32%) foi o Sistema 2 (composto por 25% de TiO₂ e 75% ZnO) (Tabela 10).

Tabela 10. Percentual de redução das absorbâncias e tempo de degradação das amostras à base deRhB

Identificação das amostras	% de Redução da absorbância	Tempo de degradação
Sistema 1 (50% de TiO_2 + 50% de ZnO)	39,43%	60 minutos
Sistema 2 (25% de $\rm TiO_2$ + 75% de ZnO)	55,32%	180 minutos
Sistema 3 (100% de TiO ₂)	41,82%	7 minutos

Embora o dióxido de titânio apresente maior ação fotocatalítica, o que pode ser comprovado pelo tempo de degradação da amostra com maior concentração do semicondutor, a amostra na presença exclusiva de TiO₂ não apresenta maior percentual na redução das absorbâncias, devido o TiO₂ se dispersar melhor em água, se comparado ao ZnO.

A foto abaixo (Fig. 28) representa o comportamento da coloração da Sistema 3 de rodamina B com 100% de TiO₂ durante o processo de degradação.



Figura 28. Degradação da Solução 3 de rodamina B (100% de dióxido de titânio)

A remoção de cor (fotodegradação) do sistema foi determinada por medida de absorção no pico.

A Fig. 29 apresenta o espectro de absorção UV-Vis da solução rodamina B (1x10⁻⁶ mol.L⁻¹) com dióxido de titânio, na presença de 5 mmol.L⁻¹ de dodecil sulfato de sódio. As concentrações dos reagentes envolvidos e os tempos de degradação de cada amostra podem ser vistos na Tabela 11.

Identificação das amostras	Concentração molar do corante (RhB)	Concentração do semicondutor (TiO ₂)	Concentração do SDS	Tempo de degradação
A ₁	$1,00 \text{ x} 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$	$0,075 \text{ mg.mL}^{-1}$	$5 \text{ mmol.} \text{L}^{-1}$	6 minutos
A_2	$1,00 \text{ x} 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$	$0,060 \text{ mg.mL}^{-1}$	$5 \text{ mmol.} \text{L}^{-1}$	10 minutos
A ₃	$1,00 \ \mathrm{x10^{-6} \ mol. L^{-1}}$	$0,045 \text{ mg.mL}^{-1}$	$5 \text{ mmol.} \text{L}^{-1}$	13 minutos
A_4	$1,00 \text{ x} 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$	$0,030 \text{ mg.mL}^{-1}$	$5 \text{ mmol.} \text{L}^{-1}$	17 minutos
A ₅	$1,00 \text{ x} 10^{-6} \text{ mol.} \text{L}^{-1}$	$0,015 \text{ mg.mL}^{-1}$	$5 \text{ mmol.} L^{\cdot 1}$	26 minutos

Tabela 11. Concentrad	cões dos reagente	es e tempos de d	egradação para	o sistema de RhE	B e TiO ₂
	çooo aco roagonia	50 0 tompoo ao a	ogradayao para		0 1102

Neste espectro é demonstrado o comportamento das amostras A₁, A₂, A₃, A₄ e A₅, das misturas de rodamina B com dióxido de titânio, compostas por diferentes concentrações do semicondutor em cada amostra analisada na presença e ausência de luz.

Para confirmar o processo de fotodegradação, caracterizamos as amostras em espectrofotômetro UV-Vis, onde constatou-se o decréscimo progressivo nas absorbâncias e deslocamento de picos de absorção, justificando assim a mudança na cor da amostra e formação de produtos derivados da fotocatálise.



Figura 29. Espectro de absorção UV-Vis do sistema de fotocatalítico da RhB com TiO2

O espectro de absorção UV-Vis do sistema fotocatalítico de rodamina B (1x10⁻⁶ mol.L⁻¹) com óxido de zinco e 5 mmol.L⁻¹ de SDS está representado na Fig. 30. Abaixo podem ser vistas as concentrações e os tempos de degradação das amostras Tabela 12.

Tabela 12. Concentrações dos reagentes e tempos de degradação para o sistema de rodamina B eZnO

Identificação das amostras	Concentração molar do corante (RhB)	Concentração do semicondutor (ZnO)	Concentração do SDS	Tempo de degradação
A_1	$1,00 \ \mathrm{x10^{-6} \ mol. L^{-1}}$	$0,300 \text{ mg.mL}^{-1}$	5 mmol.L^{-1}	$45 \ { m minutos}$
A_2	$1,00 \ \mathrm{x10^{-6} \ mol. L^{-1}}$	$0,150 \text{ mg.mL}^{-1}$	$5 \text{ mmol.} \text{L}^{-1}$	53 minutos
A ₃	$1,00 \ \mathrm{x10^{-6} \ mol. L^{-1}}$	$0,075 {\rm ~mg.mL^{-1}}$	$5 \text{ mmol.} \text{L}^{-1}$	61 minutos
A_4	$1,00 \ x10^{-6} \ mol.L^{-1}$	$0,038 \text{ mg.mL}^{-1}$	$5 \text{ mmol.} \text{L}^{-1}$	82 minutos
A_5	$1,00 \ \mathrm{x10^{-6} \ mol. L^{-1}}$	$0,019 \text{ mg.mL}^{-1}$	$5 \text{ mmol.} \text{L}^{-1}$	246 minutos

Keyte Nayara da Silva Nascimento

Com base no espectro de absorção UV-Vis, pode-se observar que à medida que a solução é exposta à luz, ocorre redução nas absorbâncias, os picos de absorção das amostras submetidas à exposição da luz e deslocamentos em decorrência da formação dos produtos gerados durante o processo fotocatalítico.



Figura 30. Espectro de absorção UV-Vis do sistema de fotocatalítico da RhB com ZnO

Como previsto, nas tabelas 11 e 12, o tempo de degradação foi proporcional à concentração do semicondutor. Quanto maior a concentração de semicondutor, menor o tempo de fotodegradação da mistura.

Devido ao tempo de degradação, o TiO₂ pode ser considerado o semicondutor mais eficiente na degradação da rodamina B, se comparado ao ZnO, uma vez que as amostras com TiO₂ degradaram-se mais rapidamente, isto porque o este semicondutor tem um *band gap* de 3,2 eV, enquanto o óxido de zinco tem *band gap* igual a 3,37 eV. Consequentemente os elétrons do TiO₂ necessitarão de menos

energia para serem promovidos da banda de valência para a banda de condução, facilitando assim a sua ação fotocatalítica.

O FTIR da rodamina B com TiO₂ (Fig. 31) apresenta as principais absorções do corante na presença e ausência de luz, nas posições 2920, 1640, 14560, 1220 e entre 800 e 415 cm⁻¹. A banda em 2920 é característica ligação C-H (híbrido do tipo sp³). A banda em 1640 cm⁻¹ corresponde a ligação entre a carbonila C=O presente na estrutura do corante. As bandas em 1456 cm⁻¹ e 1220 cm⁻¹ são atribuídas as ligações C-N e C-O (éter) da rodamina B, respectivamente. A banda larga compreendida entre 800 e 415 cm⁻¹ é característica do TiO₂ presente na amostra do corante. [31]



Figura 31. FTIR da rodamina B com TiO2

4.2 Sistemas à base de azul de metileno

No espectro de absorção na região do ultravioleta visível da azul de metileno em solução aquosa com concentração molar igual a 1x10⁻⁶ mol.L⁻¹ (Fig. 32) é demonstrado o pico de absorção máxima deste corante em 665 nm, região do visível.



Figura 32. Espectro de absorção do azul de metileno

Os espectros de absorção UV-Vis (Fig. 33) representam as respostas da solução de azul de metileno (1x10⁻⁶ mol.L⁻¹) com 0,3% em massa de óxido de zinco, na presença de 5 mmol.L⁻¹ de dodecil sulfato de sódio. Na tabela 13 estão descritos as concentrações dos reagentes contidos nas amostras e tempos de degradação.

 Tabela 13. Concentrações dos reagentes e tempos de degradação do sistema fotocatalítico do AM

 com ZnO

Identificação das amostras	Concentração molar do corante (AM)	Concentração do semicondutor (ZnO)	Concentração do SDS	Tempo de degradação
A_1	$1,00 \text{ x} 10^{-6} \text{ mol.} \text{L}^{-1}$	$3,00 \mathrm{~mg.mL^{-1}}$	$5 \text{ mmol.} \text{L}^{-1}$	12 minutos
A_2	$1,00 \ x10^{-6} \ mol.L^{-1}$	$1,50 \mathrm{~mg.mL^{-1}}$	$5 \text{ mmol.}\text{L}^{-1}$	20 minutos
A ₃	$1,00 \text{ x} 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$	$0,76 \mathrm{~mg.mL^{-1}}$	5 mmol.L^{-1}	50 minutos
A_4	$1,00 \ x10^{-6} \ mol.L^{-1}$	$0,36 \mathrm{~mg.mL^{-1}}$	$5 \text{ mmol.} \text{L}^{-1}$	50 minutos
A_5	$1,00 \text{ x} 10^{-6} \text{ mol}.\text{L}^{-1}$	$0,20 \text{ mg.mL}^{-1}$	5 mmol.L^{-1}	100 minutos

Keyte Nayara da Silva Nascimento

Os espectros de absorção dos sistemas demonstram as absorbâncias em função do comprimento de onda das amostras que foram e as que não foram expostas à luz, pode-se notar também, picos em 377 nm correspondentes a absorção do semicondutor. A formação de subprodutos no processo de fotodegradação acarretou na diminuição das absorbâncias e no deslocamento do pico de absorção das amostras.





As degradações das amostras dadas pela mudança na coloração das misturas, que inicialmente apresentavam coloração azul, e após exposição na luz, tornaram-se brancas, ocorreram em tempos distintos. A amostra 1 degradou em 12 minutos enquanto que a amostra 5, demorou 100 minutos para ser degradada.

O FTIR do azul de metileno com TiO₂ (Fig. 34) mostra as principais absorções da amostra do corante na presença e ausência de luz, nas posições 3430, 2850, 1225, e entre 780 e 460 cm⁻¹. A banda em 3430 cm⁻¹ é característica ligação N-H. A banda em 2850 cm⁻¹ corresponde a ligação entre a C-H do tipo sp³. A banda em

Keyte Nayara da Silva Nascimento

1225 é atribuída a ligação C-N. A banda larga compreendida entre 780 e 460 cm⁻¹ é característica do TiO₂ presente na amostra. [31]



Figura 34. FTIR do azul de metileno com TiO2

4.3 Sistemas à base de rodamina 6G

O espectro de absorção na região do ultravioleta-visível da rodamina 6G em solução aquosa com concentração molar igual a 1x10⁻⁶ mol.L⁻¹ está representado na Fig. 35, este espectro mostra o pico de absorção característico deste corante em 525 nm, comprimento de onda em que a rodamina 6G apresenta sua absorbância máxima (região do visível). [17]



Figura 35. Espectro de absorção da rodamina 6G

O sistema fotocatalítico composto por rodamina 6G (1x10⁻⁶ mol.L⁻¹), dióxido de titânio e 5 mmol.L⁻¹ de dodecil sulfato de sódio é representado na Fig. 36. A tabela 14 descreve as concentrações dos reagentes e o tempo de degradação de cada amostra.

Tabela 14. Concentrações dos reagentes e tempos de degradação do sistema fotocatatílico da Rh6Gcom TiO2

Identificação das amostras	Concentração molar do corante (Rh6G)	Concentração do semicondutor (TiO ₂)	Concentração do SDS	Tempo de degradação
A_1	$1,00 \ \mathrm{x10^{-6} \ mol. L^{-1}}$	$0,075 {\rm ~mg.mL^{-1}}$	$5 \text{ mmol.} \text{L}^{-1}$	174 minutos
A_2	$1,00 \ x10^{-6} \ mol.L^{-1}$	$0,060 \text{ mg.mL}^{-1}$	$5 \text{ mmol.} \text{L}^{-1}$	205 minutos
A ₃	$1,00 \ x10^{-6} \ mol.L^{-1}$	$0,045 \text{ mg.mL}^{-1}$	$5 \text{ mmol.} \text{L}^{-1}$	331 minutos

Keyte Nayara da Silva Nascimento

Para este sistema foram testados três concentrações do semicondutor TiO₂, visto que a degradação deste corante foi mais demorada.

Foi comprovada a degradação da rodamina 6G na presença de TiO₂, tendo como menor tempo para a fotocatálise deste corante 174 minutos, tempo obtido na amostra com maior concentração de semicondutor.

Ao compararmos as absorbâncias das três amostras com e sem exposição a luz, é perceptível que houve redução das mesmas, assim como o desaparecimento do pico na região de absorção do corante (525 nm), caracterizando a ocorrência da fotodegradação da rodamina 6G na amostra.



Figura 36. Espectro de absorção UV-Vis da rodamina 6G com TiO2

O FTIR da rodamina 6G com TiO₂ (Fig. 37) mostra as principais absorções da amostra do corante na presença e ausência de luz, nas posições 2923, 1640, 1220, 1072 e entre 815 e 430 cm⁻¹. A banda em 2923 cm⁻¹ é característica ligação C-H. A banda em 1640 cm⁻¹ corresponde a ligação da carbonila de éster C=O presente na estrutura do corante. As bandas em 1220 cm⁻¹ e 1072 cm⁻¹ são atribuídas às

ligações C-O (éter) e C-N, respectivamente. A banda larga compreendida entre 815 e 430 cm⁻¹ é característica do TiO₂ presente na amostra. [31]



Figura 37. FTIR da rodamina 6G com TiO2

4.4 Curvas de calibração dos corantes

As curvas de calibração têm como objetivo determinar as concentrações dos subprodutos gerados na degradação dos corantes, pois conforme determina a lei de Lambert-Beer, para soluções diluídas, existe uma dependência linear entre a absorbância e a concentração das substâncias presentes na amostra. Portanto, a absorbância pode ser determinada através da lei de Lambert-Beer:

A = εbc, onde:

A é absorbância, $\boldsymbol{\epsilon}$ é a absortividade molar, **b** o caminho óptico, e **c** a concentração. [52]

Determinamos as curvas calibração dos corantes, sendo as concentrações das soluções dos corantes estabelecidas a partir das absorbâncias medidas e o
coeficiente angular. A relação entre a absorbância e a concentração da solução deverá apresentar-se como uma reta crescente (Figs. 38, 39 e 40), podendo ser comparada com a equação da reta y= ax+ b.

Os dados experimentais demonstraram que o corante que apresentou maior linearidade foi a rodamina B, seguido da rodamina 6G e azul de metileno.



Figura 38. Curva de absorbância versus concentração da rodamina B



Figura 39. Curva de absorbância versus concentração da azul de metileno



Figura 40. Curva de absorbância versus concentração da rodamina 6G

4.5 Análise da difração de raios-X dos corantes

Na figura 41, é apresentada a difração de raios-X do TiO₂ e da rodamina B com TiO₂ com e sem degradação.



Figura 41. Difratograma de raios-X da rodamina B com TiO₂ com e sem luz,.



Х





Como podem ser vistos nos difratogramas de raios-X dos três corantes (Figs. 41 e 42) utilizados no trabalho, é possível identificar os picos com seguintes ângulos de difração: 31,12°, 43,52°, 53,75°, 59,57°, 60,51°, 68,22°, 74,43°, 75,62°, 80,29° e

88,10°, tais ângulos são correspondentes ao TiO₂ na amostra mesmo após a fotodegradação dos corantes, comprovando que o semicondutor mencionado não sofre degradação durante o processo da fotocatálise, sendo os picos principais compatíveis com dados da literatura. [53]

4.6 Ensaios de toxicidade dos corantes

Os resultados demonstraram que durante os 10 dias de monitoramento não houve crescimento raiz (radicular), nas amostras de corantes degradados e sem degradação, e com solução aquosa de dodecil sulfato de sódio (SDS), indicando assim a existência de um certo nível de toxicidade (Fig. 43).





A presença do SDS nas alíquotas pode ter inibido o crescimento das raízes, visto que nas soluções aquosas do surfactante não ocorreu crescimento radicalar (Fig.44), enquanto nas soluções aquosas dos corantes puros e nas dispersões aquosas dos semicondutores (Figs. 49 e 50) ocorreu um crescimento radicalar bastante considerável.



Figura 44. Allium cepa após 10 dias em solução aquosa de SDS

As Figs. 45, 46, 47, e 48 mostram um comparativo do crescimento radicalar nas amostras com água e com os três corantes analisados, levando em consideração que quanto maior a toxicidade menor será o crescimento da raiz da *Allium cepa* (cebola), pode-se dizer que o corante com que apresenta maior nível de toxicidade é a rodamina 6G, seguida do azul de metileno e rodamina B.



Figura 45. Allium cepa em amostra controle



Figura 46. Crescimento da allium cepa em solução aquosa de azul de metileno



Figura 47. Crescimento da allium cepa em solução aquosa de rodamina 6G



Figura 48. Crescimento da allium cepa em solução aquosa de rodamina B



Figura 49. Crescimento da allium cepa em dispersão aquosa de dióxido de titânio



Figura 50. Crescimento da allium cepa em dispersão aquosa de óxido de zinco

A remoção/ redução na concentração do surfactante no resíduo gerado do processo de fotodegradação é fundamental, de forma a minimizar a toxicidade verificada no material degradado.

Resíduos de surfactantes em materiais podem ser removidos através do processo de eletrólise, com posterior destilação do sobrenadante.

CONCLUSÃO

Os estudos fotocatalíticos da rodamina B demonstraram que é possível a degradação do corante com a mistura de dispersões aquosa de semicondutores (TiO₂ e ZnO) e SDS, bem como a fotodegradação da RhB com somente um semicondutor, e na presença do surfactante.

Os resultados indicam que o TiO₂ promove ação fotocatalítica na solução de RhB mais eficiente quando comparado ao ZnO, em um indicação de que sua interação com as pré-micelas de SDS afeta significativamente a área superficial do semicondutor e por consequência a separação de elétrons/lacunas.

A fotocatálise da Rh6G realizada com o TiO₂ em três concentrações diferentes demonstrou que a atividade fotocatalítica é maior, quanto maior for a concentração do semicondutor no sistema.

Assim como no sistema fotocatalítico da rodamina B, a fotocatálise do azul de metileno ocorreu mais rapidamente na presença do TiO₂ do que com o ZnO, o que confere ao dióxido de titânio maior potencial fotocatalítico. Neste sistema fotocatalítico também foi testado a influência da concentração do semicondutor na degradação, e comprovou-se que quanto maior a concentração do semicondutor, mais rapidamente o processo ocorre.

Os sistemas fotocatalíticos foram caracterizados através da espectroscopia UV-Vis, espectroscopia de FTIR e difração de raios-X. Por meio da espectroscopia UV-Vis foi possível atestar a redução da absorbância dos corantes durante a fotodegradação, o FTIR permitiu identificar grupos funcionais das moléculas dos corantes e a difração de raios-X possibilitou a comprovação de que o dióxido de titânio permanece em sua forma anatase original.

Foram feitos ensaios utilizando *Allium Cepa* para determinar o nível de toxicidade dos corantes, que nos permitiu classificar a rodamina 6G como corante mais tóxico, se comparada com os outros dois corantes utilizados neste trabalho, seguida do azul de metileno e rodamina B.

Traçando um comparativo entre os sistemas fotocatalíticos estudados, o que apresentou fotodegradação mais eficiente foi o sistema composto por rodamina B, dióxido de titânio e SDS, uma vez que reune o corante de menor toxicidade e o semicondutor com maior ação fotocatalisadora.

Entre os fatores que contribuíram para o êxito no processo fotocatalítico de corantes orgânicos pode-se destacar o tempo de degradação, sendo possível fotodegradar a rodamina B em 40 segundos de exposição na luz solar, e degradá-la em luz artificial após 7 minutos de exposição.

A adição de pré-micelas de dodecil sulfato de sódio no sistema, que consta da combinação otimizada entre os componentes e o semicondutor, viabilizam o processo de fotocatálise heterogênea rápida dos corantes, permitindo que esse processo ocorra com utilização de luz na região do visível.

PERSPECTIVAS

Como perspectivas deste trabalho podemos destacar a avaliação da atividade fotocatalítica com um conjunto maior de corantes (alaranjado de metila, verde de bromocresol, rosa de bengala), a otimização da ação fotocatalítica com diferentes concentrações de corantes/ surfactantes/ semicondutores, a avaliação da fotodegradação de corantes com polímero e a diminuição do nível de toxicidade dos subprodutos gerados, através da remoção ou redução do surfactante.

REFERÊNCIAS

[1] GRASSI, M. T. As águas do planeta Terra. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, Edição Especial, p. 31-40, maio, 2011.

[2] FERREIRA, A.; CUNHA, C. Sustentabilidade ambiental da água consumida no Município do Rio de Janeiro, Brasil. **Rev. Panam Salud Publica**, v. 18, p. 93–99, 2005.

[3] ZANCUL, M. S. Água e Saúde. **Revista Eletrônica de Ciências**, São Carlos, n. 32, abril 2006. Disponível em:

http://www.cdcc.sc.usp.br/ciencia/artigos/art_32/atualidades.html Acesso em: 20 nov. 2014

[4] GUIMARÃES, J.R.; NOUR, E. A. A. Tratando nossos esgotos: processos que imitam a natureza. **Química Nova na Escola**, Edição especial, maio 2001.

[5] Agência Estado. OMS: água contaminada mata 28 mil por ano no País. **Estadão**, São Paulo, 27 de junho de 2008. Disponível em:

http://www.estadao.com.br/noticias/geral.oms-agua-contaminada-mata-28-mil-por-ano-no-pais.196780> Acesso em: 20 nov. 2014.

[6] LIMA, V. F.; MERÇON, F. Metais Pesados no Ensino de Química. **Química Nova na Escola**, São Paulo, v. 33, n. 4, p.199-205, nov. 2011.

[7] RIBEIRO, E. V.; MAGALHÃES JUNIOR, A. P.; HORN, A. H.; TRINDADE, W. M. Metais pesados e qualidade da água do Rio São Francisco no segmento entre Três Marias e Pirapora-MG: índice de contaminação. **Geonomos**, v. 20, p. 49-63, 2012. Disponível em:

http://www.igc.ufmg.br/portaldeperiodicos/index.php/geonomos/article/view/27/11> Acesso em: 10 dez. 2014.

[8] CARRARO, G. Agrotóxico e meio ambiente: uma proposta de ensino de ciência e de Química. **Série Química e meio ambiente**. Universidade Federal do Rio Grande

do Sul (UFRGS), Instituto de Química, Área de Educação Química. Porto Alegre, 1997.

[9] RANGEL, C. F.; ROSA, A. C. S.; SARCINELLI, P. N. Uso de agrotóxicos e suas implicações na exposição ocupacional e contaminação ambiental. Cad. Saúde Colet., Rio de Janeiro, v. 19, p. 435-442, 2011.

[10] BROWN, T. L.; LEMAY, H. E.; BURSTEN, B. E. Química: a ciência central. 9.ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.

[11] MACEDO, E. R. Fotofísica das rodaminas B e 6G: Processos fotocatalíticos e de engradecimento da fluorescência. 2012. 100f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Vale do São Francisco, Campus Juazeiro, Juazeiro, 2012.

[12] BRAÚNA, C. H. C.; MOTA, S.; SANTOS, A. B. Descoloração redutiva do corante azo RR2 na ausência e presença de mediador redox e acepstor de elétrons nitrato.
Eng. Sanit. Ambient., v. 14, n. 2, p. 275- 284, abril/junho 2009.

[13] BEHNAJADY, M. A.; MODIRSHAHLA, N.; DANESHVAR, N.; RABBANI, M. Photocatalytic degradation of C.I. acid red 27 by immobilized ZnO on glass plates in continuous-mode. **Journal of Hazardous Materials,** 140, p. 257-263, 2007.

[14] COSTA, M. C.; SANTOS, A. B.; MOTA, F. S.; MENDONÇA, G. L. F.; NASCIMENTO, R. F. Descoloração redutiva de corantes azo e efeito de mediadores redox na presença do aceptor de elétrons sulfato. Química Nova, v. 33, n. 7, p. 1514-1519, 2010.

[15] MELLO, P.H. Estudo teórico sobre corantes catiônicos e possíveis
modelos que expliquem a interação com a argila do tipo montmorilonita. 2006.
126f. Tese (Doutorado) Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São
Paulo, São Carlos, 2006.

[16] QI, P.; LIN, Z.; LI, J.; WANG, C.; MENG, W.; HONG, H.; ZHANG, X. Development of a rapid, simple and sensitive HPLC-FLD method for determination rhodamine B in chili-containing products. **Food Chemistry**, 164, p. 98-103, 2014.

[17] MACEDO, E. R.; BONI, L. de; MISOGUTI, L.; MENDONÇA, C. R.; OLIVEIRA,
H.P. Dye aggregation and influence of pre-micelles on heterogeneous catalysis: a photophysical approach. Colloids and surfaces A: physicochem. Eng. Aspects.
392, p. 76-82, 2011.

[18] SOYLAK, M.; UNSAL, Y. E.; YILMAZ, E. TUZEN, M. Determination of rhodamine B in soft drink, waste water and lipstick samples after solid phase extraction. Food and chemical toxicology, v. 49, p. 1796-1799, 2011.

[19] WILHELM, P.; STEPHAN, D. Photodegradation of rhodamine B in aqueous solution via SiO₂@TiO₂ nano-spheres. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. v. 185, p. 19-25, 2007.

[20] ALMEIDA, M. K. Fotocatálise heterogênea aplicada na degradação do corante rodamina-B utilizando nanopartículas de dióxido de titânio. 2011, 97f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) – Universidade de Santa Cruz do Sul, Santa Cruz do Sul, 2011.

[21] FAN, Y.; CHEN, G.; LI, D.; LUO, Y.; LOCK, N.; JENSEN, A.P.; MAMAKHEL, A.; MI, J.; IVERSEN, S. B.; MENG, Q.; IVERSEN, B.B. Highly selective deethylation of rhodamine B e TiO₂ prepared in supercritical fluids. International Journal of Photoenergy, p.1-7, 2012.

[22] MOHABANSI, N.P.; PATIL, V.B.;YENKIE, N. A comparative study on photo degradation of methylene blue dye effluent by advanced oxidation process by using TiO₂/ZnO photo catalyst. **Rasayan J. Chem.**, v.4, p.814-819, 2011.

[23] CARDOSO, N.F. Remoção do corante azul de metileno de efluentes
aquosos utilizando casca de pinhão in natura e carbonizada como adsorvente.
2010. 54f. Dissertação (Mestrado) Programa de Pós-Graduação em Química,
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

[24] LASIO, B.; MALFATTI, L.; INNOCENZI, P. Photodegration of rhodamine 6G dimers in silica sol-gel films. Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry. 271, p. 93-98, 2013.

[25] ZEHENTBAUER, F. M.; MORETTO, C.; STEPHEN, R.; THEVAR, T.;
 GILCHRIST, J. R.; POKRAJAC, D.; RICHARD, K. L.; KIEFER, J. Fluorescence
 spectroscopy of Rhodamine 6G: Concentration and solvent effects. Spectrochimica
 Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 121, p. 147-151, 2014.

[26] BUJDÁK, J.; IYI, N. Highly fluorescent colloids based on rhodamine 6G, modified layered silicate and organic solvent. **Journal of Colloid and interface science.** 388, p. 15-20, 2012.

[27] <u>www.qnit.sbq.org.br/qni/visualizarMolecula.php?idMolecula=240</u> Acesso em 11 dez. 2014.

[28] OLIVEIRA, E. G. L.; RODRIGUES Jr., J. J.; OLIVEIRA, H. P. Influence of surfactant on the fast photodegradation of rhodamine B induced by TiO₂ dispersions in aqueous solution. **Chemical Engineering Journal.** 172, p. 96-101, 2011.

[29] PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. Introdução à espectroscopia. 4. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2013.

[30] HAGE, D. S.; CARR, J. D. **Química analítica e análise quantitativa.** 1.ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2012.

[31] LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. Química Nova, v. 27, n. 4, p.670-673, 2004.

[32] CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. **Análise instrumental.** Rio de Janeiro: Interciência, 2000.

[33] TEIXEIRA, C.P. A. B.; JARDIM,W. F. Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos. Caderno temático, v.3. Universidade Estadual de campinas (UNICAMP), Instituto de Química – IQ, Laboratório de Química Ambiental- LQA. Campinas, 2004.

[34] RIZZO, L.; MERIC, S.; GUIDA, M.; KASSINOS, D.; BELGIORNO, V. Heterogenous photocatalytic degradation kinetics and detoxification of na urban wastewater treatment plant efluente contaminated with pharmaceuticals. **Water research.** 43, p. 4070-4078, 2009.

[35] HUANG, C.P., DONG, C., TANG, Z. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Water Manage**., v.13, p.361-377, 1993.

[36] ATUL, W. V.; GAIKWAD, G. S.; DHONDE, M. G.; KHATY, N. T.; THAKARE, S.
R. Removal of organic pollutant from water by heterogenous photocatalysis: a review. Research Journal of Chemistry and environment. v. 17, 1, p. 84-94, 2013.

[37] GAYA, U. I., ABDULLAH, A. H. Heterogeneous photocatalyctic degradation of organic contaminants over titanium dioxid: a review of Fundamentals, progress and problems. Journal of photochemistry and photobiology C: photochemistry reviews. 9, p. 1-12, 2008.

[38] HOUAS, A.; LACHEHEB, H.; KSIBI, M.; ELALOUI, E.; GUILLARD, C.;HERRMANN, J. M. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water.Applied Catalysis B: Environmental, 31, p. 145-157, 2001.

[39] 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**,162, p. 171-177, 2004.

[40] RAUF, M. A.; MEETANI, M. A.; KHALLEL, A.; AHMED, A. Photocatalytic degradation of methylene blue using a mixed catalyst and product analysis by LC/MS. **Chemical Engineering Journal**, 157, p. 373-378, 2010.

[41] HU, Y.; LI, D.; ZHENG, Y.; CHEN, W.; HE, Y.; SHAO, Y.; FU, X.; XIAO, G.
BiVO₄/TiO₂ nanocrystalline heterostructure: A wide spectrum responsive photocatalytic towards the highly efficient decomposition of gaseous benzene.
Applied catalysis B: Environmental, 104, p. 30-36, 2011.

[42] CASAOS, A. A.; TACCHINI, I.; UNZUE, A.; MARTÍNEZ, M. T. Combined modification of a TiO₂ photocatalyst with two different carbon forms. **Applied surface science**, 270, p. 675-684, 2013.

[43] OLIVEIRA, J. S. S.; SILVEIRA, L. G. Utilização de dióxido de titânio em processos fotocatalíticospara degradação de halofenóis. **Vivências: Revista eletrônica de extensão da URI**. v. 7, n. 12, p. 91-104, maio 2011.

[44] BRITO, N. N.; SILVA, V. B. M. Processo Oxidativo Avançado e sua plicação ambiental. **Revista eletrônica de Engenharia Civil**, v. 1, n. 3, p. 36-47, 2012.

[45] ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. **Química Nova,** v. 21, p.319-325,1998.

[46] CHENG, H.; WANG, J.; ZHAO, Y.; HAN, X. Effect of phase composition, morphology, and specific surface area the photocatalytic activity of TiO2 nanomaterials. **Royal Society of Chemistry Advances**. 4, p.47031-47038, 2014.

[47] ALANIS, R. O.; JIMENEZ, J. B. Titanium oxide modification with oxides of mixed cobalto valence for photocatalysis. **Journal of the Mexican chemical society**, v.54, p.164-168, 2010.

[48] CARREON, M. L.; CARREON, H. G.; VALENCIA, J. E.; CARREON, M. A.Photocatalytic degradation of organic dyes by mesoporous nanocrystalline anatase.Materials chemistry and physics, 125, p. 474-478, 2011.

[49] LANDMANN, M.; RAULS, E.; SCHMIDT, W. G. The eletronic structure and optical response of rutile anatase and brookite TiO2. Journal of Physics: Condensed Matter, 24, 2012.

[50] MARANA, N. L.; SAMBRANO, J. R. Propriedades eletrônicas, estruturais e constantes elásticas do ZnO. Química nova, v. 33, n. 4, p. 810-815, 2010.

[51] STOJKOVIC, D. J.; DAVIDOVIC, S.; ZIVKOVIC, J.; GLAMOCLIJA, J.; CIRIC, A.; STEVANOVIC, M. FERREIRA, I. C. F. R; SOKOVIC, M. Comparative evaluation of antimutagenic and antimitotic effects of Morchella esculnta extracts and photocatechuic acid. **Frontiers in life science**. v.7, 3-4, p. 218-223, 2014.

[52] OLIVEIRA, F. C. C.; SOUZA, A. T. P. C. de; DIAS, J. A.; DIAS, S. C. L.; RUBIM, J. C. Escolha da faixa espectral no uso combinado de métodos espectroscópicos e quimiométricos. Química Nova, 27, 2, p. 218-225, 2004.

[53] JOSHI, K. M.; SHRIVASTAVA, V. S. Removal of methylene blue dye aqueous solution using photocatalysis. **Internacional Journal of Nano Dimension**. 2, p. 241-252, 2012.

APÊNDICE

Produções decorrentes deste trabalho

Artigo

• Artigo em escrita para submissão para Journal of Advanced Catalysis Science and Technology

Congressos

- Keyte Nayara da Silva Nascimento, Mário César Albuquerque de Oliveira, Alessandra Félix da Costa Pereira, Helinando Pequeno de Oliveira. Fotodegradação heterogênea do azul de metileno com ZnO utilizando diferentes concentrações do corante. 2º Encontro Nordeste de Ciência e Tecnologia de Polímeros, Salvador, 2014. (Apresentação: Pôster)
- Keyte Nayara da Silva Nascimento; Mário César A. Oliveira; Alessandra Félix
 C. Pereira; Helinando Pequeno de Oliveira. Photocatalytic activity of ZnO applied in the degradation of methylene blue. XIII SBPMat, João Pessoa, 2014. (Resumo estendido)
- Keyte Nayara da Silva Nascimento; Mário César A. Oliveira; Alessandra Félix
 C. Pereira; Helinando Pequeno de Oliveira. Photocatalytic activity of zinc
 oxide applied in the degradation of methylene blue. XIII SBPMat, João
 Pessoa, 2014. (Apresentação: Pôster)
- Keyte Nayara da Silva Nascimento; Mário César A. Oliveira; Alessandra Félix
 C. Pereira; Helinando P. de Oliveira. Cinética de fotodegradação heterogênea
 da rodamina B induzida por TiO₂ e ZnO. 37^a RASBQ, Natal, 2014.
 (Apresentação: Pôster e Sessão coordenada)
- Keyte Nayara da Silva Nascimento; Mário César A. Oliveira; Helinando Pequeno de Oliveira. Fotocatálise heterogênea da rodamina B com dióxido de titânio (TiO₂). Scientex, 2013. (Apresentação: Pôster)