

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Nº 250

P

P

E

Q



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**CONSTRUÇÃO DE MICRORREACTORES
NANOESTRUTURADOS PARA A DEGRADAÇÃO DE
DICLOFENACO SÓDICO MEDIANTE FOTOCATÁLISE
HETEROGÊNEA**

José Vinícius Oliveira Carneiro

JOSÉ VINÍCIUS OLIVEIRA CARNEIRO

**CONSTRUÇÃO DE MICRORREACTORES NANOESTRUTURADOS PARA A
DEGRADAÇÃO DE DICLOFENACO SÓDICO MEDIANTE FOTOCATÁLISE
HETEROGÊNEA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração:
Aplicações Ambientais de Processos Fotoativados
Linha de pesquisa: Reatores Químicos
Orientadores: Luciano Costa Almeida
Giovanna Machado

Recife
2016

Catálogo na fonte
Bibliotecária Margareth Malta, CRB-4 / 1198

C289c Carneiro, José Vinícius Oliveira.
Construção de microrreatores nanoestruturados para a degradação de diclofenaco sódico mediante fotocatalise heterogênea / José Vinícius Oliveira Carneiro. - 2016.
116 folhas, il., gráfs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Luciano Costa Almeida.
Coorientadora: Profa. Dra. Giovanna Machado.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2016.
Inclui Referências.

1. Engenharia Química. 2. Fotocatalise heterogênea. 3. Nanotubos de TiO₂. 4. Microrreator. 5. Contaminantes emergentes. 6. Ecotoxicidade. 7. Diclofenaco. I. Almeida, Luciano Costa. (Orientador). II. Machado, Giovanna. (Coorientadora). III. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG/2016-307

JOSÉ VINÍCIUS OLIVEIRA CARNEIRO

**CONSTRUÇÃO DE MICRORREACTORES NANOESTRUTURADOS PARA
DEGRADAÇÃO DE DICLOFENACO SÓDICO MEDIANTE
FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA**

Linha de Pesquisa: Reatores Químicos e Catálise

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 01 de Setembro de 2016 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

Prof. Dr. Luciano Costa Almeida/DEQ-UFPE
(Orientador)

Dr^a. Giovanna Machado/CETENE
(Co-Orientadora)

Prof. Dr. Fernando Ferreira da Silva Dias/UAG-UFRPE
(Examinador Externo)

Prof^a. Dr^a. Otidene Rossiter Sá da Rocha/DEQ-UFPE
(Examinadora Interna)

Prof^a. Dr^a. Sandra Maria Sarmiento/DEQ-UFPE
(Examinadora Interna)

Dedico esta conquista a Deus pela oportunidade de uma família maravilhosa que pôde me oferecer suporte para ter acesso a uma educação pública e de qualidade.

Ao meu pai, André Rodrigues Carneiro (*in memoriam*), um filósofo, historiador, catequista, professor, folião, forrozeiro, guerreiro e um exemplo de homem que jamais esquecerei.

A minha mãe, Rita de Cássia Oliveira Carneiro, uma mulher incrível, responsável pelo homem que sou hoje, graças ao seu esforço, amor, dedicação e companheirismo.

A minha esposa, Isadora Rocha Matias Carneiro, por está ao meu lado no decorrer de toda minha trajetória acadêmica, me oferecendo apoio em cada etapa difícil ou turbulenta que eu tenha passado e por ter em seu ventre o meu bem mais precioso, a minha princesinha Aurora Matias Carneiro.

As minhas irmãs Vanda Gabriela Oliveira Carneiro e Vívian Graziela Oliveira Carneiro, por estarem ao meu lado e compreenderem meu esforço e dedicação aos estudos.

Aos meus avós Reinaldo José Oliveira e Nair Silva Oliveira, um casal amável que serve de exemplo de vida com toda a dedicação aos seus filhos, netos e bisnetos.

Aos meus sogros Cristiano José Cezar Matias e Leny Rocha da Paz Matias, que sempre me trataram como um filho.

A todos os amigos, que desde o princípio da amizade até o presente momento sempre pude contar com o apoio e companheirismo.

A toda minha família que incentivou e apoiou de modo a oferecer condições para eu prosseguir mesmo em momentos tão difíceis como a perda do meu amado pai.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos colegas pesquisadores dos Laboratórios de Nanotecnologia do CETENE como Johan, Germana, Flávia, Rahuane, Caio, Isabel e Tiago pela contribuição dada para o desenvolvimento das atividades laboratoriais.

A minha Co-orientadora Giovanna Machado por todo o suporte, ensinamento e tempo oferecidos a mim para que este trabalho fosse concretizado.

Ao meu orientador Luciano Costa Almeida, o responsável pelo incentivo e apoio acadêmico oferecendo seu conhecimento e confiança para a realização do presente trabalho.

Aos professores Mohand Benachour, César Abreu, Nelson Medeiros de Lima Filho, Otidene Rossiter Sá da Rocha oliveira, Maria Fernanda Pimentel e Valdinete Lins pelo incentivo e apoio acadêmico.

Ao Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade – LEAQ, vinculado ao Departamento de Engenharia Química, Centro de Tecnologia e Geociências da UFPE, pelo apoio na realização de análises cromatográficas.

Ao Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste – CETENE por disponibilizar a sua privilegiada infraestrutura para a execução das atividades experimentais e seus equipamentos com tecnologia de ponta para síntese e caracterização de materiais.

“A potência intelectual de um homem se mede pela dose de humor que ele é capaz de usar.”

(Friedrich Nietzsche)

RESUMO

Diante da necessidade de tratar os contaminantes emergentes (CEs) presentes em águas residuais, o presente trabalho surge como uma rota alternativa de processo terciário a ser implantada nas estações de tratamento de efluentes (ETEs) convencionais. A fotodegradação do diclofenaco de sódio (DCF) mediante processos oxidativos avançados (POA), ocorreu via fotocatalise heterogênea utilizando nanotubos de TiO_2 (NTs de TiO_2) como fotocatalisadores. Empregou-se um reator em batelada com fotocatalisadores em placa (NTs de TiO_2 e NTs de TiO_2 -Au) e um reator tubular carregado com um microrreator (fotocatalisador) dotado de NTs de TiO_2 sensibilizado ou não com nanopartículas de ouro (NPs Au). A síntese dos NTs de TiO_2 ocorreu pelo processo de anodização utilizando como substrato folhas de titânio metálico (Ti). As matrizes nanotubulares foram cristalizadas por tratamento térmico (400°C por 3h). A sensibilização com NPs de Au foi realizada *in situ* por redução através da radiação UV. A fotodegradação foi realizada a partir da irradiação do simulador solar NEWPORT modelo 67005 com uma lâmpada de Xenônio-Mercúrio (com potência calibrada para 1 SOL), na ausência ou presença de filtro (UV ou visível). A fase cristalina anatase dos NTs de TiO_2 foi identificada pela difração de raios X (DRX). Foi estimada pelo refinamento de Rietveld uma cristalinidade de 77% para a superfície fotocatalítica, com a anatase (NTs de TiO_2 cristalizados) representando 92,4% desta fase cristalina. A energia de *band gap* dos fotocatalisadores de 3,23 eV foi determinada pela espectroscopia de reflectância difusa. Através da microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDD) foi possível visualizar para a folha de Ti lisa, estruturas cilíndricas dos NTs de TiO_2 que cresceram perpendicular ao substrato, apresentando um diâmetro médio de 78,87 nm e comprimentos na ordem de 2 μm , no caso da folha de Ti ondulada os NTs de TiO_2 cresceram em direções variadas apresentando um diâmetro médio de 81,09 nm e comprimentos na ordem de 3 μm . A presença das NPs Au foi identificada pela espectroscopia de energia dispersiva (EDD). A determinação e quantificação de produto e reagente da fotocatalise heterogênea na degradação do DCF foram realizadas pela combinação de métodos analíticos (Cromatografia líquida de alta eficiência, Ressonância Magnética e Infravermelho por transformada de Fourier), obtendo uma conversão de 100% do DCF para testes no reator em batelada e de 37,0% no reator com recirculação para o melhor sistema fotocatalítico. Foi estimado através da análise de carbono orgânico total (COT) uma mineralização de 18,5% do DCF inicial para o sistema fotocatalítico mais eficiente utilizando o reator com recirculação. A ecotoxicidade do DCF e seus produtos de fotodegradação foi avaliada utilizando microcrustáceos (Artêmias Salinas) como bioindicador.

Palavras chave: Fotocatálise heterogênea. Nanotubos de TiO_2 . Microrreator. Contaminantes emergentes. Ecotoxicidade. Diclofenaco.

ABSTRACT

Faced with the need to address emerging contaminants (ECs) in waste water, this work is an alternative route of tertiary process to be implemented in conventional wastewater treatment plants (WTPs). Sodium diclofenac photodegradation (DCF) by advanced oxidation processes (AOP), occurred via heterogeneous photocatalysis using TiO_2 nanotubes (TiO_2 NTs) as photocatalysts. He employed a batch reactor with photocatalysts plate (TiO_2 NTs and TiO_2 - Au NTs) and a tubular reactor charged with a microreactor (photocatalyst) having TiO_2 NTs sensitized or not with gold nanoparticles (NPs Au).

The synthesis of TiO_2 NTs occurred by anodization process using as substrate sheets of metallic titanium (Ti). The nanotubular matrices were crystallized by heat treatment (400°C for 3h). The sensitization Au NPs was performed in situ by reduction by UV radiation. The photodegradation was carried from the irradiation NEWPORT solar simulator 67005 model with a xenon-mercury lamp (calibrated power for 1 SUN) in the absence or presence of filter (UV or visible). The anatase crystalline phase of TiO_2 NTs was identified by X-ray diffraction (XRD). It was estimated by Rietveld refinement a crystallinity of 77% at the photocatalytic surface with anatase (TiO_2 crystallized NTs) representing 92.4% of this crystalline phase. The energy band gap of 3.23 eV photocatalysts was determined by diffuse reflectance spectroscopy. By scanning electron microscopy (SEM-EDS) it was possible to view the Ti smooth sheet, cylindrical structures of TiO_2 NTs that grew perpendicular to the substrate, with an average diameter of 78.87 nm and lengths in 2 μm order, in the case of the corrugated Ti sheet the TiO_2 NTs grew in different directions with a mean diameter of 81.09 nm and lengths on the order of 3 μm . The presence of NPs Au was identified by energy dispersive spectroscopy (EDS). The determination and quantification of product and reactant of heterogeneous photocatalytic on the degradation of DCF were performed by a combination of analytical methods (high-performance liquid chromatography, Magnetic Resonance and Infrared Fourier transform), whereby a conversion of 100 % DCF for testing in batch reactor and 37.0 % in the reactor for recirculating the best photocatalytic system. It was estimated by analyzing total organic carbon (TOC) a mineralization of 18.5 % of the initial DCF for more efficient photocatalyst system using the reactor with recirculation. The ecotoxicity of DCF and its photodegradation products was evaluated using microcrustaceans (*Artemias Salinas*) as bioindicator.

Keywords: Heterogeneous photocatalysis. TiO_2 nanotubes. Microreactor. Emerging contaminants. Ecotoxicity. Diclofenac.

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Fatores e níveis para o planejamento fatorial 2^3	42
Tabela 3.2 - Matriz do planejamento experimental utilizando o planejamento fatorial 2^3 com três pontos centrais.	42
Tabela 3.3 - Características dimensionais dos reatores utilizados nos testes reacionais e o tipo de Fotocatalisador empregado na alimentação dos mesmos.....	49
Tabela 4.1 - Matriz de resultados do planejamento experimental utilizando o planejamento fatorial 2^3 com três pontos centrais para a fotólise.....	60
Tabela 4.2 - Efeitos dos fatores do planejamento fatorial 2^3 com três pontos centrais para a fotólise. 61	
Tabela 4.3 - Efeitos para os fatores do planejamento fatorial 2^3 com três pontos centrais para a fotocatalise heterogênea empregando NTs de TiO_2 como fotocatalisador.....	62
Tabela 4.4 - Efeitos para os fatores do planejamento fatorial 2^3 com três pontos centrais para a fotocatalise heterogênea empregando NTs de TiO_2 -Au como fotocatalisador.	63
Tabela 4.5 - Conversões do DCF (X_{DCF}) para o sistema reacional tubular com recirculação, após cinco passes (250 min), utilizando todo o espectro solar. $DCF_0=25\text{ mg.L}^{-1}$; $pH=8,1$	70
Tabela 4.6 - Conversões do DCF (X_{DCF}) para o sistema reacional tubular com recirculação, após cinco passes (250 min), utilizando o espectro da região do UV. $DCF_0=25\text{ mg.L}^{-1}$; $pH=8,1$	71
Tabela 4.7 - Conversões do DCF (X_{DCF}) para o sistema reacional tubular com recirculação, após cinco passes (250 min), utilizando o espectro da região do visível. $DCF_0=25\text{ mg.L}^{-1}$; $pH=8,1$. ..	73
Tabela 4.8 - Constantes cinéticas para os sistemas fotocatalíticos na degradação do DCF para o sistema reacional tubular com recirculação, utilizando todo o espectro solar. $DCF_0=25\text{ mg.L}^{-1}$; $pH=8,1$; $t_{\text{reação}} = 250\text{ min}$	81
Tabela 4.9 - Constantes cinéticas para os sistemas fotocatalíticos na degradação do DCF para o sistema reacional tubular com recirculação, utilizando o espectro da região do UV. $DCF_0 = 25\text{mg.L}^{-1}$; $pH=8,1$; $t_{\text{reação}} = 250\text{ min}$	82
Tabela 4.10 - Constantes cinéticas para os sistemas fotocatalíticos na degradação do DCF para o sistema reacional tubular com recirculação, utilizando o espectro da região do visível. $DCF_0 = 25\text{ mg.L}^{-1}$; $pH=8,1$; $t_{\text{reação}} = 250\text{ min}$	83

Tabela 4.11 - Mineralização após 5 passes (250min) para os sistemas de fotodegradação do DCF para o sistema reacional tubular com recirculação, utilizando o espectro na região do UV. DCF ₀ =25 mg.L ⁻¹ ; pH=8,1	89
Tabela 4.12 - Concentração letal do DCF para 50% da população em 24 h (valor médio).	90
Tabela 4.13 - Concentração letal dos produtos de fotodegradação utilizando todo o espectro solar para 50% da população em 24 h (valor médio).	94
Tabela 4.14 - Concentração letal dos produtos de fotodegradação utilizando o espectro da região do UV para 50% da população em 24 h (valor médio).	95
Tabela 4.15 - Concentração letal dos produtos de fotodegradação utilizando o espectro da região do visível para 50% da população em 24 h (valor médio).	95
Tabela 4.16 - Concentração letal do controle negativo (K ₂ Cr ₂ O ₇) para 50% da população em 24h (valor médio).	102
Tabela 4.17 - Parâmetros utilizados para a caracterização do DCF.	109

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Fluxograma do tratamento de efluentes via rota convencional.	22
Figura 2.2 - Fluxograma do tratamento de efluentes via rota oxidativa avançada.....	23
Figura 2.3 - Estrutura Química do Diclofenaco.	26
Figura 2.4 - Esquema modificado do processo de foto-indução na interface semicondutor (TiO ₂)/ eletrólito proposto por Paramasivam <i>et al.</i> (2012).	30
Figura 2.5 - Micrografia apresentando a geometria bem definida dos nanotubos de TiO ₂	31
Figura 2.6 - Síntese dos nanotubos de TiO ₂ pelo processo de anodização.....	32
Figura 2.7 - Transferência entre fotocatalisador e cocatalisador.....	35
Figura 2.8 - Curva da carga superficial do TiO ₂ em função do pH.....	37
Figura 3. 1 - Sistema de anodização.....	43
Figura 3. 2 - Câmara de Radiação (lanterna de emissão de radiação ultravioleta modelo BOIT- LUB01).....	45
Figura 3. 3 - Sistema Fotocatalítico em Reator Batelada.	47
Figura 3. 4 - Esquema do Sistema Fotocatalítico em Reator Tubular com Recirculação.	48
Figura 3. 5 - Espectro característico para o filtro óptico Newport FSQ UG5 (UV Bandpass).....	50
Figura 3. 6 - Espectro característico para o filtro óptico Newport FSQ GG400 (Cut-on 400 nm).	50
Figura 4.1 - Difração de raios-X (2 θ variando de 20 a 80°; passo 0,02) do microrreator fotocatalítico antes do tratamento térmico (NTs de TiO ₂ no estado Amorfo) e após o tratamento a 400°C por 3h (T= 400°C). A=Fase Anatase do TiO ₂ (Ficha PDF21-1272); Ti= Fase Titânio (ficha PDF 44-1294).....	53
Figura 4.2 - Espectros de reflectância difusa para o fotocatalisador antes do tratamento térmico (Amorfo) e após o tratamento térmico por 3h (400°C). ST= Sem Tratamento ; TT400= Tratado Termicamente a 400°C; TT400_AuNPs= Tratado Termicamente a 400°C sensibilizado com nanopartículas de ouro.....	55
Figura 4.3 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos NTs de TiO ₂ . (A) vista radial folha de Ti lisa. (B) vista transversal folha de Ti lisa. (C) vista transversal folha de Ti ondulada. (D) vista radial folha de Ti ondulada.	56

Figura 4.4 - Identificação das NPs Au determinadas por Espectroscopia de Energia Dispersiva.	57
Figura 4.5 - Espectro Característico de Absorção do DCF em Água (25 mg.L ⁻¹).	58
Figura 4.6 - Cromatograma característico do DCF (25 mg.L ⁻¹) com t _{retenção} =3,98 min.	59
Figura 4.7 - Gráfico de Pareto dos valores dos efeitos de todas as variáveis estudadas na fotólise.	64
Figura 4.8 - Gráfico de Pareto dos valores dos efeitos de todas as variáveis estudadas na fotocátalise empregando NTs de TiO ₂ como fotocatalisador.	65
Figura 4.9 - Gráfico de Pareto dos valores dos efeitos de todas as variáveis estudadas na fotocátalise empregando NTs de TiO ₂ -Au como fotocatalisador.	66
Figura 4.10 - Superfície de resposta com a combinação dos fatores pH e Concentração para a fotólise.	68
Figura 4.11 - Superfície de resposta com a combinação dos fatores Concentração e Tempo para a fotocátalise empregando NTs de TiO ₂ -Au como fotocatalisador no percentual de degradação do DCF.	69
Figura 4.12 - Fotodegradação do DCF para o sistema reacional tubular com recirculação, sem filtro, no decorrer dos cinco passes (250min), na presença e ausência dos fotocatalisadores sintetizados. DCF ₀ =25 mg.L ⁻¹ ; pH=8,1.	71
Figura 4.13 - Fotodegradação do DCF para o sistema reacional tubular com recirculação, empregando o filtro UV, no decorrer dos cinco passes (250min), na presença e ausência dos fotocatalisadores sintetizados. DCF ₀ =25 mg.L ⁻¹ ; pH=8,1.	72
Figura 4.14 - Fotodegradação do DCF para o sistema reacional tubular com recirculação, empregando o filtro do espectro visível, no decorrer dos cinco passes (250min), na presença e ausência dos fotocatalisadores sintetizados. DCF ₀ =25 mg.L ⁻¹ ; pH=8,1.	74
Figura 4.15 - Efeito do Co-catalisador na fotocátalise heterogênea sem filtro. DCF ₀ =25 mg.L ⁻¹ ; pH=8,1; t _{reação} = 250 min.	80
Figura 4.16 - Efeito do Co-catalisador na fotocátalise heterogênea com filtro UV. DCF ₀ =25 mg.L ⁻¹ ; pH=8,1; t _{reação} = 250 min.	82
Figura 4.17 - Efeito do Co-catalisador na fotocátalise heterogênea com filtro visível. DCF ₀ =25 mg.L ⁻¹ ; pH=8,1; t _{reação} = 250 min.	83

Figura 4.18 - Bandas espectrais para a solução de DCF inicial e seus produtos após a fotodegradação em atmosfera inerte e oxigenada depois de 15 minutos de reação. $DCF_0=25$ $mg.L^{-1}$; $pH=8,1$.	85
Figura 4.19 - Efeito da região espectral da irradiação para fotocatalise com NTs de TiO_2 . $DCF_0=25$ $mg.L^{-1}$; $pH=8,1$; $t_{reação} = 250$ min.	86
Figura 4.20 - Efeito da região espectral da irradiação para fotocatalise com NTs de TiO_2 -Au. $DCF_0=25$ $mg.L^{-1}$; $pH=8,1$; $t_{reação} = 250$ min.	87
Figura 4.21 - Efeito da região espectral da irradiação para a fotólise. $DCF_0=25$ $mg.L^{-1}$; $pH=8,1$; $t_{reação} = 250$ min.	87
Figura 4.22 - Efeito da Região Espectral da Irradiação na Fotodegradação do DCF. $DCF_0=25$ $mg.L^{-1}$; $pH=8,1$; $t_{reação} = 250$ min.	88
Figura 4.23 - Análise 01 da concentração letal do DCF para a exposição dos microcrustáceos por um período de 24h.	91
Figura 4.24 - Análise 02 da concentração letal do DCF para a exposição dos microcrustáceos por um período de 24h.	91
Figura 4.25 - Análise 03 da concentração letal do DCF para a exposição dos microcrustáceos por um período de 24h.	92
Figura 4.26 - Análise 04 da concentração letal do DCF para a exposição dos microcrustáceos por um período de 24h.	92
Figura 4.27 - Análise 05 da concentração letal do DCF para a exposição dos microcrustáceos por um período de 24h.	93
Figura 4.28 - Análise média da concentração letal do DCF para a exposição dos microcrustáceos por um período de 24h.	93
Figura 4.29 - Análise média da concentração letal para os produtos da fotólise utilizando todo o espectro solar para a exposição dos microcrustáceos por um período de 24h.	96
Figura 4.30 - Análise média da concentração letal para os produtos da fotocatalise com NTs de TiO_2 utilizando todo o espectro solar para a exposição dos microcrustáceos por um período de 24h.	97
Figura 4.31 - Análise média da concentração letal para os produtos da fotocatalise com NTs de TiO_2 -Au utilizando todo o espectro solar para a exposição dos microcrustáceos por um período de 24h.	97

Figura 4.32 - Análise média da concentração letal para os produtos da fotólise utilizando o espectro da região do UV para a exposição dos microcrustáceos por um período de 24h.....	98
Figura 4.33 - Análise média da concentração letal para os produtos da fotocatalise com NTs de TiO ₂ utilizando o espectro da região do UV para a exposição dos microcrustáceos por um período de 24h.	99
Figura 4.34 - Análise média da concentração letal para os produtos da fotocatalise com NTs de TiO ₂ -Au utilizando o espectro da região do UV para a exposição dos microcrustáceos por um período de 24h.	99
Figura 4.35 - Análise média da concentração letal para os produtos da fotólise utilizando o espectro da região do visível para a exposição dos microcrustáceos por um período de 24h.....	100
Figura 4.36 - Análise média da concentração letal para os produtos da fotocatalise com NTs de TiO ₂ utilizando o espectro da região do visível para a exposição dos microcrustáceos por um período de 24h.	101
Figura 4.37 - Análise média da concentração letal para os produtos da fotocatalise com NTs de TiO ₂ -Au utilizando o espectro da região do visível para a exposição dos microcrustáceos por um período de 24h.	101
Figura 4.38 - Análise média da concentração letal para o controle negativo (K ₂ Cr ₂ O ₇) através da exposição dos microcrustáceos por um período de 24h.	102
Figura 4.39 - Comparação dos espectros de FTIR para avaliação do DCF presente na superfície fotocatalítica após os testes de fotodegradação. DCF= diclofenaco de sódio; NTs 400-DCF= NTs de TiO ₂ (Anatase) com DCF adsorvido na superfície do fotocatalítica; NTs 400 = NTs de TiO ₂ (Anatase).....	104
Figura 4.40 - Espectro de RMN de ¹ H.	105
Figura 4.41 - Ampliação da região de absorção dos hidrogênios aromáticos.	105
Figura 4.42 - Espectro COSY HH.....	106
Figura 4.43 - Espectro de RMN de ¹³ C.	106
Figura 4.44 - Espectro HSQC editado. O espectro mostra as correlações entre os C e H. Em vermelho são os CH e em azul CH ₂	107
Figura 4.45 - Espectro HMBC.....	108
Figura 4.46 - Estrutura química identificada por RMN para o produto de fotodegradação (DCF) obtido através da fotocatalise empregando NTs de TiO ₂ com filtro na região do visível.....	108

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

C – concentração
CE50 – concentração efetiva média
CEs – contaminantes emergentes
CL50 – concentração letal média
CLAE– cromatografia líquida de alta eficiência
COD – carbono orgânico dissolvido
COSY – Correlation Spectroscopy
COT– carbono orgânico total
DCF – diclofenaco
DRX- difração de raios X
 e^- – elétron fóton-gerado
 E_{BG} – energia de *bandgap*
EED– espectroscopia de energia dispersiva
FTIR – infravermelho por transformada de Fourier
h – constante de Planck
 h^+ – lacuna fóton-gerada
HMBC – *Heteronuclear Multiple Bond Connectivity*
HSQC – *Heteronuclear Single Quantum Coherence*
 I_a – intensidade de irradiação
k – constante cinética
K – constante de adsorção
MEV– microscopia eletrônica de varredura
NPs – nanopartículas
NTs – nanotubos
POA – processos oxidativos avançados
RMN – ressonância magnética nuclear
RMN – Ressonância Magnética Nuclear
t – tempo
UV – radiação ultravioleta

ν – frequência de oscilação

X_{DCF} – conversão do diclofenaco

λ – comprimento de onda

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	19
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
2.1. TRATAMENTO CONVENCIONAL.....	21
2.2. TRATAMENTO APLICANDO OS PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	23
2.3. CONTAMINANTES EMERGENTES	24
2.3.1. Contaminantes da Indústria Farmacêutica.....	24
2.3.2. Diclofenaco.....	25
2.4. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	27
2.4.1. Fotocatálise Heterogênea.....	28
2.4.2. Efeito do Fotocatalisador	29
2.4.3. Efeito da Estrutura Nanotubular	31
2.4.4. Nanopartículas Metálicas Como Sensibilizantes.....	34
2.4.5. Efeito da Concentração do Contaminante	35
2.4.6. Efeito do pH do Meio Reacional	36
2.5. CINÉTICA DE FOTODEGRADAÇÃO.....	38
2.6. MICRORREACTORES.....	39
3. METODOLOGIA.....	41
3.1. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	41
3.2. SÍNTESE DOS FOTOCALISADORES	43
3.2.1. Síntese de Nanotubos de TiO ₂	43
3.2.2. Fotocatalisadores em Placas Planas.....	44
3.2.3. Fotocatalisadores em Reatores de Microcanais (Micromonolitos)	44
3.2.4. Síntese e Impregnação das Nanopartículas Metálicas	44
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
4.1. CARACTERIZAÇÃO DO FOTOCATALISADOR	53
4.1.1. Difração de raios-X (DRX)	53
4.1.2. Reflectância Difusa.....	54
4.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	55
4.1.4. Espectroscopia de Energia Dispersiva (EED)	57
4.2. FOTODEGRADAÇÃO DO DCF	58

4.3. ANÁLISE DE SIGNIFICÂNCIA ESTATÍSTICA.....	61
4.3.1. Equação do Modelo	66
4.3.2. Análise das Superfícies de Resposta.....	68
4.4. SISTEMA REACIONAL EM REATOR TUBULAR COM RECIRCULAÇÃO.....	70
4.4.1. Modelagem Cinética.....	75
4.4.2. Efeito do Co-catalisador	80
4.4.3. Efeito do Filtro (Região Espectral da Irradiação).....	84
4.5. CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DE FOTODEGRADAÇÃO.....	89
4.5.1. Mineralização	89
4.5.2. Avaliação da Ecotoxicidade	90
4.5.3. Análise de FTIR.....	103
4.6. Análise de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	104
5. CONCLUSÕES	110
REFERÊNCIAS.....	111

1 INTRODUÇÃO

A água e a energia são recursos imprescindíveis para a vida e o sustento do mundo moderno. Em muitos países o progresso e o desenvolvimento econômico são governados pela exploração e pelo controle de água e energia. A água é um recurso natural presente em uma série de atividades, como nos abastecimento público e industrial, na irrigação agrícola e na produção de energia elétrica. Muitas regiões do globo terrestre sofrem com a escassez de água, visto que, em um levantamento feito pelo Programa Ambiental das Nações Unidas (PANU) foi constatado que cerca de um terço da população mundial vive em seus países com insuficiência de água potável para suprir suas necessidades (SHATAT *et al.*, 2013).

Recentemente surgiu um crescente interesse de pesquisadores e das administrações públicas por um grupo de contaminantes em águas residuais denominados contaminantes emergentes. Estas substâncias não são removidas completamente por métodos convencionais de purificação, são bioacumulantes e apresentam um risco à saúde humana e à vida aquática (BERNABEU *et al.*, 2011; SOTELO *et al.*, 2012). A classe na qual este grupo enquadra-se é a dos micropoluentes, pois a maioria destes contaminantes é encontrada em proporções de nanogramas por litro em mananciais para abastecimento público, assim como na água distribuída aos municípios após o tratamento. Os poluentes emergentes abrangem uma vasta gama de compostos químicos, produtos farmacêuticos, de higiene pessoal, subprodutos industriais, hormônios naturais, agentes tensoativos, plastificantes, pesticidas, surfactantes, drogas ilícitas e outros aditivos químicos (CRUZ *et al.*, 2012). São substâncias potencialmente tóxicas das quais os efeitos ou a presença no ambiente são ainda pouco conhecidos. A presença de pequenas concentrações (tipicamente na ordem de ng.l^{-1} ou às vezes na de $\mu\text{g.l}^{-1}$) destes compostos está associada à toxicidade crônica, interferência endócrina e ao desenvolvimento de resistência do patógeno (BERNABEU *et al.*, 2011; SOTELO *et al.*, 2012).

Os contaminantes emergentes são compostos não regulamentados na legislação europeia em vigor referente à qualidade da água para consumo humano; Por não serem legislados, esses contaminantes – emergentes não porque são novos, mas porque estão cada vez mais presentes no ambiente – não são monitorados com frequência. Por serem pouco conhecidos, não estão incluídos em programas de propriedades físico-químicas, como persistência, monitoramento de

rotina pelos órgãos de meio ambiente e saúde, tampouco estão inseridos em normativas ou legislações de controle ambiental.

No Brasil, o Princípio da Precaução tem seu fundamento na Política Nacional de Meio Ambiente (Lei 6.938, de 31/08/1981); Implica em uma ação antecipatória à ocorrência do dano ambiental, de forma que na ausência da certeza científica formal, a existência de um risco de um dano sério ou irreversível requer a tomada de medidas que possam prever esse dano.

Os processos oxidativos avançados (POA) surgem como uma atraente alternativa para a eliminação dos contaminantes emergentes em águas residuais, visto que, os métodos convencionais são ineficazes para este fim. Estes processos consistem de um vasto grupo de métodos que geram como principal espécie reativa o radical hidroxila ($HO\cdot$) responsável por elevadas taxas reacionais e oxidações não seletivas dos poluentes orgânicos (CRUZ *et al.*, 2012). Dentre os POA, a fotocatalise heterogênea mediada por TiO_2 apresenta-se como um processo potencialmente vantajoso, uma vez que pode levar à completa mineralização dos poluentes gerando CO_2 , água e ácidos minerais (CALZA *et al.*, 2006).

O presente trabalho tem como objetivo apresentar um processo tecnológico para tratamento de CEs em águas residuais, oferecendo um fotocatalisador nanoestruturado baseado em microrreatores sintetizados a partir de titânio (Ti), nanotubos de dióxido de titânio (TiO_2) e com adição de nanopartículas metálicas como sensibilizantes. Tendo as seguintes metas:

- ✓ Baixo custo;
- ✓ Alta atividade fotocatalítica;
- ✓ Fotocatalisador facilmente recuperável;
- ✓ Aproveitamento da energia solar de modo mais eficiente;
- ✓ Sensibilização dos nanotubos com NPs de Au;
- ✓ Construção de um reator de fluxo contínuo para fotodegradação de contaminantes emergentes;
- ✓ Planejamento fatorial 2^3 de corpo centrado (tempo reacional, concentração inicial e pH);
- ✓ Seleção dos melhores parâmetros operacionais;
- ✓ Fotodegradação em dois tipos de reatores, batelada e tubular com recirculação.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) para tratamento de contaminantes emergentes (CEs) em águas residuais surgem como uma alternativa e/ou complementação aos processos de tratamento de efluentes convencionais, através da geração “*in situ*” de agentes altamente oxidantes como os radicais hidroxilas ($\text{HO}\cdot$). Estas espécies radicalares são extremamente reativas, possuem curto tempo de vida e reagem não seletivamente com os compostos presentes no efluente, mineralizando (transformando em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos) parcialmente ou até completamente, uma gama de compostos orgânicos e inorgânicos recalcitrantes a tratamentos convencionais (BERNABEU *et al.*, 2011; GARCÍA *et al.*, 2011; KLAVARIOTI *et al.*, 2009). Pesquisas têm sido realizadas com o intuito de degradar os CEs em águas residuais, visto que, o tratamento convencional é ineficaz para a eliminação destes micropoluentes.

2.1 TRATAMENTO CONVENCIONAL

O tratamento de efluentes domésticos e industriais é realizado empregando um conjunto de operações unitárias com intuito de atender um nível de qualidade aceitável, conforme estabelecido pela Resolução CONAMA 357 de 2005.

Segundo Melo *et al.* (2009), os principais métodos aplicados numa estação de tratamento de efluentes (ETE), são constituídos por processos físicos, químicos e biológicos. Os processos físicos (decantação, flotação, filtração, adsorção) são caracterizados pela transferência de fase do contaminante, sem que este seja de fato degradado. Por outro lado, costumam ser bastante eficientes, podendo ser úteis como pré ou pós-tratamento do processo final. Os processos biológicos são os mais frequentemente utilizados porque permitem o tratamento de grandes volumes, conseguem alcançar altas taxas de remoção de matéria orgânica e os custos são relativamente baixos. No entanto, alguns compostos são recalcitrantes e podem, inclusive, ser tóxicos aos microrganismos. Em estudos de biodegradação de fármacos as taxas de remoção foram da ordem de 50% para sistemas convencionais de lodo ativado.

Segundo Clemente *et al.* (2013), a rota convencional, constituída pelos processos físico-químicos usuais (tratamentos preliminar e primário) juntamente com os métodos biológicos convencionais (tratamento secundário), é incapaz de remover e degradar completamente os CEs.

As estações convencionais de tratamento de água, cujo fluxograma é dado pela Figura 2.1 não têm sido projetadas para promover a total remoção e/ou degradação dos CEs, visto que, estes em águas residuais não são completamente removidos pelas técnicas convencionais de processamento, sendo detectados em diversas matrizes, tais como águas superficiais, águas subterrâneas e até mesmo em amostras de água potável destinada ao abastecimento público (BERNABEU *et al.*, 2011; MICHAEL *et al.*, 2014; SARASIDIS *et al.*, 2014).

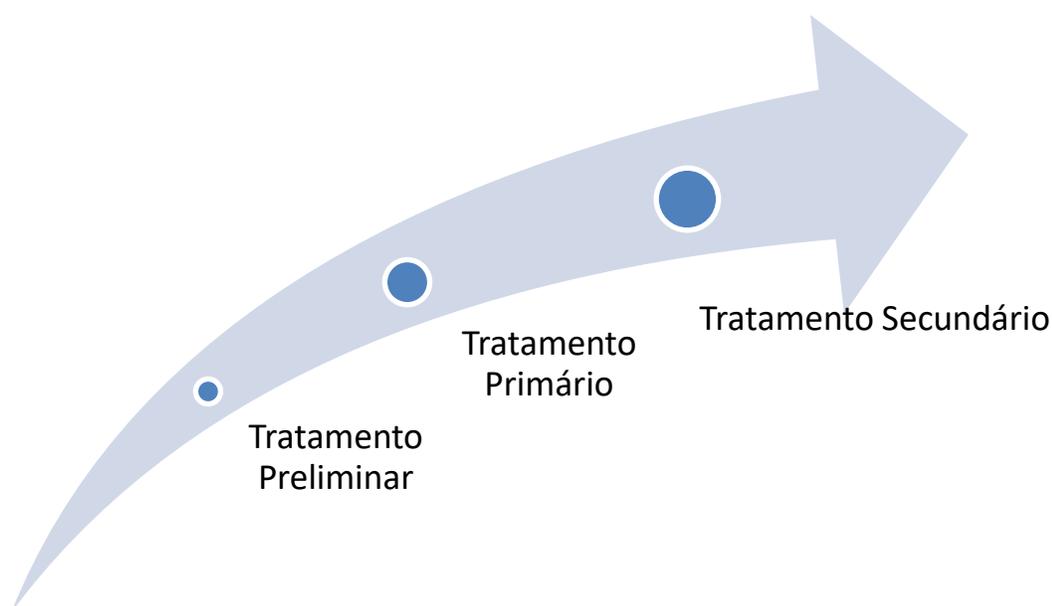


Figura 2.1 - Fluxograma do tratamento de efluentes via rota convencional.

Fonte: Autor.

2.2 TRATAMENTO APLICANDO OS PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

De acordo com o Conselho Internacional para Iniciativas Ambientais Locais (ICLEI) são utilizados, geralmente, processos físico-químicos como tratamento terciário para a remoção de compostos específicos não biodegradáveis, compostos tóxicos, ou ainda, como complemento da remoção de poluentes não biodegradados na etapa secundária.

Processos oxidativos avançados (POA) têm recebido considerável atenção durante os últimos anos por sua alta eficiência em degradar vários compostos orgânicos recalcitrantes. Entre os diversos POA, a fotocatalise tem mostrado um grande potencial como um baixo custo, a tecnologia de tratamento do meio ambiente e desenvolvimento sustentável (MICHAEL *et al.*, 2014).

Segundo Sarasidis *et al.* (2014), a rota aplicando POA como tratamento terciário para eliminação dos CEs, cujo fluxograma é dado pela Figura 2.2 surge como uma alternativa à rota convencional, sendo capaz de degradar micropoluentes com altas taxas reacionais quando comparada a utilização de agentes oxidantes usuais (cloro, KMnO_4 , H_2O_2).

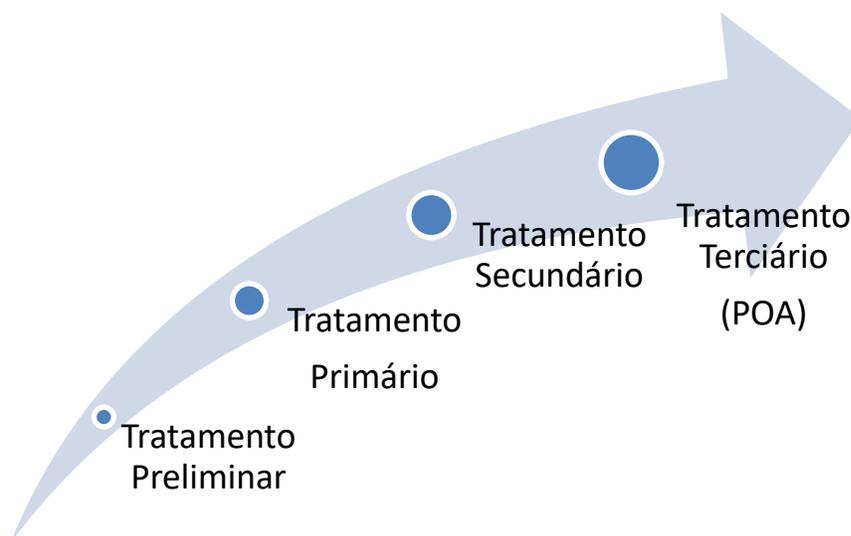


Figura 2.2 - Fluxograma do tratamento de efluentes via rota oxidativa avançada.

Fonte: Autor.

2.3 CONTAMINANTES EMERGENTES

Os contaminantes orgânicos emergentes (CEs) são essencialmente substâncias sintéticas ou naturais que interagem com o meio ambiente com o potencial de causar danos ecológicos e/ou a saúde humana, estes CEs não estão regulamentados em nenhuma legislação vigente (CRUZ *et al.*, 2012). Na maioria dos casos, são espécies orgânicas tais como compostos perfluorados, fármacos, hormônios, desreguladores endócrinos, subprodutos de desinfecção de piscina e água potável, protetores solares, retardantes de chama, toxinas de algas, dioxano ou pesticidas e seus subprodutos de degradação. Estes poluentes estão presentes em baixas concentrações na saída das estações de tratamento de águas residuais, e, portanto, eles podem atingir os ecossistemas aquáticos, tais como rios e lagos (BERNABEU *et al.*, 2011).

2.3.1 Contaminantes da Indústria Farmacêutica

Segundo Martínez *et al.* (2011), a indústria farmacêutica e a de produtos de higiene pessoal geram CEs, que são amplamente utilizados na prática médica e veterinária em valores estimados em várias centenas de toneladas por ano. Estudos sobre a ocorrência de produtos farmacêuticos no ambiente aquático foram realizadas em muitos países industrializados, e mais de 80 compostos farmacêuticos que pertencem a diferentes famílias terapêuticas têm sido detectados até ao nível de ppm em esgotos, águas subterrâneas e superficiais.

Recentemente os fármacos estão sendo considerados como um novo problema ambiental, devido à sua persistência e entrada contínua para o ecossistema aquático, mesmo a baixas concentrações. É notável que várias publicações recentes tenham se dedicado ao monitoramento dos produtos farmacêuticos em várias matrizes aquosas (ou seja, água e/ou de esgoto).

Os CEs de origem farmacêutica podem ser detectados em solos, águas superficiais e, eventualmente, em terra e água potável após a sua excreção (na forma não metabolizada ou como metabólitos ativos) por seres humanos ou animais através de urina ou fezes, através do sistema de esgoto e no afluente de estações de tratamento de águas residuais (KLAVARIOTI *et al.*, 2009).

Produtos farmacêuticos, produtos de cuidados pessoais e os desreguladores endócrinos são compostos persistentes, não biodegradáveis agora chamados contaminantes emergentes ambientais. Têm sido encontrados em águas residuais tratadas, de superfície e subterrâneas e água potável, mesmo em concentrações que variam de 0,1 a 20 μL^{-1} . A ocorrência e o destino desses contaminantes têm sido objeto de muitos estudos de monitoramento nos últimos anos. Tais CEs têm sido frequentemente detectados em efluentes de estações de tratamento, mostrando como os tratamentos de águas residuais convencionais são ineficazes na remoção dos contaminantes emergentes que entram no meio ambiente (GARCÍA *et al.*, 2011).

2.3.2 Diclofenaco

O diclofenaco (DCF) (2 - [(2,6 Diclorofenil) amino] benzeno acético) é um fármaco anti-inflamatório não esteroide, considerado pseudo-persistente, já que existe uma concentração residual permanente no ambiente, devido à constante carga desta droga em águas residuais, principalmente em plantas de tratamento de esgoto de efluentes municipais, geralmente em concentrações que variam de pg.L^{-1} a ng.L^{-1} (SARASIDIS *et al.*, 2014). O diclofenaco ($\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{NO}_2$; Massa Molecular: 296.14 g.mol^{-1}), cuja estrutura é apresentada na Figura 2.3, é um dos fármacos mais frequentemente detectados em águas de ETE, águas superficiais, águas subterrâneas e em água potável (MARTÍNEZ *et al.*, 2011; SARASIDIS *et al.*, 2014).

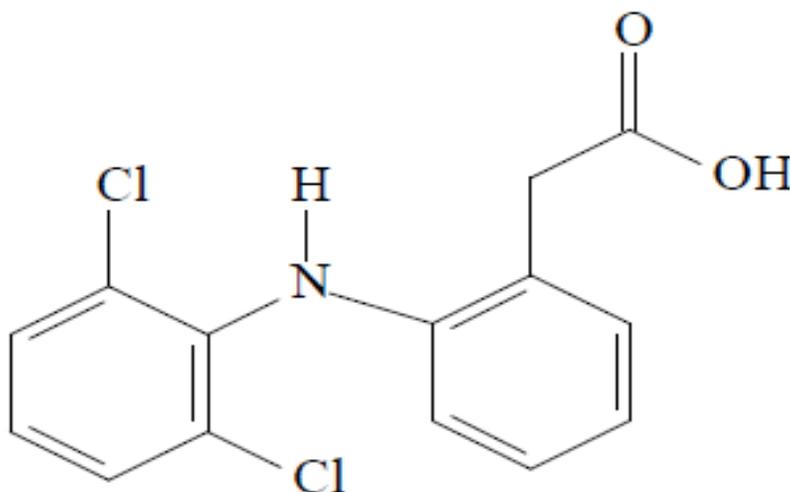


Figura 2.3 - Estrutura Química do Diclofenaco.

Fonte: Czech e Rubinowska (2013).

Segundo Martínez *et al.* (2011), o DCF é um fármaco utilizado para tratar a inflamação e dor associada com diferentes doenças reumáticas e doenças não reumáticas. É o princípio ativo do bem conhecido Voltaren®, que é uma das drogas mais frequentemente administrada em seres humanos; Tanto que 32,3 toneladas de DCF foram consumidas na Espanha, em 2003, excluindo seu uso veterinário. O DCF foi encontrado em muitas amostras ambientais, tais como de águas residuais, de superfície e água potável.

As concentrações de DCF em águas superficiais e efluentes de águas residuais foram relatadas numa faixa de ng.L^{-1} a $\mu\text{g.L}^{-1}$. Como resultado, uma pesquisa intensiva tem-se desviado para o estabelecimento de novos processos de tratamento especial para os efluentes domésticos, que são reconhecidos como sendo a principal fonte de descarga de tais substâncias no ambiente (MICHAEL *et al.*, 2014).

Os potenciais efeitos nocivos à vida aquática, aliados à persistência do DCF, fez com que a Comissão Europeia propusesse, em 2012, a inclusão do DCF à lista existente das 33 substâncias prioritárias para atender os padrões de qualidade da água ambiental, o máximo permitido para as concentrações de DCF nos padrões de qualidade da água ambiental terá efeito em setembro 2018, com o objetivo de alcançar um bom estado químico até 2027 para esta substância (MICHAEL *et al.*, 2014; SARASIDIS *et al.*, 2014).

Os efeitos potencialmente nocivos do DCF e de outros micropoluentes orgânicos tóxicos no ambiente aquático e a necessidade de sua completa remoção em água potável tem aumentado o interesse em tecnologias avançadas (SARASIDIS *et al.*, 2014).

Segundo Michael *et al.* (2014), um exemplo revelador da toxicidade característica do DCF é a total extinção de três espécies de abutres no subcontinente indiano. O uso de DCF em animais que levou a uma queda acentuada na população de urubus, 95% de declínio em 2003. O mecanismo é, presumivelmente, insuficiência renal, um efeito colateral conhecido do DCF. Os urubus comem as carcaças de gado que foram administradas com DCF de uso veterinário, sendo envenenados pela substância química acumulada, pelo fato dos abutres não possuírem qualquer enzima especial para quebrar o DCF.

Com base nos valores de concentração efetiva média (CE50) relatados na literatura, o DCF pode ser considerado muito tóxico para as bactérias (CE50 <1 mg.L⁻¹) e tóxico para algas e invertebrados (CE50 = 1,10 mg.L⁻¹). Além disso, a possível acumulação de DCF em certos órgãos (músculo, fígado, rins) foi relatada. O DCF está incluído na lista das prioridades da União Europeia (UE) de compostos conhecidos que representam um risco significativo para o ambiente aquático (MICHAEL *et al.*, 2014).

2.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Segundo Kaur *et al.* (2016), a literatura dos últimos anos apresenta os processos de oxidação avançada (POA) como uma tecnologia mais efetiva e eficiente para a remoção de contaminantes farmacêuticos. Em geral, os POA apresentam propriedades químicas similares, através da geração de espécies oxigenadas não seletivas que têm a habilidade de mineralizar compostos recalcitrantes a produtos finais como CO₂ e H₂O.

Os POA são de grande interesse nesta área, caracterizados pela formação de radicais hidroxilas e outras espécies reativas oxigenadas (ERO), o que garante alta reatividade e baixa seletividade (MARTÍNEZ *et al.*, 2011).

Segundo Cruz *et al.* (2012), os POA são tecnologias de tratamento de água competitivas para a degradação de micropoluentes orgânicos que não são removidos por tratamentos biológicos. Os POA podem ser empregados em combinação com tratamentos de águas residuais

biológicos para descontaminação, como um pré-tratamento, ocorrendo uma oxidação parcial e um aumento da biodegradabilidade, ou como um pós-tratamento para a degradação de compostos persistentes.

O DCF tem sido tratado por vários POA, incluindo a oxidação homogênea por foto-Fenton utilizando irradiação UV-C ou luz solar natural, oxidação por $H_2O_2/UV-C$, ozonização, sonolise baseada por ultrassom de alta ou baixa frequência e oxidação eletroquímica sobre ânodo de diamante sensibilizado com boro (ACHILLEOS *et al.*, 2010).

2.4.1 Fotocatálise Heterogênea

Dentre os POA, a fotocatálise heterogênea empregando radiação UV-A (315 - 400nm) e partículas de semicondutores como catalisador - Comumente TiO_2 - exibiu alta eficiência para degradar uma ampla gama de substâncias orgânicas, principalmente em escala piloto. O processo operando em condições ambientes é capaz de promover a mineralização de poluentes orgânicos utilizando apenas oxigênio atmosférico dissolvido em água (SARASIDIS *et al.*, 2014).

Segundo Czech e Rubinowska (2013) a fotocatálise heterogênea tem recebido muita atenção como uma técnica promissora que pode ser usada como alternativa ou como complemento (etapa de polimento) ao tratamento convencional de efluentes, cujo desempenho do processo é afetado por vários fatores, tais como, o tempo de irradiação, tipo fotocatalisador e a concentração de reagentes.

A fotocatálise heterogênea apresenta-se como um POA capaz de atingir uma completa oxidação de ambas as espécies orgânicas e inorgânicas (MARTÍNEZ *et al.*, 2011). Apresentado um grande potencial como uma tecnologia sustentável e de baixo custo para tratamento do meio ambiente. A fotocatálise heterogênea baseia-se na interação entre uma irradiação (<390 nm) e um semicondutor, usualmente o dióxido de titânio (TiO_2), como um fotocatalisador, ou seja, é uma tecnologia que parece ser uma ferramenta promissora para o tratamento de água (MICHAEL *et al.*, 2014).

2.4.2 Efeito do Fotocatalisador

O TiO_2 é o fotocatalisador mais estudado. A aplicação do TiO_2 em suspensão apresenta vantagens inquestionáveis, tais como, resistência química e biológica, segurança, acessibilidade e preço baixo, no entanto, está conectada a um oneroso processo de reciclagem e recuperação do fotocatalisador (CZECH e RUBINOWSKA, 2013).

Em trabalhos de Bernabeu *et al.* (2011), o dióxido de titânio foi utilizado como fotocatalisador, numa faixa de concentração de 0,2 a 0,5 g/L. Controles de branco foram realizados por irradiação UV-A (315 – 400nm) da amostra contaminada na ausência de fotocatalisador, verificando-se que a fotólise dos CEs foi em geral insignificante após 60 minutos e só para o diclofenaco ligeiramente acima de 10%. Controles de escuro também foram executados para determinar uma possível adsorção dos poluentes na superfície do TiO_2 , revelando uma adsorção do diclofenaco ligeiramente superior a 20%.

O TiO_2 é amplamente utilizado em fotocatalise heterogênea para degradar uma grande variedade de poluentes devido ao largo *Band Gap* (3,03 eV para o rutilo, 3,18 eV para anatase), a emissão de sobreposição espectral com a luz solar (cerca de 5%), a baixa toxicidade e o baixo custo (MARTÍNEZ *et al.*, 2011).

Segundo Achilleos *et al.* (2010), a fotocatalise mediante o uso de dióxido de titânio como fotocatalisador compreende uma tecnologia promissora para a purificação de água. Com base em titânio como semiconductor a fotocatalise é um método eficiente para a destruição e a mineralização de diclofenaco em sistemas aquosos.

Dentre os POA, a fotocatalise heterogênea com UV/ TiO_2 tem atraído a atenção para a desintoxicação de águas residuais. Quando iluminado com a energia da luz maior que sua energia *band gap*, os semicondutores de *band gap* largo produzem estados excitados de alta energia de pares de elétrons e buracos (e^-/h^+). O interesse tecnológico em TiO_2 (BGE = 3,2 eV) tem concentrado a atenção nas propriedades fotocatalíticas e hidrofílicas, porque é altamente reativo, não tóxico, relativamente barato e quimicamente estável (GARCÍA *et al.*, 2011).

Se uma luz de energia maior ou igual à energia de *band gap* atinge a superfície de semicondutores como o TiO_2 , um elétron da banda de valência é promovido para a banda de condução (criando assim um buraco, h^+ , na banda de valência). O par elétron foto gerado (e^-) e

buraco (h^+) difundem ou migram sobre as suas respectivas bandas para a superfície do semiconductor e reagem com espécies redox geradas no ambiente (Figura 2.4). No caso do TiO_2 , a "energia de saída" do par e^-/h^+ permite, em um ambiente aquoso, não só a separação da água (geração de H_2 e O_2), mas também a formação direta de radicais HO^\bullet . Estes radicais são capazes de oxidar uma vasta gama de compostos orgânicos e inorgânicos (PARAMASIVAM *et al.*, 2012).

Ainda de acordo com o mesmo autor, a luz ($h\nu$) excita a banda de valência e os elétrons saltam para banda de condução. Os elétrons e os buracos reagem com o aceitador (A) e/ou dador (D). Espécies receptoras e doadoras são reduzidas e oxidadas (reações fotocatalíticas). A recombinação e aprisionamento de elétrons e buracos competem com a reação (redução da eficiência fotocatalítica). Nos boxes verdes são apresentados os reagentes e os produtos típicos de reações fotocatalíticas sobre TiO_2 .

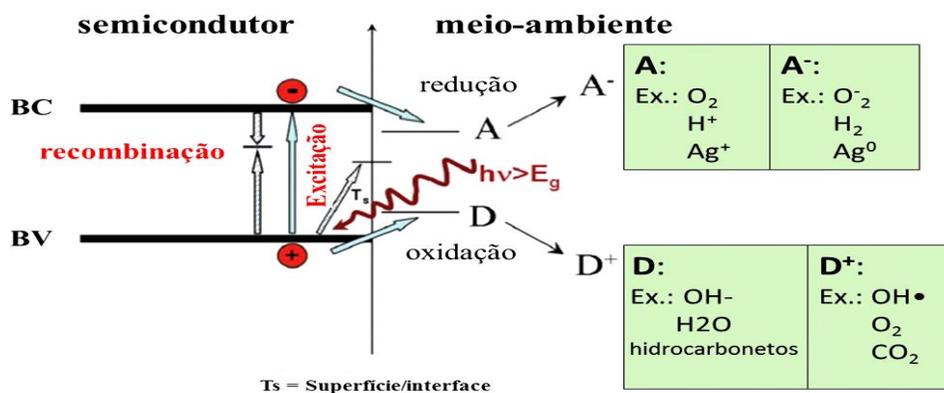


Figura 2.4 - Esquema modificado do processo de foto-indução na interface semiconductor (TiO_2)/eletrólito proposto por Paramasivam *et al.* (2012).

Fonte: Adaptado de Paramasivam *et al.* (2012).

Essencialmente TiO_2 apresenta três principais formas cristalinas conhecidas anatase, rutilo e brookita, mas deve-se notar que em muitos processos formação eletroquímica (anodização) ou sol-gel, o TiO_2 sintetizado apresenta-se como material amorfo. A estrutura cristalina anatase é muito mais eficiente do que a rutilo, já que tem a mobilidade dos portadores de carga maior do

que rutilo. No entanto, em muitos casos de fotocatalise, combinações de anatase e rutilo de apresentam eficiência superior à anatase pura (isto pode ser atribuído a qualquer formação de junção, devido a pequena diferença de *bandgap* das duas fases e/ou devido a menor energia de *bandgap* do rutilo ($E_g = 3,0 \text{ eV} \times$ anatase $E_g = 3,2 \text{ eV}$) isso leva a uma maior quantidade de absorção da luz visível (PARAMASIVAM *et al.*, 2012).

2.4.3 Efeito da Estrutura Nanotubular

A descoberta da formação anódica de estruturas auto-organizadas de TiO_2 na última década tem novamente estimulado a investigação de materiais baseado em TiO_2 . A Figura 2.5 mostra um exemplo de uma matriz de nanotubos de TiO_2 crescidos com tamanho altamente definidos sobre um substrato de titânio metálico (PARAMASIVAM *et al.*, 2012).

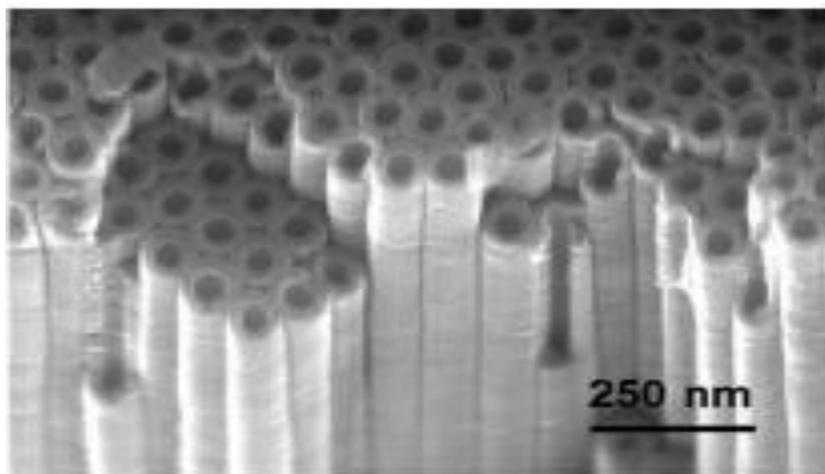


Figura 2.5 - Micrografia apresentando a geometria bem definida dos nanotubos de TiO_2 .

Fonte: Paramasivam *et al.* (2012).

Segundo Paramasivam *et al.* (2012), a anodização de Ti, em um recipiente contendo eletrólito com íons fluoretos, resulta na formação de nanotubos de TiO_2 auto-organizados na superfície do metal.

Nanotubos de óxidos clássicos são cultivados por métodos ou modelo hidrotermais que levam a um nanotubo ou nanofio " pó ". No entanto, diversas morfologias avançadas podem ser cultivadas diretamente alinhadas sobre um substrato de fios condutores tal como, hastes modeladas, ou estruturas anódicas que se auto-organizam que podem ser obtidas como uma camada fina de óxido ligado ao Ti- (metálico) substrato (PARAMASIVAM *et al.*, 2012).

Em geral, os fotocatalisadores clássicos utilizados são empregados na forma de suspensões, dificultando sua separação e posterior reutilização. Por sua vez, os NTs anódicos de TiO₂ encontram-se na forma de uma camada de alguns micrometros fixa na superfície de um substrato, facilitando sua remoção e reciclagem. Além da facilidade da manipulação e do menor potencial poluente destes sistemas, os nanotubos de TiO₂ apresentam melhores atividades fotocatalíticas em relação aos sistemas particulados usualmente utilizados (SILVA, 2013).

O processo de anodização permite muitas variações na geometria do tubo e várias abordagens têm sido relatadas permitindo a formação de geometrias e morfologias de nanotubos mais sofisticadas. Em geral nas abordagens originais as mudanças são baseadas nas condições durante a anodização eletroquímica (PARAMASIVAM *et al.*, 2012).

Segundo Moya (2016) o crescimento anódico dos nanotubos de TiO₂ sobre uma superfície de Ti metálico é, em primeira aproximação, governado pela competição entre a formação do óxido anódico e a dissolução química do óxido em complexos fluorados solúveis, além da complexação direta dos cátions metálicos de Ti⁴⁺, transportados até a interface óxido-eletrólito (Figura 2.6).

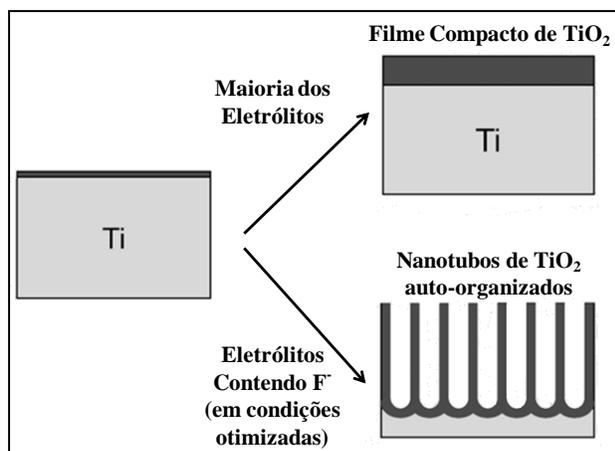


Figura 2.6 - Síntese dos nanotubos de TiO₂ pelo processo de anodização.

Fonte: Moya (2016).

A fotodegradação do DCF tem sido estudada em solução aquosa usando diferentes formas alotrópicas do TiO_2 e um composto sintetizado com nanotubos de carbono de paredes múltiplas oxidadas (MWCNTox), que foram todos comparados ao P25 (PARAMASIVAM *et al.*, 2012).

O transporte de portadores de carga em nanotubos de TiO_2 pode ser muito diferente de sistemas nanoparticulados comparáveis. As estruturas dos nanotubos anódicos afetam fortemente o aprisionamento/o desaprisionamento. O comprimento de difusão de elétrons sob iluminação UV é para nanotubos de até 20 μm a 30 μm de comprimento, muito maior do que para as camadas de nanopartículas comparáveis devido à baixa taxa de recombinação na superfície (PARAMASIVAM *et al.*, 2012).

O TiO_2 é amplamente usado em suspensão (pasta) com excelente desempenho, que requer uma cara filtração para separar o catalisador a partir da água tratada. Para evitar este inconveniente, tem-se utilizado TiO_2 imobilizado em diferentes tipos de suportes, tais como vidro, polímeros ou cerâmica. No entanto, a seleção de um suporte adequado para aplicações de água não é uma tarefa fácil. O suporte perfeito deve ser transparente para a irradiação UV, resistente à oxidação e o contato entre o contaminante e o fotocatalisador deve ser promovido (GARCÍA *et al.*, 2011).

Para os nanotubos de TiO_2 , o processo de anodização produz um óxido amorfo. No entanto, para muitas aplicações funcionais materiais cristalinos são desejados - Facilmente estes podem ser conseguidos através de um tratamento de recozimento adequado (PARAMASIVAM *et al.*, 2012).

Para nanotubos de TiO_2 , as temperaturas acima de 280 ° C, o início da formação de anatase é observado, com o aumento da temperatura a formação é acelerada. Em temperaturas superiores a 500 ° C, a fase rutilo aparece, e em temperaturas ainda mais elevadas a formação rutilo é cada vez mais estabilizada. Por recozimento em temperaturas mais elevadas do que 700-800 ° C, a integridade estrutural dos tubos é perdida (PARAMASIVAM *et al.*, 2012).

Para nanotubos de TiO_2 , como anodizados (amorfos) e tratados termicamente (anatase) amostras similares mostram uma energia de *bandgap* de 3,2 eV. Tipicamente, os materiais amorfos contém uma alta densidade de centros de recombinação que existe apenas uma fotocondutividade muito limitada nas paredes do tubo (PARAMASIVAM *et al.*, 2012).

Segundo Murphy (2007), a energia do *band gap* pode ser obtida através da medição de espectros de reflectância difusa usando uma abordagem de Kubelka Munk (Equação 1), em que se a amostra é infinitamente fina, a reflexão difusa da amostra (R_∞) está relacionada a uma absorção aparente (k) e a um coeficiente aparente de espalhamento (S) através da função Kubelka-Munk (K-M):

$$F(R_\infty) = (1 - R_\infty)^2 / 2R_\infty = k/S \quad (1)$$

2.4.4 Nanopartículas Metálicas Como Sensibilizantes

A largura do *bandgap* ≈ 3 eV (significa que apenas a forma de luz UV é eficientemente absorvida, levando em conta que a luz dirigida por processos solares apenas $\approx 7\%$ do espectro inteiro do sol pode ser explorada). Muitos esforços, portanto, tentam reduzir o *bandgap* por sensibilização do TiO_2 (MOYA, 2016).

Segundo Silva (2013) muitos metais de transição são amplamente utilizados como cocatalisadores para aumentar a atividade fotocatalítica na produção de H_2 . Quando metais estão na superfície de um semicondutor, os elétrons da banda de condução e os que chegam na superfície do fotocatalisador migram para a interface com o sensibilizante e, depois, são armadilhados na banda do componente metálico. Esse fato ocorre devido ao nível de energia de Fermi do metal ser menor que o da banda de condução do semicondutor, como ilustrado na Figura 2.7. A adição de nanopartículas metálicas na superfície de um fotocatalisador, além de diminuir o rendimento de recombinação dos portadores de carga na superfície do TiO_2 , também aumenta as velocidades das reações redox. Dentre os diversos métodos, os mais utilizados são a deposição fotoquímica, a coprecipitação, as técnicas de impregnação convencionais e os métodos coloidais.

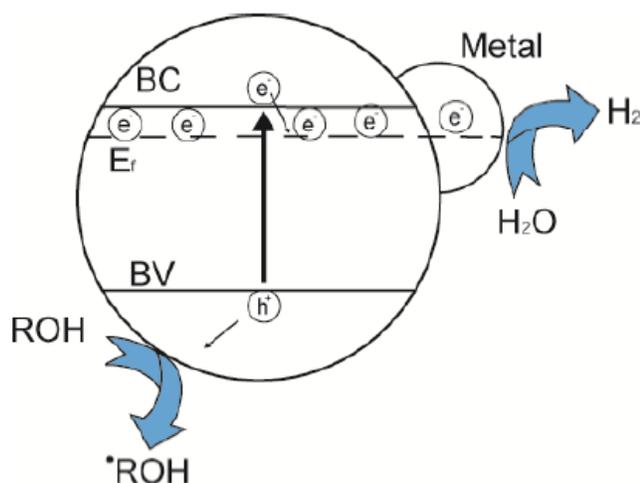


Figura 2.7 - Transferência entre fotocatalisador e cocatalisador.

Fonte: Silva (2013).

A deposição de metais de transição co-catalisadores, Pt, Rh, Au, Cu e Ag no catalisador TiO_2 geralmente melhora a atividade fotocatalítica (AFC), que depende fortemente da dimensão, natureza e a função trabalho dos metais. Além disso, várias estratégias têm sido empregadas para melhorar a AFC, adequando tamanho e forma do TiO_2 e da nanoestrutura metálica (KAUR e PAL, 2012).

2.4.5 Efeito da Concentração do Contaminante

Especificamente, a variação temporal da degradação DCF e a mineralização foi estudada para três diferentes concentrações iniciais no seio do meio reacional: 0, 2,5 e 8 mg.L^{-1} para 0,75 g.L^{-1} de carga de catalisador (TiO_2) em suspensão e uma concentração de alimentação de 2 mg.L^{-1} de DCF. Os resultados mostraram que o aumento concentração inicial do DCF dentro do reator não afetou necessariamente a taxa de degradação do poluente, porém, parece ter qualquer efeito pronunciado disponíveis na mineralização a partir da análise COT. Com efeito, nos primeiros 120 min de tempo de funcionamento a percentagem média de remoção de COT foi de 57,8%, 53,9% e 39,7% respectivamente para a concentração inicial de 0, 2,5 e 8 mg.L^{-1} DCF. Conforme indicado na literatura, o tempo de irradiação necessário para alcançar a mineralização

completa tende a aumentar com a concentração de poluentes, Além disso, uma maior concentração do poluente orgânico pode saturar a superfície de TiO_2 e reduzir a eficiência fotônica levando a desativação fotocatalisador (SARASIDIS *et al.*, 2014).

As constantes de velocidade de reação aumentam com a diminuição da concentração inicial. Uma vez que os níveis de DCF e compostos similares em amostras ambientais são relativamente baixos, a sua degradação é provável que ocorra prontamente em condições de operação suaves. Utilizando 250 mg.L^{-1} de TiO_2 Degussa P25, a conversão diminuiu com o aumento da concentração inicial, ou seja, após 60 min de fotodegradação (fluência nominal de 0.17 kWh.m^{-2}), foram obtidas conversões de 99,5%, 61% e 46% respectivamente para concentração inicial de 5, 10 e 20 mg /L (ACHILLEOS *et al.*, 2010).

Segundo Saradisis *et al.* (2014), a coloração amarela foi observada na solução de relativamente alta concentração inicial 8 mg/L de DCF; Isto foi atribuído à presença de intermediários orgânicos, formando em quantidades significativas que podem competir por sítios ativos da superfície de TiO_2 , apenas prolongando assim o tempo de tratamento e reduzindo a eficiência do processo.

2.4.6 Efeito do pH do Meio Reacional

Saradisis *et al.* (2014), estudaram o efeito do pH da solução de alimentação sobre a degradação DCF, uma série de experiências de fotocatalise de membrana foram realizadas por tratamento de soluções de DCF (2 mg.L^{-1}) em águas subterrâneas para três diferentes valores de pH (4,1, 6,2 e 7,5), com um carregamento de catalisador $0,5 \text{ g.L}^{-1}$. A superfície do fotocatalisador TiO_2 P25 ficou carregada positivamente em meio ácido ($\text{pH} < 6,7$) e com carga negativa em soluções alcalinas ($\text{pH} > 6,7$), Além disso, o grupo amino e o grupo carboxílico presente na molécula de DCF puderam ser protonado e desprotonado dependendo do pH ($\text{pKa} = 4,15$). Estas observações levaram à hipótese de que a melhor degradação e mineralização do DCF ocorrem em pH ácido devido à forte afinidade de DCF à superfície de TiO_2 (devido atrações eletrostáticas) que facilita o ataque pelas espécies reativas formado fóton- ativados na superfície do catalisador. Por outro lado, no pH alcalino, os radicais hidroxilas difundem para longe das partículas e degradam o composto no seio da solução.

O mesmo observou um desempenho inferior para o menor pH testado (comparado a um valor de pH um pouco mais alto) o que pode ser atribuído ao fato de que uma forte adsorção TiO_2 -DCF em valores de pH mais baixos levando a uma redução drástica dos sítios ativos na superfície do catalisador (diminuição da absorção da irradiação de UV-A pelo catalisador) e, conseqüentemente, a uma redução da taxa de oxidação / mineralização inicial. Além disso, uma possível aglomeração de partículas de TiO_2 em condições ácidas pode resultar em uma área de superfície reduzida dos aglomerados de catalisador, afetando negativamente a taxa de fotodegradação.

Segundo Paramasivam *et al.* (2012), a adsorção característica dos compostos sobre a superfície do TiO_2 é influenciada pelo valor de pH, podendo-se notar na Figura 2.8 que a carga superficial do TiO_2 é positiva ou negativa para o PZC (ponto-de-carga zero).

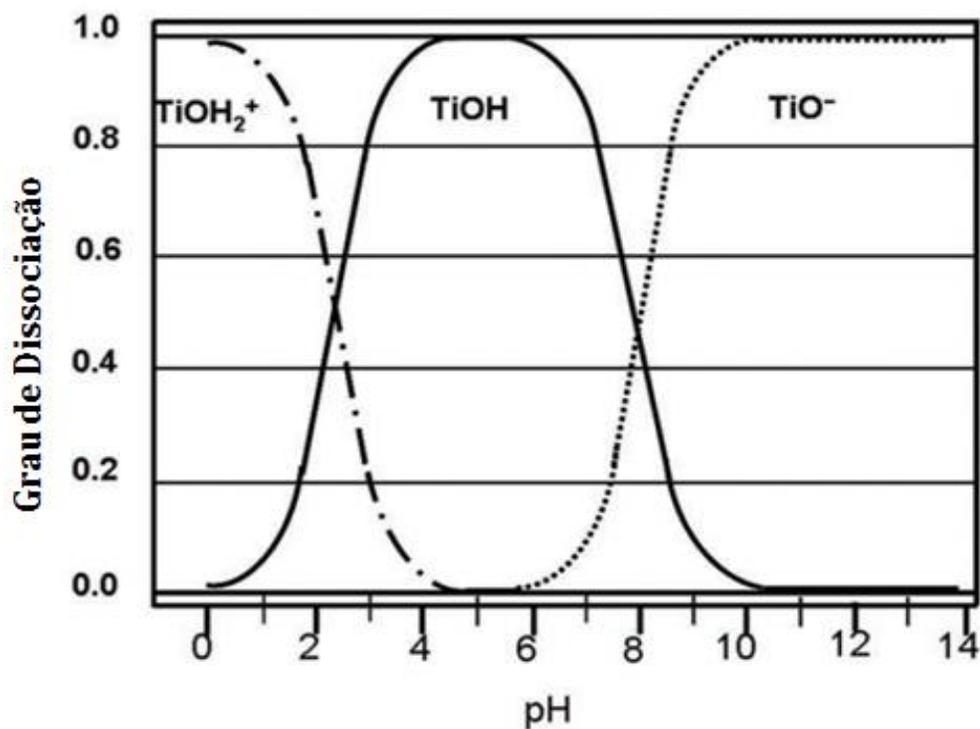


Figura 2.8 - Curva da carga superficial do TiO_2 em função do pH.

Fonte: Paramasivam *et al.* (2012)

2.5 CINÉTICA DE FOTODEGRADAÇÃO

Segundo He *et al.* (2016), o modelo de adsorção de Langmuir-Hinshelwood pode ser aplicado a cinética de fotocatalise quando o TiO_2 for empregado como catalisador para a degradação de compostos orgânicos (Equação 2). Onde este modelo pode ser simplificado a uma equação cinética de fotodegradação de pseudo-primeira-ordem (Equação 3). No caso da fotólise, também se pode aplicar uma cinética de pseudo-primeira ordem, onde é possível estimar o tempo de meia vida (Equação 4).

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{k_r KC}{1 + KC} \quad (2)$$

$$-\frac{dC}{dt} = k_r KC = kC \quad (3)$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (4)$$

Onde:

C = Concentração do Poluente;

t = Tempo;

k_r = Constante cinética

K= Constante de adsorção de Langmuir-Hinshelwood;

k= Constante aparente;

$t_{1/2}$ = Tempo de meia vida.

Diversas pesquisas para a determinação das constantes cinéticas da fotodegradação de compostos orgânicos através da fotocatalise heterogênea (TiO_2 / UV) foi adotada uma cinética de pseudo-primeira-ordem (ACHILLEOS *et al.*, 2010; HE *et al.*, 2016 ; KANAKARAJU *et al.*, 2015; MAHMOODI *et al.*, 2006; DANESHVAR *et al.*, 2004)

Segundo Rizzo *et al* (2009), resultados experimentais da oxidação de muitos contaminantes orgânicos correspondem ao modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (Equação 2). Considerando que pra soluções diluídas $KC \ll 1$, obtém-se a mesma cinética de pseudo-primeira-ordem (Equação 3) encontrada por HE *et al.* (2016) .

2.6 MICRORREATORES

Segundo Ameida (2010), ao longo da ultima década o mundo acadêmico e industrial têm demonstrado um grande interesse pelos reatores de microcanais. Recentemente, vários autores têm publicado excelentes trabalhos sobre microrreatores no campo científico e no das patentes. Esta tecnologia apresenta em um aumento significativo da relação área/volume, diminuindo drasticamente o tamanho físico da unidade reacional. Ainda existe um ligeiro desacordo entre diferentes autores, habitualmente os microrreatores são dispositivos para uma reação química em que os condutos tem ao menos uma dimensão inferior a 1 milímetro (escala submilimétrica).

Em pesquisas de Sánchez *et al.* (2006), um microrreator de tereftalato de polietileno (PET) recoberto com um filme fino de TiO_2 foi empregado na fotodegradação de tricloroetileno (TCE), apresentando uma alta atividade fotocatalítica e proporcionando uma oportunidade para o desenvolvimento de reatores fotocatalíticos muito leves e de baixo custo.

Os microrreatores se caracterizam-se por uma construção em modo hierárquico, isto é, através da montagem de unidades de subunidade. A unidade de base é a microestrutura, o que na maioria dos casos é um microcanal (ALMEIDA, 2010).

Microrreatores do tipo monólito polimérico transparente com TiO_2 fotoativados foram sintetizados para avaliar o desempenho fotocatalítico na eliminação de H_2S na fase gasosa, o envelhecimento dos polímeros revestidos e a possibilidade da regeneração após a desativação (PORTELA *et al.*, 2007).

Em trabalhos de Ola e Maroto-Valer (2016), monólitos em multicanais com a deposição de TiO_2 com várias concentrações de Cr, V e Co metálicos, foram aplicados na fotoredução de CO_2 aproveitando a irradiação da luz visível.

2.7 AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE

Segundo Arenzon *et al.* (2011), para se estimar o grau de impacto que um determinado efluente pode causar no corpo receptor, realizam-se ensaios de toxicidade cujo objetivo é simular, em laboratório, os efeitos que poderiam ser observados no corpo receptor após o lançamento do efluente. No laboratório é, então, avaliado o potencial de toxicidade da amostra do efluente. Organismos aquáticos pertencentes a diferentes níveis tróficos são utilizados para este fim.

Ainda de acordo com Arenzon *et al.* (2011), os organismos, chamados de organismos-teste, são expostos a diferentes concentrações do efluente (por exemplo, 100%, 50%, 25%, 12,5%, 6,25% etc.) e assim mantidos por um tempo pré-determinado, definido pelas normas técnicas que norteiam os métodos. De forma geral, podem ser considerados quatro níveis tróficos: organismos produtores (algas), consumidores primários (microcrustáceos), consumidores secundários (peixes) e decompositores (bactérias).

Em experimentos realizados por Homlok *et al.* (2011), as toxicidades agudas do DCF e de seus produtos de degradação foram determinadas por Microtox, utilizando bactérias luminescentes testadas com o equipamento LANGE LUMI Stox 300, onde a diminuição na luminescência da bactéria *Vibrio fischeri* é proporcional ao aumento de toxicidade.

Rizzo *et al.* (2009), realizaram testes de ecotoxicidade, para avaliar o grau de toxicidade do DCF e de seus produtos de fotodegradação, com diferentes bioindicadores (*Artemia salina*, *Daphnia magna* e *Pseudo-kirchneriella subcapitata*). Com o acréscimo da concentração inicial de DCF e do fotocatalisador (TiO_2) houve um aumento na toxicidade. Para as concentrações de 15 e 20 mg/L de DCF e 0,4g/L de TiO_2 nenhum dos bioindicadores apresentou ecotoxicidade.

3 METODOLOGIA

Os experimentos foram realizados nos Laboratórios de Nanotecnologia do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE).

No planejamento experimental, os testes reacionais foram realizados na ausência de fotocatalisador (fotólise) e utilizando dois fotocatalisadores (matriz nanotubular de TiO_2 sem sensibilização, matriz nanotubular de TiO_2 sensibilizada com nanopartículas de Au) que foram sintetizados em laboratório (fotocatálise heterogênea).

As concentrações iniciais de DCF empregadas (na ordem de mg.L^{-1}) foram maiores do que as encontradas usualmente em águas residuais ($\mu\text{g.L}^{-1}$ a ng.L^{-1}) com intuito de obter-se uma maior eficiência analítica na quantificação dos produtos de degradação.

O diclofenaco de sódio (Referência do Produto: D6899; CAS: 15307-79-6) foi adquirido pela Sigma-Aldrich e utilizado nas mesmas condições em que foi recebido. Os valores de pH foram ajustados e controlados através de soluções de HCl e NaOH (HINTERHOLZ *et al.*, 2014), adotando o critério do íon comum, utilizando-se um pHmetro DIGIMED DM22.

3.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Com o intuito de obter-se o máximo de informações sobre o sistema fotocatalítico a partir de número mínimo de experimentos, realizou-se o planejamento experimental, que foi executado três vezes (Fotólise e Fotocatálise para os dois fotocatalisadores: NTs de TiO_2 e NTs de $\text{TiO}_2/\text{NPs Au}$) totalizando 33 ensaios.

A partir de um levantamento preliminar dos fatores que poderiam influenciar no sistema de fotodegradação do DCF, fez-se um planejamento fatorial 2^3 , composto de três fatores e dois níveis. Na Tabela 3.1 estão apresentados os fatores que podem influenciar o sistema fotocatalítico bem como os seus níveis (-1) e (+1). Na Tabela 3.2 tem-se a matriz de experimentos que foram realizados, utilizando-se a correspondência entre os fatores e seus níveis, repetindo-se os ensaios três vezes para os pontos centrais (0).

A eficiência do processo foi avaliada a partir das concentrações de reagente e produtos, obtidas a partir de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

Tabela 3.1 - Fatores e níveis para o planejamento fatorial 2^3 .

Fatores	Níveis		
	(-1)	(0)	(+1)
Tempo (min)	6,0	18,0	30,0
Concentração (mg/L)	25,0	50,0	75,0
pH	5,0	7,0	9,0

Tabela 3.2 - Matriz do planejamento experimental utilizando o planejamento fatorial 2^3 com três pontos centrais.

Ensaio	Tempo (min)	C (mg/L)	pH
01	-1	-1	-1
02	+1	-1	-1
03	-1	+1	-1
04	+1	+1	-1
05	-1	-1	+1
06	+1	-1	+1
07	-1	+1	+1
08	+1	+1	+1
09	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

3.2 SÍNTESE DOS FOTOCALISADORES

3.2.1 Síntese de Nanotubos de TiO_2

Os nanotubos foram produzidos a partir de chapas de titânio comercial (Ti) adquirido pela REALUM, com pureza de 99,6% e espessura de 0,1 mm, passando pelas etapas de usinagem, polimento e limpeza das chapas metálicas.

Os nanotubos foram sintetizados por anodização, cuja metodologia foi desenvolvida pela equipe de pesquisadores do Centro Regional de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE), utilizando folhas de Ti com 2,0 cm de largura e 10,0 cm de comprimento (anodizando uma área de $20,0 \text{ cm}^2$). As soluções utilizadas neste processo foram preparadas utilizando água deionizada (DI) com pH 6,0. No processo de anodização (Figura 3.1) foi empregado um eletrólito a base de Etilenoglicol (ETG) com 10% (p/p) de H_2O e 0.25% (p/p) de NH_4F , e um potencial de 30V por 30 min. As amostras foram anodizadas em um reator de teflon, fixando uma distância de 1,0 cm entre o cátodo (Cu) e o ânodo (Ti) com uma relação de área entre os eletrodos de Ti/Cu de 1:1, utilizando uma fonte *Supplier AC power source* aplicando-se uma rampa de tensão de 6 V.s^{-1} na subida e de 15 V.s^{-1} na descida, em temperatura ambiente. Durante todo o processo de anodização a densidade de corrente aplicada foi de $1,0 \text{ mA/cm}^2$ e o eletrólito foi mantido em um banho de ultrassom, marca *Ultracleaner 1600 A*, para homogeneizar o eletrólito. Os nanotubos produzidos se encontraram no estado amorfo. Com o intuito de cristalizar estas amostras, foi realizado o tratamento térmico das mesmas, durante 3h, a uma temperatura de $400 \text{ }^\circ\text{C}$.



Figura 3. 1 - Sistema de anodização.

3.2.2 Fotocatalisadores em Placas Planas

Os fotocatalisadores foram construídos a partir do corte das folhas de Ti anodizadas (com nanotubos de TiO_2) e tratadas termicamente (cristalizadas), apresentando uma área de $2,0 \text{ cm}^2$.

3.2.3 Fotocatalisadores em Reatores de Microcanais (Micromonólitos)

A construção dos microrreatores foi realizada utilizando folhas de Ti (lisas e onduladas) anodizadas (com nanotubos de TiO_2) e tratadas termicamente (cristalizadas), as folhas onduladas foram obtidas através da passagem das folhas lisas por uma prensa provida de ranhuras, produzindo ondulações na lâmina. Estas folhas lisas e onduladas foram enroladas uma sobre a outra, intercalando entre lisa e ondulada para a confecção dos microcanais. A quantidade de folhas utilizadas varia de acordo com o diâmetro desejado do microrreator, no caso do presente sistema utilizou-se uma quantidade necessária para obter um microrreator de $1,4 \text{ cm}$ de diâmetro por $2,0 \text{ cm}$ de comprimento.

3.2.4 Síntese e Impregnação das Nanopartículas Metálicas

As nanopartículas de Au (NPs Au) foram geradas *in situ* pela redução da solução 5 mM de HAuCl_4 (sal adquirido pela ALFA AESAR), através da exposição da matriz nanotubular de TiO_2 por 24 h a radiação UV-A, comprimento de onda 365 nm , utilizando-se lanterna de emissão de radiação modelo BOIT-LUB01 (Figura 3.2), desta forma estas NPs Au foram geradas já impregnadas na superfície dos fotocatalisadores.



Figura 3. 2 - Câmara de Radiação (lanterna de emissão de radiação ultravioleta modelo BOIT-LUB01).

3.3 CARACTERIZAÇÕES

As fases cristalinas dos NTs de TiO_2 foram identificadas pela difração de raios X (DRX), utilizando o difratômetro de Raios X *D8 Advance* da *Bruker*. Os difratogramas foram obtidos através da radiação $\text{K}\alpha$ do cobre ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$) na faixa de $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ com passo de $0,02^\circ$ sendo a velocidade de análise $0,02^\circ$ por segundo.

O grau de cristalinidade das amostras foi estimado a partir do Refinamento Rietveld, que de acordo com Kinast (2000), é um método amplamente utilizado para a caracterização estrutural de materiais cristalinos, existindo inúmeros programas computacionais dedicados a implementação desse método de refinamento estrutural. Segundo König *et al.* (2002), esse método é baseado na comparação do padrão de difração de raios X observado, com um padrão calculado dos dados de estruturas (parâmetros cristalográficos) das fases existentes.

No presente trabalho foi utilizado o Software Fullprof, um programa de refinamento estrutural, para a execução do Refinamento de Rietveld permitindo a obtenção das informações cristalográficas (verificação das fases cristalinas presentes e quantificação das fases presentes) a partir de uma análise dos difratogramas de raios X.

O *band gap* dos fotocatalisadores foram determinados pela espectroscopia de reflectância difusa, utilizando-se um espectrofotômetro Cary 300 UV-vis da Agilent. Os espectros foram obtidos numa faixa de varredura $200 \text{ nm} \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$ com passo de 1 nm com uma velocidade de 200 nm por minuto. A energia de *band gap* foi estimada conforme descrito por Aramendía *et al.* (2007), através da Equação 5:

$$E_{BG} = \frac{hC}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda} \quad (5)$$

Onde:

h = Constante de Planck (eV.s);

C = Velocidade da luz ($\text{nm} \cdot \text{s}^{-1}$);

λ = Comprimento de onda (nm);

E_{BG} = Energia de Band Gap (eV).

Foi possível visualizar a morfologia dos NTs de TiO_2 pela microscopia eletrônica de varredura (MEV-EED). As micrografias foram obtidas em um microscópio *FEI Quanta 200F* com uma tensão de 20 000 kV, detector ETD no modo de elétrons secundários. Adicionalmente, a presença das nanopartículas metálicas foi determinada pela espectroscopia por energia dispersiva (EED).

3.4 TESTES REACIONAIS

Os sistemas de caráter fotocatalítico heterogêneo (Figuras 3.3 e 3.4) foram constituídos por um simulador solar NEWPORT modelo 67005 com uma lâmpada de Xenônio-Mercúrio (com uma potência fixada para 1 SOL) e um reator (batelada ou tubular com recirculação), confeccionado em vidro com uma janela de quartzo, encamisado com circulação de água constante, com intuito de filtrar a radiação infravermelha. Dentro do reator batelada um bastão magnético foi colocado para obter uma homogeneidade no meio reacional. Para o reator tubular com recirculação um bastão magnético foi colocado no recipiente de reciclo (Figura 3.4). Os parâmetros dimensionais dos reatores e o tipo de fotocatalisador que os alimentaram estão descritos na Tabela 3.3.

3.4.1 Testes Reacionais em Reator Batelada

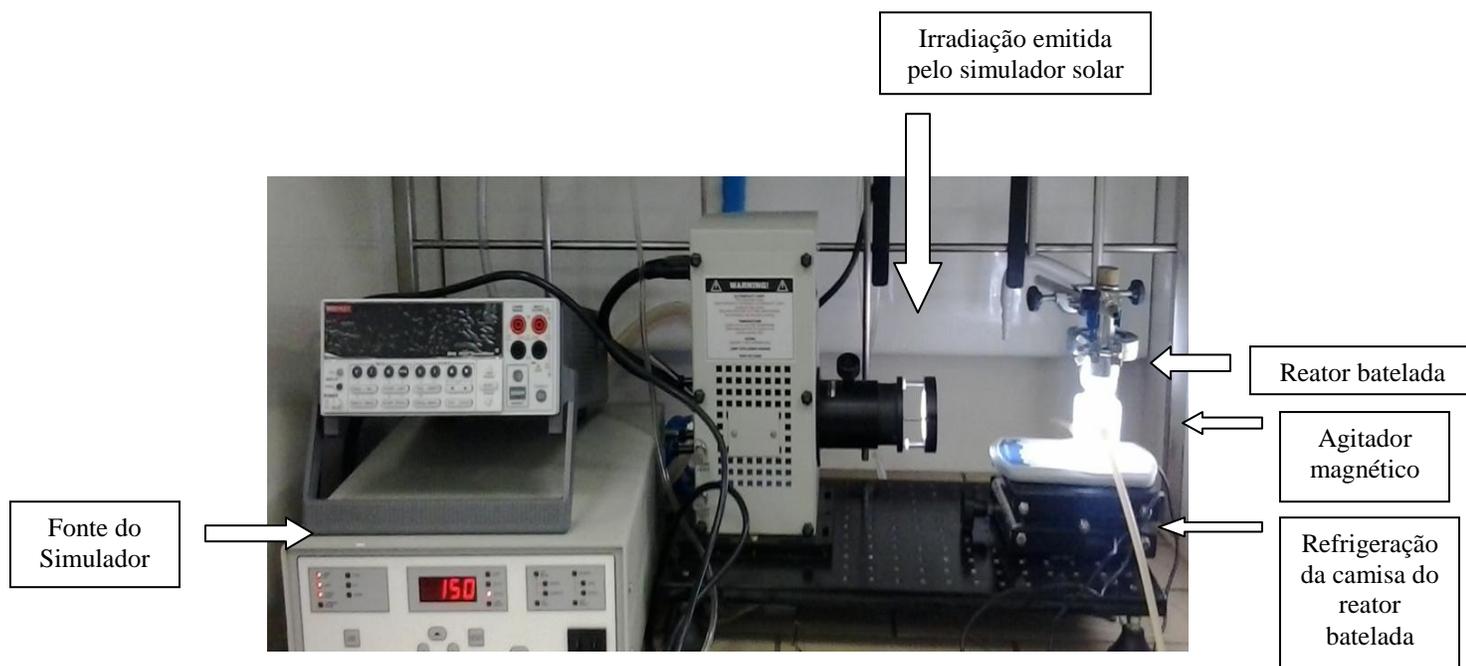


Figura 3. 3 - Sistema Fotocatalítico em Reator Batelada.

Os experimentos foram realizados a $24\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ (temperatura da água de circulação na camisa do reator), utilizando-se 12 mL (soluções de DCF) de volume reacional, para os casos de fotocatalise heterogênea, os fotocatalisadores sintetizados (NTs de TiO_2 ou NTs de $\text{TiO}_2\text{-Au}$) foram fixados em uma lâmina de vidro e inseridos no reator, antes de ligar o simulador o meio reacional ficou sob agitação no escuro por 30 min (para atingir o equilíbrio de adsorção entre o DCF e o fotocatalisador). A luz do simulador solar foi direcionada perpendicularmente a janela de quartzo do reator a uma distância previamente calibrada para que a radiação fosse equivalente a de 1 SOL (407 mV com uma célula fotovoltaica e um multímetro) e as demais condições operacionais estão descritas no planejamento fatorial (Tabelas 3.1 e 3.2). Após o tratamento os produtos de fotodegradação foram pré-concentrados utilizando-se o processo de liofilização para posteriormente serem analisados por CLAE.

Após o uso do fotocatalisador em cada teste reacional, o mesmo foi lavado com água destilada e levado a uma estufa a vácuo por 2h a 130°C (secagem do fotocatalisador).

3.4.2 Testes Reacionais em Reator Tubular com Recirculação

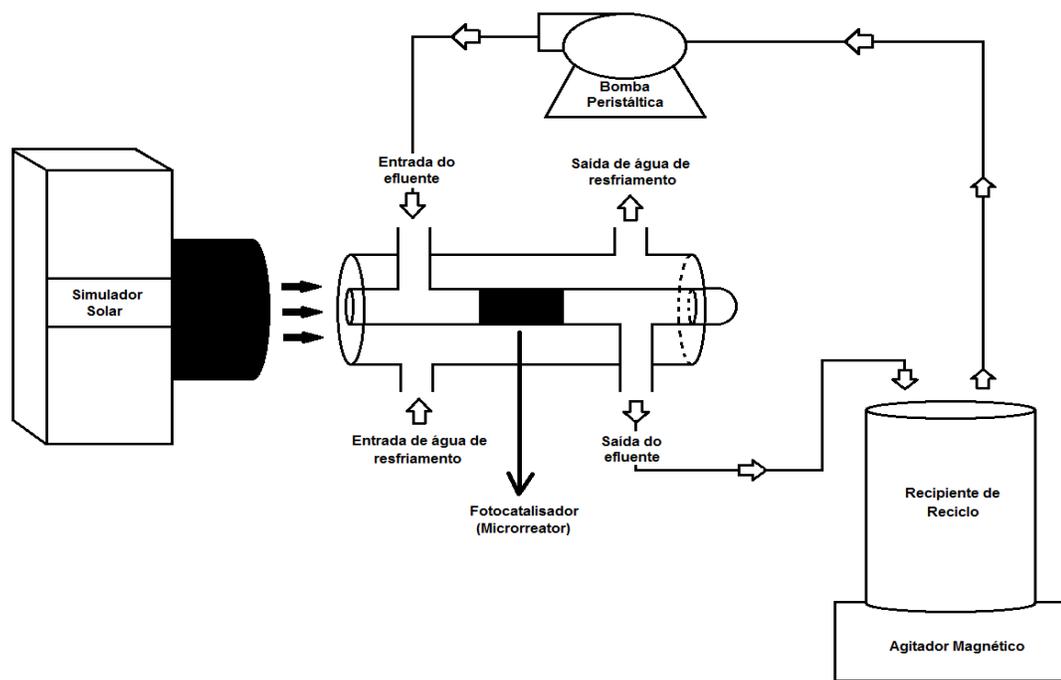


Figura 3. 4 – Esquema do Sistema Fotocatalítico em Reator Tubular com Recirculação.

Os experimentos foram realizados a $24\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ (temperatura da água de circulação na camisa do reator), utilizando-se 1000 mL (soluções de DCF) de volume reacional. Para os casos de fotocatalise heterogênea, os fotocatalisadores sintetizados (NTs TiO_2 ou NTs $\text{TiO}_2\text{-Au}$) como micromonolitos foram inseridos no reator. A bomba peristáltica GILSON, modelo MINIPULS 3, foi utilizada para promover o escoamento da solução reacional entre o recipiente de reciclo (erlenmeyer) e o reator. A luz do simulador solar com uma lâmpada de Xenônio-Mercúrio foi direcionada perpendicularmente a janela de quartzo do reator a uma distância previamente calibrada para que a radiação fosse equivalente a de 1 SOL (407 mV com uma célula fotovoltaica e um multímetro). Utilizou-se um filtro Newport FSQ-UG5, 50.8 mm×50.8 mm (Espectro característico apresentado na Figura 3.5) para os testes reacionais em que se teve interesse na região espectral do UV, para os experimentos em que se teve interesse na região espectral do visível empregou-se um filtro Newport FSQ-GG400, 50.8 mm×50.8 mm (Espectro característico apresentado na Figura 3.6). Trabalhou-se com uma vazão de 20 mL/min, fixando 5 passes, cada passe correspondeu ao tempo necessário para que todo volume reacional (1000 mL) passasse pelo reator. O efluente a ser tratado possuía uma concentração inicial de 25 mg/L de diclofenaco de sódio. As soluções de DCF (pH 8,1) foram preparadas utilizando água Milli-Q (pH 6,0) sem a correção do pH. Após o tratamento, os produtos de fotodegradação foram pré-concentrados, utilizando-se o processo de liofilização para posteriormente serem analisados por CLAE. Após o uso do fotocatalisador em cada teste reacional, o mesmo foi tratado por 2h a 130°C em uma estufa a vácuo (secagem do fotocatalisador).

Tabela 3.3 - Características dimensionais dos reatores utilizados nos testes reacionais e o tipo de Fotocatalisador empregado na alimentação dos mesmos.

Reator	Janela de Quartzo	Volume Útil (mL)	Fotocatalisador Utilizado
Batelada	Largura: 2,0 cm Comprimento: 5,0 cm	12,0	Placas Planas
Tubular com Recirculação	Diâmetro: 1,5 cm	25,0	Monolito (microrreator)

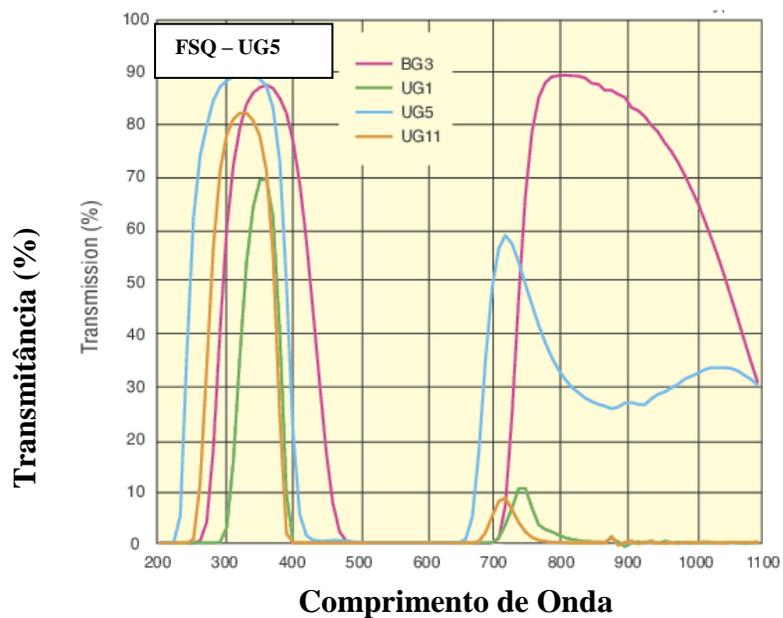


Figura 3. 5 – Espectro característico para o filtro óptico Newport FSQ UG5 (UV Bandpass).

Fonte: Adaptado da página da Newport, disponível em: <<https://www.newport.com/p/FSQ-UG5>> Acesso em out. 2016.

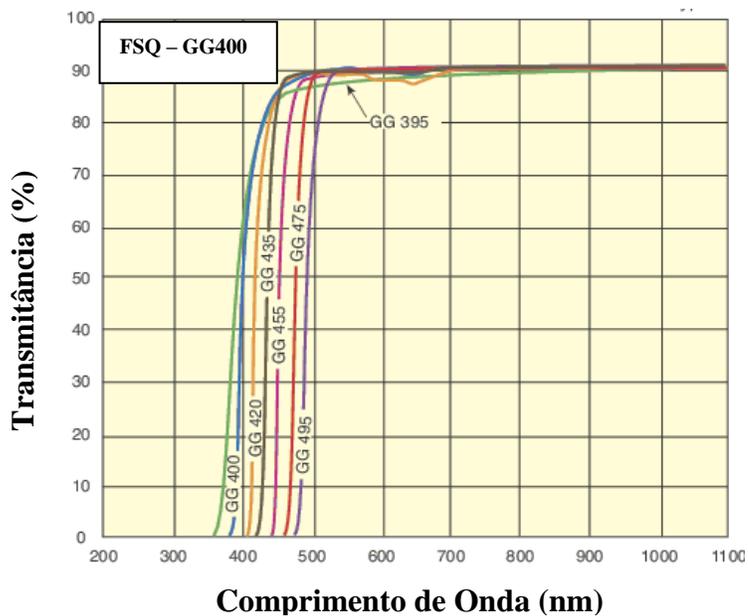


Figura 3. 6 - Espectro característico para o filtro óptico Newport FSQ GG400 (Cut-on 400 nm).

Fonte: Adaptado da página da Newport, disponível em: <<https://www.newport.com/p/FSQ-GG400>> Acesso em out. 2016.

3.5 VERIFICAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO TRATAMENTO

3.5.1 Degradação do DCF

As concentrações de DCF dos produtos de degradação foram determinadas por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), podendo-se estimar o rendimento da degradação para cada um dos ensaios do planejamento fatorial. Utilizou-se um sistema CLAE da Shimadzu SS-550, equipado com a coluna ULTRA C18 de fase reversa (5 μ m; 4,6 x 250 mm) e detector espectrofotométrico de UV-Vis (SPD20A) num comprimento de onda de 275 nm. A quantificação e a identificação do DCF foram determinadas utilizando o sistema cromatográfico em modo isocrático com uma fase móvel constituída por uma solução de água acidificada com ácido acético a 1% (v/v) e acetonitrila numa razão de 25:75. A temperatura do forno do equipamento foi mantida a 35 \pm 1 $^{\circ}$ C, o volume de injeção foi de 50 μ L, com fluxo de 1 mL.min⁻¹ e a uma pressão de 105 kgf.cm⁻². A degradação do DCF foi avaliada por espectrofotometria no UV-vis, utilizando-se o espectrofotômetro Cary 300 UV-vis da Agilent, com uma varredura de 200 a 700 nm de comprimento de onda.

3.5.2 Análise de Carbono Orgânico Total (COT)

O grau de mineralização do DCF foi determinado através das análises de COD (Carbono Orgânico Dissolvido) utilizando o analisador de COT, modelo TOC-Vcsh da Shimadzu, com catalisador de alta sensibilidade (4 ppb - 25.000 ppm). A partir da diferença entre a concentração de carbono orgânico dissolvido da solução de DCF inicial e a final após fotodegradação, foi possível quantificar a matéria orgânica mineralizada (Equação 6).

$$X_{COT} = \left(1 - \frac{COT}{COT_0}\right) \times 100 \quad (6)$$

3.6 ENSAIOS DE ECOTOXICIDADE

O grau de toxicidade aguda do DCF tratado e de seus produtos de degradação foi estimado utilizando a *Artemia Salina*, microcrustáceo marinho, como bioindicador.

Os cistos foram incubados na água do mar (coletada até 48h antes dos ensaios), na ausência de luz, com temperatura controlada em 25 °C. Após 24 h, os cistos eclodidos foram transferidos para tubos de ensaio com 2,5 mL de água do mar, cada tubo recebeu 10 microcrustáceos, em seguida foram adicionados 2,5 mL do efluente tratado em diferentes concentrações (12.5%, 25%, 50% e 100% v/v). No caso do diclofenaco de sódio, foram utilizadas diferentes concentrações a partir do reagente padrão analítico (12.5 ppm, 25 ppm, 50 ppm, 100 ppm). Depois de 24 h foi contado o número de microcrustáceos mortos. A toxicidade aguda, em termos da CL50, foi calculada através do software Statistica. Os testes foram feitos em quintuplicata. Foi utilizado um branco para controle (10 microcrustáceos em 5,0 mL de água do mar). Foi realizado um controle negativo, agente que apresenta toxicidade aguda, utilizando-se o mesmo procedimento adotado para o DCF e empregando como reagente o dicromato de potássio.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com o intuito de aproveitar a luz solar como uma fonte de energia limpa, desenvolveu-se um sistema fotocatalítico de caráter heterogêneo empregando fotocatalisadores com energia de *band gap* (E_{BG}) próxima do visível. O diclofenaco de sódio utilizado como reagente, é um fármaco pertencente à classe dos CEs encontrados em águas residuais.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO FOTOCATALISADOR

4.1.1 Difração de raios-X (DRX)

A partir da Figura 4.1 pode-se notar que os NTs de TiO_2 , produzidos através do processo de anodização, deixam de apresentarem-se no estado amorfo e passam a apresentar a fase cristalina anatase após o tratamento térmico por 3 horas a 400 °C.

As condições de tratamento térmico permitiu que as matrizes nanotubulares de TiO_2 apresentasse a fase cristalina, anatase, de maior atividade fotocatalítica (MOYA, 2016; PARAMASIVAM *et al.*, 2012; ACHILLEOS *et al.*, 2010).

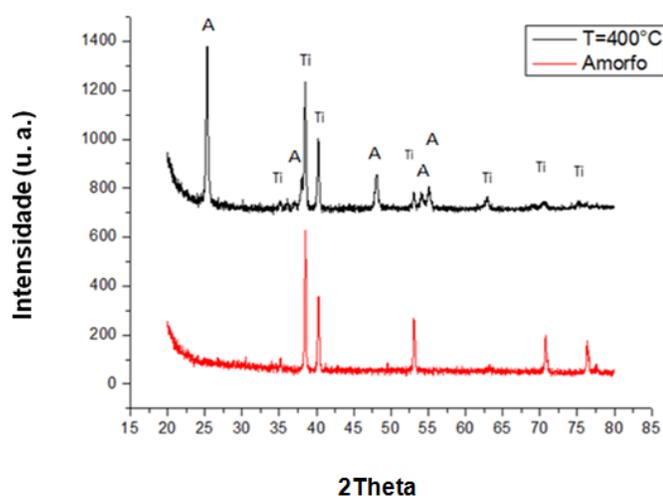


Figura 4. 1 - Difração de raios-X (2θ variando de 20 a 80°; passo 0,02) do microrreator fotocatalítico antes do tratamento térmico (NTs de TiO_2 no estado Amorfo) e após o tratamento a 400°C por 3h ($T= 400^\circ C$). A=Fase Anatase do TiO_2 (Ficha PDF21-1272); Ti= Fase Titânio (ficha PDF 44-1294).

Utilizando os dados do difratograma da Figura 4.1 realizou-se o refinamento de Rietveld através do software Fullprof, sendo possível estimar a cristalinidade e a identificação de fases dos fotocatalisadores de acordo com o apresentado por Kinast (2000).

A matriz nanotubular apresentou uma cristalinidade de 77%. Esta fase cristalina constituiu-se de duas frações, a da anatase (fase cristalina dos NTs de TiO_2) que representou 92,4% e a do Titânio metálico (fase cristalina do substrato) correspondendo aos outros 7,6% da fase cristalina total. Então, apenas 23% do fotocatalisador apresentou NTs de TiO_2 no estado amorfo (sem atividade fotocatalítica) e 92,4% da fase cristalina total apresentou a fase anatase (com atividade fotocatalítica) que é a de interesse para a ocorrência da fotodegradação via fotocatalise heterogênea.

4.1.2 Reflectância Difusa

A energia do *bandgap* de 3,23 eV para os NTs de TiO_2 tratados termicamente a 400°C por 3 h (cristalizados na fase anatase) foi obtida através da medição de espectros de reflectância difusa, utilizando a função de Kubelka Munk (MOYA, 2016) a qual é equivalente à absorbância, obtida da forma seguinte:

$$F(R_\infty) = (1 - R_\infty)^2 / 2R_\infty \quad (5)$$

Onde R_∞ é a reflectância difusa.

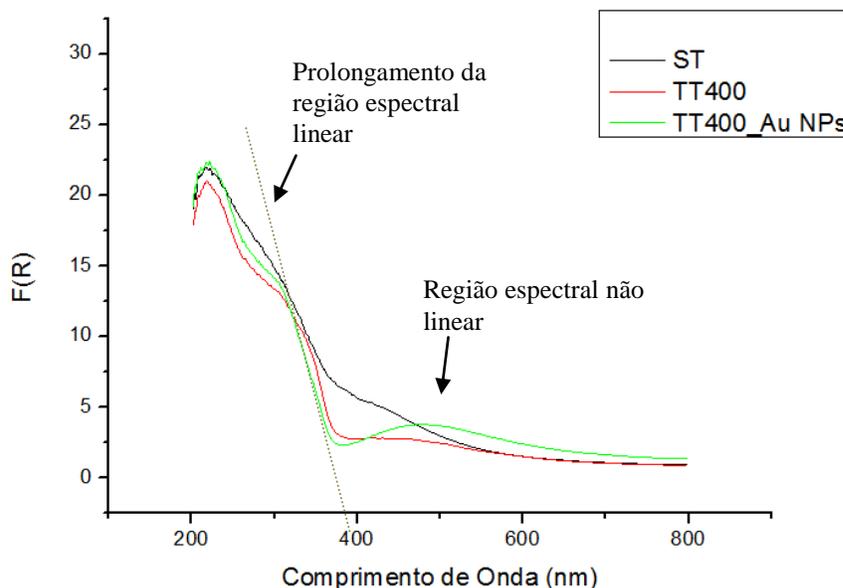


Figura 4. 2 - Espectros de reflectância difusa para o fotocatalisador antes do tratamento térmico (Amorfo) e após o tratamento térmico por 3h (400°C). ST= Sem Tratamento ; TT400= Tratado Termicamente a 400°C; TT400_AuNPs= Tratado Termicamente a 400°C sensibilizado com nanopartículas de ouro.

Os espectros de reflectância difusa da Figura 4.2 apresentam a banda do TiO_2 antes dos 400 nm no prolongamento da região linear da reflectância e a banda das NPs Au é identificada na região não linear entre 400 nm e 600 nm.

4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na Figura 4.3 é apresentada a estrutura morfológica dos NTs de TiO_2 , podendo-se observar uma geometria cilíndrica apresentando diâmetros bem definidos, sendo concordante com Paramasivam *et al.* (2012) e Moya (2016) na produção de NTs de TiO_2 empregando eletrólito com íons fluoretos.

No caso da folha lisa de Ti (A e B) nota-se que os NTs de TiO_2 estão dispostos perpendicularmente a superfície do Ti metálico, apresentando um diâmetro médio $78,87 \text{ nm} \pm 8,27 \text{ nm}$, sendo possível observar comprimentos de nanotubos na ordem de $2 \text{ }\mu\text{m}$. Para o caso da folha de Ti ondulada (C e D) os NTs de TiO_2 estão dispostos em direções variadas devido a não linearidade da superfície metálica de titânio, apresentando um diâmetro médio de $81,09 \text{ nm} \pm 5,51 \text{ nm}$, notando-se comprimentos de nanotubos na ordem de $3 \text{ }\mu\text{m}$.

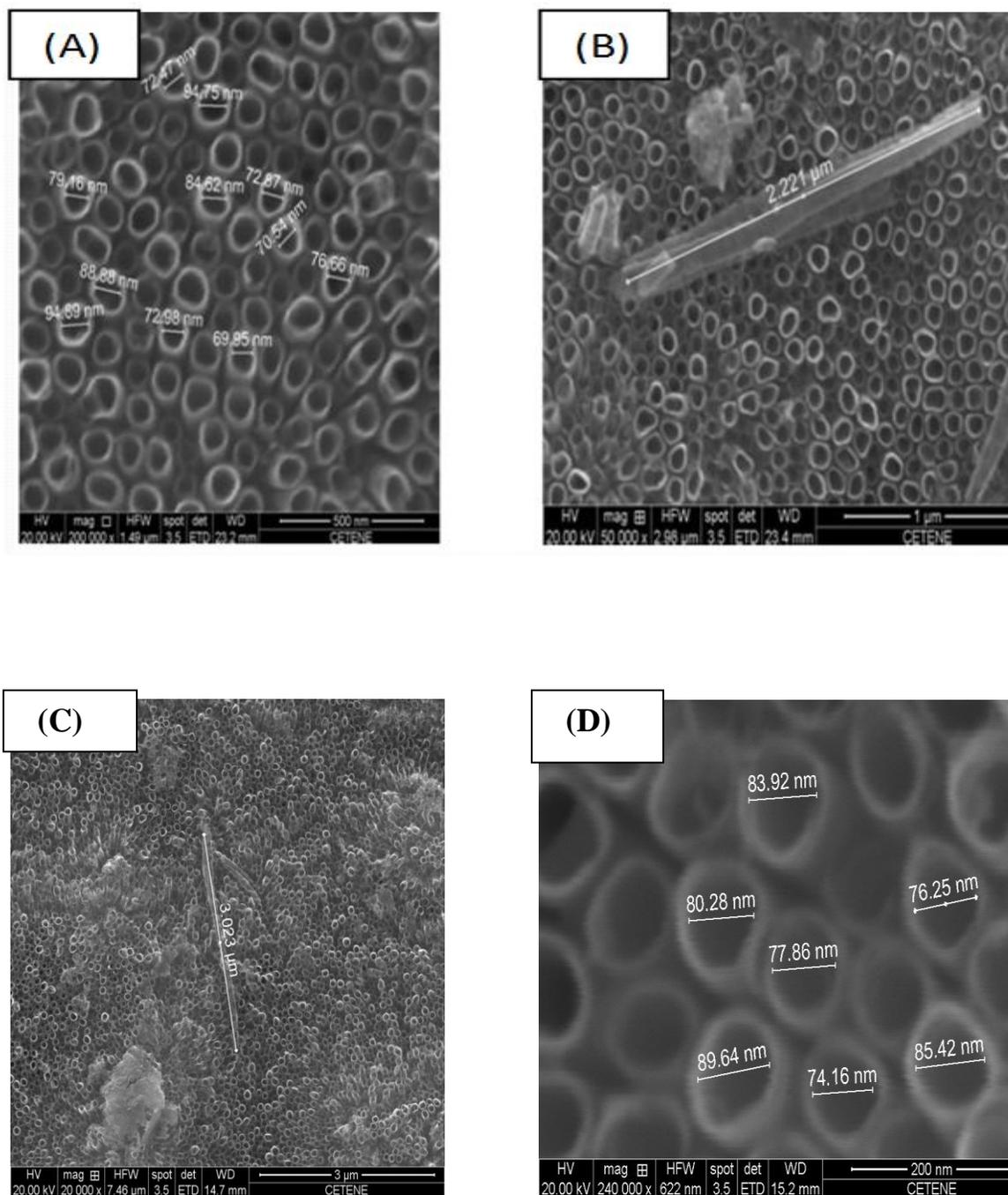


Figura 4. 3 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos NTs de TiO_2 . (A) vista radial folha de Ti lisa. (B) vista transversal folha de Ti lisa. (C) vista transversal folha de Ti ondulada. (D) vista radial folha de Ti ondulada.

4.1.4 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EED)

As NPs Au foram impregnadas *in-situ* através da redução de soluções aquosas de HAuCl_4 com a radiação UV-A (365 nm), a partir dos espectros de energia dispersiva (Figura 4.4) pode-se constatar a presença das NPs Au impregnadas na superfície fotocatalítica, visto que, é possível determinar as linhas de emissão da composição elementar do substrato (Ti), dos NTs de TiO_2 e das NPs Au.

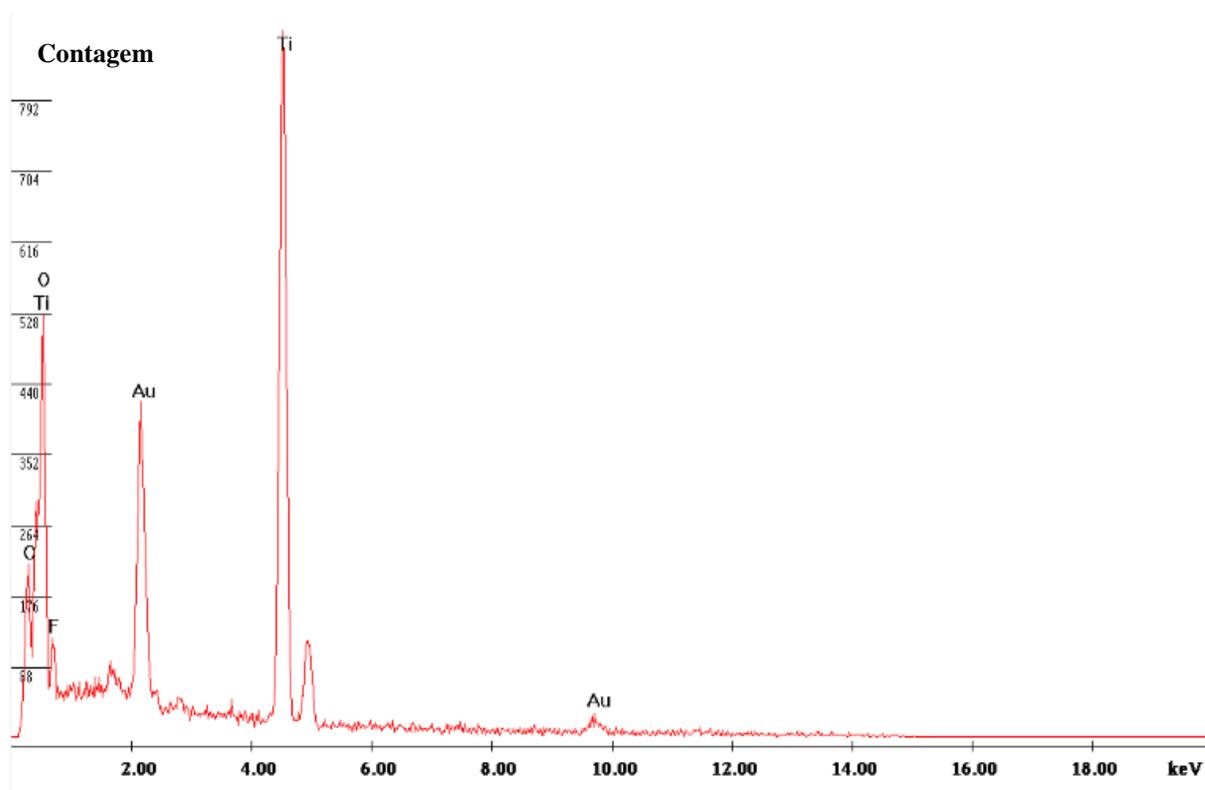


Figura 4. 4 - Identificação das NPs Au determinadas por Espectroscopia de Energia Dispersiva.

4.2 FOTODEGRADAÇÃO DO DCF

Realizou-se a fotodegradação do DCF de acordo com o planejamento fatorial da Tabela 3.2. O espectro característico de absorção do DCF na região do UV-vis (Figura 4.5) foi determinado por espectrofotometria na região do UV-vis, permitindo-se estimar o comprimento de onda do DCF ($\lambda = 275$ nm) para a avaliação das taxas de degradação do mesmo através da técnica de CLAE.

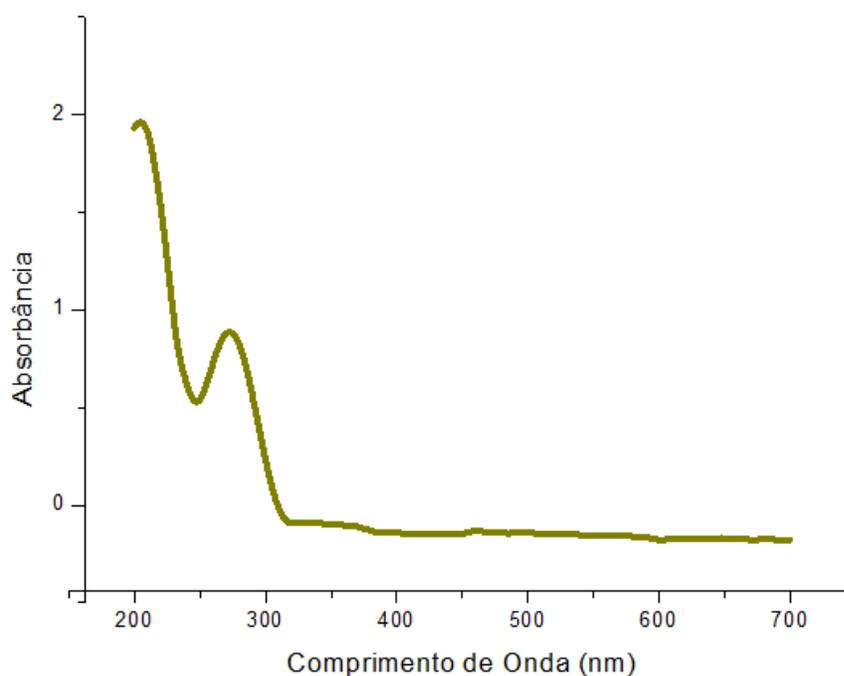


Figura 4.5 - Espectro Característico de Absorção do DCF em Água (DCF=25 mg.L⁻¹).

Foi utilizada a CLAE para a determinação das concentrações finais do fármaco após a sua fotodegradação para cada um dos ensaios realizados pelo planejamento experimental adotado. Na Figura 4.6 é apresentado o cromatograma característico do DCF para as condições operacionais de acordo com o método empregado.

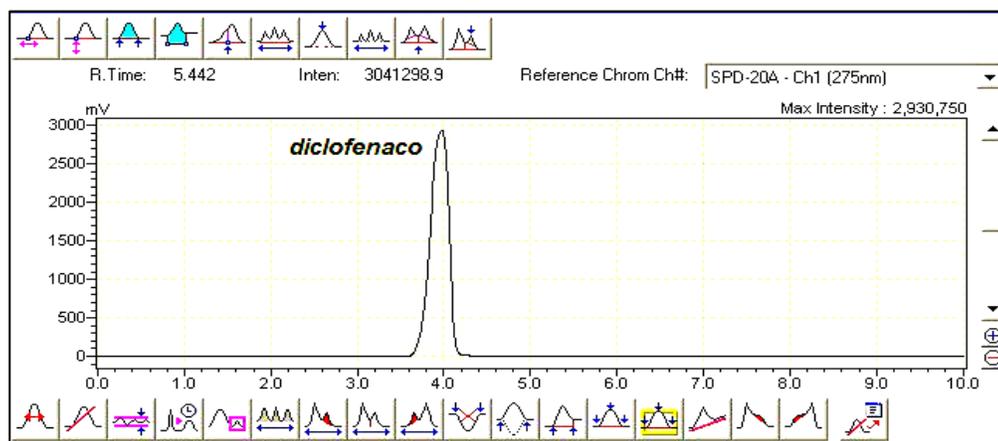


Figura 4. 6 - Cromatograma característico do DCF (25 mg.L^{-1}) com $t_{\text{retenção}}=3,98 \text{ min.}$

Foi construída a curva analítica utilizando soluções de DCF em diferentes níveis de concentração em que relaciona o sinal medido (área do pico) com o nível de concentração do DCF de $6,25$ a $50,00 \text{ mg.L}^{-1}$. Tal faixa de concentração foi utilizada, visto que, o sinal obtido (área do pico) para o DCF após a fotodegradação em todos os ensaios apresentou-se dentro desta faixa de trabalho.

Na Tabela 4.1, estão apresentadas as conversões do DCF (X_{DCF}) para os ensaios realizados do planejamento fatorial para cada um dos três sistemas de fotodegradação trabalhados, totalizando 33 testes reacionais.

Tabela 4. 1 - Matriz de resultados do planejamento experimental utilizando o planejamento fatorial 2^3 com três pontos centrais para a fotólise.

Ensaio	Tempo (min)	C (mg/L)	pH	X_{DCF} Fotólise (%)	X_{DCF} Fotocatálise com NTs de TiO₂ (%)	X_{DCF} Fotocatálise com NTs de TiO₂-Au (%)
01	06	25,0	5,0	100,00	53,48	100,00
02	30	25,0	5,0	100,00	100,00	100,00
03	06	75,0	5,0	100,00	68,25	83,80
04	30	75,0	5,0	100,00	100,00	100,00
05	06	25,0	9,0	100,00	100,00	100,00
06	30	25,0	9,0	65,00	100,00	100,00
07	06	75,0	9,0	92,91	44,32	54,71
08	30	75,0	9,0	100,00	100,00	100,00
09	18	50,0	7,0	100,00	100,00	100,00
10	18	50,0	7,0	100,00	100,00	100,00
11	18	50,0	7,0	100,00	100,00	100,00

A fotodegradação do DCF apresentou uma conversão de 100% para a maioria dos testes reacionais, indicando a eficiência do processo para as condições operacionais testadas. Em trabalhos de Achilleos *et al.* (2010) foi obtida uma conversão de aproximadamente 85% para o melhor fotocatalisador usual (nanopartículas de TiO₂) testado após 240 minutos de reação empregando um reator em batelada com um volume reacional de 350 mL com radiação UV-A (350-400nm) com 9 W de potência e uma faixa de DCF₀ na ordem mg.L⁻¹.

4.3 ANÁLISE DE SIGNIFICÂNCIA ESTATÍSTICA

As Tabelas 4.2, 4.3 e 4.4 apresentam para cada planejamento os valores da estimativa dos efeitos para todos os fatores da equação do modelo de ajuste. Com exceção do valor da média (constante), o ajuste do fator de um nível baixo para um alto (-1 para +1) provoca um efeito que pode ser positivo ou negativo e de intensidade igual ao valor dos efeitos estimados.

Tabela 4. 2 - Efeitos dos fatores do planejamento fatorial 2^3 com três pontos centrais para a fotólise.

Variáveis independentes	Efeitos Estimados	Desvio Padrão	Limite de Confiança de -95%	Limite de Confiança de 95%
Média (constante)	94,3864	1,724719	89,5978	99,17502
Tempo	7,6683	3,457476	-1,9312	17,26781
Concentração	-9,8317	3,457476	-19,4312	-0,23219
pH	-9,8317	3,457476	-19,4312	-0,23219
Tempo x Concentração	6,3002	3,465185	-3,3207	15,92113
Tempo x pH	6,3002	3,465185	-3,3207	15,92113
Concentração x pH	-11,1998	3,465185	-20,8207	-1,57887

Nota: Os efeitos estimados são os resultados da média aritmética entre as colunas referentes aos Limites de confiança $\pm 95\%$.

Nota-se a partir da Tabela 4.2 que a Concentração, o pH e a interação *Concentração x pH* são as variáveis que apresentam os maiores efeitos estimados para um ajuste, sendo um ajuste negativo para as três variáveis. Logo, o decréscimo de nível para a concentração e para o pH favorecem o aumento do rendimento da fotodegradação.

Tabela 4. 3 - Efeitos para os fatores do planejamento fatorial 2^3 com três pontos centrais para a fotocatalise heterogênea empregando NTs de TiO_2 como fotocatalisador.

Variáveis independentes	Efeitos Estimados	Desvio Padrão	Limite de Confiança de -95%	Limite de Confiança de 95%
Média (constante)	87,2445	7,09924	67,5338	106,9552
Tempo	25,6674	14,23157	-13,8458	65,1806
Concentração	-18,0476	14,23157	-57,5608	21,4656
pH	-2,1726	14,23157	-41,6858	37,3406
Tempo x Concentração	17,8943	14,26331	-21,7070	57,4955
Tempo x pH	2,0193	14,26331	-37,5820	41,6205
Concentração x pH	-9,9457	14,26331	-49,5470	29,6555

Nota: Os efeitos estimados são os resultados da média aritmética entre as colunas referentes aos Limites de confiança $\pm 95\%$.

Nota-se a partir da Tabela 4.3 que o Tempo, a Concentração e a interação *Tempo x Concentração* são as variáveis que apresentam os maiores efeitos estimados para um ajuste, sendo para o Tempo um ajuste positivo e para a Concentração um ajuste negativo. No entanto o desvio padrão apresentado foi muito elevado tornando a faixa entre os limites de confiança de 95% muito larga evidenciando a falta de significância estatística que foi constatada pelo Fator P.

Tabela 4. 4 - Efeitos para os fatores do planejamento fatorial 2^3 com três pontos centrais para a fotocatalise heterogênea empregando NTs de TiO_2 -Au como fotocatalisador.

Variáveis independentes	Efeitos Estimados	Desvio Padrão	Limite de Confiança de -95%	Limite de Confiança de 95%
Média (constante)	91,9633	1,790650	86,9917	96,93497
Tempo	16,0596	3,589646	6,0931	26,02605
Concentração	-14,6854	3,589646	-24,6519	-4,71895
pH	-6,5854	3,589646	-16,5519	3,38105
Tempo x Concentração	14,6989	3,597650	4,7102	24,68756
Tempo x pH	6,5989	3,597650	-3,3898	16,58756
Concentração x pH	-7,9461	3,597650	-17,9348	2,04256

Nota: Os efeitos estimados são os resultados da média aritmética entre as colunas referentes aos Limites de confiança $\pm 95\%$.

Nota-se a partir da Tabela 4.4 que o Tempo, a Concentração e a interação Tempo x Concentração são as variáveis que apresentam os maiores efeitos estimados para um ajuste, sendo para o Tempo e para a interação Tempo x Concentração um ajuste positivo, enquanto para a Concentração tem-se um ajuste negativo. Logo o acréscimo de nível para o tempo e o decréscimo de nível para concentração favorecem o aumento do rendimento da fotodegradação.

Observa-se que as elevadas conversões obtidas na Tabela 4.1 para a degradação do DCF, estão relacionadas ao pequeno volume reacional (12 mL) empregado. A variável Tempo (na degradação do DCF por fotocatalise heterogênea) que possui elevada significância estatística (SARASIDIS *et al.*, 2014; ACHILLEOS *et al.*, 2010; RIZZO *et al.*, 2009), devido ao volume reacional utilizado apresentou uma atenuação em seu efeito, reduzindo também a magnitude nos efeitos das demais variáveis.

Nas Figuras 4.7, 4.8 e 4.9 são apresentadas as cartas de Pareto para os efeitos de todas as variáveis estudadas e suas interações em cada um dos três sistemas trabalhados. No eixo das ordenadas têm-se as variáveis independentes ou as interações entre as variáveis. No eixo das abscissas tem-se o valor absoluto do Efeito Estimado, calculado pela razão entre os efeitos estimados e seus respectivos desvios padrões. Todos os valores que aparecem nas cartas de Pareto que se situem à direita do valor P de 0,05 são estatisticamente significantes.

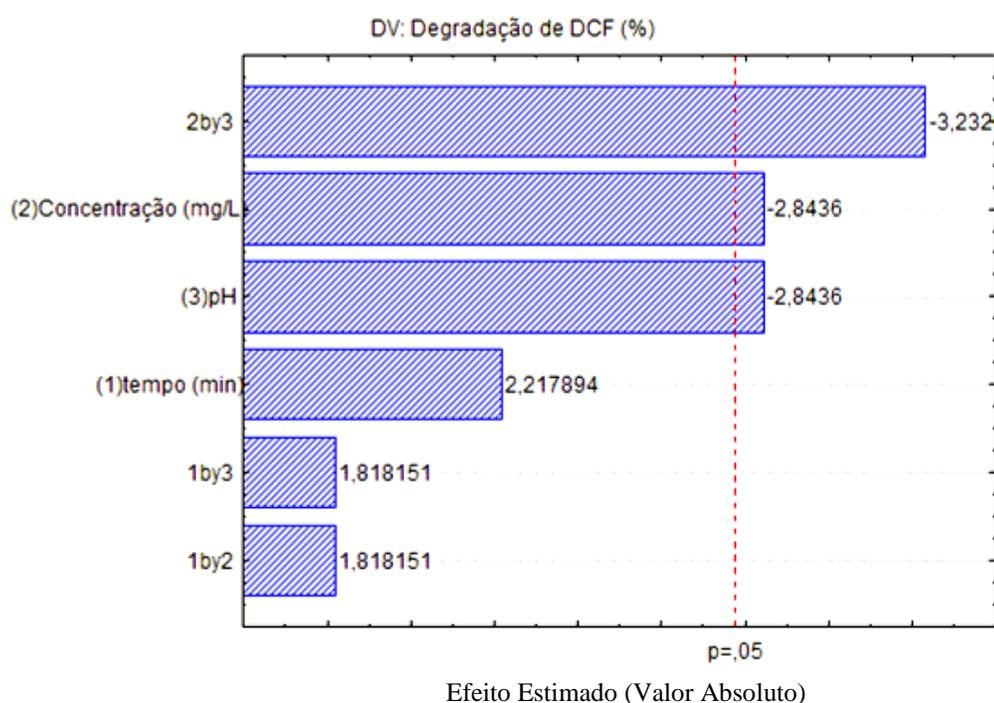


Figura 4.7 - Gráfico de Pareto dos valores dos efeitos de todas as variáveis estudadas na fotólise.

Observa-se da Figura 4.7, que das variáveis estudadas para o sistema de fotólise, a Concentração, o pH e a interação entre *Concentração x pH* possuem significância estatística. As variáveis Tempo, interação entre *Tempo x Concentração* e interação entre *Tempo x pH* apresentaram-se não ser estatisticamente significantes.

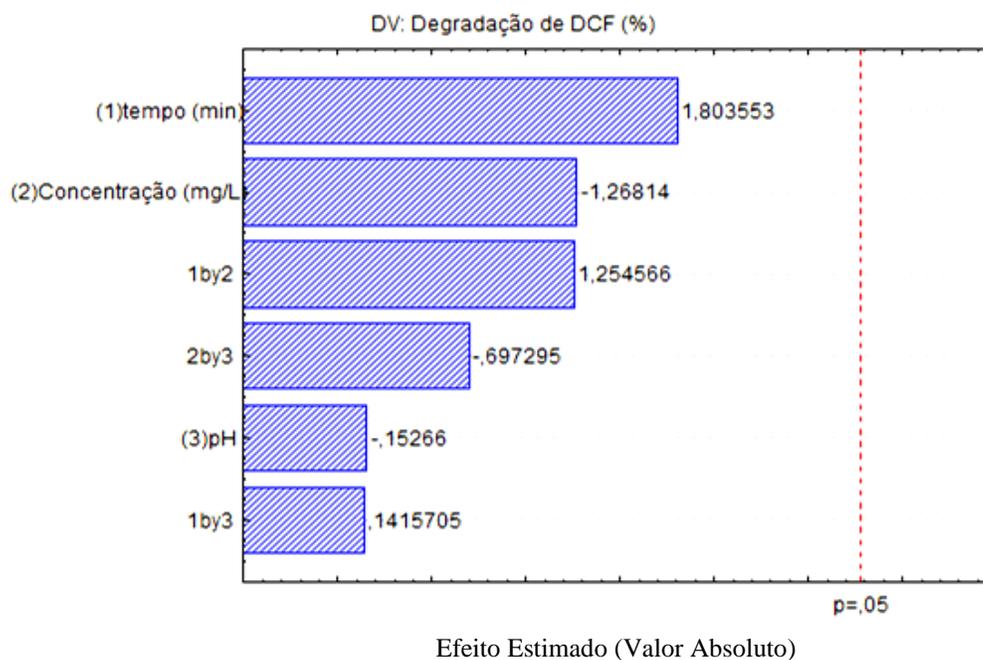


Figura 4.8 - Gráfico de Pareto dos valores dos efeitos de todas as variáveis estudadas na fotocatalise empregando NTs de TiO_2 como fotocatalisador.

Nota-se pela Figura 4.8, que para o sistema fotocatalítico empregando o fotocatalisador NTs TiO_2 , todas variáveis estudadas não apresentaram estatística significativa, ou seja, o rendimento da fotodegradação foi elevado para todos os ensaios, deste modo não houve influência na variação dos níveis para os fatores trabalhados.

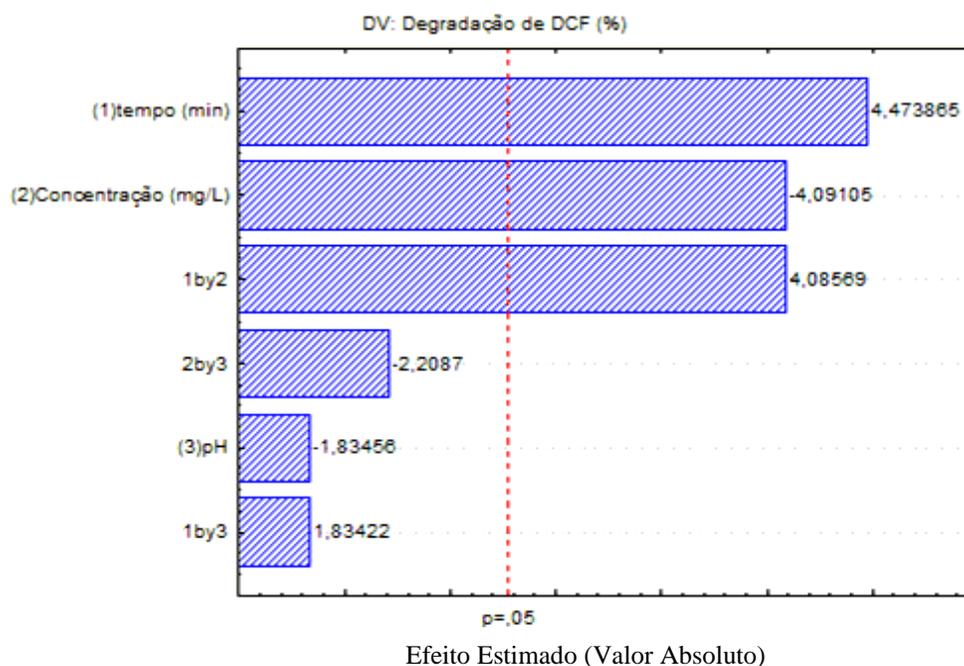


Figura 4.9 - Gráfico de Pareto dos valores dos efeitos de todas as variáveis estudadas na fotocatalise empregando NTs de $\text{TiO}_2\text{-Au}$ como fotocatalisador.

Observa-se pela Figura 4.9, que para o sistema fotocatalítico empregando o fotocatalisador NTs de $\text{TiO}_2\text{-Au}$, das variáveis estudadas, o Tempo, a Concentração e a interação entre *Tempo x Concentração* possuem significância estatística. As variáveis pH, interação entre *Tempo x pH* e interação entre *Concentração x pH* apresentaram-se não ser estatisticamente significantes.

4.3.1 Equação do Modelo

A partir dos dados obtidos com os experimentos alimentou-se o programa Statistica Experimental Design (versão 6.0) para a obtenção de modelos empíricos capaz de prever a eficiência da degradação do DCF (%), dentro do intervalo de estudo para as três variáveis trabalhadas.

O programa permite a comparação entre o ajuste dos pontos experimentais a modelos através de regressões lineares e quadráticas. Esta comparação é feita com base nos valores da

razão entre a média quadrática da falta de ajuste (MQ_{faj}) e do erro puro (MQ_{ep}). Para a escolha do modelo, adota-se sempre o menor valor da razão. No estudo em questão utilizou-se o modelo de regressão quadrática.

Foram geradas pelo software Statistica duas equações de modelo, a Equação 6 para a fotólise e a Equação 7 para a fotocatalise empregando NTs TiO_2 -Au como fotocatalisador. Não foi gerada uma equação de modelo para o sistema fotocatalítico empregando NTs TiO_2 como fotocatalisador, visto que, os fatores estudados não apresentaram significância estatística.

Modelos Empíricos:

$$D_{Fotólise} = 94,39 (\pm 4,79) - 4,92 (\pm 4,80) X_{Conc} - 4,92 (\pm 4,80) X_{pH} - 5,60 (\pm 4,81) X_{Conc} X_{pH} \quad (6)$$

$$D_{Fotocat(TiO_2-Au)} = 91,96 (\pm 4,97) + 8,03 (\pm 4,98) X_{Tempo} - 7,34 (\pm 4,99) X_{Conc} + 7,35 (\pm 4,99) X_{Tempo} X_{Conc} \quad (7)$$

Onde:

$$X_{Conc} = DCF_0 (mg.L^{-1})$$

$$X_{pH} = pH$$

$$X_{Tempo} = Tempo (min)$$

Os coeficientes foram obtidos da tabela de Coeficientes de Regressão do Programa Statistica - Experimental Desing.

Não existe um consenso sobre qual menor valor de P deve ser adotado para aceitação ou não dos coeficientes de regressão relacionados, usualmente adota-se $P \leq 0,05$. Brunhara-Salum (1997) incluem coeficientes relacionados com valores de $P \leq 0,13$. Andrade; Eiras e Bruns (1991) aceitam na equação do modelo, coeficientes relativos a valores de $P \leq 0,8$. No presente trabalho adotou-se o critério utilizado por Fernandes Jr. (2002) que aceita valores de $P \leq 0,67$.

4.3.2 Análise das Superfícies de Resposta

Nas Figuras 4.13 e 4.14 estão apresentadas as superfícies de resposta para a degradação do DCF geradas pelo programa Statistica – Experimental Design com base na variável dependente percentual de degradação de DCF.

No caso da fotólise, pode-se verificar o efeito negativo dos fatores concentração e pH, indicando que com o decréscimo dos mesmos ocorre um acréscimo no percentual de degradação. Para a fotocatalise empregando NTs de TiO_2 como fotocatalisador não foi gerada uma superfície de resposta, visto que, as variáveis estudadas não apresentaram significância estatística. No caso da fotocatalise, empregando NTs de TiO_2 -Au como fotocatalisador, nota-se o efeito positivo para o tempo e o efeito negativo para a concentração, logo quanto menor a concentração inicial de DCF e maior o tempo reacional maior será o rendimento da fotodegradação do DCF.

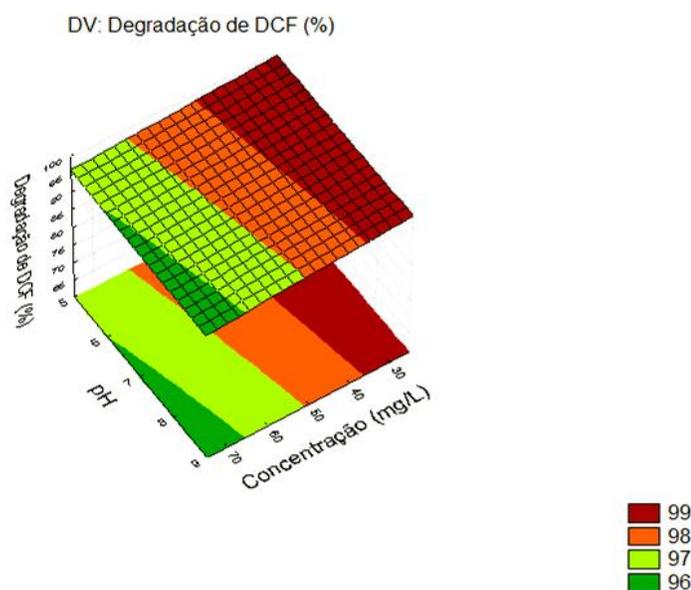


Figura 4.10 - Superfície de resposta com a combinação dos fatores pH e Concentração para a fotólise.

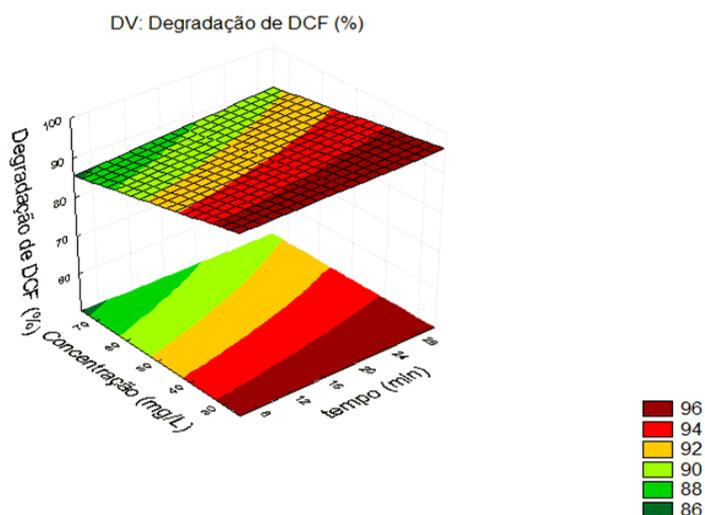


Figura 4. 11 - Superfície de resposta com a combinação dos fatores Concentração e Tempo para a fotocatalise empregando NTs de $\text{TiO}_2\text{-Au}$ como fotocatalisador no percentual de degradação do DCF.

O DCF foi degradado através de POA em ausência/presença de um fotocatalisador (matrizes nanotubulares de TiO_2) de fácil separação da água tratada, de maior atividade fotocatalítica quando comparado a trabalhos realizados por Czech e Rubinowska (2013) que utilizam fotocatalisadores usuais (suspensões de TiO_2). Por possuir nanotubos aderidos a um substrato sólido (Ti metálico) a recuperação do fotocatalisador foi realizada rapidamente e com baixo custo.

Após a avaliação preliminar, empregando o planejamento fatorial da Tabela 3.2 com o reator em batelada, realizaram-se experimentos empregando um reator tubular com recirculação, com o intuito de desenvolver uma modelagem cinética para a fotodegradação do DCF e avaliar os efeitos dos fotocatalisadores e da região espectral de irradiação.

4.4 SISTEMA REACIONAL EM REATOR TUBULAR COM RECIRCULAÇÃO

Na Figura 4.12 é apresentada a evolução da concentração normalizada do DCF para o sistema reacional tubular com recirculação, empregando todo o espectro solar, em função do tempo de exposição da solução de DCF à radiação de 1 SOL. Nota-se que a degradação ocorreu de forma mais acentuada para a fotocatalise empregando o fotocatalisador NTs de TiO₂-Au, concordando com os dados apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4. 5 – Conversões do DCF (X_{DCF}) para o sistema reacional tubular com recirculação, após cinco passes (250 min), utilizando todo o espectro solar. $DCF_0 = 25 \text{ mg.L}^{-1}$; pH = 8,1.

<i>Ensaio sem filtro UV-vis</i>	$X_{DCF} (\%)$
Fotólise	54,49
Fotocatalise com NTs de TiO ₂	40,89
Fotocatalise com NTs de TiO ₂ -Au	62,90

A maior conversão empregando o fotocatalisador NTs de TiO₂-Au, é justificada pela ação da sensibilização com as NPs Au, que tem a função de diminuir o rendimento da taxa de recombinação dos portadores de carga na superfície dos NTs de TiO₂ e aumentar a velocidade das reações redox (SILVA, 2013).

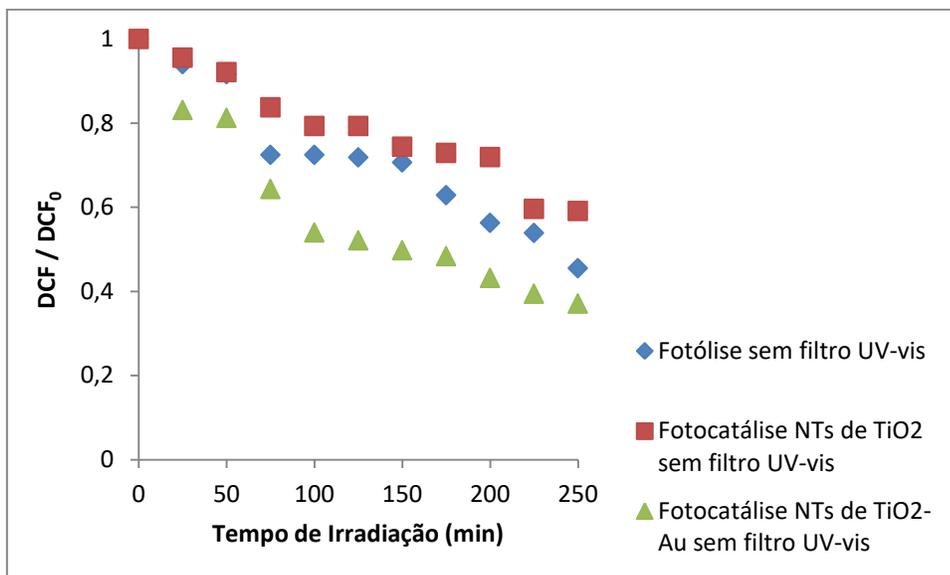


Figura 4. 12 - Fotodegradação do DCF para o sistema reacional tubular com recirculação, sem filtro, no decorrer dos cinco passes (250min), na presença e ausência dos fotocatalisadores sintetizados. $DCF_0=25 \text{ mg.L}^{-1}$; $\text{pH}=8,1$.

A partir da Tabela 4.6, pode-se observar que a fotocatalise com NTs de TiO_2 foi o ensaio que apresentou a maior conversão de degradação do DCF para o sistema reacional em que empregou-se o espectro na região do ultravioleta (UV).

Nota-se também que a fotocatalise com NTs de $\text{TiO}_2\text{-Au}$ foi o ensaio em que apresentou menor conversão, ou seja, a sensibilização com NPs de Au não aumentou a atividade fotocatalítica dos NTs de TiO_2 , bem como diminuiu a área de atividade fotocatalítica, visto que as NPs de Au não apresentaram um papel de co-catalisador, na região do UV, e ocuparam espaços vazios em relação ao fotocatalisador com NTs de TiO_2 sem sensibilização.

Tabela 4. 6 - Conversões do DCF (X_{DCF}) para o sistema reacional tubular com recirculação, após cinco passes (250 min), utilizando o espectro da região do UV. $DCF_0 = 25 \text{ mg.L}^{-1}$; $\text{pH} = 8,1$.

<i>Ensaio com filtro do espectro UV</i>	$X_{DCF} (\%)$
Fotólise	35,57
Fotocatálise com NTs de TiO_2	36,96
Fotocatálise com NTs de $\text{TiO}_2\text{-Au}$	24,52

Na Figura 4.13 é apresentada a degradação normalizada do DCF para o sistema reacional tubular com recirculação, empregando o espectro na região do ultravioleta (UV), em função do tempo de exposição da solução de DCF à radiação de 1 SOL com o filtro para a região do UV. Nota-se que a degradação ocorreu de forma menos acentuada para a fotocatalise empregando o fotocatalisador NTs de $\text{TiO}_2\text{-Au}$, concordando com os dados apresentados na Tabela 4.6.

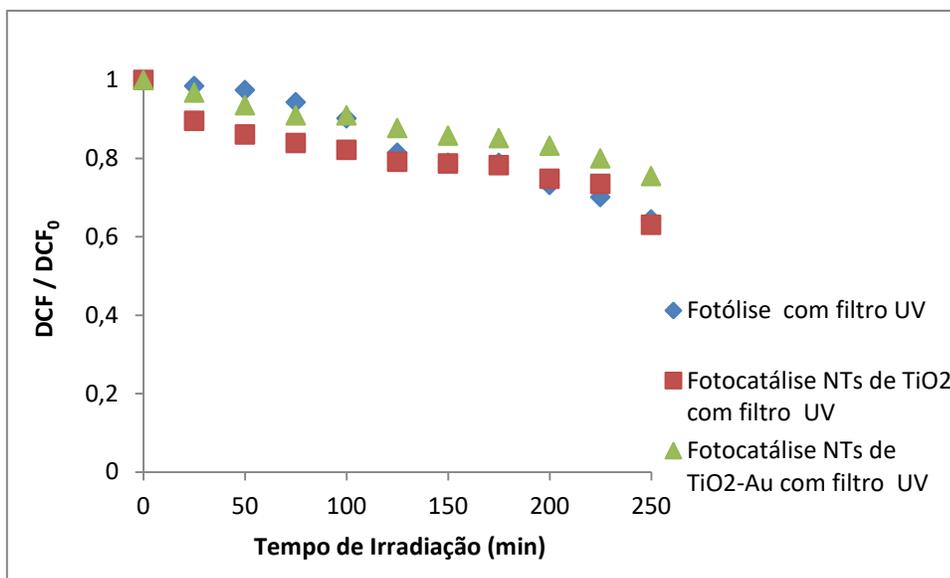


Figura 4. 13 - Fotodegradação do DCF para o sistema reacional tubular com recirculação, empregando o filtro UV, no decorrer dos cinco passes (250min), na presença e ausência dos fotocatalisadores sintetizados. $\text{DCF}_0=25 \text{ mg.L}^{-1}$; $\text{pH}=8,1$.

A partir da Tabela 4.7, pode-se observar que os três ensaios trabalhados apresentaram valores equivalentes de conversões na degradação do DCF para o sistema reacional em que se empregou o espectro na região do visível.

Nota-se também que as conversões foram menores que as obtidas nas regiões espectrais anteriores, visto que, os fotocatalisadores não apresentaram atividade fotocatalítica na região do visível, ocorrendo apenas a fotólise em todos os ensaios.

Este baixo rendimento na fotodegradação do DCF empregando apenas o espectro na região do visível, é justificado pelo fato do semicondutor receber uma energia inferior a de *Band Gap* não sendo suficiente para ocorrer à formação dos portadores de carga (CZECH e

RUBINOWSKA, 2013; PARAMASIVAM *et al.*, 2012; MARTINEZ *et al.*, 2011, ACHILLEOS *et al.*, 2010; GARCÍA *et al.*, 2011), ou seja, os NTs de TiO₂ não atuam como fotocatalisador.

Tabela 4. 7 - Conversões do DCF (X_{DCF}) para o sistema reacional tubular com recirculação, após cinco passes (250 min), utilizando o espectro da região do visível. DCF₀=25 mg.L⁻¹; pH=8,1.

<i>Ensaio com filtro do espectro visível</i>	X_{DCF} (%)
Fotólise	22,75
Fotocatálise com NTs de TiO ₂	21,74
Fotocatálise com NTs de TiO ₂ -Au	20,71

Na Figura 4.14 é apresentada a degradação normalizada do DCF para o sistema reacional tubular com recirculação, empregando o espectro na região do visível, em função do tempo de exposição da solução de DCF à radiação de 1 SOL com o filtro para a região do visível. Nota-se que a degradação ocorreu de forma similar para os três ensaios reacionais, concordando com os dados apresentados na Tabela 4.7.

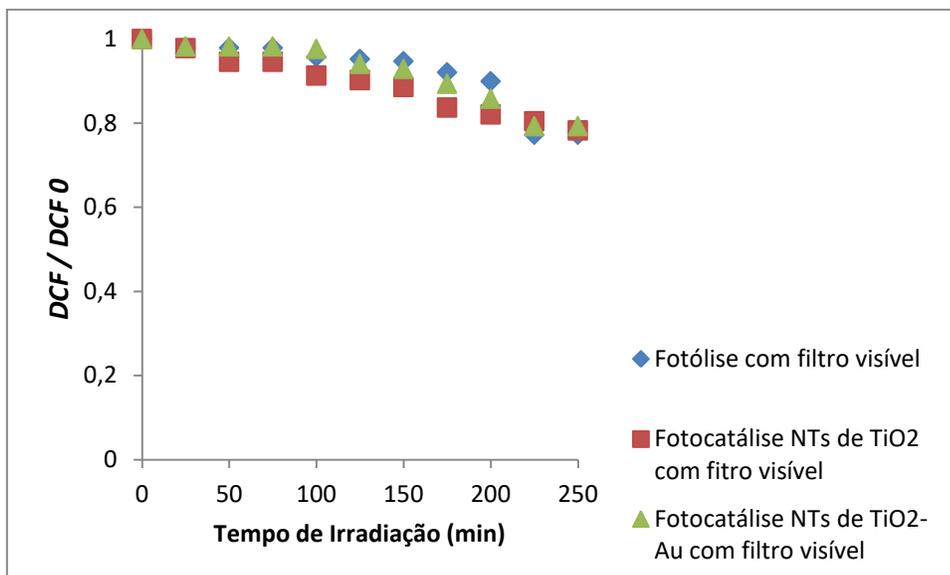


Figura 4.14 - Fotodegradação do DCF para o sistema reacional tubular com recirculação, empregando o filtro do espectro visível, no decorrer dos cinco passes (250min), na presença e ausência dos fotocatalisadores sintetizados. $DCF_0=25 \text{ mg.L}^{-1}$; $\text{pH}=8,1$.

Saradisis *et al.* (2014) realizaram a fotocatalise heterogênea empregando uma suspensão de TiO_2 como fotocatalisador sob radiação UV-A (365nm) e em um reator de fluxo contínuo ($V=3\text{L}$) com uma concentração inicial de DCF de 8 mg/L , obtendo uma conversão de 98% para a melhor condição operacional após 48 h de reação.

No presente trabalho, uma conversão 62,90% foi obtida para a melhor condição operacional testada; Isto se deve ao fato da concentração inicial do DCF utilizada (25mg.L^{-1}) ter sido cerca de quatro vezes maior do que a empregada por Saradisis *et al.* (2014), além do tempo reacional ter sido de apenas 4h e 10 min. Logo, o processo adotado se apresentou eficiente para a fotodegradação do DCF.

4.4.1 Modelagem Cinética

A partir da simplificação do modelo de adsorção de Langumir-Hinshelwood a uma cinética de pseudo primeira-primeira-ordem (HE *et al.*, 2016), foi possível desenvolver uma modelagem para a obtenção das constantes cinéticas da degradação do DCF por fotocatalise heterogênea.

Tem-se na Equação 8 que os NTs de TiO₂ ao serem irradiados com uma energia ($h\nu$) superior a energia Bandgap (3.2 eV) geram os portadores de carga (e^-/h^+). Na Equação 9 tem-se a recombinação dos portadores de carga dissipando a energia sob forma de calor. Nas Equações 10 e 11 ocorre a formação dos radicais hidroxilas, potentes agentes oxidantes, que nas Equações 12 e 13 degradam o DCF e os seus intermediários. Na Equação 14 é apresentada a formação de espécies inativas.



Na Equação 15, tem-se a taxa de fotodegradação do DCF obtida a partir da reação na Equação 12, em que ocorre a fotocatalise heterogênea por irradiação ($h\nu > E_{BG}$) em presença do TiO₂:

$$-r_{DCF} = k_5 HO_{Ads} DCF_{Ads} \quad (15)$$

Pode-se obter a concentração das lacunas foton-geradas (h^+) assumindo uma aproximação para o estado estacionário:

$$\frac{dh^+}{dt} = k_1 I_a - k_2 h^+ e^- - k_3 h^+ H_2O_{Ads} - k_4 h^+ HO^-_{Ads} = 0 \quad (16)$$

$$\frac{dh^+}{dt} = k_1 I_a - k_2 h^+ e^- - k_8 h^+ = 0 \quad (17)$$

$$k_8 = k_3 H_2O_{Ads} + k_4 HO^-_{Ads} \quad (18)$$

Considerando que taxa de recombinação dos portadores carga (e^-/h^+) deve ser desprezível em relação aos outros processos, visto que, quanto mais rápido for esta recombinação menor será a atividade fotocatalítica, tem-se que:

$$k_8 h^+ \gg k_2 h^+ e^- \quad (19)$$

Aplicando a Equação 19 na Equação 17:

$$h^+ = \frac{k_1 I_a}{k_8} \quad (20)$$

Analogamente, ao assumir uma aproximação para o estado estacionário, pode-se determinar a concentração dos radicais hidroxilas ($HO\cdot$):

$$\frac{dHO\cdot}{dt} = k_3 h^+ H_2O_{Ads} + k_4 h^+ HO^-_{Ads} - k_5 HO\cdot_{Ads} DCF_{Ads} - k_6 HO\cdot_{Ads} Intermediários - k_7 HO\cdot_{Ads} Sítios_{inativos} = 0 \quad (21)$$

Considerando que a desativação dos radicais hidroxilas ($HO\cdot$) em sítios inativos é muito mais importante que os outros processos, tem-se:

$$HO\cdot_{Ads} = \frac{k_8}{k_7 Sítios_{inativos}} h^+ = k' h^+ \quad (22)$$

Combinando as Equações 20 e 22 e substituindo na Equação 15:

$$-r_{DCF} = \frac{k' k_1 k_5}{k_8} I_a DCF_{Ads} \quad (23)$$

Aplicando o modelo de adsorção de Langmuir para o DCF neste sistema, obtém-se:

$$-r_{DCF} = \frac{k_p I_a K_{DCF} DCF}{1 + K_{DCF} DCF} \quad (24)$$

Onde K_{DCF} é a constante de equilíbrio de adsorção para o DCF e $k_p = \frac{k'k_1k_5}{k_8}$. Admitindo-se que se devam incluir as taxas de competição do solvente, intermediários e contaminantes, pode-se reescrever a Equação 24:

$$-r_{DCF} = \frac{k_p I_a K_{DCF} DCF}{1 + K_{DCF} DCF + \sum K_i C_i} \quad (25)$$

Onde K_i é a constante de adsorção para o solvente, os intermediários e os contaminantes. Assumindo que o somatório das taxas de adsorção equivale à taxa de adsorção do DCF inicial, tem-se:

$$K_{DCF} DCF + \sum K_i C_i = K_{DCF} DCF_0 \quad (26)$$

Substituindo a Equação 26 na Equação 25:

$$-r_{DCF} = \frac{k_p I_a K_{DCF} DCF}{1 + K_{DCF} DCF_0} \quad (27)$$

A adsorção de oxigênio na superfície dos NTs de TiO_2 previne o processo de recombinação dos portadores de carga (e^-/h^+) por aprisionamento de elétrons. Assumindo uma não competitividade no modelo de adsorção de Langmuir-Hinshelwood para a adsorção de oxigênio na superfície dos NTs de TiO_2 :

$$-r \propto \frac{K_{O_2} O_2}{1 + K_{O_2} O_2} \quad (28)$$

Onde K_{O_2} é a constante de equilíbrio de adsorção do oxigênio, a equação acima mostra que a taxa de reação é proporcional e independe da concentração do oxigênio ser baixa ou alta. Finalmente, a taxa de fotodegradação do DCF pode ser escrita abaixo:

$$-r_{DCF} = \frac{k_p I_a K_{DCF} DCF}{1 + K_{DCF} DCF_0} \frac{K_{O_2} O_2}{1 + K_{O_2} O_2} \quad (29)$$

Quando a concentração de oxigênio e a intensidade da luz forem constantes:

$$k_c = \frac{k_p I_a K_{O_2} O_2}{1 + K_{O_2} O_2} \quad (30)$$

Podendo-se reescrever a Equação 29 da seguinte forma:

$$-r_{DCF} = \frac{k_c K_{DCF} DCF}{1 + K_{DCF} DCF_0} = k DCF \quad (31)$$

$$k = \frac{k_c K_{DCF}}{1 + K_{DCF} DCF_0} \quad (32)$$

A Equação 31 apresenta a taxa de fotodegradação do DCF como uma reação de pseudo primeira ordem, que pode ser reescrita na Equação 33:

$$-r_{DCF} = -\frac{dDCF}{dt} = k DCF \quad (33)$$

Obtendo-se a seguinte equação diferencial:

$$-\int_{DCF_0}^{DCF} \frac{1}{DCF} dDCF = k \int_0^t dt \quad (34)$$

Resolvendo a Equação 34, tem-se:

$$-\ln \frac{DCF}{DCF_0} = kt \quad (35)$$

A partir da Equação 35 podem-se estimar as constantes cinéticas dos sistemas fotocatalíticos trabalhados.

4.4.2 Efeito do Co-catalisador

Na Figura 4.15 estão apresentados os gráficos com barras de desvio (Erro de 10%), correspondentes à Equação 35, para os sistemas fotocatalíticos aproveitando todo o espectro solar.

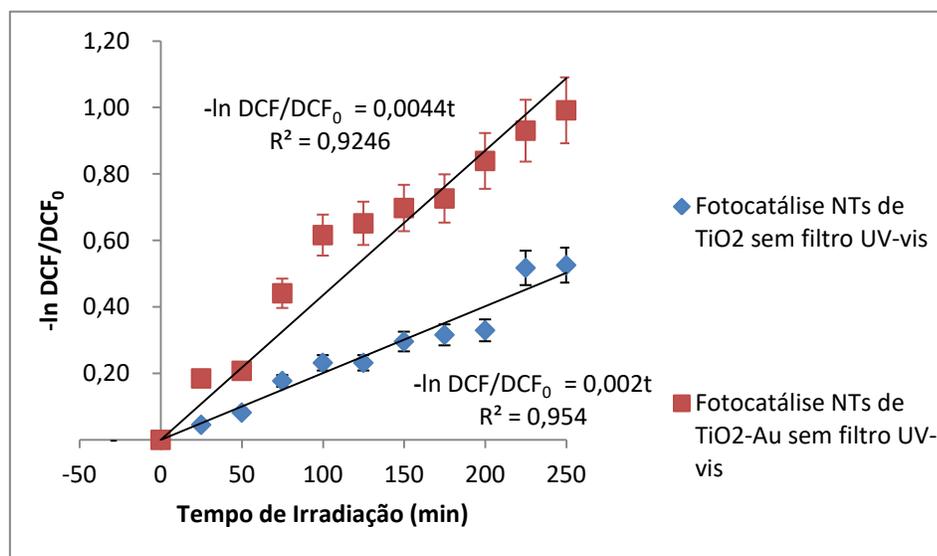


Figura 4.15 - Efeito do Co-catalisador na fotocatalise heterogênea sem filtro. $DCF_0=25 \text{ mg.L}^{-1}$; $\text{pH}=8,1$; $t_{\text{reação}} = 250 \text{ min}$.

Através dos coeficientes angulares das equações das retas apresentadas na Figura 4.15 podem-se estimar as constantes cinéticas (Tabela 4.8) para os sistemas fotocatalíticos sem filtro.

Tabela 4. 8 - Constantes cinéticas para os sistemas fotocatalíticos na degradação do DCF para o sistema reacional tubular com recirculação, utilizando todo o espectro solar. $DCF_0 = 25 \text{ mg.L}^{-1}$; $\text{pH} = 8,1$; $t_{\text{reação}} = 250 \text{ min}$.

<i>Ensaio sem filtro UV-vis</i>	<i>k (min⁻¹)</i>
Fotocatálise com NTs de TiO ₂	0,0020
Fotocatálise com NTs de TiO ₂ -Au	0,0044

A partir da Tabela 4.8, nota-se que ao adicionar o co-catalisador (NPs Au) aos NTs de TiO₂, houve um acréscimo na velocidade da reação de fotodegradação do DCF, visto que, a constante cinética utilizando o fotocatalisador NTs de TiO₂-Au foi praticamente duas vezes maior do que a obtida empregando o fotocatalisador NTs de TiO₂.

A melhora da atividade fotocatalítica após a sensibilização dos NTs de TiO₂ com NPs Au, ocorre devido a migração de elétrons fotogerados para o metal onde eles ficam aprisionados e a taxa de recombinação dos portadores de carga (e^- / h^+) é reduzida (KAUR e PAL, 2012).

Na Figura 4.16 estão apresentados os gráficos com barras de desvio (Erro de 10%), correspondentes à Equação 35, para os sistemas fotocatalíticos aproveitando o espectro na região do UV.

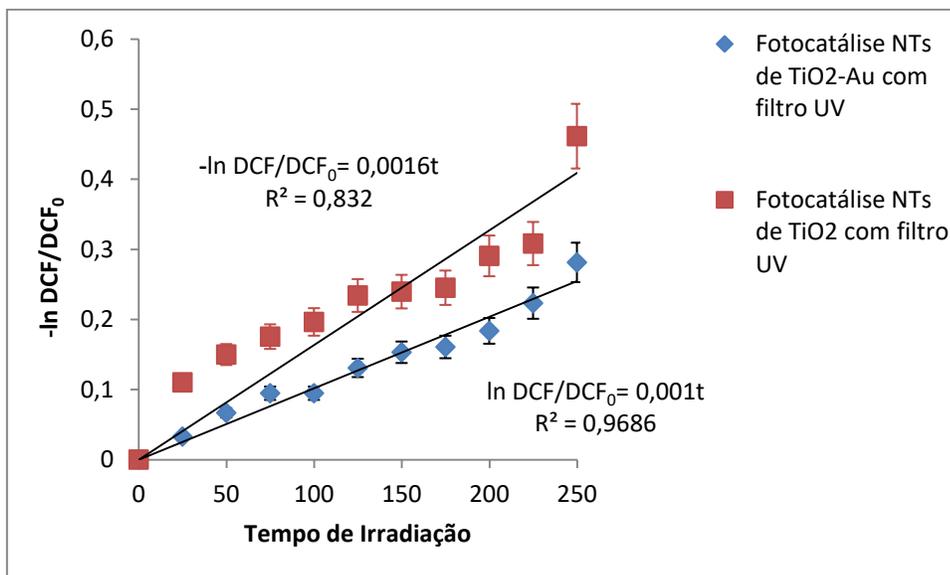


Figura 4. 16 - Efeito do Co-catalisador na fotocatalise heterogênea com filtro UV. $DCF_0=25 \text{ mg.L}^{-1}$; $\text{pH}=8,1$; $t_{\text{reação}} = 250 \text{ min}$.

Através dos coeficientes angulares das equações das retas apresentadas na Figura 4.16 podem-se estimar as constantes cinéticas (Tabela 4.9) para os sistemas fotocatalíticos com filtro UV.

Tabela 4. 9 - Constantes cinéticas para os sistemas fotocatalíticos na degradação do DCF para o sistema reacional tubular com recirculação, utilizando o espectro da região do UV. $DCF_0= 25\text{mg.L}^{-1}$; $\text{pH}=8,1$; $t_{\text{reação}} = 250 \text{ min}$.

<i>Ensaio com filtro UV</i>	<i>k (min⁻¹)</i>
Fotocatálise com NTs de TiO ₂	0,0016
Fotocatálise com NTs de TiO ₂ -Au	0,0010

A partir da Tabela 4.9, nota-se que ao adicionar o co-catalisador (NPs Au) aos NTs de TiO₂, houve um decréscimo na velocidade da reação de fotodegradação do DCF, visto que, a constante cinética utilizando o fotocatalisador NTs de TiO₂-Au foi menor do que a obtida empregando o fotocatalisador NTs de TiO₂. Concordando os resultados da Figura 4.13 e da

Tabela 4.6, reiterando que na região do UV as NPs Au não apresentam o papel de co-catalisador e ainda diminui a exposição de sítios ativos, reduzindo a atividade fotocatalítica.

Na Figura 4.17 estão apresentados os gráficos com barras de desvio (Erro de 10%), correspondentes à Equação 35, para os sistemas fotocatalíticos aproveitando o espectro na região do visível.

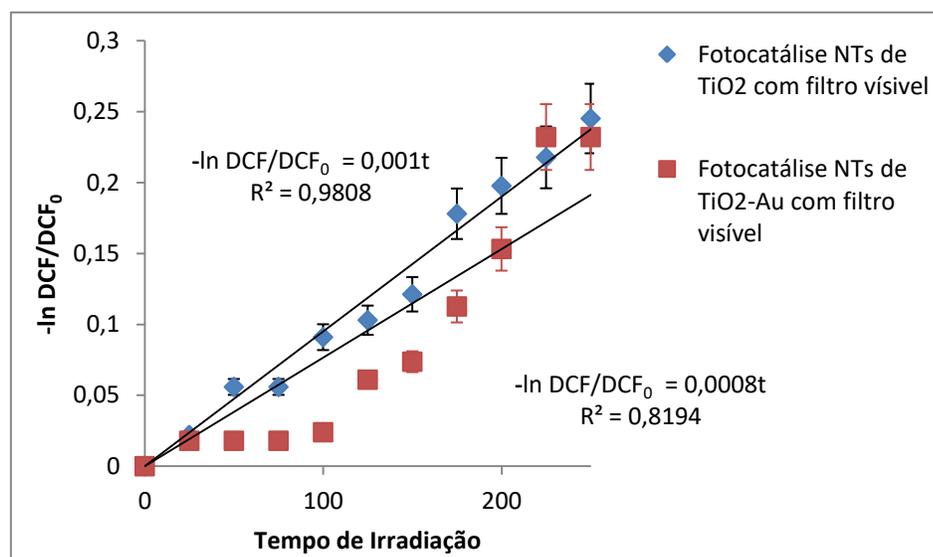


Figura 4. 17 - Efeito do Co-catalisador na fotocatalise heterogênea com filtro visível. $DCF_0=25 \text{ mg.L}^{-1}$; $pH=8,1$; $t_{\text{reação}} = 250 \text{ min}$.

Através dos coeficientes angulares das equações das retas apresentadas na Figura 4.17 podem-se estimar as constantes cinéticas (Tabela 4.10) para os sistemas fotocatalíticos com filtro do espectro na região do visível.

Tabela 4. 10 - Constantes cinéticas para os sistemas fotocatalíticos na degradação do DCF para o sistema reacional tubular com recirculação, utilizando o espectro da região do visível. $DCF_0 = 25 \text{ mg.L}^{-1}$; $pH=8,1$; $t_{\text{reação}} = 250 \text{ min}$.

<i>Ensaio com filtro do espectro visível</i>	<i>k (min⁻¹)</i>
Fotocatálise com NTs de TiO_2	0,0010
Fotocatálise com NTs de TiO_2 -Au	0,0008

A partir da Tabela 4.10, nota-se que ao adicionar o co-catalisador (NPs Au) aos NTs de TiO_2 , houve um pequeno decréscimo na velocidade da reação de fotodegradação do DCF, visto que a constante cinética utilizando o fotocatalisador NTs de TiO_2 -Au foi menor do que a obtida empregando o fotocatalisador NTs de TiO_2 .

No entanto as constantes cinéticas apresentaram valores próximos e muito baixos. Concordando com os resultados da Figura 4.14 e da Tabela 4.7, reiterando que na região do visível os fotocatalisadores não apresentaram atividade fotocatalítica, ocorrendo apenas a fotólise em ambos os ensaios.

4.4.3 Efeito do Filtro (Região Espectral da Irradiação)

4.4.3.1 Avaliação Visual

A primeira comparação em relação aos testes reacionais dar-se por aspecto visual, isto devido à coloração da água tratada, que é um dos parâmetros físico químicos para que uma água seja enquadrada como potável. Para os processos de fotodegradação empregando todo o espectro solar (sem filtro UV-vis), os três sistemas trabalhados (Fotólise, Fotocatálise com NTs de TiO_2 e Fotocatálise com NTs de TiO_2 -Au) apresentaram uma coloração amarelada para a água após a irradiação. No caso dos processos empregando o espectro da região UV, notou-se que apenas para a fotólise repetiu-se a coloração amarelada, ou seja, com a presença dos fotocatalisadores (NTs de TiO_2 e NTs de TiO_2 -Au) a água após a irradiação permaneceu incolor.

Para compreender a cor amarela obtida pela fotólise foram realizados dois testes, ambos empregando o reator batelada, o tempo reacional de 15 minutos e a mesma concentração inicial do DCF utilizada nos testes reacionais que se empregou o reator tubular com recirculação. A diferença é que para o primeiro teste realizou-se a purga (retirada de oxigênio) do reator utilizando gás nitrogênio e garantindo uma atmosfera inerte, enquanto que no segundo o meio permaneceu oxigenado.

Para o teste em atmosfera inerte a água após a fotodegradação permaneceu incolor, enquanto que para o teste em meio oxigenado a água apresentou a coloração amarelada, ou seja, estes testes indicam que a cor amarela apresentada nos casos em que a fotólise é a reação primária, ocorre devido à formação de produtos oxigenados. Através de espectroscopia UV-vis (Figura 4.18) são apresentadas as bandas espectrais dos produtos de degradação dos dois testes realizados.

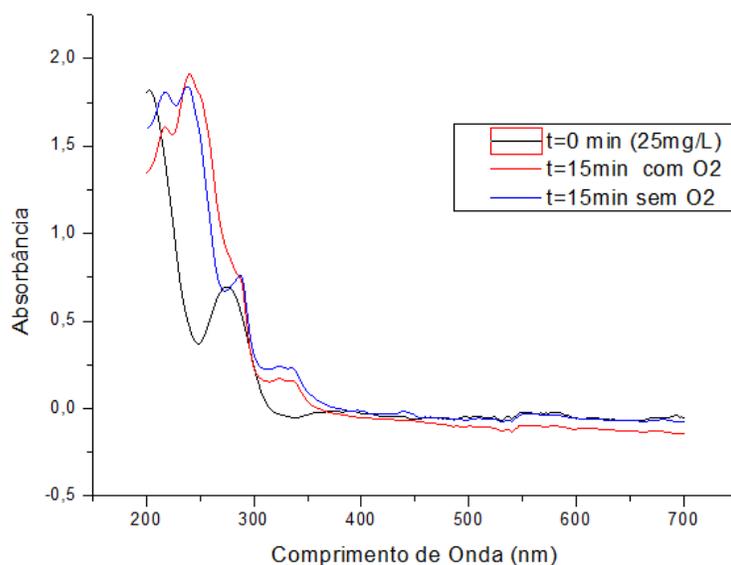


Figura 4. 18 - Bandas espectrais para a solução de DCF inicial e seus produtos após a fotodegradação em atmosfera inerte e oxigenada depois de 15 minutos de reação. $DCF_0=25 \text{ mg.L}^{-1}$; $\text{pH}=8,1$.

Nota-se da Figura 4.18 um comportamento espectral distinto para as mesmas condições experimentais, excetuando a presença de oxigênio, evidenciando a alteração da composição dos produtos de fotodegradação devido à formação de oxigenados.

A este respeito, foi relatado por Saradisis *et al.* (2014) que uma cor amarela pálida foi observada para os produtos de fotodegradação ao empregar concentrações de DCF a partir de 8 mg.L^{-1} ; Isto foi atribuído à presença de intermediários orgânicos (possivelmente compostos do tipo quinona) que quando formado em quantidades significativas competem por sítios ativos de da superfície de TiO_2 , prolongando o tempo de tratamento e reduzindo a eficiência do processo.

Com base no que foi descrito anteriormente, tem-se que para os processos em que os produtos de fotodegradação apresentaram a cor amarela, possivelmente houve a formação de intermediários orgânicos que reagiram com oxigênio do ar dando origem aos produtos com a cor observada.

4.4.3.2 Avaliação Cinética

Após a questão visual, realizou-se a avaliação cinética, onde a partir da Equação 35 aplicada nas equações das Figuras 4.19 e 4.20 estimaram-se as constantes cinéticas para os processos fotocatalíticos nas diferentes condições de irradiação trabalhadas.

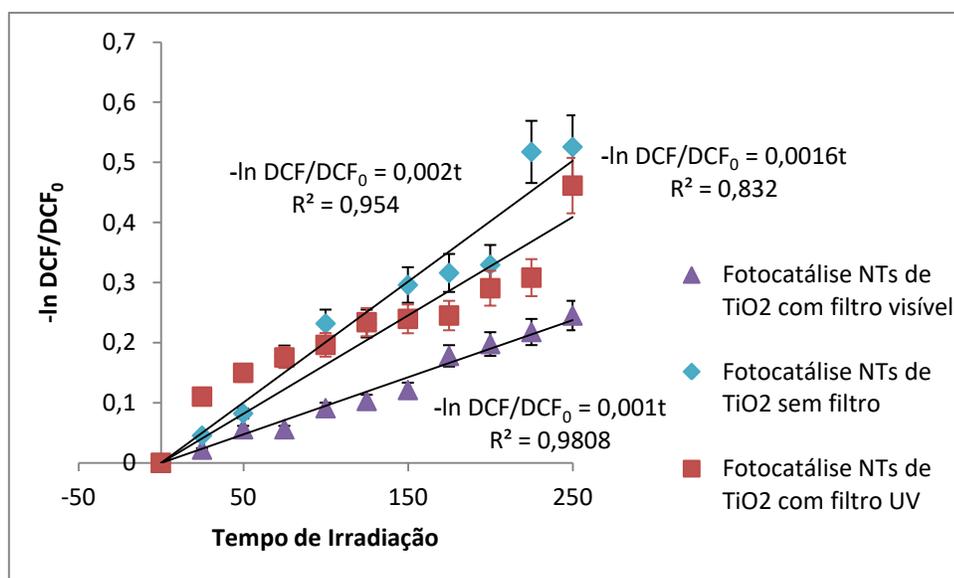


Figura 4.19 - Efeito da região espectral da irradiação para fotocatálise com NTs de TiO_2 . $\text{DCF}_0=25 \text{ mg.L}^{-1}$; $\text{pH}=8,1$; $t_{\text{reação}} = 250 \text{ min}$.

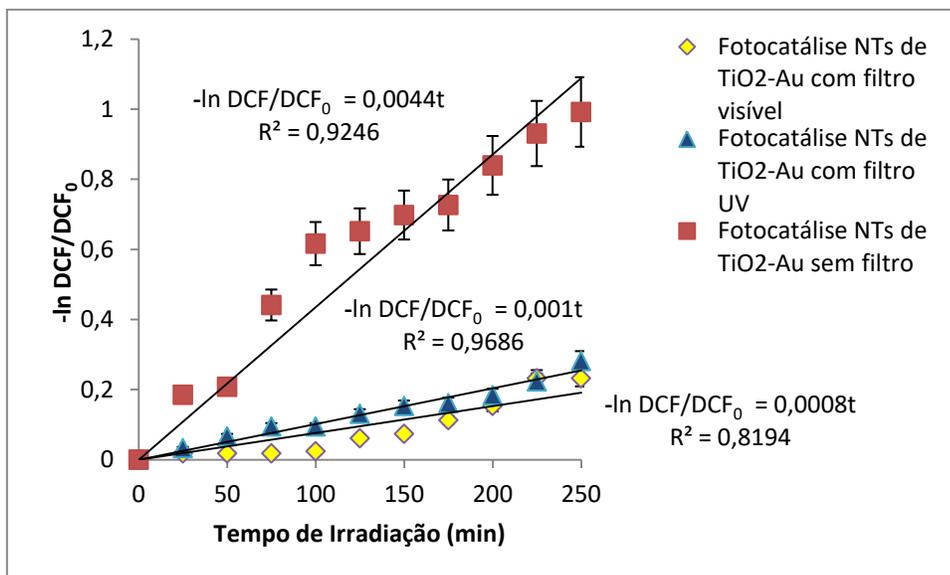


Figura 4. 20 - Efeito da região espectral da irradiação para fotocatálise com NTs de TiO₂-Au. DCF₀=25 mg.L⁻¹; pH=8,1; t_{reação} = 250 min.

Adotando-se uma cinética de pseudo 1^a ordem para a fotólise do DCF, como visto na literatura, foi possível construir os gráficos da Figura 4.21 para a obtenção das constantes cinéticas da Figura 4.22.

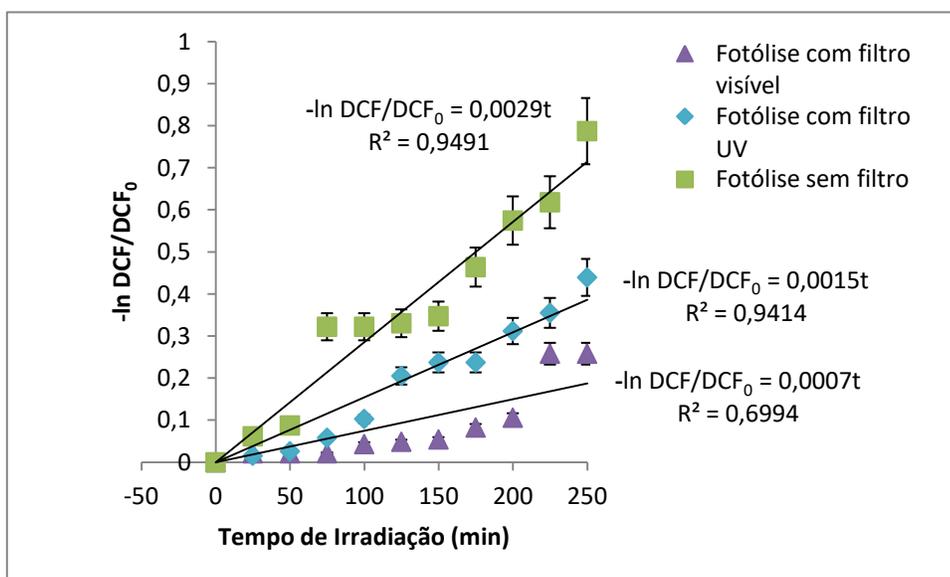


Figura 4. 21 - Efeito da região espectral da irradiação para a fotólise. DCF₀=25 mg.L⁻¹; pH=8,1; t_{reação} = 250 min.

Através dos coeficientes angulares das equações das retas apresentadas nas Figuras 4.19, 4.20 e 4.21 respectivamente podem-se estimar as constantes cinéticas nas três condições de irradiação trabalhadas (Figura 4.22) para a fotocatalise com NTs de TiO_2 , para a fotocatalise com NTs de TiO_2 -Au e para a fotólise.

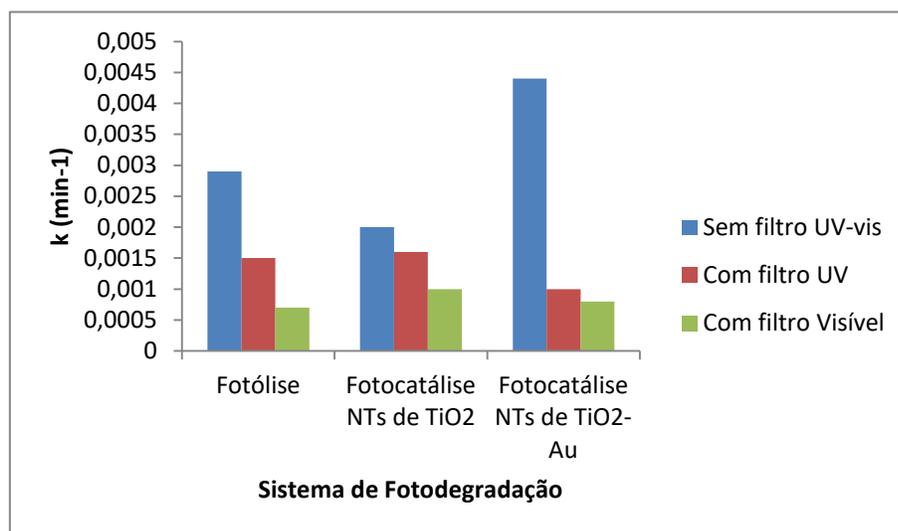


Figura 4. 22- Efeito da Região Espectral da Irradiação na Fotodegradação do DCF. $\text{DCF}_0=25 \text{ mg.L}^{-1}$; $\text{pH}=8,1$; $t_{\text{reação}} = 250 \text{ min}$.

A partir das constantes cinéticas da Figura 4.22, nota-se que para os três processos de fotodegradação empregados (fotólise, fotocatalise com NTs de TiO_2 e fotocatalise com NTs de TiO_2 -Au), houve uma maior velocidade reacional na fotodegradação do DCF quando se utilizou todo espectro solar (sem filtro UV-vis). Uma menor velocidade reacional foi obtida quando se utilizou o espectro na região do visível. A região espectral do UV apresentou uma velocidade intermediária. No entanto, para o caso da fotocatalise com NTs de TiO_2 , nota-se a partir da Figura 4.19 uma sobreposição das barras de desvios (Erro de 10%) para os gráficos sem filtro UV-vis e com filtro UV, logo não houve uma diferença na velocidade reacional para estes dois sistemas.

Nota-se que para a fotocatalise com NTs de TiO_2 -Au, houve uma maior disparidade na velocidade de fotodegradação do DCF. Utilizando todo o espectro solar (sem filtro UV-vis) a fotodegradação foi cerca de quatro vezes mais rápida quando comparada com a das outras regiões espectrais. Tais resultados estão de acordo com o efeito do co-catalisador, que aumentam a atividade fotocatalítica (MOYA, 2016; OLA e MAROTO-VALER, 2016; SILVA, 2013; PARAMASIVAM *et al.*, 2012).

4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DE FOTODEGRADAÇÃO

4.5.1 Mineralização

Na Tabela 4.11 estão apresentadas as análises de COT para os sistemas de fotodegradação do DCF para a irradiação na região do ultravioleta, visto que, para todo o espectro solar os produtos de degradação apresentaram uma coloração amarela (parâmetro indesejável para garantia de uma água potável), e que para a região espectral do visível as conversões foram baixas (ocorrendo apenas a fotólise).

A partir dos dados de COT, foi possível estimar a conversão da mineralização do DCF $\left[X_{COT} = \left(1 - \frac{COT}{COT_0} \right) \times 100 \right]$ para os sistemas de fotodegradação do DCF para a irradiação na região do ultravioleta.

Tabela 4. 11 – Mineralização após 5 passes (250min) para os sistemas de fotodegradação do DCF para o sistema reacional tubular com recirculação, utilizando o espectro na região do UV. DCF₀=25 mg.L⁻¹; pH=8,1

<i>Ensaio com filtro UV</i>	<i>COT (mg.L⁻¹)</i>	<i>X_{COT}</i>
DCF (25 ppm)	10,690	-
Fotólise	8,902	16,73
Fotocatálise com NTs de TiO ₂	8,717	18,46
Fotocatálise com NTs de TiO ₂ -Au	7,863	26,44

A partir da Tabela 4.11 pode-se notar que a fotocatálise empregando os NTs de TiO₂-Au apresentou o maior rendimento na mineralização do DCF, enquanto que a fotólise foi o sistema que obteve menor eficiência.

4.5.2 Avaliação da Ecotoxicidade

A Tabela 4.12 apresenta, para o diclofenaco de sódio, os valores da CL50; 24h e os limites de confiança obtidos das quintuplicatas em cada ensaio de toxicidade, bem como a média dos valores de CL50; 24h para os organismos testes microcrustáceos de artêmia salina.

Tabela 4. 12- Concentração letal do DCF para 50% da população em 24 h (valor médio).

<i>Análises</i>	<i>Composto</i>	<i>CL50; 24h (mg.L⁻¹)</i>	<i>Limite de Confiança</i>
1	DCF	150,50	115,35 < CL < 185,63
2	DCF	210,47	162,02 < CL < 258,93
3	DCF	160,24	133,96 < CL < 186,53
4	DCF	194,91	160,25 < CL < 229,58
5	DCF	178,36	157,63 < CL < 199,09
	Média CL50; 24h ± DP	178,90 ± 9,81	

Contudo, a concentração letal do diclofenaco de sódio para 50 % da população em 24h para os microcrustáceos de artêmia salina é de 178,90 mg/L. Faz-se ciência de quanto menor o valor de CL50; 24h, mais tóxico é o composto frente a um organismo teste, e maior é sua atividade tóxica.

Os dados obtidos podem ser avaliados de acordo com os gráficos a seguir (Figuras 4.23, 4.24, 4.25, 4.26, 4.27 e 4.28), onde cada análise apresenta seu próprio comportamento. Dessa forma, eles inferem a relação entre a concentração utilizada no experimento e a concentração letal para uma determinada população em 24 horas.

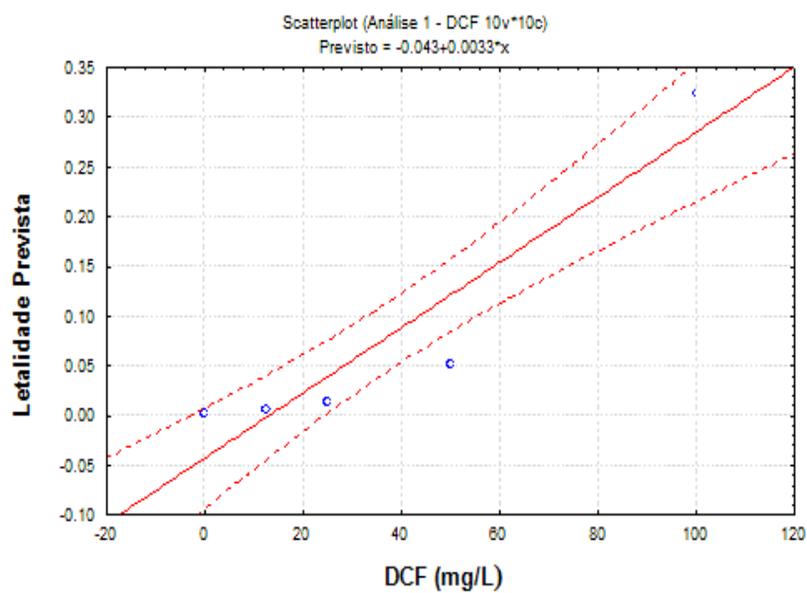


Figura 4. 23 - Análise 01 da concentração letal do DCF para a exposição dos microcrustáceos por um período de 24h.

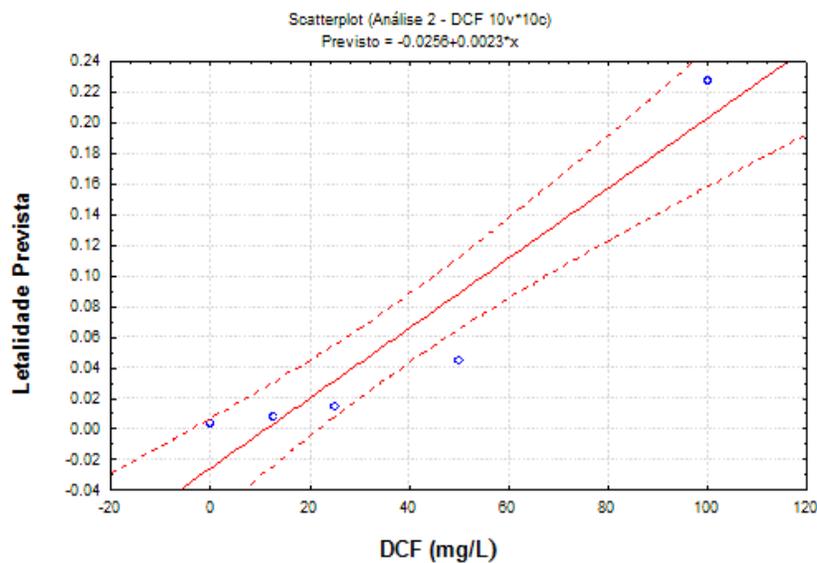


Figura 4. 24 - Análise 02 da concentração letal do DCF para a exposição dos microcrustáceos por um período de 24h.

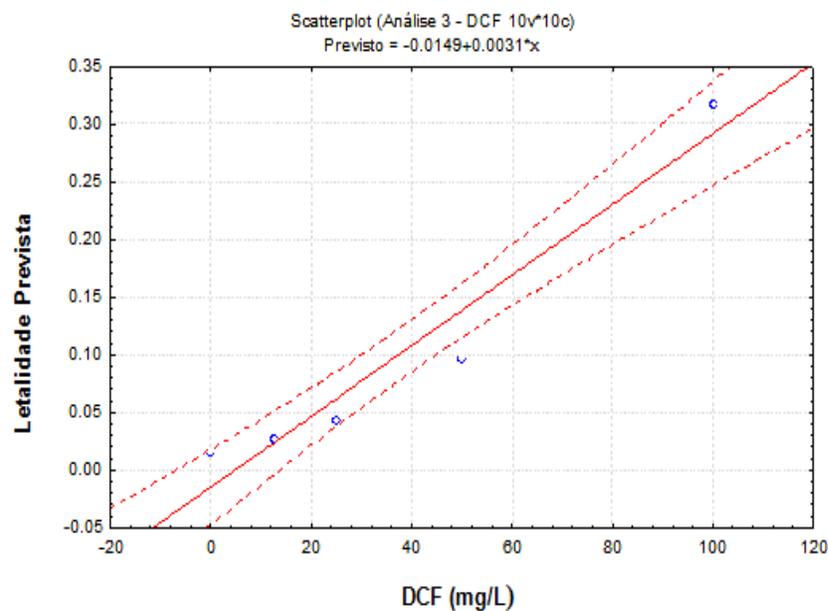


Figura 4. 25 - Análise 03 da concentração letal do DCF para a exposição dos microcrustáceos por um período de 24h.

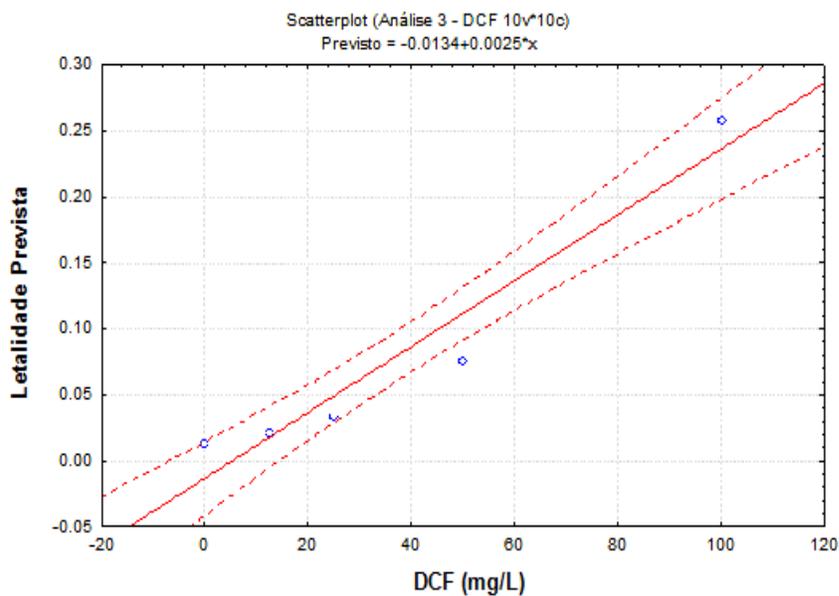


Figura 4. 26 - Análise 04 da concentração letal do DCF para a exposição dos microcrustáceos por um período de 24h.

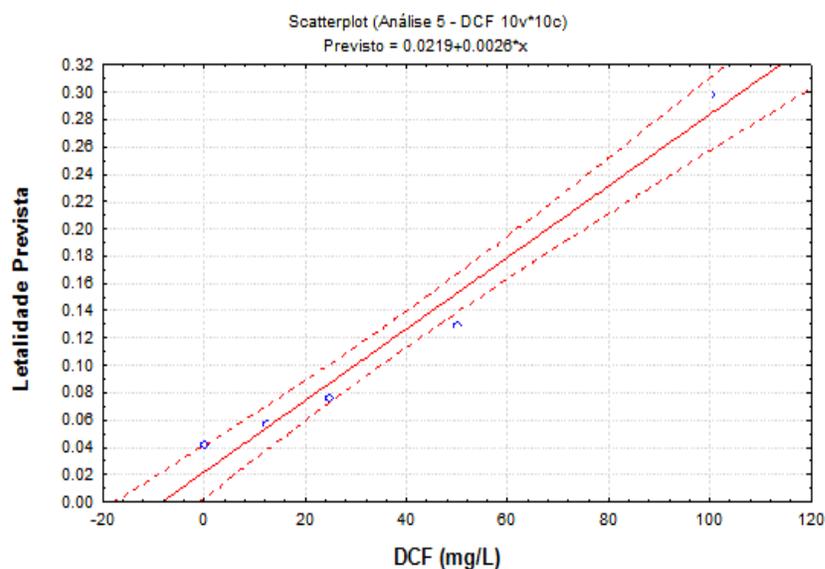


Figura 4. 27 - Análise 05 da concentração letal do DCF para a exposição dos microcrustáceos por um período de 24h.

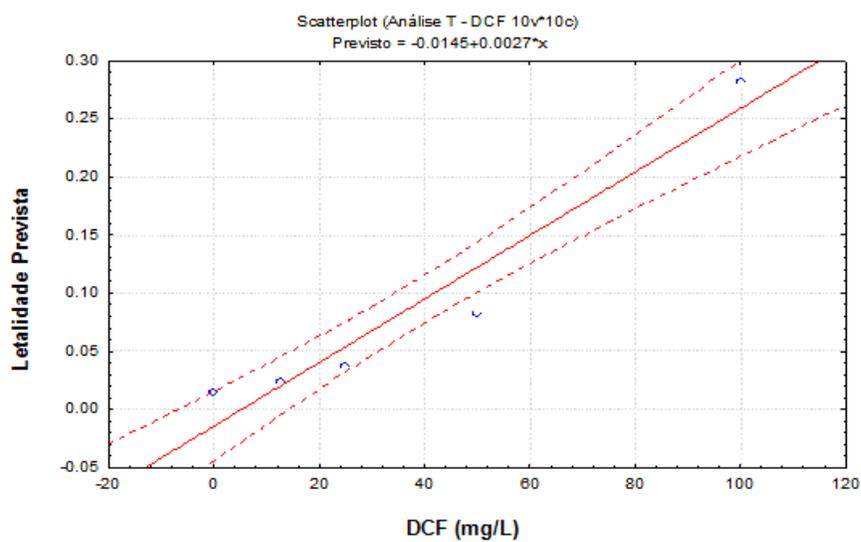


Figura 4. 28 - Análise média da concentração letal do DCF para a exposição dos microcrustáceos por um período de 24h.

Os modelos de previsão de CL50 para o DCF (Figuras 4.23, 4.24, 4.25, 4.26, 4.27 e 4.28), estão de acordo com os resultados obtidos na Tabela 4.12. Evidenciando a não toxicidade aguda do DCF para as concentrações utilizadas no presente trabalho, visto que, tais concentrações são muito inferiores ao valor de CL50 (178,90 mg/L).

Tabela 4. 13 - Concentração letal dos produtos de fotodegradação utilizando todo o espectro solar para 50% da população em 24 h (valor médio).

<i>Ensaio</i>	<i>CL50; 24h (%)</i>	<i>Intervalo de Confiança 95%</i>
Fotólise	243,15	239,17 < CL50 < 247,12
Fotocatálise com NTs de TiO ₂	37,58	36,49 < CL50 < 38,67
Fotocatálise com NTs de TiO ₂ -Au	32,00	30,36 < CL50 < 33,65

A partir dos resultados de CL50 da Tabela 4.13 pode-se avaliar a toxicidade aguda para os produtos de degradação dos ensaios realizados utilizando todo o espectro solar (sem filtro). Nota-se que os produtos utilizando os fotocatalisadores (Fotocatálise com NTs de TiO₂/ Fotocatálise com NTs de TiO₂-Au) apresentaram toxicidade, visto que, utilizando menos de 40% da concentração dos produtos de fotodegradação, ocorre a mortandade 50% dos bioindicadores. No caso da fotólise (sem fotocatalisador) a toxicidade aguda pode ser considerada irrelevante, pois apresentou elevada CL50 (243,15 %).

Tabela 4. 14 - Concentração letal dos produtos de fotodegradação utilizando o espectro da região do UV para 50% da população em 24 h (valor médio).

<i>Ensaio</i>	<i>CL50; 24h (%)</i>	<i>Intervalo de Confiança 95%</i>
Fotólise	76,04	50,42 < CL50 < 101,66
Fotocatálise com NTs de TiO ₂	125,11	116,50 < CL50 < 133,73
Fotocatálise com NTs de TiO ₂ -Au	38,51	37,44 < CL50 < 39,58

A partir dos resultados de CL50 da Tabela 4.14 pode-se avaliar a toxicidade aguda para os produtos de degradação dos ensaios realizados utilizando espectro na região do UV. Nota-se que os produtos utilizando o fotocatalisador com NTs de TiO₂ foi o que apresentou maior valor de CL50, evidenciando uma menor toxicidade que os demais, que apresentaram um valor de CL50 inferior a concentração dos produtos de fotodegradação.

Tabela 4. 15 - Concentração letal dos produtos de fotodegradação utilizando o espectro da região do visível para 50% da população em 24 h (valor médio).

<i>Ensaio</i>	<i>CL50; 24h (%)</i>	<i>Intervalo de Confiança 95%</i>
Fotólise	54,20	47,34 < CL50 < 61,06
Fotocatálise com NTs de TiO ₂	61,42	54,65 < CL50 < 68,18
Fotocatálise com NTs de TiO ₂ -Au	61,42	54,65 < CL50 < 68,18

A partir dos resultados de CL50 da Tabela 4.15 pode-se avaliar a toxicidade aguda para os produtos de degradação dos ensaios realizados utilizando o espectro na região do visível. Nota-se um baixo valor de CL50 para todos os produtos de fotodegradação, evidenciando uma toxicidade aguda.

Os dados da Tabela 4.13 podem ser elucidados a partir dos modelos de previsão de CL50 apresentados nas Figuras 4.29, 4.30 e 4.31.

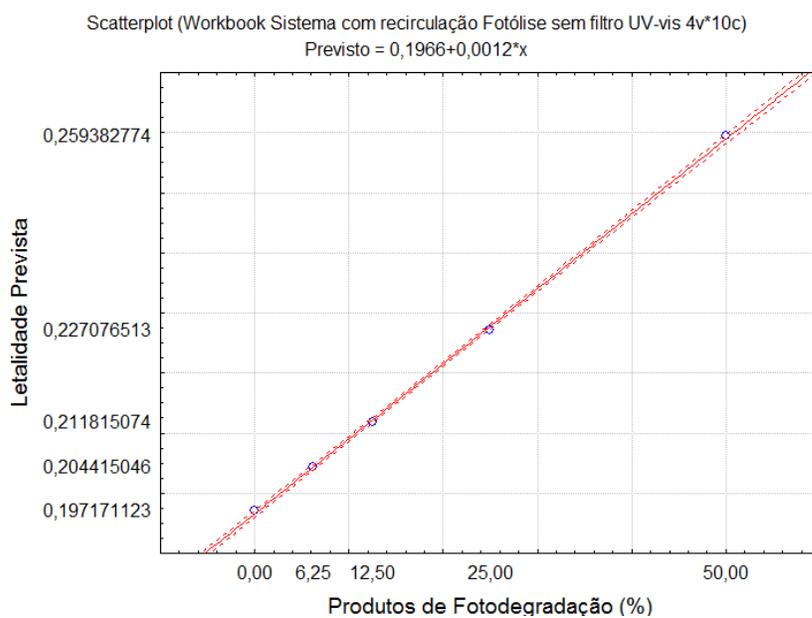


Figura 4. 29 - Análise média da concentração letal para os produtos da fotólise utilizando todo o espectro solar para a exposição dos microcrustáceos por um período de 24h.

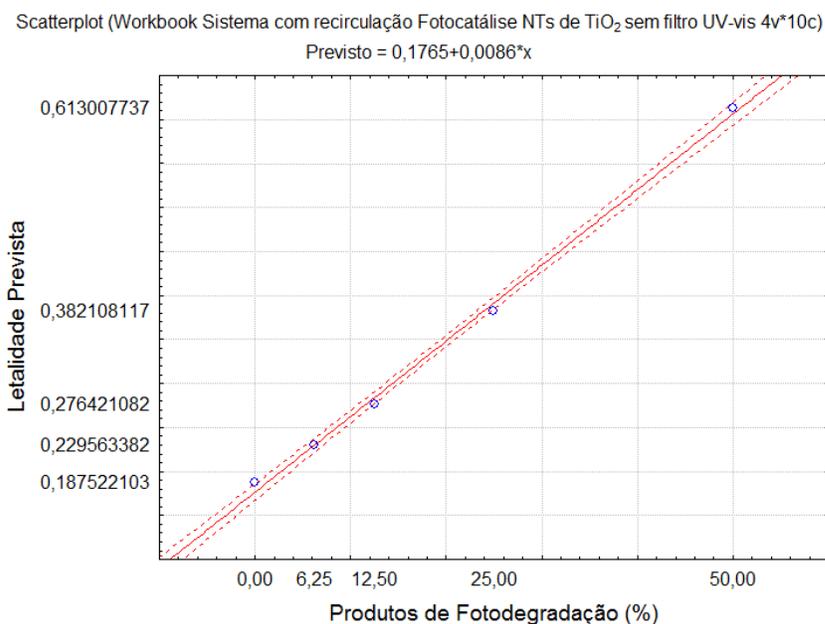


Figura 4. 30 - Análise média da concentração letal para os produtos da fotocatalise com NTs de TiO₂ utilizando todo o espectro solar para a exposição dos microcrustáceos por um período de 24h.

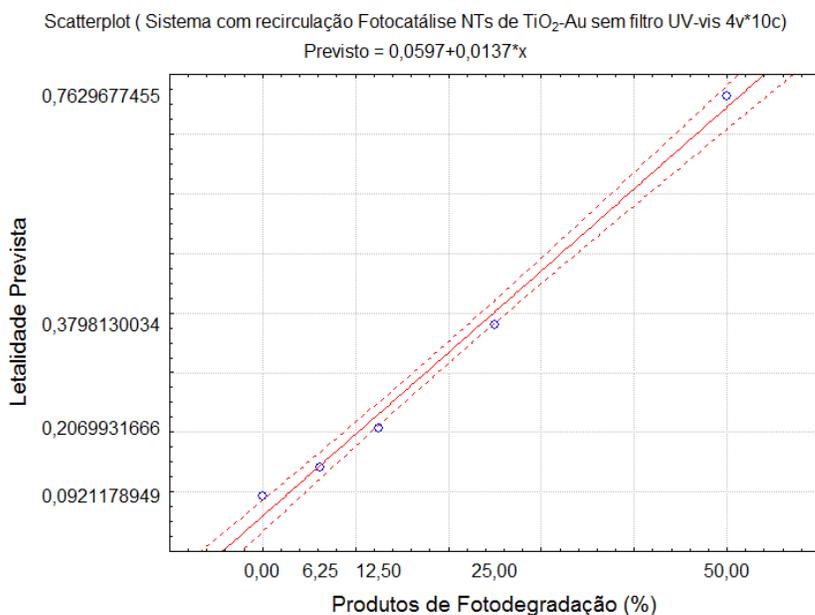


Figura 4. 31 - Análise média da concentração letal para os produtos da fotocatalise com NTs de TiO₂-Au utilizando todo o espectro solar para a exposição dos microcrustáceos por um período de 24h.

Os modelos de previsão de CL50 para os produtos de fotodegradação do DCF sem filtro UV-vis (Figuras 4.29, 4.30 e 4.31), estão de acordo com os resultados obtidos na Tabela 4.13. Evidenciando um maior valor de CL50 para o produto de degradação do DCF empregando a fotólise, caracterizando-o como o de menor toxicidade.

Os dados da Tabela 4.14 podem ser elucidados a partir dos modelos de previsão de CL50 apresentados nas Figuras 4.32, 4.33 e 4.34.

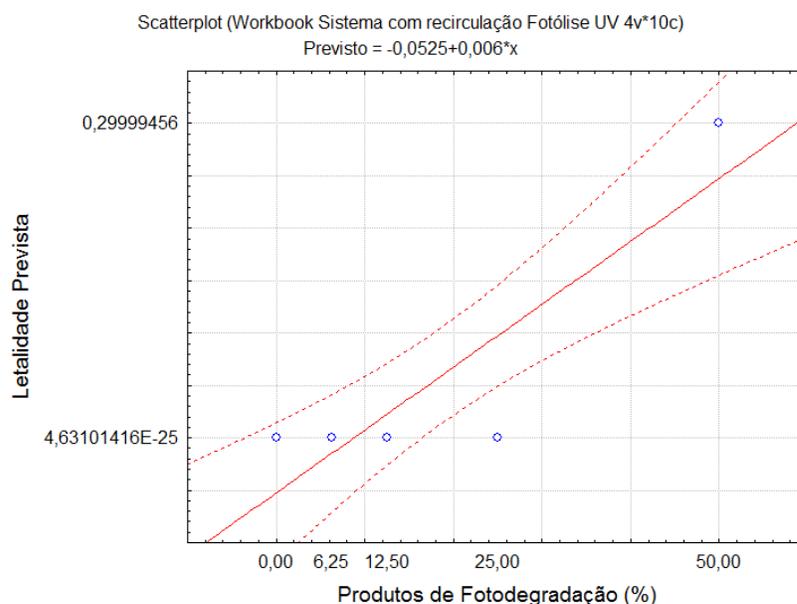


Figura 4. 32 - Análise média da concentração letal para os produtos da fotólise utilizando o espectro da região do UV para a exposição dos microcrustáceos por um período de 24h.

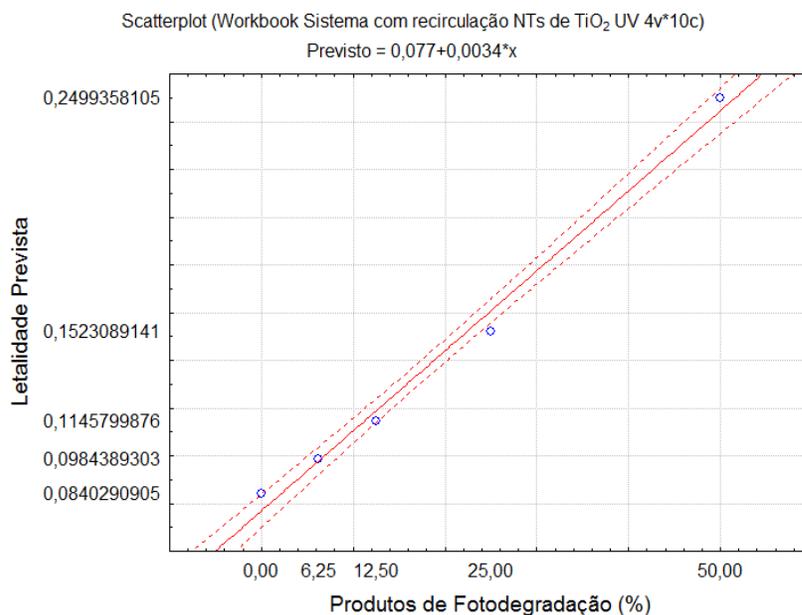


Figura 4. 33 - Análise média da concentração letal para os produtos da fotocatalise com NTs de TiO₂ utilizando o espectro da região do UV para a exposição dos microcrustáceos por um período de 24h.

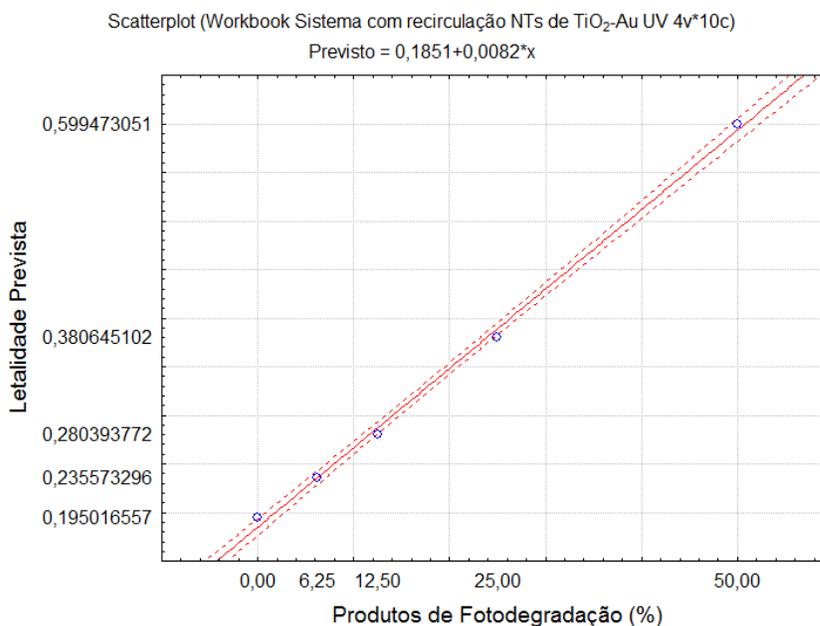


Figura 4. 34 - Análise média da concentração letal para os produtos da fotocatalise com NTs de TiO₂-Au utilizando o espectro da região do UV para a exposição dos microcrustáceos por um período de 24h.

Os modelos de previsão de CL50 para os produtos de fotodegradação do DCF com espectro na região do UV (Figuras 4.32, 4.33 e 4.34), estão de acordo com os resultados obtidos na Tabela 4.14. Evidenciando um maior valor de CL50 para o produto de degradação do DCF empregando NTs de TiO₂, caracterizando-o como o de menor toxicidade.

Os dados da Tabela 4.15 podem ser elucidados a partir dos modelos de previsão de CL50 apresentados nas Figuras 4.35, 4.36 e 4.37.

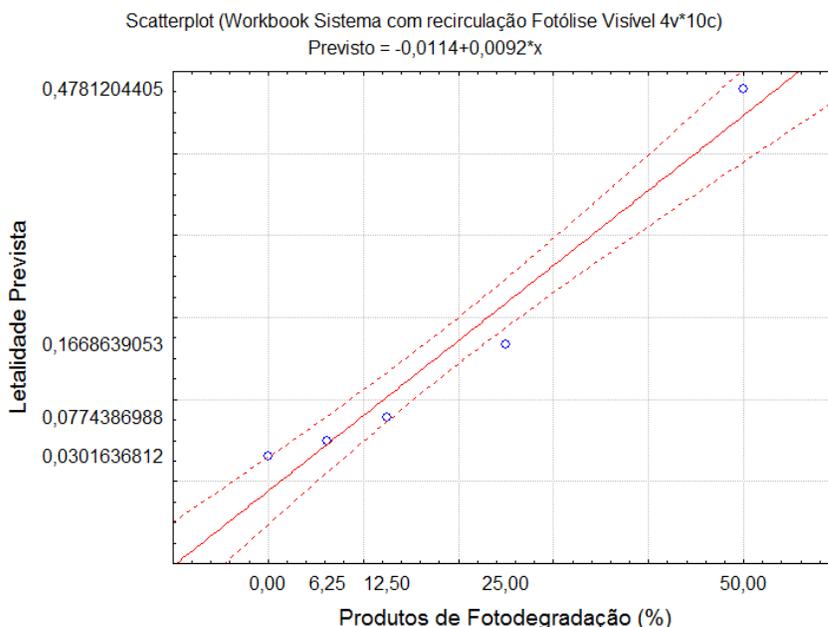


Figura 4. 35 - Análise média da concentração letal para os produtos da fotólise utilizando o espectro da região do visível para a exposição dos microcrustáceos por um período de 24h.

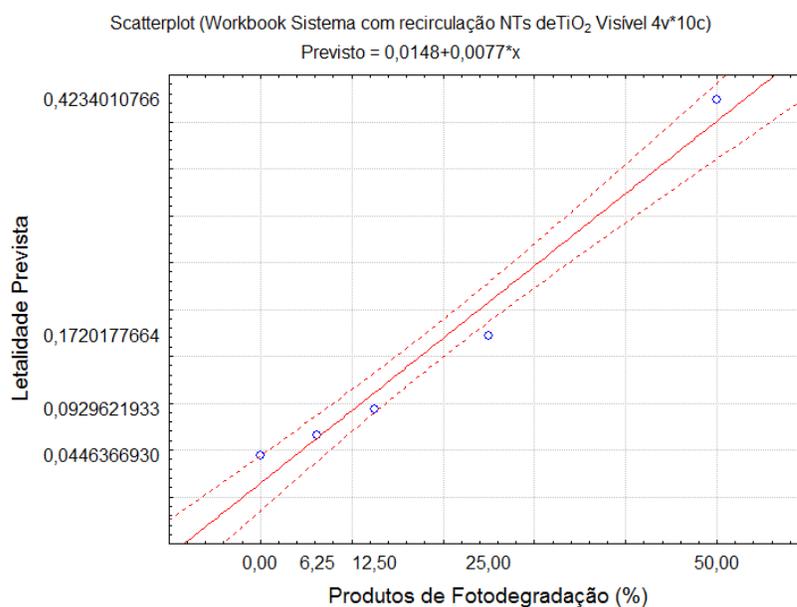


Figura 4. 36 - Análise média da concentração letal para os produtos da fotocatalise com NTs de TiO₂ utilizando o espectro da região do visível para a exposição dos microcrustáceos por um período de 24h.

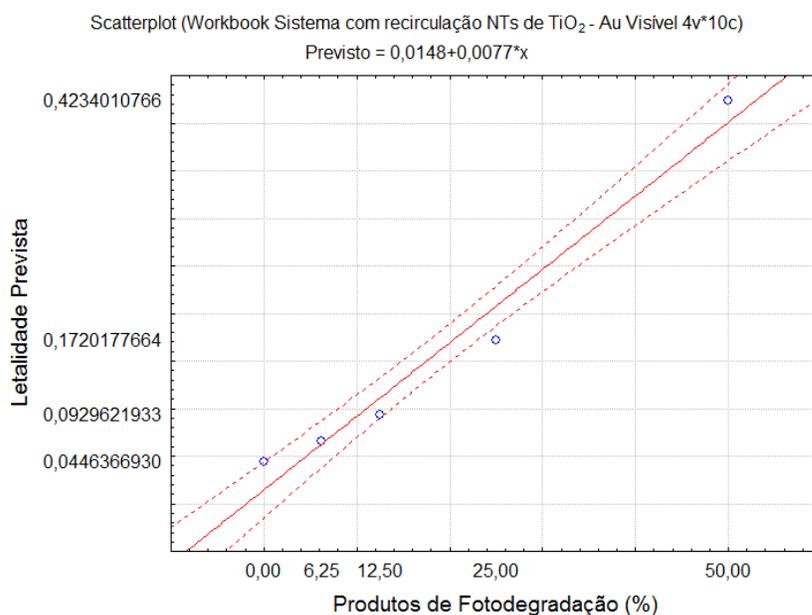


Figura 4. 37 - Análise média da concentração letal para os produtos da fotocatalise com NTs de TiO₂-Au utilizando o espectro da região do visível para a exposição dos microcrustáceos por um período de 24h.

O modelo de previsão de CL50 para o controle negativo (Figuras 4.38), está de acordo com os resultados obtidos na Tabela 4.16. Evidenciando a toxicidade aguda do dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$), visto que, o valor de CL50 (38,22 mg/L) é muito baixo, principalmente quando comparado com o DCF.

Tabela 4. 16 - Concentração letal do controle negativo ($K_2Cr_2O_7$) para 50% da população em 24h (valor médio).

<i>Controle Negativo</i>	<i>CL50; 24h (mg.L⁻¹)</i>	<i>Intervalo de Confiança 95%</i>
$K_2Cr_2O_7$	38,22	30,40 < CL50 < 46,05

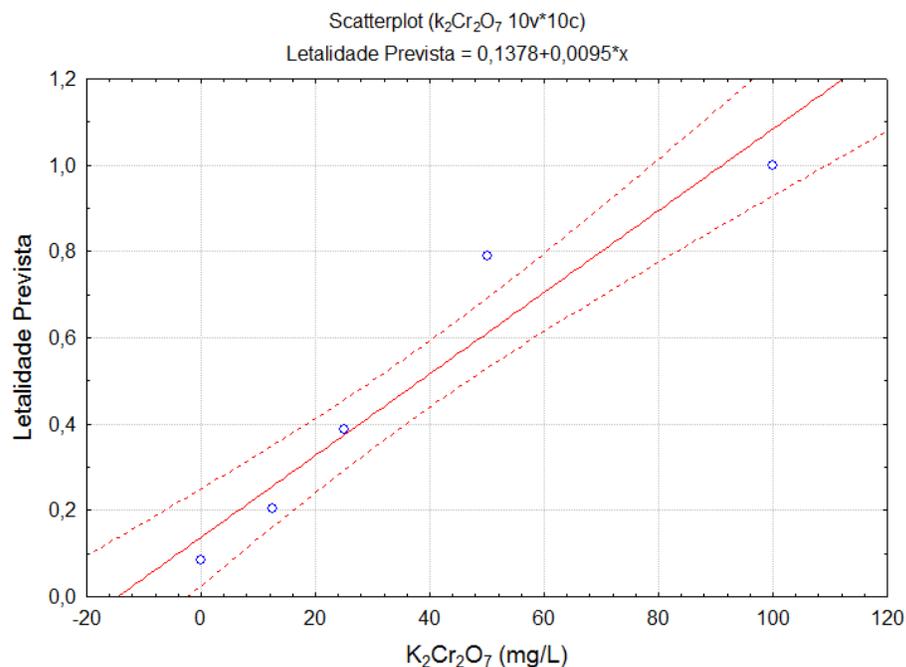


Figura 4. 38 - Análise média da concentração letal para o controle negativo ($K_2Cr_2O_7$) através da exposição dos microcrustáceos por um período de 24h.

O software Statistica 6.0, foi o meio utilizado para os cálculos dos resultados a cima utilizando o número de vezes que um evento categórico (vida/morte) acontece para estimar as probabilidades de uma 'variável subjacente' que seja contínua (mais pra vivo que pra morto ou vice-versa). Portanto, admitem-se três variáveis iniciais: uma 'variável independente' (a concentração da substância); uma 'variável dependente' (que é o evento binomial morto ou vivo); e uma 'variável de contagem' (que diz as ocorrências de cada 'evento' em cada concentração). A partir dessas variáveis o software gera uma nova variável que será utilizada para estimar a concentração letal a 50% da população.

Os produtos de fotodegradação formados apresentaram toxicidade, devido a uma provável formação de compostos aromáticos como produtos intermediários. Com o prosseguimento da irradiação, as toxicidades tendem a diminuir de forma constante com o aumento do tratamento de elétrons solvatados (SARADISIS *et al.*, 2014).

4.5.3 Análise de FTIR

A partir dos espectros de FTIR (Figura 4.38) têm-se as bandas características do diclofenaco de sódio (DCF) sem a presença da matriz nanotubular de TiO_2 , dos NTs de TiO_2 sintetizados por anodização e tratados termicamente a 400°C por 3 h (cristalizados na fase anatase), dos NTs de TiO_2 cristalizados a 400°C (3h) após testes de fotodegradação do DCF e da comparação entre as amostras anteriores.

Deste modo pode-se notar que o DCF adsorvido na superfície fotocatalítica não foi significativo, visto que, o espectro da matriz nanotubular de TiO_2 com DCF não apresentou grandes alterações quando comparado com o espectro da matriz de NTs de TiO_2 sem a presença do DCF, e quando comparado com o espectro do DCF não foi possível observar as bandas características do diclofenaco de sódio no espectro da Figura 4.38.

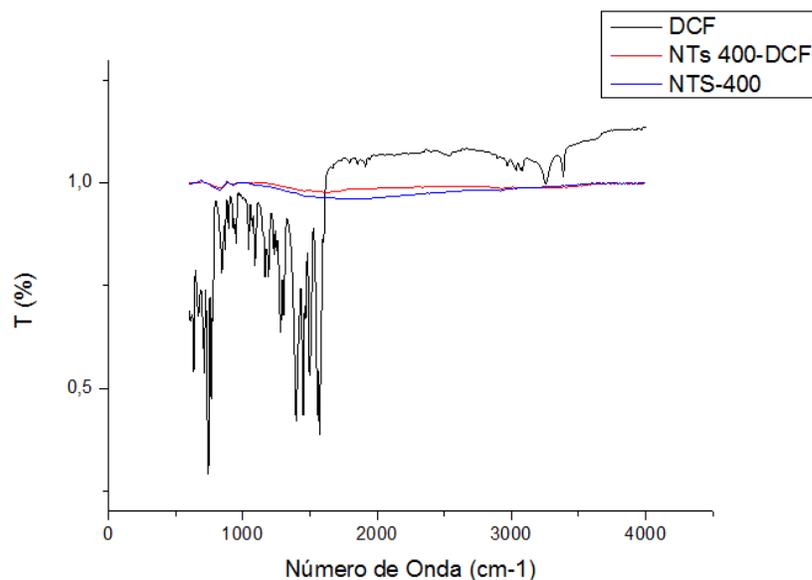


Figura 4. 39 - Comparação dos espectros de FTIR para avaliação do DCF presente na superfície fotocatalítica após os testes de fotodegradação. DCF= diclofenaco de sódio; NTs 400-DCF= NTs de TiO_2 (Anatase) com DCF adsorvido na superfície do fotocatalítica; NTs 400 = NTs de TiO_2 (Anatase).

4.5.4 Análise de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Realizou-se uma análise de ressonância magnética nuclear (RMN) para os produtos de fotodegradação de três sistemas fotocatalíticos (NTs de TiO_2 sem filtro UV-vis, NTs de TiO_2 com filtro UV e NTs de TiO_2 com filtro visível). Estas amostras foram selecionadas com intuito de identificar os produtos obtidos em cada região espectral testada. Escolheu-se os testes em que se utilizou NTs de TiO_2 como fotocatalisador, visto que, a melhor condição operacional foi observada para o sistema fotocatalítico utilizando NTs de TiO_2 com filtro UV.

Têm-se a seguir os dados obtidos para identificação dos produtos de fotodegradação do sistema NTs de TiO_2 com filtro visível em CD_3OD (400 MHz):

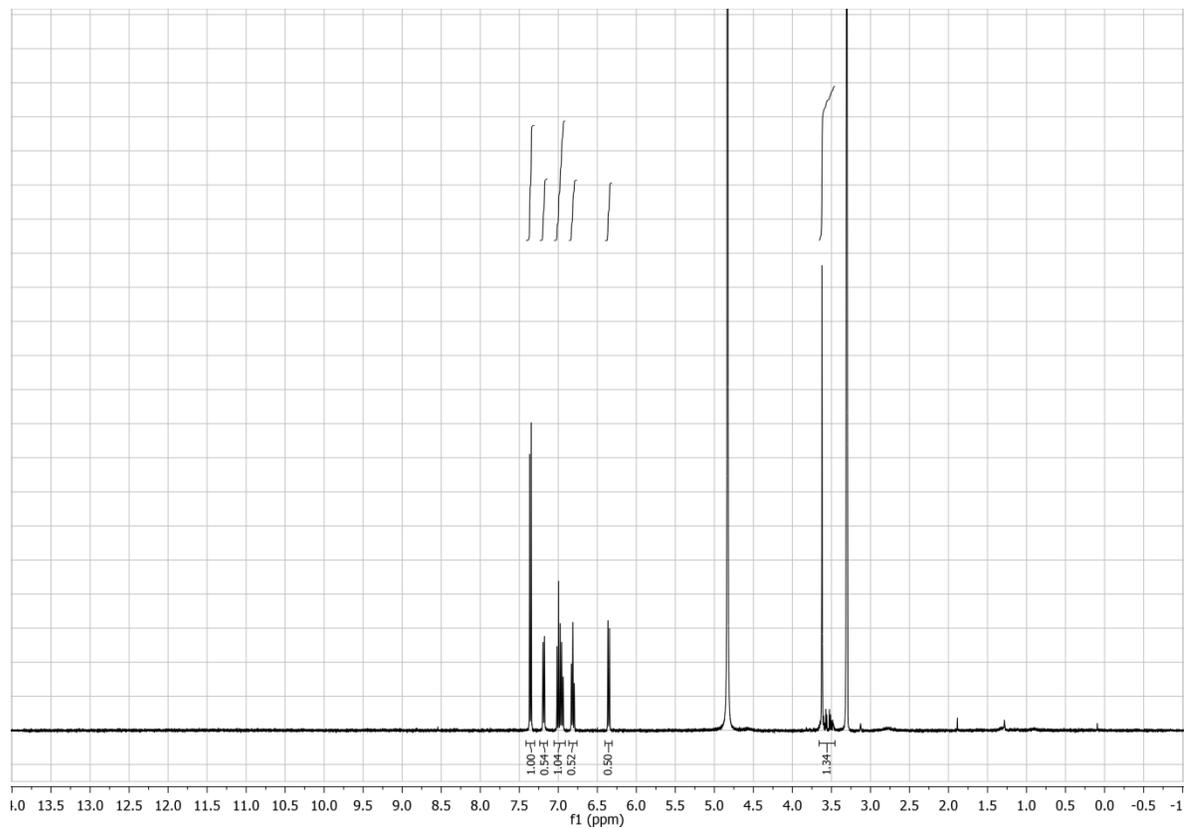


Figura 4. 40 - Espectro de RMN de ^1H .

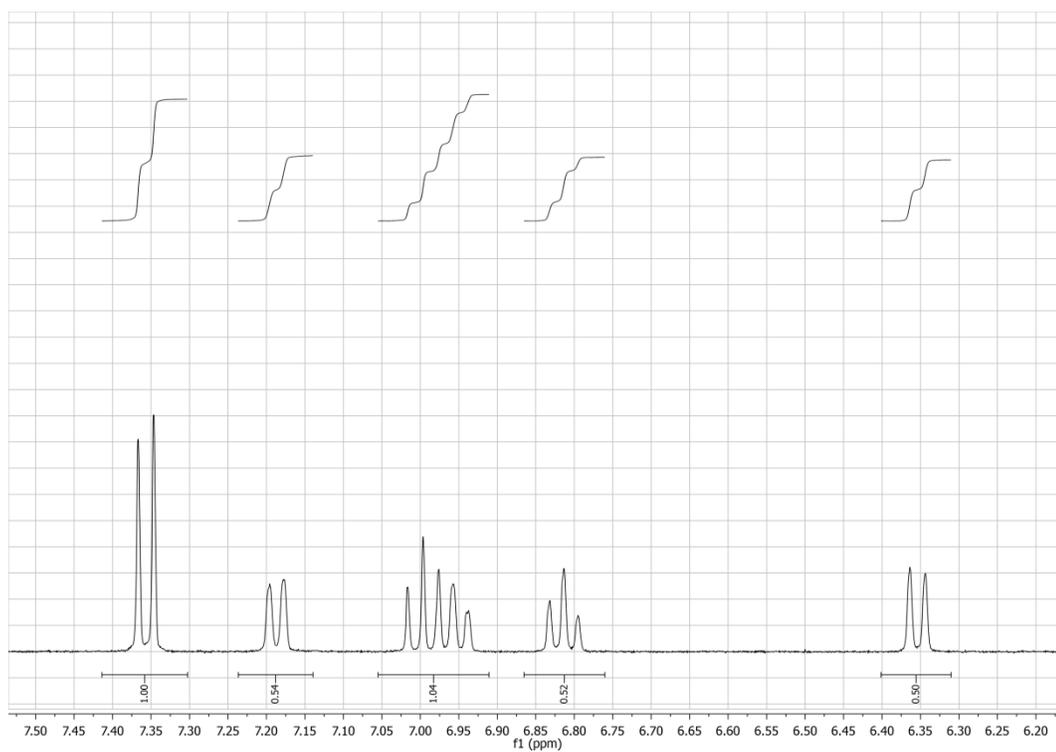


Figura 4. 41 - Ampliação da região de absorção dos hidrogênios aromáticos.

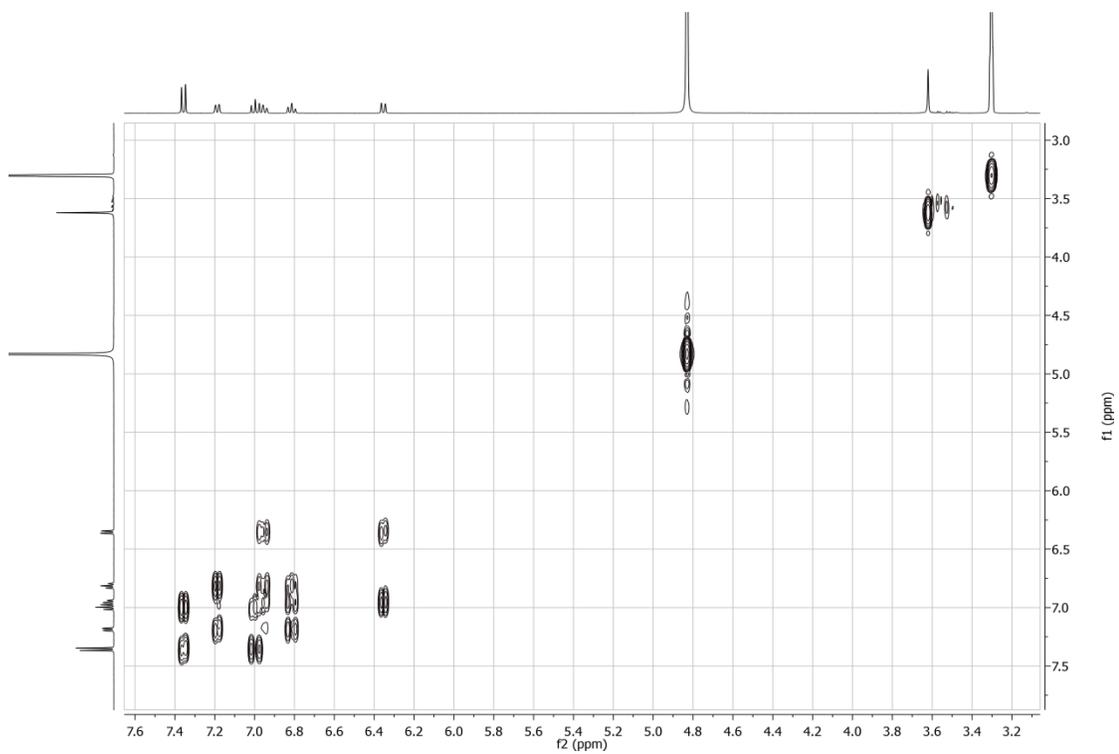


Figura 4. 42 - Espectro COSY HH.

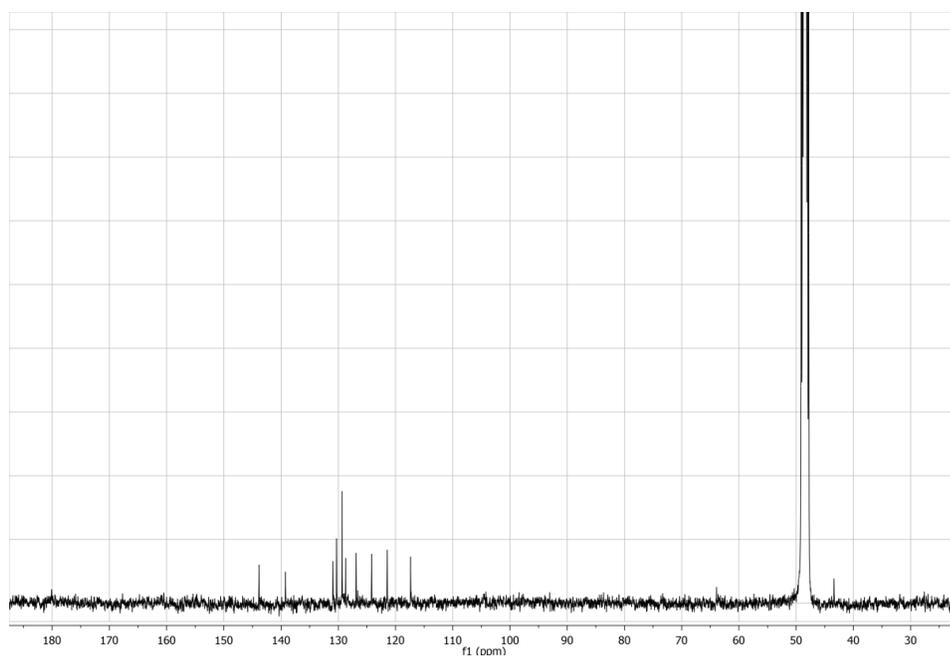


Figura 4. 43 - Espectro de RMN de ¹³C.

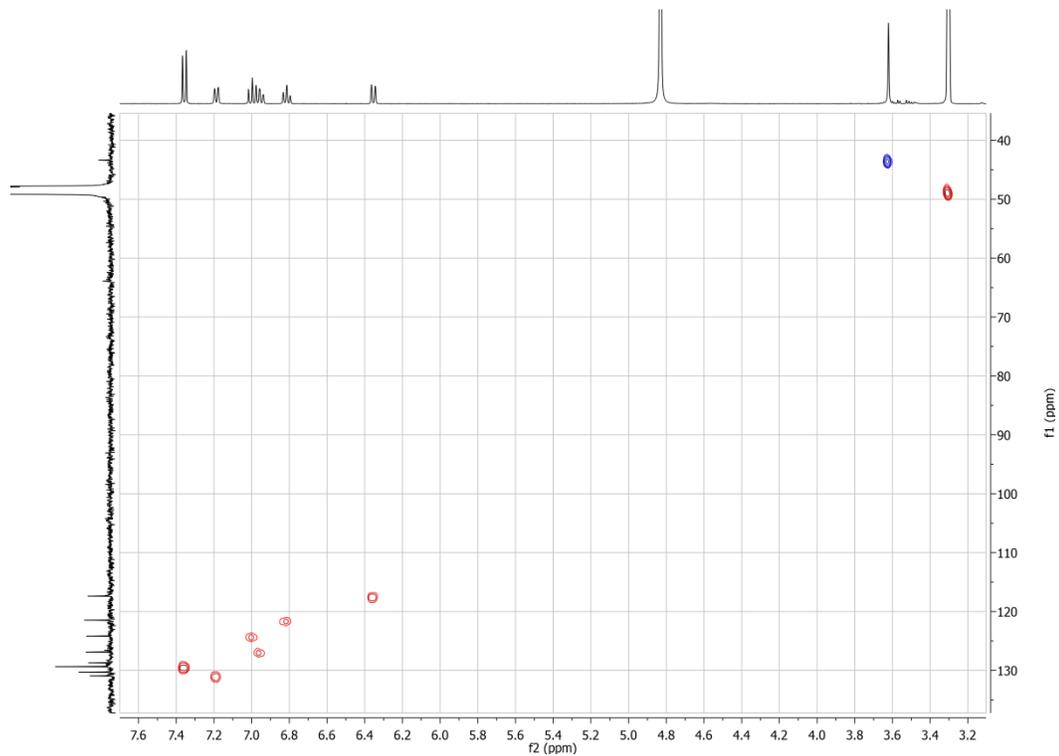


Figura 4. 44 – Espectro HSQC editado. O espectro mostra as correlações entre os C e H. Em vermelho são os CH e em azul CH₂.

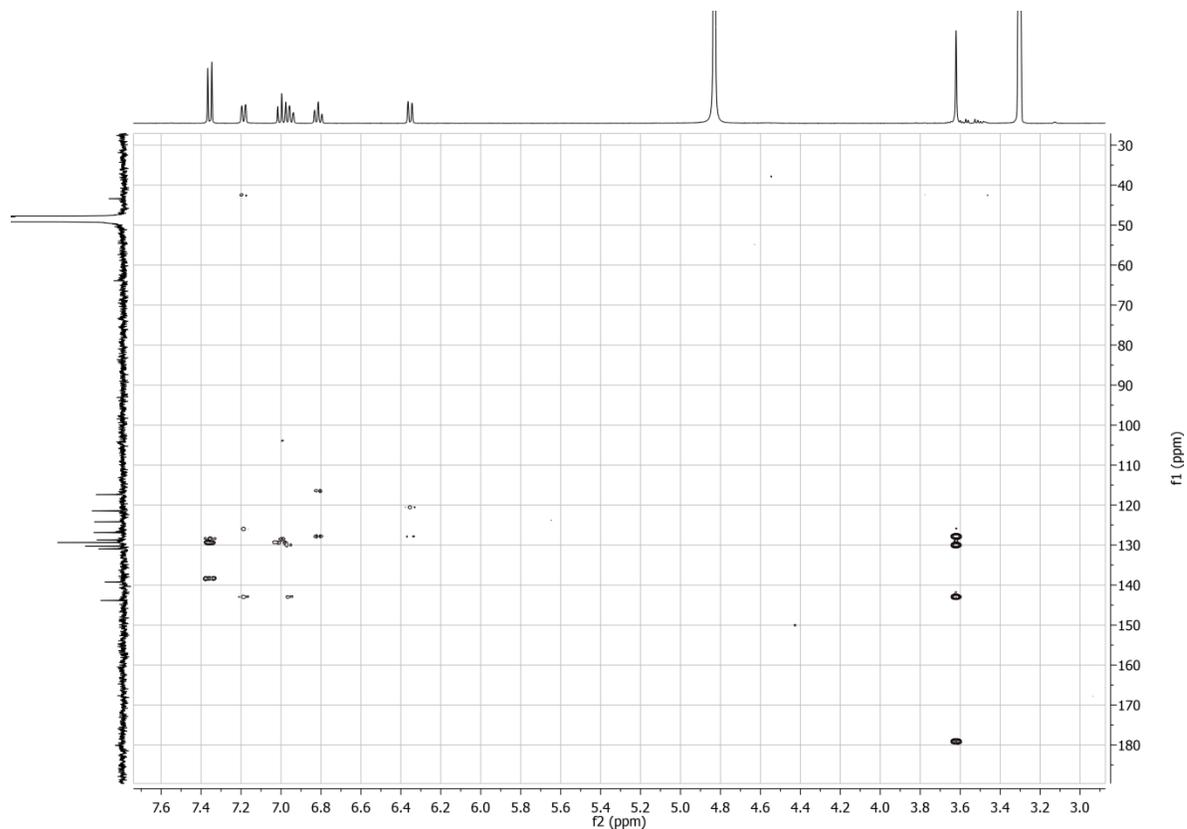


Figura 4. 45 – Espectro HMBC.

A análise dos espectros de RMN mostra que o produto de fotodegradação caracterizado, para a fotocatalise heterogênea empregando NTs de TiO_2 com filtro visível, foi o DCF (visualmente é um pó branco, diferente das outras amostras).

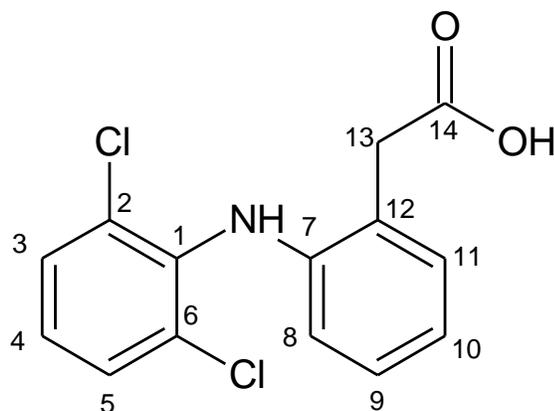


Figura 4. 46 - Estrutura química identificada por RMN para o produto de fotodegradação (DCF) obtido através da fotocatalise empregando NT₅ de TiO_2 com filtro na região do visível.

A Tabela 4.17 apresenta os valores dos deslocamentos químicos de ^1H e ^{13}C e as constantes de acoplamento HH que caracterizam o composto. A numeração está de acordo com a estrutura da Figura 4.46.

Tabela 4. 17- Parâmetros utilizados para a caracterização do DCF.

Átomo	$\delta^1\text{H}$ (ppm)	^3J (H-H) (Hz)	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)
1			139,2
2/6			130,3
3/5	7,36	8 (d)	129,3
4	7,00	8 (t)	124,2
7			143,8
8	6,35	7,3 (d)	117,4
9	6,96	7,3 (t)	126,9
10	6,81	7,3 (t)	121,4
11	7,19	7,3 (d)	130,9
12			128,7
13	3,62	m	43,3
14			180,0

Com base nos resultados obtidos através dos espectros de RMN associados aos resultados oriundos de CLAE, nota-se que para o experimento em que foi utilizado NTs de TiO_2 irradiado por espectro na região do visível houve uma menor taxa de fotodegradação do DCF, sendo possível identificar como produto de degradação apenas o reagente inicial.

No caso das outras regiões espectrais testadas empregando NTs de TiO_2 , em que as taxas de fotodegradação foram maiores, foi possível observar a formação de outros produtos além do DCF. Por CLAE notou-se a presença de dois produtos (Com tempos de retenção de 2,05 minutos e 2,83 minutos) além do DCF para os experimentos utilizando a irradiação sem filtro UV-vis, enquanto que ao empregar a irradiação com filtro UV notou-se a presença de apenas produto (com tempo de retenção de 2,83 minutos) além do DCF. A quantidade de material obtida dos testes reacionais não foi suficiente para caracterizar estruturalmente estes produtos de fotodegradação por RMN.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram avaliados três sistemas de fotodegradação, a fotólise (ausência de fotocatalisador), a fotocatalise heterogênea (NTs de TiO_2) e a fotocatalise heterogênea (NTs de TiO_2 -Au), para dois tipos de reatores (batelada e tubular com recirculação).

Para o reator em batelada podemos concluir que a fotodegradação do DCF, através da execução do planejamento fatorial 2^3 com três pontos centrais, apresentou um rendimento em torno de 100% para a maioria dos testes reacionais, evidenciando a eficiência dos três sistemas de fotodegradação trabalhados. No caso da fotólise, a concentração, o pH e a interação concentração x pH foram as variáveis que influenciaram na degradação do DCF (efeito negativo), onde o decréscimo de nível para a concentração e para o pH favoreceram o aumento do rendimento da fotodegradação. Avaliando a fotocatalise heterogênea empregando o fotocatalisador NTs de TiO_2 , verificou-se um elevado rendimento da fotodegradação para todos os ensaios, deste modo não houve influência na variação dos níveis para os fatores trabalhados. Utilizando o fotocatalisador NTs de TiO_2 -Au, notou-se que as variáveis tempo, concentração e a interação tempo x concentração apresentaram efeitos que influenciaram na degradação do fármaco, onde o aumento do rendimento da fotodegradação foi favorecido pelo acréscimo de nível para o tempo e o decréscimo de nível para concentração.

Pode-se concluir que ao empregar o reator tubular com recirculação após 5 passes (250 minutos), a fotocatalise heterogênea utilizando o fotocatalisador NTs de TiO_2 -Au foi o processo mais eficiente para a fotodegradação do DCF utilizando todo o espectro solar, apresentando uma conversão de 62,90 %. Utilizando o espectro na região do UV, a fotocatalise heterogênea com o fotocatalisador NTs de TiO_2 foi o sistema de fotodegradação mais eficiente, obtendo uma conversão de 36,96%. Para a região espectral do visível, todos os sistemas de fotodegradação apresentaram eficiências equivalentes, obtendo-se conversões inferiores as das obtidas pelas regiões espectrais anteriores. Ainda, concluiu-se que a fotocatalise heterogênea utilizando o fotocatalisador NTs de TiO_2 na região do UV foi a melhor condição operacional trabalhada, já que ao utilizar todo o espectro solar os produtos de degradação apresentaram uma coloração amarelada (parâmetro indesejável para garantia de uma água potável), e ao utilizar a região espectral do visível as conversões foram baixas (ocorrendo apenas a fotólise).

REFERÊNCIAS

ACHILLEOS, A.; HAPESHI, E.; XEKOUKOULOTAKIS, N. P.; MANTZAVINOS, D.; FATTA-KASSINOS, D. Factors affecting diclofenac decomposition in water by UV-A/TiO₂ photocatalysis. **Chemical Engineering Journal**, v. 161, p. 53–59, 2010.

ALMEIDA, Luciano. C. **Sistemas de microcanales para la sintesis de fischer-tropsch**. Tese de Doutorado. Euskal Herriko Unibertsitatea, PV: UPV/EHU, 2010.

ANDRADE, J. C.; EIRAS, S. P.; BRUNS, R. E. Study of the Mo(VI) catalytic response in the oxidation of iodide by hydrogen peroxide using a monosmented continuous flow system. *Anal. Chem. Acta* 255, p. 149-155, 1991.

ARAMENDÍA, M.A.; COLMENARES, J.C.; LÓPEZ-FERNÁNDEZ, S.; MARINAS, A.; MARINAS, J.M. ; URBANO, F.J. Screenig of different zeolite-based catalysts for gás phase selective photoxidation of propan-2-ol. **Catalysis Today**, v.129, p. 102-109, 2007.

ARENZON, A.; PEREIRA NETO, T. J.; GERBER, W. **Manual sobre toxicidade em efluentes industriais**. Porto Alegre, RS: SENAI, 2011. 40 p.

BERNABEU, A.; VERCHER, R. F.; SANTOS-JUANES, L.; SIMÓN, P. J. ; LARDÍN, C.; MARTÍNEZ, M. A.; VICENTE, J. A.; GONZÁLEZ, R.; LLOSÁ, C.; ARQUES, A.; AMAT, A. M. Solar photocatalysis as a tertiary treatment to remove emerging pollutants from wastewater treatment plant effluents. **Catalysis Today**, v. 161, p. 235–240, 2011.

BRUNHARA-SALUM, S. S. Otimização de processos de extração de colesterol do óleo de manteiga utilizando extrato de quilaia saponaria. Tese (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1997.

CALZA, P.; SAKKAS, V.A.; MEDANA, C.; BAIOCCHI, C.; DIMOU, A.; PELIZZETTI, E.; ALBANIS, T. Photocatalytic degradation study of diclofenac over aqueous TiO₂ suspensions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 67, p. 197–205, 2006.

CLEMENTE, A. R.; ARRIETA, E. L. C.; MESA, G. A. P. Procesos de tratamiento de aguas residuales para la eliminación de contaminantes orgánicos emergentes. **Ambiente & Água**, v. 08, n. 03, p. 93–103, 2013.

CRUZ, N. D. L.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S.; GRANDJEAN, D.; ALENCASTRO, L. F.; PULGARÍN, C. Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge. **Water Research**, v. 46, p. 1947–1957, 2012.

CZECH, B.; RUBINOWSKA, K. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of diclofenac, metoprolol, estrone and chloramphenicol as endocrine disruptors in water. **Adsorption**, v.19, p. 619–630, 2013.

DANESHVAR, N.; RABBANI, M.; MODIRSHAHLA, N.; BEHNAJADY, M.A. Kinetic modeling of photocatalytic degradation of Acid Red 27 in UV/TiO₂ process. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.168, p. 39–45, 2004.

FERNANDES JR, W. E. Planejamento experimental aplicado a um novo separador líquido-líquido utilizado no tratamento de águas residuais contaminadas com petróleo. 2002. 117 f. Dissertação (Mestrado) - Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

GARCÍA, N. M.; SUÁREZ, S.; SÁNCHEZ, B.; CORONADO, J. M.; MALATO, S.; MALDONADO, M. I. Photocatalytic degradation of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plant effluents using immobilized TiO₂ in a solar pilot plant. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 103, p. 294–301, 2011.

HE, Y.; SUTTON, N. B.; RIJNAARTS, H.H.H.; LANGENHOFF, A. A.M. Degradation of pharmaceuticals in wastewater using immobilized TiO₂ photocatalysis under simulated solar irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.182, p. 132–141, 2016.

HINTERHOLZ, C. L.; ROSA, M. F.; LOBO, V. S.; BARICATTI, R. A. Avaliação da aplicabilidade dos processos fotocatalítico e Fenton na degradação do herbicida bentazona. **Ambiência**, v.10, p. 319–331, 2014.

HOMLOK, R.; TAKÁCS, E.; WOJNÁROVITS, L. Elimination of diclofenac from water using irradiation technology. **Chemosphere**, v. 85, p. 603–608, 2011.

KANAKARAJU, D.; MOTTI, C. A.; GLASS, B. D.; OELGEMÖLLER, M. TiO₂ Photocatalysis of naproxen: Effect of the water matrix, anions and diclofenac on degradation rates. **Chemosphere**, v. 139, p. 579-588, 2015.

KAUR, A.; UMAR, A.; KANSAL, S. K. Heterogeneous photocatalytic studies of analgesic and non-steroidal anti-inflammatory drugs. **Applied Catalysis A: General**, v.510, p. 134–155, 2016.

KAUR, R.; PAL, B. Size and shape dependent attachments of Au nanostructures to TiO₂ for optimum reactivity of Au–TiO₂ photocatalysis. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 355, p. 39– 43, 2012.

KINAST, Éder. J. **Refinamento estrutural com o método Rietveld: Implementação e ensaios com o programa Fullprof**. Dissertação de Mestrado. Porto Alegre, RS: UFRGS, 2000.

KLAVARIOTI, M.; MANTZAVINOS, D.; KASSINOS, D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. **Environment International**, v. 35 p. 402–417, 2009.

KONIG, U.; POLLMANN, H.; ANGELICA, R. S. O Refinamento de Rietveld como um método para o controle de qualidade de minérios de ferro. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 55, n. 2, p. 111-114, 2002.

MAHMOODI, N. M.; ARAMI, M.; LIMAEI, N. Y.; TABRIZI, N. S. Kinetics of heterogeneous photocatalytic degradation of reactive dyes in an immobilized TiO₂ photocatalytic reactor. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 295, p. 159 – 164, 2006.

MARTÍNEZ, C.; CANLE, M. L.; FERNÁNDEZ, M.I.; SANTABALLA, J.A.; FARIA, J. Aqueous degradation of diclofenac by heterogeneous photocatalysis using nanostructured materials. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.107, p. 110 – 118, 2011.

MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 32, n. 01, 188–197, 2009.

MICHAEL, I.; ACHILLEOS, A.; LAMBROPOULOU, D.; TORRENS, V. O.; PÉREZ, S.; PETROVIC, M.; BARCELÓ, D.; FATTA-KASSINOS, D. Proposed transformation pathway and evolution profile of diclofenac and ibuprofen transformation products during (sono)photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 147, p. 1015–1027, 2014.

MOYA, Johan R. G. **Nanotubos de TiO₂ Sensibilizados com *Quantum Dots* de CdS e suas aplicações para a Geração de Hidrogênio mediante Fotocatálise e Fotoeletrocatalise**. Tese de Doutorado. Recife, PE: UFPE, 2016.

MURPHY, A. B. Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 91, p.1326-1337, 2007.

OLA, O.; MAROTO-VALER, M. M. Synthesis, characterization and visible light photocatalytic activity of metal based TiO₂ monoliths for CO₂ reduction. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 1244–1253, 2016.

PARAMASIVAM, I.; JHA, H.; LIU, N.; SCHMUKI, P. A Review of Photocatalysis using Self-organized TiO₂ Nanotubes and Other Ordered Oxide Nanostructures. **Small**, v. 08, n. 20, p. 3073–3103, 2012.

RIZZO, L.; MERIC, S.; KASSINOS, D.; GUIDA, M.; RUSSO, F.; BELGIORNO, V. Degradation of diclofenac by TiO₂ photocatalysis: UV absorbance kinetics and process evaluation through a set of toxicity bioassays. **Water Research**, v. 43, p. 979–988, 2009.

PORTELA, R.; SÁNCHEZ, B.; CANDAL, R.; CORONADO, J. M.; SUÁREZ, S. Selection of TiO₂-support: UV-transparent alternatives and long-term use limitations for H₂S removal. **Catalysis Today**, v. 129, p. 223–230, 2007.

SÁNCHEZ, B.; CORONADO, J. M.; CANDAL, R.; PORTELA, R.; TEJEDOR, I.; ANDERSON, M. A.; TOMPKINS, D.; LEE, T. Preparation of TiO₂ coatings on PET monoliths for the photocatalytic elimination of trichloroethylene in the gas phase. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 66, p. 295–301, 2006.

SARASIDIS, V. C.; PLAKAS, K. V.; PATSIOS, S. I.; KARABELAS, A. J. Investigation of diclofenac degradation in a continuous photo-catalytic membrane reactor. Influence of operating parameters. **Chemical Engineering Journal**, v. 239, p. 299–311, 2014.

SHATAT, M.; WORALL, M.; RIFFAT, S. Opportunities for solar water desalination worldwide: Review. **Sustainable Cities and Society**, v. 9, p. 67–80, 2013.

SILVA, Pedro. M. **Nanotubos de TiO₂ aplicados a geração de H₂ a partir da fotólise da água: desenvolvimento de novas metodologias de impregnação de co-catalisadores metálicos.** Tese de Doutorado. Porto Alegre, RS: UFRGS, 2013.

SOTELO, J.L.; RODRÍGUEZ, A.; ÁLVAREZ, S.; GARCÍA, J. Removal of caffeine and diclofenac on activated carbon in fixed bed column. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 90, p. 967–974, 2012.