

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA APLICADA MESTRADO EM
QUÍMICA APLICADA

VITOR SENA KOSERA

ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE TRICLOSAN VIA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA
UTILIZANDO SEMICONDUTOR LIVRE E IMOBILIZADO

PONTA GROSSA

2017

VITOR SENA KOSERA

ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE TRICLOSAN VIA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA
UTILIZANDO SEMICONDUTOR LIVRE E IMOBILIZADO

Dissertação apresentada para a obtenção do título de Mestre em Química Aplicada no Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa

Orientadora: Profa. Dra. Elaine Regina Lopes Tiburtius

Coorientador: Prof. Dr. Eduardo Sidinei Chaves

PONTA GROSSA

2017

Ficha Catalográfica
Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG

K86 Koseira, Vitor Sena
Estudo da degradação de triclosan via fotocatalise heterogênea utilizando semicondutor livre e imobilizado/ Vitor Sena Koseira. Ponta Grossa, 2017.
91f.

Dissertação (Mestrado em Química Aplicada - Área de Concentração: Química), Universidade Estadual de Ponta Grossa.
Orientador: Prof. Dr. Elaine R. L. Tiburtius.
Coorientador: Prof. Dr. Eduardo S. Chaves.

1.PAOs. 2.Poluentes de preocupação emergente. 3.Alginato de sódio.
I.Tiburtius, Elaine R. L.. II. Chaves, Eduardo S.. III. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Mestrado em Química Aplicada. IV. T.

CDD: 541.183

TERMO DE APROVAÇÃO

VITOR SENA KOSERA

**“ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE TRICLOSAN VIA
FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA UTILIZANDO SEMICONDUTOR
LIVRE E IMOBILIZADO**

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.

Orientador(a):


Profa Dra Elaine Regina Lopes Tiburtius
UEPG/PR


Profa Dra Carla Sirtori
UFRGS/RS


Prof Dr Sérgio Toshio Fujiwara
UEPG/PR

Ponta Grossa, 08 de março de 2017.

“É preciso força pra sonhar e perceber que a estrada vai além do que se vê”

Los Hermanos

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer especialmente a minha orientadora Prof^a Elaine Tiburtius pela oportunidade, dedicação, ensinamentos e amizade nestes dois anos. Certamente seu apoio e confiança foram fundamentais nesta etapa importante em minha vida.

Ao meu coorientador Prof Eduardo Chaves, o qual com essa importante parceria tornou a realização deste trabalho possível. Também gostaria de agradecer aos seus ensinamentos, amizade e dedicação em todas as etapas deste trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da UEPG e ao seu corpo docente.

Aos professores Toshio, Vanessa e Jarem pela parceria e auxílio prestado.

Ao C-LABMU/PROPESP pelas análises cedidas.

A UEM pelas análises cedidas.

Também gostaria de agradecer a professora Giane da UTFPR- *campus* Ponta Grossa pela disponibilidade e ajuda prestada.

Aos meus colegas e amigos de laboratório da UEPG Caroline, Daniela, Elisabeth, Jocelma, Thiago, Ariane, Viviane, Davi, Letícia, Giuliano, Camila, Jucimara e Daniele por toda a ajuda prestada e momentos de descontração.

Aos meus colegas e amigos de laboratório da UTFPR- *campus* Ponta Grossa Klaiani, Flavia e Júnior.

Aos meus pais Paulo e Anna e irmã Poliana por todo apoio, carinho, incentivos e conselhos durante toda a minha vida.

A minha namorada Geize Deon por toda ajuda, dedicação, carinho, incentivos e paciência durante estes anos de mestrado.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), processo 477962/2013-0 pelo apoio financeiro.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida.

Agradeço aos membros da banca que gentilmente aceitaram ser parte deste processo avaliativo.

E a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Muito Obrigado!!

RESUMO

O triclosan é um composto com ação bactericida e bastante utilizado em produtos de higiene pessoal. Recentemente, tem sido encontrado em águas superficiais e efluentes mesmo após tratamento convencional. Na busca de métodos mais eficientes de degradação, métodos alternativos têm sido estudados, estando entre eles os Processos Avançados de Oxidação (PAOs), os quais são baseados na geração do radical hidroxila ($\text{HO}\bullet$), que é um forte agente oxidante. Sendo assim o objetivo deste trabalho foi estudar a degradação do triclosan utilizando a Fotocatálise Heterogênea (FH), caracterizada pelo uso de um fotocatalisador em suspensão e imobilizado. Neste trabalho foram utilizados como fotocatalisadores o dióxido de titânio (TiO_2) e o óxido de zinco (ZnO). Foi realizado o estabelecimento de uma rotina analítica utilizando-se cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) seguido da validação parcial. A determinação do TCS em solução aquosa foi realizada na faixa linear de 0,1 a 10 mg L^{-1} , com $R^2=0,999$, limite de detecção (LD) 0,3 mg L^{-1} e limite de quantificação (LQ) 1,0 mg L^{-1} . A caracterização dos catalisadores permitiu identificar para o TiO_2 a fase anatase, com bandgap de 3,22 eV. A imobilização deste catalisador em alginato de cálcio não trouxe grandes prejuízos a sua atividade, pois a caracterização das esferas demonstrou que de fato o TiO_2 estava presente nelas, numa quantidade de $0,267\pm 0,058$ mg por esfera, a qual possuía, segundo imagens por FEG, uma superfície rugosa. Complementando a caracterização as imagens por EDS demonstraram também que o catalisador estava distribuído de forma uniforme por toda a superfície. Nos estudos com o ZnO como catalisador, identificou-se a fase wurtzita, com bandgap de 3,14 eV. Da mesma maneira que anteriormente, a imobilização não acarretou em prejuízos na sua atuação catalítica, além da morfologia de suas esferas serem muito próximas das do TiO_2 e também com distribuição superficial por todas as áreas analisadas ($0,267\pm 0,058$ mg de ZnO por esfera). Também foi realizado um planejamento fatorial de experimentos onde para ambos catalisadores as melhores condições encontradas foram de pH 10 e 30 mg L^{-1} . As cinéticas de degradação demonstraram que a fotólise segue uma reação de primeira ordem enquanto que para as demais a ordem foi de pseudo-primeira ordem. Os tempos de meia-vida entre os estudos em suspensão e imobilizados não apresentaram grandes variações, mas o TiO_2 foi ligeiramente superior ao ZnO . Como bons resultados com radiação artificial foram alcançados, estudos com radiação solar foram realizados. Nestes a fotólise segue uma cinética de reação de primeira ordem ($t_{1/2} = 16,98$ min) enquanto que as FH com TiO_2 imobilizado segue uma reação de pseudo-primeira ordem ($t_{1/2}= 22,88$ min). Para o ZnO a ordem da reação encontrada foi de segunda ordem ($t_{1/2}=11,72$ min), demonstrando boa eficiência quando utiliza-se uma fonte renovável de radiação. Nos estudos de mineralização, avaliou-se a remoção do carbono orgânico total (COT) após tempos pré-determinados. Nestes estudos o TiO_2 utilizado como semicondutor em suspensão apresentou ampla vantagem em relação a fotólise, pois com cerca de 18h de reação, a fotocatalise conseguiu mineralizar quantidades superiores a 90% enquanto que a fotólise foi de apenas cerca de 40%. Esta diferença não foi tão significativa para o ZnO , pois neste a diferença foi aproximadamente 10%, mas demonstrou também superioridade em relação a fotólise. Estas diferenças são facilmente observadas utilizando os tempos de meia-vida, onde para a fotólise a mineralização seguiu uma reação de primeira ordem com $t_{1/2} = 1565$ min, enquanto que o TiO_2 e o ZnO seguiram uma reação de segunda ordem com $t_{1/2} = 76,14$ min e $t_{1/2}=1354$ min, respectivamente.

Palavras Chave: PAOs; Poluentes de preocupação emergente; Alginato de sódio

ABSTRACT

Triclosan is a compound with bactericidal effect that is frequently used in personal hygiene products. Recently, it has been found in surface water and wastewater even after conventional treatment. In the search for efficient alternative methods of degradation, are studied among them Oxidative Advanced Processes (AOPs), which are based on hydroxyl radical generation ($\text{HO}\bullet$), which is a strong oxidizing agent. The objective of this work was to study the degradation of triclosan using Heterogeneous Photocatalysis (HP), characterized by the use of a free and immobilized photocatalyst. In this work titanium dioxide (TiO_2) and zinc oxide (ZnO) were used as photocatalysts. An analytical routine was established using High Performance Liquid Chromatography (HPLC) followed by partial validation. The determination of the TCS in aqueous solution was performed in the linear range of 0.1 to 10.0 mg L^{-1} , with $R^2 = 0.999$, limit of detection (LOD) 0.3 mg L^{-1} and limit of quantification (LOQ) 1.0 mg L^{-1} . The characterization of the catalysts allowed to identify for the TiO_2 the anatase phase, with a bandgap of 3.22 eV. The immobilization of this catalyst in calcium alginate does not cause great damage to its activity, since the characterization of the spheres demonstrated that in fact the TiO_2 was present in them, in an amount of 0.267 ± 0.058 mg per sphere, according to FEG images, had a rough surface. Complementing the characterization, the images by EDS also showed that the catalyst was evenly distributed throughout the surface. In the studies with ZnO as catalyst, we identified the wurtzite phase, with bandgap of 3.14 eV. In the same way as previously, the immobilization does not cause damage to its catalytic activity, as well as the morphology of its spheres are being very close to TiO_2 and also with surface distribution in all the analyzed areas (0.267 ± 0.058 mg ZnO per sphere). Also, a factorial design of experiments was carried out, where the best conditions found for both catalysts were pH 10 and 30 mg L^{-1} . The kinetics of degradation demonstrated that the photolysis followed a first-order reaction whereas for the others the order followed was of pseudo-first order. The half-life times between free and immobilized studies did not show large variations, but TiO_2 was slightly higher than ZnO . As good results with artificial radiation were achieved, studies with solar radiation were performed. The photolysis continued with a first order of reaction ($t_{1/2} = 16.98$ min) while the FH with immobilized TiO_2 continued to follow a pseudo-first order ($t_{1/2} = 22.88$ min). The ZnO changed to second order ($T_{1/2} = 11.72$ min), demonstrating good efficiency using a renewable source of radiation. In the mineralization studies, TOC analysis were used to monitor the total organic matter removal of the samples. In these studies TiO_2 presented a great advantage in relation to photolysis, because with about 18h of reaction, the photocatalysis was able to mineralize amounts greater than 90% while the photolysis was only about 40%. This difference was not so great for ZnO , because with this time there was a gain of approximately 10%, but it also showed superiority. These differences are easily observed using the half-life times, where for the photolysis the mineralization followed a first-order reaction with $t_{1/2} = 1565$ min, while the TiO_2 and ZnO followed a second-order reaction with $t_{1/2} = 76.14$ min and $t_{1/2} = 1354$ min respectively.

Keywords: AOPs; Pollutants of emerging concern; Sodium alginate

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. REFERÊNCIAL TEÓRICO	18
2.1. RECURSOS HÍDRICOS E A POLUIÇÃO	18
2.2. POLUENTES DE PREOCUPAÇÃO EMERGENTE.....	19
2.2.1. Triclosan.....	21
2.3. PROCESSOS AVANÇADOS DE OXIDAÇÃO	24
2.3.1. Fotocatálise heterogênea	25
2.3.2. Fatores que influenciam nos processos fotocatalíticos	27
2.4. ALTERNATIVAS DE IMOBILIZAÇÃO	28
2.4.1. Imobilização em alginato de cálcio	27
3. OBJETIVOS	31
3.1. OBJETIVO GERAL	31
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	31
4. METODOLOGIA	32
4.1. REAGENTES	32
4.2. CONTROLE ANALÍTICO	32
4.2.1. Cromatografia líquida de alta eficiência	32
4.2.2. Análises de carbono orgânico total	32
4.2.3. Tratamento fotocatalítico de soluções aquosas de triclosan.....	32
4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS SEMICONDUTORES	34
4.3.1. Difração de raios X	34
4.3.2. Espectroscopia fotoacústica	34
4.3.3. Espectroscopia de infravermelho	35
4.3.4. Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo	35
4.4. PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS	35
4.5. IMOBILIZAÇÃO DE SEMICONDUTORES	35
4.6. TRATAMENTO E DESCARTE DOS RESÍDUOS GERADOS	36
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1 ESTUDOS PARA DETERMINAÇÃO DO TCS.....	37
5.1.1. Validação da metodologia para determinação de TCS via CLAE.....	38
5.1.2. Análises por carbono orgânico total	41
5.2. CARACTERIZAÇÃO DOS SEMICONDUTORES.....	41
5.2.1. Dióxido de titânio comercial livre.....	42

5.2.1.1. Difração de raios X do TiO ₂ livre.....	42
5.2.1.2. Espectroscopia fotoacústica do TiO ₂ livre	43
5.2.1.3. Espectroscopia por infravermelho do TiO ₂ livre.....	45
5.2.1.4. Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo do TiO ₂ livre.....	46
5.2.2. Óxido de zinco comercial livre	47
5.2.2.1. Difração de raio X do ZnO livre.....	48
5.2.2.2. Espectroscopia fotoacústica do ZnO livre	49
5.2.2.3. Infravermelho do ZnO livre.....	51
5.2.2.4. Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo do ZnO livre	51
5.2.3. Caracterização do TiO ₂ imobilizado	53
5.2.4. Caracterização do ZnO imobilizado.....	56
5.3. PLANEJAMENTO FATORIAL DE EXPERIMENTOS	59
5.4. ESTUDOS CINETICOS.....	64
5.4.1. Degradação e mineralização do TiO ₂	64
5.4.1.1. Estudos de degradação utilizando o semicondutor TiO ₂ imobilizado e radiação solar	67
5.4.1.2. Estudos de mineralização utilizando o semicondutor TiO ₂ livre e radiação artificial.....	70
5.4.2. Degradação e mineralização do ZnO	72
5.4.2.1. Estudos de degradação utilizando o semicondutor ZnO imobilizado e radiação solar	74
5.4.2.2. Estudos de mineralização utilizando o semicondutor ZnO livre e radiação artificial.....	77
6. CONCLUSÕES	79
BIBLIOGRAFIA	81

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Estrutura química do Triclosan	22
Figura 2	Esquema representando as possíveis fototransformações do TCS	24
Figura 3	Representação do esquema de atuação de uma partícula de semicondutor	25
Figura 4	Estrutura Química do alginato de sódio	29
Figura 5	Reator fotoquímico de bancada utilizado nas reações para a degradação de TCS	33
Figura 6	Reatores utilizados nos procedimentos utilizando fotocatalise solar (1) Esquema (2) Foto	34
Figura 7	Esferas de alginato de cálcio geradas durante as etapas de imobilização (1) alginato/TiO ₂ (2) alginato/ZnO	36
Figura 8	Mecanismo proposto para a degradação de Triclosan a partir da fotólise ou da fotocatalise	37
Figura 9	Curva analítica construída utilizando as médias da triplicata e desvio padrão nas condições estabelecidas para a CLAE	38
Figura 10	(1) Cromatograma apresentando a análise de CLAE com 10 min de corrida com todas as áreas da curva analítica. (2) Cromatograma 1 aproximado	41
Figura 11	Representação das fases anatase, rutila e brookita do TiO ₂	42
Figura 12	DRX obtido do TiO ₂ comercial livre contendo a fase anatase	43
Figura 13	Análise por PAS realizada para o TiO ₂ livre	44
Figura 14	Espectro de IV do TiO ₂ livre	45
Figura 15	Imagens de FEG do TiO ₂ comercial livre com aproximações de (1) 10 kx e (2) 50 kx	46
Figura 16	Estruturas cristalinas conhecidas do ZnO (sal de rocha, blenda de zinco e wurtzita)	48
Figura 17	DRX do ZnO comercial livre na fase Wurtzita	49
Figura 18	Análise por PAS realizada para o ZnO livre	50
Figura 19	Espectro de IV do ZnO livre	51
Figura 20	Imagens de FEG do TiO ₂ comercial livre com aproximações de (1) 10 kx e (2) 30 kx	52
Figura 21	Análises de PAS para o TiO ₂ imobilizado	53
Figura 22	Comparação entre os espectros de IV do TiO ₂	54

Figura 23 FEG do TiO ₂ imobilizado em esferas de alginato de cálcio (1) aproximação de 50x (2) 5 kx	55
Figura 24 Análise de EDS da superfície das esferas de alginato de cálcio contendo TiO ₂ os números 1, 2 e 3 são respectivamente as três regiões analisadas na esfera	55
Figura 25 Análise de PAS para o ZnO imobilizado	56
Figura 26 Comparação entre os espectros de IV do ZnO	57
Figura 27 Análise de FEG do ZnO imobilizado em esferas de alginato de cálcio (1) aproximação de 50x (2) 5 kx	58
Figura 28 Análise de EDS da superfície das esferas de alginato de cálcio contendo ZnO os números 1, 2 e 3 são respectivamente as três regiões analisadas na esfera	58
Figura 29 Estudos preliminares utilizando TiO ₂ livre em diferentes condições de pH (10 mg L ⁻¹ de TCS e 90 min de reação)	60
Figura 30 Resultados do Planej. Exp. do TiO ₂ livre (1) Gráfico de Pareto (2) Superfície de contorno (10 mg L ⁻¹ de TCS e 10 min de reação)	61
Figura 31 Resultados do Planej. Exp. do ZnO livre (1) Gráfico de Pareto (2) Superfície de contorno (10 mg L ⁻¹ de TCS e 10 min de reação)	63
Figura 32 Cinéticas de degradação para o TiO ₂ com radiação artificial (10 mg L ⁻¹ de TCS, pH 10, 30 mg L ⁻¹ de TiO ₂ e 90 min de reação)	65
Figura 33 Cinéticas de degradação via Fotólise e FH com esferas de TiO ₂ utilizando radiação solar (10 mg L ⁻¹ de TCS, pH 10, 30 mg L ⁻¹ de ZnO e 90 min de reação)	68
Figura 34 Estudos de mineralização do TCS via Fotólise e Fotocatálise Heterogênea com TiO ₂ livre (10 mg L ⁻¹ de TCS, pH 10, 30 mg L ⁻¹ de TiO ₂ e 1440 min de reação)	71
Figura 35 Cinéticas de degradação para o ZnO com radiação artificial (10 mg L ⁻¹ de TCS, pH 10, 30 mg L ⁻¹ de ZnO e 90 min de reação)	73
Figura 36 Cinéticas de degradação via Fotólise e FH com esferas de ZnO utilizando radiação solar (10 mg L ⁻¹ de TCS, pH 10, 30 mg L ⁻¹ de ZnO e 90 min de reação)	75

Figura 37	Comparação entre $t_{1/2}$ e t_{30w} para os estudos de fotocatalise solar (1,2) e fotólise (3) (10 mg L ⁻¹ de TCS, pH 10, 30 mg L ⁻¹ de ZnO e TiO ₂ com 90 min de reação)	77
Figura 38	Variação do carbono orgânico total na degradação do TCS via Fotólise e Fotocatalise Heterogênea utilizando ZnO livre (10 mg L ⁻¹ de TCS, pH 10, 30 mg L ⁻¹ de ZnO e 1440 min de reação)	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Principais poluentes de preocupação emergente em produtos de higiene pessoal	21
Tabela 2	Estudos relacionados a imobilizações de catalisadores	28
Tabela 3	Parâmetros de mérito para determinação de TCS por CLAE (0,1 a 10 mg L ⁻¹)	38
Tabela 4	Matriz experimental utilizada no planejamento fatorial de experimentos	61
Tabela 5	Ordens de reação e tempos de meia vida para os estudos cinéticos com o TiO ₂	65
Tabela 6	Ordens de reação e tempos de meia vida para os estudos cinéticos com o ZnO	73

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
COT	Carbono Orgânico Total
DPR	Desvio Padrão Relativo
DRX	Difração de Raios X
EDS	Espectroscopia por Dispersão de Energia
ETAs	Estações de Tratamento de Água
FEG	Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo
FH	Fotocatálise Heterogênea
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
IV	Espectroscopia por Infravermelho
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
PAOs	Processos Avançados de Oxidação
PAS	Espectroscopia Fotoacústica
$t_{1/2}$	Tempo de meia-vida
TCS	Triclosan

1. INTRODUÇÃO

Contaminantes em corpos hídricos são uma das principais preocupações do mundo atual, visto que a demanda por água de boa qualidade é crescente da mesma maneira que a contaminação pelas mais variadas espécies químicas, físicas e biológicas também é. Muitos destes contaminantes que chegam aos cursos hídricos causam efeitos negativos ao meio ambiente, fazendo assim com que esta preocupação venha sendo cada vez mais debatida nos dias atuais (VICTORINO, 2007).

Dentre os contaminantes químicos, poderíamos citar uma infinidade que podem ser basicamente separados em contaminantes “prioritários” que já são bem conhecidos em relação aos efeitos que causam a biota aquática, aos seres humanos e ao meio ambiente de maneira geral. E também os contaminantes de preocupação emergente (NAIDU, et al., 2016). A principal diferença entre ambas as classes citadas, é que primeira possui regulamentações de controle da sua presença no meio ambiente ou em efluentes. Por outro lado, a segunda classe não possui este tipo de controle, mesmo sabendo que muitos compostos que são considerados contaminante de preocupação emergente podem causar sérios danos em corpos hídricos, ao meio ambiente e a saúde humana e animal (RODRÍGUEZ-RODRÍGUEZ, et al., 2014).

O triclosan (TCS) 5-cloro-2-(2,4-diclorofenoxi)fenol é um fármaco de poderosa ação fungicida e bactericida que tem a sua presença em diversos produtos de higiene pessoal, como pastas de dentes e sabonetes líquidos além de alguns brinquedos. Este é caracterizado como um composto orgânico, lipofílico e sintético e reconhecido como um poluente de preocupação emergente (TIBURTIUS; SCHEFFER, 2014; CHEREDNICHENKO, et al., 2012; SON; KHIM; ZOH, 2010).

Estima-se que anualmente são produzidas cerca de 1500 toneladas de TCS, onde grande porcentagem desta quantidade acaba contaminando meios aquáticos (ZHANG, et al., 2015; TOHIDI; CAI, 2016). Dados recentes, ainda demonstram que a sua presença destes em efluentes com concentrações que variam entre 0,01 a 2,7 $\mu\text{g L}^{-1}$, em águas superficiais e também no corpo humano onde o mesmo foi identificado em análises de urina e leite materno (NAIDU, et al., 2016; PINTADO-HERRERA; GONZÁLEZ-MAZO; LARA-MARTÍN, 2014; CHEREDNICHENKO, et al., 2012; LV, et al., 2013).

Os processos convencionais de tratamento de água apresentam falhas para a remoção e degradação de poluentes de preocupação emergente, assim, técnicas alternativas de tratamento vêm sendo estudadas. Dentre estas, podemos destacar os processos avançados de oxidação

(PAOs) que destacam-se por serem processos limpos e não seletivos (NIU, et al., 2015; YUEH; TUKEY, 2016).

A fotocatalise heterogênea (FH) é baseada na produção do radical hidroxila ($\text{HO}\cdot$), a qual utiliza-se um fotocatalisador. Este radical possui a capacidade de oxidar uma grande quantidade de compostos orgânicos, podendo até mesmo promover a mineralização destes. Atualmente, os fotocatalisadores mais utilizados e que demonstram bons resultados em processos catalíticos são o dióxido de titânio (TiO_2) e o óxido de zinco (ZnO) (IBHADON; FITZPATRICK, 2013; XIAO; XIE; CAO, 2015; TEOH; SCOTT; AMAL, 2012), os quais serão aplicados neste trabalho.

Uma das principais dificuldades em relação ao emprego da fotocatalise está na separação dos catalisadores após o tratamento. Desta maneira, vários autores atualmente têm estudado métodos de imobilização dos fotocatalisadores, por exemplo, o emprego placas de vidro (CHERIF, et. al., 2014), fibras de carbono ativado (LIANG, et al., 2016) e em quitosana (ZHANG, et al., 2014).

Porém, várias ainda são as dificuldades devem ser superadas, pois para a utilização da FH em ampla escala muitos fatores devem ser considerados como o custo do material imobilizador empregado, dificuldade e custo da produção do mesmo e a possibilidade de reuso dos fotocatalisadores. Dentro deste contexto, a utilização de biopolímeros pode ser uma alternativa promissora para imobilização dos catalisadores uma vez que estes apresentam um custo relativamente baixo, a construção das esferas é realizada por um método simples e rápido. Embora, ainda poucos estudos tenham sido publicados (ZHANG, et al, 2014; SIRTORI, et al., 2012) estes podem ser uma alternativa bastante interessante.

Portanto, buscando avaliar uma alternativa para a degradação do poluente de preocupação emergente TCS este trabalho tem como objetivo estudar a capacidade da fotocatalise heterogênea na degradação de soluções aquosas fortificadas com TCS e utilizando-se catalisador em suspensão e imobilizado em biopolímero.

2. REFERÊNCIAL TEÓRICO

2.1. RECURSOS HÍDRICOS E A POLUIÇÃO

O ecossistema de nosso planeta possui componentes bióticos e abióticos que estão interconectados de maneira interdependente por meio do ar, água e solo e são influenciados pelas atividades humanas. Desta maneira, uma das principais fontes de contaminação é o aumento da atividade industrial e crescimento populacional que afetam todo o ecossistema (LOURES, et al., 2013).

A água é de importância fundamental para a vida, pois ela encontra-se nas condições de base para quase todas as atividades humanas e da vida em maneira geral. Devido a sua grande necessidade por demandas, os problemas de escassez de água vêm tomando proporções alarmantes. Em 1972, a Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente e Desenvolvimento, em Estocolmo, já prenunciava uma crise mundial da água. Estima-se que atualmente mais de um bilhão de pessoas vivem em condições de insuficiência de disponibilidade de água para o consumo e que em 25 anos, cerca de 5,5 bilhões de pessoas estarão vivendo em áreas de moderada ou séria falta de água (MENDONÇA; SANTOS, 2006).

Embora o Brasil e outros oito países sejam considerados ricos em recursos hídricos, sabe-se que não estão livres do risco da escassez de água. Estima-se que cerca de oitenta países enfrentam graves problemas por falta ou escassez de água, estando entre eles: Arábia Saudita, Israel, Egito, entre outros. Há também um crescimento de forma acentuada da população em áreas onde já se enfrenta este problema (VICTORINO, 2007).

Com as crescentes demandas pela água, tais como para uso doméstico, industriais e para a agricultura, essas grandes quantidades somadas a uma má utilização e aproveitamento durante o seu uso, acabam tendo como resultado sérios problemas com os recursos hídricos em todo o mundo. Uma das causas dos maiores problemas são as explorações indiscriminadas de mananciais e recursos hídricos, que tem levado ao desperdício, ocasionando a degradação total de vários rios, açudes, lagos e aquíferos subterrâneos. Ou seja, uma grande parte da água extraída para as atividades humanas, independentemente da fonte, é utilizada de forma ineficaz (VICTORINO, 2007).

Poluição ambiental pode ser definida como a inserção de descartes na forma de matéria ou energia no ambiente por processos naturais ou antrópicos, que direta ou indiretamente causam prejuízos/desequilíbrio à natureza. Criando desta forma, condições adversas às atividades sociais e econômicas e prejudicando a saúde, segurança e o bem-estar da população,

afetando de maneira desfavorável a biota e comprometendo as condições sanitárias do ambiente. Em função dos tipos de poluentes pode ocorrer poluição física, química, biológica e radioativa. A contaminação por esses poluentes atinge recursos naturais incluindo solo, água, ar, plantas etc. As principais fontes de poluição são de maneira geral, as indústrias, mineração, agrotóxicos utilizados na agricultura e esgotos domésticos (ROSINI, et al., 2006).

Com o mundo em desenvolvimento os problemas com a poluição têm se agravado, onde as fontes tradicionais acabam afetando uma grande quantidade de pessoas. É importante destacar que a maioria dos contaminantes não são encontrados em altas concentrações, mas mesmo em baixas concentrações podem causar efeitos adversos na saúde, além dos prejuízos ao equilíbrio biológico. Desta maneira, recursos hídricos sofrem diariamente diversas contaminações, tais como contaminantes orgânicos e metais potencialmente tóxicos (DIWAKAR; THAKUR, 2012).

Nos últimos anos, a contaminação dos recursos hídricos tem chamado atenção devido à geração de grandes problemas tais como a precarização das condições da água bem como danos a biota aquática. Entre os principais contaminantes que são encontrados neste meio ambiente podemos destacar os corantes, hidrocarbonetos poliaromáticos, pesticidas e compostos fenólicos. Particularmente, os contaminantes orgânicos tem a potencialidade de gerar grandes impactos no equilíbrio ecológico e também na saúde humana, pois entre as suas características estão a baixa biodegradabilidade, toxicidade e difícil detecção devido as baixas concentrações em que são comumente encontrados (ZHANG, et al., 2011).

Estudos recentes, apresentam vários métodos para a remoção de poluentes orgânicos das águas, por exemplo, adsorção (ZIETZSCHMANN; STUTZER; JEKEL, 2016; GAO, et al., 2015), biodegradação (BULAI; VENTURINO, 2016; CASTILHO-CARVAJAL; SANZ-MARTÍN; BARRAGÁN-HUERTA, 2014) e fotodegradação (ZHAO, et al., 2014; AI, et al., 2015).

2.2. POLUENTES DE PREOCUPAÇÃO EMERGENTE

Atualmente se conhece uma grande quantidade de compostos químicos que são considerados potencialmente tóxicos, tais como hidrocarbonetos, metais pesados e agrotóxicos. Estes compostos podem ser considerados como “prioritários” (NAIDU, et al., 2016). Além dos exemplos citados existe uma grande problemática em relação a outros contaminantes, que são considerados de preocupação emergente. Eles podem ser encontrados em produtos utilizados

diariamente como hormônios, fármacos, filtros UV, medicamentos, drogas ilícitas e produtos de limpeza e normalmente não existem regulamentações ambientais que estipulem limites para as suas concentrações e tratem do seu controle (RODRÍGUEZ-RODRÍGUEZ, et al., 2014). Esta classe é encontrada em concentrações relativamente baixas na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$ e ng L^{-1} e dificilmente são degradados por processos convencionais de tratamento de água tais como físico-químicos e biológicos. Além disso, estes possuem potencial periculosidade ao meio ambiente e/ou a saúde (NAIDU, et al., 2016; BERLIOZ-BARBIER, et al., 2014; PINTADO-HERRERA; GONZÁLEZ-MAZO; LARA-MARTÍN, 2014; NIU, et al., 2015).

Muitos fatores influenciam diretamente no aporte destes contaminantes ao meio ambiente e estes estão diretamente relacionados com o exacerbado crescimento populacional e a urbanização mal planejada. Dentre estes podemos destacar os estrogênios, espécies químicas com atividade farmacológica e as toxinas produzidas por cianobactérias (GLAW; GLOVER, 2016).

Diferentemente dos contaminantes prioritários, estes não precisam ser persistentes ao meio ambiente para criar efeitos negativos, há relatos de que os danos podem ser de efeitos tóxicos, perturbação do sistema endócrino até atividades carcinogênicas (CAI; LIN, 2016; SALVATIERRA-STAMP, et al., 2015). O seu aporte para o meio ambiente pode ocorrer através de processos industriais ou através das estações de tratamento de esgoto (ETEs), sendo caracterizado pela presença de excreções na forma metabolizada ou não metabolizada e descartes de produtos comerciais. Uma vez que as ETAs não são destinadas especificamente ao tratamento destes contaminantes, as suas concentrações permanecem nas águas e subsequentemente acabam chegando nas águas receptoras (RODRÍGUEZ-RODRÍGUEZ, et al., 2014). Estes também podem chegar a contaminar mananciais por escoamento superficial e também contaminar aquíferos quando descartados em sedimentos no solo (CAI; LIN, 2016; SALVATIERRA-STAMP, et al., 2015).

Alguns exemplos de contaminantes orgânicos de preocupação emergente utilizados na composição de produtos de higiene pessoal são mostrados na Tabela a seguir:

Tabela 1 - Principais poluentes de preocupação emergente em produtos de higiene pessoal.

Classe	Exemplos
Fragrâncias	almíscares nitrados, policíclicos e macrocíclicos

Protetores solares	benzofenonas, parabenos
Repelentes de insetos	N, N-dietiltoluamida
Antissépticos	triclosan, clorofeno

Fonte - Adaptado de SILVA; COLLINS (2011).

Antecedentes da literatura relatam os efeitos causados por este tipo de poluentes no meio ambiente e os principais contaminantes, dentre estes destaque ao triclosan (TCS), citado na Tabela 1.

Desta forma, a determinação e a remoção de TCS no meio ambiente apresenta grande importância, visto que há possibilidade de microorganismos desenvolverem resistência à ação antimicrobiana e também por ter elevada toxicidade a algumas espécies de algas, desta forma causando sérios danos a biota aquática. Outro fato que merece destaque é a possibilidade de formação de derivados ainda mais tóxicos que o TCS e gerados a partir da sua fotodegradação ou com a presença de hipoclorito nas ETE'S (TIBURTIUS; SCHEFFER, 2014; CHEREDNICHENKO, et al., 2012; SON; KHIM; ZOH, 2010).

2.2.1. Triclosan

O seu nome oficial é 5-cloro-2-(2,4-diclorofenoxi)fenol e comercialmente conhecido como Irgason DP 300 (LU; MA; TAO, 2009). Este é um composto orgânico sintético com ação antimicrobiana e fungicida, introduzido no mercado por volta de 1964. No mundo todo são produzidos anualmente cerca de 1500 toneladas, e relatos demonstram que até 96% de toda essa quantidade chega aos esgotos e acaba eventualmente chegando a ambientes aquáticos (ZHANG, et al., 2015; TOHIDI; CAI, 2016).

A principal aplicação deste composto está em produtos de higiene pessoal e brinquedos, havendo relatos da sua presença em efluentes na faixa de 0,01 a 2,7 $\mu\text{g L}^{-1}$, águas superficiais e também no leite materno e urina (NAIDU, et al., 2016; PINTADO-HERRERA; GONZÁLEZ-MAZO; LARA-MARTÍN; 2014; CHEREDNICHENKO, et al., 2012; LV, et al., 2013).

O TCS (Figura 1) caracteriza-se como um composto lipofílico, com massa molar de 289,5 g mol⁻¹, solubilidade em água de até 10 mg L⁻¹, pKa de 8,14, coeficiente de partição octanol/água (logK_{ow} 4,8) e instável quando hidrolisado. Quando submetido a condições de pH alcalino este torna-se aniônico (ARANAMI; READMAN, 2007, SON; KHIM; ZOH, 2010).

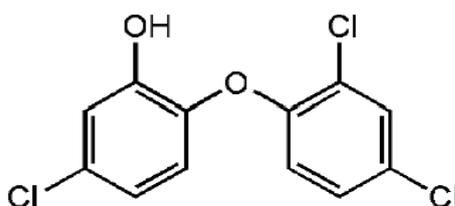


Figura 1 - Estrutura química do Triclosan.
Fonte - GARCIA (2011).

Embora como mencionado, não haja regulamentações para o seu controle no meio ambiente, a ANVISA, por meio da sua resolução nº 79 de 28 de agosto de 200, estipula que o limite máximo da sua concentração em produtos seja de 0,3% (m/m) (ANVISA, 79/00). Além disso, a União Europeia por meio da diretiva 76/768 (anexo IV) também estipula esta mesma quantidade máxima em produtos comerciais (LU; MA; TAO, 2009; EEC, 27/976).

A presença do TCS no meio ambiente pode trazer sérias consequências, por exemplo, o TCS pode ser tóxico para algumas espécies de algas além de haver relatos de que este pode causar efeitos adversos à saúde humana e animal (WANG et al., 2013). Também, a degradação parcial do TCS por fotólise, resulta em derivados de maior toxicidade, tais como dioxinas e clorofenóis, os quais já são conhecidos e possuem regulamentações para o seu controle em vários países, como no Brasil através da resolução do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) que determina a concentração máxima de 2,4-diclorofenol em 0,3 µg L⁻¹ (CONAMA 430/2011; SON; KHIM; ZOH, 2010; YUEH; TUKEY, 2016; QIAO, et al., 2014).

Processos convencionais de tratamento de águas tais como sistemas biológicos convencionais aeróbios ou anaeróbios, não apresentam bons resultados no tratamento do TCS, uma vez que devido a algumas etapas como cloração geram clorofenóis ou dioxinas policloradas, mencionadas anteriormente (QIAO, et al., 2014; NIU, et al., 2015).

Em processos de tratamento biológico, pode ocorrer a formação do metil-triclosan (como demonstrado na Figura 2), o qual segundo relatos é de alta persistência no meio, sendo maior até do que a da molécula de TCS, além de este ter a tendência de se bioacumular em lodos e em organismos vivos (TOHIDI; CAI, 2016; LEIKER, et al., 2009).

Desta maneira, alternativas têm sido buscadas como por exemplo os Processos Avançados de oxidação. Os PAOs baseiam-se na geração de fortes agentes oxidantes,

principalmente radical hidroxila ($\text{HO}\bullet$), que podem degradar e mineralizar uma ampla gama de espécies químicas, gerando ao final de seu tratamento dióxido de carbono, água e alguns íons inorgânicos que podem ser facilmente tratados (NIU, et al., 2015; QIAO, et al., 2014; CHEN, et al., 2012, IBHADON; FITZPATRICK, 2013; LIU; ZHAO, 2014; TEOH; SCOTT; AMAL, 2012).

No Brasil, não existem legislações que limitem o aporte de TCS em efluentes ou em ambientes aquáticos. Neste contexto, pode-se considerar que as resoluções do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) nº 357/05 posteriormente complementada pela resolução nº430/11 estipulam nos seus parâmetros valores máximos permitidos de vários compostos orgânicos que possivelmente são gerados como subprodutos da degradação incompleta do TCS. Por exemplo, um dos possíveis subprodutos do TCS é o 2,4-diclorofenol que, de acordo com esta resolução pode apresentar a concentração máxima de $0,3 \mu\text{g L}^{-1}$ em águas doces (CONAMA 357/05; CONAMA 430/11).

As contaminações por dioxinas e clorofenóis já foram relatadas por pesquisadores em tecidos de organismos aquáticos que estiveram expostos a baixas concentrações destas substâncias, além de já ter sido observada bioacumulação na biota aquática como algas, peixes e mamíferos marinhos (CONAMA 357/05; CONAMA 430/11; TIBURTIUS; SCHEFFER, 2014; YUEH; TUKEY, 2016). A Figura 2 mostra alguns dos possíveis produtos de transformação que podem ser gerados por diferentes tratamentos:

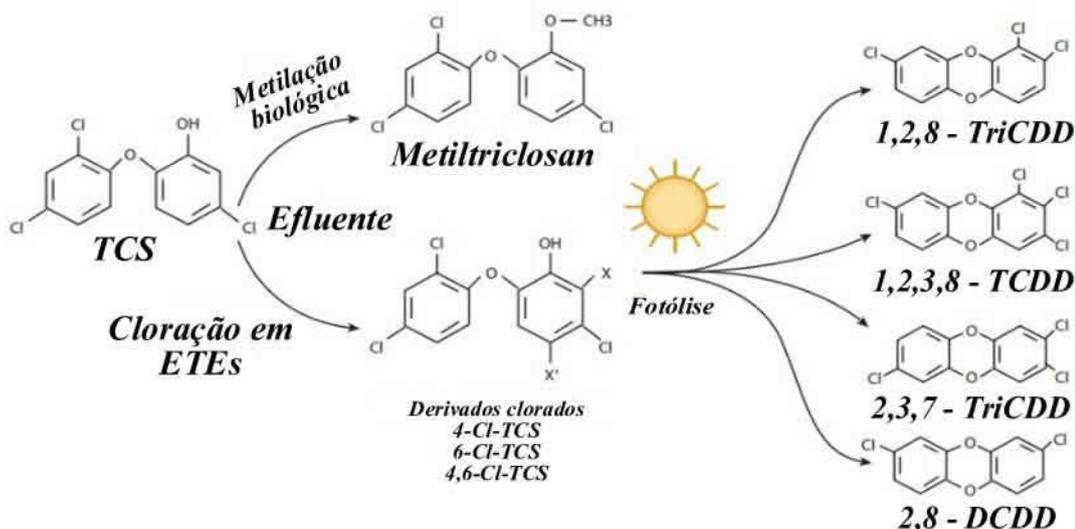


Figura 2 – Esquema representando as possíveis fototransformações do TCS.
 Fonte – YUEH, TUKEY (2016) (adaptado).

A exposição a compostos fenólicos acarreta danos genéticos e prejuízos à saúde como a possibilidade de desenvolvimento de carcinomas, comprometimento do sistema respiratório e digestivo, olhos, pele, cérebro, rins, coração e fígado (AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY, 2008; CHEREDNIHENKO, et al., 2012).

2.3. PROCESSOS AVANÇADOS DE OXIDAÇÃO

Como mencionado anteriormente, os métodos convencionais de tratamento de águas são ineficientes no tratamento de águas contaminadas com TCS (LI, et al., 2016). Desta maneira, muitos autores têm buscado alternativas utilizando técnicas avançadas de tratamento para a degradação do TCS e de seus intermediários, por exemplo, PAOs. Estudos nas últimas décadas tem demonstrado que estas técnicas são promissoras. Autores como Lucas & Peres (2015) estudaram a degradação de diferentes parabens por diferentes PAOs (processos Fenton, foto-Fenton, fotólise e UV/H₂O₂). Estes processos demonstraram bons resultados na degradação destes contaminantes, além dos autores relatarem que estes processos funcionam bem para degradar contaminantes orgânicos.

Estes processos podem ser classificados em dois grupos: processos homogêneos e processos heterogêneos. Alguns exemplos que podem ser citados de processos heterogêneos (Fotocatálise Heterogênea e ozônio (O₃)/catalisador) e os homogêneos (reações de peróxido de

hidrogênio com radiação UV (H_2O_2/UV) e processos Fenton e Foto-Fenton) (LOURES et. al., 2013).

2.3.1. Fotocatálise heterogênea

A fotocatalise heterogênea é um processo que pode ser basicamente descrito como a aceleração de uma fotorreação na presença de um catalisador sólido, empregado em suspensão (IBHADON; FITZPATRICK, 2013). Ela tem sido bastante estudada desde a década de 1970, e tem sido vista como um método promissor, devido a possibilidade de aplicação na remediação de uma grande variedade de contaminantes presentes em águas superficiais e subterrâneas e efluentes utilizando de fonte artificiais e naturais de radiação (IBHADON; FITZPATRICK, 2013; XIAO, et al., 2015; TEOH; SCOTT; AMAL, 2012).

Há também a vantagem de não precisar da utilização demais reagentes tais como peróxido de hidrogênio (H_2O_2) como outros PAOs, ou necessariamente da adição de oxigênio para o seu funcionamento facilitando assim a sua aplicação (IBHADON; FITZPATRICK, 2013).

Quando o catalisador absorve a radiação com energia igual ou maior ao seu bandgap ocorre a formação do par elétron-lacuna entre a banda de valência e a banda de condução, fazendo assim com que seja possível doar ou aceitar elétrons de moléculas que estejam presentes na solução. Assim, o par elétron lacuna pode participar de reações redox com as espécies químicas presentes no meio reacional. Ainda, pode ocorrer reação direta com a lacuna da banda de valência, a qual é fortemente oxidante ou realizar reações de redução na banda de condução (XIAO; XIE; CAO, 2015).

Além de reagir com compostos presentes no meio, há a possibilidade também do catalisador participar de reações redox com íons hidroxila provenientes da água, gerando

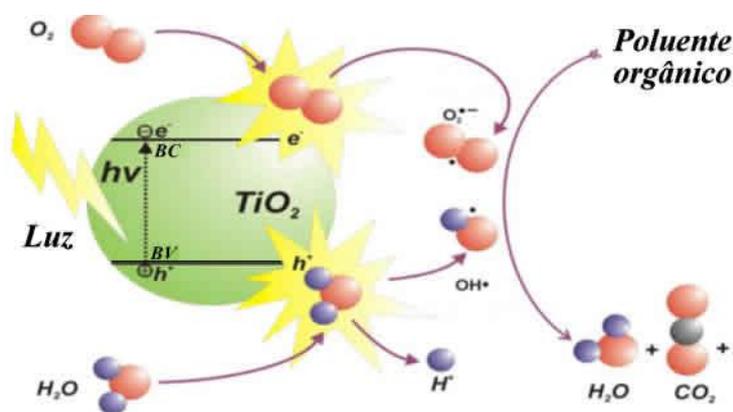


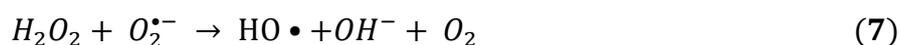
Figura 3 - Representação do esquema de atuação de uma partícula de semicondutor.
Fonte – IBHADON, FITZPATRIK (2013) (adaptado).

radicais hidroxila (HO•) pela oxidação do mesmo (IBHADON; FITZPATRICK, 2013; LIU, et al., 2014; LEE, et al., 2016). A Fig. 3 exemplifica o processo fotocatalítico heterogêneo:

Existe ainda a possibilidade de ocorrerem reações de redução envolvendo o elétron da banda de condução com moléculas de oxigênio presentes no meio (O₂), desta forma gerando o íon radical superóxido (O₂•⁻) podendo produzir H₂O₂. Evitando, portanto, que haja recombinação do par elétron-lacuna havendo uma série de reações de formação e quebra do H₂O₂, que por sua vez, produz HO• (XIAO; XIE; CAO, 2015), como pode ser observado nas equações a seguir:



A partir destas três primeiras reações, poderia ocorrer a formação do peróxido de hidrogênio de duas maneiras possíveis, demonstradas nas reações 4 e 5, onde a partir destas, há a possibilidade de formação dos radicais hidroxila, demonstradas nas reações 6 e 7 (XIAO; XIE; CAO, 2015):



Existe uma grande quantidade de catalisadores utilizados na fotocatalise heterogênea, como por exemplo, o ZnO, CdS, ZnS, TiO₂, Fe₂O₃ que geralmente são óxidos de metais de transição. Neste contexto, cabe destacar que o TiO₂ é mais utilizado como catalisador por apresentar algumas vantagens, como alta fotossensibilidade, elevada estabilidade química, baixo custo, não necessita o uso de reagentes coadjuvantes, valor de bandgap ideal a ser utilizado com radiação UV (artificial/solar) além de não ser tóxico (IBHADON; FITZPATRICK, 2013).

O ZnO também pode ser uma alternativa interessante para algumas aplicações, uma vez que possui características como bandgap aproximado do TiO₂, além de ser estável na sua forma mais comum, a wurtzita. Além disso, tem surgido interesse acerca deste, uma vez que o seu

custo é relativamente mais baixo que o do TiO_2 (KUMAR; RAO, 2015; LIU; WANG; JIANG, 2013; LIU, et al., 2014; AKYOL; BAYRAMOGLU, 2010; LEE, et al., 2016).

Em 2009 Son, Ko & Zoh estudaram a degradação do TCS utilizando o dióxido de titânio (TiO_2) e fotólise. Além destes, Ding, et al. (2013) estudaram a fotólise de um composto de um composto de estrutura muito similar à do TCS, o triclocarban e utilizaram a radiação ultravioleta para estar verificando a possibilidade da sua degradação.

Outros compostos como o ibuprofeno, 2-[4-(2-metilpropil)fenil], também foram estudados utilizando o processo de fotocatalise, como é relatado por Candido, et al. em 2016. Os estudos demonstraram a possibilidade de remoção de carbono orgânico total de até 78% através de radiação artificial. Ou seja, estudos envolvendo este processo atualmente têm sido interessantes e, portanto, tem-se mostrado como um método promissor.

2.3.2. Fatores que influenciam no processo de fotocatalise heterogênea

Na fotocatalise heterogênea há fatores que podem influenciar diretamente a eficiência das reações, estando entre os principais fatores a serem mencionados, o pH e a massa de catalisador utilizada.

a) Efeito do pH

Há relatos na literatura, como demonstrados pelos autores Wu et. al. (2009) e Zhu et. al. (2005) que este parâmetro tem participação importante no processo de fotocatalise, pois influencia diretamente a carga superficial do catalisador, que afeta os processos fotoredox e/ou de transferência de elétrons interfaciais. Por exemplo, em condições alcalinas a carga superficial do TiO_2 fica carregada negativamente, enquanto que em condições ácidas a carga fica positiva.

b) Efeito da massa de catalisador

A massa do catalisador pode ter influência no processo devido a dois principais efeitos, um relaciona-se com a área superficial do fotocatalisador presente no meio reacional, pois este está diretamente ligado à geração dos radicais hidroxila. Além disso, se a massa for muito grande, pode acabar interferindo na penetração da radiação no meio, ou até mesmo impedindo

a penetração da radiação, sendo prejudicial ao desempenho fotocatalítico (WONG; CHU, 2003; WU et. al., 2009).

2.4. ALTERNATIVAS DE IMOBILIZAÇÃO

Para facilitar estudos futuros que avaliem a viabilidade da aplicação dos processos fotocatalíticos, diversos autores têm buscado matrizes para imobilização dos catalisadores. Como exemplo Fostier et. al. (2008) estudaram a imobilização do TiO₂ em garrafas PET para aplicação na fotocatalise heterogênea para oxidação de Arsênio III.

Também autores como Shan, Ghazi & Rashid (2010) relatam alguns critérios que devem ser levados em conta na hora de escolher os suportes para imobilização, sendo eles:

- O suporte deve oferecer uma alta superfície específica de contato;
- Também devem proporcionar uma forte afinidade para a adsorção em relação aos poluentes;
- O catalisador deve ter uma forte adesão no suporte, para que não ocorra a quebra ou que o mesmo não se seja liberado do suporte durante o processo;
- O catalisador não deve sofrer perda da sua atividade catalítica pelo processo de fixação no suporte.

A tabela a seguir traz um resumo de alguns estudos realizados nos últimos dez anos que empregam a FH suportada para degradação de diferentes contaminantes:

Tabela 2 - Estudos de imobilizações de catalisadores

Ano	Autores	Título do estudo	Suporte de imobilização	Método de imobilização
2006	Huang et al.	Aplicações fotocatalíticas de TiO ₂ imobilizado em nanocápsulas de carbono com ferro	Nanocápsulas de carbono contendo ferro	Sol-gel
2006	Chen; Dionysiou	Remoção de ácido 4-clorobenzoico	Aços inoxidáveis	Sol-gel modificado
2008	Damodar; Swaminathan	Degradação de corante Azo	Tubos de PVC	Seco em forno de ar quente por 6 h
2008	Fostier et al.	Remoção de Arsênio de água	Garrafas PET	Tratamento térmico
2009	Yang et al.	Degradação fotocatalítica de 4-clorofenol	Folhas de vidro	Sol-gel e hidrotérmico
2014	Zhang et al.	Imobilização de CdS para descoloração de laranja de metilo	Quitosana	Reação
2014	Cherif, et. al.	Imobilização de TiO ₂ em placas de vidro para degradação de corantes	Placas de vidro	Tratamento térmico

2016	Liang et al,	Imobilização de TiO ₂ para degradação de tolueno	Fibras de carbono ativado	Impregnação-hidrotérmica
------	--------------	---	---------------------------	--------------------------

Como pode ser observado na tabela acima, são diversos os possíveis suportes para imobilização dos catalisadores, havendo, portanto, poucos relatos da utilização de biopolímeros, como o alginato de sódio e a quitosana para a imobilização. Em particular o alginato de sódio, este é biodegradável, atóxico, extraído de algas e possui baixa solubilidade em água (PAWAR; EDGAR, 2012).

Bezbaruah et. al. (2011) relataram que a natureza porosa do alginato de cálcio (obtido a partir do alginato de sódio) permite que o catalisador contido no interior do biopolímero entre em contato com a matriz contaminada, sendo possível a utilização deste suporte em meios aquosos, sendo assim importante no tratamento de amostras ambientais.

2.4.1. Imobilização em alginato de cálcio

O alginato de sódio é um biopolímero linear atóxico, composto por ácidos α -L-gulurônicos e β -D-manurônicos nas posições 1-4 e é uma macromolécula encontrada em células de algas.

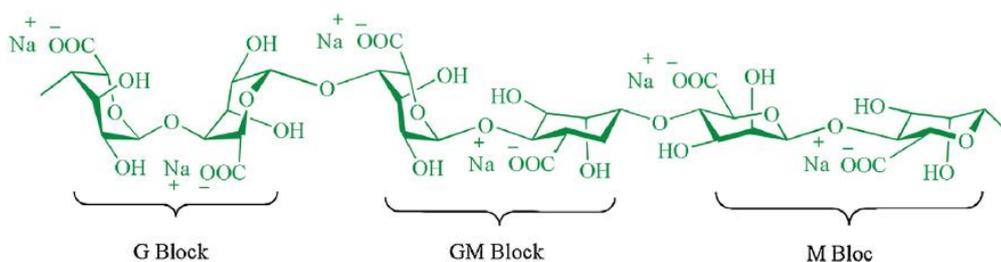


Fig. 1. Chemical structure of sodium alginate (1) as a natural heterogeneous and bifunctional organocatalyst.

Figura 4 – Estrutura química do alginato de sódio.
Fonte- DEKAMIN, et al. (2016).

Além disso, este é conhecido por ser biodegradável e ocorre naturalmente como um polissacarídeo extraído de algas marrons. O seu produto das etapas de imobilização (alginato de cálcio), possui uma baixa solubilidade em água, fazendo com que seja uma boa possibilidade de suporte para imobilização de fotocatalisadores em processos de FH e estudos de aplicabilidade ambiental (BEZBARUAH, et al., 2011; AOKI, et al., 2012).

Além disso, o alginato de sódio possui algumas propriedades que são interessantes para aplicações em PAOs, como o fato deste possuir natureza porosa, podendo permitir o contato do

fotocatalisador com a solução do meio reacional e de não necessitar da utilização de solventes orgânicos durante as etapas de imobilização (BEZBARUAH, et al., 2011). Alguns autores como Gjipalaj & Alessandri (2017) mencionam que este biopolímero é uma ferramenta interessante para a imobilização de fotocatalisadores e totalmente biocompatível, seguro e barato. Além disso, o aumento de tamanho obtido ao final da imobilização facilita grandemente a recuperação do fotocatalisador possibilitando simples processos de recuperação do material.

Demais trabalhos realizando a imobilização de fotocatalisadores em alginato de sódio já foram realizados, tais como os de Zhao, et al. (2014) e Sarkar, Chakraborty & Bhattacharjee (2015), onde ambos os autores obtiveram bons resultados em seus estudos, além de poderem averiguar que mesmo imobilizados, os fotocatalisadores não tinham a sua ação prejudicada.

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GERAL

Estudar o tratamento de águas contaminadas com TCS via fotocatalise heterogênea, utilizando os semicondutores dióxido de titânio (TiO_2) e óxido de zinco (ZnO) nas formas de suspensão e immobilizados em biopolímero, com fontes de radiação artificial e natural.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Desenvolver rotina analítica para a determinação de TCS por cromatografia líquida de alta eficiência;
- ✓ Caracterizar os semicondutores TiO_2 e ZnO ;
- ✓ Otimizar o sistema de fotocatalise heterogênea em reatores de bancada;
- ✓ Imobilizar os semicondutores no biopolímero alginato de sódio;
- ✓ Estudar a degradação de TCS em águas contaminadas artificialmente;
- ✓ Aplicar a condição de melhor desempenho em estudos envolvendo a utilização de radiação solar.

4. METODOLOGIA

4.1. REAGENTES

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico. O TCS (Merck, Alemanha), ZnO (Quimex, Brasil), TiO₂ (Quimex, Brasil) e a acetonitrila utilizada foi de grau cromatográfico (Vetec, Brasil). No processo de imobilização o Alginato de sódio (P.A.) utilizado foi da marca Sigma Aldrich (USA) e o Cloreto de Cálcio (P.A.) da marca Nuclear (Brasil).

Hidróxido de sódio (Neon, Brasil) e ácido sulfúrico (Química Moderna, Brasil) para ajuste de pH quando das soluções necessário.

4.2. CONTROLE ANALÍTICO

4.2.1. Cromatografia líquida de alta eficiência

A determinação do TCS foi adaptada de Verma e Xia (2010) (com modificações) utilizando um cromatógrafo líquido de alta eficiência da marca YL Clarity modelo 9100 equipado com uma pré-coluna, coluna C-18 (Phenomenex) e detector de ultravioleta visível (UV-VIS) onde o comprimento de onda foi monitorado em 280 nm. Para tal, foi construída uma curva analítica com seis (6) pontos em triplicata, para que fosse possível avaliar alguns parâmetros de mérito.

Devido a característica de baixa solubilidade em água do TCS, este foi inicialmente dissolvido em uma solução de concentração de 100 mg L⁻¹ com uma mistura de acetonitrila e água, numa proporção de 70:30 (v/v) e deixada em banho ultrassônico por 10 (min) total solubilização. A partir desta solução mãe, foi construída uma curva analítica constituída de seis (6) pontos sendo eles: 0,1; 0,3; 0,5; 1; 6 e 10 mg L⁻¹.

4.2.2. Análises de carbono orgânico total

Para acompanhamento da remoção do carbono orgânico total das amostras, foi utilizado um Analisador de Carbono Orgânico Total *Shimadzu* TOC-L CSH, com faixa de trabalho de 0 a 200 mg L⁻¹ e R²= 0,999.

4.2.3. Tratamento fotocatalítico de soluções aquosas de triclosan

Os estudos de degradação de TCS foram conduzidos utilizando um reator de bancada, conforme representado na Figura 5.

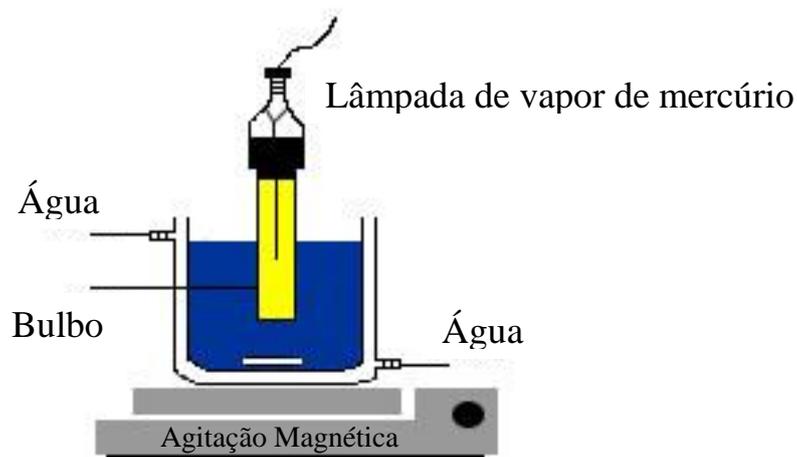


Figura 5 - Reator fotoquímico de bancada utilizado nas reações para a degradação de TCS.
Fonte- O Autor.

Utilizou-se um reator de capacidade de 250 mL, equipado com um agitador magnético e sistema de refrigeração por água. A radiação ultravioleta foi obtida através de uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125W (sem o bulbo protetor), onde esta foi inserida na solução por meio de um bulbo protetor de quartzo. Segundo algumas referências como Benitez, et. al. (2013), Fang, Ling & Shang (2013) e Khan & Berk (2015) lâmpadas deste tipo emitem radiação predominantemente num comprimento de onda de 254 nm.

Para os estudos de degradação utilizando luz solar foi utilizado reatores fotoquímicos solares em escala de bancada de capacidade de 250 mL, equipado com agitação magnética e com abertura superior. A radiação solar foi concentrada utilizando um coletor solar parabólico (Figura 6). A intensidade da radiação solar na região do UV foi medida utilizando-se um radiômetro Sentry modelo ST-513.

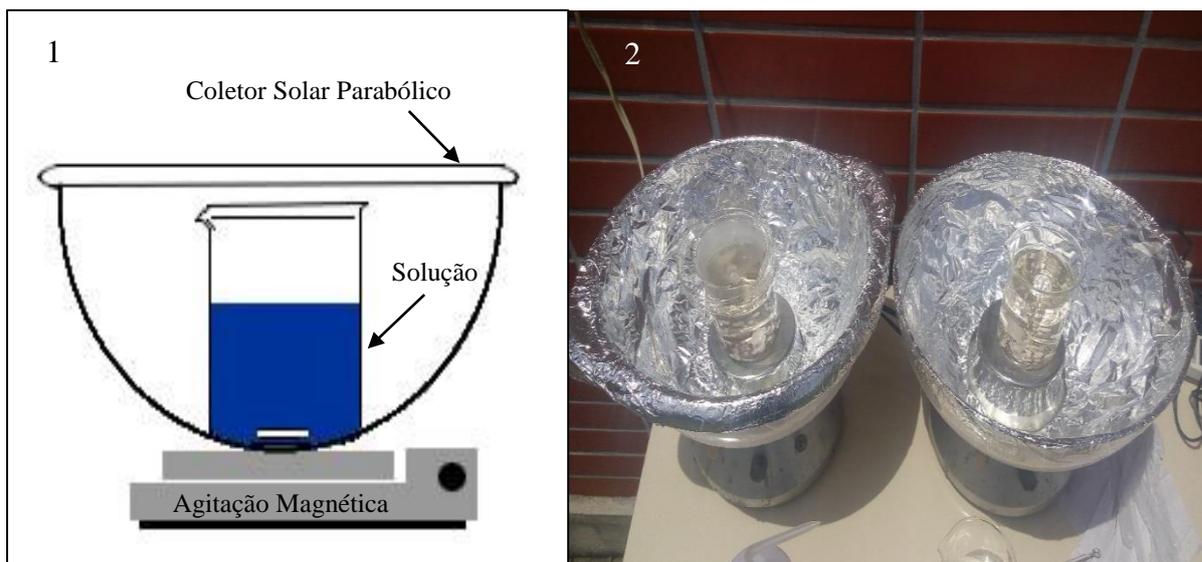


Figura 6 – Reactores utilizados nos procedimentos utilizando fotocatalise solar (1) Esquema (2) Foto.
Fonte - O Autor.

Alíquotas em tempos pré-determinadas foram retiradas e centrifugadas por 15 minutos a 10.000 rpm (rotações por minuto) afim de poder separar o semiconductor. Após, o sobrenadante foi retirado e analisado pelas técnicas descritas nos itens 4.2.1. e 4.2.2. Para analisar a degradação do TCS foi utilizado um tempo de reação de 90 min. Para o planejamento fatorial, o tempo de reação utilizado como resposta foi de 10 min.

4.3. CARATERIZAÇÃO DOS SEMICONDUTORES

4.3.1. Difração de raios X

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um difratômetro (Rigaku) modelo ultime IV no C-LABMU/PROPESP da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

4.3.2. Espectroscopia fotoacústica

As medidas de espectroscopia foram realizadas na Universidade Estadual de Maringá, utilizando uma lâmpada de arco de xênon de 1000 (Oriental Corporation 68820) com um monocromador Oriental Instruments modelo 77250. O feixe de luz modulado utilizado foi um Stanford Research Systems SR540, além desses o microfone foi um Bruel & Kjaer modelo 2639 (12 milímetros de diâmetro). O equipamento ainda constava com um amplificador lock-in EG &G Instruments, modelo 5110.

4.3.3. Espectroscopia de infravermelho

Os espectros de infravermelho foram obtidos em um equipamento da marca SHIMATZU modelo IR PRESTIGI 21 nas dependências do C-LABMU/PROPESP da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

4.3.4. Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo

As imagens de FEG e também de EDS tanto das amostras em pó quanto das esferas, foram realizadas em um Microscópio Eletrônico de Varredura por Emissão de Campo do modelo Mira 3, Tescan nas dependências do C-LABMU/PROPESP da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

4.4. PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS

Para otimizar a condição de maior eficiência de degradação do TCS, realizou-se um estudo preliminar por meio de um planejamento fatorial 2^2 utilizando ponto central. Este corresponde a um planejamento em dois níveis, onde os dois fatores avaliados foram o pH e a concentração de semicondutor no processo de fotocatalise heterogênea.

Os resultados foram analisados utilizando o programa Statistica 7.0. Todos os experimentos foram realizados em temperatura ambiente, utilizando o reator descrito no item 4.2.3.

4.5. IMOBILIZAÇÃO DE SEMICONDUTORES

A imobilização dos semicondutores foi realizada com base na literatura, mediante as metodologias previamente descritas por Bezbaruah et. al. (2011) para o alginato de sódio.

Utilizou-se o alginato de sódio como matriz polimérica, o qual é um biopolímero natural extraído de algas marrons (BEZBARUAH et. al., 2011). Inicialmente o fotocatalisador foi incorporado a uma solução do biopolímero, onde as relações utilizadas foram de alginato de sódio 2% (m/m) e fotocatalisador 1 g L^{-1} , com agitação vigorosa até a homogeneização total. Em seguida a solução viscosa foi gotejada com auxílio de uma bomba peristáltica em solução

de cloreto de cálcio (CaCl_2) 2% (m/m), formando o alginato de cálcio, o qual é insolúvel no meio, gerando as esferas (Figura 7).

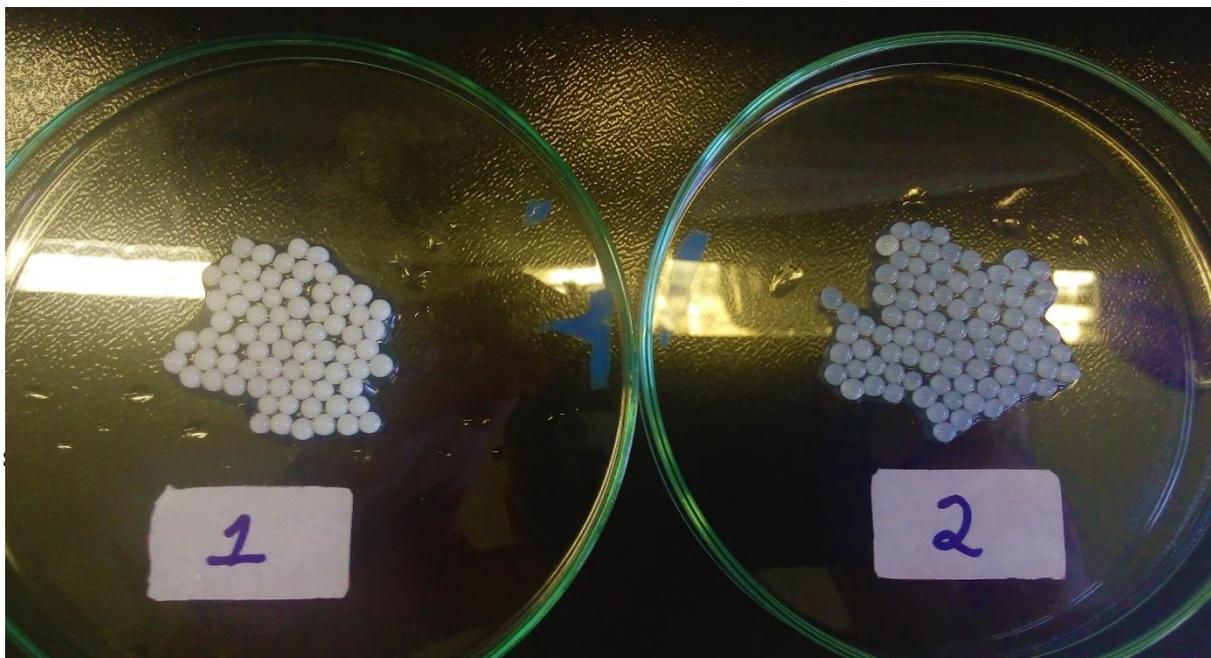


Figura 7 – Esferas de alginato de cálcio geradas durante as etapas de imobilização (1) alginato/ TiO_2 (2) alginato/ ZnO .

Fonte- O Autor.

4.6. TRATAMENTO E DESCARTE DOS RESÍDUOS GERADOS

Os resíduos gerados durante a realização deste trabalho foram segregados e reservados para serem tratados convenientemente em um centro de tratamento, a fim de garantir um descarte seguro.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. DETERMINAÇÃO DO TRICLOSAN

Inicialmente, buscou-se estabelecer uma rotina analítica para identificação e quantificação do TCS. Dentre os métodos disponíveis está a Cromatografia líquida de alta eficiência e a espectrofotometria UV-vis. Alguns autores como Son; Ko; Zoh (2009) trazem as possíveis transformações do TCS a partir da sua degradação, as quais podem ser vistas na figura a seguir:

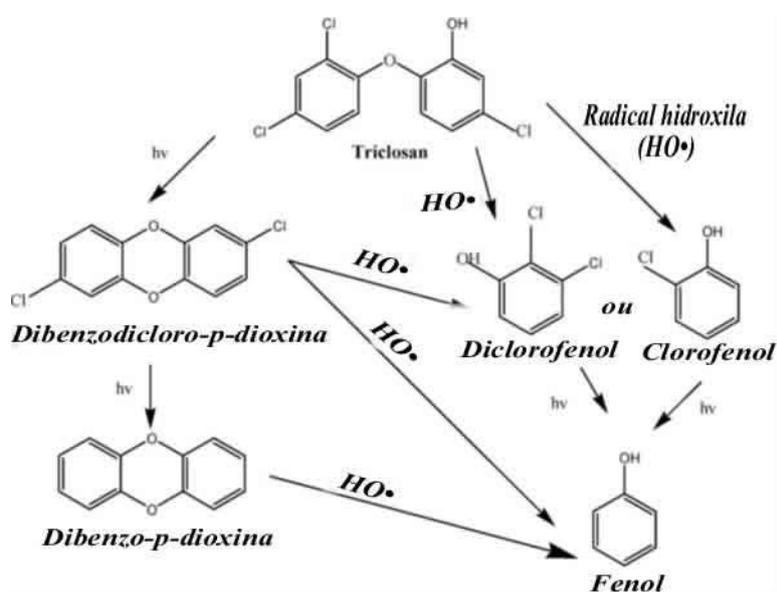


Figura 8 – Mecanismo proposto para a degradação de Triclosan a partir da fotólise ou da fotocatalise.
Fonte – SON, KO, ZOH (2009) (adaptado).

Como podemos observar (Figura 8), quando a estrutura do TCS é submetida a processos de fotólise ou fotocatalise, podem ocorrer a formação de dioxinas e dependendo da intensidade do processo até a formação de fenóis. É importante ressaltar que todos os subprodutos propostos na sua degradação possuem estruturas parecidas, como anéis aromáticos e hidroxilas. Desta forma, não foi viável utilizar a espectroscopia por UV-VIS uma vez que similaridades nas estruturas poderiam acabar gerando interferências nos espectros, ou seja, fazendo com que bandas ficassem sobrepostas ao analisar amostras, impedindo desta maneira com que o TCS fosse quantificado de maneira confiável.

Portanto, a partir destas observações, optou-se por utilizar a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), método que atualmente é amplamente empregado devido a sua grande versatilidade em analisar diferentes compostos, capacidade de seletividade e separação de

misturas, alta sensibilidade em baixas concentrações (podendo ser analisadas amostras em concentrações na faixa de mg L^{-1}) e o fato de que estaríamos diminuindo significativamente a possibilidade dos subprodutos gerados interferirem nas quantificações. Além disto, vários autores como Verma e Xia (2010) e Niu, et al. (2015) já haviam relatado quantificações do TCS via CLAE e obtido bons resultados.

5.1.1. Validação da metodologia para determinação de TCS via CLAE

Para o estabelecimento da rotina analítica para a determinação do TCS foi necessário fazer uma adaptação da metodologia proposta na literatura e conseqüentemente uma validação parcial (VERMA; XIA, 2010). Assim, foi construída uma curva analítica em triplicata com soluções aquosas de TCS, preparadas com acetonitrila/água 70:30 (v/v) com faixa de concentração de 0,1 a 10 mg L^{-1} . A Figura 9 a seguir apresenta a curva de analítica média das três curvas construídas e a Tabela dos parâmetros utilizados para avaliar o desempenho da metodologia utilizada.

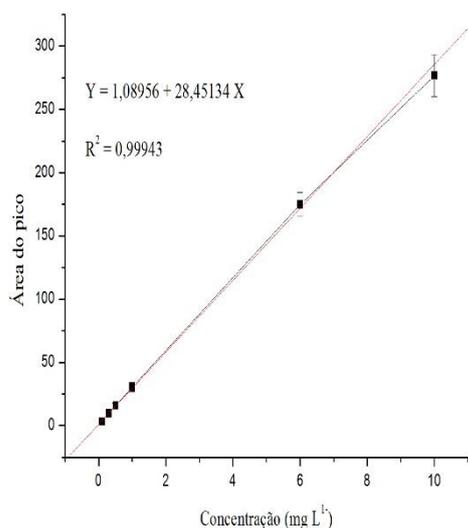


Figura 9 – Curva analítica construída utilizando as médias da triplicata e desvio padrão nas condições estabelecidas para a CLAE.

Fonte – O Autor.

Tabela 3 – Parâmetros de mérito para determinação de TCS por CLAE (0,1 a 10 mg L^{-1}).

Parâmetro	TCS
Coefficiente Linear	1,0896
Coefficiente Angular (L mg^{-1})	28,4513
Coefficiente de correlação linear	0,9994
Límite de detecção (mg L^{-1})	0,3
Límite de quantificação (mg L^{-1})	1,0
Precisão (%)	4,22
Exatidão (%)	95,7 - 111,9

Fonte - O Autor.

A validação é um ponto importante quando se pretende demonstrar que o método proposto é confiável. Pois através desta, é possível assegurar que o método é apropriado aos fins pretendidos (ANVISA 899/03), neste caso para a determinação quantitativa do composto

TCS. Segundo a ANVISA na sua resolução nº 899/03, ao validar um método estamos garantindo que este está atendendo, através de estudos experimentais, as exigências das aplicações analíticas, ou seja, demonstrando que os resultados são confiáveis. Esta ainda cita alguns parâmetros que podem estar sendo aplicados para a validação do método, por exemplo, linearidade, limite de quantificação e intervalo. Neste trabalho, avaliou-se alguns parâmetros de mérito recomendados pela ANVISA E INMETRO com a finalidade de verificar a precisão e exatidão do método do proposto (ANVISA 899/03; INMETRO 008/07).

A curva analítica pode nos dar informações importantes, pois através desta sabemos como o sinal responde a mudança da concentração conhecida do analito. Também podemos determinar coeficiente linear, coeficiente angular e coeficiente de correlação que podem estar sendo utilizados. Segundo o INMETRO a determinação da sensibilidade é realizada através do coeficiente angular e quanto maior este mais sensível será o método (ANVISA 899/03; INMETRO 008/07).

A linearidade mostra a capacidade de um método analítico em produzir resultados que correspondam proporcionalmente à concentração do analito nas amostras, num determinado intervalo de concentração do analito de interesse (INMETRO 008/07). A verificação da linearidade é frequentemente feita através do coeficiente de correlação linear (R^2), onde normalmente o critério mínimo aceitável deste coeficiente é de 0,99, pois quanto mais próximo de 1,0 este valor for, menor a dispersão dos pontos experimentais (ANVISA 899/03). Este mesmo parâmetro foi utilizado neste trabalho para verificar a linearidade do método, tendo o seu valor superior ao mínimo mencionado ($R^2 = 0,999$) e estando assim dentro do aceitável para a utilização de acordo com a ANVISA.

A precisão do método foi determinada utilizando a expressão do desvio padrão relativo (DPR), uma vez que este permite verificar a dispersão de resultados com ensaios independentes, amostras semelhantes ou padrões em condições definidas (ANVISA 899/03; INMETRO 008/07).

Para este parâmetro a ANVISA sugere que o valor máximo a ser empregado como aceitável para a metodologia a ser utilizada seja de 5%. Para tal verificação, foram realizadas cinco (5) determinações de uma amostra e o valor encontrado foi de 4,22%, estando dentro da faixa sugerida e afirmando assim a concordância dos resultados obtidos pelo método. Apresentando os valores encontrados para o cálculo do DPR, a concentração média determinada das cinco leituras, foi de $3,63 \pm 0,15 \text{ mg L}^{-1}$ (ANVISA 899/03).

A exatidão mostra o quão próximo os resultados analisados pelo método estão do valor verdadeiro, para isso, seguindo as recomendações da ANVISA, calculou-se a exatidão utilizando a seguinte equação:

$$Exatidão = \frac{Conc. media experimental}{Conc. teórica} \times 100 \quad (1)$$

As recomendações da ANVISA e também do INMETRO são de que devem ser feitas ao mínimo 9 análises que contemplem aproximadamente toda a faixa de trabalho. Para isto, foram escolhidos três pontos de concentração baixa, média e alta ($0,9 \text{ mg L}^{-1}$, $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ e $9,0 \text{ mg L}^{-1}$) onde a variação da exatidão nestes pontos ficou entre 95,74% e 111,9%. O que ambos os órgãos recomendam é que esta faixa deve ser estreita, a ANVISA ainda diz que a faixa deve estender-se entre 80 – 120%, fazendo desta maneira com que o resultado encontrado atenda às recomendações de ambos (ANVISA 899/03; INMETRO 008/07).

Outro parâmetro estudado foi o limite de detecção (LD), que pode ser definido como a menor concentração do analito que pode ser medida e declarada com 95% a 99% de confiança afirmando assim, que é superior a zero. Porém este parâmetro não necessariamente quantifica esta concentração mínima determinada, sob as condições experimentais estabelecidas (ANVISA 899/03; INMETRO 008/07). As estimativas destes cálculos foram realizadas seguindo as sugestões de método cromatográficos da ANVISA, utilizando o desvio padrão do intercepto com o eixo Y multiplicado por 3 e dividido pela inclinação da curva.

Desta forma, o resultado deste parâmetro foi de $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ de TCS, ou seja, com este resultado é possível realizar a verificação da presença do TCS em concentrações próximas a menor concentração proposta na curva, que foi de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$, podendo assim ser detectada até 97% a degradação do TCS.

Os cálculos de limite de quantificação (LQ) foram realizados seguindo a mesma base do LD, porém desta vez multiplicando o intercepto com o eixo Y por 10. A informação que obtemos deste parâmetro, é de a menor concentração do analito estudado que pode ser quantificada de forma aceitável com precisão e exatidão. O valor para o LQ no método proposto foi de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ possibilitando que a degradação do TCS possa ser quantificada com confiabilidade em até 90% da maior concentração proposta na faixa de estudo, podendo considerar o LQ obtido como suficiente para avaliar a degradação do TCS na faixa de concentração estudada (ANVISA 899/03; INMETRO 008/07).

Nas condições apresentadas, e com resultados satisfatórios obtidos na validação parcial do método, os picos obtidos nos cromatogramas ficam num tempo de retenção de cerca de 7 min e com boas resoluções ficando evidente a sensibilidade do método em relação as variações de concentrações do composto. A Figura 10, a seguir, traz alguns cromatogramas obtidos durante as análises.

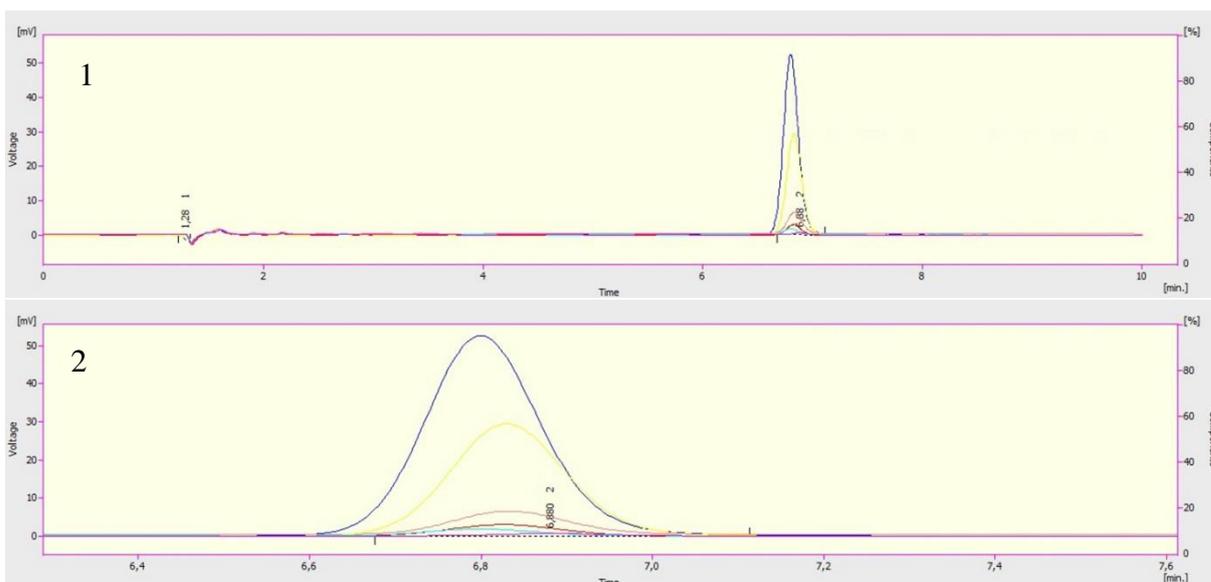


Figura 10 – (1) Cromatograma apresentando a análise de CLAE com 10 min de corrida com todas as áreas da curva analítica. (2) Cromatograma 1 aproximado.
Fonte - O Autor.

5.1.2. Análises por carbono orgânico total

Como discutido anteriormente, é também importante acompanhar se o TCS e o intermediários de reação estão sendo degradados (ou seja, se está ocorrendo a mineralização do TCS até a formação de CO₂, água e alguns íons inorgânicos). Como estabelecer novas rotinas analíticas via CLAE para cada possível subproduto se tornaria uma tarefa inviável, optou-se por acompanhar a remoção de carbono orgânico total das amostras. Desta maneira, quanto maior remoção do carbono orgânico mais eficiente o processo quanto a mineralização do TCS.

Alguns autores também já realizaram este tipo de acompanhamento a fim de verificar a mineralização do TCS em diferentes processos de degradação, como Son; Khim; Zoh (2010) e Liu; Wang; Jiang (2013) que relataram em seus trabalhos.

5.2. CARACTERIZAÇÃO DOS SEMICONDUTORES

5.2.1. Dióxido de titânio comercial livre

A caracterização deste semicondutor é um ponto importante, pois como a sua síntese pode variar, a sua estrutura também pode apresentar formas diferentes. Segundo Ibadon; Fitzpatrick (2013) o TiO_2 pode apresentar até três formas diferentes, sendo elas a anatase e rutila as mais comuns e a brookita mais instável e que, portanto, é dificilmente encontrada. Também, é mencionado que dentre as três possíveis, a que possui maior atividade catalítica é a anatase.

Segundo Dambournet; Belharouak; Amine (2010) e Shahini; Askari; Sadrnezhaad (2011) tanto a fase anatase quanto a rutila são tetragonais enquanto que a brookita é ortorrômbica. A Figura 11 apresenta as diferentes estruturas entre as fases:

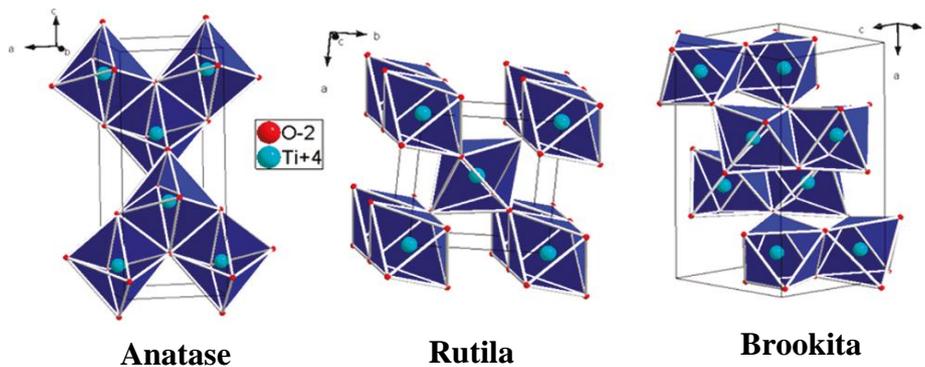


Figura 11 – Representação das fases anatase, rutila e brookita do TiO_2 .
Fonte – DAMBOURNET, BELHAROUAK, AMINE (2010) (adaptado).

As estruturas rutila e anatase são diferenciadas pelas distorções e pelas disposições de seus octaedros, uma vez que ambas são compostas por um átomo de titânio envolvido por seis átomos de oxigênio (DAMBOURNET; BELHAROUAK; AMINE, 2010).

5.2.1.1. Difração de raios X do TiO_2 livre

Análises por difração de raios X foram utilizadas para identificar qual das possíveis fases (ou mistura) estava presente no TiO_2 . A Figura 12, mostra o difratograma obtido do pó de TiO_2 :

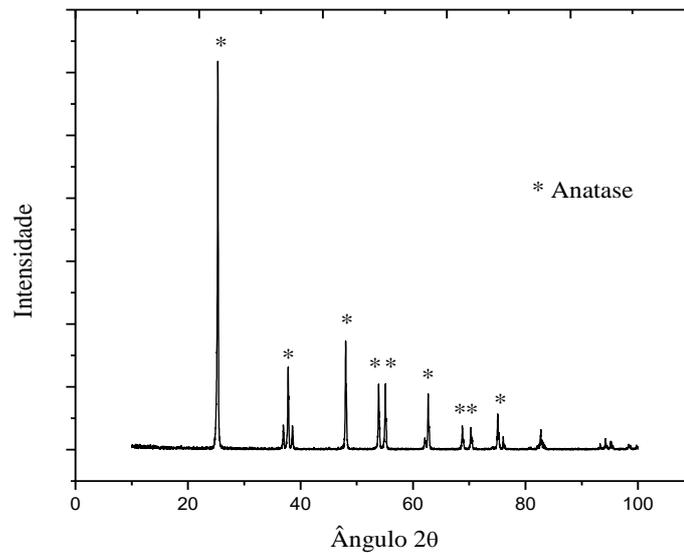


Figura 12 – DRX obtido do TiO_2 comercial livre contendo a fase anatase.
 Fonte - O autor.

De acordo com Akgul, et al. (2013), Shirke, et al. (2011) e Shahini; Askari; Sadrnezhaad (2011) e pela comparação dos principais picos ($25,28^\circ$, $37,80^\circ$, $48,05^\circ$, $53,91^\circ$, $55,06^\circ$, $63,07^\circ$, $69,23^\circ$, $70,89^\circ$ e $75,38^\circ$) e a não observação dos picos característicos das fases rutila e brookita pode-se determinar que o titânio utilizado neste trabalho trata-se da fase anatase pura.

5.2.1.2. Espectroscopia fotoacústica do TiO_2 livre

As análises de espectroscopia fotoacústica permitiram verificar o tamanho do bandgap dos catalisadores, que é a diferença entre a banda de valência e a banda de condução do material. Com os resultados obtidos, foi possível comparar com a literatura e verificar se este tamanho tinha relação com a fase do catalisador apresentada na DRX. Portanto, o resultado está representado na Figura 13.

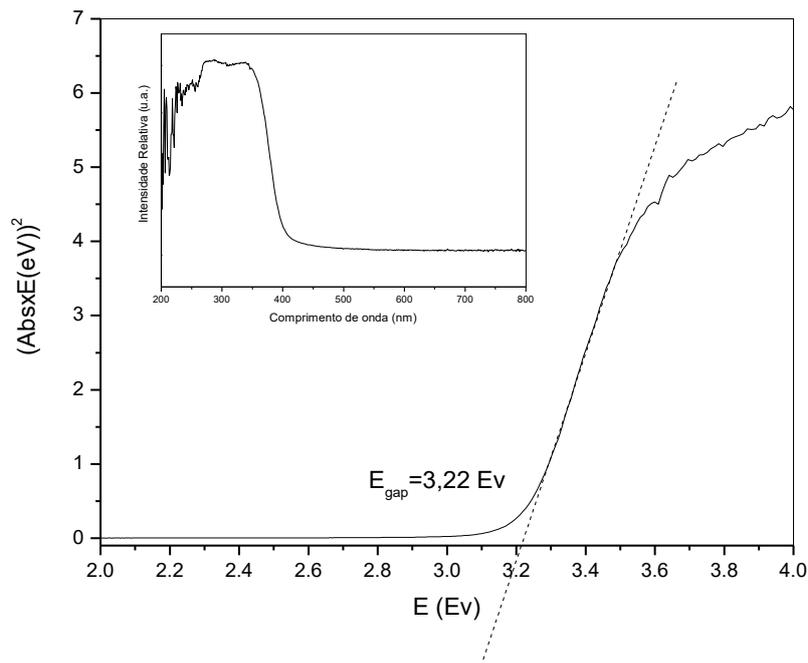


Figura 13 – Análise por PAS realizada para o TiO₂ livre.
Fonte - O Autor.

O resultado encontrado foi comparado com os trabalhos de Lenzi, et al. (2011), Ibadon & Fitzpatrick (2013) e Dette, et al. (2014), onde relatam em seus trabalhos utilizando o TiO₂ também na fase anatase, que o bandgap é aproximadamente de 3,2 eV. Os resultados semelhantes a da literatura foram encontrado neste trabalho (3,22 eV) (Figura 13). De acordo com a literatura para outras fases o bandgap pode variar um pouco, por exemplo, o da fase rutila que possui bandgap próximo de 3,0 eV.

Ainda, a partir dos dados obtidos e utilizando a equação de Planck mostrada a seguir podemos estimar o λ :

$$\lambda = \frac{hc}{E_{gap}} = \frac{1240 \text{ eV nm}}{E_{gap}} \quad (2)$$

Onde λ é o comprimento de onda, h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz no vácuo e E_{gap} é a energia de bandgap.

Utilizando o valor de bandgap encontrado e substituindo na fórmula, podemos estimar aproximadamente qual o comprimento que o material está absorvendo, permitindo prever a faixa do espectro eletromagnético necessário para ativar o semiconductor (LENZI, et al., 2011).

Substituindo os valores, o comprimento de onda encontrado é de 385,1 nm, ou seja, podemos estimar que este material pode estar atuando como catalisador na faixa do ultravioleta (UV) mas também com a faixa do visível (VIS) próximo. A princípio, estes valores sugerem que a utilização da radiação solar pode trazer bons resultados.

Esta faixa encontrada também é mencionada em trabalhos como o de Ibadon & Fitzpatrick (2013) onde relatam que para a ativação do TiO₂ da fase anatásica comprimentos da onda na faixa de 387 nm devem ser utilizados.

5.2.1.3. Espectroscopia por infravermelho do TiO₂ livre

O espectro de infravermelho permitiu verificar quais as características do material sob a forma de pó. O resultado obtido é mostrado na Figura 14.

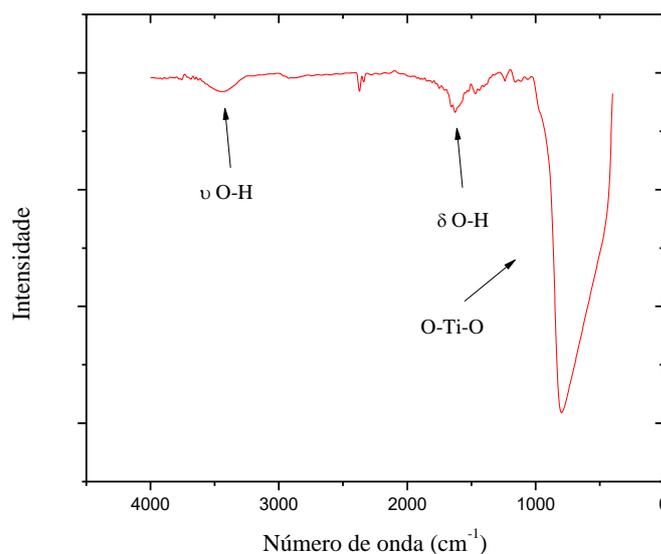


Figura 14 – Espectro de IV do TiO₂ livre.
Fonte - O Autor.

O espectro obtido foi comparado com os trabalhos de Arbuj, et al. (2010) e Yu, et al. (2007), que segundo os autores o pico observado na região entre 3600-3400 cm⁻¹ é correspondente ao estiramento de ligações νO-H, que por sua vez essas mesmas ligações também apresentam um pico característico da deformação angular δ(OH) na região próxima de 1630 cm⁻¹. Na região de impressão digital, a banda na faixa entre 500-1250 cm⁻¹ pode ser atribuído a ligação O-Ti-O. Os grupos hidroxila identificados na superfície através deste espectro são reconhecidos por exercerem um papel importante no processo de fotodegradação.

5.2.1.4. Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo do TiO₂ livre

A morfologia do TiO₂ foi investigada através da técnica de FEG, para isto utilizou-se a aproximações do pó de 10 kx e 50 kx que nos permitiram ver claramente o tipo de morfologia resultante da síntese utilizada no processo de fabricação. A Figura 15 apresenta as imagens.

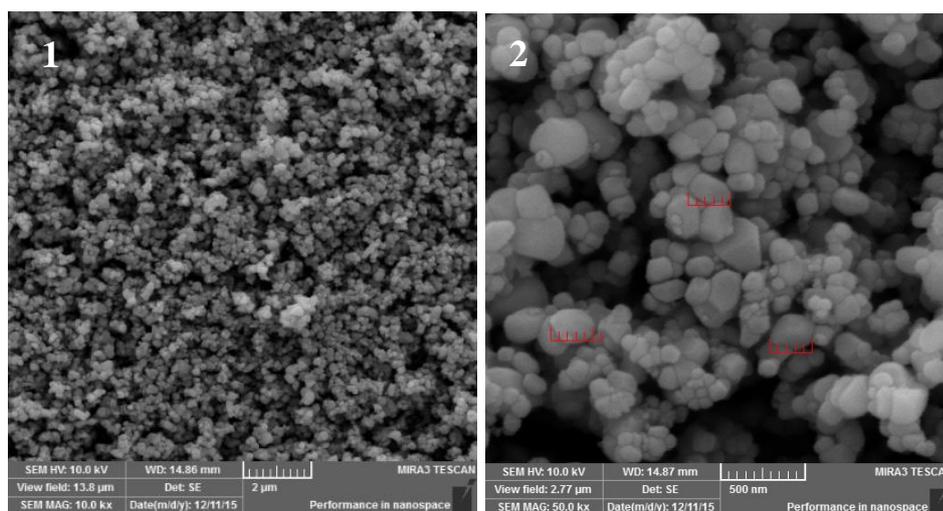


Figura 15 – Imagens de FEG do TiO₂ comercial livre com aproximações de (1) 10 kx e (2) 50 kx.

Fonte - O Autor.

A partir da Figura 15 imagem 1 podemos notar que os tamanhos em geral das partículas são aproximados e tendem a ser uniforme, podendo ser observado a formação de alguns pequenos aglomerados por toda a imagem. Na imagem 2, podemos ver que no geral a morfologia segue uma tendência uniforme sendo próxima de uma forma hexagonal por toda a área analisada.

Para corroborar para a determinação do tamanho das partículas, utilizamos a escala da régua fornecida pelo próprio software das imagens para investigar uma média de algumas formas que poderiam ser facilmente medidas. Medindo três formas que estavam evidentes e fazendo uma média o tamanho aproximado das partículas (250 nm, 250nm e 251 nm) fica de $251 \pm 1,15$ nm.

Na imagem fica claro que este tamanho varia tanto para mais quanto para menos, mas o que podemos verificar a partir desta aproximação é que possivelmente as partículas não podem ser definidas como nanopartículas, que seria o tamanho ideal para utilização deste catalisador na forma de suspensão. Esta informação é relevante, porque se trabalhando com partículas

muito pequenas, como aparentemente é o caso, o catalisador fornece uma grande área superficial.

Atualmente, é consenso de que para um material ser caracterizado como nanopartículas deve ter dimensões externas num intervalo de 1 a 100 nm, este conceito é atualmente aceito também pela Comissão Europeia que é citada nas definições por vários autores (CALZOLAI; GILLILAND; ROSSI, 2012; THE EUROPEAN COMMISSION, 696/EU/2011).

Diversos autores já relataram terem trabalhado com TiO_2 em tamanhos de nanopartículas, como Lu, Liu & Chen (2015) onde os mesmos obtiveram comercialmente com tamanho aproximado de 21 nm. Outros trabalhos como o de Salameh, et al. (2015) conseguiram sintetizar o material com tamanhos de 2 – 3 nm (aumentando de tamanho nas semanas seguintes).

A partir destes resultados de caracterização, foi possível identificar que o material que seria utilizado nas etapas de fotocatalise possuía como única fase a anatase bastante cristalina, a qual segundo alguns trabalhos como Ibadon & Fitzpatrick, (2013) e Shahini, Askari & Sadrnezhad (2011) falam que esta fase possui fotoatividade superior as demais.

Em concordância com os dados de DRX os resultados apresentados pela PAS nos indicaram o mesmo caminho para esta fase, inclusive entrando em concordância com as literaturas consultadas (LENZI, et al., 2011; IBHADON; FITZPATRICK, 2013; DETTE, et al., 2014). Colaborando com estas informações, o espectro de IV característico deste material permitirá a identificar a presença do mesmo nas esferas de alginato de cálcio. Da mesma maneira, as imagens por FEG demonstraram uma uniformidade do material e a faixa de tamanho de partícula.

5.2.2. Óxido de zinco comercial livre

Da mesma maneira que o TiO_2 este óxido também pode variar a sua estrutura dependendo da maneira em que é sintetizado, para isto realizou-se as mesmas etapas de caracterização para identificar qual ou quais fases estaríamos trabalhando durante os estudos.

Para o ZnO também há a possibilidade de haver três fases distintas, sendo elas a wurtzita, sal de rocha e blenda de zinco. As estruturas cristalinas que representam as três fases são as seguintes, onde as esferas cinzas representam o zinco e as esferas pretas representam o oxigênio (ÖZGÜR et al., 2005):



Segundo Shi, et al. (2014) e Kulkarni, et al. (2011) dentre as três estruturas, a mais comum e termodinamicamente estável é a wurtzita onde o seu cristal tem estrutura hexagonal e cada átomo de zinco é coordenado tetraédricamente com quatro átomos de oxigênio.

5.2.2.1. Difração de raio X do ZnO livre

Para identificar a fase do óxido ou a mistura de fases, foi realizada uma Difração de raios X (Figura 17) do pó de ZnO, pois diferentes organizações da estrutura do ZnO poderiam fazer com que houvesse uma diferença na ação catalítica do mesmo.

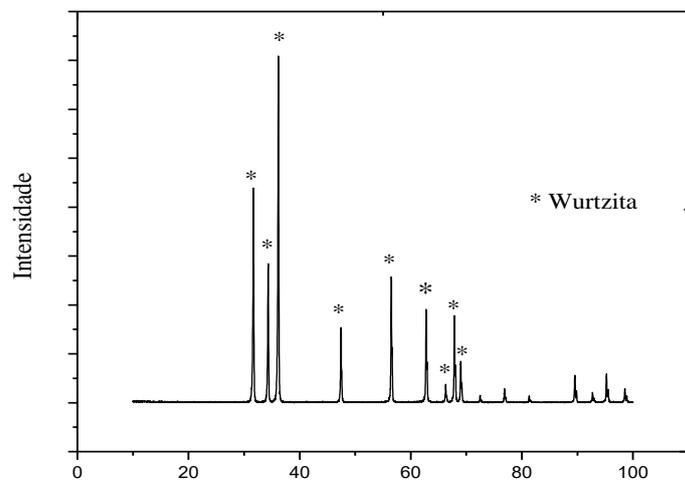


Figura 17 - DRX do ZnO comercial livre na fase Wurtzita.
 Fonte - O Autor.

O resultado foi comparado com difratogramas de Akgul, et al. (2013), Zhang, et al. (2014) e Zhao, Li & Lou (2014) podendo ser identificada dentre as três possíveis apenas a fase hexagonal wurtzita (JCPDS nº 36-1451), a qual é relatada como a mais estável, além de não terem sido identificados picos de possíveis impurezas ou outras fases.

5.2.2.2. Espectroscopia fotoacústica do ZnO livre

A análise por PAS permitiu determinar o potencial do bandgap do material utilizado. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 18, que corroboraram com os de DRX, pois confirma a fase presente no óxido.

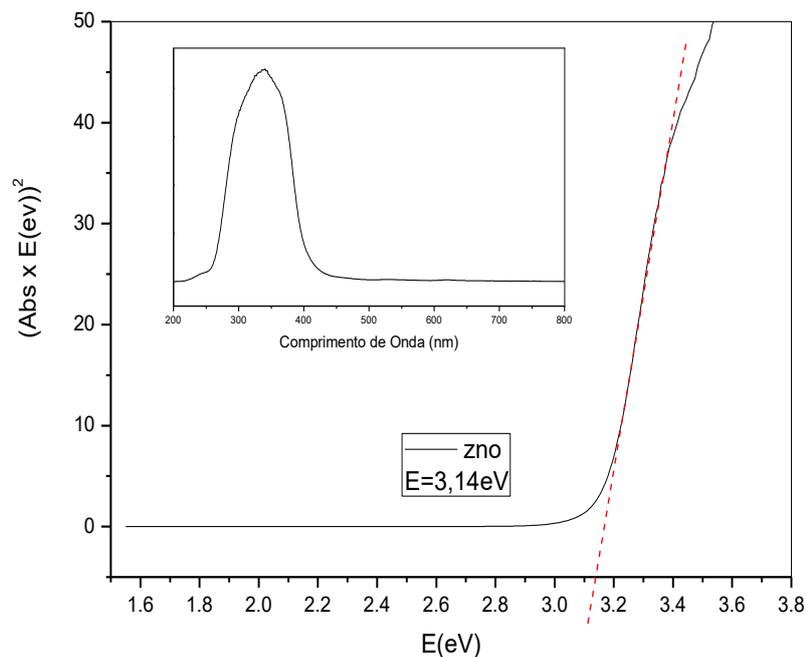


Figura 18 - Análise por PAS realizada para o ZnO livre.
 Fonte - O autor

O bandgap encontrado (3,14 eV) está de acordo com os valores informados na literatura para a ZnO na fase wurtzita, pois os valores são citados de maiores ou iguais a 3 eV ou na faixa de 3,2 a 3,4 eV (AKGUL, et al., 2013; ZHANG, et al., 2014). Em comparação com o TiO₂ a faixa de bandgap deste óxido é muito próxima, uma vez que a literatura relata que para este (TiO₂), o bandgap pode variar entre as fases anatase e rutila de 3,0 a 3,2 eV, esta pequena diferença de energia entre os óxidos, pode ser uma vantagem para o ZnO, uma vez que desta maneira ele tem características próximas ao TiO₂, que atualmente é o catalisador mais utilizado (SCANLON, et al., 2013; LEE; YOU; PARK, 2012).

Utilizando novamente a fórmula apresentada anteriormente para o TiO₂, obtemos a estimativa de que o ZnO absorve radiação num comprimento de onda próximo de 394,9 nm, mesma região que é apresentada no gráfico em menor escala na Figura 17. Este valor, assim como no caso anterior, também está muito próximo da região do visível, podendo assim ser considerada uma vantagem na utilização destes dois catalisadores.

5.2.2.3. Infravermelho do ZnO livre

A finalidade da obtenção deste espectro foi a mesma do caso anterior, ou seja, para fins de comparação com o espectro das esferas e para poder ajudar a verificar a presença do mesmo.

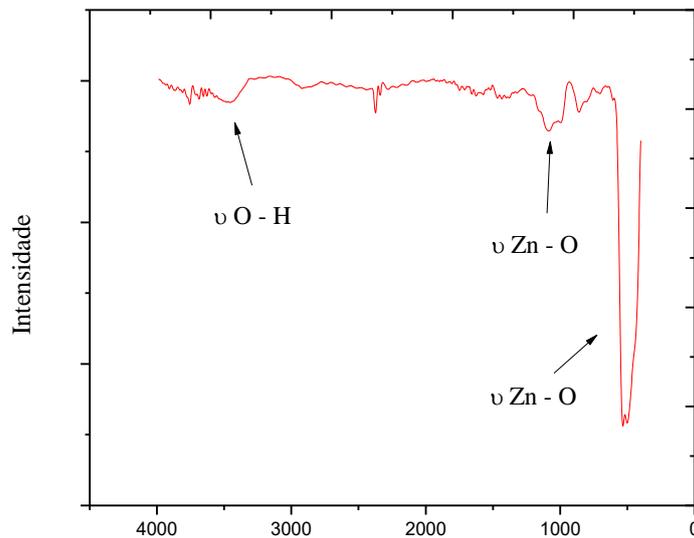


Figura 19 – Espectro de IV do ZnO livre.
Fonte - O Autor.

Com base na literatura é possível identificar no espectro a banda característica, que é caracterizada intensa na região próxima de 500 cm^{-1} e outra próxima de 1000 cm^{-1} como estiramento de ligações Zn – O (RAMANI; PONNUSAMY; MUTHAMIZHCHEL, 2013; KUSSUMAN, et al., 2016). Além desta também pôde ser percebida uma banda fraca na região de $3550 - 3450\text{ cm}^{-1}$ que é atribuída a estiramento de ligações O – H, que poderiam estar na superfície do catalisador (RAMANI; PONNUSAMY; MUTHAMIZHCHEL, 2013; KUSSUMAN, et al., 2016).

5.2.2.4. Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo do ZnO livre

Para obtenção das imagens por FEG do ZnO utilizado em suspensão utilizaram-se aproximações de 10kx e 30 kx para poder estar analisando a morfologia do mesmo. Os resultados são demonstrados na Figura 20:

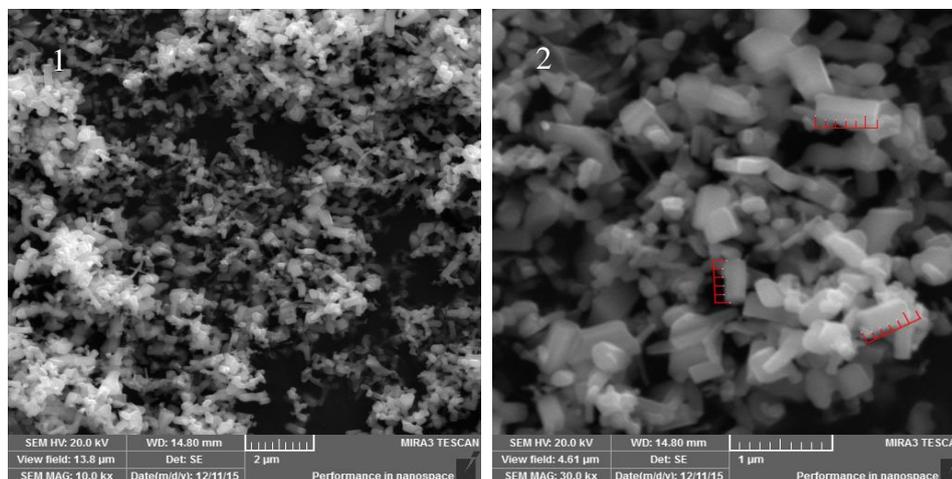


Figura 20 - Imagens de FEG do TiO_2 comercial livre com aproximações de (1) 10 kx e (2) 30 kx.
Fonte – O Autor.

A partir da imagem representada pelo número 1 acima, é possível identificar que as características morfológicas do mesmo não seguem uma tendência uniforme, variando entre formas geométricas hexagonais e retangulares. Além disto, também pode-se observar a formação de alguns aglomerados.

Na imagem 2 fica mais evidente esta variação entre as formas. Como observado os valores aproximados dos tamanhos foram de $0,5 \mu\text{m}$, $0,55 \mu\text{m}$ e $0,6 \mu\text{m}$. Fazendo uma média destes três, o tamanho aproximado das partículas é de $0,55 \pm 0,05 \mu\text{m}$ ($550 \pm 50 \text{ nm}$).

Em comparação com trabalhos já publicados, o tamanho de partícula utilizado é relativamente grande, pois Choi, et al. (2014) relatam que trabalham com ZnO comercial de tamanhos aproximados de 20 nm. Além deste vários outros trabalhos de síntese de ZnO também são relatados como o de Vignesh, et al. (2012) onde os autores produziram o material e conseguiram o mesmo em escala de nanopartículas (aproximadamente 21,5 nm).

Desta maneira, o material utilizado neste trabalho, possivelmente não pode ser caracterizado como nanopartículas, tamanho ideal para atuação utilização em suspensão, mas tendo esta estimativa de tamanho pode-se verificar que o material está consideravelmente próximo da faixa mencionada.

Assim, a partir da caracterização deste catalisador informações relevantes foram levantadas, levando a identificar como única fase presente do ZnO a wurtzita, com bandgap

coerente para esta fase e comprimento de onda de absorção para a sua ativação próxima da região do visível.

Além disto, as imagens por FEG ajudaram a verificar a morfologia do material que não seguia uma uniformidade como no caso anterior, mas que segundo uma estimativa o material acaba não se enquadrando na categoria de nanopartículas, mas fica numa faixa próxima.

5.2.3. Caracterização do TiO₂ imobilizado

Para verificar à presença do catalisador, morfologia das esferas, tamanho médio e dispersão pela superfície, realizou-se uma caracterização das esferas de alginato de cálcio. Para isso, utilizamos técnicas de PAS, Infravermelho, FEG, EDS tamanho das esferas e análise gravimétrica.

O resultado da análise por PAS foi comparado com o obtido para o livre, desta maneira foi possível verificar se a etapa de imobilização afeta o bandgap do catalisador.

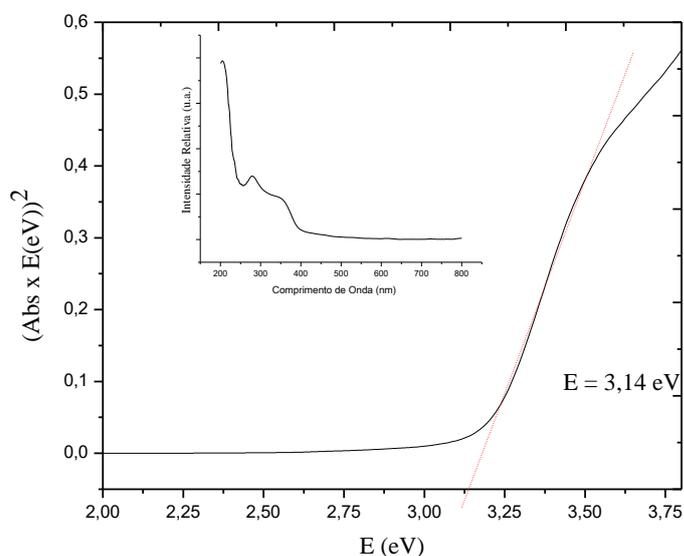


Figura 21 – Análise de PAS para o TiO₂ imobilizado.
Fonte - O Autor.

Comparando com o resultado do TiO₂ comercial (3,22 eV) podemos perceber que a faixa de trabalho do catalisador praticamente não mudou, o mesmo pode ser observado comparando a faixa de ativação que aplicando na fórmula apresentadas indica um comprimento de onda de 394,9 nm enquanto que para o livre era de 385,1 nm.

A Figura 22, apresenta a comparação entre os espectros de IV do alginato de sódio, do TiO_2 discutido anteriormente na seção 5.2.1.3 e do TiO_2 imobilizado.

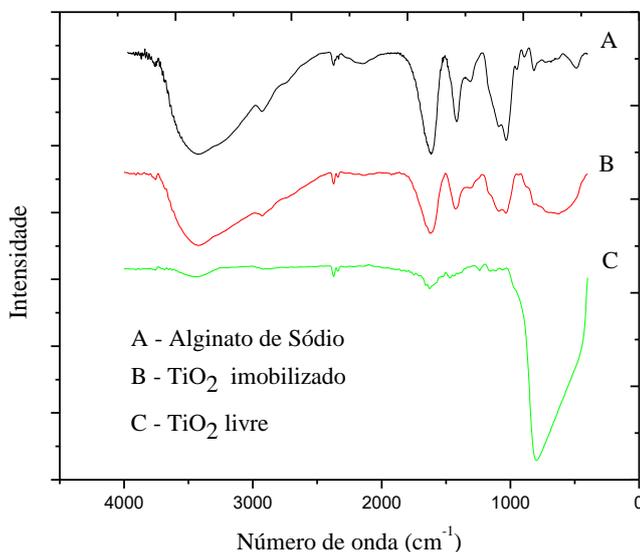


Figura 22 – Comparação entre os espectros de IV do TiO_2 .
Fonte - O Autor.

No espectro A, referente ao alginato de sódio foi possível identificar as bandas de estiramento de ligações O – H na faixa de 3550 - 3450 além de estiramentos de C-H sp^3 entre 3000 – 2840 cm^{-1} . Também característicos da estrutura de alginato de sódio, pode ser observada uma banda entre 1800 – 1650 cm^{-1} de ligações C = O. Outra banda observada foi na região entre 1190-990 cm^{-1} que pode ser atribuída a estiramento de ligações C-O-C (PAVIA, 2010; PRETSCH, 2009).

Estas mesmas bandas podem ser vistas no espectro B, que corresponde as esferas de alginato contendo o catalisador. Também é possível ver um aumento da banda na região próxima da banda característica do TiO_2 que fica na região entre 500-1250 cm^{-1} , nos indicando, portanto, que após as etapas de imobilização, o catalisador está presente nas esferas (ARBUJ et. al., 2010; YU et. al., 2007).

Para obtenção as imagens de FEG utilizamos aproximações de 50x e de 5 kx que nos permitiram ver a morfologia da esfera.

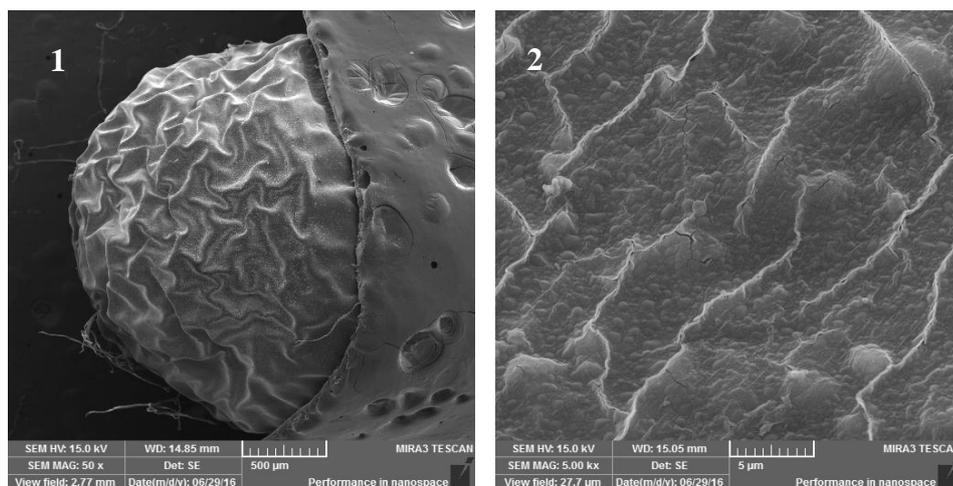


Figura 23 – FEG do TiO_2 imobilizado em esferas de alginato de cálcio (1) aproximação de 50x (2) 5 kx. Fonte - O Autor.

Na Figura (23), podemos perceber que a superfície é rugosa por toda a área analisada, além de que na imagem aproximada podemos ver pequenas saliências distribuídas também por toda a imagem, o que podem estar ligadas a presença do catalisador na superfície do material, uma vez que as imagens por FEG demonstravam estruturas irregulares e semelhantes às que podem ser vistas na imagem.

Para complementar as imagens de FEG realizou-se também análises por EDS de três regiões diferentes, para poder comprovar se de fato o TiO_2 está presente na superfície da esfera, o resultado obtido é mostrado na Figura 24.

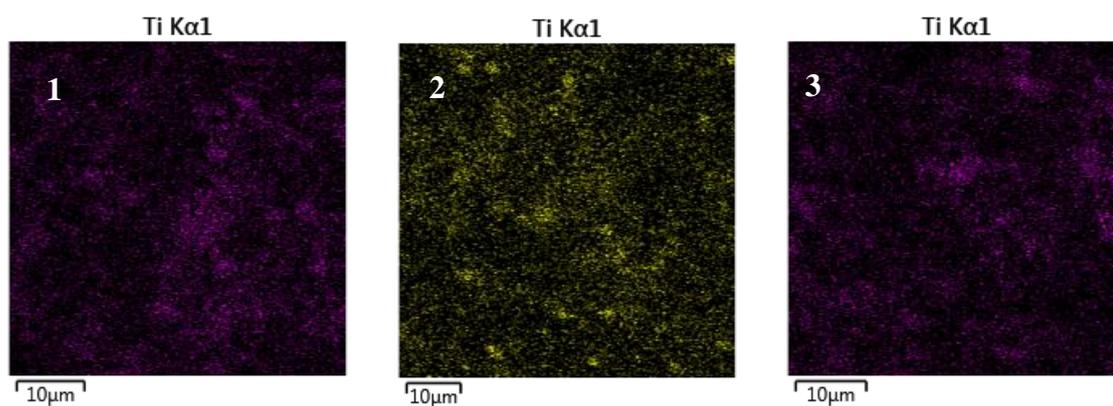


Figura 24 – Análise de EDS da superfície das esferas de alginato de cálcio contendo TiO_2 os números 1, 2 e 3 são respectivamente as três regiões analisadas na esfera. Fonte - O Autor.

A imagem obtida demonstra que nas três regiões analisadas possuem o Ti referente ao óxido disperso praticamente de maneira uniforme, levando a supor que possivelmente as

saliências observadas nas imagens por FEG poderiam ser o TiO_2 disperso e, portanto, possivelmente este óxido está disposto desta maneira por toda a esfera.

Colaborando com estes resultados, ainda realizou-se medidas simples dos tamanhos das esferas com o auxílio de uma régua, onde foi possível verificar um tamanho médio para um total de 10 esferas medidas de $3,85 \pm 0,24$ mm. Esferas deste tamanho foram buscadas, pois esferas muito grandes poderiam acabar se quebrando facilmente devido ao peso, uma vez que a agitação utilizada nos processos fotocatalíticos de bancada foi magnética ou ainda esferas muito pequenas poderiam ser de difícil separação do produto final.

Por fim da caracterização das esferas, foram realizadas análises gravimétricas para quantificação do TiO_2 por esfera. Este método é muito simples, mas é amplamente conhecido e traz bons resultados de suas análises, uma vez que fora o catalisador, todos os outros constituintes das esferas eram de matéria orgânica. Como resultado, a média de TiO_2 por esfera foi de $0,267 \pm 0,0577$ mg. Assim, para os estudos de bancada apenas eram calculadas as quantidades de esferas proporcionalmente aos volumes a serem utilizados.

5.2.4. Caracterização do ZnO imobilizado

Da mesma maneira que para o TiO_2 , analisamos o bandgap das esferas contendo o ZnO. Anteriormente o resultado para este catalisador livre foi de 3,14 eV, mencionado como muito próximo do TiO_2 .

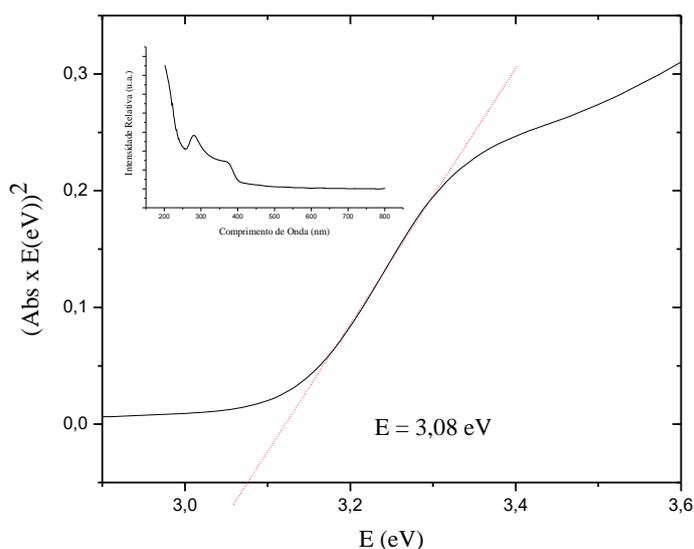


Figura 25 – Análise de PAS para o ZnO imobilizado.
Fonte - O Autor.

Da mesma maneira que no caso anterior, a imobilização não causou grandes mudanças no bandgap do catalisador, uma vez que o valor continuou praticamente o mesmo, inclusive a faixa de ativação que ficou por aproximadamente 402,6 nm (no resultado livre era de 394,9 nm), este resultado era esperado uma vez que através das análises de infravermelho, pode-se notar que possivelmente nenhuma interação química estaria ocorrendo na incorporação do material, logo o seu bandgap não estaria sofrendo alterações.

O resultado por IV também resultou num aumento de banda na faixa característica do ZnO, enquanto que as bandas características do alginato também se mantiveram, como pode ser visto na Figura 26 (RAMANI; PONNUSAMY; MUTHAMIZHCHELVAN, 2013; KUSSUMAN, et al., 2016).

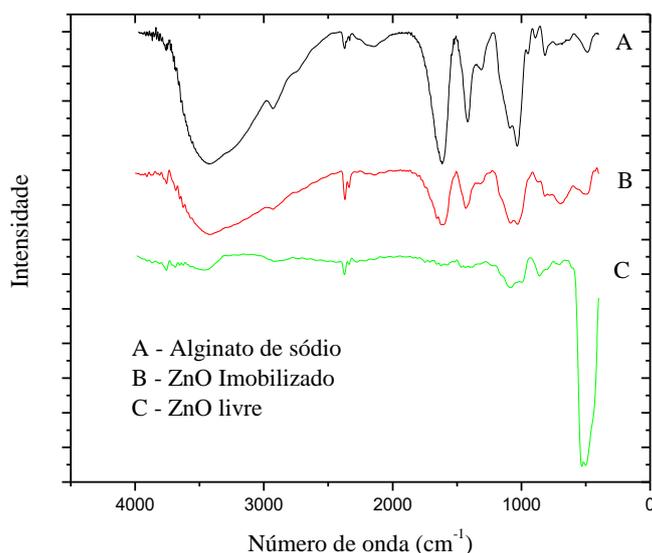


Figura 26 – Comparação entre os espectros de IV do ZnO.
Fonte - O Autor.

Observando os espectros A e B podemos notar que de fato a região próxima de 500 cm^{-1} aumentou enquanto que as demais bandas praticamente se mantiveram. Esta informação leva a concluir que de fato o ZnO estava presente nas esferas. Os resultados seguintes dão informações sobre a distribuição deste na superfície das esferas.

As imagens de FEG das esferas demonstraram as seguintes morfologias em aproximações de 50x e 5 kx.

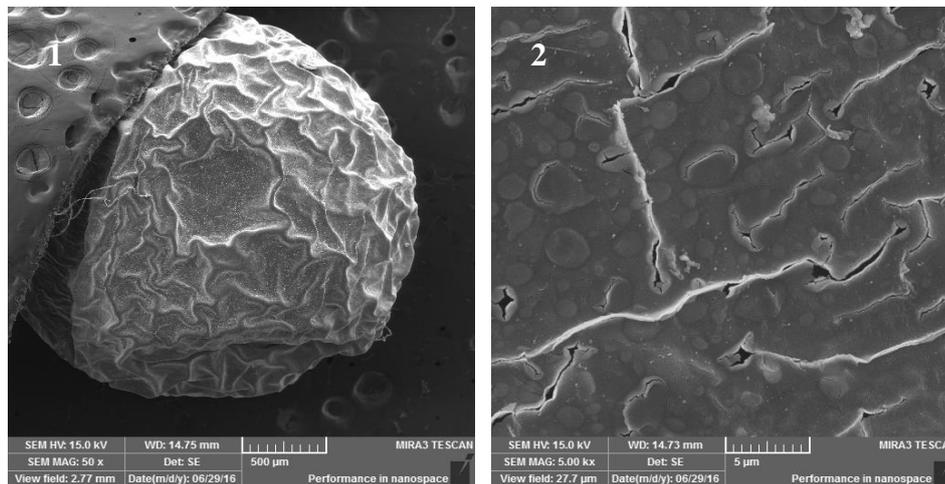


Figura 27 - Análise de FEG do ZnO imobilizado em esferas de alginato de cálcio (1) aproximação de 50x (2) 5 kx.

Fonte - O Autor.

Pode-se perceber uma superfície rugosa em ambas as imagens, de maneira uniforme. Este tipo de superfície pode ser benéfico na utilização pretendida, pois, de certa forma pode estar favorecendo a interação entre o biopolímero com o meio, aumentando assim a área superficial e, portanto, favorecendo a atividade catalítica do óxido de zinco.

Com procedimentos semelhantes Dogaç, et al. (2014) relataram ainda em imagens semelhantes a característica de estruturas esponjosas em materiais semelhantes (utilizando alginato e quitosana).

As imagens por EDS demonstraram que o ZnO também se encontrava disposto pela superfície das esferas. Nas três regiões diferentes analisadas, pode-se perceber a formação de alguns aglomerados, não sendo portanto uma distribuição tão uniforme quanto foi observado para o TiO₂. A Figura 28 traz as análises por EDS:

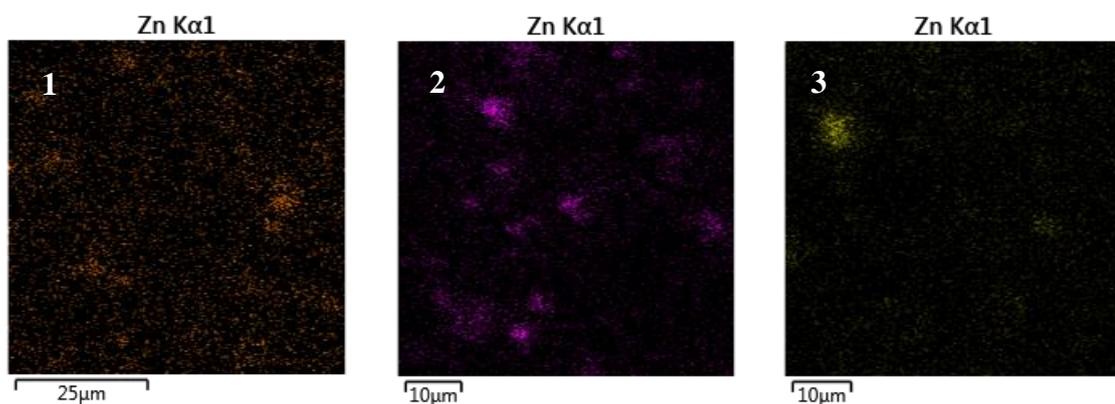


Figura 28 – Análise de EDS da superfície das esferas de alginato de cálcio contendo ZnO os números 1, 2 e 3 são respectivamente as três regiões analisadas na esfera.

Fonte - O Autor.

Desta maneira, foi possível verificar que o processo de imobilização possivelmente não causou grandes alterações na atividade catalítica do material, além de ser possível visualizar a morfologia das esferas e a presença do catalisador disperso homogeneamente sob a sua superfície.

Além destes resultados, o tamanho médio de esferas foi de $3,85 \pm 0,24$ mm com uma quantidade aproximada de ZnO por esfera de $0,267 \pm 0,0577$ mg, ou seja, tanto para esferas de ZnO quanto para de TiO₂ para cada grama de alginato em esferas haviam cerca de 4,55 mg de ZnO.

Vários outros autores também trabalharam com imobilizações de catalisadores para processos semelhantes, um exemplo a ser citado é o de Liang, et al. (2016) que estudaram a imobilização do TiO₂ em fibras de carbono por impregnação hidrotérmica e otimizaram vários parâmetros na degradação de tolueno.

Processos deste tipo apresentam bons resultados segundo os relatos, mas uma das desvantagens é a possibilidade de ocorrer dessorção/liberação do material do suporte para o meio reacional, diferente do processo utilizado nas esferas, onde é necessário a quebra das mesmas para que os catalisadores migrem para as soluções.

Outro trabalho também descrito na literatura foi o de Delnavaz, et al. (2015), estes utilizaram concreto como suporte para a imobilização do catalisador. A dificuldade que pode ser encontrada utilizando este tipo de material, além da já exemplificada dessorção (uma vez que foi utilizado selantes para tentar manter o material no suporte), pode ser a dispersão do catalisador pela solução, uma vez que em nosso trabalho foi utilizada apenas agitação magnética para manter as esferas dispersas e, portanto, em contato com toda a solução, mas com diferentes materiais nem sempre esta alternativa pode ser aplicada.

Além destes, vários outros trabalhos poderiam ser citados, como Cherif, et al. (2014) que imobilizaram o TiO₂ placas de vidro. Suspensões do catalisador foram adicionadas em placas previamente tratadas e fizeram tratamento térmico para deposição do catalisador na superfície, havendo as mesmas dificuldades mencionadas anteriormente de fazer com que o catalisador haja em contato com toda a solução e também a possibilidade deste se soltar durante os processos fotocatalíticos.

5.3. PLANEJAMENTO FATORIAL DE EXPERIMENTOS

Estudos preliminares foram realizados variando os níveis de pH (3, 7 e 10) com a concentração do catalisador (TiO_2) fixa em 100 mg L^{-1} . As cinéticas de degradação do TCS apresentaram variações que podem ser observadas na Figura 29.

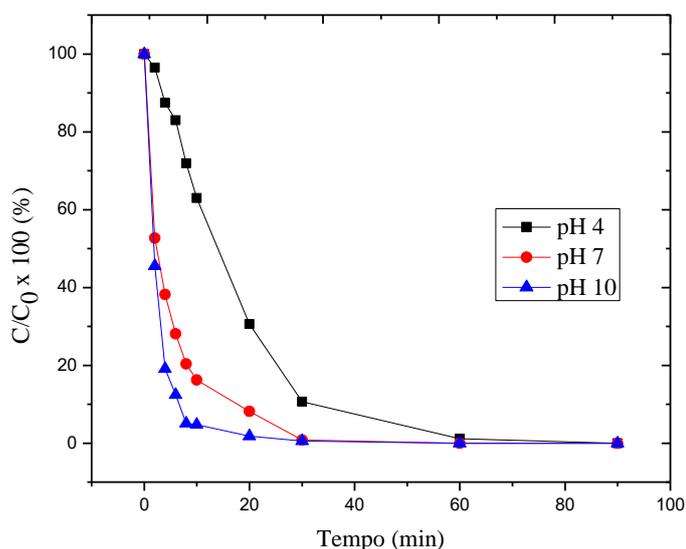


Figura 29 – Estudos preliminares utilizando TiO_2 livre em diferentes condições de pH (10 mg L^{-1} de TCS e 90 min de reação).

Fonte – O Autor.

Desta maneira, a variação na porcentagem de remoção nos primeiros minutos de reação motivou a realização do estudo via planejamento fatorial de experimentos mesmo que em tempos maiores de reação os resultados obtidos foram similares. Além disso, estudos de solubilidade em diferentes pH foram realizados. Concentrações próximas a 10 mg L^{-1} (cerca de $8,8 \text{ mg L}^{-1}$) foram alcançadas em condições de pH alcalino, enquanto que em pH 7 as concentrações ficavam diminuía significativamente ($\cong 2,45 \text{ mg L}^{-1}$). Ou seja, por meio destes testes foi possível verificar que a solubilidade do TCS diminuiu significativamente com a diminuição do pH, e dependendo da condição reação, havia a possibilidade de estarmos diminuindo a concentração do mesmo por outros processos, como por exemplo a precipitação, e não por meio de reação de degradação.

Para fazer uma triagem, avaliar a influência das variáveis no sistema e assim encontrar a região na qual havia uma melhor eficiência na degradação do TCS, foi realizado um planejamento fatorial 2^2 com ponto central. Foram estudados dois fatores que contribuem para o processo fotocatalítico, pH da solução e concentração do catalisador. Para este estudo foram utilizados apenas os catalisadores em suspensão e para isto foi utilizada a seguinte matriz experimental (BRUNS, 2001):

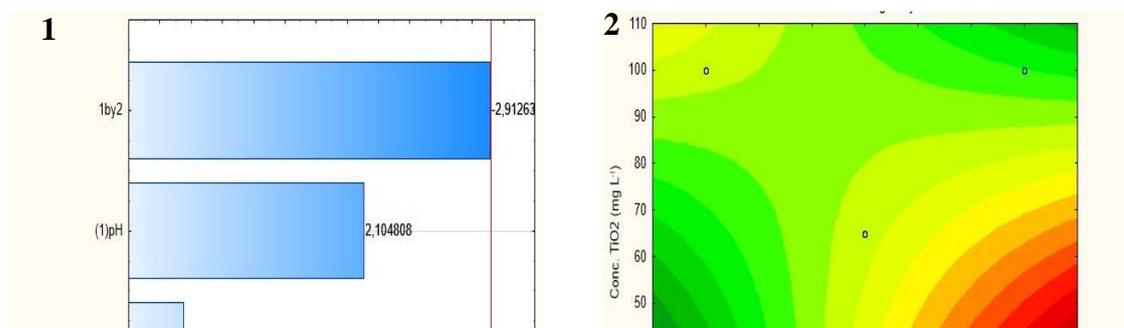
Tabela 4 – Matriz experimental utilizada no planejamento fatorial de experimentos.

Exp.	Fatores	
	A (pH)	B (Conc. do catalisador) mg L ⁻¹
1	-1 (4,0)	-1 (30,0)
2	+1 (10,0)	-1 (30,0)
3	-1 (4,0)	+1 (100,0)
4	+1 (10,0)	+1 (100,0)
5	0 (7,0)	0 (65,0)
6	0 (7,0)	0 (65,0)
7	0 (7,0)	0 (65,0)

Fonte - O Autor.

Após estudos preliminares, estipulou-se que o tempo de fotocatalise nos ensaios seriam de 10 min, devido este ser o tempo em que seria possível observar diferenças na eficiência quando muda-se as condições de reação.

Os resultados apresentados pelo programa (Statistica 7.0) para o TiO₂ comercial foram os seguintes:



Neste planejamento, observando inicialmente o gráfico de Pareto (Figura 30-1), fica evidente que apenas as interações entre os fatores estudados foi significativa, o sinal negativo em frente a coluna indica que para satisfazer aquela condição um dos fatores deve estar em nível alto (+) e o outro em nível baixo (-).

Observando as colunas abaixo, é possível verificar que o fator que mais se aproxima de ser significativo é o pH em nível alto (pH 10) seguido da concentração do TiO_2 em nível baixo (30 mg L^{-1}) estas duas condições apresentadas também pelo gráfico são as que condizem para satisfazer a condição que irá afetar significativamente o processo de fotocatalise, mesma condição que a demonstrada pelo gráfico ao lado (gráfico de contorno), onde podemos ver uma região de maior degradação partindo para condições de pH alcalinos e concentrações menores do catalisador.

Para isto, optou-se por utilizar nos procedimentos de fotocatalise com o TiO_2 pH em 10 e 30 mg L^{-1} do catalisador. Como mencionado anteriormente o pH é um fator importante nos processos fotocatalíticos, pois segundo autores como Wu et. al. (2009) e Zhu et. al. (2005) este influencia diretamente na carga superficial do catalisador (que em condições alcalinas o TiO_2 está carregado negativamente) e também no composto de estudo, que nas mesmas condições fica em sua forma aniônica (polar) (ARANAMI; READMAN, 2007; SON; KHIM; ZOH, 2010).

Aparentemente poderiam ocorrer repulsões entre catalisador e TCS devido as suas cargas, mas como demonstra o resultado, esta influência não foi forte o suficiente para causar prejuízos superiores aos ganhos que as condições trouxeram. Além disto, condições alcalinas podem ainda favorecer a geração de íons hidroxila, que são fundamentais para a interação com o catalisador e por fim gerar os radicais que irão realizar os processos de degradação e mineralização (IBHADON; FITZPATRICK, 2013; LIU, et al., 2014; SON; KO; ZOH, 2009).

O resultado do planejamento para o ZnO em suspensão se diferenciou um pouco comparado ao TiO₂ e pode ser visto na Figura 31.

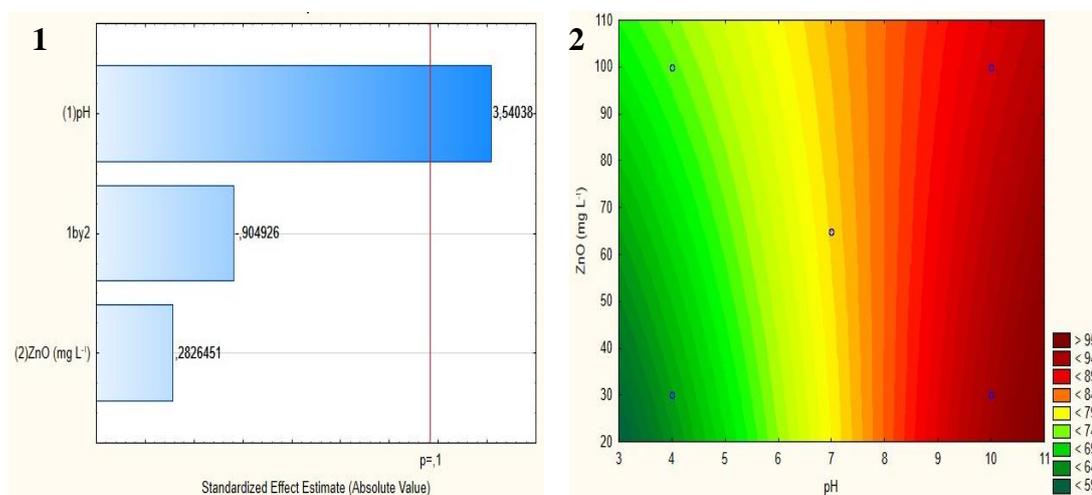


Figura 31 - Resultados do Planej. Exp. do ZnO em suspensão (1) Gráfico de Pareto (2) Superfície de contorno (10 mg L⁻¹ de TCS e 10 min de reação).

Fonte – O Autor.

Desta vez podemos perceber que o único fator que influencia significativamente na degradação é o pH também em nível alto (pH 10). Nem a interação entre ambos os fatores e nem a concentração de ZnO teve influência para afetar significativamente a eficiência da degradação.

Este fator pode ter influenciado na degradação, devido ao fato de que alguns autores como Palominos, et al. (2009) relatam que em condições ácidas este óxido pode sofrer fotocorrosão ou dissolução afetando assim a sua atividade catalítica no processo de fotocatalise e perdendo eficiência.

Porém ao observarmos que além do pH, o que mais se aproxima de ser estatisticamente significativo é a interação entre ambos os fatores em nível baixo, fica claro que a melhor região a ser empregada deve ser utilizando pH em 10 (nível alto) e concentração do semiconductor de 30 mg L⁻¹ (nível baixo). Esta mesma região pode ser observada no gráfico de contorno a direita, onde a condição de pH é clara, e a massa a ser utilizada não fica tão evidente.

A variação na concentração também pode influenciar na degradação, ou seja, aumentando ou diminuindo a velocidade da degradação do composto a ser submetido ao processo de remediação. A quantidade adicionada é diretamente relacionada a área superficial de atividade do catalisador, logo quanto maior, maior o número de locais ativos para a geração de radicais hidroxila. É importante lembrar que uma concentração alta de semiconductor pode acarretar em agregação e sedimentação de partículas, além de poder impedir a penetração da

luz, diminuindo assim a eficiência do processo (BARKA, et al., 2014; WONG; CHU, 2003; WU, et al., 2009).

Mas se observarmos os dados destes resultados podemos concluir que a massa de catalisador a ser utilizada é de 30 mg L⁻¹ uma vez que a variação estudada (de 30 a 100 mg L⁻¹) não influenciou significativamente. Desta forma, podemos estar economizando quantidade de material utilizado nos processos e assim diminuindo os custos do tratamento.

Trabalhos com concentrações similares de catalisador encontrada também já foram relatados, como Pietro-Rodriguez, et al. (2012) onde estudaram a utilização de 20 mg L⁻¹ de TiO₂ para o tratamento via fotocatalise de contaminantes emergentes, onde mesmo utilizando radiação solar bons níveis de degradação foram alcançados e, portanto, como conclusão dos autores, baixas concentrações podem ser uma alternativa econômica para a aplicação de processos fotocatalíticos em ETAs.

5.4. ESTUDOS CINETICOS

5.4.1. Degradação e mineralização do TiO₂

A eficiência do catalisador foi acompanhada via CLAE e COT para os estudos de degradação e mineralização, respectivamente. Para isso, comparamos os resultados de fotólise, fotocatalise em suspensão, fotocatalise imobilizada e fotocatalise utilizando radiação solar com o catalisador imobilizado.

Iniciando pela degradação, a cinética foi acompanhada monitorando a variação do pico característico do TCS no CLAE. A Figura 31 mostra os resultados obtidos dos três processos estudados.

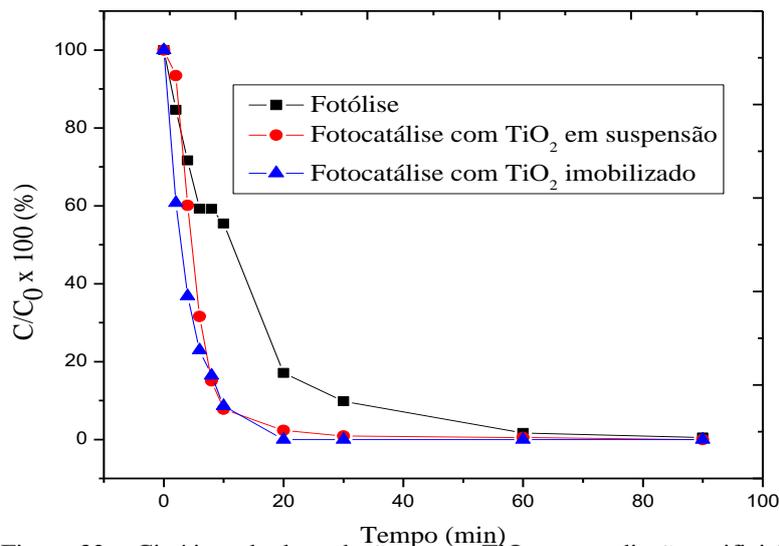


Figura 32 – Cinéticas de degradação para o TiO_2 com radiação artificial (10 mg L^{-1} de TCS, pH 10, 30 mg L^{-1} de TiO_2 e 90 min de reação).
 Fonte - O Autor.

Para comparação entre os resultados alcançados, avaliou-se as ordens de reações e os tempos de meia vida. Estes parâmetros são informações importantes e auxiliam a avaliar vantagens que os catalisadores podem acrescentar na reação, uma vez que ganhos na taxa de degradação refletem diretamente em tempos de meia vida menores. Os resultados encontrados são mostrados na Tabela 5:

Tabela 5 – Ordens de reação e tempos de meia vida para os estudos cinéticos com o TiO_2 .

Cinética	Estudo	Ordem de reação	R^2	$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$	Tempo de meia vida ($t_{1/2}$) (min)
Fotólise	Degradação	Primeira ordem	0,9784	0,08003	8,66
Fotocatálise em suspensão	Degradação	Pseudo-primeira ordem	0,9043	0,2480	2,79
Fotocatálise imob.	Degradação	Pseudo-primeira ordem	0,9925	0,2285	3,03
Fotocatálise solar	Degradação	Pseudo-primeira ordem	0,9513	0,0303	22,88
Fotólise solar	Degradação	Primeira ordem	0,9813	0,0408	16,98
Fotólise	Mineralização	Primeira ordem	0,9783	$6,389 \times 10^{-5}$	1565
Fotocatálise em suspensão	Mineralização	Segunda ordem	0,8390	$2,583 \times 10^{-4}$	76,14

Fonte - O Autor.

A fotólise é representada pela linha preta contendo quadrados no gráfico (Figura 30). Em comparação com as demais degradações utilizando radiação artificial a fotólise apresentou

uma cinética aparentemente mais lenta. Para melhor compreensão dos resultados, podemos utilizar cálculos de tempo de meia vida ($t_{1/2}$) que indica aproximadamente qual o tempo necessário de reação para diminuir pela metade a concentração inicial do contaminante.

Para a fotólise e demais experimentos, a ordem de reação foi calculada seguindo os modelos de ordem zero, primeira ordem, pseudo-primeira ordem e segunda ordem. Para que a reação apresente um modelo de ordem zero, a relação entre A versus t deve ser linear; para uma reação de primeira ordem, a linearidade deve ser entre $\ln A$ versus t; para pseudo-primeira ordem $\ln [A/A_0]$ versus t e segunda ordem $1/A$ versus t. Deste modo, para a fotólise, a maior correlação linear ficou para um modelo de primeira ordem, com um R^2 de 0,9783 (Tabela 5).

Neste experimento, para qual obtive o modelo de primeira ordem como mais adequado a inclinação da reta foi de -0,08003, ou seja, a constante de velocidade da reação foi de $k = 0,08003 \text{ min}^{-1}$. A partir desta informação, podemos calcular o tempo de meia vida da reação, partindo da seguinte fórmula:

$$t_{1/2} = \ln 2/k \quad (3)$$

Ou seja, para a reação de fotólise a concentração inicial do TCS chega a sua metade em aproximadamente 8,66 min. Esta velocidade da reação de degradação pode ser vista acompanhando as porcentagens de degradação apresentadas na Figura 30.

Alguns autores também relatam ter encontrado esta ordem de reação para processos de fotólise. Por exemplo, nos trabalhos de Fang, Ling & Shang (2013) e Benitez, et al. (2013) onde estudaram processos de fotólise para degradações de halonitrometanos e contaminantes emergentes, respectivamente. Desta maneira, ambos relatam que a ordem de reação encontrada pode estar ligada a influência do pH na degradação, pois como vimos anteriormente pelos resultados de planejamento este também influencia na degradação do TCS. Além disso, no processo de fotólise este foi o único fator ajustado para a reação, pois a lâmpada utilizada não variou e nem a concentração do composto de estudo.

Utilizando a fotocatalise com o TiO_2 em suspensão a ordem de reação se alterou, passando a seguir uma reação de pseudo-primeira ordem com R^2 de 0,9043 e $k = 0,248 \text{ min}^{-1}$. Para os cálculos de tempo de meia vida desta reação, a seguinte fórmula foi utilizada:

$$t_{1/2} = -\ln (0,5)/k \quad (4)$$

O resultado encontrado foi de 2,79 min. Ou seja, comparando com a fotólise, podemos observar que o tempo de meia vida caiu em aproximadamente mais da metade do encontrado anteriormente.

Comparando com trabalhos da literatura, é possível observar que a ordem mais comum para processos fotocatalíticos é a de pseudo-primeira ordem mesmo com variações entre potências das lâmpadas variando de cerca de 450 W até 9 W. Neste trabalho, pode-se atribuir esta ordem a dois fatores sendo eles o pH (como no caso da fotólise) e também a presença do catalisador, onde possivelmente um destes fatores atua de maneira superior ao outro no processo de degradação. Se compararmos com o gráfico de Pareto deste catalisador encontrado no planejamento fatorial de experimentos (Figura 28-1) a hipótese é que o pH influencia de maneira superior ao catalisador na cinética de degradação, mas que a taxa de reação superficial no TiO₂ também é um passo determinante durante a adsorção e dessorção na fotocatalise do TCS (SON; KO; ZOH, 2009; WANG; JIA; WANG, 2011; FERNÁNDEZ, et. al., 2014; XU; KUANG; XU, 2015; KHAN; BERK, 2015).

Para a fotocatalise com o TiO₂ imobilizado, a pseudo-primeira ordem se manteve com um $R^2 = 0,9925$ e $k = 0,2285 \text{ min}^{-1}$. Para esta, o tempo de meia vida se manteve próximo do anterior sendo de 3,03 min, assim podemos confirmar que dióxido de titânio mesmo imobilizado não perdeu sua atividade catalítica.

5.4.1.1. Estudos de degradação utilizando o semicondutor TiO₂ imobilizado e radiação solar

Como os estudos utilizando a radiação de fonte artificial demonstraram bons resultados e uma cinética rápida, estudos envolvendo a radiação solar foram conduzidos, visando diminuir custos pelo uso de energia alternativa e que é também bastante interessante do ponto de vista ambiental.

Os estudos de degradação tanto para a fotólise quanto para a fotocatalise com TiO₂ em esferas utilizando a radiação solar ocorreram nas mesmas condições anteriormente estabelecidas (pH 10 e 30 mg L⁻¹ de catalisador) e foram realizados no período do verão (mês de fevereiro). A temperatura aproximada ambiente era de 29°C com uma média de radiação UV de $9,88 \pm 3,20 \text{ mW cm}^{-2}$ ($98,8 \pm 32 \text{ W m}^{-2}$). Nos tempos pré-determinados para a retirada das alíquotas a radiação foi também medida.

O dia da realização dos experimentos foi caracterizado como nublado intercalado com períodos de sol, o que fez com que houvesse variações da radiação durante o horário experimento (entre 12 h e 14 h) que pode ser observada na Figura 31.

A intensidade da radiação solar comparada a radiação artificial não pode ser realizada, devido a faixa de radiação emitida pela lâmpada. O radiômetro utilizado detectava radiação na faixa entre 290 – 370 nm e segundo autores como Benitez, et al. (2013), Fang, Ling & Shang (2013) e Khan & Berk (2015) lâmpadas de vapor de mercúrio emitem radiação predominantemente num comprimento de onda de 254 nm, o que dificulta a comparação entre as intensidades medidas.

A degradação utilizando as esferas, segue uma reação de pseudo-primeira ordem. Porém, o tempo de meia-vida aumentou significativamente, 22,88 min. A cinética comparando com a fotólise com a fotocatalise pode ser vista na Figura 33.

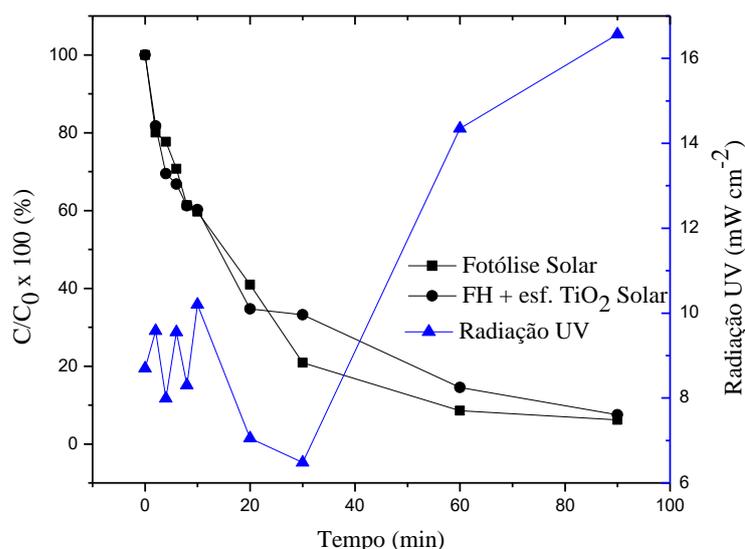


Figura 33 – Cinéticas de degradação via Fotólise e FH com esferas de TiO_2 utilizando radiação solar ($10\ mg\ L^{-1}$ de TCS, pH 10, $30\ mg\ L^{-1}$ de ZnO e 90 min de reação).

Fonte - O Autor.

Este aumento no tempo de meia-vida pode estar associado ao tipo de radiação que chega até o reator. Por exemplo, utilizando a lâmpada espera-se que a amostra tenha sido irradiada com comprimentos de onda inferiores a 290 nm, faixa de radiação não medida através do radiômetro. Nos experimentos com a radiação solar estima-se a quantidade de radiação inferior a 290 nm foi inferior quando comparada com a radiação artificial, ou seja, radiações com energias menores chegaram ao reator. Fazendo com que a atuação do catalisador no processo de salto do elétron da banda de valência para a banda de condução, para a geração do radical

hidroxila nas etapas futuras, não fosse tão efetiva quando comparada com a radiação artificial. Além disso, é importante ressaltar que da energia solar que alcança a superfície terrestre somente 3-4% é na região do ultravioleta e conseqüentemente menos energia para produzir o par ($e_{CB^-}/h\nu_{VB^+}$) (SPASIANOA, et al., 2015).

A fotólise também seguiu o mesmo comportamento, sendo identificada uma ordem de reação de primeira ordem. Para esta o tempo de meia-vida também aumentou quando comparada com os estudos com radiação artificial, ou seja, 8,66 minutos para 16,98 minutos. Desta forma, houve uma perda em relação ao desempenho da fotocatalise e fotólise em relação ao tempo, por outro lado estes tempos são muito menores aos comparados com os processos convencionais. Comparando os resultados do sistema utilizando radiação solar, pode-se observar que nestas condições a presença do catalisador não causou grandes diferenças no processo de degradação, mesmo caso ocorrido nos estudos com a radiação artificial.

Porém, é importante salientar que processos utilizando ambas as fontes de radiação podem ser utilizadas, o que pode acarretar em custos menores na aplicação da fotocatalise. Por exemplo, pode-se iniciar a degradação do TCS aplicando a radiação solar, assim que a intensidade desta começa a diminuir, pode-se aplicar uma fonte de radiação artificial sobre a amostra, realizando a etapa de mineralização dos subprodutos completando o ciclo necessário para a descontaminação de águas por TCS e gerando economia no processo. Ainda, os intermediários formados durante a degradação do TCS utilizando radiação solar podem ser mais biodegradáveis e assim ser utilizado como pré-tratamento seguido de um processo biológico. No entanto, ainda há necessidade de estudos para avaliar os intermediários produzidos nos vários estágios da reação de degradação e a sua relação com a toxicidade.

Trabalhos semelhantes utilizando a radiação solar com a fotocatalise também já foram relatados, como exemplos os realizados por Garza-Campos, et al. (2016). Estudos aplicando a fotocatalise heterogênea acoplada com o processo fotoeletro-Fenton foram realizados, utilizando a radiação solar num estudo de degradação e mineralização do ácido salicílico. A intensidade de radiação medida na época do verão em Barcelona (local em que o experimento foi realizado) foi de 32 W m^{-2} quantidade consideravelmente menor que a média determinada nos dias dos ensaios de degradação ($98,8 \pm 32 \text{ W m}^{-2}$). Como resultado a FH solar sozinha também não proporcionou ótimas taxas de degradação e mineralização, por outro lado, os estudos demonstram que a radiação solar pode ser aplicada em PAOs e se acompanhada por outros processos ou fontes de radiação pode trazer resultados interessantes.

Uma alternativa que possibilita fazer comparações entre processos de fotocatalise com diferentes reatores e diferentes intensidades de radiação, é a padronização da mesma para uma lâmpada de 30W. Esta padronização é optada com base na radiação UV próximo ao horário de meio dia, onde admite-se que esta seja de cerca de 30W m^{-2} (PRIETO-RODRIGUEZ, et al., 2012). Para realizar esta padronização, a equação (3) utilizada foi a seguinte:

$$t_{30w,n} = t_{30w,n-1} + \Delta_{tn} \frac{UV}{30} \frac{V_i}{V_t} ; \Delta_{tn} = t_n - t_{n-1} \quad (3)$$

Onde t_n é o tempo experimental para cada amostra; UV é a média de radiação UV medida durante o intervalo Δ_{tn} e t_{30w} é o “tempo de iluminação normalizado” (PRIETO-RODRIGUEZ et. al., 2012).

Portanto, tanto para a fotólise quando para a fotocatalise utilizando o TiO_2 imobilizado, o resultado de t_{30w} é igual a 339,97 minutos (5h40min). Ou seja, utilizando uma lâmpada com a potência de 30W os resultados de degradação para a fotólise e fotocatalise seriam alcançados próximos a 6 horas de tratamento (tempo que a lâmpada levaria para emitir esta quantidade de radiação).

5.4.1.2. Estudos de mineralização utilizando o semicondutor TiO_2 em suspensão e radiação artificial

A mineralização do TiO_2 foi acompanhada pela determinação do carbono orgânico total, onde comparou-se os resultados da fotólise com os da fotocatalise em suspensão, pois devido as esferas serem constituídas por matéria orgânica, inferências nas análises por essa técnica não puderam ser superadas.

Mas para fins de comparação com as esferas, verificando pelos estudos de degradação que não foram possíveis de visualizar perdas significativas de eficiência na atividade catalítica, então foram realizados testes de resistência, verificando os fatores pH, agitação magnética e radiação separados e juntos a fim perceber a duração com que as esferas resistiriam durante as utilizações. A comparação entre a fotólise e a fotocatalise foram feitas durante 24h e estão representadas na Figura 34.

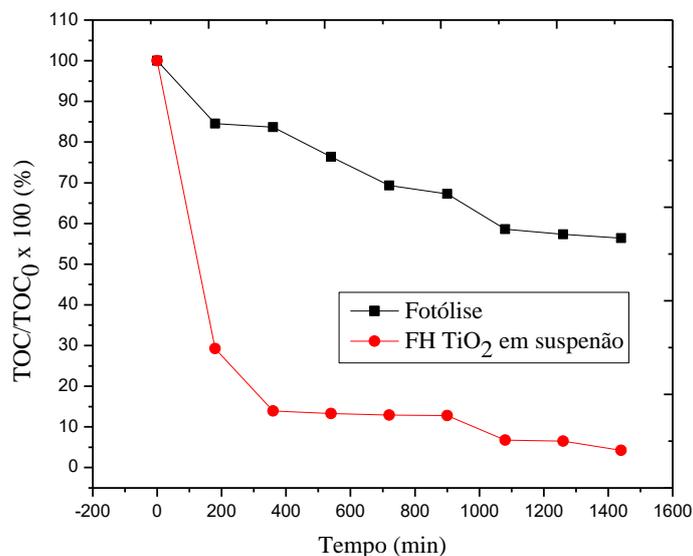


Figura 34 – Variação do carbono orgânico total na degradação do TCS via Fotólise e Fotocatálise Heterogênea utilizando TiO₂ em suspensão (10 mg L⁻¹ de TCS, pH 10, 30 mg L⁻¹ de TiO₂ e 1440 min de reação).
Fonte - O Autor.

Apenas observando a Figura 34, é possível verificar que a presença do catalisador permite significativa eficiência na mineralização, pois durante as 24 horas (h) (1440 min.), isto é, 50% mais que quando utiliza-se apenas a radiação. Assim, considerando que a imobilização não muda as características do catalisador a utilização da fotocatalise/TiO₂ pode ser um método interessante na degradação e mineralização de TCS, pois praticamente após 24h nenhum subproduto de origem orgânica estava presente no final da reação.

A ordem de reação para a fotólise na mineralização como no caso de degradação continuou sendo de primeira ordem com um R² de 0,9550 e k = 3,98148x10⁻⁴ min⁻¹. Calculando o tempo de meia vida para esta reação, chegamos a 1740,56 min., portanto, para que todo o TCS e seus subprodutos fosse reduzido a metade da concentração da concentração inicial seriam necessárias aproximadamente 29 h. Maiores tempos de reação demonstram a baixa eficiência deste processo quando o objetivo é a mineralização.

O processo de fotocatalise na mineralização também seguiu o comportamento de uma reação de segunda ordem com R² de 0,8390 e k = 2,58333x10⁻⁴ min⁻¹.

Para calcular o tempo de meia vida para esta ordem de reação, a seguinte fórmula pode ser utilizada:

$$t_{1/2} = 1/(k \cdot A_0) \quad (5)$$

Portanto para esta, o tempo de meia vida é de 76,14 minutos (cerca de 1,27 h). Comparando com a eficiência da fotólise na mineralização, o tempo para que ocorra 50% da mineralização do TCS diminuiu aproximadamente de 20 vezes demonstrando desta maneira a vantagem da utilização do catalisador neste tipo de processo e a eficiência que este consegue ter.

Este modelo de segunda ordem não é muito comum em processos fotocatalíticos que normalmente seguem uma reação de pseudo-primeira ordem, mas neste caso foi o que melhor se ajustou aos dados. Para esta ordem, possivelmente os dois fatores que influenciam na mineralização são os mesmos propostos para as reações de pseudo-primeira ordem, porém desta vez com influência semelhante, sendo eles o pH e a concentração do catalisador (EL-KEMARY;EL-SHAMY;EL-MEHASSEB, 2010).

Os estudos de resistência das esferas, indicaram que separadamente os fatores pH, radiação e agitação magnética não eram suficiente para que ocorresse a quebra das esferas em 24h. Porém, quando juntos após cerca de 18 h algumas esferas começavam a fragmentar, assim considera-se que a utilização das esferas pode ser aproximadamente de 18 h consecutivas.

Na mineralização, utilizando TiO_2 imobilizado a remoção de carbono orgânico total das amostras continuaria sendo superior a 90%, enquanto que para a fotólise seria de pouco mais de 40%, mostrando que com este tempo utilizando as esferas seria possível um tratamento adequado na remoção do carbono orgânico total

5.4.2. Degradação e mineralização do ZnO

Da mesma maneira que para o TiO_2 conduzimos os estudos sobre o ZnO para averiguar a eficiência deste no processo fotocatalítico do TCS.

O gráfico da Figura 35 apresenta as comparações entre as taxas de remoção do TCS.

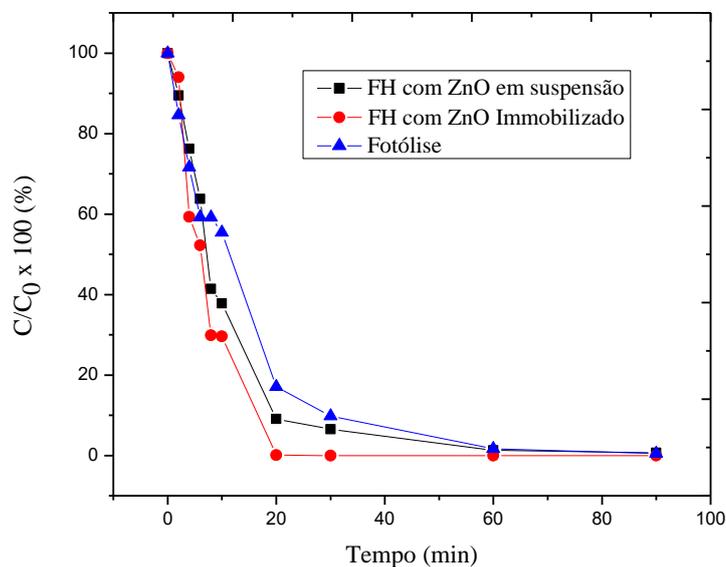


Figura 35 – Cinéticas de degradação para o ZnO com radiação artificial (10 mg L⁻¹ de TCS, pH 10, 30 mg L⁻¹ de ZnO e 90 min de reação).
Fonte - O Autor.

A fotólise utilizada para comparação foi a mesma do caso anterior, a qual segue uma primeira ordem de reação e tempo de meia vida de aproximadamente 8,66 minutos.

A Tabela 6 apresenta os resultados encontrados dos estudos cinéticos utilizando este catalisador:

Tabela 6 – Ordens de reação e tempos de meia vida para os estudos cinéticos com o ZnO.

Cinética	Estudo	Ordem de reação	R ²	k (min ⁻¹)	Tempo de meia vida (t _{1/2})
Fotólise	Degradação	Primeira ordem	0,9784	0,08003	8,66 min.
Fotocatálise em suspensão	Degradação	Pseudo-primeira ordem	0,9440	0,10486	6,61 min
Fotocatálise imob.	Degradação	Pseudo-primeira ordem	0,9314	0,13829	5,01 min.
Fotocatálise solar	Degradação	Segunda ordem	0,9857	0,00734	11,72 min.
Fotólise solar	Degradação	Primeira ordem	0,9813	0,04082	16,98 min.
Fotólise	Mineralização	Primeira ordem	0,9783	6,38889x10 ⁻⁵	1565 min.
Fotocatálise em suspensão	Mineralização	Segunda ordem	0,8652	9,22387x10 ⁻⁵	1354 min.

Fonte - O Autor.

A fotocatalise utilizando o ZnO em suspensão para a degradação de TCS seguiu uma reação de pseudo-primeira ordem, a qual segundo discutido anteriormente é muito comum em processos fotocatalíticos. Ainda, em relação a fotólise pode-se perceber que houve um ganho reconsiderável em comparação a fotólise no tempo de meia vida (SON; KO; ZOH, 2009; WANG; JIA; WANG, 2011; FERNÁNDEZ, et. al., 2014; XU; KUANG; XU, 2015; KHAN; BERK, 2015).

Esta ordem é comum em processos deste tipo e comparando com trabalhos da literatura Son, Ko & Zoh (2009) e Son, Khim & Zoh (2010) (além dos demais já citados) o que os autores relacionam a esta ordem, é que a taxa de reação superficial no catalisador (neste caso ZnO) é a etapa fundamental durante os procedimentos de adsorção e dessorção na fotocatalise e, portanto, um dos possíveis fatores que influenciam na ordem desta reação.

A fotocatalise utilizando as esferas de alginato de cálcio e zinco com radiação artificial apresentou resultados semelhantes ao ZnO em suspensão, pois a ordem da reação foi igual, isto é, pseudo-primeira ordem com coeficiente de regressão (R^2) de 0,9314 e a constante da velocidade de reação (k) $0,13829 \text{ min}^{-1}$. Desta maneira, o tempo de meia vida praticamente foi o mesmo sendo aproximadamente 5,01 minutos e bastante próximo quando utilizou-se o ZnO em suspensão (6,61 minutos) e com uma velocidade de reação maior que a da fotólise. Desta forma, pode-se pressupor que a etapa da imobilização não causou alterações significativas na atividade catalítica dos semicondutores utilizados neste trabalho.

Os resultados referentes a fotocatalise utilizando o ZnO imobilizado e a radiação solar se diferenciou em relação aos demais, pois pode-se perceber que a reação segue uma cinética de reação de segunda ordem, além do tempo de meia vida ter sido maior (11,72 minutos).

5.4.2.1. Estudos de degradação utilizando o semicondutor ZnO imobilizado e radiação solar

Os estudos utilizando radiação solar foram realizados utilizando um reator de bancada onde a radiação foi concentrada utilizando um coletor solar parabólico no horário próximo ao meio dia durante a época do final da primavera. A temperatura aproximada do ambiente no dia da fotocatalise com as esferas de ZnO era de 31°C entre as 12 h e 14 h (horário em que o experimento foi realizado) além disso foi observado poucas nuvens no céu.

A intensidade de radiação durante o experimento foi monitorada com o auxílio de um radiômetro e a média de radiação foi de $129,7 \pm 17,7 \text{ W m}^{-2}$. Em alguns momentos houve a

passagem de nuvens sob a fonte de radiação (sol) e em outros esta era mais incidente sob a amostra. Portanto, como nestas condições de reação a intensidade de radiação sofreu variações maiores do que quando comparado com a fonte artificial, tal fato pode ter levado a mudanças na taxa de degradação do TCS quanto a eficiência e também do ponto de vista cinético.

No dia em que a fotólise foi realizada, a temperatura ambiente foi de cerca de 29°C no período do verão, com um dia nublado intercalando com períodos de sol. A intensidade média de radiação medida foi de $98,8 \pm 32,0 \text{ W m}^{-2}$. A Figura 35 representa a comparação entre ambos ensaios.

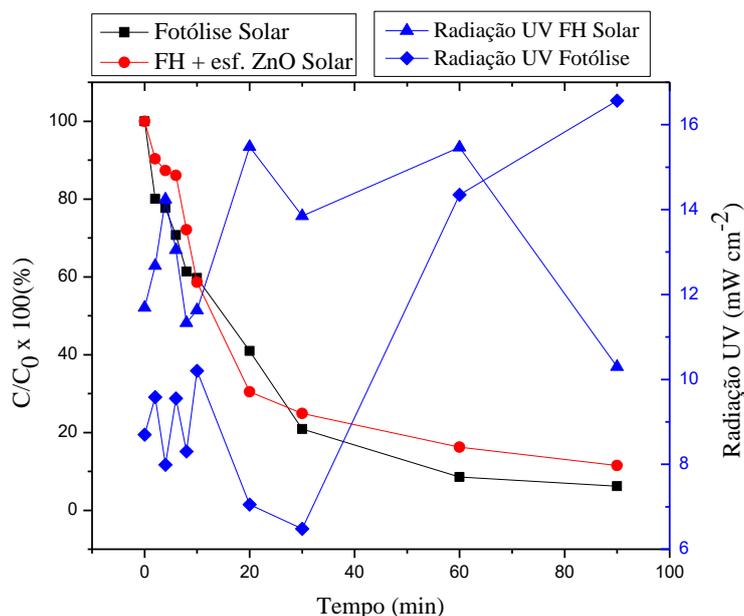


Figura 36 – Cinéticas de degradação via Fotólise e FH com esferas de ZnO utilizando radiação solar (10 mg L^{-1} de TCS, pH 10, 30 mg L^{-1} de ZnO e 90 min de reação).
Fonte - O Autor.

Como a comparação entre os ensaios correspondem a dias diferentes, as medidas de radiação para ambos os casos são representadas pelas linhas em azul na Figura 36. Pode-se observar a partir destas duas situações diferentes, onde para a fotólise a radiação medida começou com uma intensidade menor, e ao final dos 90 minutos chegou ao seu ápice. Por outro lado, nos ensaios utilizando FH como o ZnO imobilizado, a intensidade de radiação foi aumentando até 60 minutos de reação e posteriormente apresentou uma diminuição significativa quando comparada ao tempo de 90 minutos nas condições de fotólise.

Como mencionado anteriormente, o resultado de t_{30w} para a fotólise e para a fotocatalise utilizando TiO_2 imobilizado foi de 5h40min. Para a fotocatalise utilizando ZnO imobilizado, t_{30w} passa a ser 411,47 min (6h52min). Ou seja, para este segundo caso, como a intensidade de radiação medida foi maior quando comparada com a fotólise solar, para que uma lâmpada de

30W emitir toda a intensidade de radiação medida durante o experimento, seriam necessários aproximadamente 7h (PRIETO-RODRIGUEZ et. al., 2012).

Diferente dos estudos envolvendo a radiação artificial, a ordem de reação observada foi de segunda ordem, a qual não é muito comum em processos de FH. Além do tempo de meia-vida ter aumentado de 5,01 minutos para 11,72 minutos.

Alguns trabalhos também relatam ter encontrado uma segunda ordem para processos fotocatalíticos, como Rizzo, et al. (2009); El-Kemary; El-Shamy (2009) e Sanchez; Rivero; Ortiz (2011), onde atribuem o acontecimento a agregações ou formação de dímeros que aumentam a concentração de compostos orgânicos nas amostras. Esta afirmação dos trabalhos pode ter relação com a presença das esferas nas amostras, que acabam liberando também matéria orgânica para a solução proveniente do polímero de alginato de cálcio.

Da mesma maneira que anteriormente, a primeira ordem se manteve para a fotólise. Como mencionado, esta ordem já foi descrita para processos semelhantes. Porém, o tempo de meia-vida sofreu aumento de 8,66 minutos (radiação artificial) para 16,98 minutos (radiação solar), sendo muito próximo da fotocatalise utilizando as esferas de ZnO (11,72 minutos).

Os tempos de meia vida, para as fotocatalises solares utilizando TiO₂ e ZnO imobilizado juntamente com a fotólise, pode estar relacionando com o t_{30w} apresentado anteriormente. Os resultados de t_{30w} em relação ao tempo são demonstrados na Figura 37.

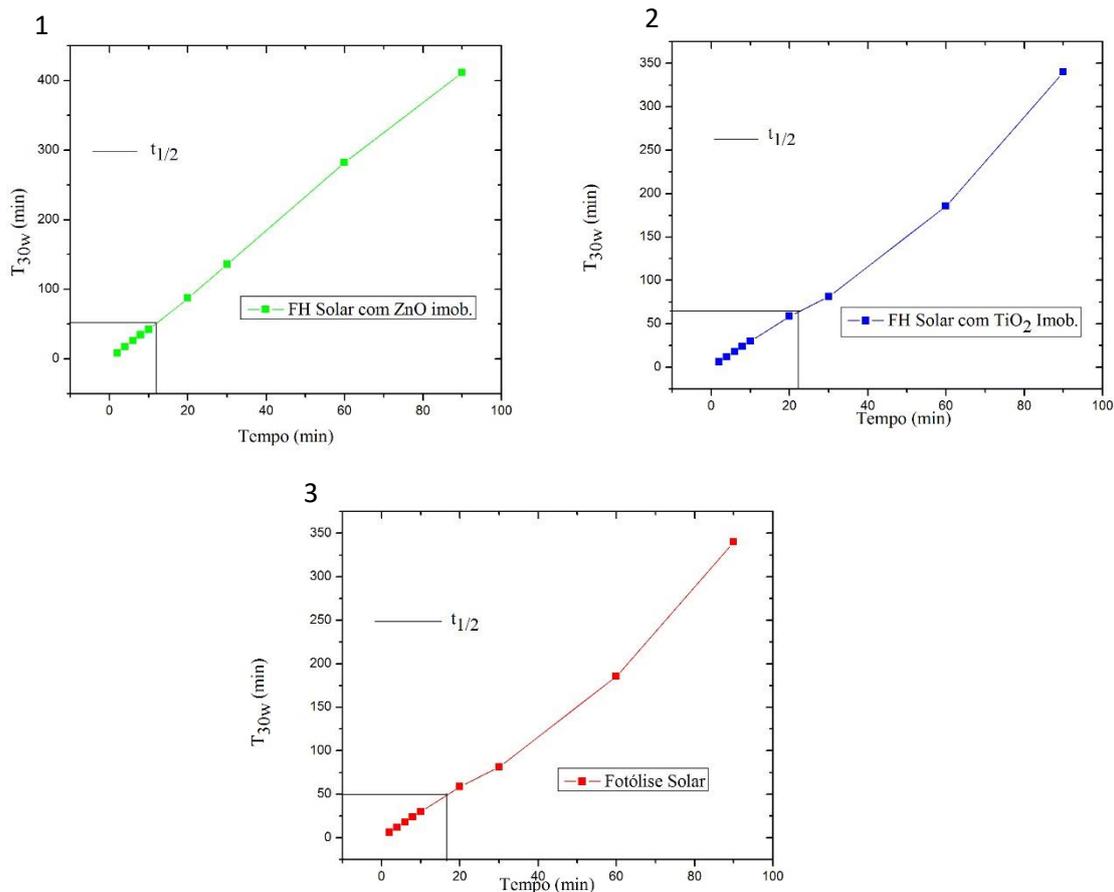


Figura 37 – Comparação entre $t_{1/2}$ e t_{30w} para os estudos de fotocatalise solar (1,2) e fotólise (3) (10 mg L^{-1} de TCS, pH 10, 30 mg L^{-1} de ZnO e TiO₂ com 90 min de reação).
Fonte - O Autor.

Comparando t_{30w} com os tempos de meia-vida (16,98 min. para a fotólise, 11,72 min. para a FH com ZnO imobilizado e 22,88 min para FH com TiO₂ imobilizado) pode-se perceber que dentre os três, o TiO₂ foi o que necessitou o maior t_{30w} (ou seja, maior quantidade de radiação) para alcançar o seu tempo de meia-vida, mas que esta variação entre os três pode ser considerada pouco significativa.

Desta forma, tanto nos estudos utilizando a radiação artificial quanto a solar, percebe-se que a presença do catalisador não traz grandes diferenças em termos de ganho de tempo na degradação do TCS, o principal ganho na utilização do ZnO ou TiO₂ está na etapa de mineralização.

5.4.2.2. Estudos de mineralização utilizando o semicondutor ZnO em suspensão e radiação artificial

Na mineralização a fotocatalise em comparação com a fotólise também apresentou um ganho na reação (Figura 38).

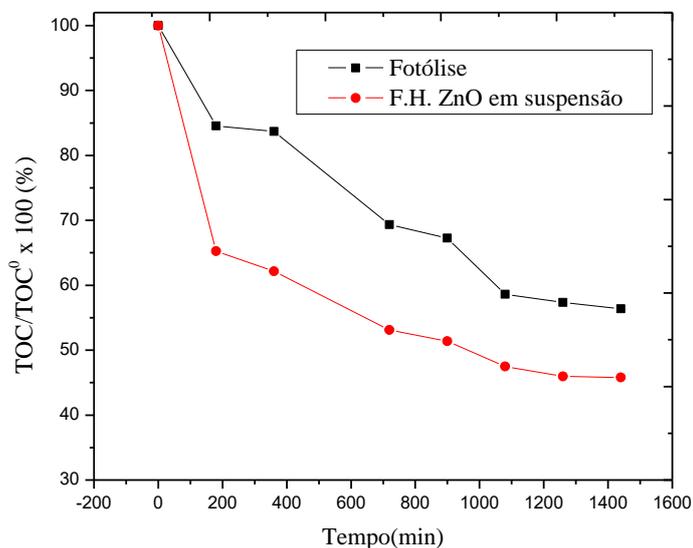


Figura 38 – Variação do carbono orgânico total na degradação do TCS via Fotólise e Fotocatalise Heterogênea utilizando ZnO em suspensão (10 mg L⁻¹ de TCS, pH 10, 30 mg L⁻¹ de ZnO e 1440 min de reação).

Fonte - O Autor.

Anteriormente, foi verificado que a fotólise na mineralização seguia uma reação de primeira ordem, com tempo de meia vida de 1565 minutos (26 h). Para a fotocatalise com o ZnO em suspensão, o modelo que melhor se ajusta continua sendo a segunda ordem de reação com R² de 0,8652 e k de 9,22387x10⁻⁵ min⁻¹.

O tempo de meia vida para esta reação é de 1354 minutos, cerca de 22,56 h. Embora a reação utilizando este catalisador não seja de grande eficiência, um ganho na reação foi apresentado, diminuindo em cerca de 3 h o tempo de meia vida na mineralização. Considerando o tempo de utilização das esferas que para estas também foram de 18 h, uma mineralização superior a 50% (enquanto que para a fotólise seria próximo de apenas 40%), podendo ser considerada uma taxa significativa de remoção do COT.

6. CONCLUSÕES

Os estudos iniciaram-se pelo desenvolvimento e validação parcial do método de CLAE para determinação e quantificação do TCS na degradação. Foi possível acompanhar com segurança até 90% da degradação do TCS e determinar a sua presença em até 97%, possibilitando assim realizar os estudos cinéticos e verificar a eficiência dos processos fotocatalíticos. Também a avaliação de carbono orgânico total foi de grande importância, pois através desta foi possível acompanhar a mineralização e avaliar a eficiência do processo de fotocatalise heterogênea em mineralizar o TCS em compostos mais simples e inócuos ao meio ambiente.

A caracterização dos semicondutores permitiu confirmar a fase cristalina dos mesmos. Portanto, para o TiO_2 apenas a fase anatase estava presente. Também foi possível através das imagens por FEG estimar que o semicondutor não apresenta tamanho de nanopartícula, mas que possui morfologia uniforme. Para o ZnO a fase identificada foi a wurtzita. Também segundo as estimativas por FEG possivelmente este também não pode ser caracterizado como nanopartícula e a sua morfologia apresentou maiores variações que o TiO_2 .

As caracterizações das esferas revelaram rugosidades nas superfícies. Além disso, a etapa de imobilização não afetou a capacidade catalítica dos semicondutores uma vez que de acordo com os resultados da PAS não houve variação significativa no bandgap. Fato confirmado pelos estudos cinéticos das reações fotocatalíticas. Também através das imagens por EDS foi possível avaliar que ambos catalisadores estavam dispersos pela superfície das esferas de forma uniforme.

Os estudos para avaliar as melhores condições de reação via planejamento fatorial ofereceram vantagens, pro exemplo, a otimização das quantidades de reagentes com melhor eficiência. Isto é, utilização de menores quantidades de reagentes com maior taxa de degradação o que conseqüentemente diminui custos do processo de tratamento e melhora o desempenho. Também foi possível concluir que condições mais alcalinas fornecem ganhos na reação, tornando as cinéticas mais rápidas e que, portanto, diminuindo tempo de tratamento.

Os estudos da degradação avaliando parâmetros cinéticos demonstrou que praticamente não há diferenças nas atividades dos catalisadores quando estes se encontram imobilizados. Além de que no processo de degradação a presença dos mesmos não traz ganhos significativos utilizando TiO_2 ou ZnO . Por outro lado, quando avaliou-se a capacidade de mineralização conclui-se que o TiO_2 é mais eficiente do ponto de vista cinético que o ZnO uma vez que este apresenta um tempo de meia vida de aproximadamente 1 h enquanto que para o ZnO este tempo

é muito superior maior que 22 h. Ainda, os estudos demonstraram que 18 h consecutivas permitem o uso das esferas sem afetar suas características. As diferenças na capacidade de mineralização nestas 18 h mostram que 90% de mineralização é alcançada com o TiO_2 enquanto que o ZnO fica na faixa de 50%. Confirmando o maior desempenho do TiO_2 como catalisador, ou seja, a atividade fotocatalítica do ZnO (na fase wurtzita) é inferior na mineralização do TCS quando comparada ao TiO_2 em sua fase anatase pura.

Além disto, foi possível concluir através dos estudos realizados que uma das principais dificuldades no emprego da fotocatalise pode ser contornada, pois no presente trabalho buscamos uma matriz de imobilização com custos relativamente baixos, fácil e rápida de ser construída. Não necessitando de tempos de secagem ou aquecimento para a sua montagem e com um tempo de vida útil que pode ser considerado bom.

Desta maneira, a alta capacidade de degradação do TCS e mineralização dos sistemas estudados neste trabalho demonstram o grande potencial da aplicabilidade. É importante destacar que a combinação do suporte biodegradável com uma fonte de energia renovável (radiação solar) contribuiu para redução dos custos do processo, além de ser interessante do ponto de vista ambiental.

Ainda, é importante destacar a necessidade de estudos mais aprofundados para determinação de intermediários de reação sob condições fotólise e fotocatalise heterogênea para verificar a real diferença entre os dois processos e também fazer a avaliação da toxicidade dos subprodutos de reação frente alguns organismos. Estudos futuros envolvendo amostras reais também podem ser interessantes utilizando as condições encontradas, pois diferentes interferências podem acarretar mudanças nas taxas de degradações, além de verificar a potencialidade da fotocatalise para demais contaminantes que possivelmente estarão presentes no meio.

BIBLIOGRAFIA

Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (2008). Toxicological profile for phenol. Division of Toxicology and Environmental Medicine/Applied Toxicology Branch. United States of America.

AI, B., DUAN, X., SUN, H., QIU, X., WANG, S. (2015). Metal-free graphene-carbon nitride hybrids for photodegradation of organic pollutants in water. *Catalysis Today*, 258, 668-675.

AKGUL, G., AKGUL, F. A., ATTENKOFER, K., WINTERER, M. (2013). Structural properties of zinc oxide and titanium dioxide nanoparticles prepared by chemical vapor synthesis. *Journal of Alloys and Compounds*, 554, 177-181.

AKYOL, A., BAYRAMOGLU, M. (2010). Preparation and characterization of supported ZnO photocatalyst by zincate method. *Journal of Hazardous Materials*, 175, 484-491.

ANVISA. (2000). Resolução 79. Atualização das normas e procedimentos constantes da Portaria 71/96 referentes a registro de produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes e outros com abrangência neste contexto. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Brasil.

ANVISA. (2003). Resolução 899. Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Brasil.

AOKI, K., WANG, B., CHEN, J., NISHIUMI, T. (2012). Diffusion coefficients in viscous sodium alginate solutions. *Electrochimica Acta*, 83, 348-353.

ARANAMI, K., READMAN, J. W. (2007). Photolytic degradation of triclosan in freshwater and seawater. *Chemosphere*, 66, 1052-1056.

ARBUJ, S. S., HAWALDAR, R. R., MULIK, U. P., WANI, B. N., AMALNERKAR, D. P., WAGHMODE, S. B. (2010). Preparation, characterization and photocatalytic activity of TiO₂ towards methylene blue degradation. *Materials Science and Engineering B*, 168, 90-94.

BARKA, N., ABDENNOURI, M., BOUSSAOUD, A., GALADI, A., BAÂLALA, M., BENSITEL, M., SAHIBED-DINE, A., NOHAIR, K., SADIQ, M. (2014). Full factorial experimental design applied to oxalic acid photocatalytic degradation in TiO₂ aqueous suspension. *Arabian Journal of Chemistry*, 7, 752-757.

BERLIOZ-BARBIER, A., VAUCHEZ, A., WIEST, L., BAUDOT, R., VULLIET, E., CREN-OLIVÉ, C. (2014). Multi-residue analysis of emerging pollutants in sediment using QuEChERS-based extraction followed by LC-MS/MS analysis. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 406, 1259-1266.

BENITEZ, F. J., ACERO, J. L., REAL, F. J., ROLDAN, G., RODRIGUEZ, E. (2013). Photolysis of model emerging contaminants in ultra-pure water: Kinetics, by-products formation and degradation pathways. *Water Research*, 47, 870-880.

BEZBARUAH, A. N., SHANBHOUE, S. S., SIMSEK, S., KHAN, E. (2011). Encapsulation of iron nanoparticles in alginate biopolymer for trichloroethylene remediation. *Journal of Nanoparticles Res.*, 13, 6673-6681.

Bruns, R. E, de Barros Neto, B., Scarminio, I. S., & Bruns, R. E (2001). Planejamento e otimização de experimentos. Editora da UNICAMP.

BULAI, I. M., VENTURINO, E. (2016). Biodegradation of organic pollutants in a water body. *Journal of Mathematical Chemistry*, 54, 1387-1403.

CAI, M., LIN, Y. (2016). Effects of effluent organic matter (EfOM) on the removal of emerging contaminants by ozonation. *Chemosphere*, 151, 332-338.

CALZOLAI, L., GILLILAND, D., ROSSI, F. (2012). Measuring nanoparticles size distribution in food and consumer products: a review. *Food Additives and Contaminants*, 29(8), 1183-1193.

CANDIDO, J. P., ANDRADE, S. J., FONSECA, A. L., SILVA, F. S., SILVA, M. R. A., KONDO, M. M. (2016). Ibuprofen removal by heterogeneous photocatalysis and ecotoxicological evaluation of the treated solutions. *Environmental Science and Pollution Research*, 23, 19911-19920.

CASTILHO-CARVAJAL, L. C., SANZ-MARTÍN, J. L., BARRAGÁN-HUERTA, B. E. (2014). Biodegradation of organic pollutants in saline wastewater by halophilic microorganisms: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 21, 9578-9588.

CHEN, X., RICHARD, J., LIU, Y., DOPP, E., TUERK, J., BESTER, K. (2012). Ozonation products of triclosan in advanced wastewater treatment. *Water Research*, 46, 2247-2256.

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

CHEREDNICHENKO, G. ZHANG, R., BANNISTER, R. A., TIMOFEYEV, V., LI, N., FRITSCH, E. B., FENG, W., BARRIENTOS, G. C., SCHEBB, N. H., HAMMOCK, B. D., BEAM, K. G., CHIAMVIMONVAT, N., PESSAH, I. N. (2012). Triclosan impairs excitation-contraction coupling and Ca²⁺ dynamics in striated muscle. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109(35), 14158-14163.

CHERIF, L. Y., YAHIAOUI, I., AISSANI-BENISSAD, F., MADI, K., BENMEHDI, N., FOURCADE, F., AMRANE A. (2014). Heat Attachment Method for the Immobilization of TiO₂ on Glass Plates: Application to Photodegradation of Basic Yellow Dye and Optimization

of Operating Parameters, Using Response Surface Methodology. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53, 3813-3819.

CHOI, S., JHONSON, B. C., CASTELLETTO, S., TON-THAT, C., PHILLIPS, M. R., AHARONOVICH, I. (2014). Single photon emission from ZnO nanoparticles. *Applied Physics Letters*, 104, 261101.

CONAMA. (2005). Resolução 357. Classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento. Conselho Nacional de Meio Ambiente. Brasil.

CONAMA. (2011). Resolução 430. Condições e disposições de lançamento de efluentes. Conselho Nacional de Meio Ambiente. Brasil.

DAMBOURNET, D., BELHAROUAK, I., AMINE, K. (2010). Tailored Preparation Methods of TiO₂ Anatase, Rutile, Brookite: Mechanism of Formation and Electrochemical Properties. *Chemistry of Materials Article*, 22, 1173-1179.

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

DEKAMIN, M. G., PEYMAN, S. Z., KARIMI, Z., JAVANSHIR, S., NAIMI-JAMAL, M. R., BARIKANI, M. (2016). Sodium alginate: An efficient biopolymeric catalyst for green synthesis of 2-amino-4H-pyran derivatives. *International Journal of Biological Macromolecules*, 87, 172-179.

DELNAVAZ, M., AYATI, B., GANJIDOUST, H., SANJABI, S. (2015). Application of concrete surfaces as novel substrate for immobilization of TiO₂ nano powder in photocatalytic treatment of phenolic water. *Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 1-10.

DETTE, C., PÉREZ-OSORIO, M. A., KLEY, C. S., PUNKE, P., PATRICK, C. E., JACOBSON, P., GIUSTINO, F., JUNG, S. J., KERN, K. (2014). TiO₂ Anatase with a Bandgap in the Visible Region. *Nano Letters*, 14, 6533-6538.

DING, S., WANG, X., JIANG, W., MENG, X., ZHAO, R., WANG, C., WANG, X. (2013). Photodegradation of the antimicrobial triclocarban in aqueous systems under ultraviolet radiation. *Environmental Science and Pollution Research*, 20, 3195-3201.

DIWAKAR, J., THAKUR, J. K., (2012). Environmental System Analysis for River Pollution Control. *Water, Air & Soil Pollution*, 223, 3207-3218.

DOGAÇ, Y. I., DEVECI, I., TEKE, M., MERCIMEK, B. (2014). TiO₂ beads and TiO₂-chitosan beads for urease immobilization. *Materials Science and Engineering C*, 42, 429-435.

EEC. (2010). Directive 76/768. COUNCIL DIRECTIVE of 27 July 1976 on the approximation of the laws of the Member States relating to cosmetic products. European Economic Community Council. Europe.

EL-KEMARY, M., EL-SHAMY, H. (2009). Fluorescence modulation and photodegradation characteristics of safranin O dye in the presence of ZnS nanoparticles. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 205, 151-155.

EL-KEMARY, M., EL-SHAMY, H., EL-MEHASSEB, I. (2010). Photocatalytic degradation of ciprofloxacin drug in water using ZnO nanoparticles. *Journal of Luminescence*, 130, 2327-2331.

FANG, J., LING, L., SHANG, C. (2013). Kinetics and mechanisms of pH-dependent degradation of halonitromethanes by UV photolysis. *Water Research*, 47, 1257-1266.

FERNÁNDEZ, R. L., MCDONALD, J. A., KHAN, S. J., LE-CLECH, P. (2014). Removal of pharmaceuticals and endocrine disrupting chemicals by a submerged membrane photocatalysis reactor (MPR). *Separation and Purification Technology*, 127, 131-139.

FOSTIER, A. H., PEREIRA, M. S. S., RATH, S., GUIMARÃES, J. R. (2008). Arsenic removal from water employing heterogeneous photocatalysis with TiO₂ immobilized in PET bottles. *Chemosphere*, 72, 319-324.

GAO, X., ZHAI, X., WANG, Z., FU, F., LI, W. (2015). Effective adsorption of phenol from aqueous solutions on activated semi-coke. *Journal of Materials Science*, 50, 4200-4208.

GARZA-CAMPOS, B., BRILLASS, E., HERNÁNDEZ-RAMIREZ, A., EL-GHENYMY, A., GUZMÁN-MAR, J. L., RUIZ-RUIZ, E. J. (2016). Salicylic acid degradation by advanced oxidation processes. Coupling of solar photoelectro-Fenton and solar heterogeneous photocatalysis. *Journal of Hazardous Materials*, 319, 34-42.

GJIPALAJ, J., ALESSANDRI, I. (2017). Easy recovery, mechanical stability, enhanced adsorption capacity and recyclability of alginate-based TiO₂ macrobead photocatalysis for water treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5, 1763-1770.

GLAW, S., GLOVER, C. N. (2016). A case of contagious toxicity? Isoprostanes as potential emerging contaminants of concern. *Science of the Total Environment*, 560-561, 295-298.

HUANG, H., HUANG, G., CHEN, H., LEE, Y. (2006). Immobilization of TiO₂ nanoparticles on Fe-filled carbon nanocapsules for photocatalytic applications. *Thin solid films*, 515, 1033-1037.

IBHADON, A. O., FITZPATRICK, P. (2013) Review Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. *Catalysts*, 3, 189-218.

INMETRO. (2007). DOQ-CGCRE-008. Orientação sobre validação de métodos de ensaios químicos. Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. Brasil.

KHAN, H., BERK, D. (2015). Selenium modified oxalate chelated titania: Characterization, mechanistic and photocatalytic studies. *Applied Catalysis A: General*, 505, 285-301.

KULKARNI, S. B., PATIL, U. M., SALUNKHE, R. R., JOSHI, S. S., LOKHANDE, C. D. (2011). Temperature impact on morphological evolution of ZnO and its consequent effect on physico-chemical properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 3486-3492.

KUMAR, S. G., RAO, K. S. R. K. (2015). Zinc Oxide based photocatalysis: tailoring surface-bulk structure and related interfacial charge carrier dynamics for better environmental applications. *RSC Advances*, 5, 3306-3351.

KUSUMAM, T. V. A., PANAKKAL, T., DIVYA, T., NIKHILA, M. P., ANJU, M., ANAS, K., RENUKA, N. K. (2016). Morphology controlled synthesis and photocatalytic activity of zinc oxide nanostructures. *Ceramics International*, 42, 3769-3775.

LEE, J. S., YOU, K. H., PARK, C. B. (2012). Highly Photoactive, Low Bandgap TiO₂ Nanoparticles Wrapped by Graphene. *Advanced Materials*, 24, 1084-1088.

LEE, K. M., LAI, C. W., NGAI, K. S., JUAN, J. C. (2016). Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review. *Water Research*, 88, 428-448.

LEIKER, T. J., ABNEY, S. R., GOODBRED, S. L., ROSEN, M. R. (2009). Identification of methyl triclosan and halogenated analogues in male common carp (*Cyprinus carpio*) from Las Vegas Bay and semipermeable membrane devices from Las Vegas Wash, Nevada. *Science of the Total Environment*, 407, 2102-2114.

LENZI, G. G., FÁVERO, C. V. B., COLPINI, L. M. S., BERNABE, H., BAESSO, M. L., SPECCHIA, S., SANTOS, O. A. A. (2011). Photocatalytic reduction of Hg(II) on TiO₂ and Ag/TiO₂ prepared by the sol-gel and impregnation methods. *Desalination*, 270, 241-247.

LI, J., PENG, J., ZHANG, Y., JI, Y., SHI, H., MAO, L., GAO, S. (2016). Removal of triclosan via peroxidases-mediated reactions in water: Reaction kinetics, products and detoxification. *Journal of Hazardous Materials*, 310, 152-160.

LIANG, P., WEI, A., ZHANG, Y., WU, J., ZHANG, X., LI, S. (2016). Immobilisation of TiO₂ films on activated carbon fibres by a hydrothermal method for photocatalytic degradation of toluene. *Micro & Nano Letters*, 11(9), 539-544.

LIU, B., ZHAO, X. (2014). Kinect study of the heterogeneous photocatalysis of porous nanocrystalline TiO₂ assemblies using a continuous random walk simulation. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16, 22343-22351.

- LIU, B., ZHAO, X., TERASHIMA, C., FUJISHIMA, A., NAKATA, K. (2014). Thermodynamic and kinetic analysis of heterogeneous photocatalysis for semiconductor systems. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16, 8751-8760.
- LIU, T., WANG, Q., JIANG, P. (2013). Morphology-dependent photo-catalysis of bare zinc oxide nanocrystals. *RSC Advances*, 3, 12662-12670.
- LOURES, C. C. A., ALCÂNTARA, M. A. K., IZÁRIO FILHO, H. J., TEIXEIRA, A. C. S. C., SILVA, F. T., PAIVA, T. C. B., SAMANAMUD, G. R. L. (2013). Advanced Oxidative Degradation Processes: Fundamentals and Applications. *International Review of Chemical Engineering*, 5(2), 102-120.
- LU, H., MA, H., TAO, G. (2009). Spectrophotometric determination of triclosan in personal care products. *Spectrochimica Acta Part A*, 73, 854-857.
- LU, R., LIU, P., CHEN, X. (2015). Study the Toxicity to *Microcystis aeruginosa* Induced by TiO₂ Nanoparticles Photocatalysis Under UV Light. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 94, 484-489.
- LUCAS, M. S.; PERES, J. A. (2015). Removal of Emerging Contaminants by Fenton and UV-Driven Advanced Oxidation Processes. *Water, Air & Soil Pollution*, 226, 273.
- LV, W., CHEN, Y., LI, D., CHEN, X., LESZCZYNSKI, J. (2013). Methyl-triclosan binding to human serum albumin: Multi-spectroscopic study and visualized molecular simulation. *Chemosphere*, 93, 1125-1130.
- MENDONÇA, F., SANTOS, L. J. C. (2006). Gestão da água e dos recursos hídricos no Brasil: avanços e desafios a partir das bacias hidrográficas – uma abordagem geográfica. *Geografia*, 31(1), 103-117.
- NAIDU, R., ESPANA, V. A. A., LIU, Y., JIT, J. (2016). Emerging contaminants in the environment: Risk-based analysis for better management. *Chemosphere*, 154, 350-357.
- NIU, J., DAI, Y., YIN, L., SHANG, J., CRITTENDEN, J. C. (2015). Photocatalytic reduction of triclosan on Au-Cu₂O nanowire arrays as plasmonic photoatalysts under visible light irradiation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17, 17421-17428.
- OZGUR, U., ALIVOV, Y. I., LIU, C., TEKE, A., RESHCHIKOV, M. A., DOGAN, S., AVRUTIN, V., CHO, S. J., MORKOÇ, H. (2005). A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics*, 98, 041301.
- PALOMINOS, R. A., MONDACA, M. A., GIRALDO, A., PENUELA, G., PÉREZ-MOYA, M., MANSILLA, H. D. (2009). Photocatalytic oxidation of the antibiotic tetracycline on TiO₂ and ZnO suspensions. *Catalysis Today*, 144, 100-105.

PAVIA, D. L., LAMPMAN, G. R., KRIZ, G. S., VYVYAN, J. R. (2010). *Introdução à Espectroscopia*. 4^o ed. Cengage Learning. São Paulo.

PAWAR, S. N., EDGAR, K. J. (2012). Alginate derivatization: A review of chemistry, properties and applications. *Biomaterials*, 33, 3279-3305.

PIETRO-RODRIGUEZ, L., MIRALLES-CUEVAS, S., OLLER, I., AGUERA, A., PUMA, G. L., MALATO, S. (2012). Treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plants (WWTP) effluents by solar photocatalysis using low TiO₂ concentrations. *Journal of Hazardous Materials*, 211-212, 131-137.

PINTADO-HERRERA, M. G., GONZÁLEZ-MAZO, E., LARA-MARTÍN, P. A. (2014). Determining the distribution of triclosan and methyl triclosan in estuarine settings. *Chemosphere*, 95, 478-485.

PRETSCH, E. E., BUHLMANN, P., AFFOLTER, C. (2009). *Structure Determination of Organic Compounds: Tables of Spectral Data*. 4^o ed. Springer-Verlag. Berlin.

PRIETO-RODRIGUEZ, L., MIRALLES-CUEVAS, S., OLLER, I., AGUERA, A., LI PUMA, G., MALATO, S. (2012). Treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plants (WWTP) effluents by solar photocatalysis using low TiO₂ concentrations. *Journal of Hazardous Materials*, 211-212, 131-137.

QIAO, X., ZHENG, X., XIE, Q., YANG, X., XIAO, J., XUE, W., CHEN, J. (2014). Faster photodegradation rate and higher dioxin yield of triclosan induced by cationic surfactant CTAB. *Journal of Hazardous Materials*, 275, 210-214.

RAMANI, M., PONNUSAMY, S., MUTHAMIZHCHELVAN, C. (2013). Preliminary investigations on the antibactericidal activity of zinc oxide nanostructures. *Journal of Nanoparticle Research*, 15, 1557.

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

RODRÍGUEZ- RODRÍGUEZ, C. E., LUCAS, D., BARÓN, E., GAGO-FERRERO, P., MOLINS-DELGADO, D., RODRÍGUEZ-MOZAZ, S., ELJARRAT, E., DÍAZ-CRUZ, M. S., BARCELÓ, D., CAMINAL, G., VICENT, T. (2014). Re-inoculation strategies enhance the degradation of emerging pollutants in fungal bioaugmentation of sewage sludge. *Bioresource Technology*, 168, 180-189.

ROSINI, F., MATOS, W. O., SANTOS, M. C., NÓBREGA, J. A. (2006). RESOLUÇÃO CONAMA Nº 357 E TÉCNICAS ESPECTROANALÍTICAS: MEIOS ADEQUADOS AOS FINS?. *Revista Analytica*, 22, 74-85.

SALAMEH, C., NOGIER, J., LAUNAY, F., BOUTROS, M. (2015). Dispersion of colloidal TiO₂ nanoparticles on mesoporous materials targeting photocatalysis applications. *Catalysis Today*, 257, 35-40.

SALVATIERRA-STAMP, V. C., CEBALLOS-MAGANÃ, S. G., GONZALEZ, J., IBARRA-GALVÁN, V., MUÑIZ-VALENCIA, R. (2015). Analytical method development for the determination of emerging contaminants in water using supercritical-fluid chromatography coupled with diode-array detection. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 407, 4219-4226.

SANCHEZ, M., RIVERO, M. J., ORTIZ, I. (2011). Kinetics of dodecylbenzenesulphonate mineralisation by TiO₂ photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 101, 515-521.

SCANLON, D. O., DUNNILL, C. W., BUCKERIDGE, J., SHEVLIN, S. A., LOGSDAIL, A. J., WOODLEY, S. M., CATLOW, C. R. A., POWELL, M. J., PALGRAVE, R. G., PARKIN, I. P., WATSON, G. W., KEAL, T. W., SHERWOOD, P., WALSH, A., SOKOL, A. A. (2013). Band alignment of rutile and anatase TiO₂. *Nature Materials*, 12, 798-801.

SARKAR, S., CHAKRABORTY, S., BHATTACHARJEE, C. (2015). Photocatalytic degradation of pharmaceutical wastes by alginate supported TiO₂ nanoparticles in packed bed photo reactor (PBPR). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 121, 263-270.

SHAHINI, S., ASKARI, M., SADRNEZHAAD, S. K. (2011). Gel-sol synthesis and aging effect on highly crystalline anatase nanopowder. *Bulletin of Materials Science*, 34(6), 1189-1195.

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

SHI, L., LI, Z., ZHENG, W., ZHAO, Y., JIN, Y., TANG, Z. (2014). Synthesis, antibacterial activity, antibacterial mechanism and food applications of ZnO nanoparticles: a review. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 31(2), 173-186.

SHIRKE, B. S., KORAKE, P. V., HANKARE, P. P., BAMANE, S. R., GARADKAR, K. M. (2011). Synthesis and characterization of pure anatase TiO₂ nanoparticles. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 22, 821-824.

SILVA, C. G. A., COLLINS, C. H. (2011). Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes. *Química Nova*, 34(4), 665-676.

SIRTORI, C., FREITAS, A. M., FUJIWARA S. T., PERALTA-ZAMORA, P. (2012). Photocatalytic Degradation of Camphor by Suspended and Immobilized Photocatalysts. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 23(8), 1563-1569.

SON, H., KHIM, J., ZOH, K. (2010). Degradation of Triclosan in the Combined Reaction of Fe²⁺ and UV-C: Comparison with the Fenton and Photolytic Reactions. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 29(4), 415-420.

SON, H., KO, G., ZOH, K. (2009). Kinetics and mechanism of photolysis and TiO₂ photocatalysis of triclosan. *Journal of Hazardous Materials*, 166, 954-960.

SPASIANO, D., MAROTTA, R., MALATO, S., FERNANDEZ-IBANEZ, P., DI SOMMAC, I. (2015). Review Solar Photocatalysis: Materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized applications. A comprehensive approach. *Applied catalysis B: Environmental*, 170-171, 90-123.

TEOH, W. Y., SCOTT, J. A., AMAL, R. (2012). Progress in Heterogeneous Photocatalysis: From Classical Radical Chemistry to Engineering Nanomaterials and Solar Reactors. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3, 629-639.

THE EUROPEAN COMMISSION. (2011). Commission recommendation of 18 October 2011 on the definition of nanomaterial. Official Journal of the European Union. Europe.

TIBURTIUS, E. R. L., SCHEFFER, E. W. O. (2014). Triclosan: Destino no Meio Ambiente e Perspectivas no Tratamento de Águas de Abastecimento Público. *Revista Virtual de Química*, 6(5), 1144-1159.

TOHIDI, F., CAI, Z. (2016). Adsorption isotherms and kinetics for the removal of triclosan and methyl triclosan from wastewater using inactivated dried sludge. *Process Biochemistry*, 51, 1069-1077.

VERMA, K. S., XIA, K. (2010). Analysis of Triclosan and Triclocarban in Soil and Biosolids Using Molecularly Imprinted Solid Phase Extraction Coupled with HPLC-UV. *Journal of AOAC International*, 93(4), 1313-1321.

VICTORINO, C. J. A. (2007) *Planeta Água Morrendo de Sede*. Editora EDIPUCRS.

VIGNESH, K., SUGANTHI, A., RAJARAJAN, M., SARA, S. A. (2012). Photocatalytic activity of AgI sensitized ZnO nanoparticles under visible light irradiation. *Powder Technology*, 224, 331-337.

WANG, S., WANG, X., POON, K., WANG, Y., LI, S., LIU, H., LIN, S., CAI, Z. (2013). Removal and reductive dechlorination of triclosan by *Chlorella pyrenoidosa*. *Chemosphere*, 92, 1498-1505.

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

WONG, C. C., CHU, W. (2003). The direct photolysis and photocatalytic degradation of alachlor at different TiO₂ and UV sources. *Chemosphere*, 50, 981-987.

WU, R., CHEN, C., CHEN, M., LU, C. (2009). Titanium dioxide-mediated heterogeneous photocatalytic degradation of terbufos: Parameter study and reaction pathways. *Journal of Hazardous Materials*, 162, 945-953.

XIAO, F., MIAO, J., TAO, H. B., HUNG, S., WANG, H., YANG, H. B., CHEN, J., CHEN, R., LIU, B. (2015). One-Dimensional Hybrid Nanostructures for Heterogeneous Photocatalysis and Photoelectrocatalysis. *Nano Micro Small*, 11(18), 2115-2131.

XIAO, J., XIE, Y., CAO, H. (2015). Review Organic pollutants removal in wastewater by heterogeneous photocatalytic ozonation. *Chemosphere*, 121, 1-17.

XU, X., KUANG, F., XU, J. (2015). Facile synthesis and photocatalytic activity of zinc oxide hierarchical microcrystals. *Research on Chemical Intermediates*, 41, 63-70.

YANG, J., DAI, J., CHEN, C., ZHAO, J. (2009). Effects of hydroxyl radicals and oxygen species on the 4-chlorophenol degradation by photoelectrocatalytic reactions with TiO₂-film electrodes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 208, 66-77.

YU, J., WANG, J., ZHANG, J., HE, Z., LIU, Z., AI, X. (2007). Characterization and photoactivity of TiO₂ sols prepared with triethylamine. *Materials Letters*, 61, 4984-4988.

YUEH, M., TUKEY, R. H. (2016). Triclosan: A Widespread Environmental Toxicant with Many Biological Effects. *The Annual Review of Pharmacology and Toxicology*, 56, 251-272.

ZHANG, G., SUN, M., LIU, Y., LIU, H., QU, J., LI, J. (2015). Ionic Liquid Assisted Electrospun Cellulose Acetate Fibers for Aqueous Removal of Triclosan. *Langmuir*, 31, 1820-1827.

ZHANG, L., SUN, F., ZUO, Y., FAN, C., XU, S., YANG, S., GU, F. (2014). Immobilisation of CdS nanoparticles on chitosan microspheres via a photochemical method with enhanced photocatalytic activity in the decolourisation of methyl orange. *Applied Catalysis B: Environmental*, 156-157, 293-300.

ZHANG, Y., QIAO, Z., LI, Y., LIU, Y., HUO, Q. (2011). Cooperative adsorbent based on mesoporous SiO₂ for organic pollutants in water. *Journal of Materials Chemistry*, 21, 17283-17289.

ZHANG, W., TU, G., ZHANG, H., ZHENG, Y., YANG, L. (2014). Synthesis and antibactericidal activity of mesoporous zinc oxide particle with high specific surface area. *Materials Letters*, 114, 119-121.

ZHAO, F., PAN, L., WANG, S., DENG, Q., ZOU, J., WANG, L., ZHANG, X. (2014). Ag₃PO₄/TiO₂ composite for efficient photodegradation of organic pollutants under visible light. *Applied Surface Science*, 317, 833-838.

ZHAO, K., FENG, L., LI, Z., FU, Y., ZHANG, Z., WEI, J., WEI, S. (2014). Preparation, characterization and photocatalytic degradation properties of a TiO₂/ calcium alginate composite film and the recovery TiO₂ nanoparticles. *RSC Advances*, 4, 51321-51329.

ZHAO, X., LI, M., LOU, X. (2014). Sol-gel assisted hydrothermal synthesis of ZnO microstructures: Morphology control and photocatalytic activity. *Advanced Powder Technology*, 25, 372-378.

ZHU, X., YUAN, C., BAO, Y., YANG, J., WU, Y. (2005). Photocatalytic degradation of pesticide pyridaben on TiO₂ particles. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 229, 95-105.

ZIETZSCHMANN, F., STUTZER C., JEKEL, M. (2016). Granular activated carbon adsorption of organic micro-pollutants in drinking water and treated wastewater e Aligning breakthrough curves and capacities. *Water Research*, 92, 180-187.