



**João Paulo
Gonçalves Tarelho**

**Atividade fotocatalítica de camadas de TiO_2
otimizadas**



**João Paulo
Gonçalves Tarelho**

**Atividade fotocatalítica de camadas de TiO_2
otimizadas**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais, realizada sob a orientação científica da Doutora Maria Paula Seabra, Investigadora do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro e do Professor Doutor João António Labrincha Batista, Professor Associado com Agregação do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro.

O júri

Presidente

Prof. Doutor Joaquim Manuel Vieira
Professor catedrático da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Pedro Manuel Lima de Quintanilha Mantas
Professor auxiliar da Universidade de Aveiro

Doutor Marco Sousa Lucas
Investigador da Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro

Doutora Maria Paula da Silva Seabra
Investigadora auxiliar da Universidade de Aveiro (Orientadora)

Prof. Doutor João António Labrincha Batista (Co-orientador)
Professor associado com agregação da Universidade de Aveiro

Agradecimentos

À Doutora Paula Seabra, pelo estímulo, disponibilidade e apoio que me dedicou e, pela orientação científica que sempre proporcionou durante a realização deste trabalho.

Ao Prof. Doutor João Labrincha, pelo incentivo que me transmitiu no início e no decorrer do trabalho, bem como pelos ensinamentos ao longo de todo este percurso académico.

Ao departamento de Eng. Cerâmica e do Vidro, em especial à Eng.^a Ana, Eng.^a Célia e Eng.^a Marta pelo apoio, assistência e ensinamentos técnicos.
Aos Sr.^s. Octávio e Jacinto pela assistência técnica no laboratório.

A todos os colegas e amigos, que me incentivaram ao longo deste percurso, estando sempre disponíveis em todos os momentos.

Aos meus pais e irmã, o entusiasmo, a calma, a alegria, a confiança e a força depositada em mim, tornando o desalento em vitórias.

A todos vós muito obrigado!

Palavras-chave

TiO₂; Revestimentos cerâmicos; Fotocatálise sob ação da radiação visível; Descoloração de soluções de laranja II; Descoloração de soluções de azul de metileno; Fotodegradação de óxidos de azoto.

Resumo

Este trabalho avalia a capacidade fotocatalítica de camadas de TiO₂ depositadas por pulverização em substratos cerâmicos. Aferiu-se a influência do tipo de corante e do pH da solução na fotodegradação de soluções coradas. Estudou-se ainda a eficiência das placas em ensaios sucessivos e a sua reprodutibilidade. A eficiência das camadas na destruição de poluentes gasosos, nomeadamente o NO_x também foi avaliada.

Em condições otimizadas obtém-se 50% de descoloração ao fim de 161 minutos de irradiação; a quase total descoloração (95%) é atingida após 11 horas de ensaio, à taxa de reação de $4,3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, para soluções coradas com laranja II (20 mg/l). Para soluções com o corante azul de metileno (20 mg/l) obtém-se 50% de descoloração ao fim de 195 minutos de irradiação e a quase total descoloração (97%) após 11 horas à taxa de reação de $5,1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. No caso do corante laranja II o desempenho é mais eficaz em pH neutro. Pelo contrário, o pH ácido é mais vantajoso no caso do corante azul de metileno. Ao final de 11 horas de tempo reação a descoloração alcançada foi de 98% à taxa $6,6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

As placas cerâmicas com a camada de titânia apresentaram um bom desempenho na fotodegradação de óxidos de azoto. Para uma concentração de 0,5 ppm em NO_x, foi conseguida uma degradação de 78% ao final de 25 minutos, à taxa de degradação de $80,9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

As peças cerâmicas com camadas ativas de titânia apresentam-se assim como um produto alternativo ao uso de óxidos em suspensão não sendo necessária a etapa, sempre morosa, de remoção dos óxidos da suspensão no final do tratamento. Apresentam-se também como um produto eficiente na descontaminação de ambientes com elevadas concentrações em óxidos de azoto.

Além das propriedades fotocatalíticas as placas preparadas neste trabalho são fáceis de limpar, exibem um aspeto agradável e uma superfície resistente preenchendo, assim, os requisitos industriais e comerciais para este tipo de produtos.

Keywords

TiO₂; Ceramic tiles; Photocatalysis under the visible light; Discoloration of Orange II solutions; Discoloration of methylene blue solutions; Photodegradation of nitrogen oxides.

Abstract

This study evaluates the photocatalytic efficiency of TiO₂ layers deposited by jet-spraying on ceramic substrates. The influence of the dye type and solution pH on the photodegradation of colored solutions was assessed. The layers efficiency in successive trials and the tests reproducibility was also evaluated. The layer efficacy for the destruction of gaseous pollutants, such as NO_x, was also studied.

For optimized conditions, colored solutions with orange II dye (20 mg/l) presents a discoloration of 50% after 161 minutes of irradiation; the almost total discoloration (95%) was reached after 11 hours of exposition at a reaction rate of $4.3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Colored solutions with methylene blue dye (20 mg/l) present a discoloration of 50% after 195 minutes of irradiation and the almost total discoloration (97%) after 11 hours at a reaction rate of $5.1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. For the orange II dye the best performance is observed at neutral pH. On the contrary, an acid pH is more effective for methylene blue dye. After 11 hours of exposition to radiation was achieved a discoloration of 98% at a rate of $6.6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

The prepared ceramic tiles with the titania active layer presented a good performance for the photodegradation of nitrogen oxides. For a concentration of 0.5 ppm (NO_x) was achieved a degradation of 78% after 25 minutes at a degradation rate of $80.9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

Thus, the ceramic tiles with the active titania layer are an alternative to the use of oxides in suspension not requiring the time-consuming step of removing them in the end of the treatment. They are also efficient for the decontamination of environments with high nitrogen oxides concentration.

Beside the photocatalytic properties the material prepared in this work are easy to clean, exhibit a pleasing appearance and have a durable surface, thus filling the industrial and commercial requirements for such type of products.

Índice geral

1. Introdução.....	3
1.1. Corantes e pigmentos	4
1.1.1. Classificação dos corantes	5
1.1.1.1. Corantes ácidos ou aniônicos	6
1.1.1.2. Corantes reativos	6
1.1.1.3. Corantes básicos ou catiónicos.....	7
1.1.1.4. Corantes diretos.....	7
1.1.1.5. Corantes dispersos.....	8
1.1.1.6. Corantes sulfurosos	8
1.1.1.7. Corantes de cuba	9
1.1.1.8. Corantes branqueadores	9
1.1.1.9. Corantes pré-metálicos	10
1.2. Efluentes das indústrias têxtil e papelreira	10
1.2.1. Processos de tratamento de efluentes	11
1.2.1.1. Processos físico-químicos	11
1.2.1.2. Processos térmicos	12
1.2.1.3. Tratamentos biológicos	12
1.2.2. Processos oxidativos avançados	13
1.2.2.1. Fotocatálise heterogênea	14
1.3. Dióxido de titânio	16
1.3.1. Atividade fotocatalítica do TiO ₂	19
1.3.2. Descontaminação gasosa	21
1.4. Deposição de camadas de TiO ₂ em placas cerâmicas	24
1.4.1. Pulverização.....	24
2. Parte experimental	31
2.1. Materiais e condições de processamento	31
2.2. Deposição das camadas de TiO ₂	31
2.2.1. Pulverização.....	31
2.3. Estudos de fotodegradação.....	33
2.3.1. Descoloração de soluções aquosas	33
2.3.2. Descontaminação gasosa	36
2.4. Técnicas de caracterização.....	38
2.4.1. Difração de raios X	38
2.4.2. Microscopia eletrônica de varrimento.....	38
2.4.3. EDS	39
2.4.4. Espectrofotometria de UV-visível.....	40
2.4.5. Espectroscopia de Raman	42
2.4.6. Carbono Orgânico Total	42
3. Resultados e discussão.....	49
3.1. Caracterização dos pós	49
3.1.1. Difração de raios X	49
3.1.2. Microscopia eletrônica de varrimento.....	51

3.1.3. Atividade fotocatalítica do pó de TiO ₂ em suspensão.....	54
3.2. Caracterização das camadas fotocatalíticas	57
3.3. Degradação de soluções coradas por camadas fotocatalíticas	63
3.3.1. Ensaio de reprodutibilidade - corante laranja II.....	63
3.3.2. Ensaio de reprodutibilidade - corante azul de metileno	66
3.3.3. Influência do pH no desempenho fotocatalítico.....	72
3.3.4. Determinação do carbono orgânico total	82
3.4. Descontaminação gasosa.....	82
3.5. Espectroscopia de Raman	89
4. Conclusões e sugestões de trabalho futuro	95
Referências bibliográficas	99

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Emissão de gases [2].	3
Tabela 2. Absorvâncias e cores complementares [6].	5
Tabela 3. Potenciais de redução [9].	13
Tabela 4. Sistemas oxidativos avançados [9].	14
Tabela 5. Propriedades das fases alotrópicas do titânio [15].	17
Tabela 6. Fases alotrópicas da titânia com a alteração de temperatura [17].	18
Tabela 7. Composição química típica do vidrado de monoporosa que contacta com a camada ativa pulverizada [8].	31
Tabela 8. Tipos de placas usados em cada ensaio.	32
Tabela 9. Resultados obtidos para a descoloração da solução de laranja II (20 mg/l) na presença das placas cerâmicas preparadas neste trabalho e das comerciais.	63
Tabela 10. Valores obtidos para os três ensaios consecutivos efetuados com as placas preparadas neste trabalho.	66
Tabela 11. Resultados obtidos para os diversos ensaios de descoloração da solução de azul de metileno (20 mg/l).	68
Tabela 12. Resultados obtidos na descoloração da solução de azul de metileno (20 mg/l) em ensaios sequenciais com as mesmas placas cerâmicas.	71
Tabela 13. Resultados obtidos na descoloração da solução de laranja II (20 mg/l) na presença das placas cerâmicas, sob radiação visível artificial e diferentes valores de pH (4, 7 e 14). 74	74
Tabela 14. Resultados obtidos na descoloração da solução de azul de metileno (20 mg/l) na presença das placas cerâmicas, sob radiação visível artificial e diferentes valores de pH (4, 7 e 10).	77
Tabela 15. Valores obtidos para a descontaminação gasosa de gases do tipo NO _x (concentração inicial de 0,5 ppm) em contacto com as placas cerâmicas.	83
Tabela 16. Valores obtidos para a descontaminação gasosa de um fluxo (1 l/min.) de NO _x (1 ppm) em contacto com as placas cerâmicas preparadas neste trabalho.	85
Tabela 17. Valores da concentração final de NO _x , descontaminação e velocidade aparente de reação, para diferentes concentrações iniciais de NO _x	87

Índice de figuras

Figura 1. Estrutura química da molécula do corante preto reativo 5 [5].	6
Figura 2. Estrutura química da molécula do corante direto vermelho 80 [5].	8
Figura 3. Estrutura química da molécula do corante disperso vermelho 1 [5].	8
Figura 4. Estrutura química da molécula do corante sulfuroso preto 1 [5].	9
Figura 5. Estrutura química da molécula do corante de cuba vermelho 10 [5].	9
Figura 6. Estrutura química da molécula do solvente amarelo 44 [5].	10
Figura 7. Estrutura química da molécula do corante pré-metálico amarelo 1 [5].	10
Figura 8. Esquemática do mecanismo de fotocatalise [11,16].	15
Figura 9. Estruturas alotrópicas de anatase, rutilo e brookite [15].	17
Figura 10. TiO ₂ sinterizado durante 8 horas a temperaturas de: a) 750°C, b) 800°C [17].	18
Figura 11. Aerógrafo [41].	25
Figura 12. Aerógrafos de ação simples e dupla [41].	26
Figura 13. Placas com a camada de titânia pulverizada.	32
Figura 14. Fotorreator utilizado neste trabalho.	33
Figura 15. Esquema da montagem usada nos testes de fotodegradação das soluções coradas.	34
Figura 16. Curva de emissão da lâmpada Philips ML-160W [42].	34
Figura 17. Estrutura química da molécula do corante laranja II [43].	35
Figura 18. Estrutura química da molécula do corante azul de metileno [43].	35
Figura 19. Esquema do fotorreator utilizado.	36
Figura 20. Reator utilizado nos ensaios de descontaminação gasosa.	37
Figura 21. Curva de emissão da lâmpada Osram Ultravitalux [45].	37
Figura 22. Microscópio eletrônico de varrimento (MEV) [47].	39
Figura 23. Espectro eletromagnético [49].	40
Figura 24. Relação entre a concentração de uma solução e a luz absorvida [48].	41

Figura 25. Relação entre a distância percorrida pelo feixe luminoso e a luz absorvida por uma solução [48].....	41
Figura 26. Esquema de um analisador de COT [52].....	43
Figura 27. Difratoograma do pó comercial de TiO ₂	49
Figura 28. Difratoogramas da titânia Kronos a várias temperaturas (30-1200°C).....	50
Figura 29. Difratoograma do pó utilizado nas placas fotocatalíticas comerciais.	50
Figura 30. Micrografias obtidas por MEV (SU-70) dos pós comerciais de TiO ₂	51
Figura 31. Micrografia obtida por MEV (S4100) do pó utilizado nas placas fotocatalíticas comerciais.....	52
Figura 32. Micrografias obtidas por MEV (S4100) dos pós utilizados nas placas fotocatalíticas comerciais. Grãos em que o TiO ₂ é maioritário (esquerda) e grãos em que o Al ₂ O ₃ é maioritário (direita).	52
Figura 33. Espectros de EDS dos pós utilizados nas placas cerâmicas fotocatalíticas comerciais. (A) grãos com a superfície lisa e (B) grãos com a superfície rugosa.	53
Figura 34. Descoloração da solução de laranja II (20 mg/l) com pós de TiO ₂ em suspensão (1 g/l) sob ação da radiação visível.	54
Figura 35. Diminuição do pico de absorvância da solução de laranja II (486nm) por fotodegradação na presença do pó de TiO ₂ em suspensão.	56
Figura 36. Linearização da curva da figura 27.....	57
Figura 37. Difratoograma da camada de titânia depositada.	58
Figura 38. Micrografia de MEV (S4100) da seção transversal de uma peça cerâmica vidrada e com uma camada de TiO ₂ (75 g/m ²), cozida a 950°C.	59
Figura 39. Micrografias de MEV (SU-70) de camadas de TiO ₂ (75 g/m ²) tratadas a 950°C após o uso em ciclos sucessivos.	59
Figura 40. Micrografias de MEV (SU-70) de camadas de TiO ₂ (125 g/m ²), tratadas a 950°C após o uso em ciclos sucessivos.	60
Figura 41. Micrografia da superfície de uma camada de TiO ₂ pulverizada sobre a monoporosa vidrada e tratada termicamente (S4100).	60
Figura 42. Espectro de EDS da camada pulverizada de TiO ₂ (125 g/m ²).	61
Figura 43. Micrografia de MEV (S4100) de uma placa fotocatalítica comercial.	61
Figura 44. Espectro de EDS da camada das placas fotocatalíticas comerciais.	62

Figura 45. Evolução da capacidade fotodegradativa (descoloração máxima e taxa de degradação) das placas preparadas neste trabalho e comerciais, em contacto com a solução de laranja II.	64
Figura 46. Descoloração da solução de laranja II (20 mg/l) na presença das placas preparadas neste trabalho (ensaio 7).	64
Figura 47. Diminuição do pico de absorvância da solução de laranja II (486 nm) por fotodegradação, em contacto com placas cerâmicas preparadas neste trabalho, sob ação da radiação visível e respetiva linearização (ensaio 7).	65
Figura 48. Descoloração da solução laranja II (20 mg/l) em contacto com as placas cerâmicas fotocatalíticas comerciais.	65
Figura 49. Descoloração da solução de azul de metileno (20 mg/l) sem placas cerâmicas e sob irradiação da luz visível artificial.	67
Figura 50. Descoloração da solução de azul de metileno (20 mg/l) na presença das placas cerâmicas e na ausência de radiação.	67
Figura 51. Descoloração da solução de azul de metileno (20 mg/l) na presença das placas cerâmicas preparadas neste trabalho e sob a ação da radiação visível artificial. .	68
Figura 52. Descoloração da solução azul de metileno (20 mg/l) na presença das placas fotocatalíticas comerciais e sob a ação da radiação visível artificial.	69
Figura 53. Diminuição do pico de absorvância da solução de azul de metileno (664 nm) por fotodegradação, em contacto com placas cerâmicas, sob ação da radiação visível e respetiva linearização.	70
Figura 54. Diminuição do pico de absorvância da solução de azul de metileno (664 nm) por fotodegradação, em contacto com placas fotocatalíticas comerciais, sob ação da radiação visível e respetiva linearização.	70
Figura 55. Evolução da capacidade fotodegradativa (descoloração máxima e taxa de degradação) das placas preparadas neste trabalho e comerciais em contacto com a solução de azul de metileno e sob a ação da radiação visível artificial.	71
Figura 56. Aspeto das placas cerâmicas após tempos de imersão em água crescentes (0, 24, 48 e 72 horas).	72
Figura 57. Descoloração da solução de laranja II (20 mg/l) na presença das placas cerâmicas e em meio ácido (pH=4).	75
Figura 58. Descoloração da solução de laranja II (20 mg/l) na presença das placas cerâmicas e em meio básico (pH=10).	76
Figura 59. Diminuição do pico de absorvância da solução de laranja II (486 nm) por fotodegradação, em contacto com as placas cerâmicas, sob ação da radiação visível, pH≈4 e respetiva linearização.	76

Figura 60. Diminuição do pico de absorvância da solução de laranja II (486 nm) por fotodegradação, em contacto com as placas cerâmicas, sob ação da radiação visível, $\text{pH}\approx 10$ e respetiva linearização.	76
Figura 61. Descoloração da solução azul de metileno (20 mg/l) na presença das placas cerâmicas e meio ácido ($\text{pH}=4$).	78
Figura 62. Descoloração da solução de azul de metileno (20 mg/l) na presença das placas cerâmicas e em meio básico ($\text{pH}=10$).	78
Figura 63. Diminuição do pico de absorvância da solução de azul de metileno (664 nm) por fotodegradação, em contacto com as placas cerâmicas, sob ação da radiação visível, $\text{pH}\approx 4$ e respetiva linearização.	79
Figura 64. Diminuição do pico de absorvância da solução de azul de metileno (664 nm) por fotodegradação, em contacto com as placas cerâmicas, sob ação da radiação visível, $\text{pH}\approx 10$ e respetiva linearização.	79
Figura 65. Influência do pH na descoloração e na taxa de degradação das soluções de laranja II e de azul de metileno (20 mg/l) na presença das placas cerâmicas.	80
Figura 66. Evolução da descontaminação de NO_x (0,5 ppm) com o tempo.	84
Figura 67. Linearização e velocidade aparente do ensaio 1 de descontaminação gasosa com uma concentração inicial de NO_x de 0,5 ppm.	84
Figura 68. Evolução da eficiência das placas fotocatalíticas em ensaios sucessivos de descontaminação gasosa ($\text{NO}_x=0,5$ ppm).	85
Figura 69. Evolução da descontaminação de NO_x (1 ppm) com o tempo (esquerda) e linearização da curva de descontaminação (direita).	86
Figura 70. Evolução da eficiência das placas fotocatalíticas em ensaios sucessivos de descontaminação gasosa (1 ppm).	86
Figura 71. Evolução das concentrações de NO_x e NO_2 com o tempo de ensaio para diferentes concentrações iniciais de NO_x (0,5 e 1 ppm).	87
Figura 72. Concentrações finais de NO_x e velocidades aparentes de reação para as diversas concentrações de NO_x testadas (0,25, 0,5, 1 e 1,5 ppm).	88
Figura 73. Espectro de Raman das amostras com a camada de TiO_2 pulverizada: amostra padrão e amostras após ensaios de descontaminação gasosa com concentrações de NO_x de 0,5 e 1 ppm.	89
Figura 74. Evolução da concentração de NO_2 com o tempo de ensaio para diferentes concentrações iniciais de NO_x (0,5, 1 e 1,5 ppm).	91

Lista de abreviaturas

IPCC	Painel Intergovernamental sobre Alterações Climáticas
OH*	Radical hidróxilo
CI	Colour Index
POA	Processos oxidativos avançados
UV	Ultravioleta
Vis	Visível
e^-/h^\bullet	Eletrão/lacuna
ρ	Densidade
MEV	Microscopia eletrónica de varrimento
DRX	Difração de raios X
EDS	Espectroscopia de dispersão de energia de raios X
PLD	Deposição por ablação a laser
P25	Titânia P-25 da Degussa
COV	Compostos orgânicos voláteis
λ	Comprimento de onda

INTRODUÇÃO

1. Introdução

O crescente desenvolvimento tecnológico desde o início da revolução industrial no século XVIII proporcionou uma melhor qualidade e maior esperança de vida à sociedade moderna. Esta evolução tecnológica porém trouxe consigo problemas de contaminação, degradação e destruição ambiental.

Segundo o relatório de fevereiro de 2007 do Painel Intergovernamental sobre Alterações Climáticas (IPCC) é possível afirmar, com uma certeza de 90%, que as mudanças climáticas são fruto da atividade humana. Este mesmo relatório destaca que a concentração de dióxido de carbono (CO_2) aumentou de 280 para 379 ppm desde o início da revolução industrial até aos nossos dias [1].

A atividade industrial e o setor dos transportes são as principais fontes emissoras de gases com efeito de estufa como o dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (C_nH_n) e outros.

O setor dos transportes é o que mais contribui para essa fatura, muito por conta da queima de combustíveis fósseis. Na tabela 1 encontram-se os níveis de poluição em gramas por passageiro e por quilómetro ($\text{g}\cdot\text{passageiro}^{-1} \text{ km}^{-1}$), de dois dos mais comuns meios de transporte [2].

Tabela 1. Emissão de gases [2].

	Ocupação média ⁽¹⁾	CO_2 ⁽²⁾	CO ⁽²⁾	NO_x ⁽²⁾	SO_2 ⁽²⁾	Hidrocarbonetos ⁽²⁾
Automóvel	1,2	26,2	0,45	1	-	5,3
Autocarro	40	29	3,75	0,39	0,04	0,3

(1) Passageiro (2) $\text{g}\cdot\text{passageiro}^{-1} \text{ km}^{-1}$

Outros gases, como os óxidos de azoto (NO_x) e o dióxido de enxofre (SO_2), embora não sejam gases com efeito de estufa, influenciam os ciclos químicos na atmosfera com consequências nefastas, como são as chuvas ácidas.

Além das emissões gasosas, a atividade industrial aliada ao crescimento exponencial das regiões urbanas trouxe consigo problemas ao nível da contaminação dos solos e dos recursos hídricos, muito por culpa dos efluentes industriais e domésticos.

Embora vários setores industriais produzam quantidades consideráveis de efluentes líquidos, é o têxtil o que mais contribui. Para além do elevado consumo de

água, os seus efluentes multicoloridos são considerados potencialmente perigosos devido à existência de concentrações consideráveis de vários tipos de corantes. A sua presença resulta da incompleta fixação dos corantes durante o processo de tingimento [1,2].

Estima-se que 20% da produção mundial de corantes utilizados na indústria têxtil seja perdida para o meio ambiente durante a síntese e aplicação nas fibras.

Em Portugal estão reportados vários problemas ambientais relacionados com efluentes da indústria têxtil. O rio Ave é um caso especialmente crítico, porque atravessa uma região de grande densidade de indústrias têxteis.

1.1. Corantes e pigmentos

Desde os primórdios da humanidade que os pigmentos e os corantes têm fascinado o homem. O uso dos primeiros pigmentos é reportado às pinturas rupestres. Nas civilizações da antiguidade, como a egípcia, os primeiros tecidos coloridos encontram-se em múmias com mais de 4000 anos [2].

Até à segunda metade do século XIX os corantes e os pigmentos continuaram a ser obtidos a partir de fontes naturais (animais e vegetais). As propriedades de muitos desses corantes não eram as ideais para as aplicações pretendidas, além das dificuldades de reprodutibilidade e disponibilidade no mercado. O primeiro corante sintético surgiu em 1856 e foi criado por William Henry Perkins quando tentava preparar um alcaloide de quinina obtendo, por erro, um corante sintético hidrossolúvel adequado ao tingimento da seda.

A evolução da indústria química proporcionou, até ao início do século XX, a substituição quase total dos corantes naturais por corantes sintéticos [2,3].

Atualmente a indústria dos corantes e pigmentos é uma atividade com elevado peso económico mundial, com uma produção superior a 1000 toneladas/ano para os 30 corantes mais utilizados e com uma disponibilidade de mais de 3000 corantes. Os maiores clientes são as indústrias alimentar, têxtil, farmacêutica, cosmética, papelreira, entre outras. A procura dos melhores corantes e pigmentos tem promovido a sua investigação e atualmente 20 % das novas moléculas registadas a nível mundial são deste setor [3].

Existem diferenças relevantes entre pigmentos e corantes. Os pigmentos

Introdução

apresentam elevada insolubilidade no meio onde estão inseridos, formando uma mistura heterogénea. Os corantes apresentam elevada ou mesmo solubilidade total, formando uma solução homogénea, na sua maioria líquida. Uma molécula de corante divide-se em dois grupos: o cromóforo e o funcional [3]. O grupo cromóforo fornece a cor devido à absorção de radiação na zona do visível. Esta absorção é proveniente da presença de ligações duplas conjugadas do tipo $-C=O$, $-N=O$ ou $-N=N$. Na tabela 2 apresenta-se a relação entre o comprimento de onda absorvido e a cor observada [4,5].

Tabela 2. Absorvâncias e cores complementares [6].

Comprimento de onda (nm)	Cor absorvida	Cor complementar (observada)
650 - 780	Vermelho	Azul esverdeado
595 - 650	Laranja	Verde azulado
560 - 595	Amarelo-verde	Roxo
500 - 560	Verde	Roxo-vermelho
490 - 500	Verde azulado	Vermelho
480 - 490	Azul esverdeado	Laranja
435 - 480	Azul	Amarelo
380 - 435	Violeta	Amarelo-verde

O grupo funcional determina as características necessárias para o transporte e fixação do grupo cromóforo ao substrato (papel, têxtil, entre outros).

1.1.1. Classificação dos corantes

A primeira classificação dos corantes foi feita em 1924 pela Society of Dyers and Colourists, dando origem à Colour Index (CI). Esta classificação catalogava 1200 corantes em 25 grupos, segundo a sua aplicação, baseando-se nas diferentes formas químicas, quando conhecidas [4,5].

Os corantes também podem ser classificados consoante a sua estrutura química (azo, antriquimona, etc.), ou consoante o método como são aplicados e se fixam às fibras.

No tingimento das fibras é utilizada uma grande diversidade de corantes. Atualmente a produção de corantes industriais envolve maioritariamente corantes azo, aproximadamente 60%, cerca de 25% de derivados de antriquinona e os 15% restantes para corantes do tipo quinoftalona, naftilamida, naftoquinona, etc. Os corantes azo são utilizados para criar a maioria da gama de cores, os derivados de antraquinona são

utilizados para as cores vermelha, violeta, azul e turquesa e os restantes são utilizados para criar tons de amarelo [4,5].

1.1.1.1. Corantes ácidos ou aniônicos

Estes corantes são os mais comuns para o tingimento de fibras têxteis, representando 80 a 85% dos corantes têxteis utilizados para o tingimento do nylon e entre 10 a 15% para o tingimento da lã. São compostos aniônicos que contêm na sua estrutura química um ou mais grupos sulfônicos ou ácidos carboxílicos, apresentando elevada solubilidade em água (na secção 2.3.1. será descrito o corante aniônico laranja II).

A afinidade corante/fibra resulta das ligações iónicas entre a parte sulfónica (ácida) do corante e os grupos amino das fibras (básicos), que são convertidos em grupos catiónicos devido à presença de ácidos provenientes do tingimento. A ligação entre as fibras e o corante é moderada. Os corantes que não se fixam nas fibras no final do processo não sofrem degradação química, podendo ser reutilizados para novas etapas de tingimento [4,5].

1.1.1.2. Corantes reativos

Os corantes reativos são os mais utilizados atualmente. Cerca de 20% destes corantes são utilizados na indústria têxtil, 30% em tingimento e os restantes 50% em processos de tingimento por exaustão (recipiente fechado com baixa concentração de oxigénio) [4,5]. Estes corantes diferenciam-se dos restantes pela sua elevada solubilidade em água e por conterem na sua estrutura molecular elementos que promovem a formação de ligações covalentes com os grupos OH, SH e NH₂ presentes no substrato durante o processo de tingimento (figura 1 – corante preto reativo 5 (C₂₆H₂₁N₅Na₄O₁₉S₆) [5]. Estas reações de adição e substituição asseguram uma excelente fixação e estabilidade da cor no substrato.

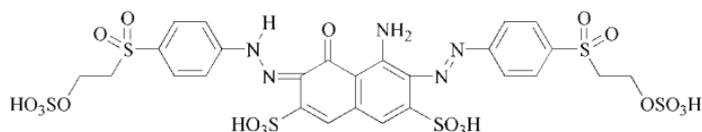


Figura 1. Estrutura química da molécula do corante preto reativo 5 [5].

Durante o processo de aplicação podem ocorrer reações de hidrólise, que podem consumir até 20 % da concentração de corante e alterar a sua composição química. Estas duas ocorrências impossibilitam a reutilização do corante [4,5].

1.1.1.3. Corantes básicos ou catiónicos

Apesar do primeiro corante sintetizado por Perkins ter sido um corante catiónico (mauveína), durante anos a sua utilização restringiu-se ao tingimento de tons brilhantes na seda e nas fibras celulósicas. Isto era devido a problemas de solidez na lavagem e reduzida estabilidade à luz.

A utilização massiva destes corantes ocorreu com as novas técnicas de tingimento de substratos acrílicos (orlon, acrilan, creslan, zefran) e, posteriormente, com a introdução de grupos ácidos (banhos ácidos) no tingimento de fibras de poliéster e poliamida. Estes corantes apresentam relativa solubilidade em água. O processo de tingimento ocorre devido à formação de ligações iónicas entre o catião da molécula do corante e os sítios aniónicos da fibra [4,5]. Na secção 2.3.1. será descrito o corante catiónico azul de metileno.

1.1.1.4. Corantes diretos

Estes corantes distinguem-se dos corantes básicos e ácidos pela forte afinidade química com as fibras celulósicas, sendo constituídos por moléculas aniónicas, planas e longas e que são solúveis em água [4,5]. A geometria das moléculas (plana e longa) permite que estas se alinhem com as fibras planas da celulose, promovendo a sua fixação por intermédio de forças de van der Waals e por pontes de hidrogénio. Na figura 2 está representado o corante direto vermelho 80 ($C_{45}H_{26}N_{10}Na_6O_{21}S_6$) [5].

Para melhorar a fixação do corante à fibra podem-se adicionar eletrólitos, como o cloreto de sódio (NaCl) ou o sulfato de sódio ($NaSO_4$).

A reutilização deste tipo de corantes é possível, pelo que os efluentes não são muito problemáticos ambientalmente, além de que o corante é largamente consumido durante o processo de aplicação [4,5].

Um dos exemplos da utilização deste tipo de corantes é no tingimento da lã e de seda.

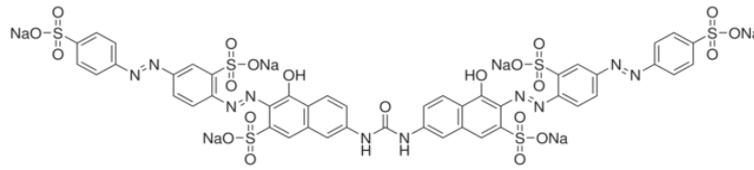


Figura 2. Estrutura química da molécula do corante direto vermelho 80 [5].

1.1.1.5. Corantes dispersos

Estes corantes são compostos neutros e hidrofóbicos insolúveis ou pouco solúveis em água às temperaturas do processo de tingimento [4,5]. Apresentam capacidade de dissolução em determinadas fibras sintéticas. São aplicados sob a forma de uma dispersão de micropartículas (1 a 4 μm) com presença de estabilizadores, como o fenol, o cresol ou o ácido benzoico. Estes estabilizadores facilitam o contacto entre o corante e a fibra. Na figura 3 está representado o corante disperso vermelho 1 ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_3$) [5].

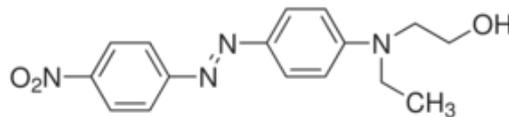


Figura 3. Estrutura química da molécula do corante disperso vermelho 1 [5].

A fixação ocorre a alta temperatura e pressão. Atualmente estes corantes são utilizados no tingimento de fibras de poliéster e para obter cores claras nas poliamidas e acrílicos. O tingimento apresenta resistência à limpeza a húmido e a seco e resistência à luz. As moléculas de corantes não sofrem alteração química, pelo que podem ser reutilizadas [4,5].

1.1.1.6. Corantes sulfurosos

Os corantes sulfurosos são insolúveis em água. A sua aplicação ocorre num banho alcalino redutor, normalmente sulfureto ou hidrossulfureto de sódio [4,5], que melhora a sua solubilidade. Este corante é utilizado no tingimento de fibras celulósicas, como o algodão, ou misturas destas com poliamidas ou poliésteres.

Os efluentes gerados apresentam elevada perigosidade ambiental devida à presença de elevados teores em sulfuretos. As maiores preocupações ambientais têm

levado ao decréscimo da sua utilização. Na figura 4 está representado o corante sulfuroso preto 1 ($C_6H_4N_2O_5$) [4,5].

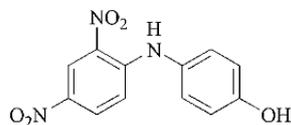


Figura 4. Estrutura química da molécula do corante sulfuroso preto 1 [5].

1.1.1.7. Corantes de cuba

Os corantes de cuba são os mais antigos e o seu uso está em declínio. As moléculas contêm dois ou mais grupos cetona, insolúveis em água na sua forma oxidada (figura 5 - corante de cuba vermelho 10 - $C_{29}H_{14}N_2O_5$) [4,5]. Para promover a redução e assim aumentar a solubilidade adiciona-se hidrogenossulfito de sódio ($NaHSO_3$). Esta ação permite o processo de tingimento.

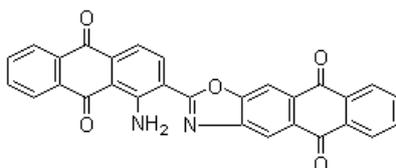


Figura 5. Estrutura química da molécula do corante de cuba vermelho 10 [5].

A sua aplicação é quase exclusiva em fibras celulósicas (algodão). As fibras tingidas apresentam elevada estabilidade à luz e boa resistência ao desgaste durante as lavagens [4,5].

1.1.1.8. Corantes branqueadores

Estes corantes surgem devido à necessidade de atenuar a cor amarelada de algumas matérias-primas.

As fibras têxteis no estado bruto, por serem compostas primariamente por materiais orgânicos, apresentam uma aparência amarelada por absorverem luz numa faixa de baixos comprimentos de onda. A atenuação dessa tonalidade tem sido conseguida na indústria, ou na lavandaria, pela oxidação da fibra com branqueadores químicos, óticos e fluorescentes. Estes corantes são constituídos por grupos carboxílicos, azometinos ($-N=CH-$) ou etilénicos ($-CH=CH-$) e grupos benzénicos,

naftalénicos, entre outros. Esta conjugação proporciona uma reflexão por fluorescência na região de 430 a 440 nm, em presença de radiação UV [4,5]. Na figura 6 está representado o solvente amarelo 44 ($C_{20}H_{16}N_2O_2$) [5].

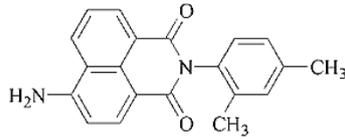


Figura 6. Estrutura química da molécula do solvente amarelo 44 [5].

Além das fibras têxteis o processo de branqueamento das matérias-primas estende-se ao setor da produção de pasta de papel. Neste processo de branqueamento são utilizados oxidantes para a eliminação da lenhina residual e estruturas cromóforas [7].

1.1.1.9. Corantes pré-metálicos

Estes corantes distinguem-se pela presença de um ião metálico na sua estrutura molecular (níquel, crómio, cobre, etc.), na fração molar de 1:1 ou 1:2. Apresentam elevado poder de fixação com valores próximos de 98 %, podendo o restante corante ser reutilizado. A sua utilização é quase exclusiva a poliamidas. Na figura 7 está representado o corante pré-metálico amarelo 1 ($C_{13}H_8N_3NaO_5$) [5].

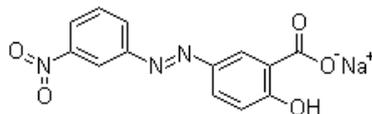


Figura 7. Estrutura química da molécula do corante pré-metálico amarelo 1 [5].

A nível ambiental a sua utilização é muito problemática devido à elevada presença de metais nos efluentes líquidos provenientes do processo de tingimento [4,5].

1.2. Efluentes das indústrias têxtil e papelera

Em alguns setores de atividade industrial, como a indústria têxtil e a papelera, a água tem um papel fundamental em quase todas as etapas do processamento.

Nestes dois setores a água desempenha um papel muito importante no transporte dos agentes químicos para a fibra ou para o papel (adutor), como elemento de ligação

entre o substrato e os reagentes (mediador), como coletor dos auxiliares químicos que não se fixaram nas fibras e dos produtos químicos não desejáveis (lavagem das fibras). No final de todas estas etapas os efluentes apresentam um elevado teor de contaminantes e, quando libertados no meio ambiente, geram um forte impacto ecológico.

O impacto ecológico está diretamente ligado à natureza química dos corantes que são produzidos tendo em conta os requisitos de elevada resistência a agentes oxidantes, ao suor, a detergentes de lavagem e à luz. Estes requisitos satisfazem os padrões de qualidade do consumidor final, mas implicam uma elevada estabilidade e baixa degradabilidade da parte descartada [8].

1.2.1. Processos de tratamento de efluentes

1.2.1.1. Processos físico-químicos

Os métodos de tratamento físico-químicos de efluentes são muito variados, sendo a sua utilização dependente do tipo de efluente. Podem ser divididos em dois grupos: processos físico-químicos tradicionais e eletrolíticos [9].

Os processos tradicionais envolvem a utilização de coagulantes e neutralizadores de pH. Nos processos de floculação recorre-se a coagulantes, sais de alumínio ou ferro, para promover a formação de flocos ou compostos de impurezas insolúveis em estado coloidal (suspensão contendo sais de metais pesados como crómio). Posteriormente estas substâncias sólidas são removidas por decantação ou flotação (técnica de separação de misturas).

Nos processos físico-químicos eletrolíticos recorre-se a um reator eletroquímico que promove migrações de iões ou alterações químicas [9].

Dentro deste tipo de processos existem também os tratamentos oxidativos, nos quais se recorre ao ozono (O_3). Embora estes processos físico-químicos sejam de uso corrente, apresentam como desvantagem a introdução de novas substâncias nos efluentes para redução do crómio VI a crómio III, a oxidação de cianetos, etc. A presença destas substâncias impossibilita, em algumas situações, o uso dos efluentes tratados [9].

1.2.1.2. Processos térmicos

A incineração constitui um dos processos de eliminação de efluentes industriais em que se pretende a total mineralização dos poluentes. Este processo é muito dispendioso e não elimina por completo os poluentes. Produzem-se cerca de 30 % de resíduos, sob a forma de cinzas. A incineração promove a oxidação parcial dos poluentes orgânicos, formando dioxinas [8,9].

1.2.1.3. Tratamentos biológicos

Os tratamentos biológicos são muito utilizados, pois possibilitam o tratamento de grandes volumes a baixo custo. O princípio deste tratamento assenta na degradação (metabolização), por microrganismos, de compostos orgânicos gerados durante o processo industrial.

Os tratamentos biológicos podem dividir-se em dois tipos: (i) aeróbicos, quando utilizam o oxigénio molecular presente no meio aquoso como aceitador de eletrões, promovendo a transformação da matéria orgânica em dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O) e (ii) anaeróbicos, em que os aceptadores de eletrões são o carbono, o azoto e o enxofre presentes no meio aquoso. Como a espécie maioritária é o carbono, os produtos finais comuns da degradação da matéria orgânica poluente são o CO_2 e o metano (CH_4) [9].

O aparecimento de sistemas combinados aeróbicos-anaeróbicos permitiu um aumento significativo da eficiência do processo, diminuindo a área das estações de tratamento e os tempos de residência. Embora este processo consiga degradar uma grande quantidade e variedade de poluentes, apresenta algumas limitações. A descontaminação de compostos altamente tóxicos, como os organoclorados e fenóis, é desaconselhada visto que ocorre a inibição dos processos metabólicos realizados pelos micro-organismos. Outros poluentes insolúveis presentes em efluentes industriais, como corantes e pigmentos, são também de difícil biodegradação. A não degradação acarreta a sua acumulação nas lamas das estações de tratamento, impossibilitando o seu reaproveitamento. Há necessidade assim de processos de tratamento alternativos que promovam a degradação dos poluentes não degradáveis por este método e que não originem produtos secundários não desejados. Neste contexto surgiram os processos oxidativos avançados [9].

1.2.2. Processos oxidativos avançados

Os processos oxidativos avançados (POA) são uma alternativa versátil para o tratamento de compostos orgânicos não biodegradáveis ou recalcitrantes. O seu princípio de funcionamento assenta na geração de espécies radicais oxidantes, em geral radicais hidroxilo (OH^*). Os radicais hidroxilo possuem elevado poder oxidante (potencial de redução – tabela 3), capaz de causar a degradação/mineralização de uma elevada gama de compostos orgânicos.

Tabela 3. Potenciais de redução [9].

Reação	E (V) a 25 °C
$\text{F}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^-$	2,87
$\text{OH}^* + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2,33
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ (ácido)	1,76
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1,36
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$	0,40

Das formas de produção de radicais OH^* que têm sido estudadas, destacam-se o uso de ozono (O_3), peróxido de hidrogénio (H_2O_2), radiação ultravioleta (UV) e os processos fotocatalíticos.

A fotodegradação de compostos pode-se dividir em dois tipos: (i) direta ou fotólise, quando o composto absorve um fóton de luz, originando uma molécula excitada e (ii) indireta ou fotocátalise, quando a reação é iniciada pela absorção de um fóton de luz por outra espécie catalítica (fotocatalizador) [9].

Os processos fotocatalíticos podem, por sua vez, dividir-se em fotocátalise homogénea e heterogénea (tabela 4). Na fotocátalise homogénea, a solução aquosa e o fotocatalizador encontram-se na mesma fase, geralmente em solução. Na fotocátalise heterogénea a solução e o fotocatalizador encontram-se em fases distintas, na maioria dos casos em sistemas líquido/sólido (suspensão de partículas, fotocatalizador fixado num material de suporte).

Tabela 4. Sistemas oxidativos avançados [9].

Fotocatálise homogénea		Fotocatálise heterogénea	
<i>Com radiação</i>	<i>Sem radiação</i>	<i>Com radiação</i>	<i>Sem radiação</i>
O ₃ /UV	H ₂ O ₂ /O ₃	*Catalisador/UV	Eletro-Fenton
H ₂ O ₂ /UV	O ₃ /OH ⁻	*Catalisador/H ₂ O ₂ /UV	
O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Fenton)**		

*Catalisador (TiO₂, ZnO, WO₃, CdS, ZnS, entre outros)

**Fenton - Decomposição catalítica do peróxido de hidrogénio em meio ácido

A fotocatalise homogénea apresenta como principal desvantagem a necessidade de recorrer a sucessivas filtrações para separar os produtos finais da reação e o fotocatalizador. Ao invés, na fotocatalise heterogénea em que o fotocatalizador é fixado num material de suporte, não existe necessidade da etapa de separação após o tratamento.

Os processos fotocatalíticos (homogéneos e heterogéneos) têm recebido mais atenção nas últimas décadas, por serem utilizados em tecnologias limpas e de elevada eficiência. Na maioria das situações onde são aplicados, garantem a total mineralização de poluentes (fenóis, clorofenóis, pesticidas, etc.) e não geram resíduos secundários. Os produtos finais do processo são CO₂ e H₂O [8,9].

1.2.2.1. Fotocatálise heterogénea

A fotocatalise heterogénea teve a sua origem nos anos 70 do século XX, com as tentativas de produção de combustíveis a partir de materiais baratos. Nessa altura estudavam-se células eletroquímicas que possibilitassem a transformação de energia solar em energia química. Fujishima e Honda publicaram em 1972 os seus trabalhos em que descreviam a oxidação da água numa suspensão de TiO₂ [10].

Os estudos sobre a aplicação de processos fotocatalíticos na descontaminação de poluentes surgiram pela primeira vez com os trabalhos de Pruden e Ollis, onde era demonstrada a total mineralização de clorofórmio e de tricloroetileno para iões inorgânicos durante a exposição de uma suspensão de TiO₂ à radiação ultra-violeta (UV) [11-13].

Atualmente a fotocatalise heterogénea é uma das técnicas de descontaminação mais promissoras. Apresenta elevada eficiência na destruição de poluentes tóxicos e recalcitrantes presentes no ar e em efluentes industriais e domésticos. Nos últimos anos

tem-se assistido ao estudo constante desta técnica, daí as 5000 publicações e centenas de patentes registadas [14].

O princípio básico de funcionamento da fotocatalise heterogénea resume-se à excitação eletrónica, pela luz solar ou artificial, de um semiconductor, promovendo a geração de lugares oxidativos e redutores na sua superfície.

Sarantopoulos [15] afirmou que o processo fotocatalítico heterogéneo pode dividir-se em cinco etapas:

- 1) transferência de moléculas reativas dispersas no fluído para a superfície do fotocatalizador;
- 2) adsorção das moléculas reativas na superfície do fotocatalizador;
- 3) reação sobre a fase adsorvida;
- 4) dessorção dos produtos finais do processo;
- 5) afastamento dos produtos finais do processo da superfície ativa.

Segundo o mesmo autor a reação fotocatalítica ocorre na etapa 3 e está representada na figura 8. Nesta etapa, quando um fóton de energia igual ou superior à da banda proibida ($h\nu \geq E_g$) incide sobre a superfície de um semiconductor, ocorre a absorção deste pela superfície, promovendo a transição de um eletrão da banda de valência para a banda de condução. Isto origina simultaneamente um buraco eletrónico (lacuna) na banda de valência (h^*) e um eletrão na banda de condução (e^-).

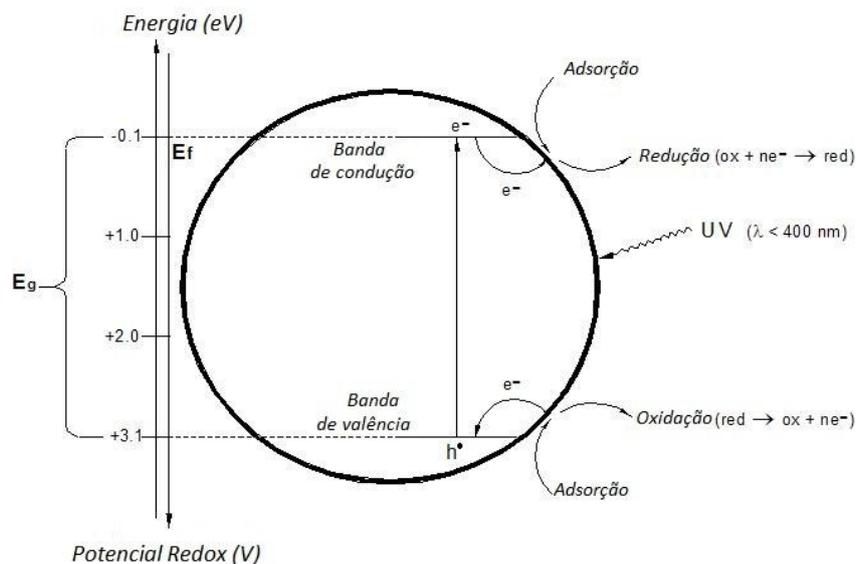
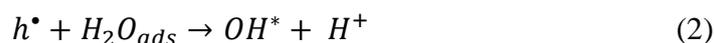
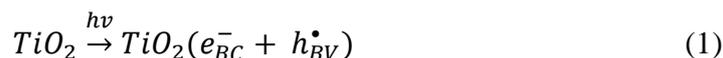


Figura 8. Esquemática do mecanismo de fotocatalise [11,16].

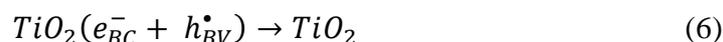
As lacunas ou buracos eletrônicos formados na banda de valência apresentam potenciais bastante positivos que variam entre 2 e 3,5 volts, dependendo do semicondutor e do pH do meio. Este potencial positivo gera radicais OH^* a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor, que posteriormente podem oxidar os poluentes orgânicos, como se pode ver pelas equações 1 a 3:



Em estudos recentes [11-16] foi provado que o mecanismo de degradação não ocorre exclusivamente por intermédio dos radicais OH^* , mas também por intermédio de outras espécies radicais derivadas de oxigénio (O_2^{*-} , HO_2^* , etc.), formadas pela captura de eletrões durante o processo fotocatalítico, como se pode ver pelas equações 4 e 5.



A eficiência da fotocatalise depende do processo em que o eletrão é retirado da superfície do semicondutor e do processo de recombinação eletrão/lacuna (equação 6).



Os fotocatalisadores mais usados são: ZnO, WO_3 , CdS, ZnS, $SrTiO_3$, Fe_2O_3 , e TiO_2 . Este último é o mais utilizado devido à elevada eficiência na degradação de compostos orgânicos, atoxicidade e preço acessível.

1.3. Dióxido de titânio

O dióxido de titânio possui três formas alotrópicas: rutilo (estrutura tetragonal, $I4_1/amd$), anatase (estrutura tetragonal, $P4/mnm$) e brookite (estrutura ortorrômbica, P_{cab}), sendo as duas primeiras as mais comuns.

Introdução

Estas duas fases possuem formas alotrópicas distintas: cristais piramidais e em forma de agulha, na anatase e rutilo, respetivamente (figura 9).

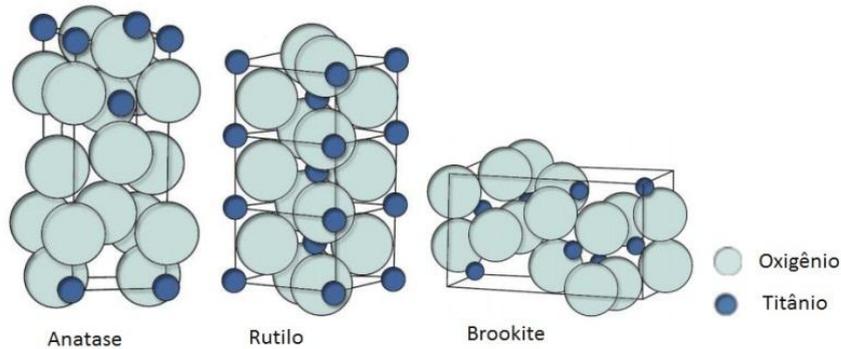


Figura 9. Estruturas alotrópicas de anatase, rutilo e brookite [15].

A transformação anatase/rutilo ocorre entre 700 e 1000 °C. Fatores como o tamanho das partículas e quantidade de impurezas influenciam diretamente a temperatura de transformação. A tabela 5 distingue algumas características destas duas fases, o que implica diferentes propriedades físicas [15].

Tabela 5. Propriedades das fases alotrópicas do titânio [15].

	ρ (g cm ⁻³)	Hiato entre bandas (eV)	Absorvância (nm)	Índice refração	Sistema cristalino
Anatase	3,89	3,2	388	2,5	Tetragonal
Rutilo	4,26	3,0	413	2,7	Tetragonal

A menor eficiência fotocatalítica do rutilo deve-se essencialmente ao facto de este geralmente ser obtido a temperaturas superiores às da anatase (700 a 800°C) o que promove o crescimento de grão. Assim, a sua área superficial específica é inferior conduzindo a uma menor reatividade, logo a uma menor fotoatividade [17].

A tabela 6 mostra que não há formação de rutilo até temperaturas de 800°C, embora a área superficial específica das nano partículas de titânia diminua com a temperatura. Esta diminuição pode ser observada na figura 10, onde estão representadas duas micrografias obtidas por MEV (microscopia eletrónica de varrimento). O incremento de 50 °C implicou um aumento do tamanho médio de grão de 30 para 90 μm .

Introdução

Tabela 6. Fases alotrópicas da titânia com a alteração de temperatura [17].

	Temperatura de densificação (°C)	Tamanho de cristal (nm)	Área superficial (m ² /g)	Fase (%)
TiO ₂ puro	700	-	20	100 A
TiO ₂ puro	750	30	9	100 A
TiO ₂ puro	800	90	1	>95 A

A - Anatase

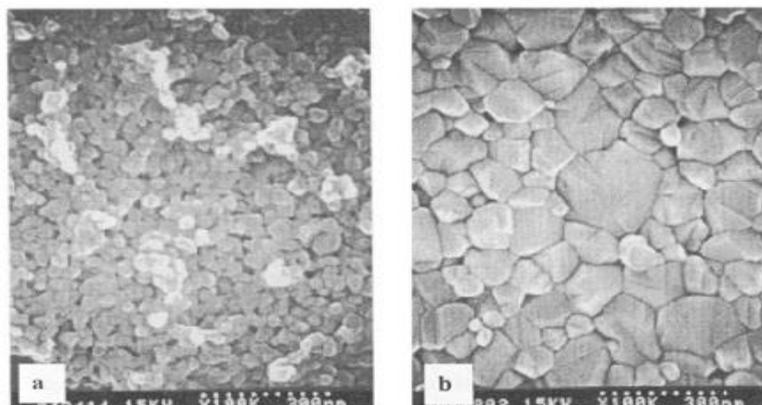


Figura 10. TiO₂ sinterizado durante 8 horas a temperaturas de: a) 750°C, b) 800°C [17].

A taxa de recombinação elétron/lacuna é muito maior no rutilo do que na anatase. Este comportamento origina perda de fotoatividade, devida à redução da concentração de grupos hidroxilo na superfície, o que causa uma diminuição da concentração de lacunas [17-19].

Embora a anatase tenha melhor comportamento fotocatalítico apresenta algumas limitações nas aplicações. A transição de elétrons da banda de valência para a banda de condução só ocorre quando exposto à radiação ultravioleta. Como a radiação solar contém apenas 5% de radiação UV, a fotoativação é reduzida. A solução para esta insuficiência passa pela sua dopagem com íons metálicos, de modo que possa ser ativado a comprimentos de onda maiores [17-18].

Bouras et al. [19] defenderam que a mistura de anatase com uma pequena concentração de rutilo apresenta melhor desempenho do que a anatase pura. Os mesmos autores indicam que a diminuição da taxa de recombinação elétron/lacuna consegue-se pela dopagem com pequenas concentrações de metais (até 5%) como a prata (Ag), crómio (Cr), ferro (Fe), platina (Pt), paládio (Pd), entre outros. Esta dopagem tem-se mostrado eficiente no aumento da atividade fotocatalítica.

Shinguu et al. [20] estudaram o efeito da dopagem da titânia com dióxido de tungstênio (WO_3) na atividade fotocatalítica. Depositaram filmes de TiO_2 dopados com WO_3 (1-7%, percentagem ponderal) em substratos de vidro de sílica, por PLD (deposição por ablação a laser). A atividade fotocatalítica dos filmes foi avaliada pela fotodegradação do corante azul de metileno sob exposição a radiação visível. Concluíram que, até dopagens com 5% de WO_3 , ocorria o aumento da degradação do corante.

1.3.1. Atividade fotocatalítica do TiO_2

A atividade fotocatalítica depende de vários parâmetros, como a área superficial específica, a taxa de conversão elétron/lacuna, o tipo de radiação, a cinética da reação, entre outras.

Na maioria dos estudos fotocatalíticos é referido o uso de luz UV, mas vários autores defendem que se deve recorrer a luz visível, artificial ou solar como fonte de radiação [21-25].

Kritikos et al. [26] estudaram a degradação do corante reativo preto 5, encontrado vulgarmente em efluentes têxteis, com pós de TiO_2 em suspensão, sob radiação de uma lâmpada UV (Radium Ralutec 9W/78) com emissão no comprimento de onda de 350 a 400 nm. Concluíram que o incremento da degradação do corante ocorria com o aumento da concentração de TiO_2 na solução (0,05 para 1 g/l), com a diminuição da concentração de corante (120 para 20 mg/l) e com o aumento da acidez da solução (9 para 2,6). As condições ótimas de ensaio ocorriam para $\text{pH} = 5,8$, concentrações de 60 mg/l e 0,25 mg/l para o corante e TiO_2 , respetivamente.

Os estudos mais comuns de degradação fotocatalítica de corantes orgânicos envolvem o uso de pós finos de TiO_2 . Este procedimento exige a separação e remoção das partículas do efluente purificado, após o ensaio de descoloração, o que é complexo e moroso. Por isso, nos últimos anos têm sido exploradas soluções em que o agente fotocatalítico é fixado num substrato, ou seja, estamos perante uma situação de fotocatalise heterogénea [27].

Arabatzis et al. [28] estudaram a fotodegradação do 3-5-diclorofenol (herbicida) por filmes finos de TiO_2 preparados por sol-gel e “*tape casting*” em substratos de vidro de sílica. Compararam também os resultados obtidos com pós de TiO_2 (P25 da

Degussa) na mesma solução aquosa. O sistema de iluminação era constituído por 4 lâmpadas Sylvania GTE F15W/T8. Estes autores observaram que os pós de TiO_2 apresentavam melhor desempenho devido à sua maior área superficial específica. A descoloração ao final de uma hora foi de 37% e 15% e as taxas de descoloração foram de $7,9 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$ e $2,3 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$ para os filmes finos preparados por “*tape casting*” e sol-gel, respetivamente.

Kuo et al. [29] estudaram a degradação fotocatalítica do corante azul de metileno em solução aquosa na presença de filmes de TiO_2 (P-25 da Degussa, com 30 μm de tamanho médio de partícula), sob radiação UV fornecida por uma lâmpada de baixa pressão de mercúrio, com potência de 15 W e comprimento de onda de 254 nm. Como termo de comparação realizaram o mesmo ensaio sob a ação da luz solar. Além do tipo de fonte luminosa, testaram ainda outras variáveis: pH, concentração de corante e presença ou ausência dos filmes de TiO_2 . A imobilização dos pós TiO_2 foi realizada em suportes metálicos (liga de aço inoxidável SS304) com uma resina de TEFLON (PTFE - politetrafluoretileno). O processo de polimerização realizou-se à temperatura de 120 °C durante 75 minutos [30]. Estes autores observaram que sob a ação da luz solar a eficiência fotocatalítica era superior (próxima de 99%), quando comparada com a radiação UV (95%). Concluíram também que a acidez da solução aquosa aumentava a eficiência do processo.

Estudos recentes, realizados na Universidade de Aveiro, sobre a descoloração de soluções de corante laranja II sob efeito de radiação visível natural e artificial, apresentaram resultados muito promissores. Rego [8] estudou a atividade fotocatalítica de camadas de ZnO e TiO_2 depositadas em placas cerâmicas. Estas apresentaram um desempenho interessante com valores de 90% de descoloração ao final de 600 minutos e uma velocidade de reação de $2,9 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$. O melhor desempenho observou-se para a solução aquosa com 20 mg/l de corante e pH aproximadamente neutro [8].

São Marcos et al. [31] estudaram a ação fotodegradativa de camadas de TiO_2 Kronos depositadas por serigrafia plana em placas cerâmicas e tratadas termicamente a 950°C. Neste estudo as placas cerâmicas com a camada de titânia foram expostas a luz visível artificial e asseguraram, ao final de 480 minutos de ensaio, valores de 90% de descoloração da solução de laranja II e uma taxa de degradação de $5,6 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$.

1.3.2. Descontaminação gasosa

O levantamento bibliográfico revelou que o número de publicações científicas dedicadas ao tratamento fotocatalítico da água é superior ao dedicado à descontaminação gasosa, havendo inversão no número de patentes. Isto indica um interesse crescente na aplicação fotocatalítica para tratamento do ar [32].

A descontaminação gasosa envolve a degradação fotocatalítica de gases como o NO_x , compostos orgânicos voláteis (COV) e formaldeídos [33]. A descontaminação gasosa dos COV origina CO_2 e H_2O como produtos finais.

Land [33] estudou a degradação fotocatalítica de formaldeído e metanol, dois COVs comuns. Para tal foram utilizadas placas de 5x10 cm de betão contendo TiO_2 em percentagens ponderais que variaram entre 5 e 15% as quais foram expostas a radiação UV. A velocidade de fotoativação e a fotoatividade foram calculadas segundo trabalhos anteriores de Maggos et al. [34], de acordo com as equações 7 e 8:

$$PR = \frac{(NO_x)_{TiO_2-UV}}{A} \times F \quad (7)$$

sendo PR a taxa de fotoativação ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), $(NO_x)_{TiO_2-UV}$ a concentração de poluente removido pela presença de TiO_2 ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$), F o caudal de ar do ventilador ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) e A a área da amostra exposta à radiação (m^2).

$$PA = \frac{PR}{[(NO_x)_{in} + (NO_x)_{UV}] / 2} \quad (8)$$

sendo PA a fotoatividade ou velocidade fotocatalítica ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$), PR a velocidade de fotoativação, $(NO_x)_{in}$ e $(NO_x)_{UV}$ a concentração de poluente ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) inicial e após exposição à radiação UV.

A redução do teor de formaldeído e de metanol foi, respetivamente, de 50% e de 68%. A velocidade fotocatalítica foi de $0,021 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ e $0,026 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ para o formaldeído e o metanol, respetivamente.

Chen e Poon [35] realizaram estudos de incorporação de pós nanométricos de 10 a 30 nm de diâmetro e área superficial de $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, com elevada fração de TiO_2 , em asfalto rodoviário. A eficiência da conversão dos óxidos de azoto foi estimada ao final de 30 min de acordo com as equações 9 e 10:

Introdução

$$NO_{Convers\tilde{a}o}(\%) = \frac{(NO)_{inicial} - (NO)_{UV}}{(NO)_{inicial}} \times 100 \quad (9)$$

$$NO_x_{Convers\tilde{a}o}(\%) = \frac{(NO_x)_{inicial} - (NO_x)_{UV}}{(NO_x)_{inicial}} \times 100 \quad (10)$$

A conversão de NO foi de 28-30%, sendo de 10-12% para o NO_x [35].

Os mesmos autores propuseram um mecanismo de conversão dos óxidos de azoto (NO_x e NO) em ácido nítrico (HNO₃), segundo as equações (11-16). Numa primeira etapa, após a exposição da amostra a radiação UV de comprimento de onda de 300 a 400 nm, ocorre a formação de pares eletrão/lacuna:



Na segunda etapa as lacunas h^\bullet reagem com grupos OH⁻ e formam radicais hidroxilo (OH^{*}):



Na terceira etapa os eletrões (e^-) reagem com o oxigénio molecular formando aniões superóxidos (O₂^{*-}).



Segue-se a reação dos aniões de superóxido com o H⁺ dissociado na água com formação de radicais HO₂^{*}:



Nesta etapa o NO difunde-se para a superfície do semiconductor (TiO₂) onde é oxidado para NO₂ pelos radicais HO₂^{*}:



Na etapa final o NO₂ formado reage com os radicais OH^{*} e forma-se ácido nítrico (HNO₃) na superfície do semiconductor:



Toma et al. [36] estudaram a degradação fotocatalítica sob a ação da radiação UV de óxidos de azoto (NO_x) em pós e “*pellets*” (P25 da Degussa com área superficial específica de $50 \text{ m}^2/\text{g}$). As “*pellets*” foram produzidas por prensagem unidirecional (5 kN) com áreas superficiais que variaram de 20 a 54 cm^2 . Obtiveram taxas de conversão de aproximadamente 20% com os pós de TiO_2 e de 10 a 12% para as “*pellets*” com a área de 54 cm^2 .

Barman e Philip [37] estudaram o tratamento de gases NO_x de combustão, com camadas de TiO_2 ($1,5 \text{ mg.cm}^{-2}$), sob exposição a radiação UV fornecida por uma lâmpada de 15W. Para imobilizar os pós de TiO_2 procederam à pintura das placas de alumínio com uma camada de cola (Fevicol) seguida da deposição de uma solução aquosa de TiO_2 (mistura titânia + água). A sua secagem foi efetuada a $105 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas. Para manter a concentração em NO_x constante (300 ppm) o fotorreator foi alimentado por um fluxo de ar constante ($\text{NO}=260 \text{ ppm}$ e $\text{NO}_2=40 \text{ ppm}$). A conversão de NO foi relativamente alta (46 %) nos primeiros 30 minutos, seguindo-se uma diminuição gradual e finalmente a estabilização num valor próximo de 20 % ao final de 150 minutos. Esta diminuição deveu-se à presença e difusão de ácido nítrico (HNO_3) na superfície do TiO_2 .

Ohko et al. [38] estudaram a influência da acumulação de ácido nítrico na superfície de filmes finos de TiO_2 durante o processo de degradação fotocatalítica de gases NO_x . Estes autores prepararam filmes finos (0,5 a 1 nm de espessura) de nanopartículas de TiO_2 em substratos de vidro pelo método de deposição “*spin-coating*” e registaram a acumulação de HNO_3 , sob a ação de luz UV durante 10 horas. A acumulação de HNO_3 na superfície diminui com o aumento da espessura do filme e quando ocorre a estabilização da concentração de HNO_3 a atividade fotocatalítica decai para um valor inferior a 8% da inicial. A solução para a eliminação das moléculas de HNO_3 na superfície é o mergulho das placas em água pois este procedimento promove a diluição do HNO_3 e posterior reativação da superfície do filme de TiO_2 .

Devahasdin et al. [39] relataram que a humidade relativa do ambiente (% HR) durante o ensaio tem um papel importante na eficiência da degradação de gases do tipo NO_x , diminuindo-a. Os mesmos autores afirmam que para valores de 50% de HR a eficiência de conversão de NO_x é de 66%, sendo de 60% com HR de 80%.

Durante o processo de conversão de NO_x , a atividade do fotocatalizador envolve o consumo de radicais OH^* . Com o aumento de HR a adsorção de água é favorecida, diminuindo a recombinação dos pares elétron/lacuna [36-39].

1.4. Deposição de camadas de TiO_2 em placas cerâmicas

Em trabalhos realizados anteriormente, as camadas de TiO_2 foram depositadas em azulejos cerâmicos pelo método de serigrafia plana. Embora os resultados obtidos para a fotodegradação fossem relativamente bons, as camadas depositadas mostravam problemas a nível da aderência ao substrato cerâmico, além de um aspeto pouco atraente [8,31].

Neste trabalho as camadas fotocatalíticas de TiO_2 foram depositadas por pulverização. Esta técnica é muito usada na aplicação de vidrados cerâmicos, pois as camadas depositadas apresentam uma boa homogeneidade e aderência, aliadas a um aspeto agradável. O baixo custo do equipamento de pulverização e o seu fácil manuseamento, são características determinantes para a escolha desta técnica.

1.4.1. Pulverização

A pulverização ou aerografia é uma técnica de pintura e ilustração semelhante a um “*graffiti*”. Esta técnica envolve a criação de uma aspersão contendo uma substância líquida de revestimento (tinta, verniz, etc.), que é depositada sobre uma superfície. Os historiadores indicam que esta técnica surgiu na pré-história, com tentativas de pintura de cavernas soprando pigmentos por meio de tubos derivados de bambus e de ossos de animais [40]. No Japão existem registos que sugerem que esta técnica já era usada no século XVII, embora no ocidente só em 1878 surgiu nos Estados Unidos o primeiro aerógrafo moderno, inventado por Abner Peeler. Três anos mais tarde Peeler vendeu os direitos da sua invenção para a Liberty Walkup. Os primeiros aerógrafos comerciais surgiram em 1883 produzidos pela Rockford Air Brush Company, fundada pela Walkup.

Os aerógrafos mais comuns utilizam gás comprimido, normalmente ar para atomizar e dirigir as partículas de tinta. A tinta é colocada num recipiente próprio que alimenta o dispositivo de pintura. A localização do reservatório pode ser móvel ou fixa, caso se situe na parte lateral ou na parte superior ou inferior da superfície. A localização

do reservatório tem implicações no tipo de alimentação. Caso se situe na parte superior, a alimentação ocorre por gravidade, caso se situe na parte inferior a alimentação ocorre por sucção.

Atualmente os aerógrafos são divididos em dois grupos: aerógrafos de mistura interna e aerógrafos de mistura externa. Nos aerógrafos de mistura interna o ar e tinta misturam-se no seu interior. São utilizados quando se pretende substituir a pintura por pincel em pequenas áreas, com camadas muito uniformes e finas. São instrumentos portáteis muito usados em pinturas bastante delicadas, como a artística [41].



Figura 11. Aerógrafo [41].

Com o passar do tempo os aerógrafos evoluíram dando origem a pistolas de pulverização. Nesta classe encontram-se as pistolas de mistura externa. Nestes dispositivos o ar e a tinta misturam-se também no seu exterior. A mistura produz um jato de tinta mais largo que o dispositivo anterior, o que implica uma camada depositada menos espessa. São ideais para pintura de grandes superfícies e de fundos.

Estes instrumentos podem-se ainda distinguir em pistolas de ação simples e de ação dupla. A diferença entre os dois reside no controlo do ar e da tinta durante a pulverização ao apertar o gatilho da pistola. Nos dispositivos de ação simples não é possível ajustar os níveis de tinta e de ar em simultâneo, mantendo sempre constante o fluxo. Neste caso o operador tem um papel muito importante aquando da pintura.

Para a realização deste trabalho foi utilizada uma pistola de ação simples. Nos dispositivos de ação dupla o fluxo de ar e mistura podem ser ajustados em simultâneo. O controlo destas duas variáveis permite uma maior precisão do volume a pulverizar. Conseguem-se assim traços com diferentes espessuras durante o mesmo movimento de pulverização. Embora sejam dispositivos mais dispendiosos e que necessitam de mais manutenção, a opção por este tipo de dispositivo justifica-se devido à maior qualidade do acabamento e à possibilidade de se conseguir uma produtividade mais elevada.

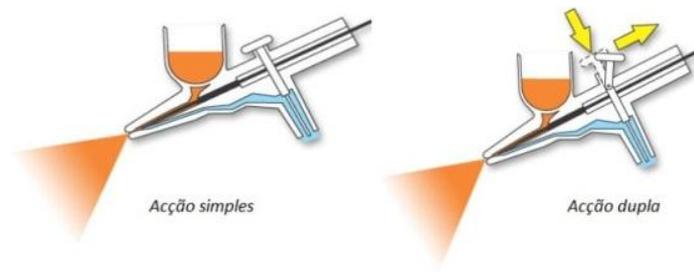


Figura 12. Aerógrafos de ação simples e dupla [41].

Além das características técnicas dos diferentes tipos de aerógrafos que influenciam o acabamento da superfície pulverizada, algumas características da suspensão, como a viscosidade e a densidade, têm um papel preponderante na qualidade da pulverização. Assim, o ajuste destas variáveis deve ser tido em conta para garantir a uma superfície de elevada qualidade.

PARTE EXPERIMENTAL

2. Parte experimental

2.1. Materiais e condições de processamento

Para a realização deste trabalho foi utilizado um pó comercial de TiO_2 , Kronos da Warwick. O substrato utilizado para a deposição das camadas de titânia foram peças cerâmicas de monoporosa.

A composição típica do vidrado das peças de monoporosa determinada por fluorescência de raios X (Philips X'PERT PRO MPD) é apresentada na tabela 7. Este vidrado foi escolhido, principalmente, devido à ausência de TiO_2 e ao facto de ser um vidrado comum.

O produto obtido foi comparado com placas comerciais de grés porcelânico com anunciadas propriedades fotocatalíticas. Ambos os materiais foram caracterizados através da difração de raios X (DRX), microscopia eletrónica de varrimento (MEV) e da espectroscopia de dispersão de energia de raios X (EDS).

Tabela 7. Composição química típica do vidrado de monoporosa que contacta com a camada ativa pulverizada [8].

Óxido	SiO_2	CaO	Al_2O_3	ZnO	K_2O	B_2O_3	ZrO_2	MgO	Na_2O	Fe_2O_3	TiO_2
Peso (%)	56,3	11,1	11	7,5	4,1	3,8	2,4	2,1	0,35	0,13	<0,03*

*limite de deteção

2.2. Deposição das camadas de TiO_2

Em trabalhos anteriores a deposição das camadas fotocatalíticas foi efetuada por serigrafia plana. Embora as camadas apresentassem uma elevada atividade fotocatalítica e boa adesão ao suporte, não se conseguia uma superfície esteticamente agradável, nem a sua cobertura era total [8].

2.2.1. Pulverização

O método de deposição utilizado neste trabalho foi a pulverização. Para tal preparou-se uma suspensão dos pós de titânia em água (200 g de titânia em 500 ml de água). A mistura foi sujeita a agitação durante 10 minutos. Após esta etapa passou-se a suspensão por um peneiro de 63 μm de modo a eliminar possíveis aglomerados de

Parte experimental

partículas de TiO₂. A pulverização foi realizada a uma pressão de 1,3 bar e a um caudal aproximado de 190 cm³ min⁻¹.

Após pulverização, as camadas foram secas à temperatura ambiente durante 24 horas e posteriormente sofreram um tratamento térmico num forno industrial de rolos (ciclo de uma hora e temperatura máxima de 950 °C). No final obtiveram-se placas cerâmicas com camadas de TiO₂ com uma gramagem de 125 g/m².

As placas foram cortadas de modo a terem as seguintes dimensões: A - 200x100 mm, B - 100x100 mm e C - 20x20 mm (figura 13).

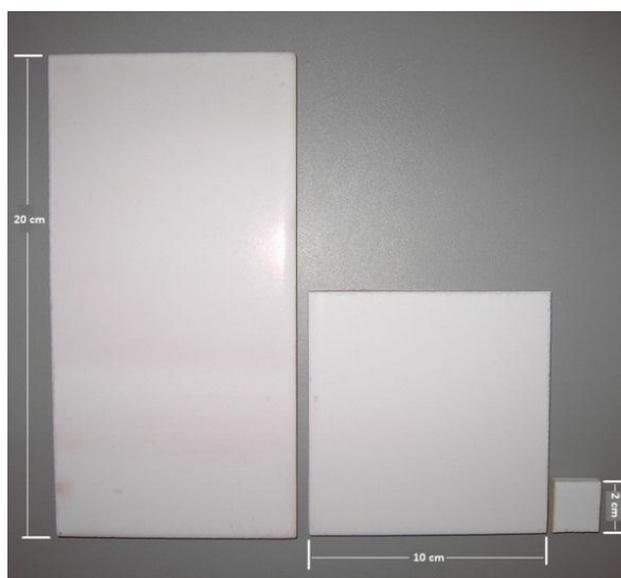


Figura 13. Placas com a camada de titânia pulverizada.

A tabela 8 lista os ensaios efetuados com as diferentes placas preparadas (A,B,C) e com as placas comerciais (R).

Tabela 8. Tipos de placas usados em cada ensaio.

Ensaio		Placas	
Fotodegradação	Laranja II		A, B, R
		pH	A, B
	Azul de metileno		A, B, R
		pH	A, B
Descontaminação gasosa	NO _x		A, B, C, R
Raman			B, C

2.3. Estudos de fotodegradação

2.3.1. Descoloração de soluções aquosas

Em estudos anteriores foi avaliada a fotodegradação das peças de monoporosa sem a camada de TiO_2 depositada. Estes ensaios demonstraram que a inexistência da referida camada implicava a ausência de descoloração da solução de corante laranja II [8].

A atividade fotocatalítica foi aferida num fotorreator desenvolvido em trabalhos anteriores [8,31].



Figura 14. Fotorreator utilizado neste trabalho.

O fotorreator é constituído por uma estrutura cilíndrica contendo água para refrigeração da solução corada pois as lâmpadas dissipam energia sob a forma de calor, o que aumenta a temperatura da solução.

Em cada um dos dois recipientes que constituem o fotorreator foi colocada a solução aquosa de corante, juntamente com os pós de TiO_2 em suspensão (1 g/l) ou com 5 peças cerâmicas (4 peças de 200x100 mm ao alto e uma de 100x100 mm no fundo), segundo a disposição que se mostra na figura 15.

No caso das peças cerâmicas a área total em contacto com a solução corada é de aproximadamente de 0,05 m². A montagem contém também um copo de vidro que impede que a solução corada entre em contacto com a fonte de radiação, uma lâmpada Philips modelo ML-106W, que irradia entre 400 e 600 nm (figura 16).

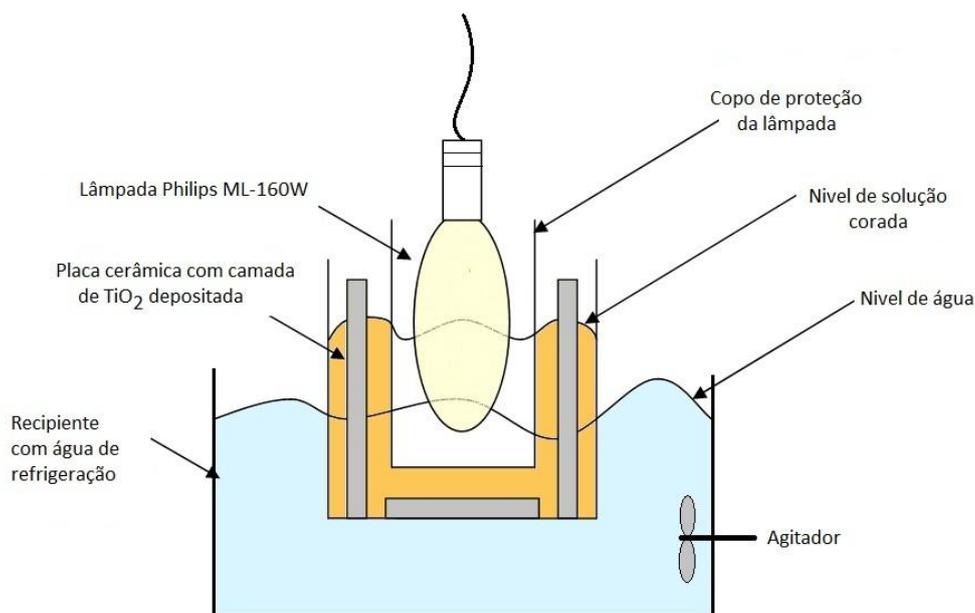


Figura 15. Esquema da montagem usada nos testes de fotodegradação das soluções coradas.

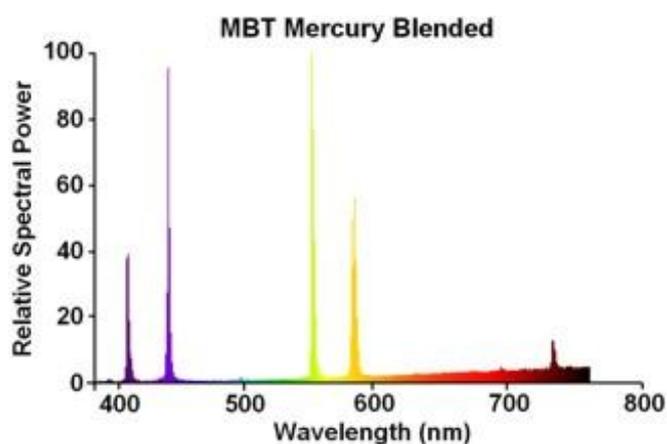


Figura 16. Curva de emissão da lâmpada Philips ML-160W [42].

Durante os ensaios de descoloração a temperatura da solução corada foi registada para os mesmos tempos de recolha das amostras. O seu incremento favorece a evaporação, diminuindo a área imersa das placas, o que implica uma diminuição da atividade fotocatalítica. Além disto promove o aumento da concentração do corante.

Para renovar a solução corada em contacto com as peças cerâmicas esta foi mantida em agitação (figuras 14 e 15). A avaliação da fotoatividade dos pós em suspensão e das camadas pulverizadas no substrato cerâmico vidrado foi testada com soluções aquosas de laranja II (sal bi-sódico, Fluka AG, Buchs, Switzerland) e de azul de metileno (Sigma-Aldrich), tendo-se utilizado água da torneira na sua preparação.

Parte experimental

O corante laranja II (C.I. 15510) é um corante ácido ou aniônico descoberto por Roussin em 1876 e cuja fórmula molecular é $C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$ (figura 17). A aplicação industrial deste corante vai desde o tingimento de fibras até à coloração de medicamentos e alimentos. As suas características já foram descritas no ponto (1.1.1.1).

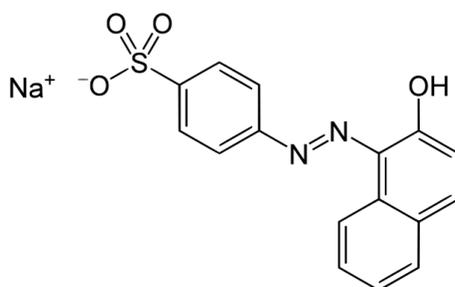


Figura 17. Estrutura química da molécula do corante laranja II [43].

O azul de metileno (MB) é um corante básico ou catiónico descoberto por Heirich Caro em 1876 e cuja fórmula molecular é $C_{16}H_{18}N_3SCl$ (figura 18). A sua utilização é diversificada; na biologia, na medicina e na indústria têxtil. As características desta família de corantes foram descritas no ponto (1.1.1.3.)



Figura 18. Estrutura química da molécula do corante azul de metileno [43].

A concentração de corante na solução foi constante (20 mg/l) em todos os ensaios efetuados e para ambos os corantes. O pH da água da torneira e das soluções coradas foi medido e registado.

A avaliação da influência do pH da solução corada na atividade fotocatalítica foi testada adicionando hidróxido de sódio NaOH (1M) para pH $10 \pm 0,5$ e ácido clorídrico HCl (1M) para pH $4 \pm 0,5$.

A atividade fotodegradativa foi quantificada através da medição da absorvância de amostras da solução corada (aproximadamente 5 ml) recolhidas para períodos de tempo crescentes. Como amostra de referência utilizou-se água destilada. Os espectros fornecidos pelo espectrofotómetro UV-vis Shimadzu (modelo UV-3100) permitiram avaliar a eficiência do processo de degradação fotocatalítica para as diversas condições

ensaiadas (TiO_2 em suspensão e fixado no suporte cerâmico, tipo de corante e pH da solução).

2.3.2. Descontaminação gasosa

A avaliação da descontaminação gasosa realizou-se através de ensaios de degradação de NO_x (NO e NO_2) na presença de camadas de TiO_2 . Nestes ensaios utilizou-se um fotorreator desenvolvido no Departamento de Engenharia Civil da Universidade de Aveiro (figuras 19 e 20).

O ar contaminado foi preparado através da mistura de ar K (ar puro sem contaminantes) e de NO_x . O caudal de ar foi mantido contante em todos os ensaios efetuados (1 l/min) e a variação da concentração de NO_x foi conseguida variando o caudal de ar K e de NO_x . O fluxo do ar foi controlado pelas válvulas presentes nas garrafas e no fotorreator (medidores de ar de entrada e saída) e monitorizados num computador, permitindo ajustar a concentração inicial de NO_x .

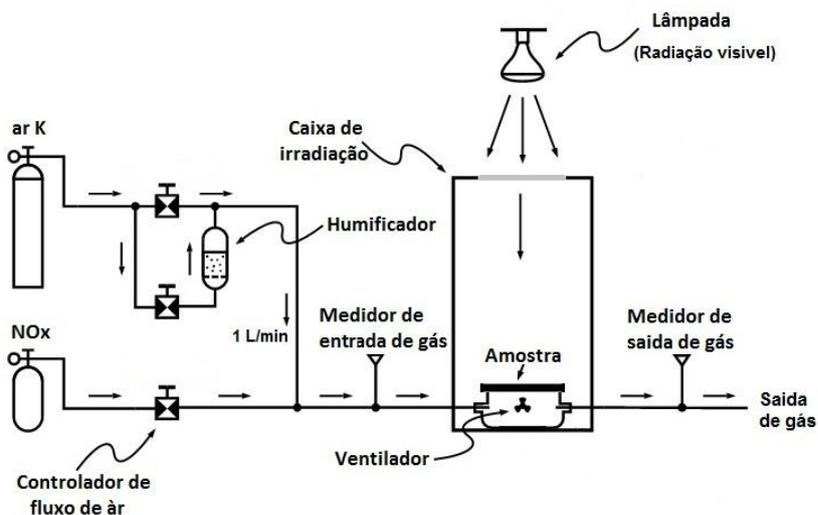


Figura 19. Esquema do fotorreator utilizado.

Parte experimental



Figura 20. Reator utilizado nos ensaios de descontaminação gasosa.

A caixa de irradiação é uma câmara hermética, com a parte superior transparente, onde foi colocada uma amostra com 100x100 mm sob a ação de luz UV-visível de uma lâmpada Ultravitalux 300W da Osram (figura 21). A refrigeração da câmara é mantida por meio de um ventilador (figuras 19 e 20).

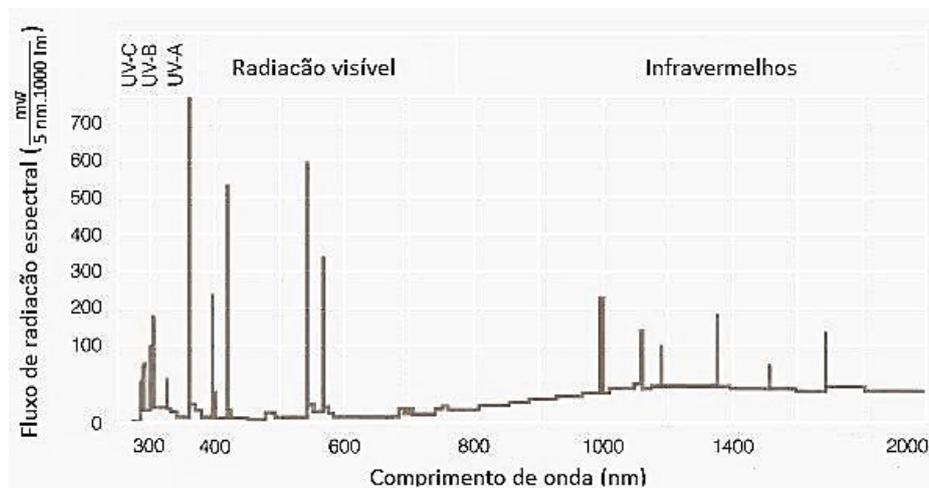


Figura 21. Curva de emissão da lâmpada Osram Ultravitalux [45].

Ao reator foi acoplado um analisador de gases da Environnement SA. (modelo AC 31M) que regista, em contínuo, as concentrações de NO_x , NO e NO_2 .

Nestes ensaios procedeu-se primeiro à estabilização da composição dos gases no interior da câmara do fotorreator. Em seguida ligou-se a lâmpada e monitorizou-se a variação da concentração dos óxidos de azoto (NO_x , NO e NO_2). Quando a concentração de NO_x estabiliza dá-se o ensaio por terminado. Neste trabalho foram testadas quatro concentrações iniciais de NO_x : 0,25, 0,5, 1 e 1,5 ppm.

2.4. Técnicas de caracterização

2.4.1. Difração de raios X

A técnica de difração de raios X é a mais indicada para a determinação das fases cristalinas presentes em materiais orgânicos e inorgânicos, permitindo a identificação da composição mineralógica do material. Isto é possível porque as fases cristalinas ordenam-se em planos cristalinos, separados por distâncias da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda dos raios X.

Os planos de difração, as distâncias interplanares e a densidade atômica, ao longo de cada plano cristalino, são característicos da fase cristalina presente.

O feixe de raios X ao incidir num cristal interage com os elétrons, sendo difratado. Esta difração ocorre segundo a lei de Bragg, a qual estabelece a relação entre o ângulo (2θ) de difração e a distância entre os planos que a originaram (equação 17).

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (17)$$

sendo n a ordem de difração, λ o comprimento de onda do feixe incidente e d a distância entre planos.

No final da deteção da difração é gerado um difratograma que quantifica a intensidade do sinal (expressa em contagens por segundo, cps) em função de (2θ). No difratograma a posição dos picos está relacionada com as distâncias interplanares, ou seja, com os parâmetros da célula unitária do cristal [46].

Neste trabalho os pós de TiO_2 e os pós utilizadas nas placas comerciais, foram caracterizados, tendo-se utilizado um difratómetro Rigaku Geigerflex D/Max-Series. As análises foram realizadas entre 0 e 80° (2θ).

No caso do pó utilizado na preparação das placas comerciais, e dado que este se encontrava em suspensão, procedeu-se à centrifugação a uma velocidade de rotação de 10.000 rpm durante 10 minutos. Posteriormente o material foi seco a 70°C .

2.4.2. Microscopia eletrónica de varrimento

A técnica de microscopia eletrónica de varrimento permite a observação de superfícies com elevada resolução e ampliação, chegando a ampliações de 800.000 vezes. Ao contrário das técnicas de observação óticas na microscopia eletrónica não se

recorre à luz, mas sim aos eletrões. O princípio de funcionamento consiste na emissão de eletrões por um filamento de tungsténio, presente no canhão de emissão. Esta emissão de eletrões cria uma diferença de potencial que varia entre 0,5 e 30 kV, acelerando os eletrões (primários) até à superfície da amostra. A interação entre os eletrões primários e a superfície da amostra gera uma série de fenómenos: emissão de eletrões secundários, eletrões Auger, eletrões retrodispersos, emissão de raios X e luminescência (figura 22). Todos estes sinais são recolhidos por detetores específicos, sendo posteriormente convertidos num sinal que é enviado para um ecrã, onde é visível a morfologia da amostra [46].

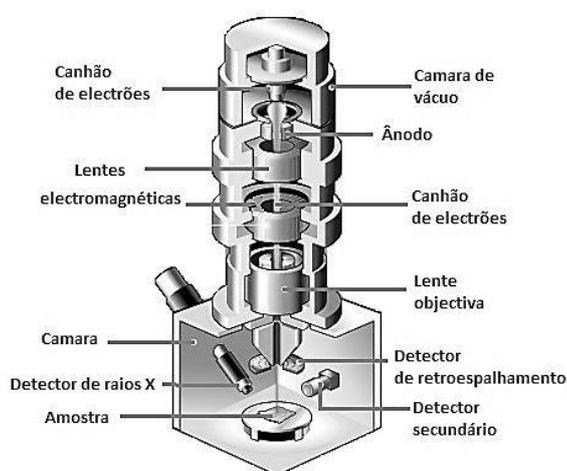


Figura 22. Microscópio eletrônico de varrimento (MEV) [47].

Neste trabalho a caracterização morfológica, microestrutural e composicional das placas cerâmicas comerciais e das placas com camadas de TiO_2 pulverizadas, dos pós comerciais de TiO_2 (Kronos) e dos pós utilizados na pulverização das placas comerciais foi efetuada por microscopia eletrónica de varrimento (MEV), em dois microscópicos Hitachi: modelo S4100 com canhão com emissão por efeito de campo (FEG) e modelo SU-70 com canhão eletrônico de emissão Schottky (SE), que operam até 30 kV.

A preparação das amostras (pós e placas) envolveu a sua fixação com cola de carbono a um suporte metálico e posterior deposição de um filme de carbono.

2.4.3. EDS

A espectroscopia de dispersão de energia de raios X (EDS - Energy Dispersive Spectroscopy) é um dos recursos da MEV. Permite a análise composicional dos

materiais, sendo possível saber quais os elementos presentes na amostra e ter uma ideia da sua quantidade relativa. Esta técnica utiliza emissão de raios X característicos, os quais são detetados pelo detetor de energia dispersiva [46].

Neste trabalho utilizou-se um sistema de espectroscopia de dispersão de energia (EDS – Rontec VHV Dewar Detector), acoplado ao microscópico eletrónico de varrimento (MEV) Hitachi S4100 existente no Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro.

2.4.4. Espectrofotometria de UV-visível

A espectrofotometria é um método analítico que se baseia na interação (absorção ou emissão) da radiação eletromagnética com os eletrões que se movimentam entre diferentes níveis energéticos. A espectrofotometria visível baseia-se na absorção da radiação de comprimentos de onda entre o ultravioleta e o infravermelho.

Na figura 23 estão representadas as diferentes radiações eletromagnéticas em função do seu comprimento de onda [48,49].

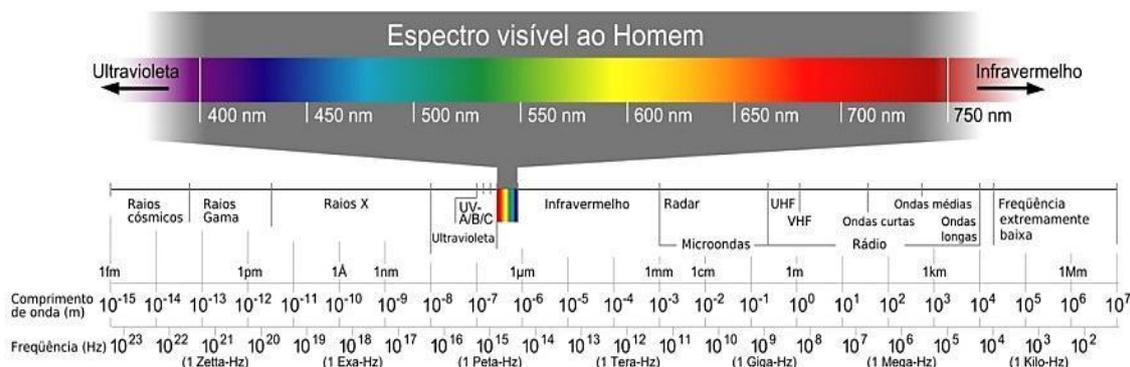


Figura 23. Espectro eletromagnético [49].

A região ultravioleta do espectro situa-se na faixa de 200 a 400 nm e a região do visível entre 400 a 800 nm. A absorção na região visível e ultravioleta depende do número e do arranjo dos eletrões nas moléculas ou iões absorventes. Consequentemente, o pico de absorção pode ser correlacionado com o tipo de ligação que existe na espécie que está a ser estudada. A quantificação da absorção de uma amostra é feita por comparação com a absorção de uma amostra padrão, normalmente água destilada.

A amostra é atravessada por um feixe de luz monocromática, de um determinado comprimento de onda (λ), sendo medida a luz absorvida pela mesma. Nesta técnica

Parte experimental

deve-se ter em conta que a fração de radiação absorvida, descontando as perdas por reflexão, é função da concentração e da espessura da solução [48,49], como se pode observar nas figuras 24 e 25.

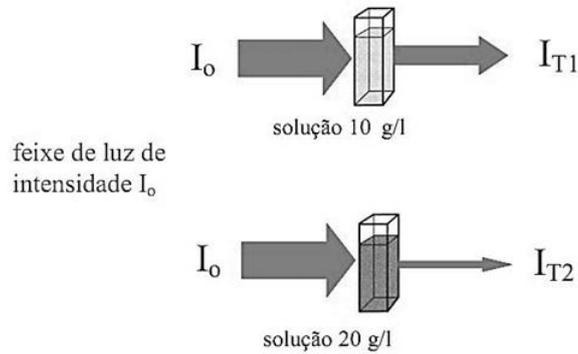


Figura 24. Relação entre a concentração de uma solução e a luz absorvida [48].

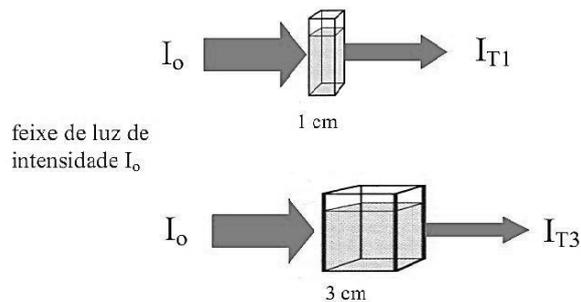


Figura 25. Relação entre a distância percorrida pelo feixe luminoso e a luz absorvida por uma solução [48].

A absorvância (A) é traduzida pelas leis de Lambert-Beer (equações 18 e 19):

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (18)$$

sendo A a absorvância, ε o coeficiente de absorção ou a absortividade da substância, c a concentração da solução e l a distância percorrida pelo feixe luminoso através da amostra.

$$A = \log \frac{I_0}{I_T} \quad (19)$$

onde I_0 é a intensidade do feixe de luz incidente e I_T a intensidade da luz transmitida.

Neste trabalho foi utilizado um espectrofotômetro UV-vis Shimadzu UV-3100 de feixe duplo.

2.4.5. Espectroscopia de Raman

A espectroscopia de espalhamento de Raman é uma técnica de caracterização muito versátil, sendo utilizada no estudo dos movimentos vibracionais das moléculas nas diferentes fases (sólida, líquida e gasosa) [51].

A identificação e quantificação das moléculas e das suas ligações químicas são de fácil obtenção, visto que existe uma identidade química para cada tipo de molécula. Isto é, quando um feixe de luz monocromática incide sobre a amostra interage com esta e é espalhada na forma de radiação ligeiramente diferente. Esta diferença corresponde a estados vibracionais distintos. A radiação que mantém a mesma frequência da radiação incidente não contém qualquer informação sobre o material sendo denominada de dispersão Rayleigh. Quando distinta da radiação incidente designa-se por dispersão de Raman e é característica do material analisado [51].

Neste trabalho os espectros de Raman por transformada de Fourier (FT-Raman) foram registados à temperatura ambiente com um espectrómetro Bruker IFS-66 equipado com um módulo de FRA-106 Raman e um laser de infravermelho próximo YAG com comprimento de onda de 1064 nm. Os espectros foram obtidos no intervalo de 3200-300 cm^{-1} com uma resolução de 2 cm^{-1} . O tempo de acumulação foi de 4 horas.

2.4.6. Carbono Orgânico Total

Na natureza o carbono apresenta-se em duas formas: carbono inorgânico (CI) e carbono orgânico (CO). Nas águas para consumo doméstico o carbono inorgânico aparece na forma de dióxido de carbono (CO_2), ácido carbónico (H_2CO_3) e outras formas dissociadas. Pode ainda existir na forma de partículas como a calcite (CaCO_3). O carbono orgânico presente na água é fruto da atividade orgânica ou da presença de poluentes. Este origina problemas de saúde pública, dado o seu elevado potencial cancerígeno.

O teor de carbono orgânico total (COT) é um dos parâmetros mais relevantes para a quantificação de poluentes na água e em efluentes, sendo também utilizado, em várias áreas científicas e industriais, como indicador da presença de compostos orgânicos voláteis e não voláteis.

A quantificação do COT envolve a completa oxidação e deteção do carbono produzido nessa reação. A reação de oxidação pode ser induzida por oxidação

Parte experimental

fotocatalítica, oxidação química ou por reações de combustão a alta temperatura. A sua quantificação pode ser obtida por métodos diretos ou indiretos dependendo da facilidade em transformar as diferentes formas de carbono em CO_2 [52]. No método direto remove-se o CI, por tratamento ácido, e contabiliza-se o CO presente. Segue-se a oxidação química do CO e a determinação do seu conteúdo.

No método indireto o COT é obtido pela subtração do CI ao carbono total (CT) oxidado, equação 20 [52]:

$$COT = CT - CI \quad (20)$$

O CI é medido após total eliminação do CO, por tratamento químico ou decomposição.

Clementino [52] propôs um sistema para a quantificação do COT (figura 26). Este sistema é constituído por um forno catalítico que opera a temperaturas próximas de 680°C . Quando a amostra é injetada no forno de combustão, o carbono da amostra (COT e CI) sofre combustão e forma CO_2 . O gás de arrasto leva o dióxido de carbono para uma zona de arrefecimento e desumidificação. O cloro é retirado para a célula de armazenamento e o CO_2 é detetado pelo analisador de absorção de infravermelho não dispersável (NDIR). O detetor gera um pico, cuja área é proporcional à concentração de CT na amostra.

O processo de contabilização de CI é semelhante ao anterior. Neste caso a amostra não segue para o forno catalítico, sendo antes colocada no reator de carbono inorgânico (reator CI) onde reage com ácido fosfórico (H_3PO_4). Nesta operação apenas o CI é convertido em CO_2 e detetado no NDIR [51].

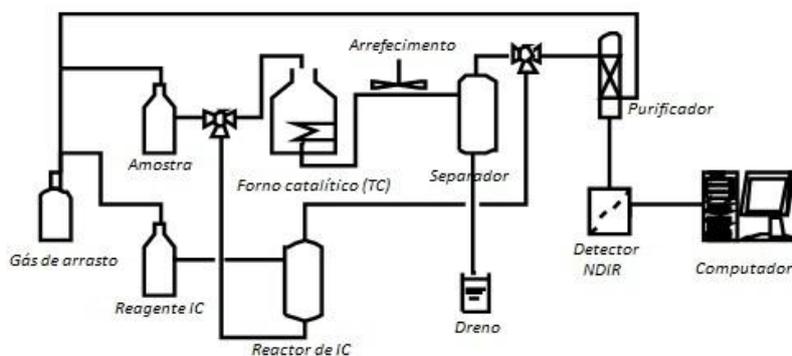


Figura 26. Esquema de um analisador de COT [52].

Parte experimental

Neste trabalho o grau de mineralização do corante presente na solução corada foi avaliado medindo o carbono orgânico total (COT) num analisador modelo TOC 1200, da Thermo Electron Corporation.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3. Resultados e discussão

3.1. Caracterização dos pós

3.1.1. Difração de raios X

A bibliografia reporta que a fase cristalina anatase tem maior atividade fotocatalítica do que a fase rutilo [17-19]. Assim, a informação fornecida pela DRX pode dar uma indicação qualitativa do desempenho dos pós nos ensaios fotocatalíticos.

O difratograma do pó comercial da titânia (figura 27) mostra que este possui apenas uma fase cristalina: a anatase.

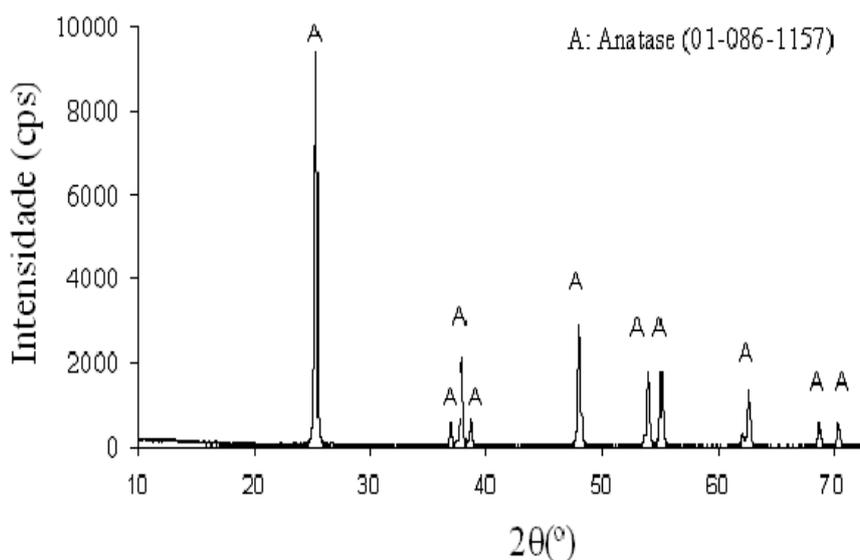


Figura 27. Difratograma do pó comercial de TiO₂.

Na figura 28 apresentam-se os difratogramas da titânia comercial obtidos a diversas temperaturas (30 a 1200 °C), onde se pode observar que até 950°C não ocorre mudança de fase. A escolha do pó comercial TiO₂ Kronos resultou do facto de a anatase ser a única fase presente à temperatura de tratamento térmico das placas cerâmicas (950 °C).

Resultados e discussão

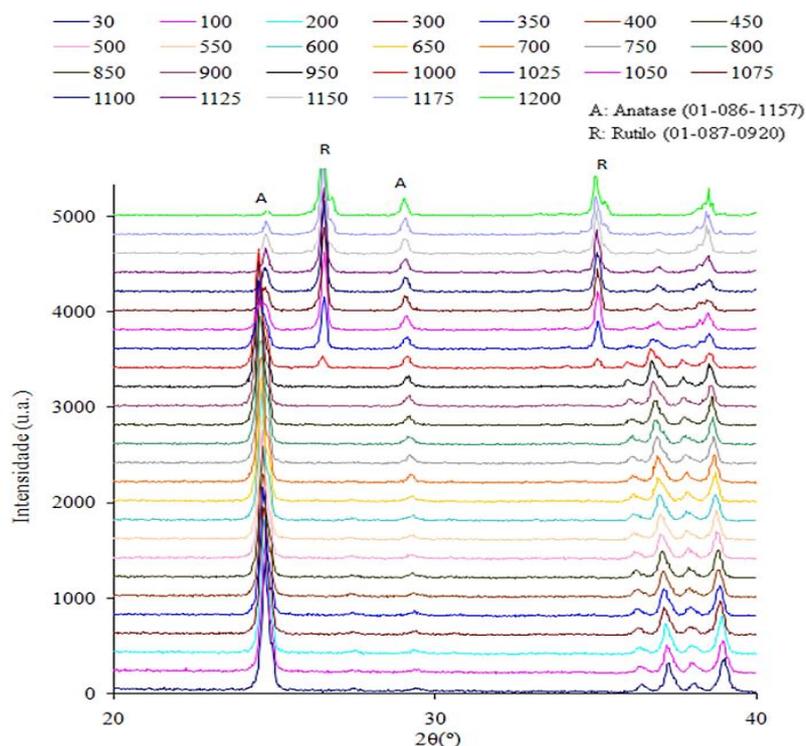


Figura 28. Difratogramas da titânia Kronos a várias temperaturas (30-1200°C).

A DRX do pó utilizado nas placas cerâmicas fotocatalíticas comerciais (figura 29) revelou a existência de duas fases cristalinas: anatase (TiO_2) e alumina (Al_2O_3). Além disto, quando comparado com o difratograma da figura 27, observam-se picos muito menos intensos (aproximadamente 26 vezes inferiores), bem como um traço muito oscilatório o que traduz uma menor cristalinidade.

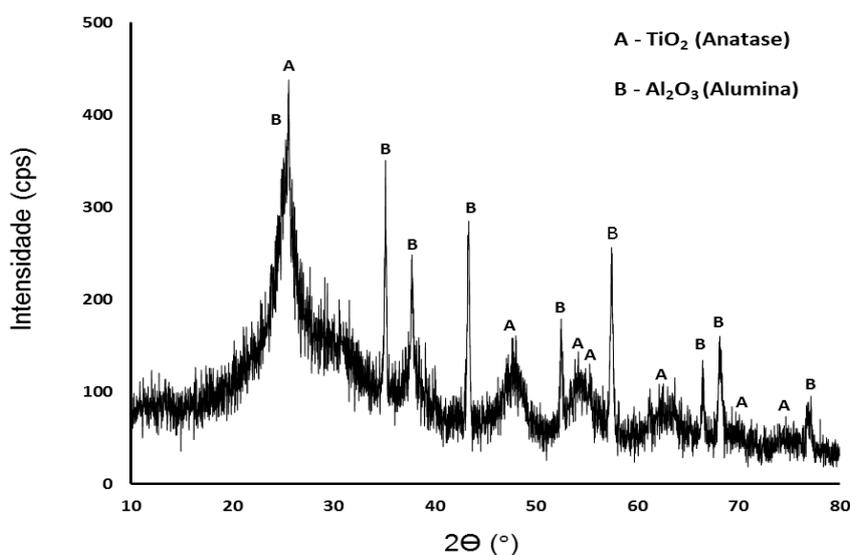


Figura 29. Difratograma do pó utilizado nas placas fotocatalíticas comerciais.

3.1.2. Microscopia eletrônica de varrimento

As imagens obtidas por MEV permitiram observar o tamanho e a morfologia dos pós. De acordo com vários autores, a áreas superficiais específicas mais elevadas está associada uma maior atividade fotocatalítica [19].

As micrografias do pó comercial de TiO₂ Kronos (figura 30) permitem constatar que este é constituído por partículas com um tamanho uniforme de aproximadamente 150 nm.

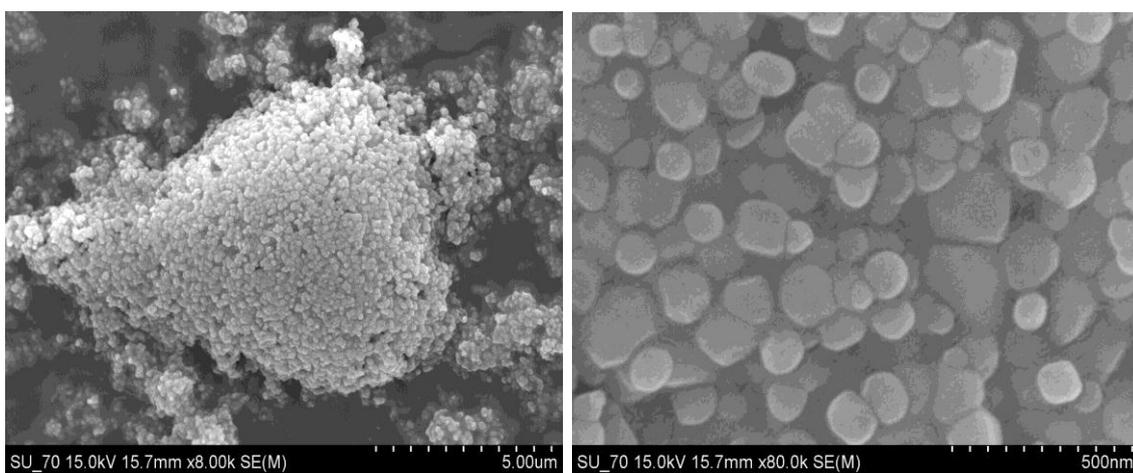


Figura 30. Micrografias obtidas por MEV (SU-70) dos pós comerciais de TiO₂.

Na figura 31 mostra-se uma micrografia, com ampliação de 250 vezes, do pó utilizado para a obtenção das placas cerâmicas fotocatalíticas comerciais. Este exhibe duas morfologias distintas: uma mais escura e sem rugosidade e outra mais clara e rugosa. As partículas com a morfologia rugosa apresentam tamanhos muito distintos os quais dependem da quantidade de grãos que as constituem.

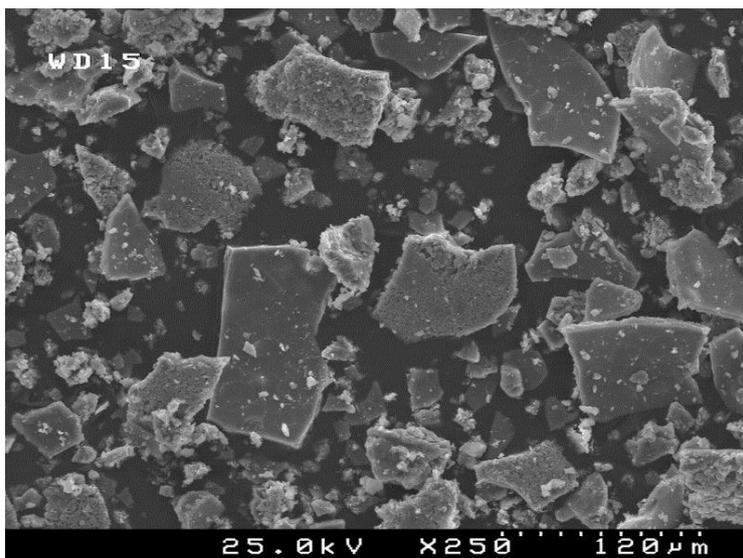


Figura 31. Micrografia obtida por MEV (S4100) do pó utilizado nas placas fotocatalíticas comerciais.

Na figura 32 mostra-se, com maior ampliação (2.000 vezes), as duas morfologias observadas na figura anterior. As partículas que apresentam uma superfície menos rugosa são constituídas por vários grãos cujo tamanho médio é de cerca de 5,5 μm , logo muito superior ao exibido pelo TiO_2 (150 nm).

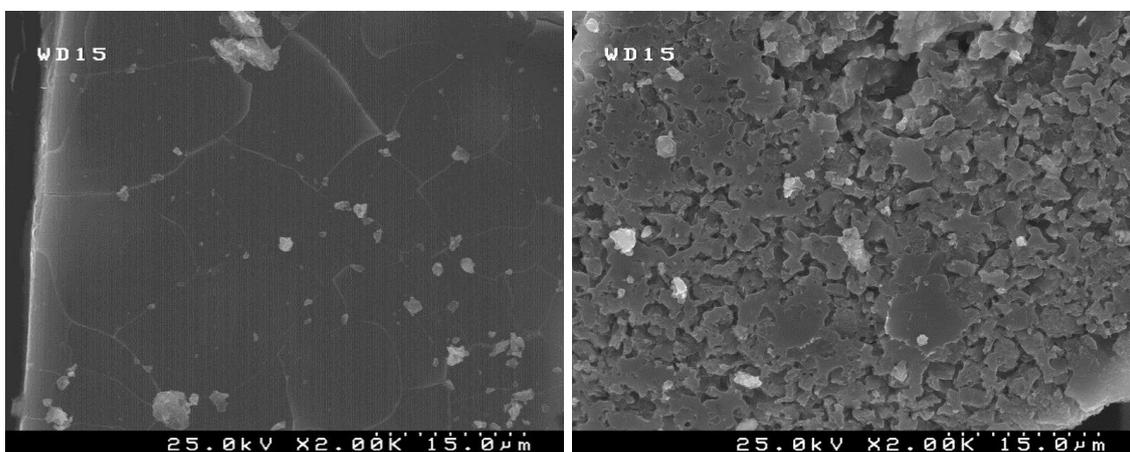


Figura 32. Micrografias obtidas por MEV (S4100) dos pós utilizados nas placas fotocatalíticas comerciais. Grãos em que o TiO_2 é maioritário (esquerda) e grãos em que o Al_2O_3 é maioritário (direita).

Os resultados obtidos por EDS para as duas morfologias observadas na MEV encontram-se na figura 33. Os grãos que apresentam uma superfície lisa são constituídos essencialmente por Ti, observando-se, no entanto, a presença de alguma

Resultados e discussão

alumina residual (figura 33A). Pelo contrário, nos grãos que exibem uma superfície rugosa (figura 33B) a alumina é maioritária.

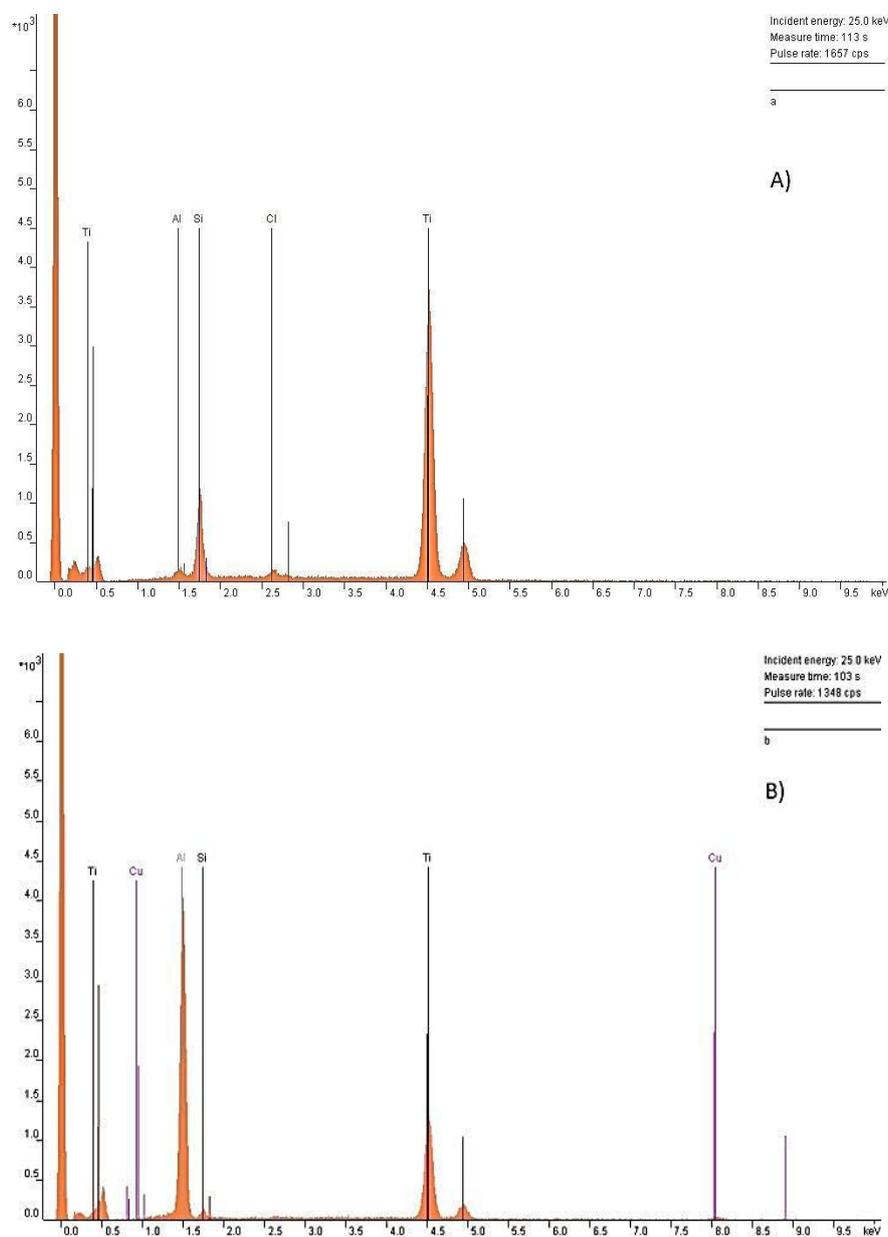


Figura 33. Espectros de EDS dos pós utilizados nas placas cerâmicas fotocatalíticas comerciais. (A) grãos com a superfície lisa e (B) grãos com a superfície rugosa.

A presença de Ti e Al nos espectros de EDS, em diferentes quantidades relativas, confirma a presença das duas fases cristalinas (anatase e alumina), detetadas no difratograma deste material (figura 29).

A presença de outros elementos, como o silício (Si) e o cobre (Cu), nos espectros de EDS (figuras 33 A e B) resulta, respetivamente, do polimento do porta-amostras com uma lixa de carboneto de silício (SiC) e da fita de cobre colada na amostra para fixação dos pós a observar.

3.1.3. Atividade fotocatalítica do pó de TiO_2 em suspensão

Os resultados obtidos no ensaio fotodegradativo com o pó comercial de TiO_2 em suspensão (1 g/l) encontram-se patentes na figura 34. Observa-se a evolução temporal dos espectros de absorção da solução corada (20 mg/l) sob estimulação de luz visível artificial. A descoloração da solução de laranja II, por atenuação do seu pico característico ($\lambda_{\text{máx.}} = 486 \text{ nm}$) é clara. Após 480 minutos (8 horas) de exposição obteve-se 93% de descoloração.

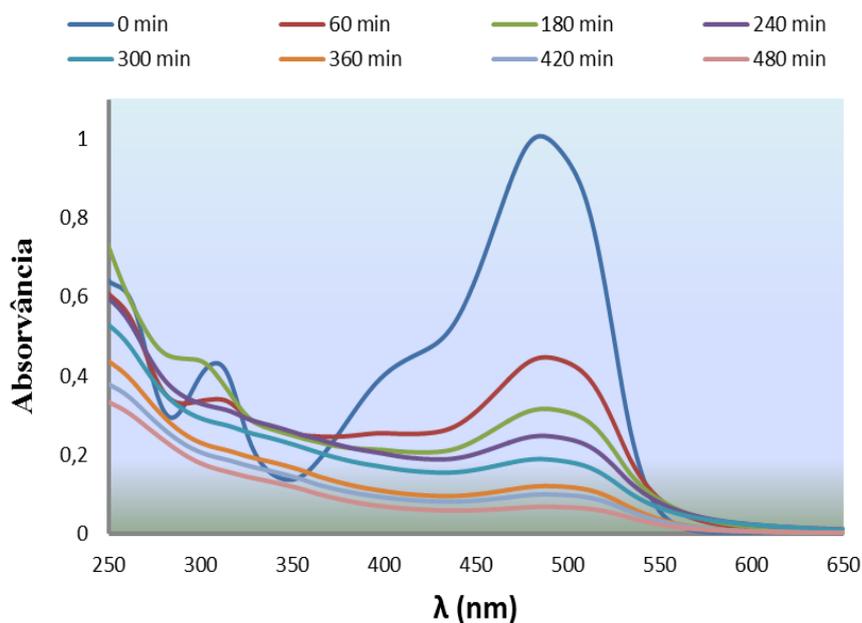


Figura 34. Descoloração da solução de laranja II (20 mg/l) com pós de TiO_2 em suspensão (1 g/l) sob ação da radiação visível.

Para a realização do estudo semiquantitativo do processo fotodegradativo, calcularam-se as taxas aparentes de reação (k_a). Para tal assumiu-se que este seguia o modelo de Langmuir-Hinshelwood, de acordo com a metodologia proposta por vários autores e seguida em trabalhos anteriores [8,53,55].

O modelo assume que o número de lugares ativos para adsorção é constante e que cada lugar à superfície só pode adsorver uma molécula, formando uma

monocamada. Como a afinidade dos sítios ativos para as moléculas de corante é constante ao longo da monocamada e como não ocorrem interações com as moléculas já adsorvidas na vizinhança, a velocidade de adsorção superficial ao substrato é maior que a de quaisquer reações que ocorram paralelamente. O processo de adsorção é um fenómeno reversível.

A partir dos pressupostos anteriores assume-se que a monocamada formada pelas moléculas do corante (Θ) está relacionada com a concentração do corante (C), através da equação 21:

$$\Theta = \frac{K_{ad} C}{1 + K_{ad} C} \quad (21)$$

sendo K_{ad} (l.mol^{-1}) a constante de equilíbrio de adsorção.

A velocidade de formação dos produtos resultantes do processo fotocatalítico pode ser dada pela equação cinética de Langmuir-Hinshelwood (equação 22) [53]:

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_r \Theta = \frac{k_r k_{ad} C}{1 + k_{ad} C} \quad (22)$$

sendo r a velocidade de fotodegradação do corante ($\text{mol.l}^{-1}.\text{min}^{-1}$) e k_r a constante cinética real, que está relacionada com as condições de irradiação (intensidade da luz) e rendimentos quânticos da fotodegradação.

Quando a concentração de corante é elevada, $k_{ad} \gg 1$, a equação 22 é expressa pela equação 23:

$$r = -\frac{dC}{dt} \approx k_0 \quad (23)$$

sendo k_0 a constante cinética real de ordem zero.

Kumar et al. [53] afirmam que experimentalmente $k_r k_{ad}$ não poderá ser aproximada a uma constante cinética única (k_0), logo a equação 22 não pode ser reduzida a ordem zero.

Para baixas concentrações, $k_{ad} \ll 1$, a mesma equação será de pseudo-primeira ordem relativamente ao composto a fotodegradar. Neste trabalho a concentração de corante é relativamente reduzida (20 mg/l), logo a cinética da reação é de ordem 1 sendo representada pela equação 24:

$$r = -\frac{dC}{dt} \approx k_r k_{ad} C = k'_a C \quad (24)$$

onde k'_a é a constante cinética do processo. Na equação 25 está representada a forma integrada da velocidade fotodegradativa (r):

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_a t \quad (25)$$

Nos estudos fotodegradativos realizados mediu-se a absorvância (A) de soluções coradas e não as suas concentrações. Assumindo que estes dois parâmetros são diretamente proporcionais, pode ser considerada a equação 26:

$$\ln\left(\frac{A_0}{A}\right) = k_a t \quad (26)$$

A razão A/A_0 traduz a atenuação da intensidade da banda característica do corante, cujo máximo se situa no comprimento de onda de 486 nm (figura 33). Na figura 35 está representada a evolução da razão A/A_0 com o tempo de reação. Observa-se que esta razão vai diminuindo gradualmente com o tempo de reação, aproximando-se de valores próximos de zero para tempos longos.

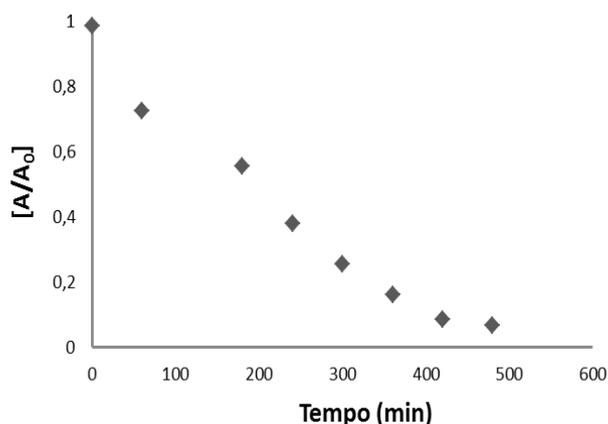


Figura 35. Diminuição do pico de absorvância da solução de laranja II (486nm) por fotodegradação na presença do pó de TiO_2 em suspensão.

A linearização da curva da figura 35 de acordo com a equação (30) origina a reta da figura 36. Como o coeficiente de correlação linear é relativamente elevado ($R^2 = 0,9486$), confirma-se que a cinética de reação segue uma lei de pseudo-primeira ordem.

O valor do declive da reta fornece o valor da taxa de degradação ou velocidade aparente de reação (k_a) que neste caso é de $5,2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

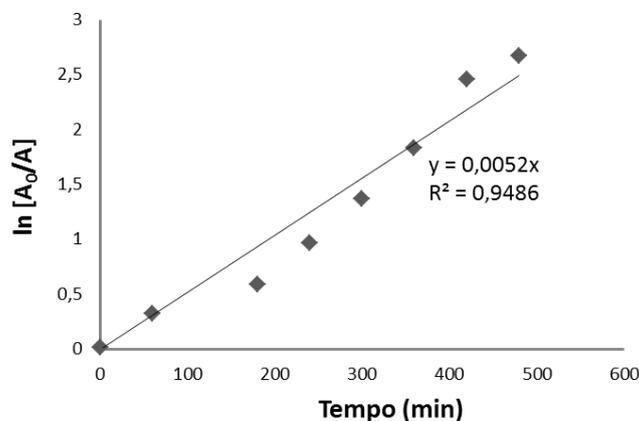


Figura 36. Linearização da curva da figura 27.

O tempo necessário para que a solução apresente uma descoloração de 50% ($t^{1/2}$) calculou-se segundo a equação 27 [53]:

$$t^{1/2} = \ln 2 / k_a \quad (27)$$

No ensaio de fotodegradação do corante laranja II com partículas de TiO_2 em suspensão $t^{1/2}$ foi de 133 minutos.

3.2. Caracterização das camadas fotocatalíticas

No difratograma da figura 37 observa-se que as camadas preparadas neste trabalho são constituídas essencialmente por anatase, apresentando alguns vestígios de rutilo. A diferença observada relativamente ao difratograma com a temperatura do pó de titânia (figura 28) resulta do facto de as condições do tratamento térmico das placas cerâmicas (velocidade de aquecimento) serem completamente diferentes.

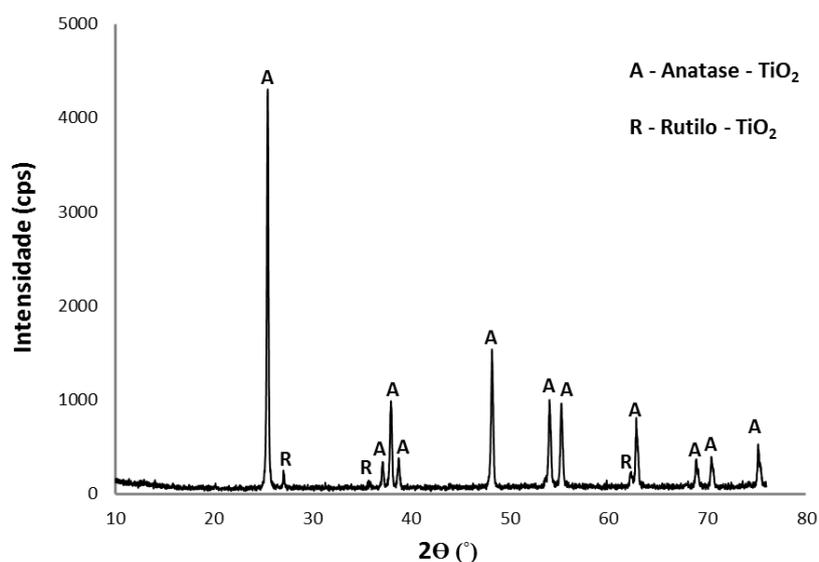


Figura 37. Difratoograma da camada de titânia depositada.

A morfologia e a textura das camadas fotocatalíticas (peças obtidas neste trabalho e comerciais) foram observadas por microscopia eletrônica de varrimento (MEV).

Na figura 38 mostra-se a secção transversal de uma peça cerâmica de monoporosa vidrada sob a qual foi depositada, por pulverização, uma camada de TiO_2 . Nesta figura é evidente a presença de três zonas distintas: a camada de TiO_2 , a camada de vidro (densa, mas com porosidade fechada) e o suporte cerâmico que apresenta porosidade aberta. Esta é característica deste tipo de material o qual tem uma absorção de água de cerca de 16% [54].

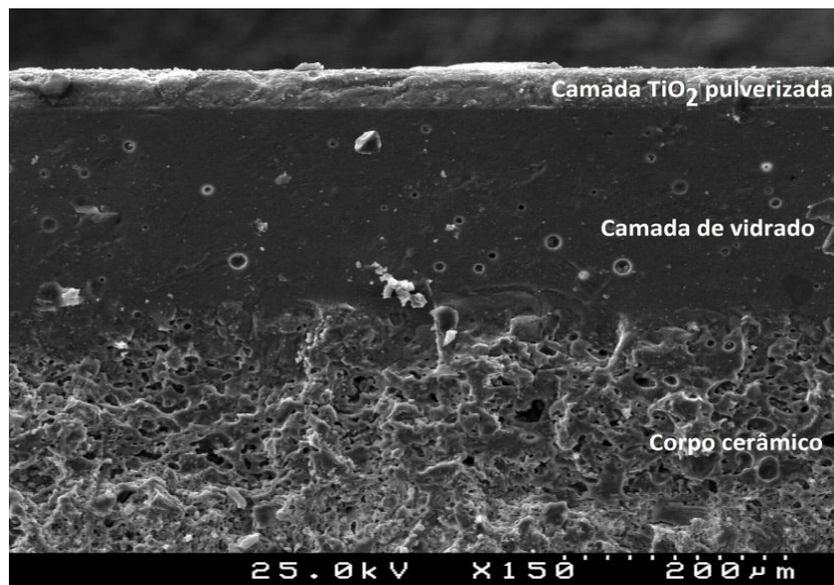


Figura 38. Micrografia de MEV (S4100) da secção transversal de uma peça cerâmica vidrada e com uma camada de TiO₂ (75 g/m²), cozida a 950°C.

Nas figuras 39 e 40 apresentam-se micrografias das camadas de TiO₂ pulverizadas, com diferentes gramagens (75 e 125 g/m²). Da análise destas figuras pode-se concluir que o tratamento térmico a 950°C não promoveu crescimento de grão, continuando este com um tamanho médio de cerca de 200 nm. Observa-se também que o incremento da gramagem de TiO₂ implica um aumento da espessura da camada. As espessuras médias das camadas são de 22 µm e de 76 µm, respetivamente, para as gramagens de 75 g/m² e 125 g/m².

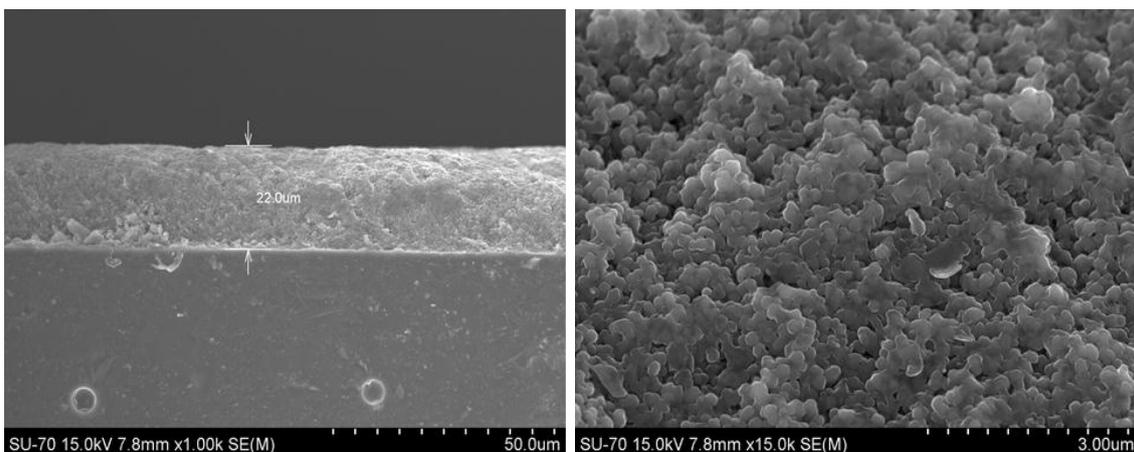


Figura 39. Micrografias de MEV (SU-70) de camadas de TiO₂ (75 g/m²) tratadas a 950°C após o uso em ciclos sucessivos.

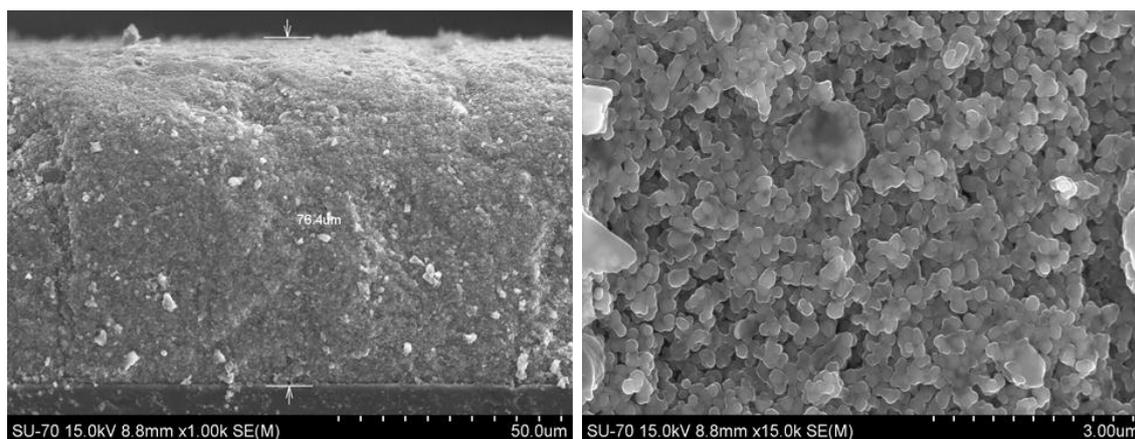


Figura 40. Micrografias de MEV (SU-70) de camadas de TiO_2 (125 g/m^2), tratadas a 950°C após o uso em ciclos sucessivos.

Na micrografia da figura 41 mostra-se a superfície da camada de TiO_2 depositada sobre a monoporosa vidrada. Observa-se uma elevada homogeneidade e grãos com tamanhos muito idênticos (tamanho médio aproximado de 150 a 200 nm).

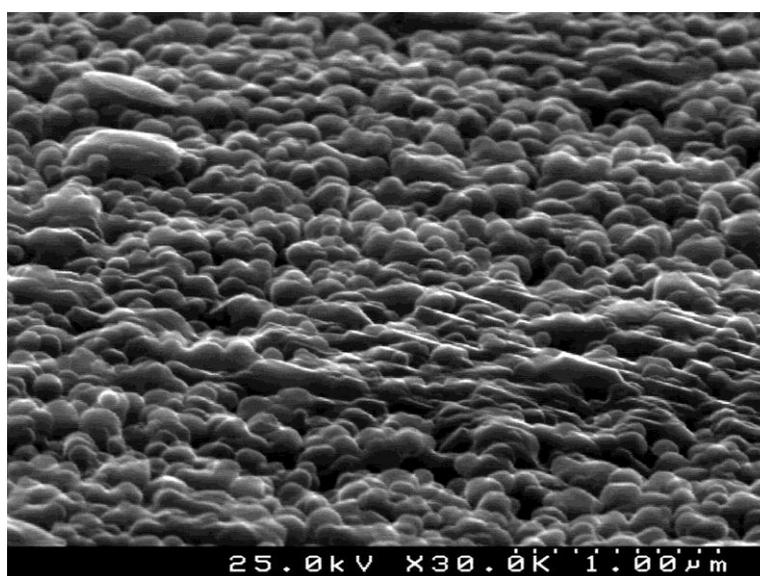


Figura 41. Micrografia da superfície de uma camada de TiO_2 pulverizada sobre a monoporosa vidrada e tratada termicamente (S4100).

O espectro de EDS (figura 42) da camada apresentada na figura 41 permitiu constatar que, durante o tratamento térmico a 950°C , ocorreu a difusão de íons de cálcio (Ca) e de enxofre (S) para a camada de TiO_2 .

Resultados e discussão

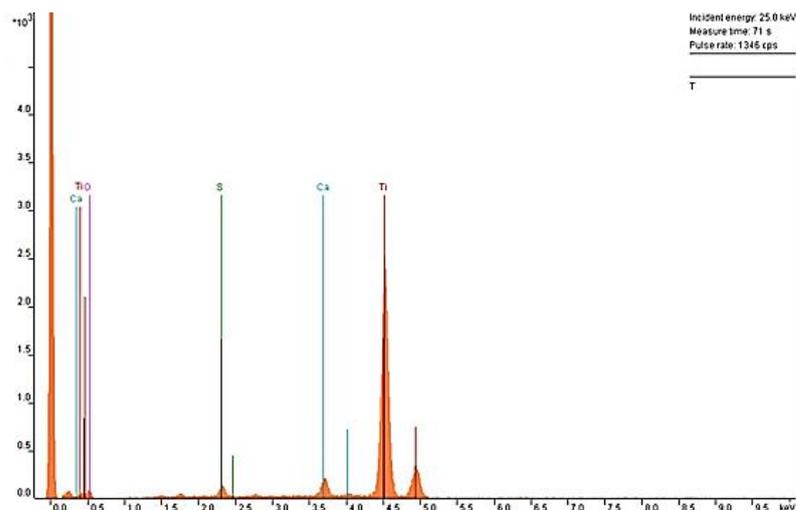


Figura 42. Espectro de EDS da camada pulverizada de TiO_2 (125 g/m^2).

Na figura 43 apresenta-se a secção transversal de uma placa comercial de grés porcelânico com propriedades fotocatalíticas. Quando comparada com a peça de monoporosa vidrada (figura 38) é evidente a ausência da camada de vidro e o facto de este material apresentar uma reduzida porosidade (a absorção de água é inferior a 0,05%). Esta micrografia mostra que não se consegue distinguir a camada fotocatalítica do suporte cerâmico, logo pode-se concluir que a sua espessura é extremamente diminuta. A espessura da camada fotocatalítica influencia a capacidade fotodegradativa das placas. Devido a este pressuposto será de esperar que as placas fotocatalíticas comerciais apresentem uma inferior capacidade fotodegradativa.

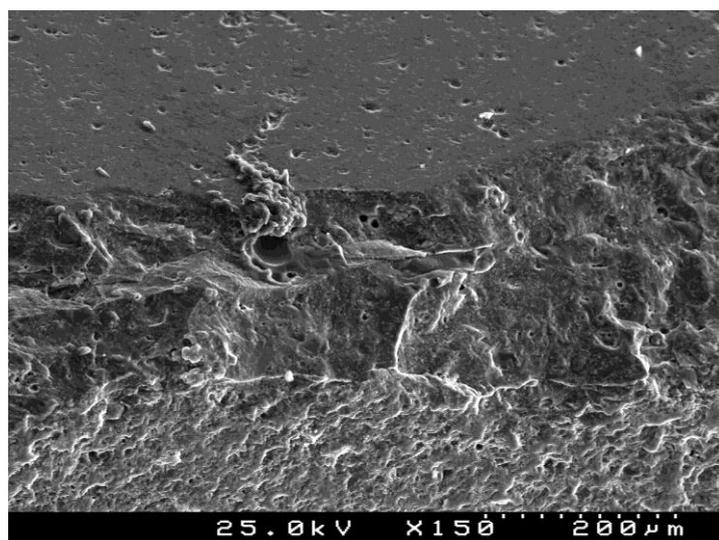


Figura 43. Micrografia de MEV (S4100) de uma placa fotocatalítica comercial.

Na figura 44 apresenta-se o espectro de EDS da placa fotocatalítica comercial apresentada na figura 43.

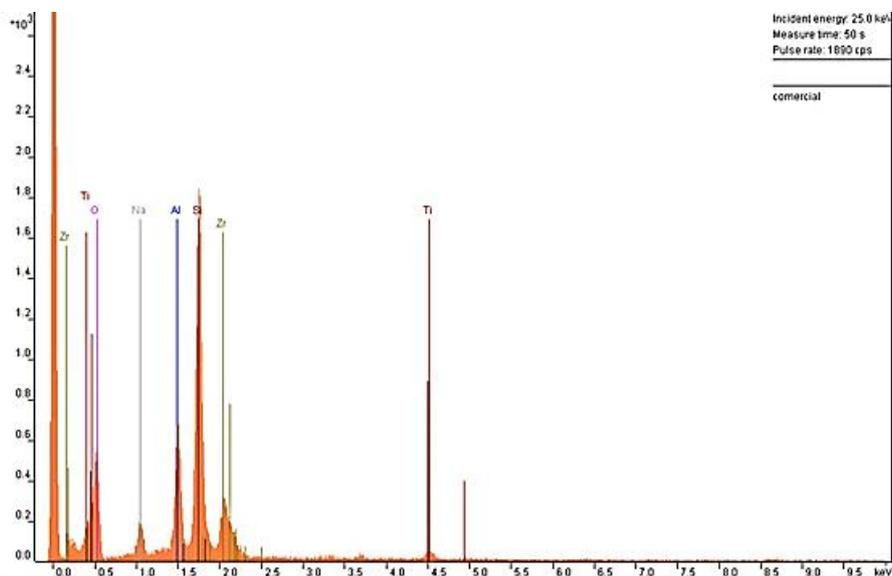


Figura 44. Espectro de EDS da camada das placas fotocatalíticas comerciais.

O espectro de EDS das placas fotocatalíticas comerciais (figura 44) é completamente distinto do obtido para as placas de monoporosa com a camada de TiO_2 depositada por pulverização preparadas neste trabalho (figura 42). Nas placas comerciais observou-se a presença de picos referentes ao titânio (Ti), silício (Si), alumínio (Al), sódio (Na) e zircônio (Zr). A presença de titânio e de alumínio já tinha sido detetada no difratograma da figura 29 e nos espectros de EDS (figuras 33 A e B) do pó utilizado para a pulverização destas camadas. Os restantes elementos identificados no espectro de EDS são característicos dos óxidos constituintes do grés porcelânico. A titânia (TiO_2) e a zircónia (ZrO_2) são opacificantes [54]. O sódio também é um constituinte normalmente utilizado neste tipo de corpo cerâmico sobre a forma de feldspato sódico, o qual atua como fundente. O cloro presente no pó (figura 33A) desaparece após tratamento térmico.

A intensidade dos picos de EDS referentes ao Ti é muito inferior à dos restantes elementos presentes e à exibida no caso da placa de monoporosa vidrada (figura 41). A reduzida espessura, bem como a diminuta concentração de titânia na sua superfície, poderão indiciar uma baixa capacidade fotodegradativa das placas fotocatalíticas comerciais.

3.3. Degradação de soluções coradas por camadas fotocatalíticas

3.3.1. Ensaios de reprodutibilidade - corante laranja II

Em trabalhos anteriores [8] foram realizados ensaios de fotodegradação de soluções de laranja II (20 mg/l). Para controlo efetuaram-se ensaios: (a) na ausência das peças cerâmicas mas com radiação (fotólise) e (b) na presença das peças cerâmicas mas sem radiação. Rego [8] concluiu que, quer no caso da fotólise quer na ausência de radiação, a degradação da solução de laranja II era reduzida (diminuição da intensidade do pico característico <10%).

Na tabela 9 apresentam-se os resultados obtidos nos ensaios de fotodegradação da solução de laranja II (20 mg/l), nomeadamente os valores da velocidade aparente da reação (k_a), da descoloração máxima, alcançada ao fim de 11 horas, e do tempo necessário para atingir 50% de descoloração ($t^{1/2}$).

Tabela 9. Resultados obtidos para a descoloração da solução de laranja II (20 mg/l) na presença das placas cerâmicas preparadas neste trabalho e das comerciais.

Placas	Ensaio	t	Abs	$[(A_0-A)/A_0]$	$\ln(A_0/A)$	K_a ($\times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$)	Temp	pH	$t^{1/2}$
		(min)	λ (486 nm)	(%)			($^{\circ}\text{C}$)	H ₂ O	(min)
Cerâmicas	1	660	0,086	91	2,443	3,5	36	6,9	198
	2	660	0,101	89	2,235	3,3	35	7,1	210
	3	660	0,135	87	2,027	3,0	35	7,1	231
	4	660	0,088	91	2,453	3,0	41	6,9	231
	5	660	0,102	90	2,285	3,4	38	6,6	204
	6	660	0,118	88	2,122	3,1	38	6,7	224
	7	660	0,055	95	2,904	4,3	39	6,8	161
	8	660	0,057	94	2,875	4,1	39	6,8	169
Comerciais		660	0,835	16	0,171	0,2	36	7,1	3465

Os melhores desempenhos fotodegradativos foram observados nos ensaios 7 e 8 para os quais se atingiram os valores de 95 % e 94% para a degradação, após 11 horas de exposição à radiação. Ao fim de, respetivamente, 161 e 169 minutos obteve-se uma degradação de 50%. A temperatura das soluções coradas variou entre 35 e 41 $^{\circ}\text{C}$.

Alguns autores [27] defendem que o intervalo de temperatura ideal para a reação de fotocatalise varia entre 20 e 80 $^{\circ}\text{C}$.

Resultados e discussão

Na figura 45 está patente a variação da degradação máxima e da taxa de degradação ou velocidade aparente de reação (k_a) obtidos para os diversos ensaios de fotodegradação efetuados: solução de laranja II (20 mg/l), exposição à radiação visível artificial, para as placas preparadas neste trabalho e comerciais.

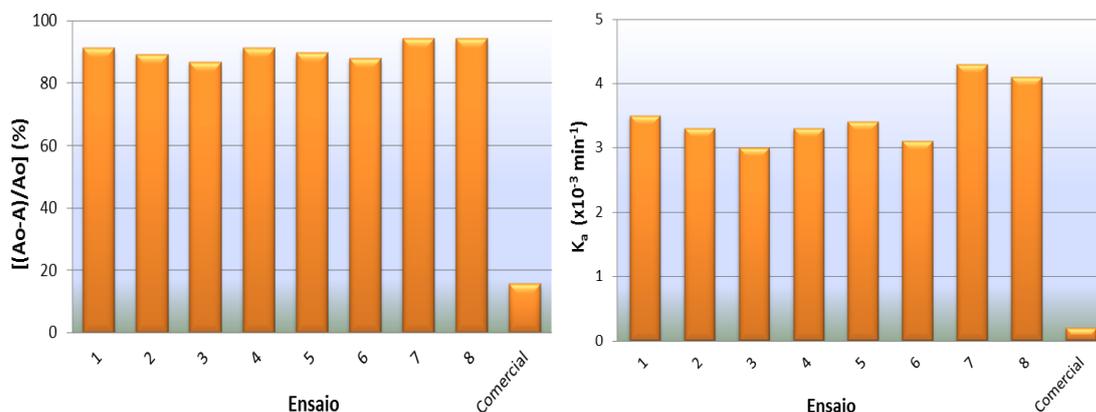


Figura 45. Evolução da capacidade fotodegradativa (descoloração máxima e taxa de degradação) das placas preparadas neste trabalho e comerciais, em contacto com a solução de laranja II.

A degradação atingida usando as placas preparadas neste trabalho situou-se sempre acima de 87%, não ocorrendo grande oscilação nos valores obtidos (a variação máxima foi de 8,4%). Na taxa de degradação ocorreu uma maior oscilação ($1,3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, a que corresponde uma variação de cerca de 30% entre o valor mínimo e o máximo). O melhor desempenho foi obtido para o ensaio 7 (figuras 46 e 47) para o qual se atingiu uma degradação de 95% a uma taxa de $4,3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

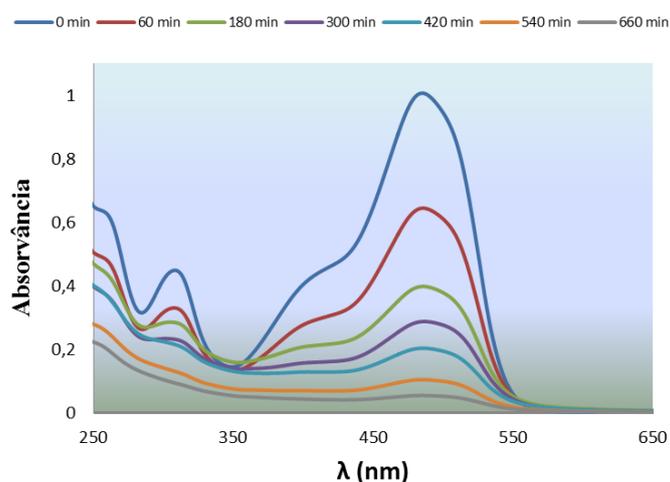


Figura 46. Descoloração da solução de laranja II (20 mg/l) na presença das placas preparadas neste trabalho (ensaio 7).

Resultados e discussão

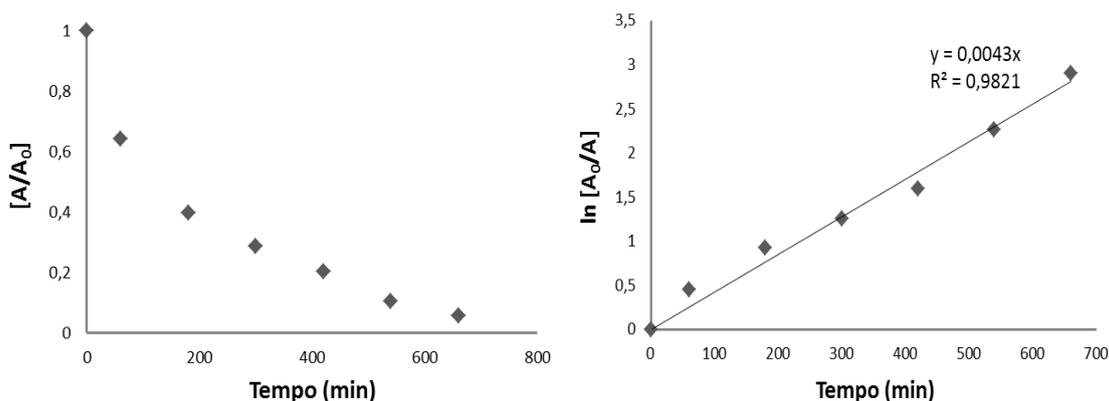


Figura 47. Diminuição do pico de absorvância da solução de laranja II (486 nm) por fotodegradação, em contacto com placas cerâmicas preparadas neste trabalho, sob ação da radiação visível e respetiva linearização (ensaio 7).

O coeficiente de correlação linear obtido ($R^2 = 0,9821$) demonstra que a reação fotodegradativa segue uma lei de pseudo-primeira ordem [8,53].

As placas cerâmicas fotocatalíticas comerciais apresentaram um mau desempenho na descoloração de soluções de laranja II (20 mg/l). A diminuição do pico característico do laranja II foi quase impercetível, mesmo ao final de 11 horas de exposição (figura 48). A degradação máxima atingida foi 16% a uma taxa de $0,2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (tabela 9 e figura 48). Comparando o valor da descoloração máxima com o obtido no caso da fotólise direta (<10%), constata-se que o acréscimo foi de apenas cerca de 6%.

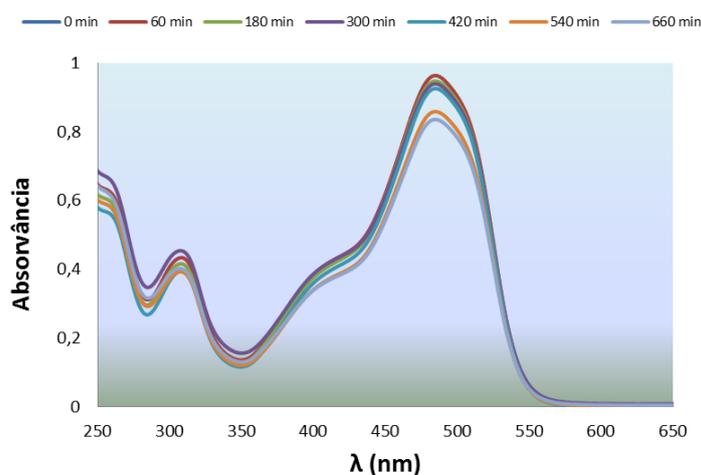


Figura 48. Descoloração da solução laranja II (20 mg/l) em contacto com as placas cerâmicas fotocatalíticas comerciais.

Resultados e discussão

O estudo da eventual diminuição da eficiência fotocatalítica da camada e da adesão do corante à superfície foi efetuado para as camadas preparadas neste trabalho. Para tal realizaram-se três ensaios consecutivos, com as mesmas placas, tendo-se seguido o procedimento anterior. Após cada ensaio as placas foram apenas passadas por água corrente e colocadas novamente no fotorreator, para a realização do ensaio seguinte.

Na tabela 10 encontram-se os valores obtidos para os diversos parâmetros em análise.

Tabela 10. Valores obtidos para os três ensaios consecutivos efetuados com as placas preparadas neste trabalho.

Placas	Ensaio	t (min)	Abs λ (486 nm)	[(A ₀ -A)/A ₀] (%)	K _a (x10 ⁻³ min ⁻¹)	Temp (°C)	pH H ₂ O	Eficiência (%)	
								[(A ₀ -A)/A ₀]	K _a
Cerâmicas	1	660	0,086	91	3,5	36	6,9		
	2	660	0,102	90	3,4	38	6,6	-1,6	-2,9
	3	660	0,118	88	3,1	38	6,7	-3,6	-11,4

A eficiência fotodegradativa apresentou uma diminuição pouco significativa com o número de ensaios efetuados (cerca de 3,6 % na descoloração máxima para o terceiro ensaio). Os valores da velocidade aparente são semelhantes nos três ensaios (a diminuição máxima foi de $0,4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, ou seja, cerca de 11,4%). Há que realçar o facto de a velocidade aparente observada para o terceiro ensaio ($3,1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) ser superior ao valor obtido para alguns dos ensaios reportados na tabela 9 (ensaios 3 e 4). Assim, pode-se afirmar que a eficiência das placas se mantém após três ensaios de fotodegradação.

Não se observou aderência do corante à superfície das camadas de TiO₂ depositadas sobre placas de monoporosa vidrada, ao final do terceiro ensaio de fotodegradação. Isto permite concluir que a passagem das mesmas por água corrente é suficiente para a remoção de eventuais resíduos resultantes do processo fotodegradativo.

3.3.2. Ensaios de reprodutibilidade - corante azul de metileno

No caso das soluções coradas com azul de metileno realizaram-se os mesmos ensaios de controlo.

Resultados e discussão

A evolução dos espectros de absorção na fotólise direta (figura 49) e na ausência de radiação (figura 50) revelaram uma diminuta degradação do azul de metileno, respetivamente, 12% e 14% de atenuação do pico.

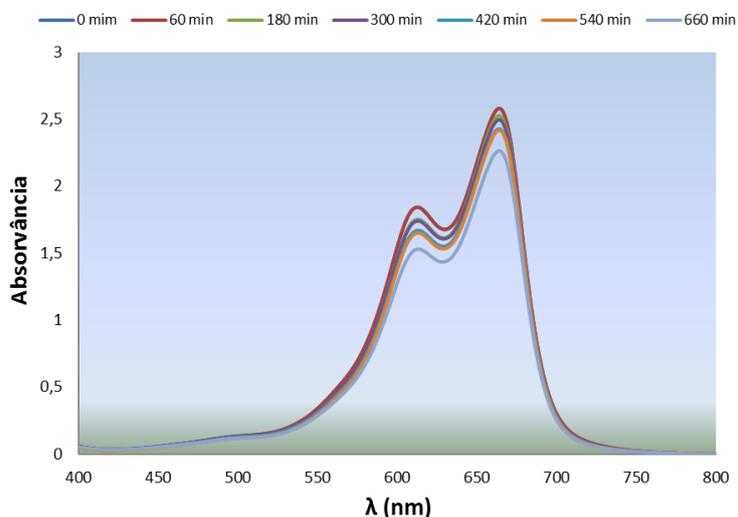


Figura 49. Descoloração da solução de azul de metileno (20 mg/l) sem placas cerâmicas e sob irradiação da luz visível artificial.

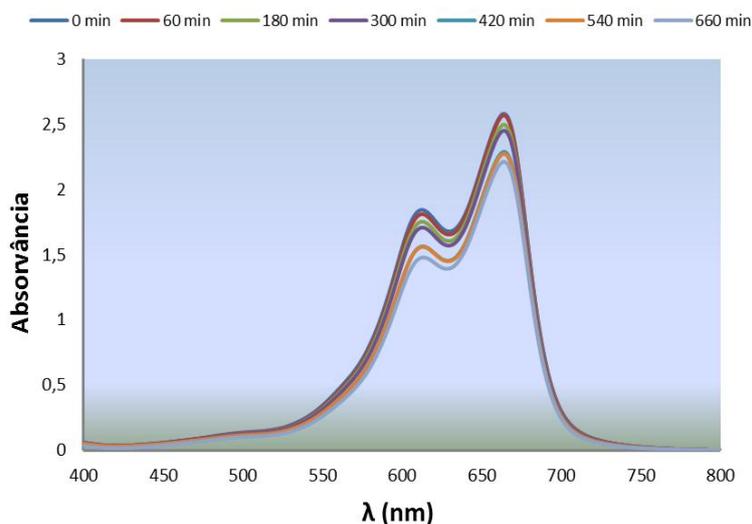


Figura 50. Descoloração da solução de azul de metileno (20 mg/l) na presença das placas cerâmicas e na ausência de radiação.

Na tabela 11 apresentam-se os valores das constantes de velocidade aparente de reação (k_a), da descoloração máximas alcançadas (ao fim de 11 horas de exposição) e do tempo necessário para atingir 50% de descoloração ($t^{1/2}$).

Resultados e discussão

Tabela 11. Resultados obtidos para os diversos ensaios de descoloração da solução de azul de metileno (20 mg/l).

Placas	Ensaio	t (min)	Abs λ (664 nm)	$[(A_0-A)/A_0]$ (%)	$\ln(A_0/A)$	k_a ($\times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$)	Temp (°C)	pH H ₂ O	$t^{1/2}$ (min)
Cerâmicas	1	660	0,2189	92	2,518	3,7	38	6,9	268
	2	660	0,237	91	2,389	4,0	36	7,0	248
	3	660	0,237	89	2,164	3,0	37	7,0	331
	4	660	0,151	94	2,889	3,2	35	6,6	310
	5	660	0,087	97	3,442	5,1	38	7,0	195
	S/Luz	660	2,213	14	0,154	0,2	16	7,0	
	S/Placas	660	2,265	12	0,131	0,2	35	6,9	
Comerciais		660	0,542	74	0,599	2,3	35	6,7	226

Na figura 51 e 52 estão representadas as evoluções temporais da absorvância da solução de azul de metileno (20 mg/l), durante a exposição direta das camadas fotocatalíticas à luz visível artificial, respectivamente, para as placas preparadas neste trabalho e para as placas fotocatalíticas comerciais. Em ambas as figuras é visível a descoloração da solução por diminuição da intensidade do pico de absorvância característico do corante.

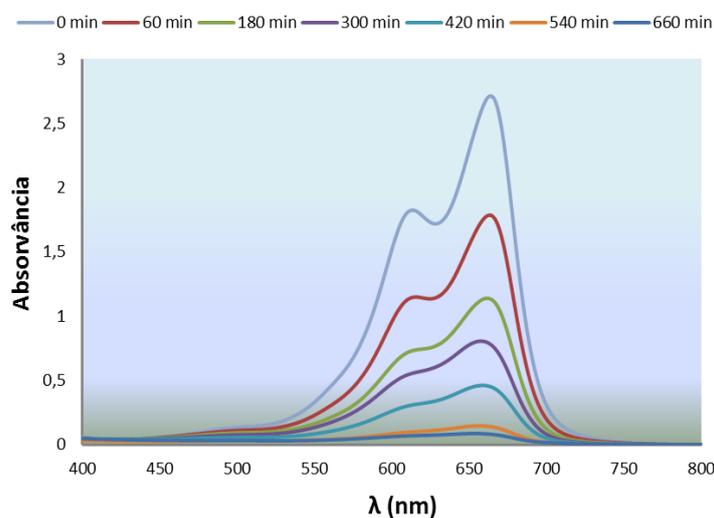


Figura 51. Descoloração da solução de azul de metileno (20 mg/l) na presença das placas cerâmicas preparadas neste trabalho e sob a ação da radiação visível artificial.

Resultados e discussão

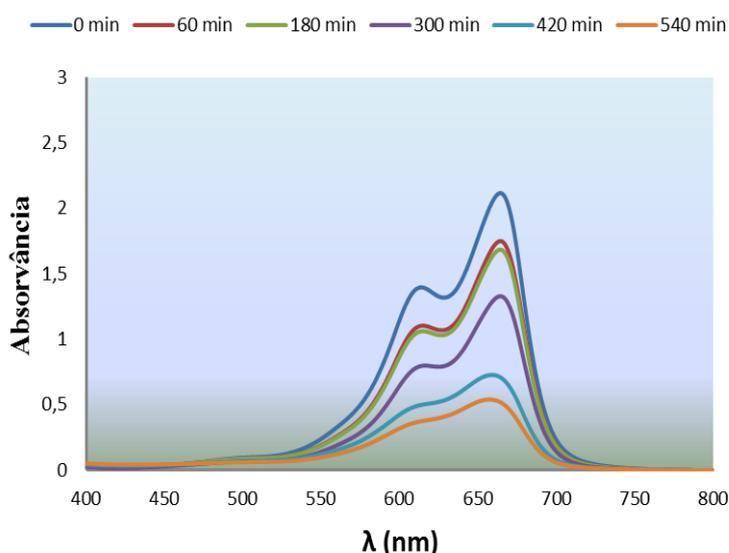


Figura 52. Descoloração da solução azul de metileno (20 mg/l) na presença das placas fotocatalíticas comerciais e sob a ação da radiação visível artificial.

A descoloração da solução de azul de metileno foi mais eficaz na presença das placas cerâmicas preparadas neste trabalho do que com as placas fotocatalíticas comerciais (tabela 11 e figuras 51 e 52). Estes resultados mostram que ocorreu uma diminuição da intensidade do pico de absorvância característico deste corante ($\lambda_{\text{máx}} = 664 \text{ nm}$) de 97% para as placas preparadas neste trabalho (ao final de 11 horas) e de 74% para as placas comerciais (ao final de 9 horas).

Nas figuras 53 e 54 está representada, respectivamente, a diminuição do pico característico do azul de metileno e a velocidade aparente de reação, obtidas com as placas preparadas neste trabalho e com as comerciais. Os valores da velocidade aparente de reação são distintos: $5,1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, para as placas preparadas neste trabalho, e $2,3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para as placas comerciais; ou seja, a eficiência das placas comerciais na degradação de soluções coradas de azul de metileno é sensivelmente metade da exibida pelas placas preparadas neste trabalho. No entanto, é bastante superior à observada, pelas mesmas, para a degradação da solução de laranja II.

Resultados e discussão

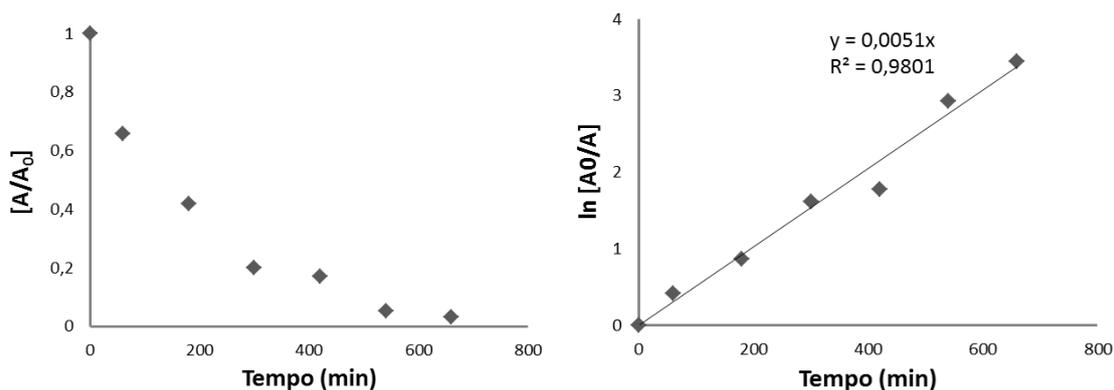


Figura 53. Diminuição do pico de absorvância da solução de azul de metileno (664 nm) por fotodegradação, em contacto com placas cerâmicas, sob ação da radiação visível e respetiva linearização.

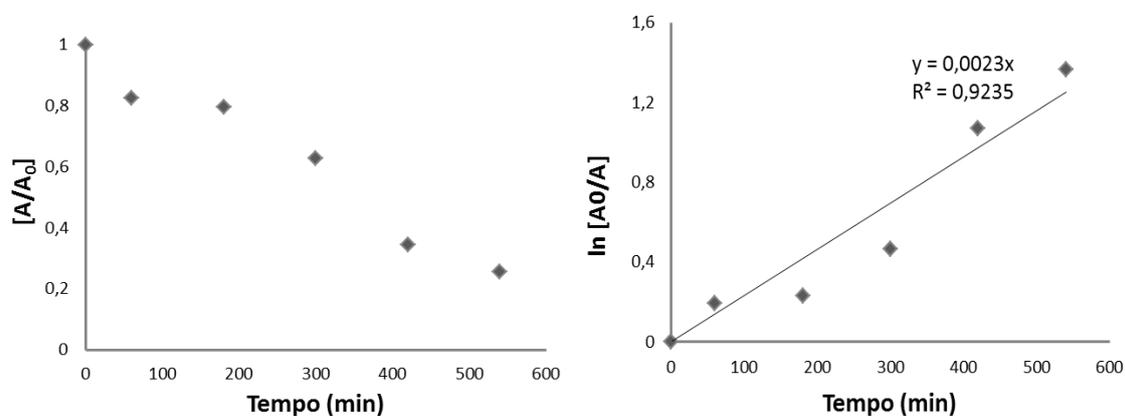


Figura 54. Diminuição do pico de absorvância da solução de azul de metileno (664 nm) por fotodegradação, em contacto com placas fotocatalíticas comerciais, sob ação da radiação visível e respetiva linearização.

O coeficiente de correlação linear obtido para o ensaio com as placas comerciais foi menor ($R^2 = 0,92$) do que o alcançado, para o mesmo ensaio, com as placas preparadas neste trabalho ($R^2 = 0,98$).

Os resultados obtidos nos diversos ensaios de fotodegradação efetuados com as placas preparadas neste trabalho encontram-se patentes na figura 55 e na tabela 11. A diferença entre o menor e o maior valor da descoloração máxima é pequeno: 8%. No caso da velocidade aparente de reação ou taxa de degradação existe uma maior variação ($2,1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$). A velocidade aparente de reação mais elevada (ensaio 5) corresponde a um acréscimo de 41,2 % relativamente ao menor valor alcançado (ensaio 3).

Resultados e discussão

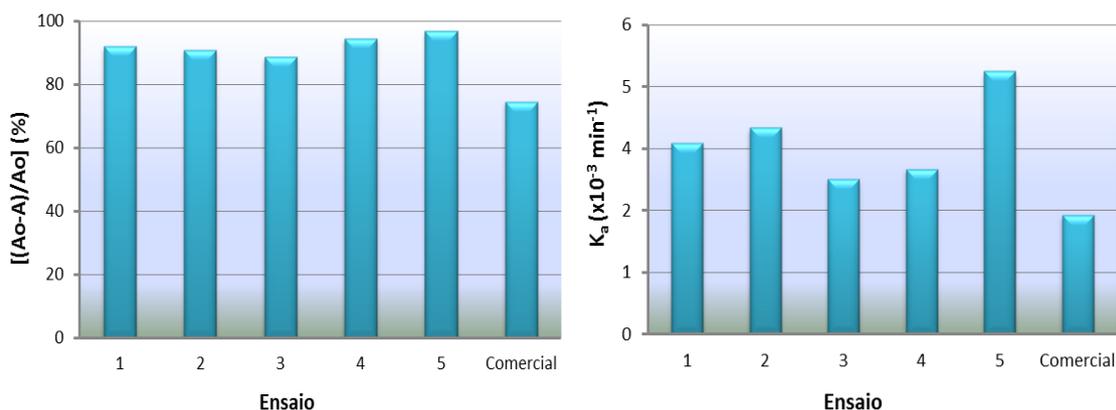


Figura 55. Evolução da capacidade fotodegradativa (descoloração máxima e taxa de degradação) das placas preparadas neste trabalho e comerciais em contacto com a solução de azul de metileno e sob a ação da radiação visível artificial.

Tal como efetuado para o laranja II também se estudou, para o azul de metileno, a eficiência fotocatalítica das camadas depositadas em ensaios consecutivos. Para tal realizaram-se três ensaios consecutivos, com o mesmo material cerâmico, para os quais se seguiu o procedimento anteriormente reportado. Após cada ensaio as placas foram apenas passadas por água corrente e colocadas novamente no fotorreator, para a realização do ensaio seguinte. A tabela 12 mostra a evolução.

Tabela 12. Resultados obtidos na descoloração da solução de azul de metileno (20 mg/l) em ensaios sequenciais com as mesmas placas cerâmicas.

Placas	Ensaio	t (min)	Abs λ (664 nm)	$[(A_0-A)/A_0]$ (%)	$K_a (x10^{-3} min^{-1})$	Eficiência (%)	
						$[(A_0-A)/A_0]$	K_a
Cerâmicas	1	660	0,219	92	3,7		
	2	660	0,223	91	3,3	-1,4	-10,8
	3	660	0,237	89	3,0	-3,7	-18,9

Ao final do terceiro ensaio ocorreu uma diminuição de 3,7%, na percentagem de descoloração. Tal como se observou para a solução de laranja II, também neste caso o decréscimo é menos de metade do valor obtido para a fotólise direta (12%) com soluções coradas com o corante azul de metileno.

Na velocidade aparente observou-se uma diminuição de $0,7x10^{-3} min^{-1}$, a que corresponde uma perda de eficiência de 18,9% ao final do terceiro ensaio.

No final de cada ensaio de descoloração das soluções de azul de metileno, as

placas apresentavam um ligeiro tingimento superficial, o que não se constatou no caso das soluções de laranja II.

De modo a verificar se era possível eliminar o azul de metileno da superfície das placas estas foram submersas em água durante períodos de tempo crescentes. A sua coloração diminuiu com o aumento do tempo de imersão; após 72 horas já possuíam apenas vestígios do corante (figura 56). Este comportamento deveu-se à dessorção do corante da superfície da camada de titânia e à sua relativa solubilidade em água (já referido no ponto 1.1.3.1).

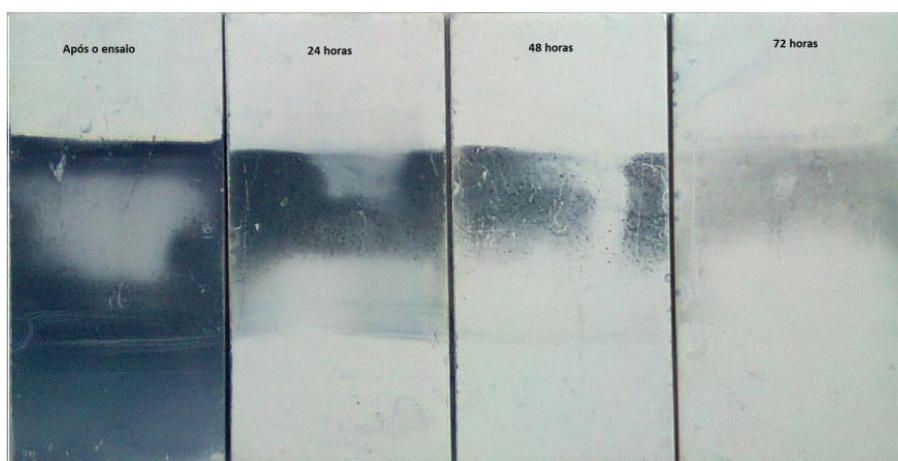


Figura 56. Aspeto das placas cerâmicas após tempos de imersão em água crescentes (0, 24, 48 e 72 horas).

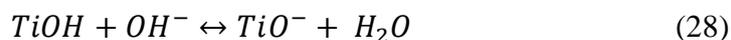
3.3.3. Influência do pH no desempenho fotocatalítico

O papel do pH em sistemas fotocatalíticos reativos é importante visto que, em solução aquosa, é uma variável que influencia as propriedades da superfície do fotocatalizador, incluindo a sua carga e o estado de aglomeração das partículas. Embora tenha sido objeto de um estudo intenso [55,56], o efeito do pH na cinética das reações fotocatalíticas ainda gera alguma controvérsia, muito pelas numerosas variáveis que ocorrem no processo. Uma está relacionada com a natureza anfotérica das espécies hidratadas da superfície do TiO_2 , resultando num equilíbrio entre espécies protonadas e desprotonadas [55,56].

As mudanças de pH podem influenciar a adsorção de moléculas de água à superfície do metal (Ti), seguida pela dissociação de grupos OH^- , o que origina a formação de grupos metal-hidróxido (Ti-OH).

Resultados e discussão

O ponto isoelétrico (pH_{zpc}) do TiO_2 é cerca de 6,8, o que significa que para valores de pH superiores ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{zpc}}$) a superfície fica carregada negativamente, de acordo com o equilíbrio eletroquímico (equação 28):



e para valores inferiores ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{zpc}}$) a superfície fica carregada positivamente (equação 29):



O fenómeno anterior ocorre devido à adsorção de grupos OH^- . Elevadas concentrações de iões OH^- na superfície das partículas, aliada ao meio reativo, favorecem a formação de espécies radicais (OH^*), que são as espécies oxidantes do processo fotodegradativo [55,56].

Baran et al. [57] observaram que a degradação do púrpura de bromocresol era mais eficiente em meio ácido do que em meio básico e que as moléculas do corante estavam carregadas negativamente. Constataram ainda que ao acidificar a solução corada, de $\text{pH}=8,0$ para $\text{pH}=4,5$, a eficiência da adsorção aumentava 6 vezes. Concluíram então que um aumento tão significativo não poderia ser explicado apenas através de mudanças na superfície do TiO_2 , causadas pela mudança de pH da solução. Propuseram que o mecanismo de reação fotocatalítica depende da adsorção do corante na superfície de TiO_2 , a qual está relacionada com a carga do composto degradado. Estes autores verificaram ainda que a degradação fotocatalítica era superior para corantes com carga positiva (catiônicos) do que para corantes com carga negativa (aniônicos). Destas duas observações concluíram que a natureza do corante e o pH da solução influenciavam o desempenho fotodegradativo do TiO_2 . Isto é, a taxa de degradação do corante púrpura de bromocresol (corante aniônico) aumenta com a diminuição do pH. Sendo assim, para $\text{pH} < 6$ ocorre uma forte adsorção do corante nas partículas de TiO_2 carregadas positivamente. Para $\text{pH} > 6,8$ a sua adsorção é dificultada pelo aumento da concentração de grupos TiO^- na superfície do semicondutor. Assim, devido à repulsão elétrica entre ambas as cargas negativas, ocorre uma diminuição da degradação do corante [57].

Yao e Wang [58], estudaram a influência do pH na descoloração do azul de metileno, sob radiação UV e na presença de um sol de TiO_2 . Observaram que o valor

Resultados e discussão

máximo de descoloração (92,3%) era obtido em meio ácido (pH=4) e após 160 minutos. O aumento gradual do pH promovia a diminuição da capacidade fotodegradativa até 18%, em pH neutro; aquela aumentava (33,8%) em meio básico (pH=9).

Kuo et al. [29,30], estudaram a influência do pH na descoloração de soluções de azul de metileno, sob radiação UV e com pós de TiO₂ (P25 Degussa) imobilizados em placas de aço inoxidável. O melhor desempenho fotodegradativo ocorreu em meio ácido (pH=4), com uma degradação de 97%. Com o aumento do pH o desempenho diminuía para 83%, em meio neutro (pH=7), e para 74% em meio básico (pH=10).

Zhiyong et al. [59] estudaram o efeito do pH na degradação fotocatalítica do corante laranja II, com o fotocatalizador ZnSO₄-TiO₂. O melhor desempenho foi conseguido em meio ácido (pH=3). Com o aumento do pH a eficiência do processo diminuía gradualmente até à inatividade, para pH=10.

É importante notar que a degradação fotocatalítica de alguns corantes é mais eficaz em meio neutro [8] e doutros em meio básico. Alguns autores propõem que em meio básico existe uma maior probabilidade para a formação de radicais (OH^{*}), os quais podem atuar como oxidantes, aumentando assim a taxa de degradação do corante [57].

No presente trabalho o pH oscilou entre 4 e 10. Para tal adicionou-se, à solução corada, ácido clorídrico (HCl, concentração de 1M), para obtenção de pH=4, e hidróxido de sódio NaOH (concentração de 1M), para atingir pH=10.

A tabela 13 mostra os valores do pH da solução de laranja II, as constantes da velocidade aparente da reação (k_a), a descoloração máxima alcançada, para um tempo de reação de 540 minutos (9 horas), e o tempo necessário para alcançar 50% de descoloração ($t^{1/2}$).

Tabela 13. Resultados obtidos na descoloração da solução de laranja II (20 mg/l) na presença das placas cerâmicas, sob radiação visível artificial e diferentes valores de pH (4, 7 e 14).

pH	t (min)	Abs λ (486 nm)	[A ₀ -A/A ₀] (%)	ln(A ₀ /A)	k _a (10 ⁻³ min ⁻¹)	Temp (°C)	pH H ₂ O	t ^{1/2} (min)
4	540	0,28	68	1,15	2,1	35	4,1	289
7	540	0,11	90	2,26	4,1	38	6,8	166
	660	0,06	95	2,90	4,3	39	6,8	161
10	540	0,20	77	1,48	2,7	35	10,3	225

Resultados e discussão

A fotodegradação do corante laranja II foi mais efetiva a pH neutro como se pode constatar pela análise das figuras 46, 57 e 58.

Observou-se que a acidificação e a alcalinização da solução corada promoviam uma diminuição considerável da capacidade fotodegradativa, mais significativa em meio ácido. A descoloração máxima foi de 68% (diminuição de 21%) e 77% (diminuição de 12%), respectivamente, para o meio ácido e o básico. O efeito na velocidade aparente de reação foi semelhante, tendo-se obtido $2,1 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$ (diminuição de 49%) e $2,7 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$ (diminuição de 34%), respectivamente, para o meio ácido e básico. Esta diferença também se reflete nos valores de $t^{1/2}$ que são de 289 e 225 minutos, respectivamente. O aumento do tempo de ensaio para 11 horas (tempo de reação nos ensaios de reprodutibilidade) tenderá a aumentar ligeiramente o desempenho fotocatalítico das placas cerâmicas desenvolvidas neste trabalho.

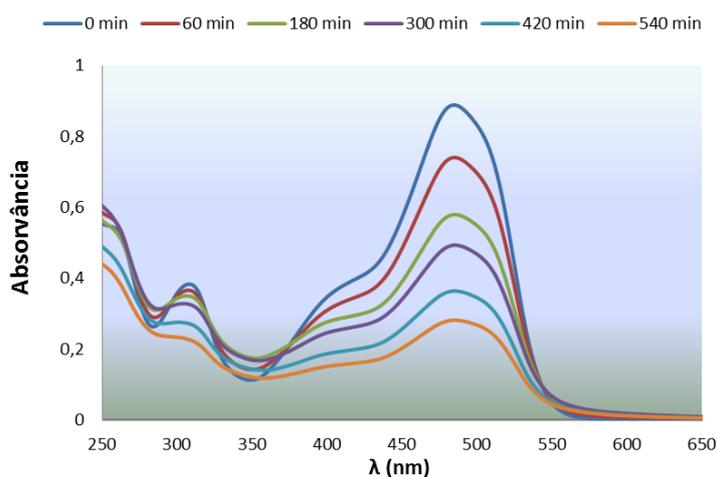


Figura 57. Descoloração da solução de laranja II (20 mg/l) na presença das placas cerâmicas e em meio ácido (pH=4).

Resultados e discussão

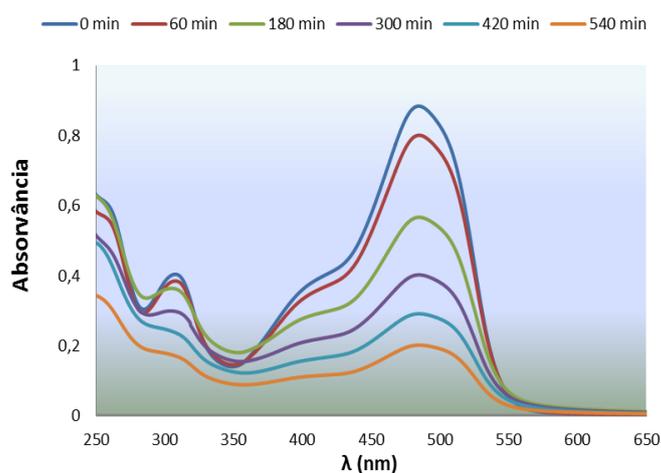


Figura 58. Descoloração da solução de laranja II (20 mg/l) na presença das placas cerâmicas e em meio básico (pH=10)

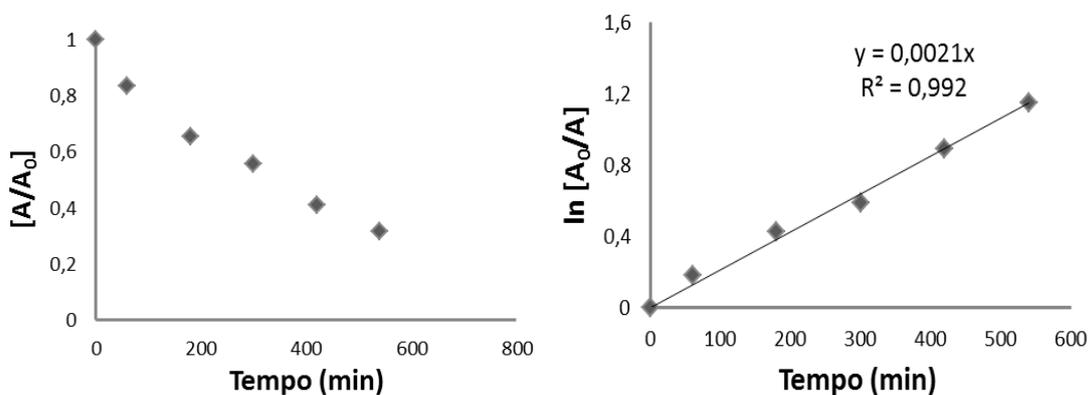


Figura 59. Diminuição do pico de absorvância da solução de laranja II (486 nm) por fotodegradação, em contacto com as placas cerâmicas, sob ação da radiação visível, pH≈4 e respetiva linearização.

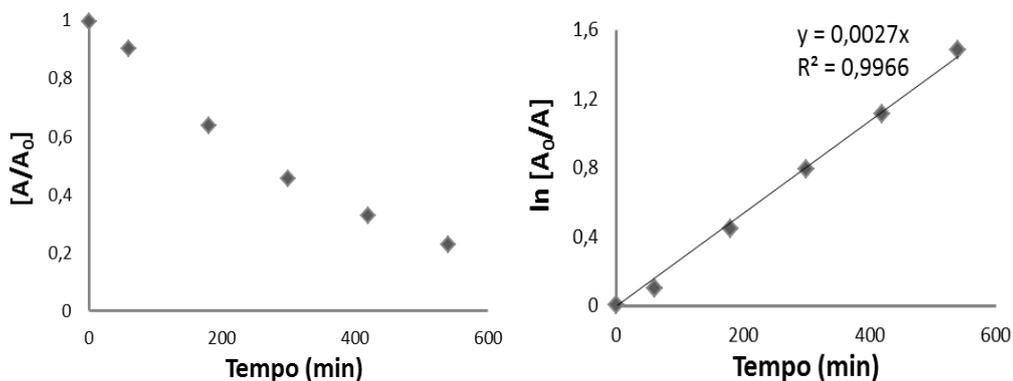


Figura 60. Diminuição do pico de absorvância da solução de laranja II (486 nm) por fotodegradação, em contacto com as placas cerâmicas, sob ação da radiação visível, pH≈10 e respetiva linearização.

Resultados e discussão

O coeficiente de correlação linear obtido ($R^2 > 0,99$) demonstra que a reação fotodegradativa segue uma lei de pseudo-primeira ordem, tanto em meio ácido como básico (figuras 59 e 60).

Num trabalho anterior, Rego [8] estudaram o efeito do pH na capacidade fotodegradativa de camadas fotocatalíticas de TiO_2 pulverizadas em suportes cerâmicos, na descoloração de soluções de laranja II (20 mg/l) e sob ação da radiação visível. Observaram que, ao final de 10 horas, o melhor desempenho (70%) ocorria para pH básico (≈ 10). Em meio neutro a descoloração máxima diminuía para valores próximos de 60% e com diminuição para pH próximo de 4 este valor diminuía para 54%. Observaram também que ocorria um decréscimo na velocidade aparente de reação de $1,9$, $1,5$ e $1,3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, para meio básico, neutro e ácido, respectivamente. No presente trabalho o comportamento observado foi distinto.

O estudo da influência do pH, no caso das soluções de azul de metileno foi efetuado da mesma forma. Na tabela 14 encontram-se os valores do pH da solução corada, as constantes de velocidade aparente da reação (k_a), a descoloração máxima alcançada, para um tempo de reação de 660 minutos, e o tempo necessário para que a solução apresente uma descoloração de 50% ($t^{1/2}$).

Tabela 14. Resultados obtidos na descoloração da solução de azul de metileno (20 mg/l) na presença das placas cerâmicas, sob radiação visível artificial e diferentes valores de pH (4, 7 e 10).

pH	t (min)	Abs λ (664 nm)	$[A_0 - A/A_0]$ (%)	$\ln(A_0/A)$	k_a (10^{-3} min^{-1})	Temp ($^{\circ}\text{C}$)	pH H_2O	$t^{1/2}$ (min)
4	660	0,05	98	4,15	6,6	36	3,9	147
7	660	0,09	97	3,44	5,1	38	6,7	190
10	660	0,23	93	2,63	3,9	36	10,3	248

O incremento do pH da solução de azul de metileno promoveu a inibição da reação fotodegradativa (figuras 61-64). Pelo contrário, a sua acidificação tornou o processo mais eficiente. A descoloração máxima foi de 98% e 93%, respectivamente, em meio ácido e básico. O comportamento observado para a velocidade aparente de reação foi semelhante tendo-se obtido valores de $6,6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ e de $3,9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, respectivamente para meio ácido e básico. Esta diferença também se reflete nos valores de $t^{1/2}$ que são 147 e 248 minutos, respectivamente. Ao contrário do corante laranja II, as diferenças agora observadas são diminutas, por razões que se explicam adiante.

Resultados e discussão

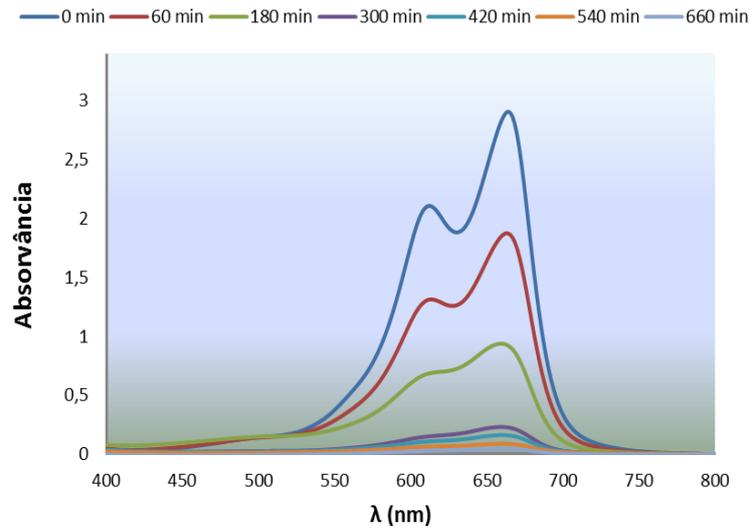


Figura 61. Descoloração da solução azul de metileno (20 mg/l) na presença das placas cerâmicas e meio ácido (pH=4).

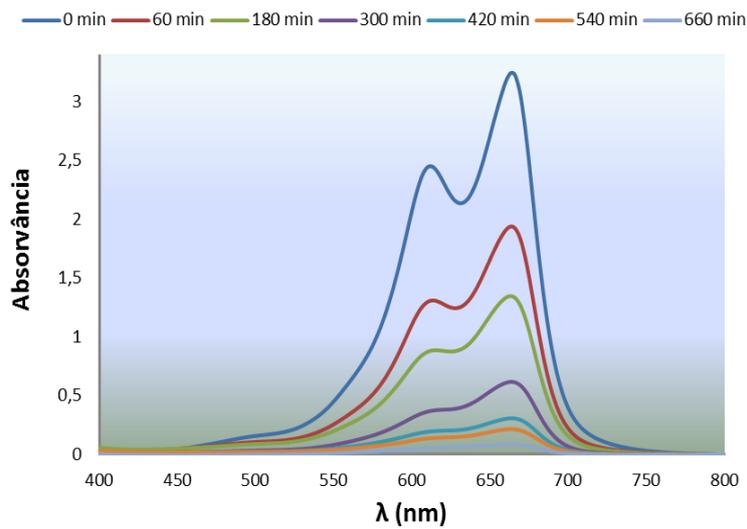


Figura 62. Descoloração da solução de azul de metileno (20 mg/l) na presença das placas cerâmicas e em meio básico (pH=10).

Resultados e discussão

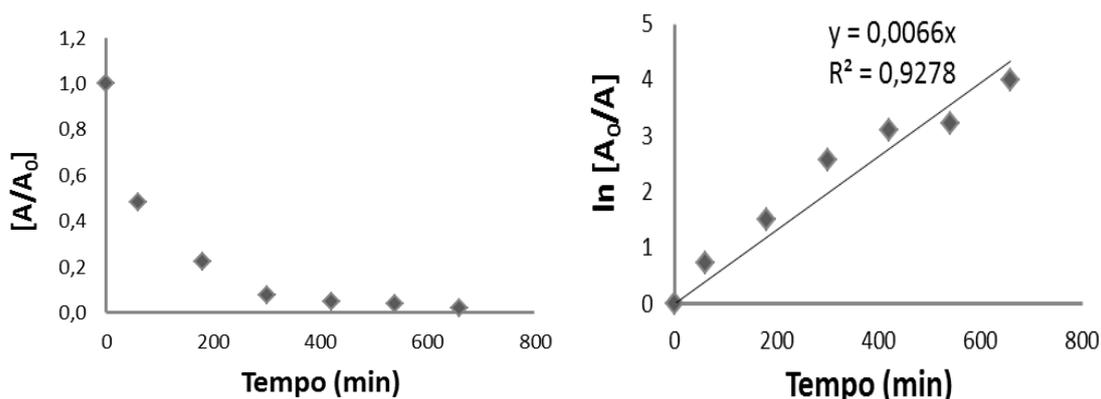


Figura 63. Diminuição do pico de absorvância da solução de azul de metileno (664 nm) por fotodegradação, em contacto com as placas cerâmicas, sob ação da radiação visível, $\text{pH} \approx 4$ e respetiva linearização.

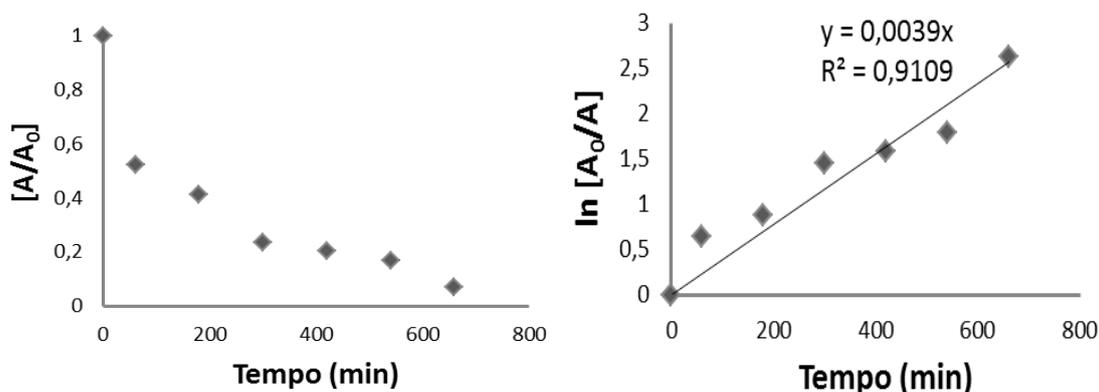


Figura 64. Diminuição do pico de absorvância da solução de azul de metileno (664 nm) por fotodegradação, em contacto com as placas cerâmicas, sob ação da radiação visível, $\text{pH} \approx 10$ e respetiva linearização.

Apesar dos coeficientes de correlação linear serem inferiores aos obtidos para os ensaios com o laranja II, pode-se considerar que também neste caso a reação fotodegradativa segue uma lei de pseudo-primeira ordem ($R^2 > 0,91$).

Nos ensaios efetuados em meio ácido não se constatou a presença de vestígios de azul metileno na superfície.

Na figura 65 comparam-se os valores da degradação e da velocidade aparente da reação registada com dois corantes (laranja II e azul de metileno) para diferentes valores de pH, ao final de 540 minutos de tempo de reação.

Resultados e discussão

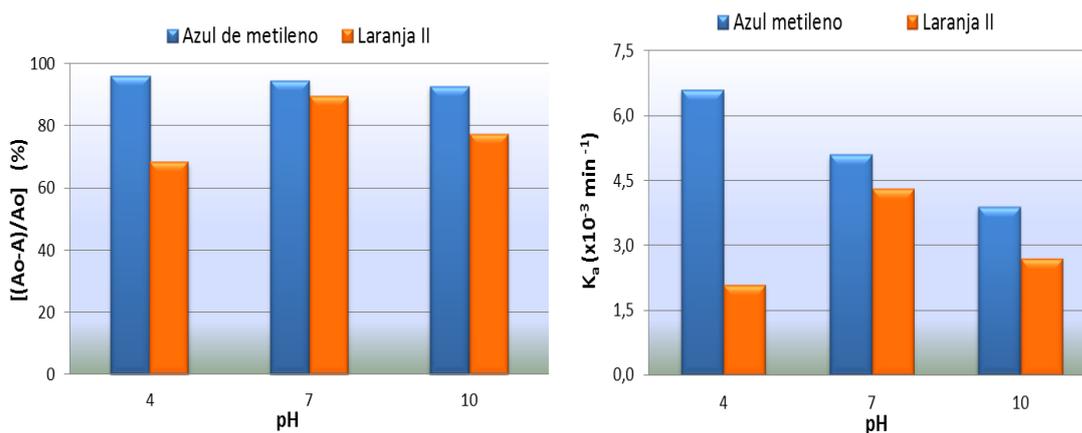
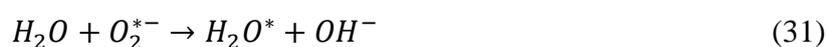


Figura 65. Influência do pH na descoloração e na taxa de degradação das soluções de laranja II e de azul de metileno (20 mg/l) na presença das placas cerâmicas.

A influência do pH da solução é distinta para os dois corantes estudados. No caso do azul de metileno o aumento do pH promove uma diminuição da atividade fotodegradativa, que se reflete essencialmente na velocidade aparente de reação (figura 66). O melhor comportamento fotodegradativo do corante azul de metileno em meio ácido deveu-se provavelmente à presença dos radicais O_2^{*-} e H_2O^* na solução aquosa.

Embora fosse de esperar que houvesse diminuição do desempenho fotocatalítico em meio ácido, devido às repulsões electrostáticas entre o corante catiónico e a superfície positiva da titânia, isto não ocorreu. Em meio ácido os elétrons tendem a ser atraídos pela carga positiva da superfície ($TiOH_2^+$), reagindo com as moléculas de oxigénio adsorvidas pela superfície da titânia formando espécies oxidantes (equações 30 e 31):



Estes radicais aumentam substancialmente o poder fotodegradativo das placas em meio ácido anulando o efeito da repulsão eletrostática [58].

Com o aumento de pH observou-se um aumento gradual da coloração das placas fruto da atração entre as moléculas do corante catiónico e a superfície negativa da titânia. Forma-se então uma camada de corante que dificulta a adsorção de novas moléculas, diminuindo a velocidade aparente de reação.

Da análise da figura 65 também se constata que a descoloração é sempre mais efetiva para o azul de metileno do que para o laranja II. Em meio ácido a velocidade aparente de reação para o azul de metileno é cerca de 3 vezes superior à exibida para o laranja II.

No caso do corante laranja II a menor eficiência observada em meio básico, relativamente ao meio neutro, deve-se à repulsão entre a espécie dominante, o TiO^- , e os grupos $\varphi-SO_3^-$ presentes na molécula do corante, o que diminui a adsorção na superfície das camadas [55].

Relativamente ao comportamento do laranja II em pH ácido, Barka et al. [55] justificam a menor capacidade fotodegradativa devido à presença de aniões de cloro (Cl), provenientes do ácido clorídrico (HCl). Estes aniões competem, em termos de adsorção nos buracos eletrônicos, com as outras espécies como os radicais hidroxilo (OH^*). Na interface TiO_2 /corante a adsorção e a transferência de elétrons do corante para a banda de condução do TiO_2 pode ser bloqueada pelos aniões de cloro, que não são oxidáveis e são inibidores eficazes do processo de descontaminação (equações 32 e 33):



Como a formação de radicais Cl^* é lenta e como estes são convertidos instantaneamente em aniões Cl^- , existe grande disponibilidade destes para reagirem com os radicais hidróxilo OH^* , diminuindo a capacidade fotodegradativa.

O mesmo autor verifica que se a acidificação da solução corada for obtida com ácido sulfúrico (H_2SO_4), o desempenho fotodegradativo aumentará substancialmente. Neste caso os iões de SO_4^{2-} adsorvidos à superfície da titânia reagem com lacunas (h^*), formando radicais sulfato (SO_4^{*-}) segundo a equação 34:



Como os radicais sulfato têm elevado potencial oxidante ($E^0=2,6$ eV) reagem com as moléculas de água, formando radicais OH^* , segundo a equação 35:



Assim o desempenho fotocatalítico é favorecido pelo aumento da concentração de radicais OH^* na solução.

3.3.4. Determinação do carbono orgânico total

Os compostos intermédios do processo fotocatalítico podem ser tóxicos e cancerígenos. A sua total mineralização é de extrema importância para a viabilização do processo fotocatalítico. A eficiência do processo está dependente do grau de desmineralização da solução corada, isto é, da formação de compostos finais como o CO_2 [60].

Neste trabalho o grau de mineralização do corante presente na solução corada foi avaliado medindo o carbono orgânico total (COT).

A solução corada de laranja II inicial apresentava um valor de COT de 13,9 mg/l, o qual diminuiu para 1,7 mg/l após 11 horas de exposição à luz visível artificial, na presença das placas fotocatalíticas. Este resultado mostra que o corante foi efetivamente mineralizado durante o processo fotocatalítico, apresentando o COT um decréscimo de cerca de 90%.

Houas et al. [61], estudaram os produtos finais da fotodegradação de soluções coradas de azul de metileno, fornecidas por uma empresa têxtil, sob radiação UV. O fotocatalizador utilizado foi um pó comercial de TiO_2 (P25 da Degussa). O valor obtido para o COT da solução inicial foi de 12 mg/l. Após 6 horas de reação diminuiu para 2,9 mg/l, ou seja, apresentou um decréscimo de cerca de 75%.

Assim, apesar de se ter usado a radiação visível artificial e não a UV, neste trabalho obtiveram-se melhores resultados do que os reportados por Houas et al. [62]. No entanto há que referir que o tempo de exposição à radiação foi superior (11 horas) e que os corantes ensaiados eram diferentes.

3.4. Descontaminação gasosa

Nos ensaios de descontaminação gasosa testou-se a remoção de NO_x de um fluxo gasoso que percorre uma placa cerâmica (B - 100x100 mm - tabela 8) com uma

Resultados e discussão

camada TiO₂ pulverizada. Foram ensaiadas diversas concentrações iniciais de NO_x: 0,25, 0,5, 1 e 1,5 ppm.

Todos os ensaios decorreram à temperatura de 24°C e com uma humidade relativa (HR) de 34%, não tendo sido possível, por razões técnicas, alterar este parâmetro. O seu incremento implicaria uma maior disponibilidade de radicais OH*, diminuindo a taxa de recombinação eletrão/lacuna, o que favoreceria o processo fotodegradativo [36-39].

Na tabela 15 apresentam-se as concentrações dos óxidos de azoto (NO, NO₂ e NO_x), a descontaminação máxima, a velocidade aparente de reação e a perda de eficiência, para os ensaios com a concentração inicial de NO_x de 0,5 ppm.

Tabela 15. Valores obtidos para a descontaminação gasosa de gases do tipo NO_x (concentração inicial de 0,5 ppm) em contacto com as placas cerâmicas.

Ensaio	t	NO	NO ₂	NO _x	[NO _x i-NO _x]/NO _x i	k _a	Eficiência (%)	
0,5 ppm	(min)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(%)	(x10 ⁻³ min ⁻¹)	[NO _x i-NO _x]/NO _x i	K _a
1 (P1)	25	0,095	0,019	0,114	78	80,9		
2 (P1)	30	0,12	0,025	0,145	72	74,9	-8,5	-7,4
3 (P1)	25	0,18	0,038	0,181	65	60,7	-16,4	-24,7
4 (P1)	25	0,19	0,063	0,245	52	57,0	-33,9	-29,6
6 (P2)	30	0,12	0,025	0,145	72	76,6		
7 (P2)	25	0,129	0,028	0,153	70	76,6*	-2,0	0,0

P1, P2 - placas novas

* Limpa com água

Os melhores resultados foram obtidos no ensaio 1 para o qual se atingiu uma descontaminação de 78% à taxa de 80,9x10⁻³ min⁻¹. Nos ensaios 1 e 5, efetuados com placas novas (P1 e P2) os valores da descontaminação e da velocidade aparente foram superiores a 72% e 76,6x10⁻³ min⁻¹, respetivamente.

Como se pode observar na figura 66 a descontaminação gasosa exhibe um comportamento linear durante os primeiros 15 minutos do ensaio; em seguida, apresenta um incremento muito diminuto até estabilizar. Este comportamento ocorre devido à formação de ácido nítrico (HNO₃), como produto final da reação fotocatalítica, e posterior difusão na superfície da camada fotocatalítica. A presença de HNO₃ dificulta a geração de pares eletrão/lacuna, diminuindo a capacidade fotodegradativa da camada fotocatalítica [37-39].

Resultados e discussão

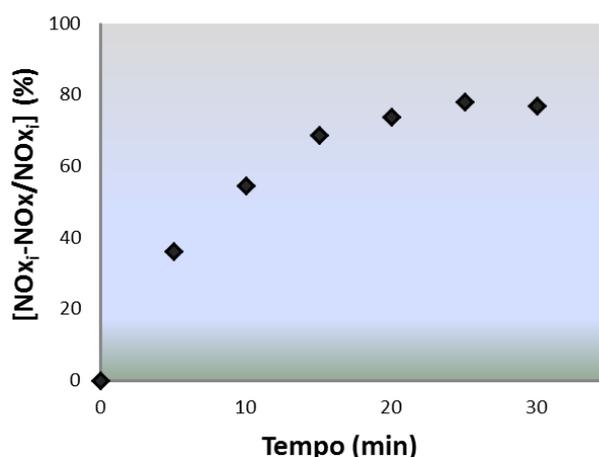


Figura 66. Evolução da descontaminação de NO_x (0,5 ppm) com o tempo.

Devido à evolução da descontaminação gasosa, a linearização da curva da figura 66 para obtenção da velocidade aparente de reação (k_a) só poderá ser efetuada na primeira fase do ensaio (≈ 10 minutos iniciais). A figura 67 mostra o declive dessa região. A velocidade de descontaminação (velocidade aparente) de um fluxo gasoso (1 l/min.) com 0,5 ppm de NO_x é de $80,9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

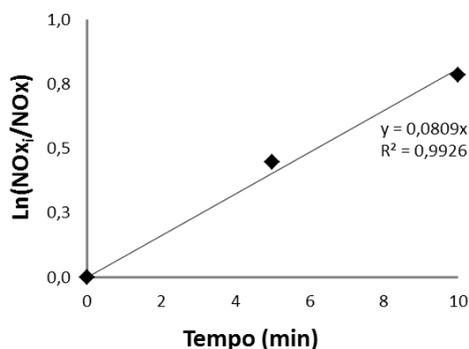


Figura 67. Linearização e velocidade aparente do ensaio 1 de descontaminação gasosa com uma concentração inicial de NO_x de 0,5ppm.

De modo a avaliar o comportamento do material em termos de eficiência fotocatalítica realizaram-se quatro ensaios consecutivos com a mesma placa (P1). Após cada ensaio a superfície da placa foi limpa com papel e esta foi colocada, durante 4 minutos, numa estufa a 40°C. Este procedimento pretendia promover a eliminação do ácido nítrico da superfície das placas. Os resultados obtidos encontram-se patentes na figura 68. Ao quarto ensaio ocorreu uma diminuição de 34% na eficiência

Resultados e discussão

fotodegradativa. A velocidade aparente de reação também diminuiu de 80,9 para $57,0 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (o que representa um decréscimo de 29,5% relativamente ao ensaio 1).

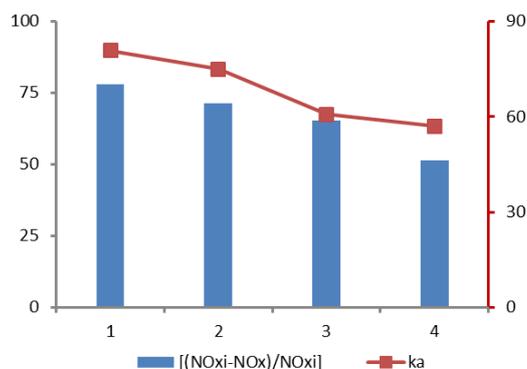


Figura 68. Evolução da eficiência das placas fotocatalíticas em ensaios sucessivos de descontaminação gasosa ($\text{NO}_x=0,5 \text{ ppm}$).

A diminuição da eficiência com o número de ensaios efetuados ocorre devido à presença de ácido nítrico (HNO_3) residual na superfície da camada fotocatalítica. Esta limitação pode ser superada passando a superfície da placa por água corrente a qual dissolve e remove o ácido nítrico presente. Este procedimento foi realizado na placa (P2) do ensaio 6. Como se pode verificar na tabela 15 a placa mostrou um desempenho semelhante ao obtido no primeiro ciclo. No ensaio 5 obteve-se uma degradação de 72% e uma velocidade aparente de reação de $76,6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Após passagem por água corrente e posterior secagem a 40°C durante 5 minutos obteve-se uma degradação de 70% à taxa de $76,6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ o que demonstra a eficiência da lavagem.

A tabela 16 mostra o desempenho para a concentração de 1 ppm de NO_x no fluxo gasoso.

Tabela 16. Valores obtidos para a descontaminação gasosa de um fluxo (1 l/min.) de NO_x (1 ppm) em contacto com as placas cerâmicas preparadas neste trabalho.

Ensaio	t (min)	NO (ppm)	NO ₂ (ppm)	NO _x (ppm)	[(NO _{xi} - NO _x)/NO _{xi}] (%)	k _a (x10 ⁻³ min ⁻¹)	*Eficiência (%)	
							[(NO _{xi} -NO _x)/NO _{xi}]	K _a
1	25	0,306	0,077	0,372	67	73,8		
2	25	0,308	0,111	0,419	60	67,7	-9,6	-8,3
3	25	0,400	0,048	0,447	57	62,3	-14,4	-15,6
4	20	0,403	0,066	0,529	49	49,0	-26,3	-33,6

* mesma placa

Resultados e discussão

Na figura 69 apresenta-se a evolução da descontaminação gasosa com o tempo de ensaio e a sua linearização. O comportamento da curva de descontaminação é semelhante ao da figura 66, embora os valores da descontaminação máxima sejam inferiores (66,5%).

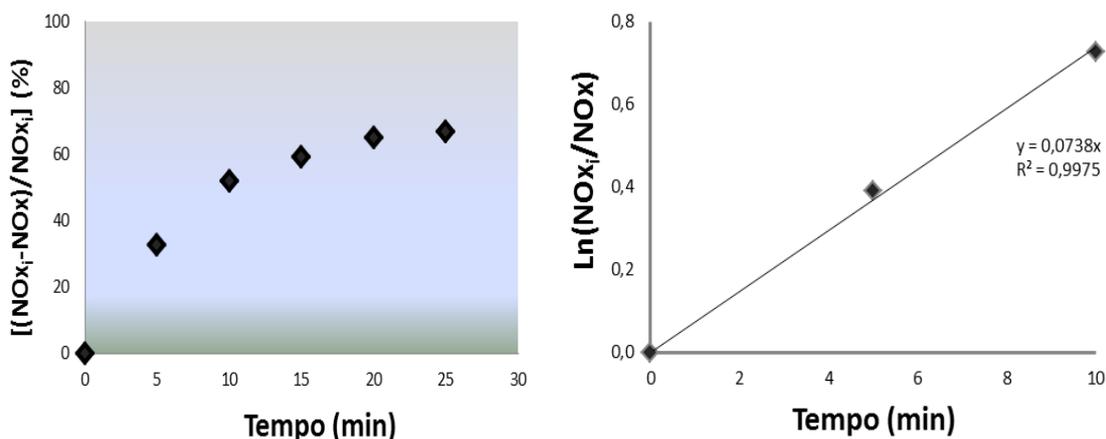


Figura 69. Evolução da descontaminação de NO_x (1 ppm) com o tempo (esquerda) e linearização da curva de descontaminação (direita).

A eficiência das placas foi também aferida em quatro ensaios consecutivos. Os resultados obtidos encontram-se patentes na figura 70; a eficiência foi diminuindo e no quarto ensaio verificou-se uma diminuição de 26%. A velocidade aparente de reação também diminuiu de 73,8 para $49,0 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (o que representa um decréscimo de 34% relativamente ao ensaio 1).

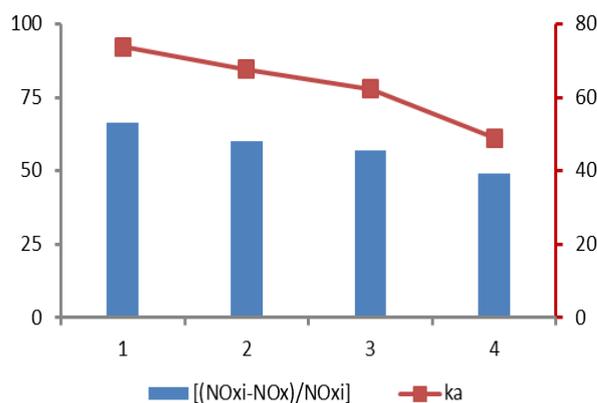


Figura 70. Evolução da eficiência das placas fotocatalíticas em ensaios sucessivos de descontaminação gasosa (1 ppm).

Na figura 71 compara-se a evolução da descontaminação gasosa com o tempo para as duas concentrações (0,5 e 1 ppm) de NO_x testadas, sendo o comportamento

Resultados e discussão

semelhante para ambos os casos. A diminuição da concentração de NO_x é considerável até aos 10 minutos, estabilizando depois. As concentrações de NO_2 mantêm-se praticamente constantes ao longo do ensaio.

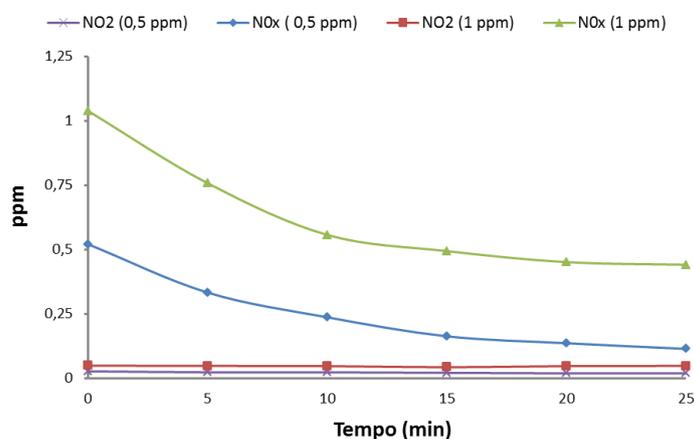


Figura 71. Evolução das concentrações de NO_x e NO_2 com o tempo de ensaio para diferentes concentrações iniciais de NO_x (0,5 e 1 ppm).

As placas fotocatalíticas comerciais foram testadas com um fluxo contendo 1 ppm em NO_x . A descontaminação máxima conseguida foi de apenas 2,6 % ao fim de 5 minutos. Este comportamento pode ser atribuído à composição da camada fotocatalítica e à sua reduzida espessura.

Na tabela 17 e na figura 72 comparam-se os valores máximos da descontaminação e da velocidade aparente de reação, para as diferentes concentrações iniciais de NO_x .

Tabela 17. Valores da concentração final de NO_x , descontaminação e velocidade aparente de reação, para diferentes concentrações iniciais de NO_x .

$[\text{NO}_x]_{\text{inicial}}$ (ppm)	$[\text{NO}_x]_{\text{final}}$ (ppm)	$[\text{NO}_x]_{\text{inicial}} - [\text{NO}_x]_{\text{final}} / [\text{NO}_x]_{\text{inicial}}$ (%)	k_a ($\times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$)
0,25	0,076	70	90,2
0,5	0,114	78	80,9
1	0,372	67	73,8
1,5	0,799	47	45,9

A descontaminação aumenta de 70% para 78% com o incremento da concentração inicial de NO_x de 0,25 para 0,5 ppm, o que representa um acréscimo de 11%. O menor valor de descontaminação registado para a concentração de 0,25 ppm

Resultados e discussão

pode refletir o excesso de locais oxidativos na camada, relativamente à concentração de moléculas de NO_x disponíveis.

Para a velocidade aparente de reação obteve-se $90,2$ e $80,9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, respetivamente para a concentração $0,25$ e $0,5$ ppm. A diferença observada ($10,7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) deveu-se ao aumento da concentração de moléculas de NO_x , tendo o número de lugares oxidativos permanecido constante.

No caso do fluxo com 1 ppm de NO_x a situação inverte-se e observa-se uma diminuição da degradação e da velocidade aparente de reação.

O aumento da concentração de NO_x para $1,5$ ppm promove uma diminuição mais efetiva da capacidade fotodegradativa das placas. Os resultados obtidos encontram-se patentes na figura 72.

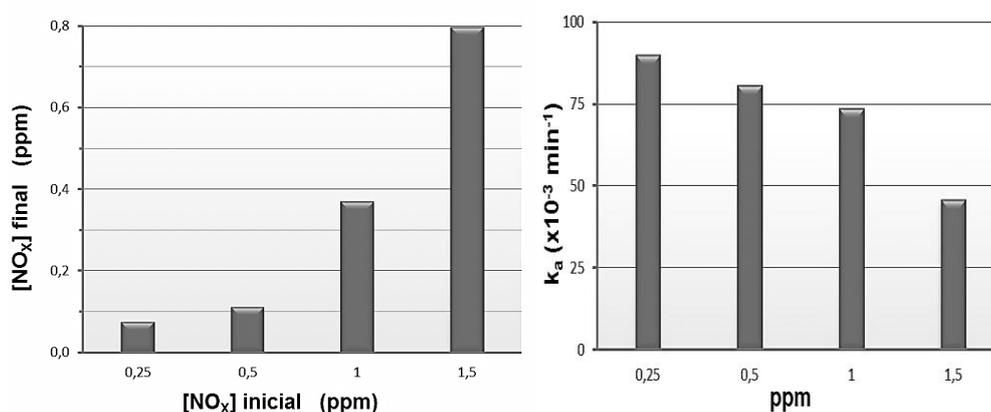


Figura 72. Concentrações finais de NO_x e velocidades aparentes de reação para as diversas concentrações de NO_x testadas (0,25, 0,5, 1 e 1,5 ppm).

Esta figura mostra também a relação entre as concentrações iniciais e finais de NO_x , a qual é representativa da qualidade do ar no final de cada ensaio. Esta é considerada excelente para as concentrações de $0,25$ e $0,5$ ppm, diminuindo drasticamente para concentrações superiores.

As concentrações de NO_x ensaiadas são muito elevadas relativamente à concentração de NO_x comum no ar que varia entre 10 e 45 ppb, chegando, em casos extremos, a 200 ppb [62]. Assim, será de esperar que as placas desenvolvidas neste trabalho sejam eficazes nestes casos.

3.5. Espectroscopia de Raman

Na espectroscopia de Raman foram usadas placas de 2x2 e 10x10 cm, contendo camadas fotocatalíticas de TiO₂ pulverizadas e previamente utilizadas na descontaminação gasosa e sem terem sido utilizadas (consideradas amostras padrão).

A fotometria de espectros de Raman permitiu estudar as fases cristalinas presentes na superfície das placas pulverizadas com TiO₂ e a presença e a influência dos produtos finais da degradação fotocatalítica de óxidos nítricos na superfície das mesmas.

Na figura 73 mostram-se os espectros de Raman da amostra padrão e das amostras usadas na descontaminação gasosa, com diferentes concentrações de NO_x (0,5 e 1 ppm).

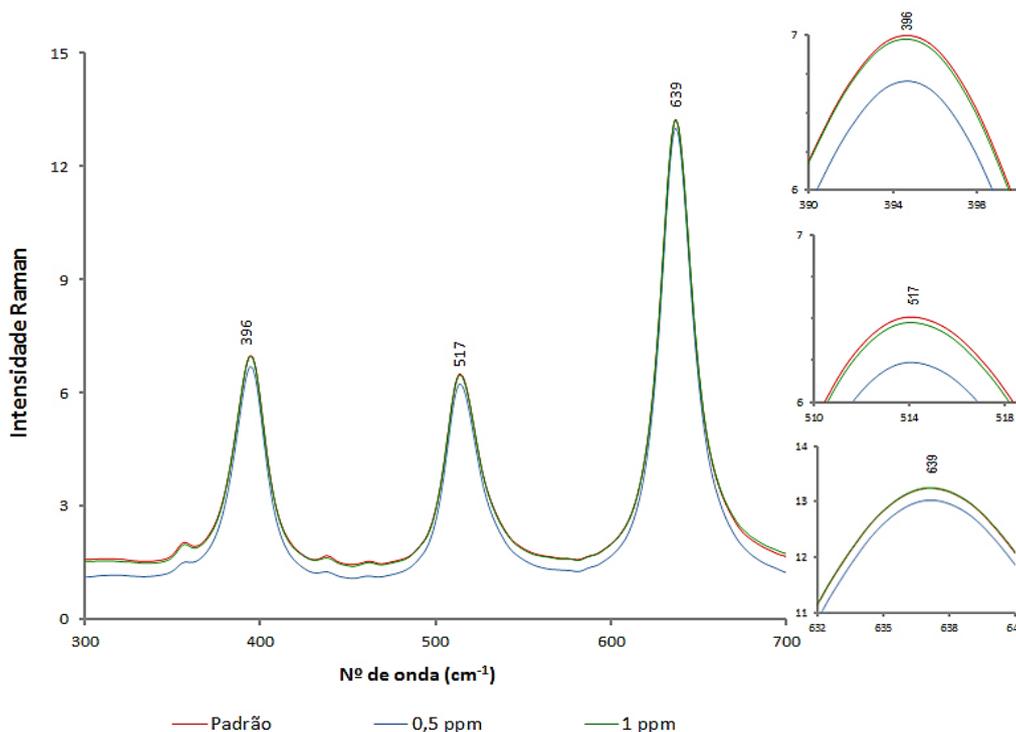


Figura 73. Espectro de Raman das amostras com a camada de TiO₂ pulverizada: amostra padrão e amostras após ensaios de descontaminação gasosa com concentrações de NO_x de 0,5 e 1 ppm.

Nos espectros observam-se três picos (números de onda: 396, 517, 639 cm⁻¹) os quais são característicos da titânia (anatase) [28,63]. As placas usadas na fotodegradação exibem os mesmos picos; no entanto, estes apresentam uma intensidade

ligeiramente inferior. Esta diminuição é particularmente notória no caso da amostra exposta a 0,5 ppm em NO_x .

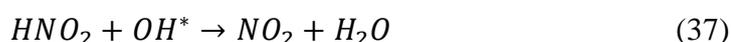
A adsorção de ácido pelas partículas de anatase é reportada em vários estudos. Por exemplo, Xu et al. [64] observaram-na em partículas nanométricas de TiO_2 revestidas com os ácidos dodecil-benzeno sulfônico e esteárico, pelo processo hidrotermal. Estes autores constataram que ocorria uma diminuição da intensidade dos picos relativamente à exibida pelas partículas de TiO_2 não revestidas.

A diminuição da intensidade dos picos, observada nas placas usadas na fotodegradação do NO_x , pode ser explicada pela presença de ácido nítrico (HNO_3). Esta diferença de intensidade deve-se a um conjunto de reações que ocorrem durante a oxidação do NO por radicais OH^* no fotorreator. Embora haja muita controvérsia relativamente ao mecanismo fotodegradativo, alguns autores [33, 38, 39] defendem que quando os tempos de estabilização da composição do ar (NO_x) são mais longos, apesar de a placa não estar sujeita a radiação UV, ocorre oxidação do NO formando-se NO_2 em fase gasosa [39]. Estas espécies (NO e NO_2) podem reagir com moléculas de água formando ácido nitroso (HNO_2) que é um composto intermediário (equação 36) [38]:



Neste caso, durante o tempo de estabilização, ocorre a inibição dos sítios oxidativos pelo ácido nitroso, diminuindo a capacidade fotodegradativa das placas.

Posteriormente, quando se inicia o ensaio e a camada fotocatalítica de TiO_2 é sujeita à radiação UV, o HNO_2 é rapidamente convertido em NO_2 e converte-se em HNO_3 (equações 37 e 38) [39]:



Para concentrações iniciais de NO_x baixas, a concentração de HNO_2 é reduzida e existe grande disponibilidade de radicais OH^* , promovendo a rápida formação de NO_2 e posterior formação de HNO_3 (equações 37 e 38).

Com o aumento da concentração inicial de NO_x , ocorre formação de uma maior quantidade de HNO_2 . Neste caso a maioria dos radicais OH^* são consumidos no passo

Resultados e discussão

da formação de NO_2 (equação 37), diminuindo drasticamente a disponibilidade de radicais para a formação de HNO_3 .

Estes pressupostos estão patentes na figura 74 e fundamentam o aumento da concentração de NO_2 e o reduzido abatimento dos picos no espectro de Raman para a amostra exposta a 1 ppm de NO_x .

Para as concentrações iniciais de NO_x de 0,25 e 0,5 ppm não ocorreu aumento da concentração de NO_2 , a qual se manteve estável durante o tempo de reação. O incremento da concentração inicial de NO_x para 1 ppm promoveu um aumento da concentração de NO_2 o qual estabilizou após 5 minutos de exposição à radiação.

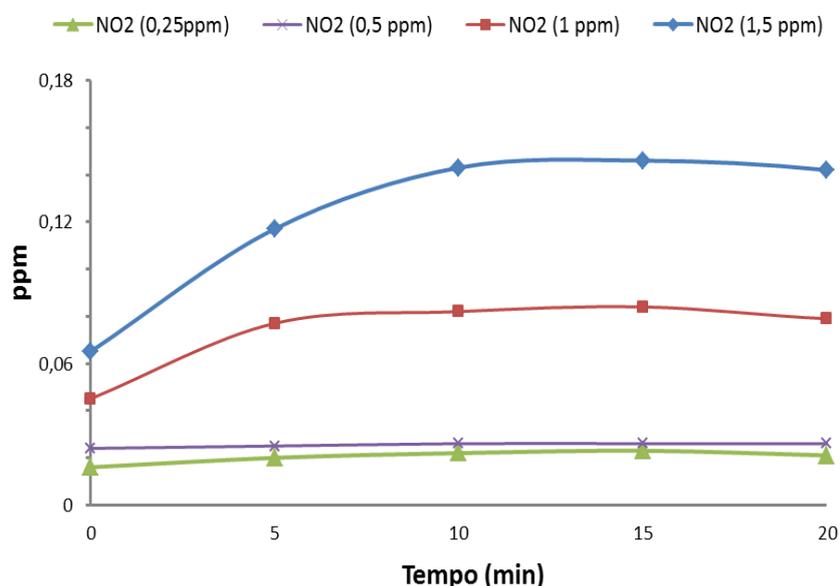


Figura 74. Evolução da concentração de NO_2 com o tempo de ensaio para diferentes concentrações iniciais de NO_x (0,5, 1 e 1,5 ppm).

Para a maior concentração inicial de NO_x (1,5 ppm) o aumento da concentração de NO_2 foi mais significativo e demorou mais tempo a estabilizar (10 minutos), comparativamente com 1 ppm. Neste caso o traço no espectro de Raman seria imperceptível.

CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHO FUTURO

4. Conclusões e sugestões de trabalho futuro

A deposição de camadas fotocatalíticas de dióxido de titânio, sobre peças cerâmicas de uso comum (por exemplo, revestimento de monoporosa) é uma solução muito promissora para a descontaminação de gases do tipo NO_x e para o tratamento de compostos orgânicos e recalcitrantes presentes em soluções aquosas coradas. No caso da degradação de soluções coradas, comparativamente com outras técnicas que recorrem ao uso de agentes ativos em suspensão, a solução proposta neste trabalho apresenta-se mais fácil e menos morosa, visto que não necessita de etapas de remoção das partículas após tratamento.

O desempenho fotodegradativo das camadas de titânia depositadas, por pulverização, sobre a monoporosa vidrada foi avaliado na descoloração de soluções coradas (20 mg/l) com um corante aniônico (laranja II) e um catiónico (azul de metileno), sob a ação de radiação visível artificial, com um tempo total de reação de 11 horas e em meio neutro.

O melhor desempenho foi obtido para o corante azul de metileno tendo-se alcançado uma descoloração máxima de 97% a uma velocidade aparente de reação de $5,1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Para o corante laranja II os valores foram de 95% e de $4,3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, respetivamente. A determinação do carbono orgânico total permitiu constatar que 90% da solução corada de laranja II foi mineralizada, o que representa uma efetiva destruição dos compostos orgânicos.

Para termo de comparação, foram efetuados os mesmos ensaios com placas fotocatalíticas comerciais. O seu desempenho foi muito mesmo eficiente do que o observado para as placas preparadas neste trabalho. A descoloração máxima foi de 74% a uma velocidade aparente de reação de $2,3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para o corante azul de metileno e de 16% e $0,2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para o laranja II.

Nos ensaios de descontaminação aquosa efetuados com as mesmas placas verificou-se uma perda de eficiência de 3,6% e 3,7% na descoloração máxima do laranja II; no caso do azul de metileno a diminuição foi de 11,4% e 18,9%. No entanto, constatou-se que a lavagem das placas com água repõe a sua eficiência.

A avaliação do efeito do pH das soluções coradas no comportamento fotodegradativo das placas permitiu concluir que a descoloração do azul de metileno é mais eficiente em meio ácido (pH≈4). A descoloração máxima foi de 98% à taxa de

Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

$6,6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, diminuindo para 93% e $3,9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ em meio básico ($\text{pH} \approx 10$). No caso do laranja II, o melhor desempenho foi conseguido em meio neutro tendo-se obtido os valores de 95% e de $3,9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, para a descoloração máxima e para a velocidade aparente, respetivamente.

Os resultados obtidos para a fotodegradação de corantes em solução aquosa permitem afirmar que os materiais preparados neste trabalho são fiáveis e eficazes em condições de uso intensivo. O pH da solução em que o processo é mais eficiente depende do corante que se pretende degradar.

A remoção de NO_x de um fluxo gasoso (1 l/min) que percorre uma placa cerâmica com uma camada de titânia pulverizada, sob radiação visível artificial, também foi testada. Obtiveram-se os valores de 78% e $80,9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para a degradação máxima e velocidade aparente de reação, no caso do fluxo com uma concentração inicial de 0,5 ppm em NO_x e 67% e $73,8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para um fluxo com a concentração inicial de 1 ppm.

Para testes consecutivos a eficiência das placas diminuiu 34% e 26,3 % em termos de percentagem de degradação máxima, sendo de 29,5% e 33,6% o decréscimo da velocidade aparente. Estes valores correspondem a fluxos com a concentração inicial em NO_x de 0,5 e 1 ppm, respetivamente. A diminuição da eficiência fotodegradativa das placas deverá estar associada à formação e posterior difusão de ácido nítrico na camada fotocatalítica. A passagem das placas por água assegura a remoção do ácido nítrico, restaurando o desempenho inicial. Assim, pode-se afirmar que as placas preparadas neste trabalho são eficazes na descontaminação de óxidos de azoto. Ao invés, as placas comerciais não apresentaram um desempenho fotodegradativo relevante.

Na continuação deste trabalho seria interessante estudar:

(i) as variáveis inerentes à pulverização e ao tratamento térmico das camadas fotocatalíticas;

(ii) o comportamento fotocatalítico das camadas obtidas sob ação da radiação UV e da radiação solar;

(iii) a descoloração de efluentes industriais;

(iv) o desempenho das camadas na descontaminação de outros gases poluentes gasosos (por exemplo o SO_x);

Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

(v) outras funcionalidades da superfície nomeadamente o efeito antibacteriano e auto-limpante;

(vi) utilização de outros substratos nomeadamente metálicos e compósitos.

Referências bibliográficas

Referências bibliográficas

- [1] http://www.publico.pt/Sociedade/painel-intergovernamental-para-as-alteracoes-climaticas-reunido-hoje-em-paris_1283833, acessido em 20 abril 2011.
- [2] http://campus.fct.unl.pt/afr/ipa_9899/grupo0032_ordenamento/html/polatm.html, acessido em 12 janeiro 2011.
- [3] <http://alkimia.tripod.com/corantes.htm>, acessido em 17 janeiro 2011.
- [4] Mansoor Iqbal, Textile dyes, Rehbar Publishers, Karachi, Pakistan, 2008.
- [5] Klaus Hunge, Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2003.
- [6] <http://alkimia.tripod.com/corantes.htm>, acessido em 17 janeiro 2011.
- [7] R. F. Duarte, "Revestimento de papéis com formulações à base de alcóxidos e sua aptidão para impressão", Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro, 2008.
- [8] E. Rego, "Fotodegradação de soluções de laranja II e efluentes da indústria têxtil por camadas de TiO₂ e ZnO, serigrafadas em peças cerâmicas", Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro, 2008.
- [9] W. Z. Tang, Physicochemical Treatment of Hazardous Wastes, Lewis Publishers, Boca Raton, Fla, USA, 2003.
- [10] A. Fujishima, K. Honda, "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode", Nature 238 (1972) 37-38.
- [11] A. Fujishima, X. Zhang, D. A. Tryk, "TiO₂ photocatalysis and related surface Phenomena", Surf. Sci. Rep. 63 (2008) 515-582.
- [12] A. L. Pruden, D. F. Ollis, "Photoassisted heterogeneous catalysis: The degradation of trichloroethylene in water", J. Catal. 82 (1983) 404-417.
- [13] A. L. Pruden, D. F. Ollis: "Contaminant degradation in water", Environ. Sci. Technol. 19 (1985) 480-484.
- [14] A. Fujishima, X. Zhang, "Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches", C. R. Chimie, 9 (2006) 750-760.
- [15] C. Sarantopoulos, "Photocatalyseurs a base de TiO₂ prepares par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur supports microfibreux", Thèse de Doctorat, Institut national Polytechnique de Toulouse, Toulouse, 2007.

Referências bibliográficas

- [16] J. M. Herrmann, “Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants”, *Catal. Today* 53 (1999) 115–129.
- [17] L. C. Klein, *Sol-Gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics, and speciality shapes*, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, U.S.A., 1988.
- [18] C. J. Brinkcer, G. W. Scherer, *SOL-GEL Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, inc., San Diego, U.S.A., 1990.
- [19] P. Bouras, E. Stathatos, P. Lianos, “Pure versus metal-ion-doped nanocrystalline titania for photocatalysis”, *Appl. Catal. B-Environ* 73 (2007) 51–59.
- [20] H. Shinguu, M. Bhuiyan, T. Ikegami, K. Ebihara, “Preparation of TiO_2/WO_3 multilayer thin film by PLD method and its catalytic response to visible light”, *Thin Solid Films* 506 (2006) 111–11.
- [21] S. Sakthivel, M. V. Shankar, M. Palanichamy, B. Arabindoo, V. Murugesan, “Photocatalytic decomposition of leather dye Comparative study of TiO_2 supported on alumina and glass beads”, *J. Photoch. Photobio. A* 148 (2002) 153-159.
- [22] B. Dindar, S. Içli, “Unusual photoreactivity of zinc oxide irradiated by concentrated sunlight”, *J. Photochem. Photobiol. A* 140 (2001) 263-268.
- [23] B. Neppolian, H. C. Choi, S. Sakthivel, B. Arabindoo, V. Murugesan, “Solar/UV-induced photocatalytic degradation of three commercial textile dyes”, *J. Hazard. Mater.* 89 (2002) 303-317.
- [24] S. Sakthivel, B. Neppolian, M. V. Shankar, M. Palanichamy, B. Arabindoo, V. Murugesan, “Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO_2 ”, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 77 (2003) 65-82.
- [25] Y. Wang, “Solar photocatalytic degradation of eight commercial dyes in TiO_2 suspension”, *Water Res.* 34 (2000) 990-994.
- [26] D. E. Kritikos, N. P. Xekoukoulotakis, E. Psillakis, D. Mantzavinos, “Photocatalytic degradation of reative black 5 in aqueous solutions: Effect of operating conditions and coupling with ultrasound irradiation”, *Water Res.* 41 (2007) 2236– 2246.

Referências bibliográficas

- [27] L.P. Silva, “Modificação e imobilização de TiO₂ visando a degradação de compostos orgânicos poluentes via o processo de fotocatalise heterogênea”, Tese de Mestrado, Universidade de São Paulo, 2008.
- [28] I.M. Arabatzis, S. Antonaraki, T. Stergiopoulos, A. Hiskia, E. Papaconstantinou, M.C. Bernard, P. Falaras, “Preparation, characterization and photocatalytic activity of nanocrystalline thin film TiO₂ catalysts towards 3,5-dichlorophenol degradation”, *J. Photochem. Photobiol. A* 149 (2002) 237–245.
- [29] W.S. Kuo, P. H. HO, “Solar photocatalysis decolorization of methylene blue in water”, *Chemosphere* 45 (2001) 77-83.
- [30] W.S. Kuo, “Preparation and photocatalytic activity of metalsupportes resin-bonded titânia”, *J. Environ. Sci. Heal. A* 35 (2000) 419-433.
- J
- [31] P. São Marcos, J. Marto, T. Trindade, J.A. Labrincha, “Screen-printing of TiO₂ photocatalytic layers on glazed ceramic tiles”, *J. Photochem. Photobiol. A* 197 (2008) 125-131.
- [32] Y. Paz, “Application of TiO₂ photocatalysis for air treatment: Patents’ overview”, *Appl. Catal. B-Environ.* 99 (2010) 448-460.
- [33] E. Land, “Photocatalytic degradation of NO_x, VOCS, and chloramines by TiO₂ impregnated surfaces”, Degree Master of Science in the School of Civil and Environmental Engineering Georgia Institute of Technology, 2010.
- [34] T. Maggos, J.G. Bartzis, M. Liakou, G. Gobin, “Photocatalytic degradation of NO_x gases using TiO₂-containing paint: A real scale study”, *J. Hazard. Mater.* 146 (2007) 668-673.
- [35] J. Chen, C. Poon, “Photocatalytic construction and building materials: From fundamentals to applications”, *Build. Environ.* 44 (2009) 1899–1906.
- [36] F.L. Toma, G. Bertrand, D. Klein, C. Coddet, “Photocatalytic removal of nitrogen oxides via titanium dioxide”, *Environ. Chem. Lett.* 2 (2004) 2-121.
- [37] S. Barman, L. Philip, “Integrated System for the Treatment of Oxides of Nitrogen from Flue Gases”, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 1035-1041.
- [38] Y. Ohko, Y. Nakamura, A. Fukuda, S. Matsuzawa, K. Takeuchi, “Photocatalytic Oxidation of Nitrogen Dioxide with TiO₂ Thin Films under Continuous UV-Light Illumination”, *J. Phys. Chem.* 112 (2008) 10502–10508.

Referências bibliográficas

- [39] S. Devahasdin, C. Fan Jr., K. Li, D.H. Chen, "TiO₂ photocatalytic oxidation of nitric oxide: transient behaviour and reaction kinetics". J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 156 (2003) 161-170.
- [40] <http://aerografia.com/comp1.html>, acessido em 15 fevereiro de 2011.
- [41] <http://www.emporiomichelangelo.com.br/aerografo.htm>, acessido em 15 fevereiro 2011.
- [42] <http://www.lampotech.co.uk/Images/Spectra/SPD%20MBT.jpg>, acessido em 12 janeiro 2011.
- [43] <http://www.sigmaaldrich.com/portugal.html>, acessido em 12 janeiro de 2011.
- [44] [http://www.picada-project.com/domino/SitePicada/Picada.nsf/1f9d19927a32e752c12569ab002c7ff8/50905a4f28b6ae58c12571320033f015/\\$FILE/D20.pdf](http://www.picada-project.com/domino/SitePicada/Picada.nsf/1f9d19927a32e752c12569ab002c7ff8/50905a4f28b6ae58c12571320033f015/$FILE/D20.pdf), acessido em 10 novembro de 2010.
- [45] <http://www.svetila.com/pdfdocs/SVETILA.com-English-ultra-vitalux300w.pdf>, acessido em 7 outubro 2011.
- [46] I.T. Neckel, "Crescimento e morfologia de ligas de CoXFe100-X eletrodepositadas sobre Si (111) TIPO-n", tese de mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.
- [47] <http://static.howstuffworks.com/gif/scanning-electron-microscope-illustration.jpg>, acessido em 20 maio de 2011.
- [48] http://www.pessoal.cefetpr.br/afmachado/analise_instrumental/ESPECTROFOTOMETRIA.doc, acessido em 27 janeiro de 2011.
- [49] <http://www.slideshare.net/b.cortez/aula-05-espectrofotometria-uv-vis> , acessido em 27 de janeiro de 2011.
- [50] http://scrying.org/lib/exe/fetch.php?w=&h=&cache=cache&media=scrying:complete_em_spectrum.jpg, acessido em 15 fevereiro de 2011.
- [51] C.E. Bonancêa, "Estudo dos mecanismos de fotodegradação de corantes sobre o dióxido de titânio através de técnicas de espectroscopia de Raman intensificadas, Tese de Mestrado", Instituto de Química, Universidade de São Carlos, 2005.

Referências bibliográficas

- [52] M.R. Clementino, “Determinação do teor de Carbono Orgânico Total (TOC): Metodologia analítica e aplicações na Indústria Farmacêutica”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE, 2006.
- [53] K.V. Kumar, K. Porkodi, F. Rocha, "Langmuir–Hinshelwood kinetics – A theoretical study", *Catal. Commun.* 9 (2008) 82–84.
- [54] H.J. Oliveira, J.A. Labrincha, “Esmaltes e engobes para monoporosa”, *Cerâmica Industrial*, 7 [2] (2002) 25-29.
- [55] N. Barka, A. Assabbane, A. Nounah, J. Dussaud, Y.A. Ichou, “Photocatalytic degradation of methyl orange with immobilized TiO₂ nanoparticles: effect of pH and some inorganic anions”, *Phys. Chem. News.* 41 (2008) 85–88.
- [56] U.G. Akpan, B.H. Hameed, “Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: A review”, *J. Hazard Mater.* 170 (2009) 520-529.
- [57] W. Baran, A. Makowski, W. Wardas, “The effect of UV radiation absorption of cationic and anionic dye solutions on their photocatalytic degradation in the presence TiO₂”, *Dyes Pigments* 76 (2008) 226-230.
- [58] J. Yao, C.X. Wang, “Decolorization of methylene blue with TiO₂ sol via UV irradiation photocatalytic degradation”, *Int. J. Photoenergy*, 2010 (2010) 1-6.
- [59] Y. Zhiyong, M. Bensimon, V. Sarria, I. Stolitchnov, W. Jardim, D. Laub, E. Mielczarski, J. Mielczarski, L. Kiwi-Minsker, J. Kiwi, “ZnSO₄-TiO₂ doped catalyst with higher activity in photocatalytic processes”, *Appl. Catal. B: Environ.* 76 (2007) 185–195.
- [60] M.P. Seabra, E. Rego, A. Ribeiro, J.A. Labrincha, “Photodegradation of Orange II solutions by TiO₂ active layers jet sprayed on aluminium sheets”, *Chem. Eng. J.* 171 (2011) 175–180.
- [61] A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J-M. Herrmann, “Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water”, *Appl. Catal. B: Environ.* 31 (2001) 145–157.
- [62] http://www.enviropedia.org.uk/Air_Quality/Nitrogen_Dioxide.php, acessado em 23 agosto 2011.

Referências bibliográficas

- [63] J.S. Dalton, P. A. Janes, N.G. Jones, J.A. Nicholson, K.R. Hallam , G.C. Allen, “Photocatalytic oxidation of NO_x gases using TiO₂: a surface spectroscopic approach”, Environ. Pollut. 120 (2002) 415–422.
- [64] C.Y. Xu, P.X. Zhang, L. Yan, “Blue shift of Raman peak from coated TiO₂ nanoparticles”, J. Raman Spectrosc. 32 (2001) 862–865.
- [65] A. Hall, C. Neves, A. Pereira, “Grande Maratona de Estatística no SPSS”, Departamento de Matemática, Universidade de Aveiro, 2006.

