

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

Dissertação de Mestrado

**Síntese e caracterização de
filmes fotocatalíticos de TiO_2
e Ag/TiO_2 suportados em
vidro**

Natasha Vieira Sievers

Porto Alegre, junho de 2014.

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

Dissertação de Mestrado

Síntese e caracterização de filmes fotocatalíticos de TiO₂ e Ag/TiO₂ suportados em vidro

Natasha Vieira Sievers

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

Orientadora:

Prof^a. Dr^a. Marla Azário Lansarin

Coorientador:

Prof^o. Dr^o. Celso Camilo Moro

Porto Alegre, junho de 2014.

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Síntese e caracterização de filmes fotocatalíticos de TiO₂ e Ag/TiO₂ suportados em vidro*, elaborada por Natasha Vieira Sievers como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:

Prof^a. Dr^a. Liliana Amaral Féris

Prof. Dr. Oscar William Perez Lopez

Prof^a. Dr^a. Silvana Inês Wolke

Sumário

Agradecimentos	vii
Resumo	viii
Abstract	ix
Lista de Figuras	x
Lista de Tabelas	xiv
Lista de Símbolos	xvi
Lista de Abreviaturas e Siglas	xvii
Introdução	1
<i>Capítulo 1</i>	4
Revisão Bibliográfica	4
1.1 Processos Oxidativos Avançados (POAs)	4
1.2 Informações Básicas sobre a Fotocatálise Heterogênea	7
1.2.1 pH do meio reacional	9
1.2.2 Irradiação luminosa	9
1.2.3 Concentração de catalisador	9
1.2.4 Temperatura	10
1.3 Cinética da Reação Fotocatalítica	10
1.4 Mecanismo fotocatalítico	11
1.4.1 Fotocatálise direta	11
1.4.2 Fotocatálise indireta	13
1.5 Síntese de filmes de TiO ₂	15
1.5.1 Informações básicas sobre a titânia	15
1.5.2 Síntese de filmes de TiO ₂	17
1.5.4 Mecanismo de crescimento das nanoestruturas	22
1.5.3 Catalisadores com prata	25
1.6 Degradação fotocatalítica de fármacos	26

<i>Capítulo 2</i>	28
Materiais e Métodos	28
2.1 Substratos para os filmes catalíticos	28
2.2 Reagentes	28
2.3 Molécula teste	29
2.4 Síntese dos catalisadores de TiO ₂	30
2.4.1 Catalisadores a base de Ag/TiO ₂	31
2.5 Sistema fotocatalítico	32
2.5.1 Reator batelada	32
2.5.2 Reator tubular	34
2.5.2 Solução aquosa do fármaco	35
2.6 Ensaio fotocatalítico	35
2.6.1 Testes Preliminares	37
2.7 Caracterizações	40
<i>Capítulo 3</i>	42
Resultados e Discussão	42
3.1 Formação dos filmes de TiO ₂	42
3.1.1 Impregnação de prata	43
3.2 Caracterizações	44
3.2.1 Morfologia	44
3.2.2 Composição dos filmes	53
3.2.3 Estrutura Cristalina	57
3.2.4 Energia de band gap	61
3.2.5 Rugosidade	63
3.2.6 Ângulo de Contato	66
3.3 Atividade Fotocatalítica	69
3.3.2 Experimentos Preliminares	69
3.3.3 Reações Fotocatalíticas no UV	76
3.3.4 Reações Fotocatalíticas no Visível	79

3.3.5	Reações fotocatalíticas em reator de leito fixo	81
	Conclusões e Trabalhos Futuros	84
	Referências	86

Agradecimentos

Agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pela oportunidade de realização deste trabalho.

À CAPES, pelo apoio financeiro, sem o qual esta pesquisa não poderia ser realizada.

Aos meus orientadores, prof^a Marla Azário Lansarin e prof^o Celso Camilo Moro, pelos ensinamentos e pela dedicação durante a realização deste trabalho.

Aos professores Liliana Amaral Féris e Nilo Sérgio Medeiros Cardozo, por toda força, compreensão e confiança que depositaram em mim durante a conclusão dessa etapa.

Aos professores Daniel Weibel, Naira Blazaretti, Marcelo Pereira e aos seus alunos, Gabriela Lando e Tao Hasse pelo auxílio com as análises de ângulo de contato, difração de raios X e perfilometria, realizadas nos laboratórios de Fotoquímica e Superfícies (LAFOS), Centro de Nanociência e Nanotecnologia (CNANO) e Laser e Óptica, respectivamente.

Aos meus colegas do PPGEQ, Carolina Scaraffuni Gomes, Gabriela de Jesus, João Paulo Fydryszewski, Ana Cardinale, Dirléia Lima, Henrique Mezzomo, Luis Fernando Baladão, Juliano Sebben, Santiago Ortiz, Caroline Augustine, Cristiana Winter, Lucas Raymundo, Cicero Escobar, William Leonardo Silva e Neumara Bender, que em pouco tempo de convivência se tornaram uma família para mim. Muito obrigada pela amizade, pelo carinho e pela ajuda nesse momento tão importante da minha vida.

Aos meus pais, familiares e amigos, por todo amor, carinho e paciência que tiveram comigo. Em especial ao Endrigo Mignoni, pela cumplicidade, por me ouvir e me dar apoio nas horas difíceis.

Aos colegas do LARET, em especial ao bolsista de iniciação científica, Pedro Gama, pela ajuda e pela companhia durante os experimentos.

Enfim, agradeço a todos que participaram, mesmo que indiretamente, do meu crescimento durante essa etapa tão importante da minha vida.

Muito obrigada!

Resumo

Esse trabalho teve por finalidade preparar, pelo método solvo térmico, fotocatalisadores a base de dióxido de titânio (TiO₂) puro e modificado com prata (Ag/TiO₂), na forma de filmes suportados em vidro a fim de obter materiais ativos em reações de fotodegradação de atorvastatina tanto sob luz visível como sob ultravioleta. Para sintetizar esses materiais foram utilizadas diferentes combinações de solventes (etilenoglicol, água deionizada, etanol e butanol) e de precursores de titânio (isopropóxido e butóxido de titânio). Também foi avaliado o efeito do aumento da concentração de precursor de titânio da solução de síntese e do tempo de tratamento para formação dos filmes. Os materiais obtidos foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX), espectroscopia por refletância difusa (ERD), microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia por energia dispersiva (EDS), hidrofobicidade e perfilometria. Os catalisadores foram testados quanto a sua atividade fotocatalítica, mostrando-se promissores na fotodegradação do fármaco atorvastatina cálcica na região do visível e do ultravioleta. A síntese, pelo método solvo térmico, levou a formação de estruturas nano e micrométricas com diferentes formas, indicando que a interação solvente-precursor exerce papel crucial na morfologia do material. A análise de DRX indicou a presença apenas da fase cristalina rutilo. As energias de *band gap* (E_g) mostraram-se favoráveis à fotocatalise no UV e no visível. Todos os catalisadores se mostraram ativos no UV, sendo que a reação de degradação fotocatalítica da atorvastatina com o catalisador sintetizado com o par etilenoglicol e isopropóxido de titânio mostrou o melhor resultado: 28,0 % de remoção do fármaco em 30 minutos de experimento. A presença de prata nos catalisadores foi observada tanto na forma de cloreto de prata como também de prata metálica. A impregnação de prata nos filmes de titânia levou ao aumento da remoção do fármaco em 30 minutos de reação sob luz visível de 16,5 % (amostra não dopada) para 18,3 % (amostra com prata).

Palavras Chave: dióxido de titânio; prata; catalisador suportado; rutilo; POA; fotocatalise heterogênea.

Abstract

This paper aims to prepare at solvothermal route, photocatalysts based on titanium dioxide (TiO_2) and modified with pure silver (Ag/TiO_2), in films supported on glass, in order to obtain active materials in photodegradation reactions of atorvastatin on visible light and on ultraviolet light. To synthesize these materials different combinations of solvents (ethylene glycol, deionized water, ethanol and butanol) and precursors of titanium (titanium isopropoxide and butoxide) were used. The effect of increasing the concentration of the titanium precursor in the synthesis solution and reaction time of film formation was also evaluated. The materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), diffuse reflectance spectroscopy (ERD), scanning electron microscopy (SEM) with spectroscopy energy dispersive (EDS), hydrophobicity and profilometry. The catalysts were tested for their photocatalytic activity, showing to be promising in the photodegradation of atorvastatin calcium on the visible and ultraviolet radiation. The synthesis by solvothermal route led to the formation of nano and micrometric structures with different shapes, indicating that the precursor - solvent interaction plays a crucial role in the morphology of the material. XRD analysis indicated the presence of only the rutile crystalline phase. The band gap energies (E_g) were favorable to the photocatalysis on visible or UV. The presence of silver helped in increasing the crystallinity of the material and the photocatalytic activity in visible light.

Lista de Figuras

Figura 1.1. Esquema da fotoativação de um semicondutor (Fonte: WARDLE, 2009).	7
Figura 1.2. Fotomineralização de poluentes orgânicos utilizando TiO ₂ como catalisador (Fonte: adaptado de MILLS e HUNTE, 1997).	8
Figura 1.3. Hidrofilicidade fotoinduzida reversível do semicondutor TiO ₂ (Adaptado de Camargo, 2005).	16
Figura 1.4. Reação de hidrólise do precursor de dióxido de titânio (Fonte: adaptado de Camargo, 2005).	19
Figura 1.5. Reação de condensação do alcóxi precursor de TiO ₂ (Fonte: adaptado de Camargo, 2005).	19
Figura 1.6. Reação de poli condensação do precursor de dióxido de titânio. (Fonte: adaptado de CAMARGO, 2005).	20
Figura 1.7. Ilustração esquemática do crescimento de nanobastões e agrupamento de nanobastões de titânia em microesferas a partir de sínteses utilizando como solvente: (a) hexano, (b) butanol, (c) etanol e (d) água (Fonte: ZHOU <i>et al.</i> , 2010).	24
Figura 2.1. Estrutura molecular do fármaco atorvastatina cálcica (adaptada de NIROGI <i>et al.</i> , 2007).	29
Figura 2.2. Esquema da síntese dos filmes catalíticos de titânia.	30
Figura 2.3. Esquema do aparato experimental utilizado.	33
Figura 2.4. Esquema do reator de leito de esferas utilizado.	34
Figura 3.1. Filmes de TiO ₂ suportados em placas de vidro.	43
Figura 3.2. Catalisador Ag/TiO ₂ suportado em placa de vidro.	44
Figura 3.3. Imagens obtidas por MEV com ampliação de 4500 vezes das amostras sintetizadas a 150°C por 8 h, utilizando butóxido de titânio como precursor de TiO ₂ e a) água deionizada, b) etilenoglicol, c) etanol e d) butanol como solvente.	45

-
- Figura 3.4.** Imagens obtidas por MEV com ampliação de 4500 vezes das amostras sintetizadas a 150°C por 8 h, utilizando isopropóxido de titânio como precursor de TiO₂ e a) água deionizada, b) etilenoglicol, c) etanol e d) butanol como solvente. 45
- Figura 3.5.** Imagens obtidas por MEV com ampliação de 30000 vezes das amostras sintetizadas a 150°C por 8 h, utilizando butóxido de titânio como precursor de TiO₂ e a) água deionizada, b) etilenoglicol, c) etanol e d) butanol como solvente. 46
- Figura 3.6.** Imagens obtidas por MEV com ampliação de 30000 vezes das amostras sintetizadas a 150°C por 8 h, utilizando isopropóxido de titânio como precursor de TiO₂ e a) água deionizada, b) etilenoglicol, c) etanol e d) butanol como solvente. 47
- Figura 3.7.** Amostra IE8 inteira e cortada longitudinalmente (ampliação de 30000 vezes).
..... 48
- Figura 3.8.** Imagens obtidas por MEV das amostras sintetizadas com água e butóxido de titânio por a) 8 h ampliada 5000 vezes, b) 16 h ampliada 5000 vezes, c) 8 h ampliada 30000 vezes e d) 16 h ampliada 30000 vezes. 49
- Figura 3.9.** Imagens obtidas por MEV das amostras sintetizadas com água e diferentes quantidades de butóxido de titânio, sendo a) 0,5 mL de precursor ampliada 5000 vezes, b) 1,0 mL de precursor ampliada 5000 vezes, c) 0,5 mL de precursor ampliada 30000 vezes e d) 1,0 mL de precursor ampliada 30000 vezes. 50
- Já o aumento do da concentração de butóxido de titânio 50
- Figura 3.10.** Imagens obtidas por MEV das amostras sintetizadas com etilenoglicol e isopropóxido de titânio por a) 8 h ampliada 5000 vezes, b) 16 h ampliada 5000 vezes, c) 8 h ampliada 30000 vezes e d) 16 h ampliada 30000 vezes. 51
- Figura 3.11.** Imagens obtidas por MEV das amostras sintetizadas com etilenoglicol e diferentes quantidades de isopropóxido de titânio, sendo a) 0,5 mL de precursor ampliada 5000 vezes, b) 1,0 mL de precursor ampliada 5000 vezes, c) 0,5 mL de precursor ampliada 30000 vezes e d) 1,0 mL de precursor ampliada 30000 vezes. 52
- Figura 3.12.** Micrografias dos catalisadores de Ag/TiO₂ e de TiO₂ ampliada 30000 vezes, considerando a) deposição de prata por 30 min. e ativação por 1 h, b) deposição de prata por 30 min e ativação por 3 h. c) deposição de prata por 15 min e ativação por 1 h e d) amostra original..... 53

Figura 3.13. Mapeamento da composição dos filmes de Ag/TiO ₂	54
Figura 3.14. Análise da composição do catalisador IE8 contendo apenas TiO ₂	54
Figura 3.15. Análise da composição do catalisador Ag30-3.....	55
Figura 3.16. Análise da composição do catalisador Ag30.	55
Figura 3.17. Análise da composição do catalisador Ag15.	56
Figura 3.18. Difratoogramas de raios X das amostras sintetizadas por 8 h, pelo método solvo térmico, utilizando butóxido de titânio como precursor.....	57
Figura 3.19. Difratoogramas de raios X das amostras sintetizadas por 8 h, pelo método solvo térmico, utilizando isopropóxido de titânio como precursor.....	57
Figura 3.20. Difratoogramas de raios X das amostras sintetizadas com etilenoglicol e isopropóxido de titânio.	58
Figura 3.21. Difratoogramas de raios X das amostras sintetizadas com água e butóxido de titânio.....	59
Figura 3.22. Comparação dos difratoogramas de raios X das amostras dopadas com prata e da amostra original (IE8), sendo R referente à fase rutilo e Ag referente à presença de prata tanto como cloreto como na forma metálica.	60
Figura 3.23. Espectro de absorvância em função do comprimento de onda das amostras de TiO ₂ sintetizadas com butóxido de titânio.	61
Figura 3.24. Espectro de absorvância em função do comprimento de onda das amostras de TiO ₂ sintetizadas com butóxido de titânio.	62
Figura 3.25. Espectro de absorvância em função do comprimento de onda das amostras de Ag/TiO ₂	62
Figura 3.26. Ângulo de contato entre a gota de água e o filme formado pela síntese com butóxido de titânio.	66
Figura 3.27. Ângulo de contato entre a gota de água e o filme formado pela síntese com isopropóxido de titânio.	67
Figura 3.28. Influência da presença de prata no ângulo de contato entre a gota de água catalisador.	67
Figura 3.29. Espectro de absorção do fármaco atorvastatina cálcica.	69

Figura 3.30. Curva de calibração da atorvastatina em 241 nm.	70
Figura 3.31. Determinação do percentual de remoção de atorvastatina por fotólise no UV ($C_{\text{fármaco}} = 25 \text{ mg L}^{-1}$, $V_{\text{reacional}} = 50 \text{ mL}$, $T = 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 7,0$, irradiação 57 W m^{-2}).....	71
Figura 3.32. Determinação do percentual de remoção de atorvastatina por fotólise na luz visível ($C_{\text{fármaco}} = 25 \text{ mg L}^{-1}$, $V_{\text{reacional}} = 50 \text{ mL}$, $T = 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 7,0$, irradiação 380 W m^{-2})... ..	72
Figura 3.33. Determinação do volume ótimo ($C_{\text{fármaco}} = 25 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 7,0$) em etapas combinadas de adsorção (90 min.) e reação fotocatalítica (30 min.) no ultravioleta (57 W m^{-2}), catalisador = IE8.	73
Figura 3.34. Remoção do fármaco por adsorção utilizando os filmes fotocatalíticos sintetizados com butóxido de titânio ($C_{\text{fármaco}} = 25 \text{ mg L}^{-1}$, $V_{\text{reacional}} = 50 \text{ mL}$, $T = 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 7,0$).....	74
Figura 3.35. Remoção do fármaco por adsorção utilizando os filmes fotocatalíticos sintetizados com isopropóxido de titânio ($C_{\text{fármaco}} = 25 \text{ mg L}^{-1}$, $V_{\text{reacional}} = 50 \text{ mL}$, $T = 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 7,0$).	74
Figura 3.36. Determinação da vazão mínima necessária para suprimir o controle difusivo ($C_{\text{fármaco}} = 25 \text{ mg L}^{-1}$, $V_{\text{reacional}} = 50 \text{ mL}$, $T = 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 7,0$) em etapas combinadas de adsorção (90 min.) e reação fotocatalítica (30 min.) no ultravioleta (57 W m^{-2}), catalisador = IE8.	75
Figura 3.37. Determinação da remoção de atorvastatina por fotocatalise heterogênea em função da irradiação de ultravioleta ($C_{\text{fármaco}} = 25 \text{ mg L}^{-1}$, $V_{\text{reacional}} = 50 \text{ mL}$, $T = 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 7,0$) em etapas combinadas de adsorção (90 min.) e reação fotocatalítica (30 min.), catalisador = IE8.....	76
Figura 3.38. Relação entre o percentual de atorvastatina removido por fotocatalise e a velocidade específica de reação.....	78
Figura 3.39. Decaimento da concentração do poluente por degradação fotocatalítica heterogênea sob UV em reator de leito fixo ($V_{\text{reacional}} = 660 \text{ mL}$, $T = 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 7,0$, $m_{\text{catalítica}} = 0,660 \text{ g}$, intensidade da radiação = 80 W m^{-2}).	82
Figura 3.40. Decaimento da concentração do poluente por degradação fotocatalítica heterogênea sob UV em reator de leito fixo ($V_{\text{reacional}} = 660 \text{ mL}$, $T = 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 7,0$, $m_{\text{catalítica}} = 0,660 \text{ g}$, intensidade da radiação = 80 W m^{-2}).	82

Lista de Tabelas

Tabela 1.1. Potencial Redox dos Principais Oxidantes (adaptado de DOMÈNECH <i>et al.</i> , 2001).....	5
Tabela 1.2. Relação dos principais processos oxidativos avançados (Fonte: ANDREOZZI <i>et al.</i> , 1999).....	5
Tabela 1.3. Comparação entre os valores característicos de <i>band gap</i> e de comprimento de onda da anatase e do rutilo.....	15
Tabela 2.1. Relação dos reagentes utilizados para a síntese dos filmes nanoestruturados de TiO ₂	28
Tabela 2.2. Nomenclatura e relação dos solventes utilizados na síntese das amostras de TiO ₂	31
Tabela 2.3. Nomenclatura das amostras de Ag/TiO ₂ sintetizadas com etilenoglicol e isopropóxido de titânio por 8 h.	32
Tabela 3.1. Comparação da massa de TiO ₂ no substrato de vidro (2,5 x 2,5 x 0,2 cm ³). ...	43
Tabela 3.2. Comparação do percentual em massa de cada elemento encontrado nos filmes sintetizados.	56
Tabela 3.3 Comparação do comprimento de onda característico (λ_g) e energia de <i>band gap</i> (E_g) dos semicondutores sintetizados.	63
Tabela 3.4. Perfil de rugosidade superficial dos filmes sintetizados no vidro.....	65
Tabela 3.5. Medidas de absorbância das soluções padrão de atorvastatina.	70
Tabela 3.6. Comparação do desempenho dos fotocatalisadores no UV ($V_{\text{reacional}} = 50 \text{ mL}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7,0$, intensidade da radiação = 57 W m^{-2}).....	77
Tabela 3.7. Comparação de desempenho dos fotocatalisadores no visível ($C_{\text{fármaco}} = 25 \text{ mg L}^{-1}$, $V_{\text{reacional}} = 50 \text{ mL}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7,0$, $t_{\text{reação}} = 30 \text{ min.}$, $t_{\text{adsorção}} = 90 \text{ min.}$, Irradiação = 380 W m^{-2}).	79

Tabela 3.8. Comparação de desempenho dos fotocatalisadores de TiO_2 e Ag/TiO_2 no visível ($C_{\text{fármaco}} = 25 \text{ mg L}^{-1}$, $V_{\text{reacional}} = 50 \text{ mL}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7,0$, $t_{\text{reação}} = 30 \text{ min.}$, $t_{\text{adsorção}} = 90 \text{ min.}$, Irradiação = 380 W m^{-2})..... 80

Lista de Símbolos

$h\nu$	Energia do fóton
h^+	Lacuna fotogerada
e^-	Elétron
e_{bc}^-	Elétron fotoexcitado da banda de valência para a banda de condução
h_{bv}^+	Lacuna gerada pela migração do elétron da banda de valência para banda de condução
λ	Comprimento de onda (nm)
λ_g	Comprimento de onda característico do semicondutor (nm)

Lista de Abreviaturas e Siglas

BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
C_{A0}	Concentração inicial de contaminante A
C_A	Concentração de contaminante A em um tempo qualquer
DSC	Defeitos na superfície do semicondutor
CSNSC	Célula solar nanocristalina sensibilizada por corante
E_g	Energia de <i>Band Gap</i>
FTO	Óxido de estanho dopado com fluor
K	Constante de adsorção
k_s	Velocidade específica de reação
k	Velocidade específica aparente de reação (produto $K.k_s$)
MO	Molécula orgânica
MO_{ads}	Molécula orgânica adsorvida nos poros do catalisador
POAs	Processos Oxidativos Avançados
$(-r_a)$	Taxa de consumo do reagente A
R^2	Coeficiente de correlação dos pontos
t	tempo de reação
UV	Ultravioleta

Introdução

Na década de 70, a presença de fármacos em ambientes aquáticos começou a chamar a atenção da comunidade científica (GARRISON, *et al.*, 1976). Ocorre que este tipo de contaminante normalmente não é totalmente metabolizado pelo ser humano, sendo excretado em pequenas quantidades (ppb) e, portanto, acaba sendo encontrado em águas superficiais por falta de saneamento ou por resistir aos processos de tratamento de esgoto doméstico. A contaminação das águas de abastecimento por fármacos merece especial atenção, uma vez que os reais riscos à saúde humana e ao ambiente aquático ainda não são totalmente conhecidos (PIECHA *et al.*, 2010).

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) constituem uma alternativa tecnológica aos processos convencionais de tratamento de efluentes bastante estudada. Tais processos são baseados na formação do radical hidroxila, muito reativo e pouco seletivo, capaz de mineralizar contaminantes orgânicos resistentes a outros tratamentos, reduzindo-os a água e dióxido de carbono. Entre os POAs, a fotocatalise heterogênea é um método considerado promissor (CHEN e RAY, 1998; DANESHVAR *et al.*, 2004; QAMAR e MUNEER, 2009).

Na fotocatalise heterogênea a degradação de poluentes orgânicos é feita a partir da fotoativação de um semicondutor. Entre os semicondutores mais utilizados para este fim está o dióxido de titânio, TiO_2 , pois é um material não tóxico, de baixo custo, fotoestável, inerte biológica e quimicamente, resistente à corrosão física e química e insolúvel em água (GOGATE e PANDIT, 2004).

O emprego de TiO_2 como catalisador pode ser ainda mais vantajoso se este for empregado imobilizado em um substrato inerte, como o vidro. A literatura (SAWUNYAMA *et al.*, 1998; FENG *et al.*, 2008; LIU e AYDIL, 2009; MU *et al.*, 2012) aponta a possibilidade de sintetizar filmes nanoestruturados de titânia sobre diferentes substratos (vidro, FTO). O material imobilizado torna o processo fotocatalítico em escala industrial mais viável economicamente, pois diminui os gastos destinados à recuperação do catalisador utilizado em suspensão (MAZZARINO *et al.*, 1999).

A atividade fotocatalítica de filmes de TiO₂ é governada por fatores como o procedimento de preparação, a densidade ou microestrutura desses filmes, a fase cristalina e a presença de impurezas ou dopantes, assim como a natureza do suporte utilizado (SAWUNYAMA *et al.*, 1998).

Dentre os métodos de preparação, encontra-se o solvo térmico, o qual permite a obtenção de nanobastões, nanotubos e nanofios imobilizados. Neste método, uma solução contendo um reagente precursor de titânio, um solvente e um ácido são adicionados em uma autoclave, juntamente com o suporte, e levados a temperaturas entre 100°C e 180°C por um período de tempo pré-determinado, de 4 a 24 h (ZHOU *et al.*, 2010). O método solvo térmico tem sido bastante estudado, e entre os interesses da comunidade científica encontram-se a influência da polaridade do solvente, da proporção entre solvente e ácido, do precursor de titânio e do material usado para imobilização, entre outros (LIU e AYDIL, 2009; ZHOU *et al.*, 2010; MU *et al.*, 2012).

Uma estratégia para tornar os catalisadores de titânia mais ativos, principalmente na luz visível, é a incorporação de metais nobres, tais como a prata. A prata pode ser incorporada à rede cristalina do semicondutor, evitando a recombinação de cargas e, portanto beneficiando a eficiência da fotocatalise (ARABZIS *et al.*, 2003; KO *et al.*, 2010; ASHKARRAN *et al.*, 2011)

Neste contexto o presente trabalho aborda a síntese, pelo método solvo térmico, de filmes de TiO₂ e de TiO₂ com Ag sobre vidro, para uso como fotocatalisadores imobilizados que sejam ativos sob radiação ultravioleta e/ou visível. Buscou-se encontrar o método mais adequado para a obtenção de um filme fotocatalítico suficientemente ativo e resistente para ser empregado em reatores contínuos.

O primeiro capítulo apresenta uma revisão bibliográfica dos trabalhos encontrados na literatura referentes à fotoquímica e sua aplicação na fotocatalise heterogênea. Nesse capítulo ainda será abordado o processo de síntese de filmes de titânia pelo método solvo térmico, avaliando os principais fatores e limitações do processo.

O segundo capítulo apresenta os materiais e a metodologia utilizados, tanto no preparo dos filmes de dióxido de titânio quanto nas técnicas de caracterizações do material e reações fotocatalíticas de degradação do fármaco atorvastatina para avaliar o desempenho dos fotocatalisadores.

O terceiro capítulo aponta os resultados obtidos com a síntese do semicondutor, o impacto da presença de prata no desempenho fotocatalítico do material. Nesse capítulo será avaliada a influência da combinação de diferentes solventes e precursores de titânia na morfologia, cristalinidade, hidrofobicidade, rugosidade e atividade fotocatalítica do filme.

No final do texto encontram-se os apêndices e anexos necessários para melhor entendimento do que foi apresentado.

Capítulo 1

Revisão Bibliográfica

Neste capítulo serão abordadas as principais informações encontradas na literatura sobre fotocatalise heterogênea, seus princípios, seus mecanismos e suas variáveis bem como sua aplicação na degradação de fármacos, especialmente as estatinas. Será também apresentada uma revisão sobre a síntese de nanoestruturas de TiO₂, o catalisador mais utilizado em reações fotocatalíticas e as principais técnicas para sua caracterização.

1.1 Processos Oxidativos Avançados (POAs)

O primeiro relato de utilização de um Processo Oxidativo Avançado (POA) foi feito em 1886, na França, por De Méritens, que utilizou ozônio para tratamento de desinfecção de água. Todavia, apenas em 1973 durante o Primeiro Simpósio Internacional em Ozônio para Tratamento de Água e Efluentes, o termo "Processos Oxidativos Avançados" tornou-se conhecido, o que ocorreu por meio de um trabalho que utilizou radiação ultravioleta (UV) para oxidar complexos de cianeto. Já a aplicação em fotocatalise heterogênea teve seu primeiro trabalho publicado em 1976 por Fujishima e Honda, cientistas que utilizaram TiO₂ para acelerar a oxidação de contaminantes em água (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Os POAs são tecnologias eficientes para tratamento de águas contaminadas por poluentes persistentes. Esse processo funciona através da formação de espécies altamente reativas como HO[•], H₂O₂, O₂^{•-} e O₃, que apresentando baixa seletividade reagem indistintamente com os mais diferentes compostos orgânicos e, por serem de alto poder oxidante, são capazes de promover a mineralização completa. Essa tecnologia também oferece outra vantagem: o contaminante pode ser totalmente degradado e não apenas mudar de fase (CHONG *et al.*, 2010; TEIXEIRA e JARDIM, 2004). O potencial redox dos radicais citados encontram-se na Tabela 1.1.

Tabela 1.1. Potencial de redução dos principais oxidantes (adaptado de DOMÈNECH *et al.*, 2001).

Oxidante	Potencial de redução (V)
Flúor	3,03
Radical Hidroxila	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de Hidrogênio	1,78
Permanganato	1,68
Dióxido de Cloro	1,57
Cloro	1,36
Iodo	0,54

Os radicais hidroxila podem ser gerados por meio de reações envolvendo oxidantes fortes, tais como ozônio (O₃) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e semicondutores, a exemplo do dióxido de titânio (TiO₂) e óxido de zinco (ZnO) e radiação ultravioleta (UV).

Os sistemas que envolvem os semicondutores sólidos atuando como catalisadores são denominados heterogêneos, enquanto que os outros sistemas são denominados homogêneos (ANDREOZZI *et al.*, 1999). As principais reações envolvidas nesses processos estão listadas na Tabela 1.2.

Tabela 1.2. Relação dos principais processos oxidativos avançados (Fonte: ANDREOZZI *et al.*, 1999).

Reagentes	Mecanismo	Método
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^- + HO^\bullet$	Fenton
	$Fe^{3+} + H_2O_2 \leftrightarrow H^+ + FeOOH^{2+}$	
H ₂ O ₂ /Fe ³⁺	$FeOOH^{2+} \rightarrow HO_2^\bullet + Fe^{2+}$	Fenton-like
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Fe ³⁺)/UV	$Fe(OH)^{2+} \xrightarrow{h\nu} Fe^{2+} + HO^\bullet$	Foto-fenton

H ₂ O ₂ /Fe ³⁺ - Oxalato	$2[\text{Fe}^{3+}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-} + \text{O}_2 \xrightarrow{h\nu} 2[\text{Fe}^{2+}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-} + 4\text{CO}_2 + \text{O}_2^{\bullet-}$	UV-VIS /Ferrioxalato/ H ₂ O ₂
Mn ²⁺ /ác. Oxálico/ozônio	$\text{Mn}^{3+}(\text{Ac}.\text{O}^{2-})_n + \text{O}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + (n-1)(\text{Ac}.\text{O}^{2-}) + 2\text{CO}_2 + \text{O}_2 + \text{HO}^{\bullet}$	
TiO ₂ /hν/O ₂	$\text{TiO}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{e}^- + \text{h}^+$ $\text{TiO}_2(\text{h}^+) + \text{H}_2\text{O}_{\text{ad}} \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{HO}_{\text{ad}}^- + \text{H}^+$ $\text{TiO}_2(\text{h}^+) + \text{HO}_{\text{ad}}^- \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{HO}_{\text{ad}}^{\bullet}$	Fotocatálise
O ₃ /H ₂ O ₂	$\text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HO}_2^-$ $\text{HO}_2^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{HO}_2^{\bullet}$ $\text{HO}_2^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{HO}_2^{\bullet} + \text{O}_3^{\bullet-}$ $\text{HO}_2^{\bullet} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{O}_2^{\bullet-}$ $\text{O}_2^{\bullet-} + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_3^{\bullet-}$ $\text{O}_3^{\bullet-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HO}_3^{\bullet}$ $\text{HO}_3^{\bullet} \rightarrow \text{HO}^{\bullet} + \text{O}_2$ $\text{HO}^{\bullet} + \text{O}_3 \rightarrow \text{HO}_2^{\bullet} + \text{O}_2$	
O ₃ /UV	$\text{O}_3 \xrightarrow[k\text{O}_3]{h\nu} \text{O}_1(\text{D}) + \text{O}_2$ $\text{O}_1(\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ $\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{h\nu} 2\text{HO}^{\bullet}$	
H ₂ O ₂ /UV	$\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{h\nu} 2\text{HO}^{\bullet}$	Fotólise

1.2 Informações Básicas sobre a Fotocatálise Heterogênea

O trabalho precursor das pesquisas na área de fotocatalise heterogênea foi realizado por Fujishima e Honda, em 1972, e consistiu na fotoeletrolise da água utilizando radiação UV e ânodos com TiO_2 , gerando H_2 e O_2 (HERRMANN, 2010). A fotocatalise heterogênea é uma tecnologia baseada na irradiação de energia luminosa (luz visível ou ultravioleta) sobre um material semiconductor, que atua como catalisador das reações químicas.

Semicondutores são sólidos covalentes em cuja rede cristalina tridimensional, as zonas de Brillouin, regiões permitidas onde se pode encontrar o elétron, são chamadas de bandas e são separadas por regiões de descontinuidades, denominadas *gaps*. Os *gaps*, ou *band gaps*, são regiões energéticas proibidas ao elétron, que podem assumir uma faixa de valores entre 0 e 3 eV para semicondutores (BENVENUTTI, 2006). Uma ilustração da estrutura de bandas do semiconductor pode ser observada na Figura 1.1.

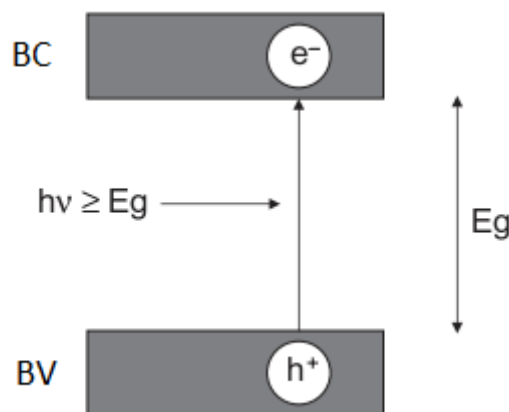


Figura 1.1. Esquema da fotoativação de um semiconductor (Fonte: WARDLE, 2009).

O fator determinante para a condutividade é o tamanho do *gap*, ou seja, a distância energética entre o topo da banda de valência e o nível energético mais baixo da banda seguinte, a banda de condução (BC). Para o elétron se tornar carregador é necessário que absorva energia suficiente para saltar a banda proibida e atingir a banda de condução (BENVENUTTI, 2006).

Se os fótons provenientes da radiação luminosa tiverem energia igual ou superior a energia de *band gap* do semiconductor, os elétrons da banda de valência são fotoexcitados e migram para a banda de condução, deixando em seu lugar lacunas (h^+) de carga positiva.

Os pares elétron-lacuna (e^-/h^+) atuam como sítios ativos capazes de catalisar as reações de oxirredução, promovendo a transformação de poluentes orgânicos aquosos em CO₂ e H₂O, processo denominado fotomineralização (WARDLE, 2009).

Essa geração de pares elétrons-lacunas tem ampla aplicabilidade, sendo que seus principais usos são, segundo Wardle (2009), para:

- produzir eletricidade em células solares fotovoltaicas.
- reações fotoquímicas para mineralização de contaminantes.

Do ponto de vista das reações fotoquímicas, estes materiais podem ser colocados em contato com um poluente orgânico e irradiados com ultravioleta ou até mesmo luz solar, permitindo que ocorra um processo fotocatalítico que consiste na quebra de moléculas do poluente.

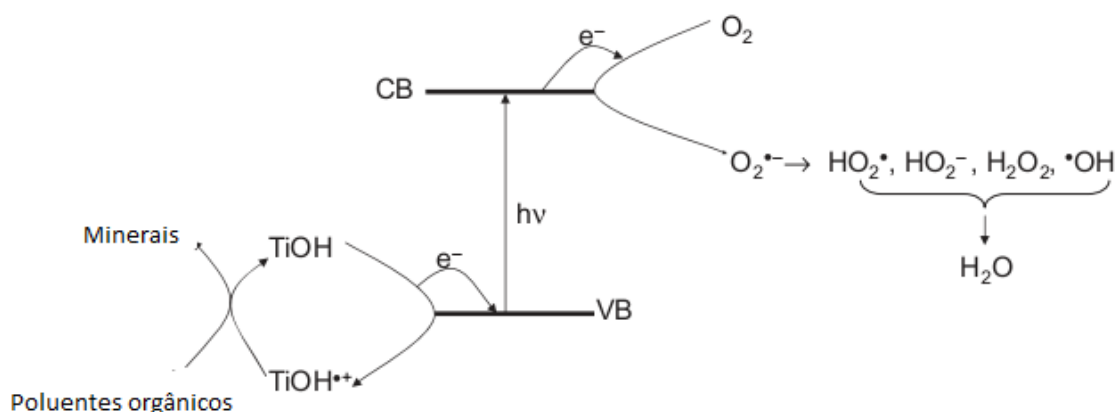


Figura 1.2. Fotomineralização de poluentes orgânicos utilizando TiO₂ como catalisador (Fonte: adaptado de MILLS e HUNTE, 1997).

A eficiência do processo fotocatalítico está, principalmente, atrelada à taxa de reação. Diversas variáveis, tais como pH, irradiação luminosa, volume de solução, concentração do poluente e do catalisador, interferem na velocidade específica de reação. A seguir essas variáveis serão discutidas segundo relatos encontrados na literatura.

1.2.1 *pH do meio reacional*

O pH é um fator determinante das propriedades de carga da superfície do catalisador e do tamanho de agregados formados. O pH exerce efeito nas interações eletrostáticas entre a superfície do semicondutor, moléculas de reagente, substrato e radicais formados durante o processo fotocatalítico (QUAMAR e MUNEEER, 2009).

Gogate e Pandit recomendam que sejam realizados estudos em escala laboratorial a fim de estabelecer as condições ótimas de pH para as condições de operação.

1.2.2 *Irradiação luminosa*

A dependência da velocidade específica de reação (k) com a intensidade luminosa (I) é representada como uma relação não linear (SERPONE e EMELINE, 2002), de acordo com a Equação (1.6):

$$k \propto (I)^P \quad (1.6)$$

O expoente da Equação (1.6), P , é uma constante que pode variar de 0 (luz de elevada intensidade) a 1 (luz de baixa intensidade).

1.2.3 *Concentração de catalisador*

A velocidade de degradação dos contaminantes aumenta conforme há aumento da concentração de catalisador até aproximar-se de um valor limite, correspondente ao ponto ótimo, a partir do qual a taxa de reação diminui. Esse valor crítico deve-se, principalmente, a dois fatores: agregação de partículas do sólido, impactando na redução do número de sítios ativos disponíveis, e aumento da opacidade do meio reacional, o que obstrui a passagem do feixe de fótons proveniente da irradiação luminosa através da amostra (CHEN e RAY, 1998).

O uso do catalisador na sua concentração ótima garante a máxima absorção possível dos fótons irradiados, além de que evita desperdício de catalisador. A concentração ótima depende da geometria do reator, das condições operacionais e do tipo de irradiação (GOGATE e PANDIT, 2004).

1.2.4 Temperatura

A velocidade das reações fotocatalíticas não é muito sensível às pequenas variações de temperatura do sistema (GÁLVEZ *et al.*, 2001). No entanto, a literatura (HERRMANN, 2005) diz que a temperatura ótima de operação está na faixa de 20°C a 80°C, sendo esse um dos fatores que torna o processo economicamente atrativo. Em temperaturas abaixo de 20°C, a taxa global de reação diminui consideravelmente devido à dificuldade de dessorção dos produtos e intermediários, o que a torna a etapa limitante do procedimento. Já em temperaturas acima de 80°C, a dificuldade de adsorção dos reagentes assume o papel de etapa controladora do processo e isso impacta também na redução da velocidade global de reação (HERRMANN, 2005).

1.3 Cinética da Reação Fotocatalítica

As reações fotocatalíticas de degradação de contaminantes orgânicos são bem representadas pelo modelo cinético proposto por Langmuir-Hinshelwood para catálise heterogênea, o qual considera a adsorção de pelo menos um dos reagentes envolvidos nos sítios ativos do catalisador (HERRMANN, 1999).

Considerando a reação $A \rightarrow P$ e admitindo a etapa da reação superficial como controladora da reação, o modelo de Langmuir-Hinshelwood propõe que a taxa da reação depende da velocidade específica da reação superficial (k_{rs}), da concentração do reagente (C_A) e da constante de adsorção do reagente na superfície do catalisador (K), conforme Equação (1.7).

$$(-r_A) = - \frac{dC_A}{dt} = \frac{k_{rs}KC_A}{1 + KC_A} \quad (1.7)$$

Para reagentes suficientemente diluídos, o termo $K C_A$ torna-se muito pequeno e pode ser desprezado no denominador, resultando, assim, uma cinética de pseudoprimeira ordem, representada pela Equação (1.8).

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_{rs} K C_A \quad (1.8)$$

A integração da equação (1.8) resulta na Equação (1.9), na qual o produto das constantes da velocidade específica e de adsorção é representado por uma única constante, k .

$$\ln\left(\frac{C_{A0}}{C_A}\right) = k_{rs} K t = k t \quad (1.9)$$

O gráfico de $\ln(C_{A0}/C_A)$ versus o tempo resulta numa reta cujo coeficiente angular representa a velocidade específica de reação, k .

1.4 Mecanismo fotocatalítico

1.4.1 Fotocatálise direta

A fotocatalise direta pode ser tratada por dois mecanismos distintos: o método de Langmuir-Hinshelwood e o processo de Eley-Rideal (SERPONE e EMELINE, 2002; PERA-TITUS *et al.*, 2004).

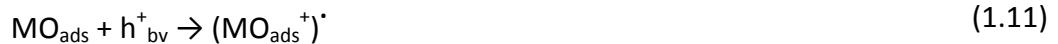
O mecanismo proposto por Langmuir-Hinshelwood ocorre quando a lacuna aprisiona uma molécula orgânica adsorvida no catalisador (MO_{ads}) formando um radical no estado excitado (MO_{ads}^+). Esta espécie reativa pode sofrer neutralização, devido à recombinação

com um elétron proveniente da BV do semicondutor; ou pode sofrer uma reação química gerando produtos de menor complexidade e regenerando o catalisador ao seu estado inicial, conforme as etapas a seguir:

Equilíbrio adsorção-dessorção



Captura de lacunas pelas espécies adsorvidas



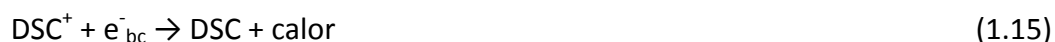
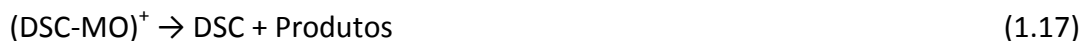
Decaimento do estado excitado



Reação química



O mecanismo tipo Eley-Rideal inicia pelo aprisionamento da lacuna por defeitos na superfície do semicondutor (DSC), gerando centros ativos de carga positiva (DSC⁺) de acordo com a Equação 1.14. Esses centros ativos podem sofrer recombinação com o elétron, resultando no decaimento físico da molécula e regeneração do catalisador (Equação 1.15) ou podem reagir com a molécula orgânica (quimiossorção) resultando na espécie DSC-MO⁺ (Equação 1.16), a qual se decompõe e forma os produtos da reação (Equação 1.17).

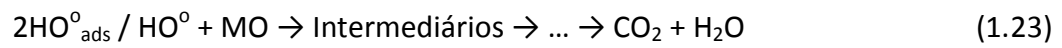
Aprisionamento da lacuna pelos defeitos da superfícieDecaimento dos centros ativosQuimissorçãoReação química

1.4.2 Fotocatálise indireta

A fotocatalise indireta é responsável pela degradação da maioria das moléculas orgânicas, visto que nesse processo ocorre a formação de um intermediário de alto poder oxidativo, o radical hidroxila. Pode-se dizer que a fotocatalise indireta é um processo que ocorre por meio de uma complexa rede de equações que procuram descrever o ataque dos radicais oxidantes formados na superfície do catalisador à molécula poluente. As equações a seguir foram retiradas do trabalho de *PERA-TITUS et al. (2004)*.

Na fotocatalise indireta a lacuna é aprisionada por moléculas de água, formando radicais HO° e H^+ , e os elétrons permitem a formação de H_2O_2 , os quais se decompõem em mais radicais HO° através da reação com oxigênio do meio reacional. Por consequência, os radicais gerados durante o mecanismo são responsáveis pela oxidação

das moléculas orgânicas (MO), produzindo intermediários ou mineralizando completamente as essas moléculas.



1.5 Síntese de filmes de TiO₂

1.5.1 Informações básicas sobre a titânia

Conforme mencionado anteriormente, empregam-se materiais semicondutores como catalisadores em reações fotocatalíticas. O bom desempenho do catalisador está atrelado a uma série de fatores: elevada estabilidade química e fotoquímica, resistência à corrosão, insolubilidade em água, não toxicidade, elevada área superficial, distribuição uniforme de tamanho de partícula, possibilidade de ativação por luz solar e baixo custo. O dióxido de titânio, TiO₂, é o catalisador com maior rendimento e aplicabilidade na fotocatalise heterogênea, por atender boa parte destes requisitos (OU e LO, 2007).

O dióxido de titânio, ou titânia como também é chamado, é encontrado na natureza sob três formas alotrópicas: anatase (forma cristalina tetragonal), rutilo (forma cristalina tetragonal) e broquito (forma cristalina ortorrômbica). As fases que apresentam atividade fotocatalítica são anatase e rutilo, sendo que cada uma delas apresenta um valor de *band gap* e de comprimento de onda característicos (LITTER, 1999), os quais estão listados na Tabela 1.3.

Tabela 1.3. Comparação entre os valores característicos de *band gap* e de comprimento de onda da anatase e do rutilo.

Fase cristalina	<i>Band gap</i> (eV)	Comprimento de onda (nm)
Anatase	3,23	384
Rutilo	3,02	411

Anatase e broquito são fases metaestáveis que se transformam exotermicamente e irreversivelmente para o rutilo (fase estável). Não há uma temperatura definida para a transição de anatase para rutilo devido à ausência de um equilíbrio de fase, apenas sabe-se que é uma faixa de temperatura compreendida entre 350 e 1175°C. Em geral a transformação de fase anatase-rutilo é influenciada pelo método de preparação,

presença de impurezas ou aditivos e pela atmosfera presente durante a transformação (TSAI e TENG, 2004; SALEIRO *et al.*, 2010).

O material padrão para comparação do desempenho do catalisador em reações fotocatalíticas é o TiO₂ fornecido pela Evonik, que é composto por 75% de anatase e por 25% de rutilo, com partículas de tamanho médio entre 25 nm e 85 nm. Anatase e rutilo existem separadamente no pó de TiO₂ comercial, sendo que a sinergia entre as duas fases presentes é o que torna interessante o uso deste material como fotocatalisador. Em condições de operação, os aglomerados separados de anatase e rutilo são decompostos possibilitando o contato entre as duas fases, o que pode ser o principal fator da alta atividade do catalisador fornecido pela Evonik (OHNO *et al.*, 2001).

A superfície do TiO₂ é hidrofóbica, sendo por si só capaz de afastar contaminantes hidrofílicos. No entanto a natureza hidrofílica do sólido pode ser aumentada com irradiação de ultravioleta ou até mesmo luz solar (Figura 1.3). Esse processo de fotoindução é reversível quando o semicondutor é colocado no escuro e aeração de O₂ (WARDLE, 2009).

Filmes de titânia em vidro permitem espalhamento da água e, por serem hidrofílicos após irradiados, permitem que ocorra um processo de autolimpeza expostos à iluminação. (WARDLE 2009).

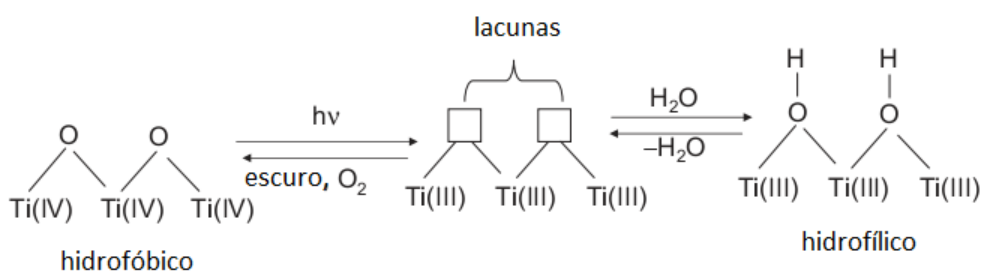


Figura 1.3. Hidrofobicidade fotoinduzida reversível do semicondutor TiO₂ (Adaptado de Camargo, 2005).

1.5.2 Síntese de filmes de TiO_2

Sínteses de semicondutores nanoestruturados tem atraído muita atenção devido a sua vasta aplicabilidade, destacando o uso como fotocatalisadores e películas para células solares nanocristalinas sensibilizadas por corante (CSNSCs) (LIU e AYDIL, 2009).

A literatura (FENG *et al.*, 2008; LIU e AYDIL, 2009; MU *et al.*, 2012) aponta a possibilidade de sintetizar filmes nanoestruturados de titânia sobre diferentes substratos (vidro, FTO). O material imobilizado torna-se interessante para melhorar a viabilidade do processo fotocatalítico em escala industrial, diminuindo os gastos destinados à recuperação do catalisador utilizado em suspensão (MAZZARINO *et al.*, 1999) além de tornar o material aplicável em outro meio que não seja aquoso. No entanto, a obtenção de catalisadores na forma filmes implica em algumas dificuldades, como por exemplo, a aderência do filme sobre o substrato. Para a preparação de filmes imobilizados em substrato inerte é necessário obter características adequadas tanto na solução precursora do catalisador quanto no substrato, a fim de que o material fique fortemente aderido ao suporte, permitindo sua viabilidade em processos em larga escala (ZHANG *et al.*, 2003).

Segundo SAWUNYAMA *et al.* (1998), a atividade fotocatalítica de filmes de TiO_2 é governada por fatores como: o procedimento de preparação, a densidade ou microestrutura desses filmes, a fase cristalina e a presença de impurezas ou dopantes, assim como a natureza do suporte utilizado.

Atualmente a maior aplicação de filmes de semicondutores nanocristalinos constituídos de TiO_2 é para revestimentos antirreflexo e autolimpantes de células solares do tipo Grätzel (MU *et al.*, 2012).

Nanobastões, nanotubos e nanofios podem ser sintetizados pelo método solvo térmico, o qual consiste na utilização de uma solução contendo um precursor de titânio, um solvente e um ácido, que são adicionados a uma autoclave e levados a temperaturas entre 100°C e 180°C por um período de tempo pré-determinado (de 4 à 24h) (ZHOU *et al.*, 2010). A seleção dos reagentes constituintes da solução precursora bem como a determinação do tempo e da temperatura de síntese serão abordados a seguir.

Efeito do precursor de titânio

Nanobastões de TiO₂ podem ser sintetizados a partir de diferentes compostos que contenham o elemento Ti. Os componentes mais usados como precursores são isopropóxido de titânio, butóxido de titânio e tetracloreto de titânio.

Sínteses a partir de butóxido e isopropóxido de titânio (IV) formam filmes com morfologias semelhantes, diferentemente de sínteses em que se utiliza de tetracloreto de titânio, que levam ao aumento do diâmetro dos nanobastões, quando comparados aos outros precursores nas mesmas condições de reação (LIU e AYDIL, 2009).

A concentração do precursor de titânio exerce forte influência na densidade dos nanobastões. Experimentos realizados por *Liu e Aydil (2009)* mostram que o aumento da quantidade de butóxido de titânio, também denominado tetrabutyl titanato, na solução de síntese acarreta no aumento do número de nanobastões por μm^2 de filme.

Efeito do solvente

O processo solvo térmico é uma alternativa ao hidrotérmico no que diz respeito à estrutura e à morfologia dos materiais formados. Enquanto que o método hidrotérmico utiliza apenas água como solvente, o solvo térmico permite usar solventes com características variadas na síntese, a fim de formar materiais micro ou nanocristalinos com diferentes formas e interações (MU *et al.*, 2012).

A adição de solventes com polaridades distintas na solução precursora leva à formação de compostos intermediários que atuam como um co-solvente que tem habilidades de coordenação capazes de influenciar a solubilidade, a reatividade e a difusão dos demais reagentes presentes na solução, contribuindo, dessa forma, para reações mais rápidas (ou mais lentas) de formação do TiO₂ (MU *et al.*, 2012).

A reação de quebra da molécula pela adição de água ou solvente orgânico se inicia com a substituição dos grupos alcóxi (-OR) por grupos hidroxí (-OH), formando precursores hidratados de titânio e álcool, como no exemplo da Figura 1.4. Também é necessário levar em conta o tamanho do grupo alcóxi, a eletronegatividade e o fator estérico, pois

essas condições influenciam a velocidade da quebra da molécula precursora de titânio (SANTOS, 2010; CAMARGO 2005).

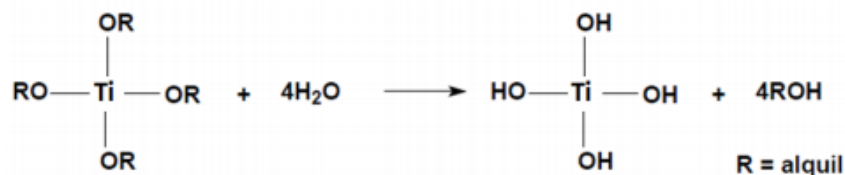


Figura 1.4. Reação de hidrólise do precursor de dióxido de titânio (Fonte: adaptado de Camargo, 2005).

Reações de condensação se iniciam antes do término da etapa da quebra do precursor e provocam a formação das ligações Ti-O-Ti, liberando basicamente água (Figura 1.5).

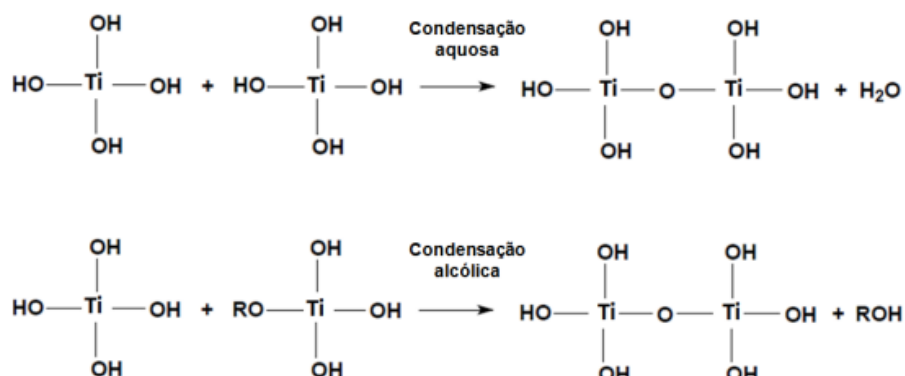


Figura 1.5. Reação de condensação do alcóxi precursor de TiO₂ (Fonte: adaptado de Camargo, 2005).

Já que esta etapa pode ocorrer simultaneamente com a reação de quebra do precursor, é possível que ocorra a formação de diferentes coordenações do átomo de titânio. Como resultado, se obtém uma distribuição difusa na estrutura da cadeia, pois uma grande quantidade de terminais alcóxi (-OR) permanece ligada aos átomos de titânio (SANTOS, 2010; CAMARGO, 2005). A reação de quebra bem como a reação de condensação formam núcleos de partículas primárias que irão se desenvolver em agregados de partículas. Posteriormente inicia o processo de policondensação (Figura

1.6). Através dessas reações são formadas estruturas tridimensionais, com propriedades determinadas pelo tamanho da partícula e extensão das ligações cruzadas das partículas.

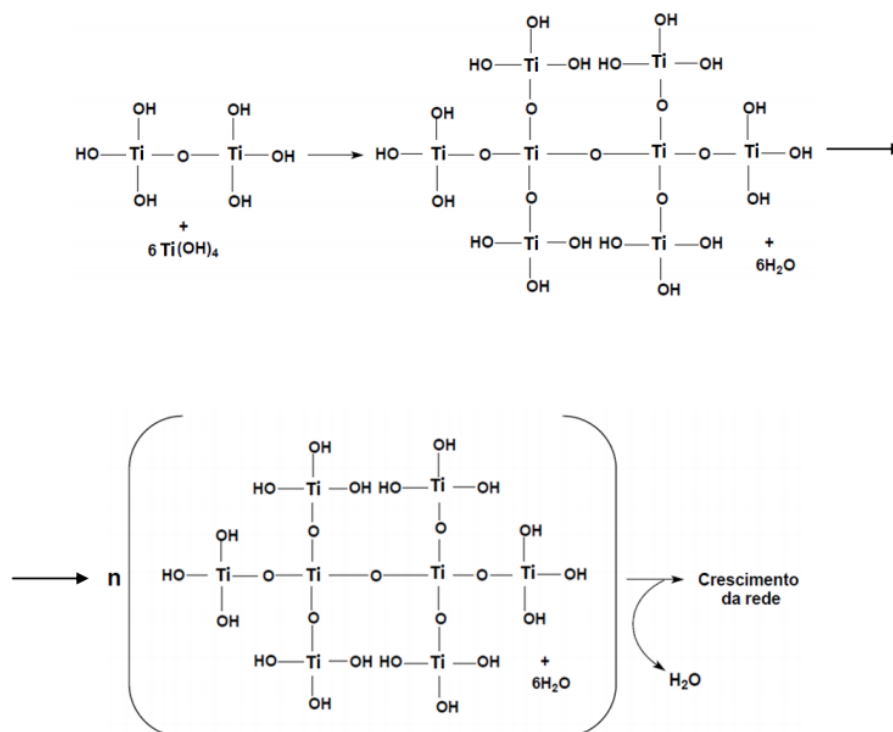


Figura 1.6. Reação de poli condensação do precursor de dióxido de titânio. (Fonte: adaptado de CAMARGO, 2005).

Esta etapa é de extrema importância para a obtenção da morfologia do material, pois se trata de um processo irreversível. Alguns aspectos, como, a relação estequiométrica dos reagentes, a temperatura, o pH e a homogeneização influenciam significativamente em todo o processo até este estágio (CAMARGO, 2005).

Efeito da temperatura

Nanobastões de TiO₂ só crescem no substrato de vidro quando são sintetizados a temperaturas superiores a 100 °C (LIU e AYDIL, 2009). Temperaturas mais elevadas (entre 150 e 200 °C) contribuem para uma maior taxa de crescimento de nanobastões. Liu e Aydil (2009) verificaram que em uma síntese a 200°C por 6 h, a solução entra em equilíbrio mais rápido do que a 150 °C, todavia a descamação do filme também começa mais cedo.

Efeito da acidificação

Tanto a elevada acidez quanto a presença de íons Cl^- levam a formação preferencial da fase cristalina rutilo. A adsorção seletiva de Cl^- no plano (1 1 0) do rutilo funciona como uma força repulsiva entre as paredes dos nanobastões, permitindo que ocorra a separação entre as extremidades (MU *et al.*, 2012). Caso esta força não seja forte o suficiente para que ocorra a repulsão, os nanobastões se ligam através de suas bases e a nucleação ocorre paralelamente à agregação de nanobastões em microesferas (ZHOU *et al.*, 2010).

O crescimento de nanoestruturas de TiO_2 é favorecido quando a solução precursora é constituída por volumes iguais de solvente e de ácido clorídrico (HCl 37%). Se o volume de solvente for maior do que o de ácido, o TiO_2 precipita imediatamente no fundo da autoclave, impedindo o crescimento de nanobastões sobre o vidro. Todavia, se o volume de ácido for superior ao volume de solvente, a solução formada se torna transparente logo após a reação solvo térmica, indicando que não há formação de TiO_2 (LIU e AYDIL, 2009).

Efeito do tempo de síntese

Liu e Aydil (2009) estudaram o efeito do tempo na síntese de filmes nanoestruturados. Segundo esses pesquisadores, para um tempo de síntese inferior a 3 h, o substrato permaneceu transparente, indicando que não houve formação de filme de TiO_2 . Após 3 h, nanobastões de titânia começaram a crescer perpendicularmente ao substrato de FTO. Após 4 h de experimento, verificaram que houve aumento do diâmetro das nanoestruturas em relação as que foram formadas por 3 h. No entanto, uma síntese com duração de 24 h, provoca descamação da película de TiO_2 devido a uma competição entre o crescimento do cristal e a sua dissolução.

Liu e Aydil (2009) também explicaram que em curtos tempos de reação, a sobressaturação do sal de titânio é alta, permitindo crescimento dos nanobastões.

Todavia, quando o crescimento é realizado por mais tempo, a taxa de crescimento do cristal começa a diminuir à medida que o sistema se aproxima do equilíbrio.

1.5.4 Mecanismo de crescimento das nanoestruturas

A literatura (MU *et al.*, 2012; ZHOU *et al.*, 2010; LIU e AYDIL, 2009) informa que o crescimento de nanoestruturas de TiO₂ sobre substrato de vidro segue as seguintes etapas:

- I. formação randômica de nanobastões de titânia;
- II. orientação;
- III. crescimento e densificação.

Essas etapas estão representadas na Figura 1.7 e serão analisadas a seguir.

Formação randômica de nanobastões de titânia

A primeira etapa consiste na formação de aglomerados de nanobastões de TiO₂ tanto na superfície do vidro quanto na solução.

Inicialmente ocorre a quebra da molécula precursora do TiO₂ (isopropóxido de titânio, butóxido de titânio ou tetracloreto de titânio) na interface líquido-líquido dos solventes, levando à obtenção do núcleo titânia. A nucleação acontece também na superfície do vidro, a qual, devido à interação com as moléculas de reagente, proporciona uma prévia orientação dos nanobastões. Paralelamente à nucleação, se estabelece a agregação dos nanobastões a partir da fase líquida.

Orientação

A segunda etapa é favorecida pelo meio fortemente ácido, preferencialmente contendo íons Cl^- . Conforme foi mencionado anteriormente, a fase cristalina rutilo é sintetizada a partir da adsorção seletiva dos íons Cl^- , a qual permite crescimento do cristal no plano mais energético (1 1 0), responsável pela separação dos nanobastões. Caso a força repulsora não seja forte o suficiente para estabilizar os nanobastões separados, eles se ligam ponta a ponta, resultando numa estrutura esférica (Figura 1.7 (a)). A agregação em microesferas minimiza a área superficial e, por conseguinte, reduz a energia livre.

Se o meio não for favorável (o pH não é suficientemente baixo ou o solvente é muito polar) ou ainda o tempo de reação não for satisfatório, formam-se núcleos de titânia que se ligam radialmente (Figura 1.7 (b, c)) Nesse caso há um aumento do pico cristalino correspondente ao plano (1 1 1), forçando a agregação de mais sólidos como forma de diminuir a energia livre e adquirir estabilidade.

No caso de um solvente muito polar, como a água, a nucleação pode resultar na formação de cristais com superfícies lisas (Figura 1.7 (d)).

Crescimento e densificação

À medida que o tempo de síntese se estende, há um acréscimo na densidade das microesferas formadas. Esse aumento se dá tanto pelo crescimento dos nanobastões originais da microesfera como também pela agregação de nanobastões recém-nucleados ao longo da região radial.

Os nanobastões têm ranhuras em suas arestas e em suas articulações, que funcionam como locais que permitem que outras moléculas sejam anexadas, reduzindo a energia de nucleação e estabilizando os cristais.

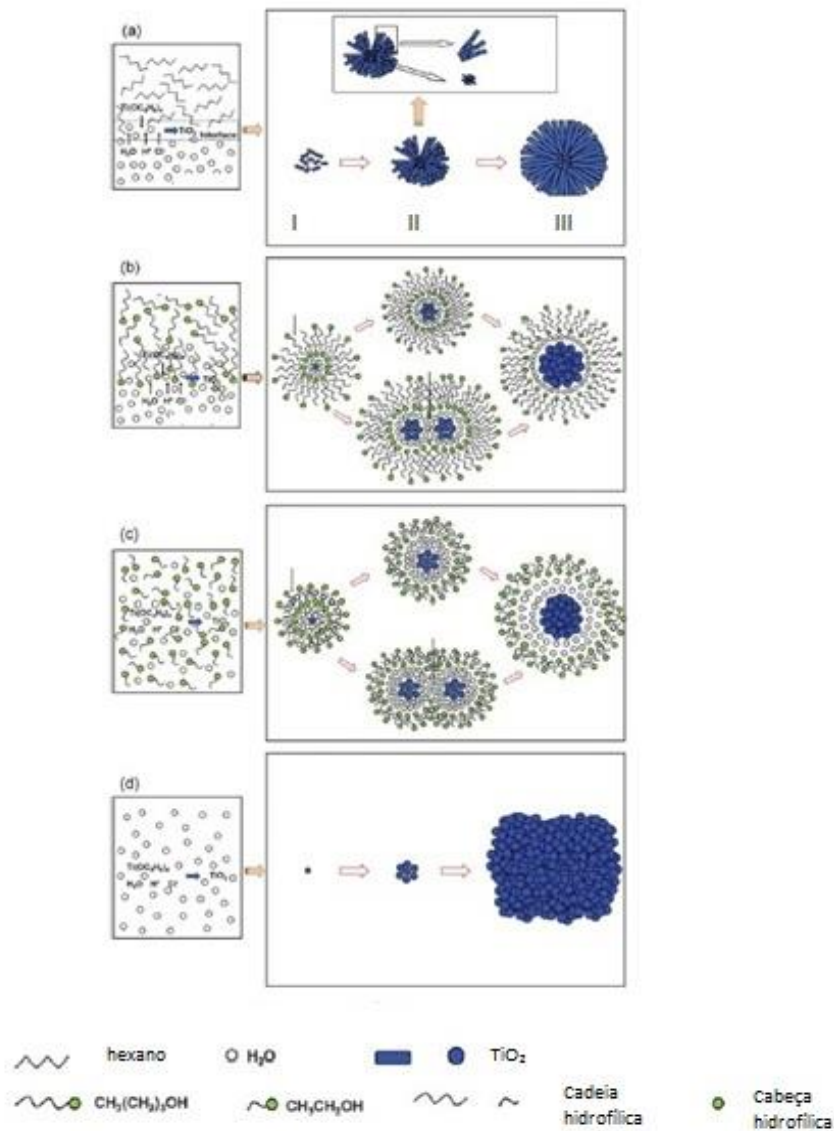


Figura 1.7. Ilustração esquemática do crescimento de nanobastões e agrupamento de nanobastões de titânia em microsferas a partir de sínteses utilizando como solvente: (a) hexano, (b) butanol, (c) etanol e (d) água (Fonte: ZHOU *et al.*, 2010).

Nessa etapa, também ocorre o aumento do diâmetro da microsfera, o que contribui significativamente para maior capacidade de adsorção do sólido resultante.

1.5.3 Catalisadores com prata

A dopagem de catalisadores de TiO₂ com metais consiste na incorporação dos íons metálicos na matriz cristalina do semiconductor substituindo os íons Ti⁴⁺, introduzindo níveis no *gap* próximos à banda de valência, o que acarreta na possibilidade de absorção de fótons de maiores comprimento de onda que o ultravioleta (NOWOTNY *et al.*, 2008).

Alguns autores (LIU *et al.*, 2009; ZHU *et al.*, 2005; ARABATZIS *et al.*, 2003 e mostraram que a dopagem de filmes de TiO₂ com metais nobres (ouro, prata, platina, paládio, ródio) leva ao aumento da atividade fotocatalítica do catalisador na região do visível. Segundo ZHANG (2008) metais nobres atuam como aprisionadores de elétrons, aumentando o tempo de vida das lacunas e, portanto, beneficiando a ação do TiO₂ no processo de transferência eletrônica interfacial .

Em particular, a deposição de prata sobre titânia tem se mostrado bastante vantajosa, pois dentre os metais nobres a prata apresenta menor custo relativo (HE *et al.*, 2002). Alguns pesquisadores (KO *et al.*, 2010; SHCUKIN *et al.*, 2004 e ARABATZIS *et al.*, 2003) estudaram a degradação de contaminantes orgânicos utilizando catalisadores dopados ou simplesmente modificados com prata e chegaram a conclusão que a presença deste metal contribuiu para o aumento da taxa de reação fotocatalítica, visto que as partículas de prata são eficazes como armadilhas de elétrons, impedindo o mecanismo de recombinação elétron-lacuna.

De acordo com Santos (2010) e Sartori (2008), a deposição de prata provoca escurecimento dos catalisadores devido à foto-redução dos íons de prata à sua forma metálica, conforme Equação 1.24



Alguns autores (HAN *et al.*, 2012; SRIWONG *et al.*, 2012) observaram aumento da proporção da fase rutilo em relação a fase anatase em catalisadores de TiO₂, justificaram que esse aumento se deu pela interferência do íon dopante Ag⁺ na matriz. Contudo os mesmos autores relataram que a fase anatase prevaleceu. Isto sugere que a prata foi

possivelmente dispersa sobre a superfície de TiO₂ e parcialmente dopado no reticulado do TiO₂.

A adição da prata também acelera o aparecimento da fase rutilo, porque a dopagem gera lacunas de oxigênio, que favorece a transição de fase (UBONCHONLAKATE *et al.*, 2012; ASHKARRAN *et al.*, 2011).

1.6 Degradação fotocatalítica de fármacos

Atualmente os fármacos são parte de um grupo classificado como contaminantes persistentes, ou seja, a presença desses compostos residuais no meio ambiente é um grave problema ambiental, visto que são resistentes aos processos de tratamento de resíduos convencionais (processos biológicos, químicos e físicos de separação ou degradação), dos quais escapam intactos, acarretando efeitos tóxicos aos seres humanos e aos demais organismos vivos. Além disso, suas concentrações residuais são muito baixas (ppm ou ppb) exigindo ferramentas analíticas mais sofisticadas para a sua determinação acurada. Portanto, recentes pesquisas vêm sendo direcionadas para a aplicação de processos não biológicos para destruição de resíduos de fármacos em água, principalmente, os POAs (KLAVARIOTI *et al.*, 2009).

As estatinas são um grupo de fármacos utilizados para redução dos níveis de colesterol no sangue. Elas são comumente aplicadas à pacientes com (ou em risco de) doenças cardíacas. Devido à alta persistência e ocorrência generalizada de agentes reguladores de lipídios em ambientes aquáticos, a sua presença na água potável tem sido amplamente divulgada (PIECHA *et al.*, 2010).

Atualmente, seis estatinas são empregadas clinicamente: lovastatina (Mevacor), pravastatina (Pravachol), simvastatina (Zocor), fluvastatina (Lescol), atorvastatina (Lipitor) e rosuvastatina (Crestor), sendo as estruturas químicas destas estatinas mostradas na Figura 1.8. Lovastatina, simvastatina e pravastatina são derivadas naturais da fermentação fúngica, enquanto que fluvastatina, atorvastatina e rosuvastatina são sintetizadas quimicamente (NIROGI *et al.*, 2007).

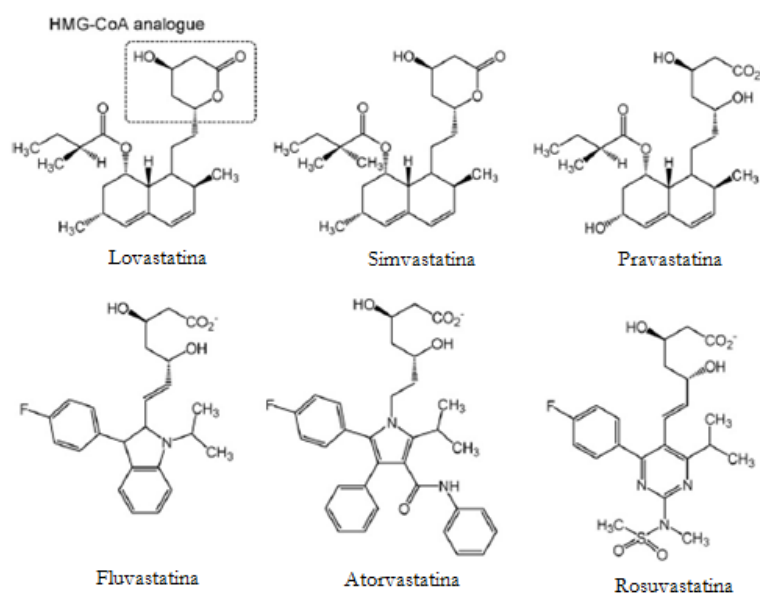


Figura 1.8. Estrutura molecular das estatinas (adaptada de NIROGI *et al.*, 2007).

A atorvastatina cálcica é um dos fármacos mais prescritos nos Estados Unidos e Europa na prevenção de doenças cardiovasculares (CERMOLA *et al.*, 2006).

O estudo da degradação de estatinas por fotocatalise é recente, sendo que os principais trabalhos encontrados na literatura datam de 2010 em diante (PIECHA *et al.*, 2010; RAZAVI *et al.*, 2011).

Lam e Mabury (2005) estudaram a reação de fotodegradação de fármacos, tais como a atorvastatina utilizando uma lâmpada de Xenônio como fonte de radiação UV, constatando que a degradação desse contaminante inicia obedecendo a uma cinética de pseudoprimeira ordem, em seguida aparecem subprodutos da reação. Esses autores estudaram os subprodutos formados e quantificaram a atorvastatina remanescente da reação por fotodegradação. Verificaram também que a atorvastatina absorve fracamente em comprimentos de onda maiores que 280, sendo seu máximo de absorção situado em 290 nm.

Maiores informações sobre a atorvastatina cálcica, tais como cromatogramas e subprodutos da sua degradação podem ser encontrados nos trabalhos de Nováková *et al.* (2009) e Kracun *et al.* (2009).

Capítulo 2

Materiais e Métodos

Este capítulo apresenta os materiais utilizados para a síntese dos catalisadores bem como a metodologia empregada para a avaliação do potencial fotocatalítico e para caracterização das amostras obtidas.

2.1 Substratos para os filmes catalíticos

Como substrato para os filmes de TiO₂ foram utilizadas placas de vidro, com dimensões 2,5 cm x 2,5 cm x 0,2 cm, jateadas e esferas de vidro de 0,4 cm de diâmetro.

2.2 Reagentes

Os reagentes utilizados na síntese dos filmes catalíticos bem como o grau de pureza estão listados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Relação dos reagentes utilizados para a síntese dos filmes nanoestruturados de TiO₂

<i>Reagente</i>	<i>Forma molecular</i>	<i>Fabricante</i>
Ácido Clorídrico 37% P.A	HCl	Vetec
Etileno glicol 99,5% P.A	C ₂ H ₄ (OH) ₂	Sigma-Aldrich
Álcool etílico 99,5% P.A	CH ₃ CH ₂ OH	Dinâmica
Álcool butílico 99,4% P.A	CH ₃ (CH ₂) ₃ OH	Sigma-Aldrich
Butóxido de titânio 97% P.A	Ti[O(CH ₂) ₃ CH ₃] ₄	Sigma-Aldrich
Isopropóxido de titânio 97% P.A	Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄	Sigma-Aldrich
Água deionizada	H ₂ O	-

Para limpeza e tratamento do substrato de vidro foram empregados: acetona P.A (Dinâmica), isopropanol P.A (Vetec), etanol P.A (Nuclear) e ácido clorídrico 1 mol L⁻¹ (diluído com água destilada)

2.3 Molécula teste

O contaminante estudado como molécula teste para as reações fotocatalíticas foi o fármaco atorvastatina cálcica (Figura 2.1), de massa molar de 1209,42 g mol⁻¹, da marca Liptor, fornecido em pó, com no máximo 0,70 % de impurezas totais, pela Johnson Farmácia de Manipulação. A solução de 25 mg L⁻¹ do fármaco foi preparada com água destilada e deionizada.

A solução de atorvastatina teve seu pH medido e ajustado (quando necessário) para 7 (ponto isoelétrico do catalisador) com auxílio de um medidor de pH (MB-10 Marte[®] de bancada) usando um eletrodo combinado de vidro e prata/cloreto de prata, calibrado com soluções tampão de pH 4 e 7, antes de cada medida.

Toda a água usada na limpeza das vidrarias foi previamente destilada em um Destilador GFL e posteriormente deionizada em um Deionizador Permutation.

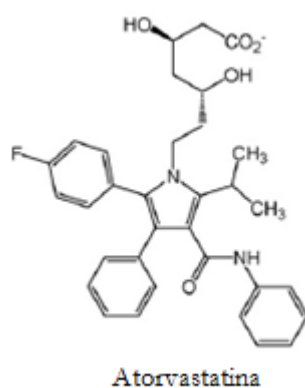


Figura 2.1. Estrutura molecular do fármaco atorvastatina cálcica (adaptada de NIROGI *et al.*, 2007).

2.4 Síntese dos catalisadores de TiO₂

A síntese dos filmes de titânia foi feita com base em trabalhos existentes na literatura (PENG e CHEN, 2004; FENG *et al.*, 2008; LIU e AYDIL, 2009; MU *et al.*, 2012). A primeira etapa consistiu na limpeza dos substratos de vidro. As placas de vidro (2,5 cm x 2,5 cm x 0,2 cm) jateadas com alumina e sílica foram imersas em banho ultrassônico com acetona, álcool isopropílico e etanol por dez minutos para cada reagente. Depois foram lavadas com água ultrapura e deixadas em solução de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹ por 1 h.

A solução de síntese dos filmes foi preparada a partir da mistura de 15 mL de ácido clorídrico, 15 mL de solvente e 0,5 mL de precursor de TiO₂, como mostrado na Figura 2.2, sendo que as combinações de reagentes utilizadas estão listadas na Tabela 2.2. O sistema foi mantido em agitação até formar uma solução transparente. Uma placa de vidro foi colocada inclinada contra a parede de uma autoclave de aço inoxidável revestida por politetrafluoretileno contendo a solução de síntese. Em seguida, a solução e a placa foram levadas a estufa (De Leo, modelo A3 DGtemp) a 150 °C por 8 h

Foi feito um estudo da influência do tempo (8 ou 16 h) e da quantidade de precursor de TiO₂ (0,5 ou 1 mL) na síntese apenas para as amostras responsáveis por maior taxa de degradação fotocatalítica do fármaco. Esses dados estão apresentados na Tabela 2.2.

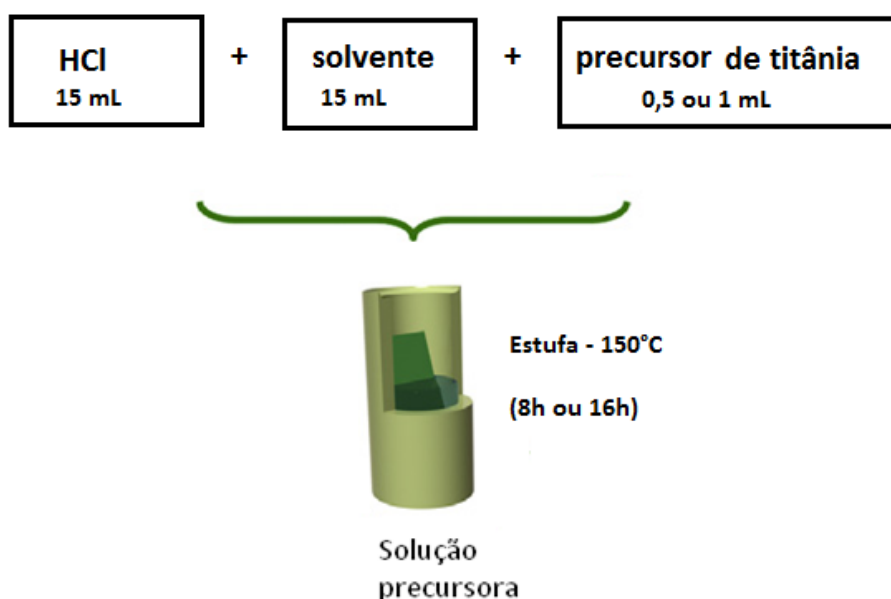


Figura 2.2. Esquema da síntese dos filmes catalíticos de titânia.

Também foi feita a síntese de filmes de titânia sobre esferas de vidro de 0,4 cm de diâmetro cada uma. A metodologia aplicada foi semelhante, no entanto a placa de vidro foi substituída por um conjunto de 100 esferas que foram colocadas em autoclave contendo a solução de síntese composta por 0,5 mL de isopropóxido de titânio e 15 mL de etilenoglicol e 15 mL de ácido clorídrico. A mistura foi colocada em mufla a 150° por 8 h. Para o recheio do reator de leito fixo em cada reação foram necessários 0,660 g de catalisador, totalizando uma batelada de 4 autoclaves com 100 esferas.

Tabela 2.2. Nomenclatura e relação dos solventes utilizados na síntese das amostras de TiO₂.

Amostra	Solvente (15 mL)	Isopropóxido de titânio	Butóxido de Titânio	Tempo de síntese
BA8	Água	-	0,5 mL	8 h
BE8	etilenoglicol	-	0,5 mL	8 h
BEt8	etanol	-	0,5 mL	8 h
BB8	butanol	-	0,5 mL	8 h
2BA8	Água	-	1,0 mL	8 h
BA16	Água	-	0,5 mL	16 h
IA8	Água	0,5 mL	-	8 h
IE8	etilenoglicol	0,5 mL	-	8 h
IEt8	etanol	0,5 mL	-	8 h
IB8	butanol	0,5 mL	-	8 h
2IE8	etilenoglicol	1,0 mL	-	8 h
IE16	etilenoglicol	0,5 mL	-	16 h

2.4.1 Catalisadores a base de Ag/TiO₂

Filmes de Ag/TiO₂ foram preparados a partir do catalisador IE8. Primeiro foi sintetizado o filme de titânia a partir de uma solução contendo isopropóxido de titânio, etilenoglicol e ácido clorídrico, conforme a metodologia mencionada no item 2.4. A deposição de prata no filme foi realizada da seguinte maneira:

- Imersão do filme de TiO₂ em uma solução de AgNO₃ (0,1 mol L⁻¹ ou 0,01 mol L⁻¹) com altura de 1 cm acima do filme por 15, 30 ou 60 min para deposição da prata
- Lavagem do filme com água destilada e deionizada.
- Secagem do filme em estufa (60°C) por 30 min.

- Ativação no filme no UV (70 W m⁻²) por 1 ou 3 h utilizando lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão sem revestimento da camada de fósforo (Philips HPL-N de 125 W) para conversão dos íons Ag⁺ em Ag⁰.

Tabela 2.3. Nomenclatura das amostras de Ag/TiO₂ sintetizadas com etilenoglicol e isopropóxido de titânio por 8 h.

Amostra	Concentração de AgNO₃	Deposição de Ag	Ativação no UV
0,1Ag	0,1 mol L ⁻¹	30 min	1 h
Ag30	0,01 mol L ⁻¹	30 min	1 h
Ag15	0,01 mol L ⁻¹	15 min	1 h
Ag60	0,01 mol L ⁻¹	60 min	1 h
Ag30-3	0,01 mol L ⁻¹	30 min	3 h

2.5 Sistema fotocatalítico

A atividade fotocatalítica dos catalisadores sintetizados sobre vidro foi avaliada em ensaios de degradação do fármaco atorvastatina por fotocatalise heterogênea. Os ensaios foram realizados em um reator descontínuo do tipo batelada com radiação ultravioleta ou visível.

2.5.1 Reator batelada

Foi utilizado nos experimentos um reator batelada de 50 mL de capacidade, o qual foi mantido isolado do meio externo através de uma câmara revestida com papel alumínio para evitar perdas de radiação.

O reator foi encamisado para promover circulação de água a 30 °C através de um banho termostático (Thermo Scientific, modelo Haake DC30 W46). A fim de monitorar a temperatura, usou-se um termopar do tipo K imerso na solução.

O sistema foi mantido aerado através do uso de um compressor de ar de 15 W (CX-100) que forneceu uma vazão de $16,4 \text{ mL s}^{-1}$ de ar, a qual foi estipulada em ensaios preliminares.

Foi empregada uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão (Philips HPL-N de 125 W) como fonte de radiação, sendo que a sua distância foi fixada de forma que a solução recebesse maior radiação possível, 65 W m^{-2} (UV) e 120 W m^{-2} (visível), medidas com auxílio de um radiômetro (Cole-Parmer Instrument, radiometer series 9811) e um piranômetro (Kimo), e assim permitisse a ocorrência das reações de oxirredução na superfície do catalisador. O bulbo da lâmpada usada como fonte de UV foi modificado retirando a camada de fósforo, responsável pela absorção dos raios de UV de 360 nm, assim a emissão da lâmpada situou-se na faixa de 300 a 690 nm. Nos ensaios irradiados com luz visível, foi utilizado um filtro de policarbonato a fim de bloquear a passagem de radiação com comprimentos de onda menores de 390 nm.

Para a coleta de amostras foi utilizado com um sistema seringa-cateter acoplado no reator. O aparato experimental pode ser observado na Figura 2.2.

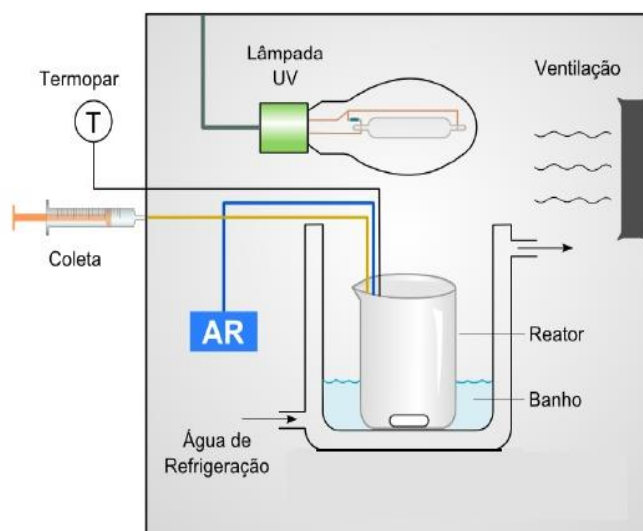


Figura 2.3. Esquema do aparato experimental utilizado.

2.5.2 Reator tubular

Também foram feitos ensaios de degradação fotocatalítica utilizando um reator tubular recheado com esferas de vidro revestidas por titânia. O aparato experimental consistiu num reator de boro-silicato de 20 cm de comprimento e 2 cm de diâmetro que foi colocado em uma caixa de madeira revestida por alumínio a fim de evitar perdas de radiação. O sistema contou com duas lâmpadas de vapor de mercúrio de alta pressão (Philips HPL-N de 125 W) fornecendo radiação de 80 W m⁻² (UV). Foi garantida a iluminação total e homogênea de todos os lados do reator.

Um reservatório contendo 600 mL de solução de fármaco foi colocado em cima da caixa, permitindo a sua entrada no reator por gravidade. O fármaco deixava o reator numa vazão de 120 L h⁻¹ e era bombeado de volta ao reservatório por meio de uma bomba centrífuga (Visiograf BM30) de 37 W e vazão máxima de 1800 L h⁻¹.

A vazão do fármaco na saída do reator para a bomba foi controlada por uma válvula de bola. Foram utilizadas mangueiras de silicone de 3 mm de diâmetro externo na entrada e saída do reator. Um esquema do aparato experimental está ilustrado na Figura 2.4.

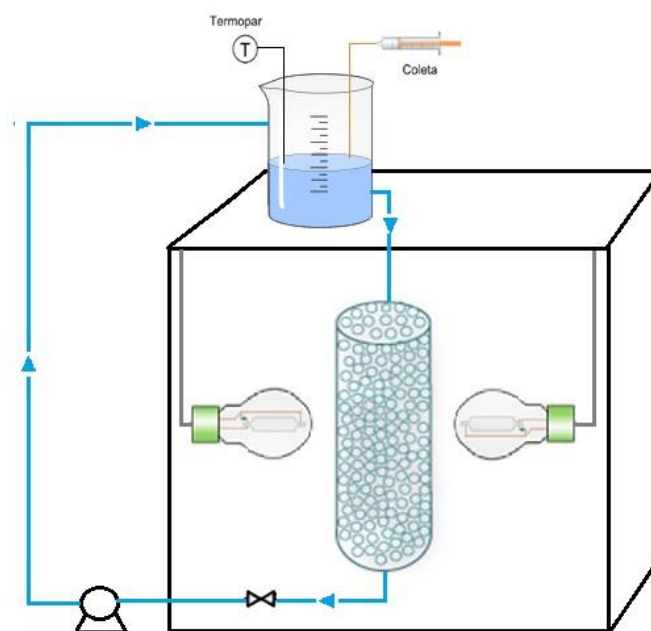


Figura 2.4. Esquema do reator de leito de esferas utilizado.

2.5.2 Solução aquosa do fármaco

A solução padrão de 25 mg L⁻¹ de atorvastatina cálcica foi preparada em um balão volumétrico de 1 L. Primeiramente foi realizada a pesagem de 25 mg do fármaco em pó, que foi adicionado ao balão volumétrico. Completou-se o volume do balão com água destilada e deionizada. As soluções aquosas de atorvastatina foram mantidas em agitação magnética vigorosa a fim de promover sua completa solubilização por, aproximadamente, 3 horas.

Construção da curva de calibração

Para relacionar a concentração do fármaco com a sua absorbância, foram realizadas medidas de absorbância de soluções de 5, 10, 15, 20 e 25 mg L⁻¹ no comprimento de onda correspondente ao ponto de máximo no espectro de absorção molecular (241 nm).

Primeiramente foi ajustado o comprimento de onda de máxima absorção e o espectrofotômetro foi zerado com uma cubeta contendo água destilada e deionizada. Iniciaram-se as medidas de absorbância das soluções com concentrações conhecidas, que foram relacionadas com base na lei de Beer (Equação 1.3).

Foi considerado que, para um mesmo comprimento de onda, o produto $\mathcal{E}b$ é constante e fornece o valor do coeficiente angular da reta absorbância X concentração, permitindo relacionar diretamente a medida de absorbância do fármaco com a sua concentração.

2.6 Ensaio fotocatalítico

Os valores ótimos de concentração, pH e temperatura para degradação da atorvastatina via fotocatalise heterogênea foram anteriormente obtidos em trabalhos de conclusão de curso (SIEVERS, 2012) e de iniciação científica do laboratório de Reatores (LARET) da UFRGS (XXII Salão de Iniciação Científica).

Os ensaios de fotocatalise totalizaram duas horas de experimento, sendo divididos em duas partes: i) etapa de escuro (90 min) - a qual consistiu no equilíbrio adsorção-dessorção da estatina na superfície do catalisador sem uso de irradiação e ii) etapa de reação (30 min) - a qual foi conduzida com uso de radiação UV ou visível e coleta de amostras em tempos pré-determinados.

A solução de atorvastatina teve seu pH medido e ajustado, quando necessário, para 7 (ponto ótimo) com auxílio de um medidor de pH (MB-10 Marte[®] de bancada) usando-se um eletrodo combinado de vidro e prata/cloreto de prata, calibrado com soluções tampão de pH 4 e 7. Reservou-se 2,0 mL desta solução para análise da concentração inicial.

O reator foi carregado com 50 mL da solução e o filme catalítico suportado em vidro foi adicionado. A massa de catalisador contida no filme foi estabelecida pela diferença entre a massa da placa revestida pelo filme e a massa da placa de vidro lavada e tratada. O sistema foi mantido com oxigenação e sem presença de radiação por 90 min (equilíbrio adsorção-dessorção).

Após a etapa de escuro, iniciou-se a etapa de reação, na qual amostras de 2,0 mL foram coletadas nos tempos 0, 5, 15 e 30 min através de sistema seringa-cateter e armazenadas em frascos âmbar para posterior análise de absorvância.

As medidas de absorvância foram efetuadas em espectrofotômetro UV/Vis de feixe duplo (Varian, Cary 100) num comprimento de onda de 241 nm, sendo utilizadas cubetas de quartzo com 1,0 cm de caminho óptico. A absorvância lida foi relacionada em uma curva de calibração para cálculo das concentrações, obedecendo à lei de Beer.

Os testes realizados no reator de leito fixo apresentaram metodologia semelhante. Em todos os experimentos o reator partiu com seu volume completo por esferas de vidro com massa média de catalisador de impregnado (0,660 g), a qual foi obtida pela diferença entre a massa das esferas antes e depois de passarem pela reação solvo térmica, e pela solução de contaminante (20 mL).

Foi estabelecido o mesmo tempo de equilíbrio adsorção-dessorção do fármaco nos poros do catalisador (90 min). As coletas das alíquotas foram realizadas a cada 30 min, totalizando um tempo de reação fotocatalítica de 5 h.

2.6.1 Testes Preliminares

Fotólise

Foi realizado um ensaio prévio da fotólise da atorvastatina, o qual consistiu na aplicação da mesma metodologia descrita no item 2.6, só que sem a presença do catalisador. Esse ensaio foi necessário para fins de comparação com os ensaios fotocatalíticos e, portanto, estabelecer qual é a taxa de degradação com presença de catalisador.

Estudo Cinético

Estabelecimento da etapa limitante

A fim de assegurar que a etapa limitante da reação fotocatalítica fosse a reação superficial foram feitos alguns experimentos para verificar os efeitos difusivos.

Os experimentos se basearam em testes fotocatalíticos da degradação da estatina com diferentes vazões de ar (1,0, 6,5, 16,4 e 28,0 mL s⁻¹) fornecidas pelo compressor, as quais foram medidas com auxílio de um bolhometro e um cronômetro. O medidor de vazão utilizado foi composto de três peças: o corpo, confeccionado em vidro e com escala de graduação gravada na parte externa; a mangueira de látex ou silicone, que conduz o ar para dentro do corpo do medidor; e a pera de borracha, que armazena a solução de sabão e, ao ser pressionada, coloca a mesma na entrada do medidor para formação da bolha. O procedimento da medição da vazão de ar se deu da seguinte maneira, fixou-se uma distância (em mL) a ser vencida pela bolha de sabão e foi cronometrado o tempo (em s) que a bolha levou para percorrer esta distância utilizando as 4 vazões do compressor.

Determinou-se então, a partir dos testes fotocatalíticos, que quando o aumento da vazão de ar não influenciasse mais a taxa de reação, o controle da difusão externa estava suprimido, logo a cinética passaria a ser fornecida pela etapa da reação superficial.

Equilíbrio adsorção-dessorção

Para averiguar o equilíbrio de adsorção-dessorção foram realizados ensaios sem a presença de irradiação para determinar o tempo mínimo de contato entre a estatina e o catalisador. Os experimentos foram feitos com as mesmas condições de temperatura, pH e concentração já estabelecidas.

As amostras foram coletadas nos tempos 0, 30, 60, 90, 120 e 150 minutos, sendo a amostra no tempo zero retirada antes da adição do catalisador imobilizado a fim de determinação da concentração inicial.

Variáveis significativas

Irradiação Luminosa

Foram feitos ensaios preliminares a fim de avaliar a influência da irradiação luminosa na taxa de degradação do contaminante e assegurar que a operação do reator fosse feita na faixa irradiação em que pequenas flutuações de intensidade causassem o menor impacto possível na taxa de reação. Para verificar a faixa ótima de operação, foram realizados experimentos com diferentes posições da lâmpada de UV a fim de fornecer diferentes fluxos de radiação: 34, 47, 57 e 65 W m⁻², medidos com radiômetro (Cole-Parmer modelo 9811-50), cujo sensor é sensível ao comprimento de onda de 365 nm.

Para determinar a irradiação emitida pela lâmpada, acoplou-se o sensor do radiômetro no interior do reator de forma que ficasse posicionado na mesma altura que a camada de líquido da solução do contaminante. O leitor do radiômetro permaneceu do lado de fora da caixa de madeira que envolvia o reator, permitindo, dessa maneira, que a leitura do fluxo luminoso pudesse ser realizada de tempos em tempos. Estabeleceu-se que a lâmpada atingia sua irradiação máxima, sem oscilações, em 15 min.

Volume Reacional

A fim de estimar o efeito do volume na taxa de degradação do fármaco foram realizados ensaios com volumes reacionais de 40, 50 e 60 mL para a mesma quantidade de catalisador. Os volumes foram estipulados de forma que a variação máxima do volume de fármaco no reator não ultrapassasse 15% com a coleta de amostras. Os demais parâmetros, pH, intensidade da radiação, concentração do fármaco e temperatura foram mantidos constantes.

pH do Meio

Para avaliar o efeito do pH inicial do meio reacional sobre a taxa de degradação da estatina foram realizados ensaios de pH 5, 7, 9 e 10. O pH da solução foi ajustado, quando necessário, utilizando soluções diluídas de ácido e base, os demais parâmetros, tais como temperatura, intensidade de radiação e concentração de estatina foram mantidos constantes.

Concentração do Contaminante

A influência da concentração inicial de atorvastatina sobre a reação de degradação fotocatalítica foi determinada a partir de ensaios com concentrações iniciais de 10, 17, 21 e 25 mg L⁻¹ de atorvastatina cálcica em trabalhos desenvolvidos anteriormente no Laboratório de Reatores, LARET, da UFRGS. Outros parâmetros como temperatura, intensidade de radiação e pH foram mantidos constante em todos estes experimentos. A temperatura de operação foi de 30 °C, o pH do meio reacional de 7,0 (pH natural da atorvastatina e ponto ótimo para o TiO₂).

Reação com catalisador EVONIK imobilizado em vidro

Para fins comparativos do desempenho do catalisador, foram feitas reações fotocatalíticas com TiO₂, fornecido pela Evonik, imobilizado em vidro. O método da imobilização foi anteriormente estudado (RODRIGUES, 2007). As reações fotocatalíticas foram baseadas na mesma metodologia mencionada anteriormente (item 2.6).

2.7 Caracterizações

Os filmes de titânia foram caracterizados através das técnicas de difração de raios X (DRX), espectroscopia de refletância difusa (ERD), perfilometria óptica, ângulo de contato e microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

As medidas de ERD foram feitas na placa de vidro com catalisador suportado em um espectrofotômetro UV-visível Cary 100 Scan Spectrophotometers, Varian com auxílio de uma esfera de integração.

As micrografias e espessuras das amostras foram obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) a 20,0 kV, usando um equipamento Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL JSM 6060 do Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS. Para análise de morfologia, foi retirado o filme de titânia do substrato de vidro. Já a espessura das amostras foi medida no próprio substrato de vidro, o qual foi colocado perpendicularmente no porta amostra. Em ambos os casos foi realizada a metalização com ouro.

A análise da composição dos filmes de TiO₂ e Ag/TiO₂ foi realizada no Centro de Nanociência e Nanotecnologia (CNANO) da UFRGS em microscópio eletrônico de varredura (MEV) com espectroscopia de energia dispersiva (EDS) da marca EVO CARL ZEISS, utilizando uma tensão de 20 kV e metalização com platina.

Os difratogramas de raios X foram obtidos através do difratômetro da marca Philips X'PERT, do Instituto de Física da UFRGS, utilizando radiação Cu-K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). A varredura foi feita de 20 a 70° na velocidade de 0,02°/passo e 5 segundos/passos, utilizando ângulo rasante sobre a placa de vidro com filme de TiO₂.

A rugosidade do filme foi medida por perfilometria óptica, no equipamento da marca AMBIOS XP-2, com ponteira piramidal de 2,5 μm de diâmetro e utilizou-se um filtro 2RC PC para cálculo das rugosidades. Foram feitas medidas no filme sobre o substrato e do substrato sem o filme. As medidas foram realizadas no Laboratório de Laser & Óptica no Instituto de Física da UFRGS.

Os testes de ângulo de contato foram feitos no Laboratório de Fotoquímica e Superfícies (LAFOS), no Instituto de Química da UFRGS. Para estes testes, uma microgota de água deionizada foi instilada em três pontos diferentes da superfície de cada amostra

(medida estática). As imagens de cada gota foram capturadas com auxílio do microscópio óptico Digital Blue QTX (magnificação de 60 vezes). A verificação do ângulo de contato (θ) foi obtida com auxílio do software Surftens® 3.0. Para cada gota foi realizada a medida do ângulo de contato três vezes e considerada a média destes resultados. Foi realizada uma média aritmética simples com os valores obtidos para cada gota. Considerou-se a superfície hidrofílica para $\theta < 90^\circ$ e hidrofóbica para $\theta > 90^\circ$.

Capítulo 3

Resultados e Discussão

Este capítulo se destina a apresentação e discussão dos resultados experimentais obtidos para os filmes de TiO₂ e Ag/TiO₂ sobre vidro. Primeiramente serão apresentados os resultados referentes à formação e às caracterizações do semicondutor. Serão ainda apresentados os resultados obtidos na degradação fotocatalítica da atorvastatina cálcica sob radiação de ultravioleta e de luz visível com os diferentes catalisadores sintetizados, bem como a caracterização dos catalisadores empregados. No Apêndice A há uma breve explicação sobre o método utilizado para determinação da energia de band gap dos filmes, o Apêndice B apresenta o método de imobilização do catalisador TiO₂ comercial, o qual foi utilizado para comparação do desempenho dos catalisadores sintetizados pelo método solvo térmico e o Apêndice C apresenta os resultados dos testes de degradação por fotocatalise da atorvastatina, empregando os catalisadores obtidos.

3.1 Formação dos filmes de TiO₂

Os filmes catalíticos sobre vidro foram formados por reação química solvo térmica em autoclave (150 °C) por 8 h e por 16 h. Todos os catalisadores (Figura 3.1) apresentaram uma superfície de coloração branca. A formação dos filmes de TiO₂ sobre o vidro ocorreu preferencialmente no lado jateado da placa. Alguns catalisadores tiveram massa depositada na parte lisa do vidro, no entanto essa se desprendia facilmente. Todavia, nas sínteses com etilenoglicol houve formação de filme de titânia fortemente aderido dos dois lados da placa de vidro, sendo que um lado teve sua massa removida para os testes fotocatalíticos, para que pudesse ser comparado com as demais.

Tabela 3.1. Comparação da massa de TiO₂ no substrato de vidro (2,5 x 2,5 x 0,2 cm³).

Amostra	Massa de TiO ₂ (g)	Espessura (μm)
BA8	0,0110	26,6
BE8	0,0380	88,7
BEt8	0,1071	246,3
BB8	0,0955	268,6
IA8	0,0558	36,8
IE8	0,0299	77,7
IEt8	0,0938	257,7
IB8	0,0872	216,7
2BA8	0,0320	93,2
2IE8	0,0493	95,0
BA16	0,0190	26,6
IE16	0,035	92,3

A massa (Tabela 3.1), a espessura, a morfologia (seção 3.2.1), a cristalinidade (seção 3.2.3) e a rugosidade (seção 3.2.5) dos filmes variaram de acordo com o par solvente-precursor utilizado na síntese.

**Figura 3.1.** Filmes de TiO₂ suportados em placas de vidro.

3.1.1 Impregnação de prata

Como será discutido posteriormente, no item 3.3.4, foi estudado o efeito da impregnação de prata nos filmes fotocatalisadores que mostraram maior desempenho da degradação fotocatalítica da atorvastatina sob luz visível. Essa síntese foi feita com

diferentes tempos de impregnação de prata ou diferentes tempos de ativação com UV da amostra. A prata é um metal nobre facilmente foto-reduzido à sua forma metálica e quando os íons Ag⁺ são reduzidos a Ag⁰ ocorre escurecimento dos catalisadores (Figura 3.2).

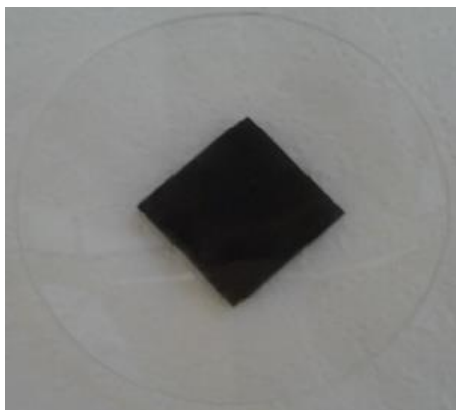


Figura 3.2. Catalisador Ag/TiO₂ suportado em placa de vidro.

3.2 Caracterizações

3.2.1 Morfologia

A atividade fotocatalítica está diretamente relacionada com a morfologia dos materiais, pois um material com partículas muito grandes pode ter baixo desempenho fotocatalítico devido à menor área superficial.

Como será apresentada nessa seção, a interação solvente/precursor afetou a morfologia do sólido, logo as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura foram agrupadas de acordo com o reagente precursor utilizado na síntese dos catalisadores (isopropóxido ou butóxido de titânio).

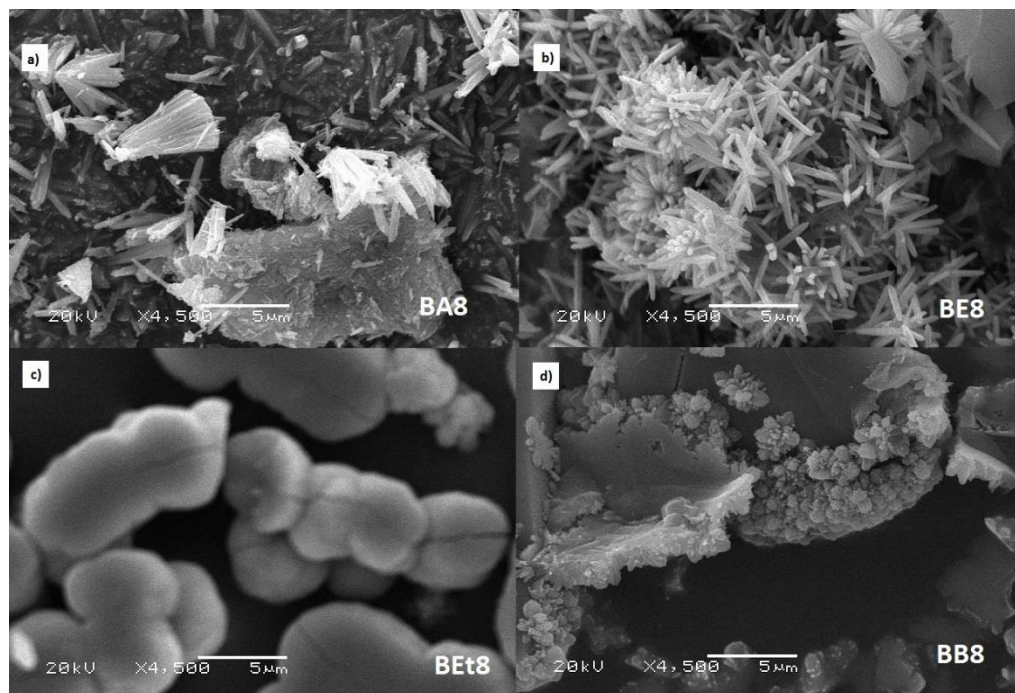


Figura 3.3. Imagens obtidas por MEV com ampliação de 4500 vezes das amostras sintetizadas a 150°C por 8 h, utilizando butóxido de titânio como precursor de TiO_2 e a) água deionizada, b) etilenoglicol, c) etanol e d) butanol como solvente.

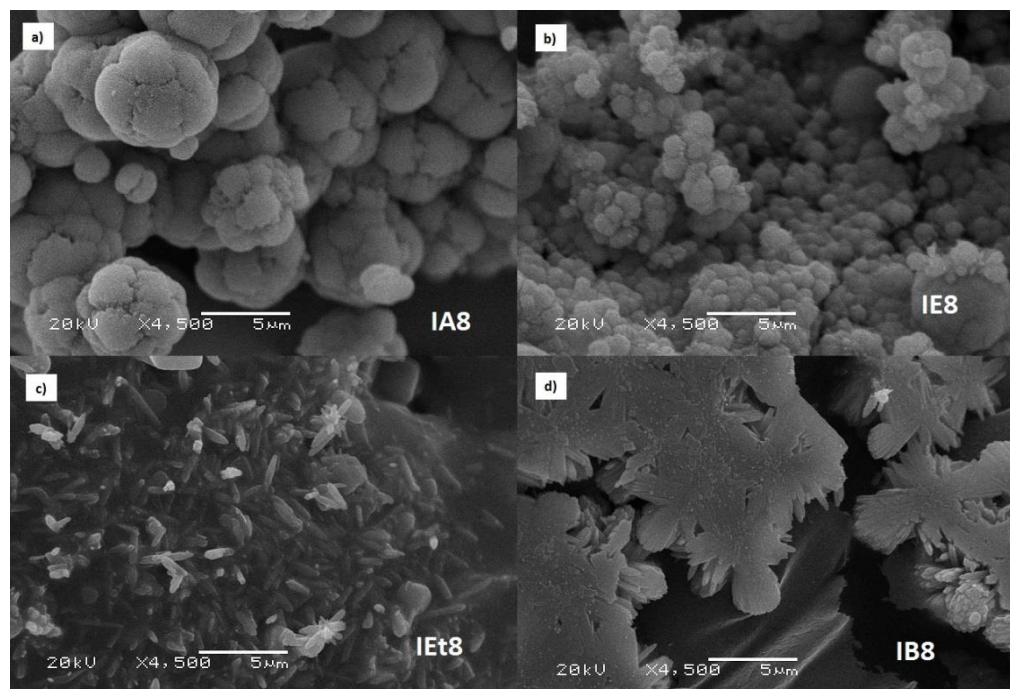


Figura 3.4. Imagens obtidas por MEV com ampliação de 4500 vezes das amostras sintetizadas a 150°C por 8 h, utilizando isopropóxido de titânio como precursor de TiO_2 e a) água deionizada, b) etilenoglicol, c) etanol e d) butanol como solvente.

Uma visão distante (ampliação de 4500 vezes) do material obtido com ambos precursores mostra a formação de uma microestrutura composta por partículas menores, (Figuras 3.3 e 3.4) .

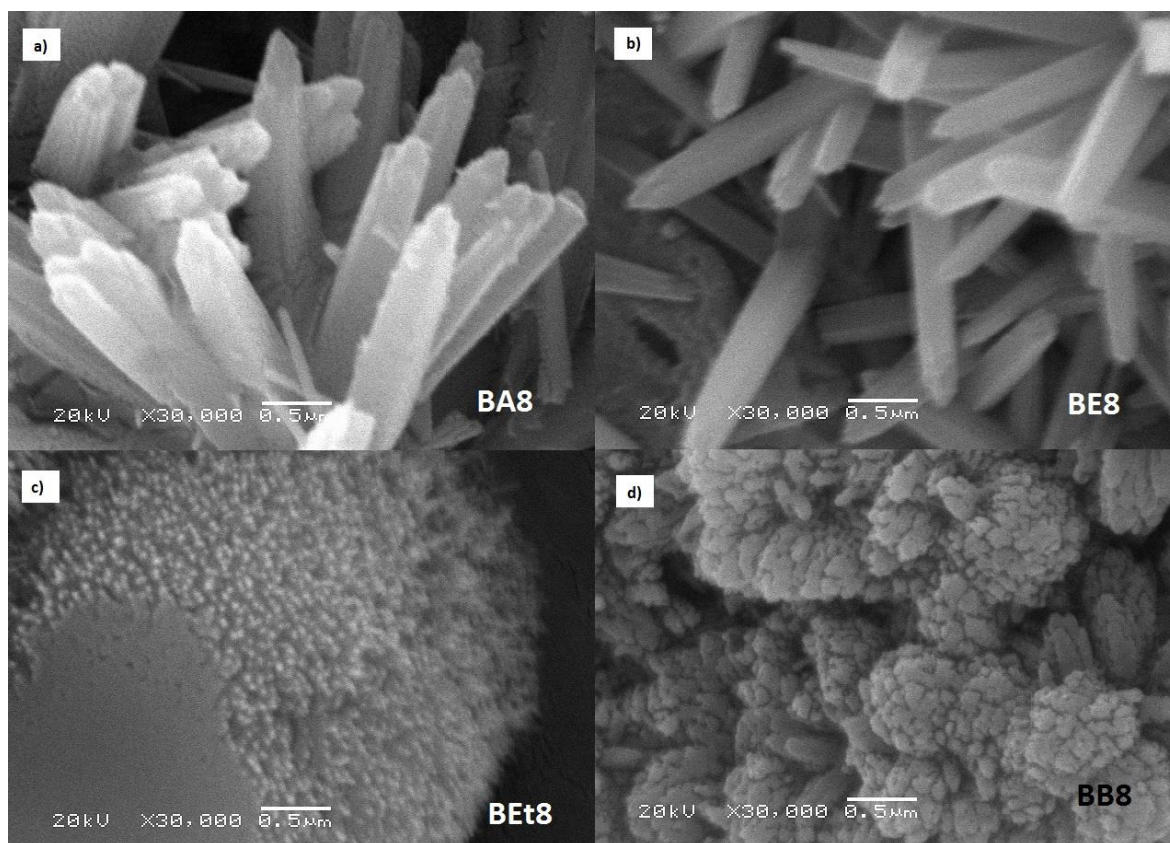


Figura 3.5. Imagens obtidas por MEV com ampliação de 30000 vezes das amostras sintetizadas a 150°C por 8 h, utilizando butóxido de titânio como precursor de TiO₂ e a) água deionizada, b) etilenoglicol, c) etanol e d) butanol como solvente.

Uma ampliação maior (30000 vezes) permitiu uma melhor avaliação dos cristais. As micrografias (Figura 3.5 e 3.6) mostram que é possível encontrar partículas que vão da escala micrométrica até a escala nanométrica. A barra com a escala de medida permite determinar os valores dos comprimentos e diâmetros das estruturas obtidas. A fim de obter valores médios para os comprimentos e diâmetros das estruturas formadas, para cada catalisador foi selecionado um grupo de estruturas semelhantes (bastões, esferas, blocos) que foram mensurados pela escala fornecida na micrografia, posteriormente foi realizada uma média com esses valores.

Na síntese com butóxido de titânio (Figura 3.5) verifica-se que as amostras obtidas com água deionizada (BA8) e com etilenoglicol (BE8) apresentam estruturas semelhantes a agulhas, por causa do crescimento fascicular. As agulhas da amostra BA8 têm comprimento médio de 4,17 μm e diâmetro médio de 417 nm, sendo que cada agulha é formada por um aglomerado de nanobastões de diâmetro médio de 167 nm. Já as agulhas da amostra BE8 têm comprimento médio de 2,5 μm e diâmetro médio de 417 nm e também são constituídas por agrupamentos de estruturas menores de diâmetro médio de 62,5 nm.

A formação de blocos e aglomerados, principalmente nas amostras BEt8 e BB8, pode ter sido ocasionada pelo processo de sinterização ou de precipitação de titânia, causado pela hidrólise muito rápida do butóxido de titânio (ZHANG *et al.*, 2000; ZHOU *et al.*, 2010 e MU *et al.*, 2012).

As nanopartículas da amostra sintetizadas com etanol tenderam a se agruparem em microesferas de diâmetro médio de 6,15 μm enquanto que as que foram obtidas a partir do butanol apresentaram agrupamentos de diâmetro médio de 0,8 μm

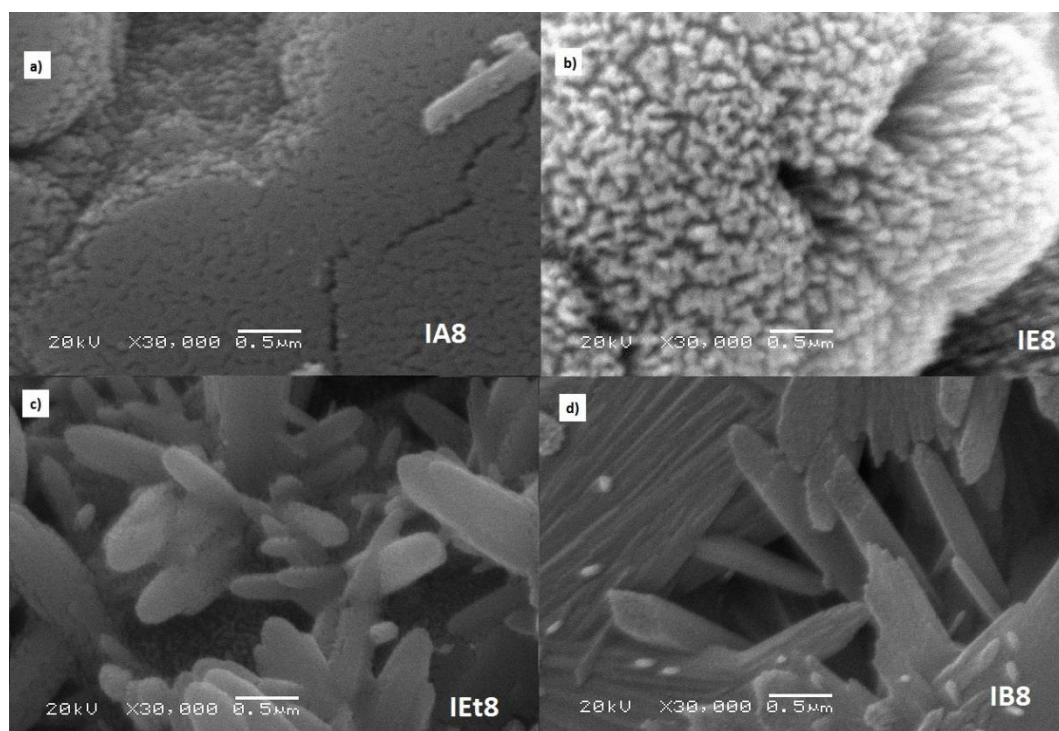


Figura 3.6. Imagens obtidas por MEV com ampliação de 30000 vezes das amostras sintetizadas a 150°C por 8 h, utilizando isopropóxido de titânio como precursor de TiO_2 e a) água deionizada, b) etilenoglicol, c) etanol e d) butanol como solvente.

Já na síntese com isopropóxido de titânio (Figuras 3.6) o uso de água deionizada e de etilenoglicol como solventes acarretou na formação de maiores agregados de nanoestruturas que se aglomeraram em microesferas. As microesferas obtidas a partir das sínteses com água e com etilenoglicol apresentaram diâmetro médio, respectivamente, de 5,83 μm e de 5,00 μm .

Verifica-se a presença de nanobastões de diâmetro médio de 52,2 nm para o catalisador IE8 e de 75,0 nm para o catalisador IA8.

A formação dos aglomerados se deve, provavelmente, à hidrólise rápida do isopropóxido de titânio e à precipitação de partículas de titânia, como anteriormente mencionado.

As amostras sintetizadas com etanol e butanol apresentaram crescimento fascicular, com formação de hastes de comprimento médio de 1,67 μm e de 2,72 μm , respectivamente. O diâmetro médio dos catalisadores IET8 e IB8 é de 333 nm e de 417 nm, respectivamente.

Também é possível verificar a presença de partes achatadas, as quais correspondem à parte do filme que ficou em contato com o substrato de vidro.

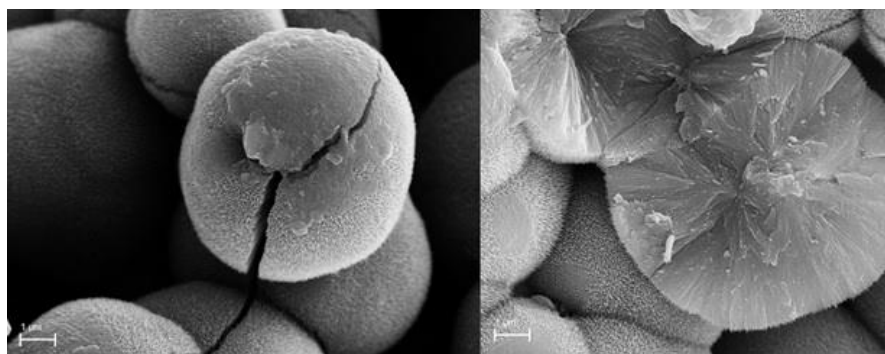


Figura 3.7. Amostra IE8 inteira e cortada longitudinalmente (ampliação de 30000 vezes).

Um corte longitudinal (Figura 3.7) na amostra IE8 mostra que a microesfera é composta por aglomerados de nanobastões. Cada bastão tem comprimento igual ao raio da microesfera.

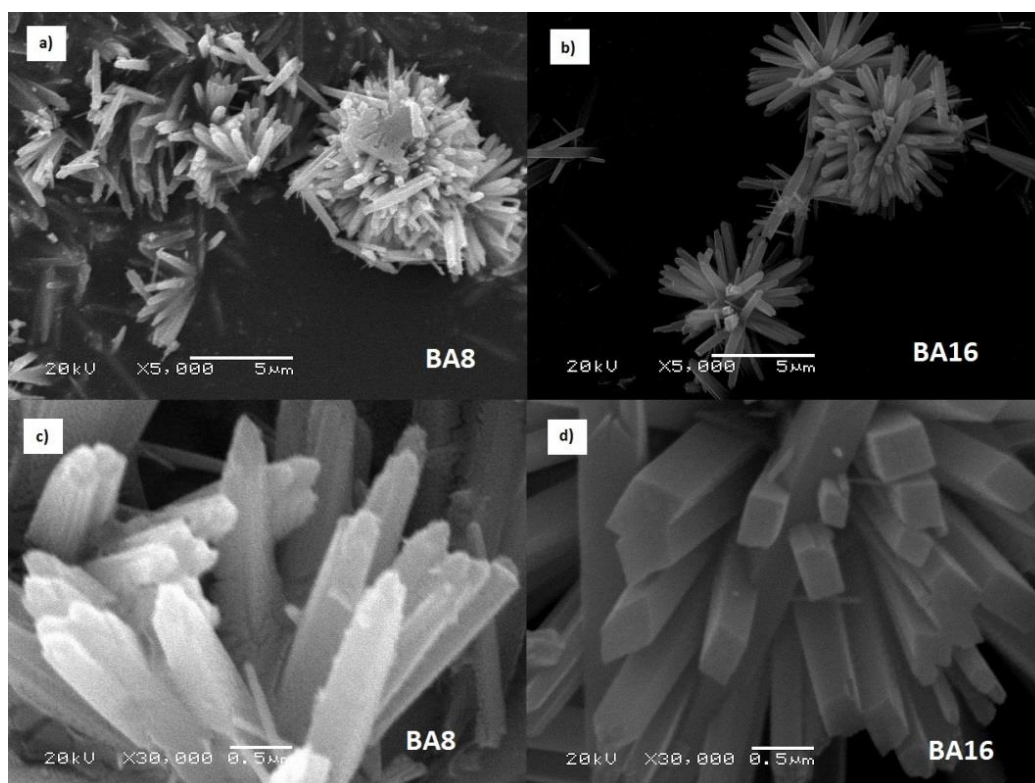


Figura 3.8. Imagens obtidas por MEV das amostras sintetizadas com água e butóxido de titânio por a) 8 h ampliada 5000 vezes, b) 16 h ampliada 5000 vezes, c) 8 h ampliada 30000 vezes e d) 16 h ampliada 30000 vezes.

O aumento do tempo de 8 h para 16 h na síntese com butóxido de titânio e água deionizada (Figura 3.8) acarretou na formação de bastões mais cristalinos, o que pode ser comprovado pela presença do topo quadrado, característica da cristalização da fase rutilo.

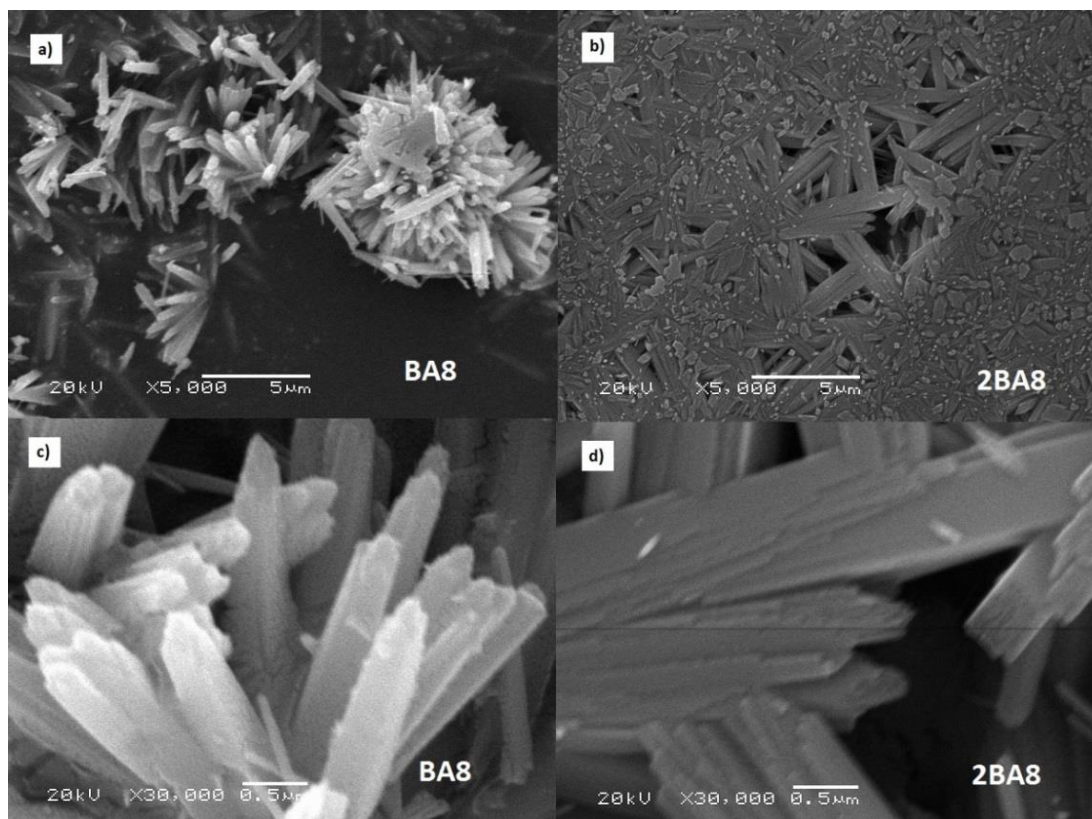


Figura 3.9. Imagens obtidas por MEV das amostras sintetizadas com água e diferentes quantidades de butóxido de titânio, sendo a) 0,5 mL de precursor ampliada 5000 vezes, b) 1,0 mL de precursor ampliada 5000 vezes, c) 0,5 mL de precursor ampliada 30000 vezes e d) 1,0 mL de precursor ampliada 30000 vezes.

Já o aumento da concentração de butóxido de titânio (Figura 3.9), gerou maiores aglomerados de bastões e sinterização de parte da amostra. A presença de bastões com topo quadrado também pode ser observada.

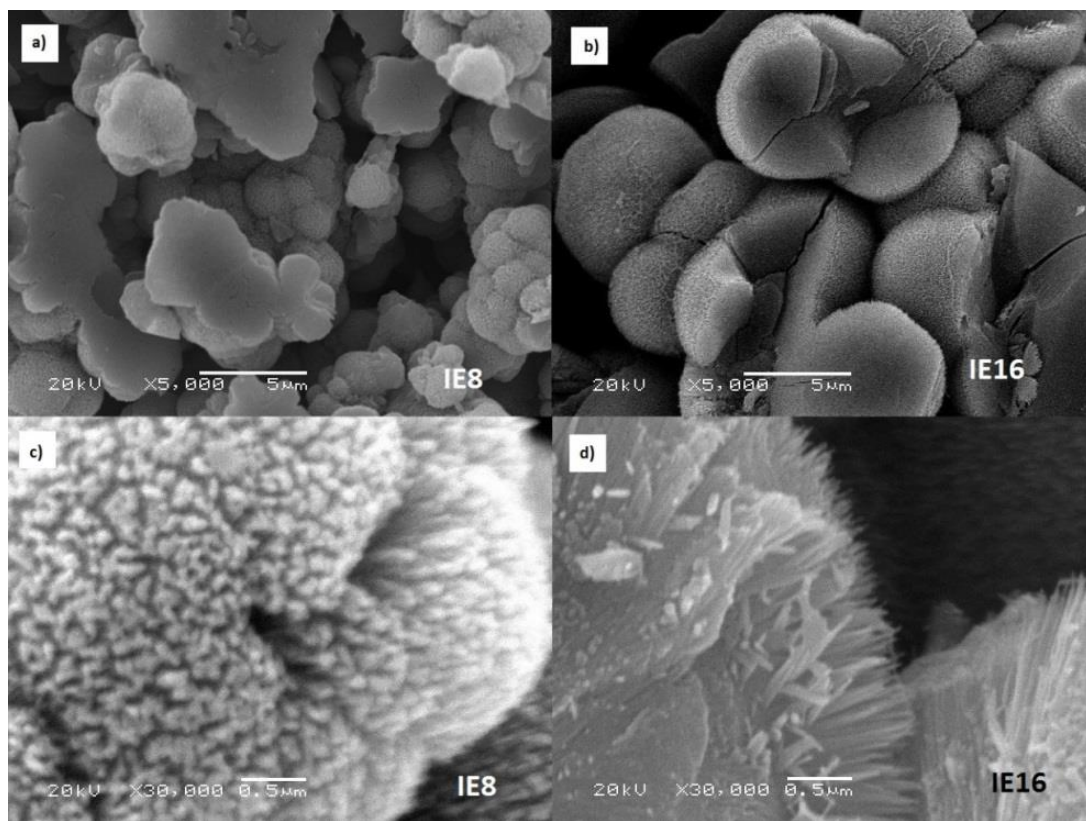


Figura 3.10. Imagens obtidas por MEV das amostras sintetizadas com etilenoglicol e isopropóxido de titânio por a) 8 h ampliada 5000 vezes, b) 16 h ampliada 5000 vezes, c) 8 h ampliada 30000 vezes e d) 16 h ampliada 30000 vezes.

No caso das amostras sintetizadas com etilenoglicol, o aumento do tempo de síntese de 8 h para 16 h (Figura 3.10) implicou na sinterização de parte da amostra e rompimento das microesferas.

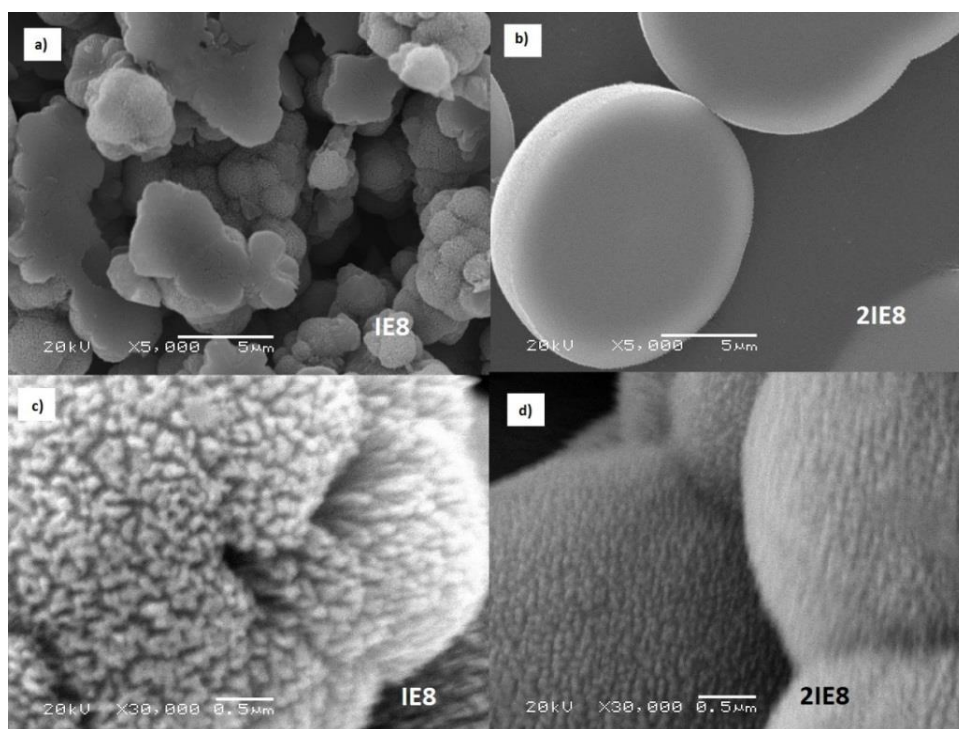


Figura 3.11. Imagens obtidas por MEV das amostras sintetizadas com etilenoglicol e diferentes quantidades de isopropóxido de titânio, sendo a) 0,5 mL de precursor ampliada 5000 vezes, b) 1,0 mL de precursor ampliada 5000 vezes, c) 0,5 mL de precursor ampliada 30000 vezes e d) 1,0 mL de precursor ampliada 30000 vezes.

O aumento da quantidade de isopropóxido de titânio na solução de síntese levou à formação de microsferas mais densas, contendo maior quantidade de nanobastões.

Catalisadores de Ag/TiO₂

A inclusão de prata nas amostras IE8 levou à deposição de partículas de prata metálica e da formação de cloreto de prata. A presença de prata pode ser percebida por nanocubos que se formaram ao redor da microsfera constituída por aglomerados de nanobastões de titânia (Figura 3.12).

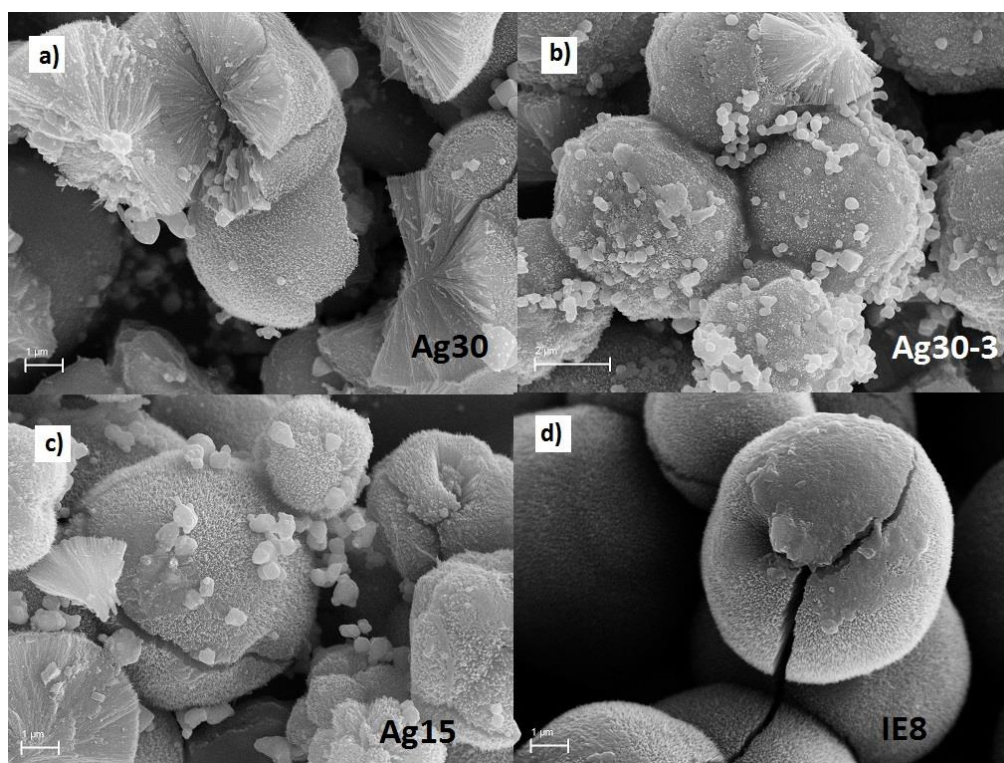


Figura 3.12. Micrografias dos catalisadores de Ag/TiO₂ e de TiO₂ ampliada 30000 vezes, considerando: a) deposição de prata por 30 min e ativação por 1 h, b) deposição de prata por 30 min e ativação por 3 h, c) deposição de prata por 15 min e ativação por 1 h e d) amostra original.

3.2.2 *Composição dos filmes*

A técnica de microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de espalhamento de energia permitiu a comparação da composição dos filmes de TiO₂ e de Ag/TiO₂, conforme pode ser observado nas Figuras 3.13 a 3.17. A Figura 3.13 mostra um mapeamento do catalisador impregnado com prata. A presença da prata pode ser observada pela formação de estruturas bem definidas ao redor da esfera de titânia.

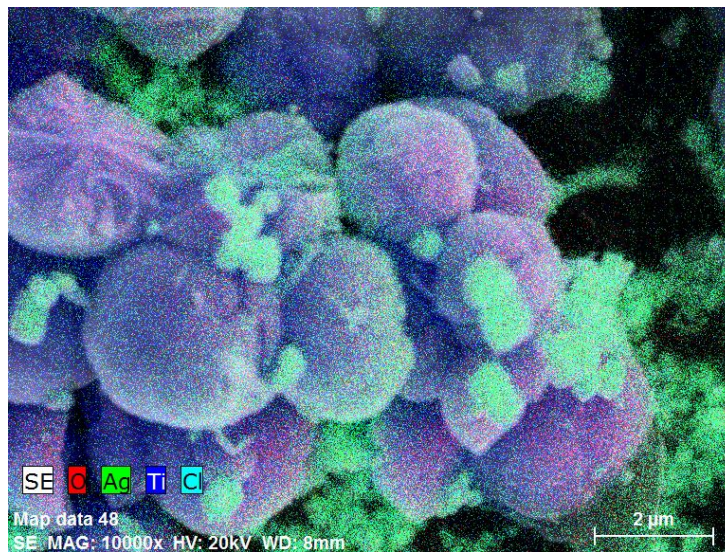


Figura 3.13. Mapeamento da composição dos filmes de Ag/TiO₂.

A Figura 3.14 mostra os elementos presentes na amostra contendo apenas titânia (IE8), enquanto que as Figuras 3.15, 3.16 e 3.17 mostram os elementos encontrados nos filmes de Ag/TiO₂.

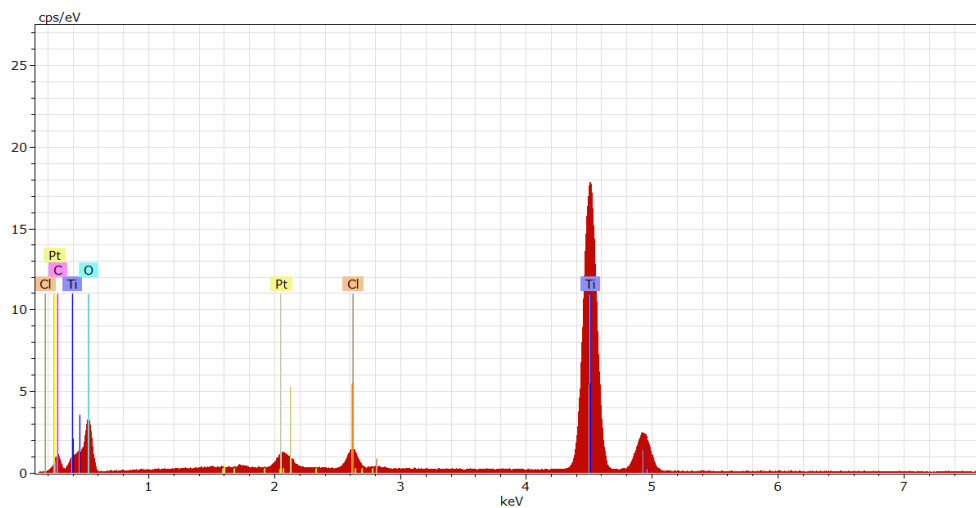


Figura 3.14. Análise da composição do catalisador IE8 contendo apenas TiO₂.

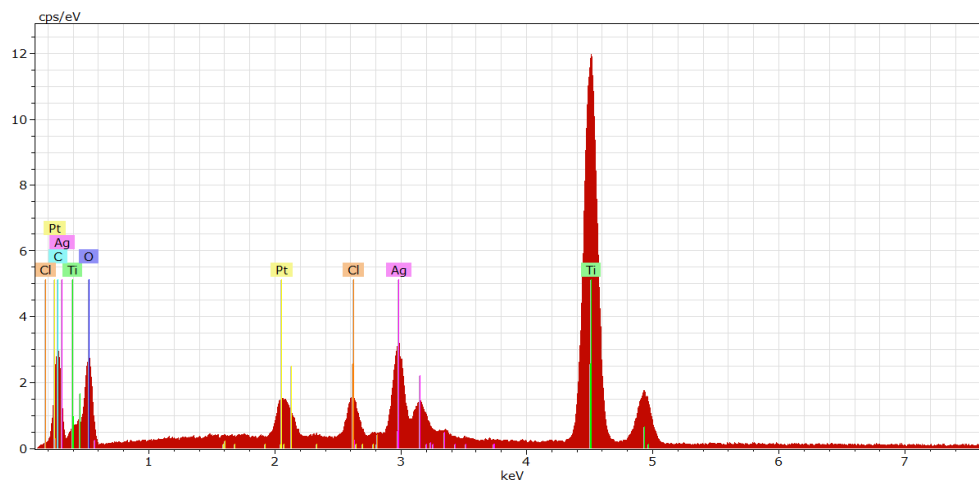


Figura 3.15. Análise da composição do catalisador Ag30-3.

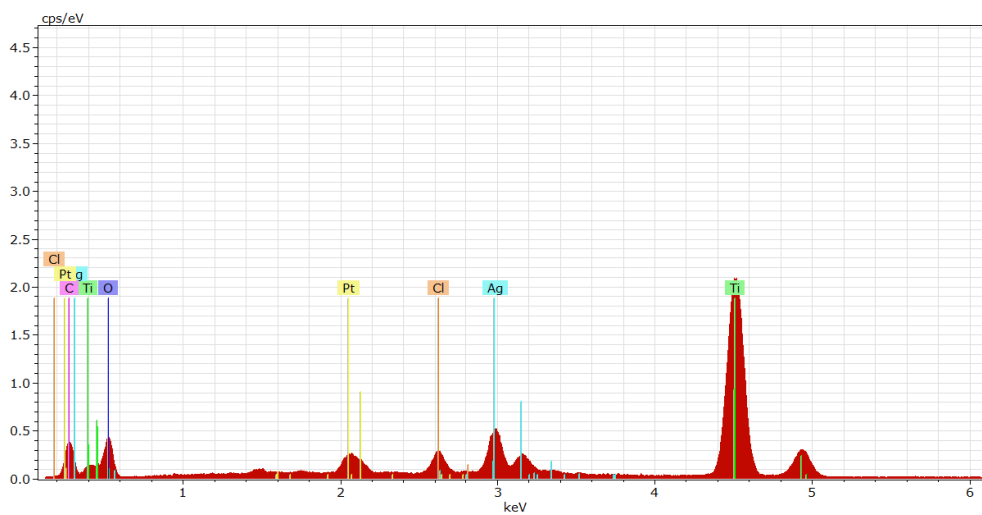


Figura 3.16. Análise da composição do catalisador Ag30.

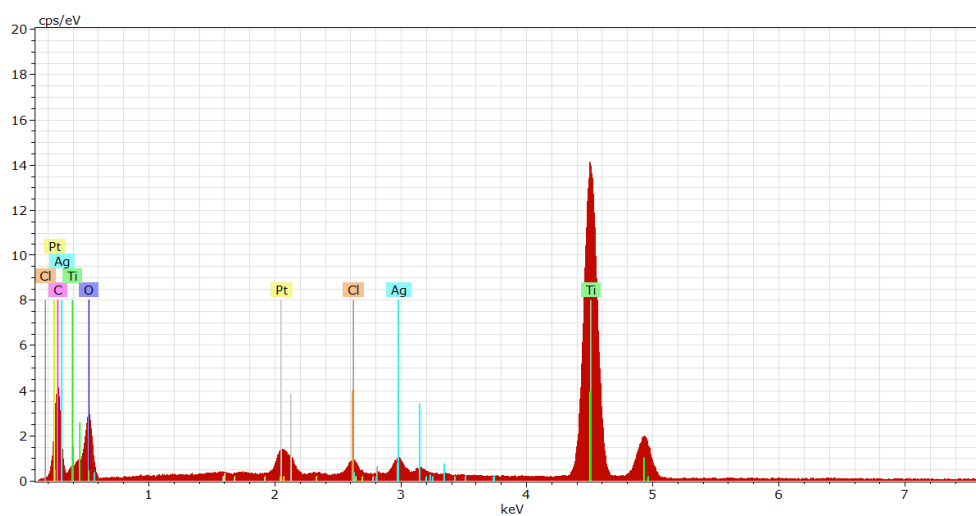


Figura 3.17. Análise da composição do catalisador Ag15.

Pelas as Figuras 3.14 a 3.17 foi possível construir a Tabela 3.2. A análise da Tabela 3.2 mostra que a impregnação com AgNO₃ por 30 minutos levou à formação de cerca de quatro vezes mais prata, sendo que ela está presente tanto na forma metálica quanto na forma de cloreto de prata, formado a partir de resíduos de HCl utilizados na síntese dos filmes de titânia que não foram totalmente removidos com a lavagem. Além disso, o aumento do tempo de ativação no ultravioleta converteu maior percentagem do sal em prata metálica. Salienta-se que a presença de platina é devido à metalização da amostra e que o carbono detectado é devido à fita onde foi colocada a amostra.

Tabela 3.2. Comparação do percentual em massa de cada elemento encontrado nos filmes sintetizados.

Amostra / % mássica	Ti	O	Ag	Cl
IE8	59,8	38,3	0,0	1,9
Ag30	55,8	30,4	11,7	2,1
Ag30-3	53,3	32,5	12,2	2,0
Ag15	56,8	39,2	3,0	1,0

3.2.3 Estrutura Cristalina

Os difratogramas obtidos pela técnica de difração de raios X (Figuras 3.18, 3.19, 3.20 e 3.21) informam que os filmes depositados sobre vidro são constituídos apenas da fase cristalina rutilo (JCPDS 00-0211276). A escolha do solvente/precursor acarreta mudanças na intensidade dos picos bem como orientação preferencial.

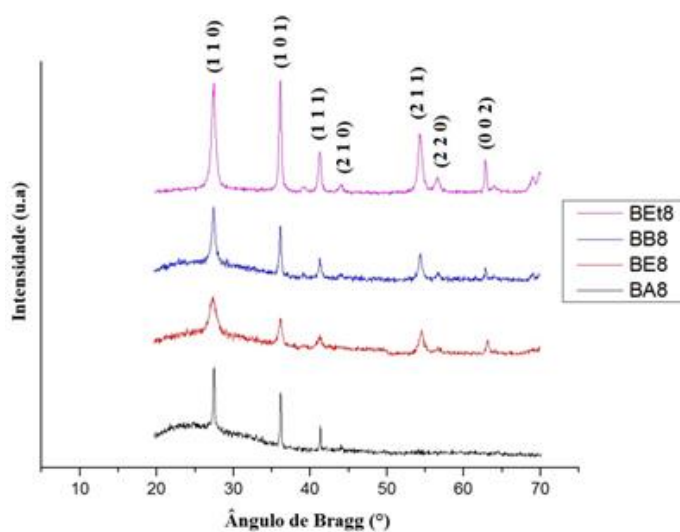


Figura 3.18. Difratogramas de raios X das amostras sintetizadas por 8 h, pelo método solvo térmico, utilizando butóxido de titânio como precursor.

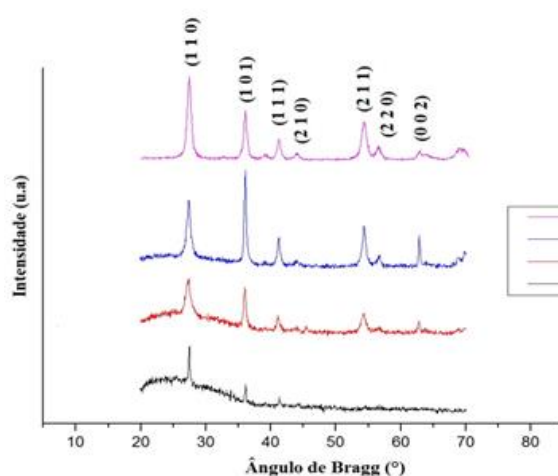


Figura 3.19. Difratogramas de raios X das amostras sintetizadas por 8 h, pelo método solvo térmico, utilizando isopropóxido de titânio como precursor.

As amostras sintetizadas com água (BA8, IA8 e BA16) apresentaram difratogramas com uma maior protuberância, ou seja, um desnível na linha de base dos picos correspondentes aos planos preferenciais de orientação, indicando a presença de material amorfo (vidro).

A pequena quantidade de massa depositada no vidro bem como a formação de uma camada muito fina também prejudicou a análise dos picos menos intensos dessas amostras, pois quando se trata de filmes finos é necessário que exista uma profundidade limite que permita a penetração dos raios X na amostra. Sendo assim, alguns picos menos intensos não foram detectados na análise de DRX.

As amostras mais cristalinas foram as obtidas com os pares butóxido de titânio – etanol e isopropóxido de titânio - etilénoglicol.

A amostra BEt8 foi a única a apresentar a mesma intensidade nos picos correspondentes às orientações (1 1 0) e (1 0 1).

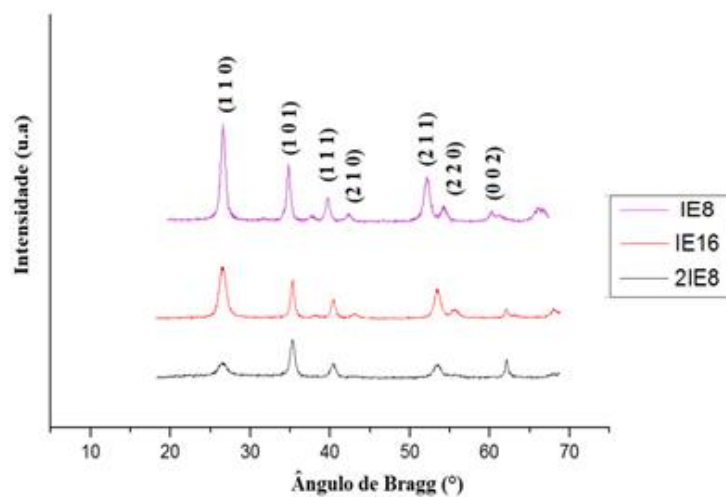


Figura 3.20. Difratogramas de raios X das amostras sintetizadas com etilénoglicol e isopropóxido de titânio.

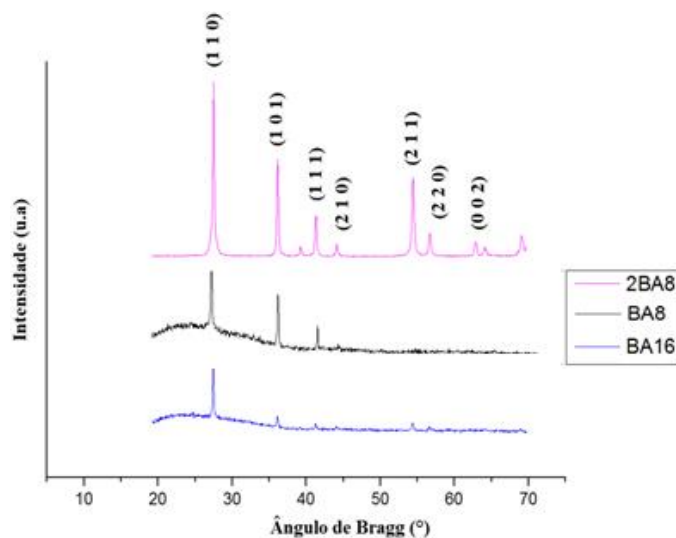


Figura 3.21. Difratomogramas de raios X das amostras sintetizadas com água e butóxido de titânio.

Os catalisadores IB8 (Figura 3.19) e 2IE8 (Figura 3.20) apresentaram maior intensidade no pico (1 0 1).

Na Figura 3.20 pode-se perceber que aumento tanto na concentração (2IE8) de isopropóxido de titânio como no tempo de síntese (IE16) levou à diminuição da cristalinidade das amostras quando comparadas à amostra original (IE8). Sendo que o uso de maior concentração de precursor de titânio acarretou na mudança do plano preferencial de orientação do (1 1 0) para o (1 0 1).

O aumento da concentração de butóxido de titânio (Figura 3.21) implicou no aumento da cristalinidade do catalisador (2BA8) quando comprado à amostra original (BA8). Entretanto o aumento no tempo de síntese para 16 h (BA16) levou à diminuição da intensidade dos picos no difratograma quando comparados à amostra sintetizada por 8 h (BA8).

Na amostra BA8 não há a presença dos picos correspondentes aos planos (2 1 1), (2 2 0), (0 0 2), esse fato se deve, provavelmente, à formação de um filme muito fino de catalisador que, devido aos limites de detecção do aparelho de raios X, impediu a identificação dos picos menos intensos.

Comparando a amostra contendo apenas titânia (IE8) e as amostras Ag/TiO₂, percebe-se que nas amostras com prata existe a presença de picos nos ângulos de Bragg de 32,3°, 38,2° e 46,3°, os quais estão ausentes na amostra original (Figura 3.22).

Pelo banco de dados (JCPDS nº 85-1355 e nº 04-0783), os picos nos ângulos 32,3° e 46,3° correspondentes aos planos cristalinos (1 1 1) e (0 0 2), respectivamente, são referentes ao sal AgCl enquanto o pico no ângulo 38,2° corresponde à orientação (1 1 1) e indica a presença de Ag⁰.

A formação do AgCl pode ter ocorrido devido a presença de íons Cl⁻ que não foram removidos na lavagem do catalisador, sendo assim, os íons Ag⁺ proveniente do sal AgNO₃ ligaram-se a esses cloretos.

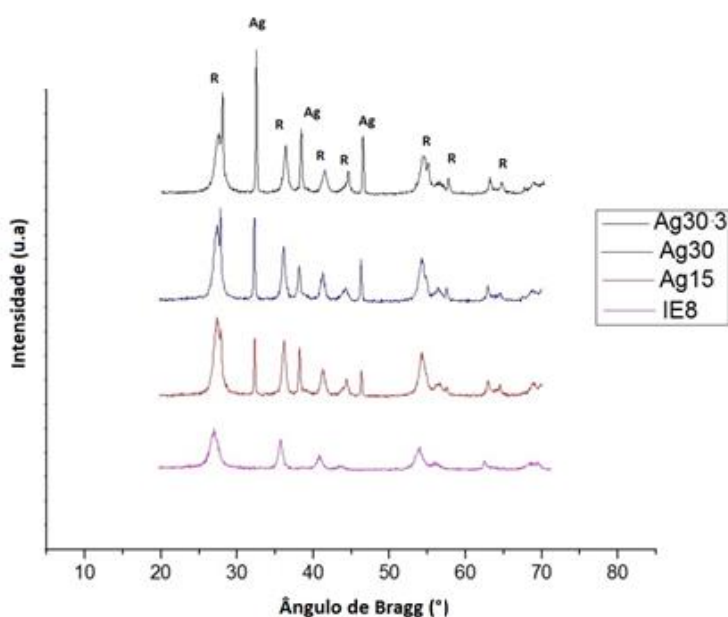


Figura 3.22. Comparação dos difratogramas de raios X das amostras dopadas com prata e da amostra original (IE8), sendo R referente à fase rutilo e Ag referente à presença de prata tanto como cloreto como na forma metálica.

O aumento do tempo de contato do catalisador com o sal AgNO₃ bem como o acréscimo do tempo de ativação no UV contribuíram com maior cristalinidade da amostra.

Observa-se também um aumento da intensidade dos picos relacionados à fase rutilo ocasionado pela interferência do íon Ag⁺ na matriz.

3.2.4 Energia de band gap

Para determinação das propriedades de fotoabsorbância foram realizadas análises de ERD (Espectroscopia de Refletância Difusa) na faixa de comprimento de onda de 200-600 nm. Pelo método de Kubelka-Munk (Apêndice A) e pela Equação 1.5 foi possível determinar os respectivos valores da energia de *band gap* (E_g), utilizando o gráfico absorvância versus comprimento de onda (Figuras 3.23, 3.24 e 3.25).

Os valores de energia de *band gap* e do comprimento de onda característico dos fotocatalisadores estão apresentados na Tabela 3.3. Verificou-se que os valores de *gap* não contribuíram significativamente na atividade fotocatalítica das amostras no UV, no entanto os semicondutores de menor *gap* mostraram-se mais promissores para uso como fotocatalisadores no visível (BE8 e IE8). As amostras sintetizadas com água (IA8 e BA8) apesar de apresentarem baixa barreira energética a ser vencida não foram ativas no visível.

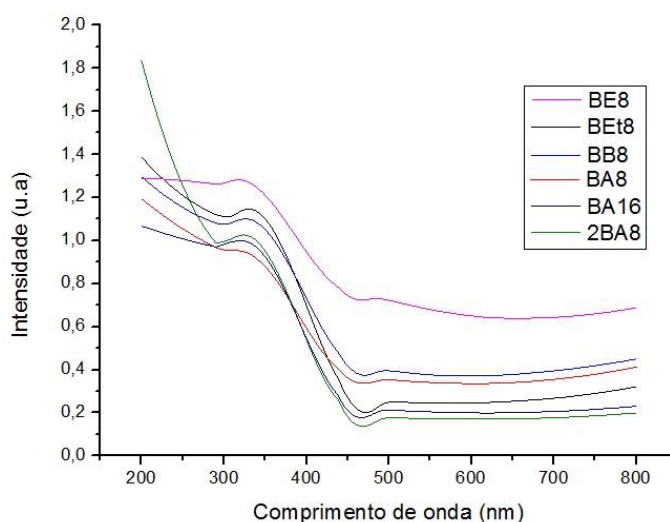


Figura 3.23. Espectro de absorvância em função do comprimento de onda das amostras de TiO₂ sintetizadas com butóxido de titânio.

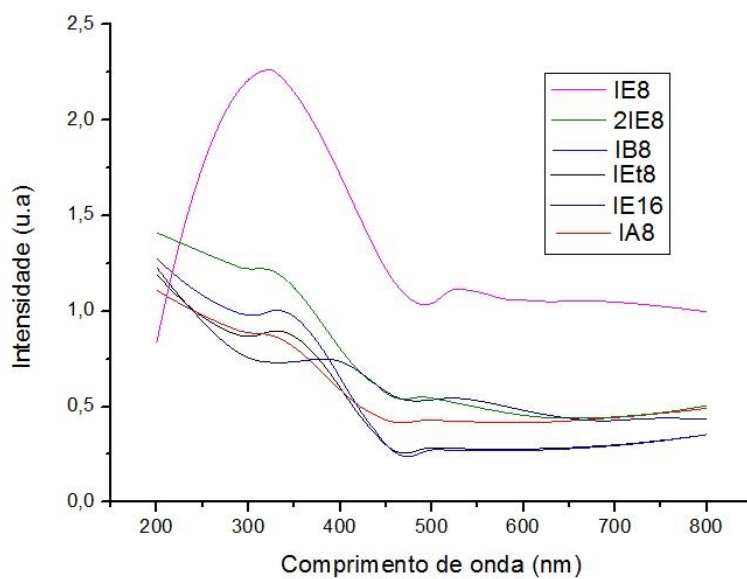


Figura 3.24. Espectro de absorvância em função do comprimento de onda das amostras de TiO₂ sintetizadas com butóxido de titânio.

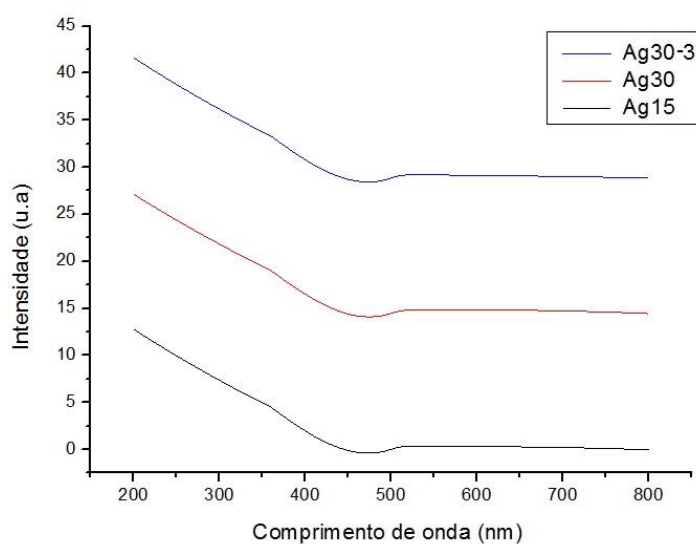


Figura 3.25. Espectro de absorvância em função do comprimento de onda das amostras de Ag/TiO₂.

Comparando o espectro de absorvância da amostra contendo apenas titânia, IE8 (Figura 3.23) com o espectro das amostras de Ag/TiO₂ (Figura 3.24), verifica-se que houve

um pequeno deslocamento da curva, indicando diminuição do comprimento de onda característico das amostras modificadas.

Tabela 3.3 Comparação do comprimento de onda característico (λ_g) e energia de *band gap* (E_g) dos semicondutores sintetizados.

Amostra	λ_g (nm)	E_g (eV)
BA8	504,2	2,46
BE8	586,6	2,11
BEt8	475,2	2,61
BB8	505,9	2,45
IA8	539,3	2,30
IE8	517,2	2,40
IEt8	492,2	2,52
IB8	489,0	2,54
2IE8	530,8	2,34
2BA8	463,2	2,68
BA16	467,3	2,65
IE16	481,6	2,57
Ag15	435,1	2,85
Ag30	435,7	2,84
Ag30-3	443,5	2,79

O aumento do *band gap* das amostras com prata não era esperado, no entanto esse resultado pode ter ocorrido devido a mudança na coloração do filme, que afetou os fenômenos de espalhamento de luz no equipamento e, por conseguinte, a absorbância no material. Todavia as faixas de *band gap* das amostras de Ag/TiO₂ ainda estão situadas na região da radiação visível, indicando que são catalisadores potencialmente ativos para fotocatalise na luz visível. Os comprimentos de onda das amostras estão situados dentro do espectro de emissão da lâmpada utilizada.

3.2.5 Rugosidade

A rugosidade é o conjunto de irregularidades, isto é, pequenas saliências e reentrâncias em uma superfície, e desempenham um papel importante no comportamento das estruturas, afetando o desempenho desses filmes.

Zhang *et al.* (2004) verificaram que a rugosidade de filmes está atrelada a molhabilidade do sólido, fator que influencia diretamente a capacidade de autolimpeza do sólido. Esses autores verificaram que o aumento da rugosidade em superfícies implica na elevação da área interfacial sólido-líquido, o que diminui a energia livre da superfície, proporcionando a elevação do ângulo de contato entre a superfície e a gota d'água. Em contrapartida, a redução da rugosidade de uma superfície proporciona a redução da área de contato interfacial sólido-líquido. Essa redução eleva a energia livre da superfície, o que aumenta a afinidade da gota de água com a superfície, diminuindo o ângulo de contato.

No presente trabalho, foi estudado o efeito do aumento do tempo de síntese e da concentração de precursor de titânio na rugosidade dos filmes, os resultados obtidos estão na Tabela 3.4. As medidas foram realizadas nos filmes sobre o substrato de vidro, também foram realizadas as medidas no substrato sem revestimento.

Maiores informações sobre os parâmetros de rugosidade bem como influência da rugosidade sobre acabamentos de superfícies podem ser encontrados na dissertação de mestrado de *Faccio* (2002).

As amostras sintetizadas com etanol e isopropóxido de titânio apresentam as maiores rugosidades, conforme pode ser observado na Tabela 3.4.

Nas amostras obtidas com água e butóxido de titânio o aumento do tempo de síntese acarretou em valores mais elevados dos parâmetros R_a e R_z , todavia o aumento da quantidade de precursor implicou no aumento dos parâmetros R_y e $R_{máx}$. Resultado semelhante foi observado para as amostras sintetizadas com etilenoglicol e isopropóxido de titânio.

A presença de prata levou à formação de filmes com superfície menos rugosa do que a amostra original (IE8).

Tabela 3.4. Perfil de rugosidade superficial dos filmes sintetizados no vidro.

Rugosidade (μm) / Amostra	R_a	R_q	R_y	R_z	$R_{\text{máx}}$
BE8	1,280	1,613	11,444	5,076	10,614
BB8	0,855	1,121	8,789	3,242	8,061
BEt8	0,783	0,999	9,404	2,832	7,385
BA8	0,730	1,342	12,339	4,749	10,173
2BA8	1,919	2,430	17,192	8,922	15,537
BA16	2,042	2,496	15,642	9,061	14,610
IA8	1,227	1,563	10,925	4,127	9,143
IB8	0,795	1,065	9,056	2,893	7,497
IEt8	4,473	5,831	41,207	23,899	36,315
IE8	1,517	1,999	17,163	5,351	17,163
2IE8	3,959	5,007	33,899	19,840	26,528
IE16	2,479	3,193	23,325	14,128	19,836
Ag30-3	1,225	1,529	10,281	4,620	8,998
Ag30	1,298	1,627	11,272	4,849	11,127
Ag15	1,280	1,598	10,981	4,787	9,385
vidro	0,596	0,782	5,109	2,386	4,885

Sendo que os parâmetros de rugosidade são definidos como:

R_a = rugosidade média, a qual é obtida pela distância média de um perfil desde sua linha média, sobre um comprimento medido.

R_y = distância entre o pico mais elevado e o vale mais baixo dentro de um comprimento medido de um perfil.

R_z = distância média entre os cinco picos mais altos e os cinco vales mais profundos dentro de um comprimento medido.

$R_{\text{máx}}$ = é o maior valor das rugosidades parciais que estão presentes no percurso de medição.

R_q = desvio médio quadrático em relação ao parâmetro R_a .

3.2.6 Ângulo de Contato

Para avaliar as propriedades hidrofóbicas ou hidrofílicas dos catalisadores e assim determinar a afinidade do catalisador com a molécula a ser degradada, foram feitas medidas do ângulo de contato formado entre o filme e a gota de água (Figuras 3.26, 3.27 e 3.28).

Os valores obtidos de hidrofobicidade envolvem também a conjugação de três fatores: a topologia da superfície (sua rugosidade), a espessura do filme e a sua composição química.

A Figura 3.26 mostra os resultados obtidos para as amostras de TiO₂ preparados em diferentes solventes e butóxido de titânio como precursor.

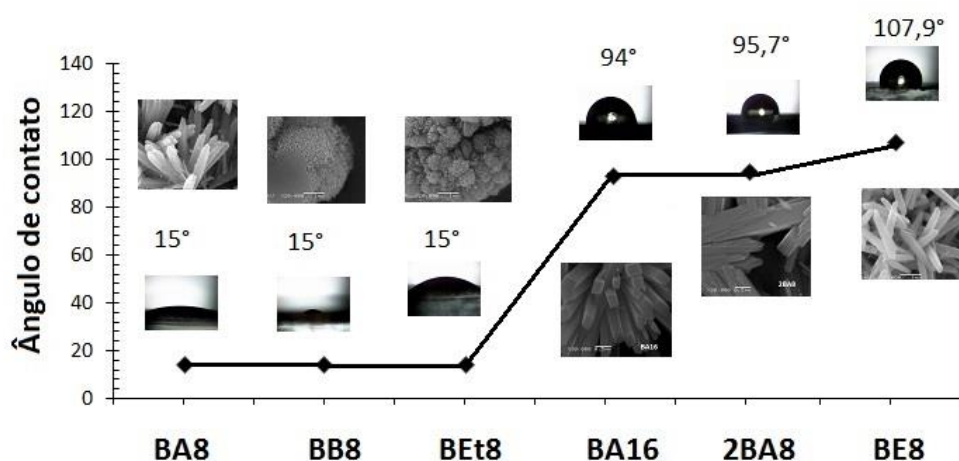


Figura 3.26. Ângulo de contato entre a gota de água e o filme formado pela síntese com butóxido de titânio.

As superfícies são denominadas hidrofóbicas, quando o ângulo de contato é maior que 90° ou como hidrofílicas, quando o ângulo de contato é menor que 90°. Ainda há a existência de casos extremos: quando o ângulo de contato é superior a 120° a superfície é chamada superhidrofóbica e quando este ângulo é zero, a superfície é chamada superhidrofílica.

Seguindo os critérios acima mencionados, os catalisadores obtidos a partir da síntese com butóxido de titânio (Figura 3.26) têm caráter preferencialmente hidrofílico, com

exceção da amostra BE8, que se mostrou hidrofóbica ($107,9^\circ$). As amostras BA8, BEt8 e BB8 apresentaram caráter super hidrofílico (ângulo de contato inferior a 15°).

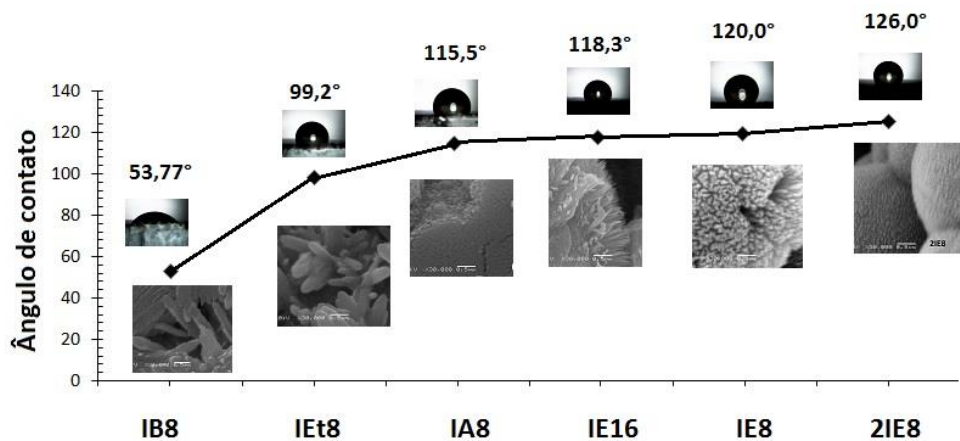


Figura 3.27. Ângulo de contato entre a gota de água e o filme formado pela síntese com isopropóxido de titânio.

Dentre as amostras que foram sintetizadas com o precursor isopropóxido de titânio (Figura 3.27), apenas a amostra IEt8 apresentou caráter hidrofílico ($53,77^\circ$). Os catalisadores IE8, 2IE8 e IE16 apresentaram a superfície superhidrofóbica (ângulo de contato superior a 120°).

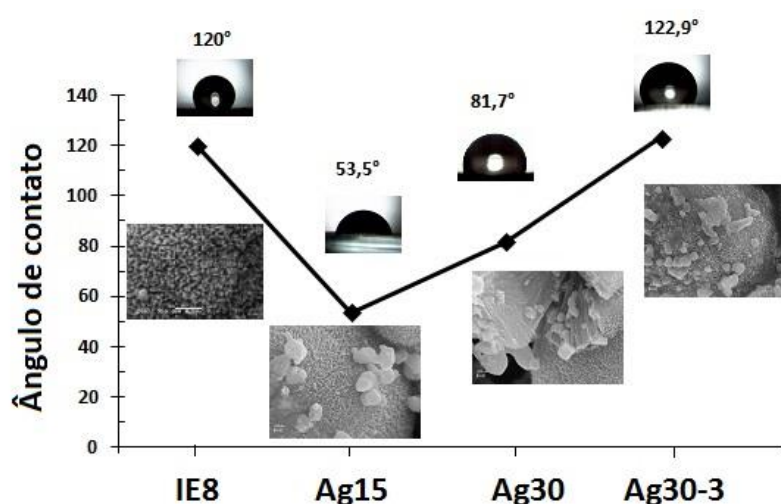


Figura 3.28. Influência da presença de prata no ângulo de contato entre a gota de água catalisador.

O aumento do tempo de contato do filme com a solução de AgNO₃ bem como o aumento do tempo de ativação no UV contribuíram para o aumento da hidrofobicidade da amostra, o que pode ser verificado pelo aumento do ângulo de contato da gota de água com o filme (Figura 3.28).

3.3 Atividade Fotocatalítica

3.3.2 Experimentos Preliminares

Curva de calibração da atorvastatina cálcica

A fim de determinar o comprimento de onda de máxima absorção para a molécula orgânica utilizada nos experimentos de fotocatalise, atorvastatina cálcica. A Figura 3.29 mostra que o comprimento de onda de máxima absorção do fármaco corresponde a 241 nm, sendo assim esse comprimento de onda foi utilizado nas medidas espectrofotométricas. O ponto de máxima absorbância do fármaco corresponde à região do ultravioleta, o que está coerente com a cor do composto (transparente na luz visível).

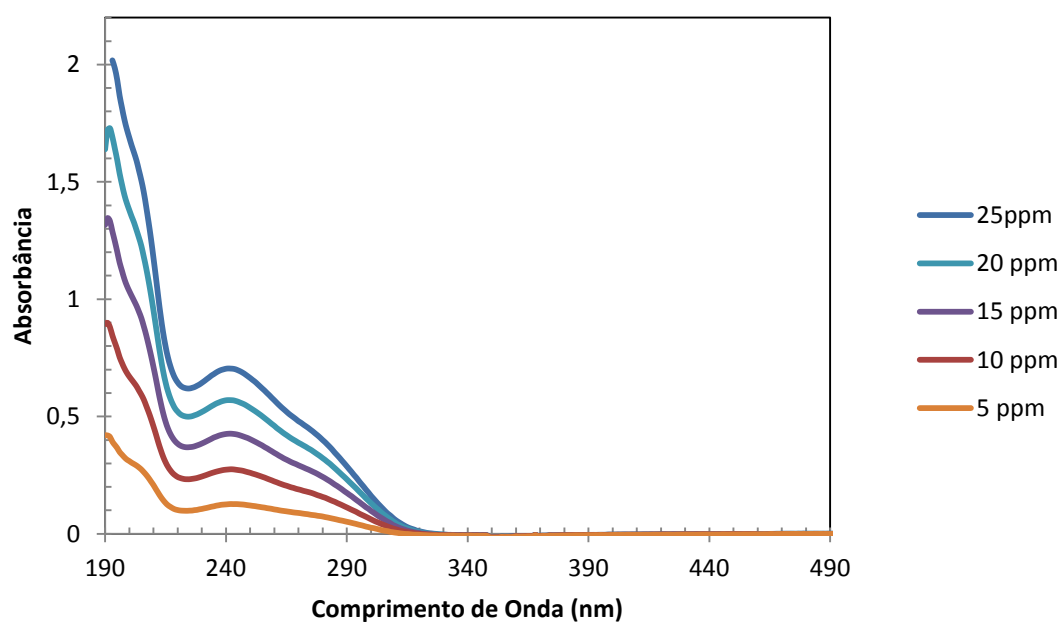


Figura 3.29. Espectro de absorção do fármaco atorvastatina cálcica.

A partir da leitura das absorvâncias das soluções padrão do fármaco (Tabela 3.5), no comprimento de onda correspondente ao ponto máximo do espectro de absorção (241 nm) foi construído o gráfico da absorvância em função da concentração de atorvastatina (Figura 3.30).

Tabela 3.5. Medidas de absorvância das soluções padrão de atorvastatina.

Concentração (mg L ⁻¹)	Absorvância
5	0,1634
10	0,3374
15	0,5076
20	0,6778
25	0,8460

Observa-se na Figura 3.30 que a concentração mais baixa (5 mg L⁻¹) está acima do limite de detecção e a concentração máxima (25 mg L⁻¹), correspondente ao limite de solubilidade da estatina em água, está dentro da faixa de linearidade (elevado coeficiente de linearidade, $R^2 = 0,9994$). Estes resultados mostram que o uso de concentrações entre 5 e 25 mg L⁻¹ conferem confiabilidade para o uso da lei de Lambert-Beer na determinação da concentração do fármaco.

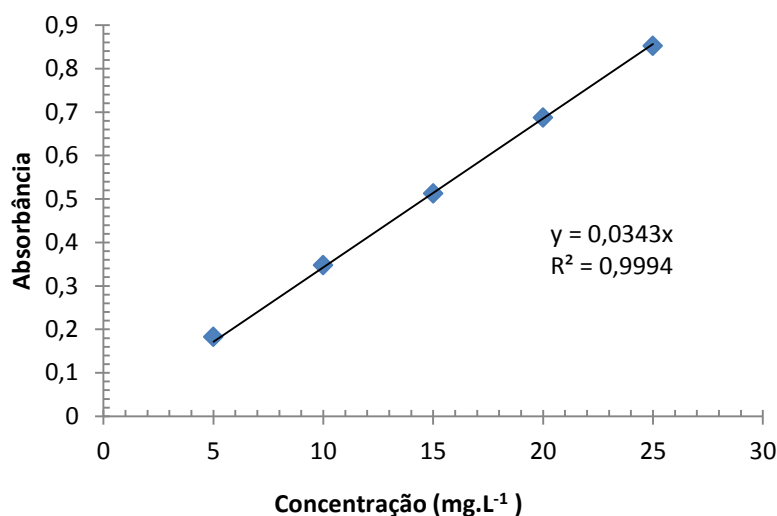


Figura 3.30. Curva de calibração da atorvastatina em 241 nm.

O coeficiente angular da reta obtida, 0,0343, corresponde ao produto da absorvância pelo caminho óptico. Sendo este valor constante para o comprimento de onda de 241 nm, é possível calcular o valor das concentrações das amostras degradadas por fotocatalise, cuja concentração é desconhecida. Para tanto basta dividir o valor da absorvância, medida no espectrofotômetro, pela inclinação da reta.

Fotólise da atorvastatina

Com o objetivo de verificar se a velocidade de degradação do fármaco que está sendo observada é devida unicamente a reação fotocatalítica, foram realizados experimentos na ausência de catalisador, fotólise com irradiação de ultravioleta (Figura 3.31) e de luz visível (Figura 3.32).

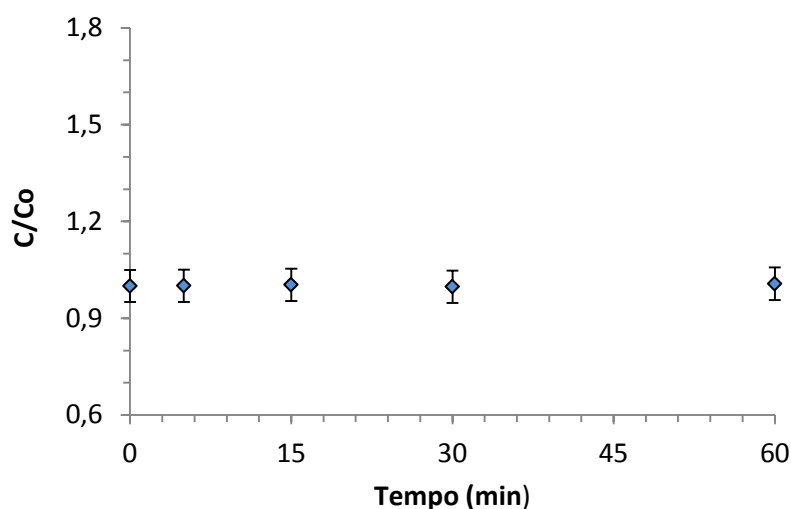


Figura 3.31. Determinação do percentual de remoção de atorvastatina por fotólise no UV ($C_{\text{fármaco}} = 25 \text{ mg L}^{-1}$, $V_{\text{reacional}} = 50 \text{ mL}$, $T = 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 7,0$, irradiação 57 W m^{-2}).

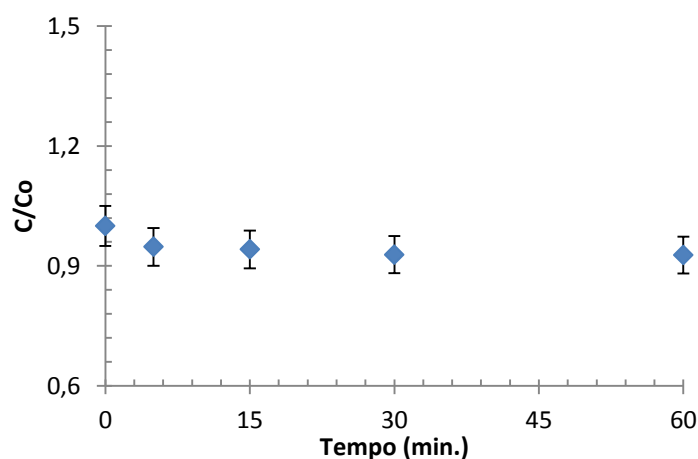


Figura 3.32. Determinação do percentual de remoção de atorvastatina por fotólise na luz visível ($C_{\text{fármaco}} = 25 \text{ mg L}^{-1}$, $V_{\text{reacional}} = 50 \text{ mL}$, $T = 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 7,0$, irradiação 380 W m^{-2}).

Observou-se que a concentração do fármaco se manteve aproximadamente constante durante todo o experimento de fotólise (Figuras 3.31 e 3.32). Esses resultados indicam que não há degradação do fármaco na ausência de catalisador. Os ensaios com as diferentes fontes de irradiação foram feitos em triplicata, considerando um erro de 5% entre cada ponto.

Determinação do volume reacional

O volume reacional foi estabelecido como sendo o volume de solução de atorvastatina que implicou na maior velocidade específica de reação, conforme indica a Figura 3.33. Verificou-se que o aumento de 50 para 60 mL não acarretou variação significativa na velocidade específica de reação, portanto optou-se pelo uso de 50 mL a fim de diminuir a produção de efluente.

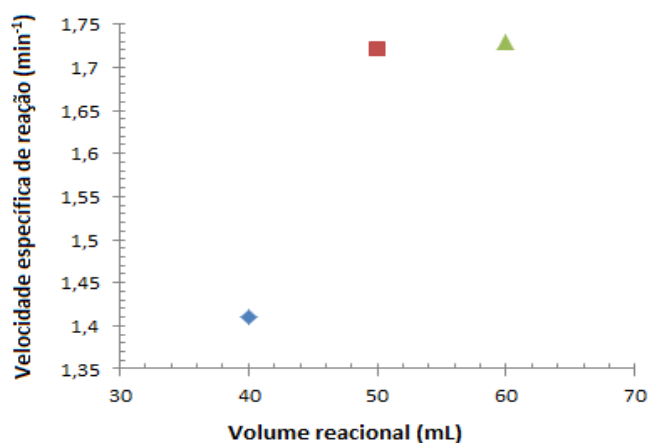


Figura 3.33. Determinação do volume ótimo ($C_{\text{fármaco}} = 25 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 7,0$) em etapas combinadas de adsorção (90 min) e reação fotocatalítica (30 min) no ultravioleta (57 W m^{-2}), catalisador = IE8.

Determinação do tempo de equilíbrio de adsorção-dessorção

Os testes de adsorção na ausência de radiação foram realizados para determinar o tempo mínimo de contato entre o fármaco e o catalisador, para que fosse atingido o equilíbrio entre a adsorção e a dessorção na superfície do catalisador, sob pH 7. Tais testes são importantes para garantir que, ao ser iniciada a reação, o decaimento observado da concentração de atorvastatina seja devido apenas à degradação fotocatalítica, sem a influência da adsorção. Os resultados destes testes estão apresentados nas Figuras 3.34 e 3.35, que mostram o decaimento da concentração do contaminante por adsorção com os catalisadores sintetizados com butóxido de titânio e com isopropóxido de titânio, respectivamente.

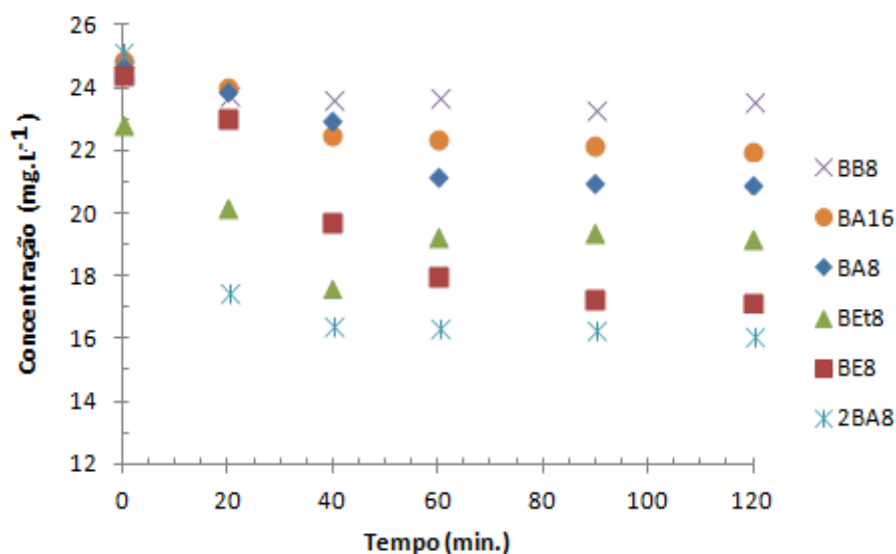


Figura 3.34. Remoção do fármaco por adsorção utilizando os filmes fotocatalíticos sintetizados com butóxido de titânio ($C_{\text{fármaco}} = 25 \text{ mg L}^{-1}$, $V_{\text{reacional}} = 50 \text{ mL}$, $T = 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 7,0$).

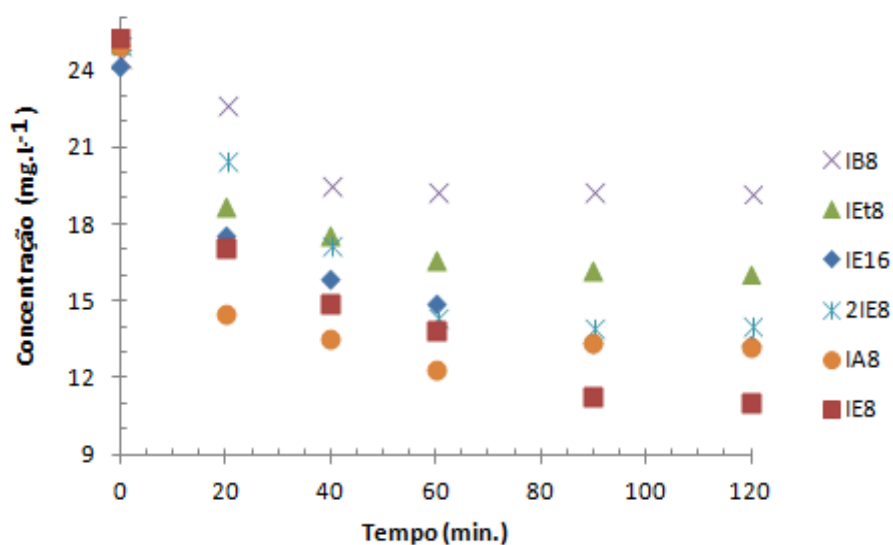


Figura 3.35. Remoção do fármaco por adsorção utilizando os filmes fotocatalíticos sintetizados com isopropóxido de titânio ($C_{\text{fármaco}} = 25 \text{ mg L}^{-1}$, $V_{\text{reacional}} = 50 \text{ mL}$, $T = 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 7,0$).

Verifica-se que 60 minutos foram suficientes para que o equilíbrio fosse atingido na superfície de alguns dos catalisadores (IB8, IEt8, 2BA8, BEt8, BA16 e BB8). Para outras amostras (BE8, IE16, IE8, 2IE8, IA8, BA8) foi necessário um tempo de equilíbrio de 90 min. A fim de manter uniformizar os experimentos, estabeleceu-se que a etapa de escuro teria duração de 90 min.

Determinação da etapa limitante

Os experimentos devem ser realizados de modo que a etapa mais lenta seja a reação superficial e não a difusão externa à partícula. A espessura da camada limite que se forma no entorno da partícula se reduz à medida que aumenta a agitação da mistura reacional, o que é obtido com a elevação da vazão de ar. O aumento da vazão de ar não acarretou mudanças significativas na velocidade específica de reação, o que indica que a difusão não é a etapa limitante do processo (Figura 3.36). Como resultado destes ensaios, passou-se a trabalhar com a vazão de $16,4 \text{ mL s}^{-1}$.

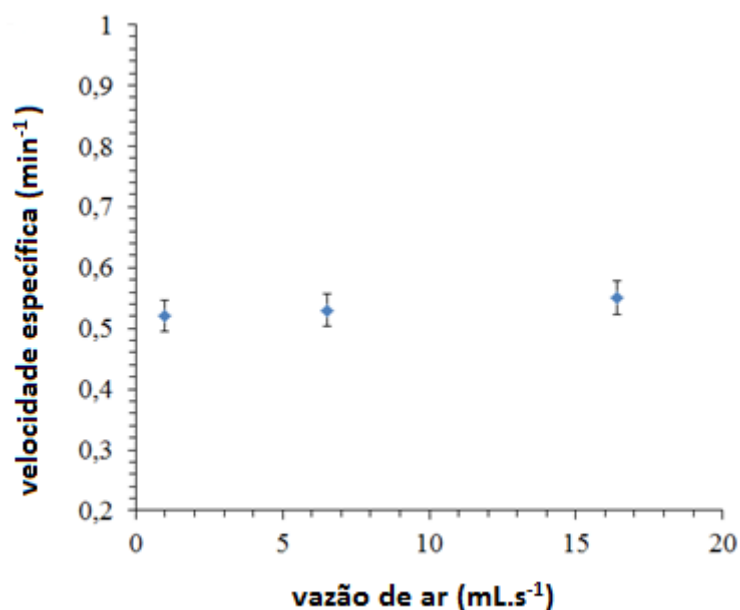


Figura 3.36. Determinação da vazão mínima necessária para suprimir o controle difusivo ($C_{\text{fármaco}} = 25 \text{ mg L}^{-1}$, $V_{\text{reacional}} = 50 \text{ mL}$, $T = 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 7,0$) em etapas combinadas de adsorção (90 min) e reação fotocatalítica (30 min) no ultravioleta (57 W m^{-2}), catalisador = IE8.

Determinação da intensidade de irradiação luminosa

O aumento da intensidade de radiação UV leva ao aumento do percentual de degradação fotocatalítica da estatina até o ponto 57 W m^{-2} (Figura 3.37), valor a partir do

qual não é necessário fornecer mais radiação luminosa ao sistema. Para reduzir os erros experimentais, operou-se o reator na faixa de radiação constante (60 a 70 W m⁻²), privilegiando o ponto ótimo, 65 W m⁻², pois assim pequenas oscilações da radiação não afetariam os resultados experimentais.

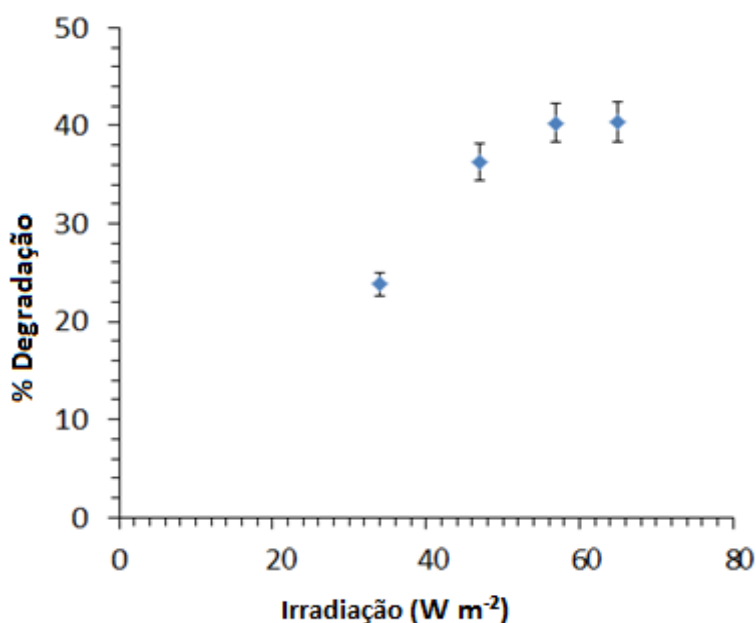


Figura 3.37. Determinação da remoção de atorvastatina por fotocatalise heterogênea em função da irradiação de ultravioleta ($C_{\text{fármaco}} = 25 \text{ mg L}^{-1}$, $V_{\text{reacional}} = 50 \text{ mL}$, $T = 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 7,0$) em etapas combinadas de adsorção (90 min) e reação fotocatalítica (30 min), catalisador = IE8.

Para os testes no visível, manteve-se fixada a altura da lâmpada para a irradiação máxima, obtendo-se assim uma irradiação luminosa de 380 W m⁻².

3.3.3 Reações Fotocatalíticas no UV

Os perfis de concentração dos fármacos durante a etapa de reação fotocatalítica, obtidos com os dois precursores, estão apresentados nas Figuras do Apêndice C. Nestas figuras, as concentrações iniciais (tempo zero) foram obtidas após um período de escuro de 90 min. (equilíbrio de adsorção-dessorção do contaminante nos poros do catalisador).

A atividade fotocatalítica dos filmes sintetizados foi avaliada pela velocidade específica de reação por grama de catalisador (k'), considerando a reação de degradação

do fármaco como sendo de pseudoprimera ordem, bem como pelo percentual de fármaco degradado durante a reação fotocatalítica (Tabela 3.6). Essa velocidade foi obtida dividindo o coeficiente angular da reta “ $\ln(C_{A0}/C_A)$ versus tempo” pela massa de catalisador depositada no substrato. Todos os ensaios de degradação do fármaco foram realizados em, no mínimo, três vias e partiram de uma solução 25 mg L^{-1} de atorvastatina cálcica; os resultados mostrados correspondem aos valores médios dos experimentos.

Devido às diferentes estruturas dos catalisadores (morfologia, porosidade, rugosidade, área superficial), houve diferentes quantidades de fármaco adsorvidas nos poros do catalisador durante a etapa de escuro. Sendo assim, a etapa de reação fotocatalítica iniciou com distintas concentrações iniciais do fármaco, C_{A0} , para cada catalisador.

Tabela 3.6. Comparação do desempenho dos fotocatalisadores no UV ($V_{\text{reacional}} = 50 \text{ mL}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7,0$, intensidade da radiação = 57 W m^{-2}).

Catalisador	C_{A0} (mg L^{-1})	k ($\times 10^3$) (min^{-1})	k' ($\text{g}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	% Remoção por fotocatálise	% Remoção por adsorção	% Remoção total
BA8	22,04	7,1	0,6455	16,56	9,50	26,06
BE8	17,48	8,2	0,2158	14,23	29,85	44,08
BEt8	16,96	13,6	0,1270	23,75	29,28	53,03
BB8	23,52	5,3	0,0555	14,16	5,17	19,33
BA16	22,04	8,8	0,4632	20,85	12,46	33,31
2BA8	16,49	11,1	0,3469	17,74	36,22	53,96
IA8	15,44	10,5	0,1882	16,33	34,94	51,27
IE8	17,35	17,0	0,5686	28,00	28,96	56,96
IEt8	16,08	7,5	0,0800	18,91	35,48	54,39
IB8	17,34	9,5	0,1089	18,55	28,57	47,12
IE16	13,25	14,5	0,4143	18,76	44,84	63,60
2IE8	14,35	14,4	0,2921	19,05	44,16	63,21
TiO ₂ comercial	22,72	6,2	0,5391	16,02	-	16,02

Dentre os catalisadores sintetizados com butóxido de titânio, a amostra BA8 mostrou maior velocidade específica por grama de catalisador (k'). O aumento da massa (Tabela 3.1) proporcionado pela elevação do tempo de síntese (BA16) ou pela elevação da concentração de precursor (2BA8) levou a um pequeno crescimento da velocidade da reação (verificado quando se compara os valores de k); contudo, o crescimento da velocidade da reação não foi proporcional à massa de catalisador depositada sobre a placa, como se constata ao comparar os valores de k' .

Entre os catalisadores sintetizados com isopropóxido de titânio, especificamente para as amostras IE8, IE16 e 2IE8, observa-se que as modificações na síntese não acarretaram elevação das constantes k e k' .

O percentual de fármaco removido pela reação fotocatalítica é proporcional à velocidade específica de k (Figura 3.38), com pequenas oscilações. Nessas flutuações também se deve levar em conta o erro experimental.

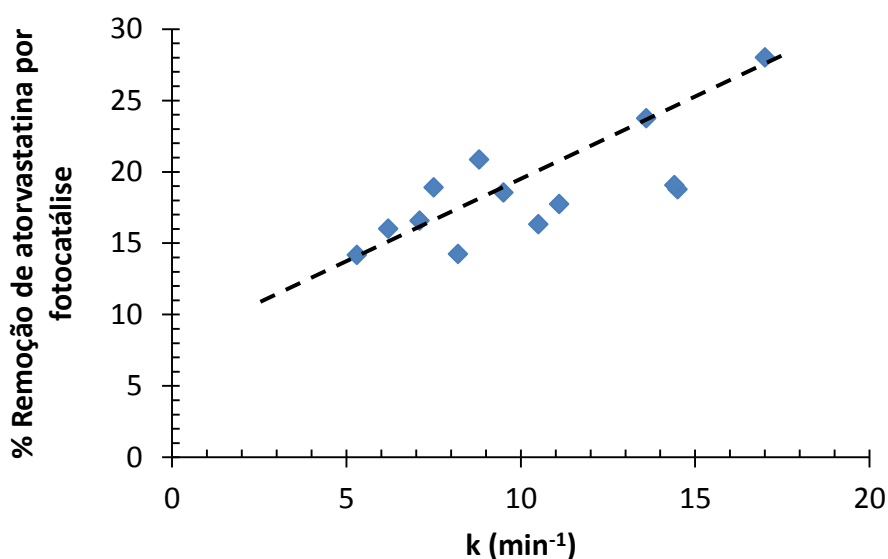


Figura 3.38. Relação entre o percentual de atorvastatina removido por fotocatalise e a velocidade específica de reação.

O desempenho dos catalisadores sintetizados foi comparado ao desempenho do catalisador comercial TiO₂ fornecido pela Evonik, o qual foi imobilizado em vidro pelo método estudado por *Rodrigues* (2007). Maiores detalhes quanto ao método de imobilização, dados de cristalinidade e de massa depositada estão no Apêndice B.

Quanto à velocidade específica de reação por grama de catalisador, as amostras BA8 e IE8 obtiveram resultado superior ($0,6455$ e $0,5686 \text{ g}^{-1}\text{min}^{-1}$, respectivamente) ao encontrado para o catalisador comercial ($0,5391 \text{ g}^{-1} \text{ min}^{-1}$).

No que diz respeito ao percentual do contaminante degradado por fotocatalise heterogênea, todas as amostras sintetizadas, com exceção dos catalisadores BB8 e BE8, apresentaram maior remoção do poluente do que o catalisador comercial.

3.3.4 Reações Fotocatalíticas no Visível

Os três catalisadores que apresentaram mais baixo *band gap* (BE8, IA8 e IE8) tiveram seu desempenho testado em reações fotocatalíticas na luz visível. Sendo que dessas amostras apenas as que foram sintetizadas com etilenoglicol apresentaram atividade fotocatalítica na luz visível (Tabela 3.7).

Tabela 3.7. Comparação de desempenho dos fotocatalisadores no visível ($C_{\text{fármaco}} = 25 \text{ mg L}^{-1}$, $V_{\text{reacional}} = 50 \text{ mL}$, $T = 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 7,0$, $t_{\text{reação}} = 30 \text{ min}$, $t_{\text{adsorção}} = 90 \text{ min}$, Irradiação = 380 W m^{-2}).

Amostra	C_{A0} (mg L^{-1})	k ($\times 10^3$) (min^{-1})	k ($\text{min}^{-1} \text{ g}^{-1}$)	% Remoção por fotocatálise	% Remoção por adsorção	% remoção total
BE8	18,6	8,13	0,214	17,46	20,14	37,25
IE8	20,0	6,52	0,218	16,53	22,83	39,36
IA8	16,2		-	-	18,01	18,01

Para a amostra de melhor desempenho fotocatalítico (IE8) foi realizada a adição de prata ao filme, levando à formação de um filme heterogêneo de Ag/TiO_2 . A síntese desse filme teve por objetivo melhorar a atividade fotocatalítica da amostra de titânia no visível. Os resultados encontrados para os filmes de Ag/TiO_2 sintetizados com diferentes tempos de deposição de prata e de ativação no UV estão apontados na Tabela 3.8.

Tabela 3.8. Comparação de desempenho dos fotocatalisadores de TiO₂ e Ag/TiO₂ no visível
(C_{fármaco} = 25 mg L⁻¹, V_{reacional} = 50 mL, T = 30 °C, pH = 7,0, t_{reação} = 30 min, t_{adsorção} = 90 min,
Irradiação = 380 W m⁻²).

catalisador	% remoção por adsorção	C _{A0} (mg L ⁻¹)	% remoção por fotocatalise	k (x 10 ³) (min ⁻¹)	k' (min ⁻¹ g ⁻¹)	% total de remoção
0,1Ag	43,17	13,70	8,34	5,3	0,140	51,51
Ag30	51,46	11,66	16,74	14,1	0,390	68,2
Ag15	35,32	15,16	20,15	12,3	0,332	55,47
Ag60	35,36	19,15	14,21	3,6	0,098	49,57
Ag30-3	45,74	15,42	18,26	14,2	0,393	64,00
IE8	22,83	20,00	16,53	8,3	0,276	39,36

A amostra formada a partir da deposição com 0,1 mol L⁻¹ de AgNO₃ (0,1Ag) teve menor atividade fotocatalítica do que o catalisador original (IE8). O mesmo fato ocorreu com a amostra que foi impregnada por 60 min. com a solução 0,01 mol L⁻¹ do sal.

Apesar de catalisador Ag30 apresentar quatro vezes mais massa de prata que o Ag15 (correspondente à impregnação por 30 e por 15 min, respectivamente), estes catalisadores apresentaram desempenho fotocatalítico bastante próximo. O catalisador Ag30 levou a um crescimento de 70% na constante de taxa de reação (k), quando comparado ao catalisador sem a presença de prata. Nota-se, ainda, que o aumento do tempo de ativação do catalisador de 1 h (Ag30) para 3 h (Ag30-3) no UV não acarretou diferenças significativas em k e k'.

Efeito da cristalinidade das amostras na atividade fotocatalítica

As diferentes variações na síntese pelo método solvo térmico levaram a modificações na cristalinidade (seção 3.2.3) e na atividade fotocatalítica das amostras.

Para as sínteses tanto com o par água-butóxido de titânio quanto com o par etilenoglicol-isopropóxido de titânio, verificou-se que a formação do plano preferencial (1 1 0) em relação aos outros planos mostrou-se vantajosa para a atividade fotocatalítica das amostras.

Efeito da hidrofobicidade das amostras na atividade fotocatalítica

Para a síntese com água como solvente, o aumento tanto da concentração de butóxido de titânio como do tempo de síntese, implicou no aumento da hidrofobicidade das amostras, o que foi favorável para a atividade fotocatalítica das amostras. No entanto esse caráter hidrofóbico também está atrelado à espessura do filme, já que a amostra BA8 apresentou um filme menos espesso, prevalecendo caráter hidrofílico induzido pela presença do vidro. O aumento da espessura levou à diminuição da hidrofobicidade, contribuindo com maior degradação fotocatalítica da atorvastatina.

Já para a síntese com etilenoglicol, os aumentos no tempo de síntese como na concentração de precursor não acarretou mudanças significativas na hidrofobicidade do filme, no entanto o catalisador mais hidrofóbico, IE8, mostrou melhor desempenho na fotodegradação do fármaco.

Os catalisadores a base de Ag/TiO₂ tiveram comportamento semelhante, o aumento da hidrofobicidade beneficiou a atividade fotocatalítica.

3.3.5 Reações fotocatalíticas em reator de leito fixo

O filme depositado na placa de vidro que apresentou melhor atividade fotocatalítica (resultou em maior degradação do fármaco) foi o sintetizado com etilenoglicol e isopropóxido de titânio por 8 h (IE8). Esse filme foi depositado também em esferas de vidro, consistindo como recheio catalítico para um reator de leito fixo.

A Figura 3.39 apresenta o resultado da degradação de atorvastatina no reator de leito fixo recheado em esferas numa reação de 5 h sob radiação de UV. A reação se deu após um período de escuro (equilíbrio adsorção-dessorção do contaminante nos poros do catalisador) que totalizou 90 min. e resultou na adsorção de 36,71 % do contaminante.

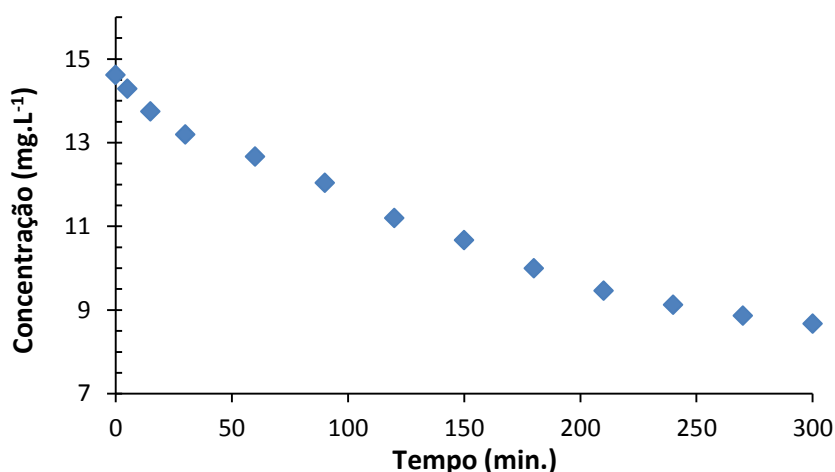


Figura 3.39. Decaimento da concentração do poluente por degradação fotocatalítica heterogênea sob UV em reator de leito fixo ($V_{\text{reacional}} = 660 \text{ mL}$, $T = 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 7,0$, $m_{\text{catalítica}} = 0,660 \text{ g}$, intensidade da radiação = 80 W m^{-2}).

A análise da Figura 3.39 indica que foram necessário 5 h de reação fotocatalítica para degradar 25,75% do fármaco.

Fazendo-se um ajuste para cinética de pseudoprimeira ordem para os resultados obtidos com as esferas de vidro, Figura 3.40, encontra-se uma velocidade específica de reação de $1,9 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ou, levando em consideração a massa de catalisador de 0,660 g, $2,9 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}$.

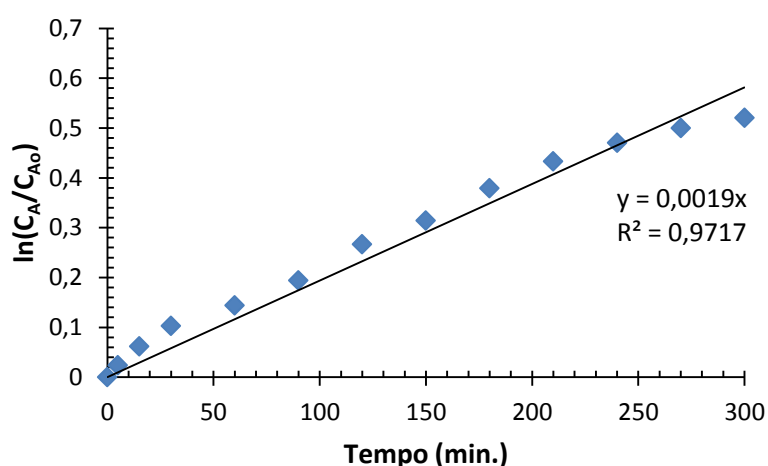


Figura 3.40. Decaimento da concentração do poluente por degradação fotocatalítica heterogênea sob UV em reator de leito fixo ($V_{\text{reacional}} = 660 \text{ mL}$, $T = 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 7,0$, $m_{\text{catalítica}} = 0,660 \text{ g}$, intensidade da radiação = 80 W m^{-2}).

Comparando este resultado com o obtido anteriormente na reação com o catalisador imobilizado em placa de vidro, verifica-se que a velocidade específica por grama de catalisador caiu de $568,6 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ para $2,9 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$. No entanto, estes valores não podem ser comparados diretamente, pois não foi possível determinar a massa de catalisador realmente iluminada no reator de leito fixo.

Ainda assim, os ensaios realizados no reator tubular permitiram concluir que:

- i)* o catalisador imobilizado sobre as esferas é ativo;
- ii)* a qualidade da fixação deste catalisador no suporte é suficiente para garantir mais de 5 h de uso sem que ocorra descolamento do material;
- iii)* como não há desvio significativo da cinética de primeira ordem até 240 min de reação, provavelmente a atividade do catalisador se mantém inalterada por este período de tempo. Testes de desativação e regeneração se fazem necessários.

Portanto, a metodologia desenvolvida neste trabalho pode ser usada para produzir o recheio que será usado em reatores contínuos em escala de bancada e é promissora para ser adaptada para *scale-up*.

Conclusões e Trabalhos Futuros

Nesse trabalho foi estudada a síntese, pelo método solvo térmico, de semicondutores de TiO₂ e TiO₂ dopados com Ag para filmes fotocatalíticos suportados em placas de vidro. Verificou-se que a interação do par solvente-precursor de titânia é crucial para a morfologia, cristalinidade e atividade fotocatalítica do material. O aumento da concentração de precursor de titânia na solução de síntese bem como o aumento do tempo de síntese afetaram as propriedades do catalisador.

A eficiência do catalisador impregnado com prata depende do tempo deposição de prata nos filmes de TiO₂ e da ativação no UV para conversão do sal de prata em prata metálica.

As análises de DRX mostraram que para os filmes de titânia houve formação apenas da fase cristalina rutilo, considerada a fase estável do semicondutor. No entanto os planos cristalinos preferenciais variaram de intensidade conforme a combinação de solvente-precursor, utilizada na síntese do material. A formação preferencial do plano (1 1 0) se mostrou vantajosa no desempenho fotocatalítico das amostras na degradação do fármaco. Nos filmes de Ag/TiO₂ a prata foi encontrada tanto na forma metálica quanto na forma de cloreto de prata.

As micrografias obtidas por MEV mostraram que a hidrólise mais lenta do precursor levou a formação de cristais com maior repulsão entre suas extremidades, já a hidrólise mais rápida, levou a precipitação e aglomeração de partículas menores. Foram encontrados cristais nano e micrométricos sob a forma de bastões e nanobastões que se aglomeraram em uma microesfera. A formação de cubos micrométricos indicou presença de cloreto, a qual foi confirmada utilizando a técnica de EDS. A prata, tanto na forma metálica como na forma de sal, se apresentou como nanocubos que se formaram ao redor das partículas de dióxido de titânio.

As diferentes combinações de solvente e precursor também afetaram a massa depositada, espessura e rugosidade do filme. Sendo que o aumento da concentração de precursor de titânia, para cada solvente estudado, elevou à formação de sulcos, indicados pelos parâmetros R_y e $R_{máx}$ de rugosidade.

A afinidade das amostras com água foi determinada por testes de ângulo de contato. Verificou que as amostras sintetizadas com isopropóxido de titânio foram mais hidrofóbicas do que as sintetizadas com butóxido de titânio, esse resultado está atrelado também à espessura e à rugosidade do filme sobre a placa. A amostra IE8 apresentou superhidrofobicidade, caráter caracterizado pela formação de um ângulo de contato superior a 120°. Os catalisadores mais hidrofóbicos se mostraram mais vantajosos para a fotodegradação da atorvastatina.

Os fotocatalisadores se mostraram ativos tanto no ultravioleta quanto na luz visível, sendo que as amostras BA8 e IE8 mostraram maior velocidade específica do que a encontrada para o catalisador comercial (Evonik) imobilizado no mesmo substrato.

O maior percentual de remoção do fármaco ocorreu na reação catalisada pelo catalisador IE8, eliminando 28,00 % da estatina em 30 minutos de reação fotocatalítica no ultravioleta. Nas reações no visível, o uso desse catalisador foi responsável pela fotodegradação de 16,53 % de atorvastatina.

O catalisador IE8 também foi impregnado em esferas de vidro de 0,4 cm de diâmetro para formação de um recheio catalítico em reator tubular. As reações fotocatalíticas no reator recheado por esferas levou a remoção de 25,75 % do contaminante em 5 h de experimento irradiado por UV.

A presença de prata nos filmes elevou o percentual de fotodegradação do fármaco no visível de 16,53 % (amostra não dopada, IE8) para 18,26 % (amostra dopada, Ag30-3) em reações de 30 minutos.

Para dar continuidade a esse trabalho, sugere-se:

- Estudo da dopagem com outros materiais, a fim de aumentar o desempenho do catalisador em reações fotocatalíticas no visível.
- Uso dos filmes para produção de hidrogênio utilizando fotocatalise de um composto orgânico.
- Uso dos filmes para fabricação e estudo do desempenho de células solares cristalinas sensibilizadas com corante.
- Otimização das condições de operação do reator de leito fixo.

Referências

JCPDS - <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>, visitado em 03/04/2014 às 20 h.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. **Advanced oxygen process (AOP) for water purification and recovery.** *Catalysis Today*, v.53, p. 51-59, 1999.

ARABATZIS, I.M; STERGIOPOULOS, T; BERNARD, M.C; LABOU, D; NEOPHYTIDES, S.G; FALARAS, P. **Silver-modified titanium dioxide thin films for eficiente photodegradation of methyl orange.** *Applied Catalysis B: Enviromental*, v.42, p. 187-201, 2003.

ASHKARRAN, A. A.; AGHIGH, S. M; KAVIANIPOUR, M; FARAHANI, N. J. **Visible light photo- and bioactivity of Ag/TiO₂ nanocomposite with various silver contents.** *Current Applied Physics*. v. 11, p. 1048-1055, 2011.

BENVENUTTI, E.V. **Química Inorgânica: Átomos, Moléculas, Líquidos e Sólidos.** Segunda edição, Editora da UFRGS, p. 178-183, 2006.

CAMARGO, P.H.C.; **Síntese, caracterização e aplicações de alcóxidos heteronucleares de Fe/V/Ti como precursores de fonte única para processo sol-gel.** Dissertação (Mestrado em química) UFPR, Curitiba, PR, 2005.

CERMOLA, F; DELLAGRECA, M; LESCE, M.R; MONTANARO, S; PREVITERA, L; TEMUSSI, F. **Photochemical behavior of the drug atorvastatin in water.** *Tetrahedron*, v. 62, p.7390-7395, 2006.

CHEN, D.; RAY, A.K. **Photodegradation kinetics of a 4-nitrofenol in TiO₂ in suspension.** *Water Research*, v.32, p.3224-3234, 1998.

CHONG, Meng Nan; JIN, Bo; CHOW, Christopher W.K.; SAINT, Chris. **Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A Review.** *Water Research*, v. 44, p. 2997 – 3027, 2010.

DANESHVAR, N.; SALARI, D.; KHATAEE, A.R. **Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 162, p. 317-322, 2004.

DOMÈNECH, X; JARDIM, W.F; LITTER, M.I; **Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes.** In: CYTED. *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*, 2001.

FACCIO, Ian. **Investigações sobre o acabamento superficial de usinagem com altíssima velocidade de corte.** São Paulo: USP, 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica: área de projeto e fabricação), Escola Politécnica, Curso de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade de São Paulo, 2002.

FENG, X; SHANKAR, K; VARGHESE, O.K; PAULOSE, M; LATEMPA, T.J; GRIMES, C.A. **Vertically Aligned Single Crystal TiO₂ Nanowire Arrays Grown Directly on Transparent Conducting Oxide Coated Glass: Synthesis Details and Applications.** *Nano Letters*, v. 8, nº 11, p. 3781-3786, 2008.

FUJISHIMA, A; HONDA, K. **Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode.** *Nature*, v. 238, p. 37-38, 1972.

GÁLVEZ, J.B.; RODRÍGUEZ, S.M.; GASCA, C.A.E.; BANDALA, E.R.; GELOVER, S.; LEAL, T. **Purificación de aguas por fotocatálisis heterogénea: estado del arte.** In: *Eliminación de contaminantes por fotocatálisis heterogénea*. Ed. Miguel A. Blesa. Cap. 3, 2001.

GARRISON, A.W; POPE, J.D, ALLEN, F.R **GC/MS Analysis of organic compounds in domestic wastewaters.** In: *Identification and Analysis of Organic Pollutants in Water*. Ed.

Keith CH, Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, MI, p. 517-556, 1976.

GOGATE, P.R; PANDIT, A.B. **A review of imperative technologies for wastewater treatment I:oxidation technologies at ambient conditions.** *Advances in Environmental Research*, v.8, p.501-551, 2004.

HAN, Z; ZHANG, J; YU, Y; CAO, W. **A new anode material of silver photo-deposition on TiO₂ in DSSC.** *Materials Letters*. v. 70, p. 193–196, 2012.

HE, C.; YU, Y.; HU, X.; LARBOT, A.; **Influence of silver doping on the photocatalytic activity of titania films.** *Applied Surface Science*, vol. 200, no. 1–4, p. 239–247, 2002.

HERRMANN, J. M. **Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals and Applications to the Removal of Various Types of Aqueous Pollutants.** *Catalysis Today*, v. 53, p. 115-129, 1999.

HERRMANN, J.M. **Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications.** *Topics in Catalysis*, v.34, p.49-65, 2005.

HERRMANN, J.M. **Photocatalysis Fundamentals revisited to avoid several misconceptions.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 99, p. 461–468, 2010.

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

KO, S.; BENERGEE, C.K.; SANKAR, J. **Photochemical synthesis and photocatalytic activity in simulated solar light on nanosized Ag doped TiO₂ nanoparticle composite.** *Composites: Part B*, v.43, p. 6166-6177, 2010.

KRACUN, M; KOCIJAN, A; BASTARDA, A; GRAHEK, R, PLAVEC, J; KOCJAN, D. **Isolation and structure determination of oxidative degradation products of atorvastatin.** *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, v. 50, p. 729-736, 2009.

LAM, Monica. W and MABURY, Scott, A. **Photodegradation of the pharmaceuticals atorvastatin, carbamazepine, levofloxacin, and sulfamethoxazole in natural waters.** *Aquatic Science*, v. 67, p.177–188, 2005.

LITTER, M. I. **Review: Heterogeneous photocatalysis transition metal ions in photocatalytic systems.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 23, p 89-114, 1999.

LIU, B e AYDIL, E. **Growth of Oriented Single-Crystalline Rutile TiO₂ Nanorods on Transparent Conducting Substrates for Dye-Sensitized Solar Cells.** 2009. *Chem. Soc.* v. 131, p. 3985, 2009.

LIU, G.; LI, G.; QIU, X., LI, L. **Synthesis of ZnO/titanate nanocomposites with highly photocatalytic activity under visible light irradiation.** *Journal of Alloys and Compounds*, v. 481, p. 492-497, 2009.

LU, C.; WU, Y.; MAI, F.; CHUNG, W.; WU, C.; LIN, W.; CHEN, C. **Degradation efficiencies and mechanisms of the ZnO-mediated photocatalytic degradation of Basic Blue 11 under visible light irradiation.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 310, p. 159-165, 2009.

MAZZARINO, I., PICCININI, P., SPINELLI, L. **Degradation of Organic Pollutants in Water by Photochemical Reactors,** *Catalysis Today*, v. 48, p. 315–321, 1999.

MILLS, A. e HUNTE, S. **An Overview of Semiconductor Photocatalysis.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, v. 108, p. 1-35, 1997.

MU, Qinghui; LI, Yaogang; WANG, Hongzhi; ZHANG, Qinghong. **Self-organized TiO₂ nanorod arrays on glass substrate for self-cleaning antireflection coating.** *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 365, p. 308–313, 2012.

NIROGI, R.; MUDIGONGA, K.; KANDIKERE, V. **Chromatography-mass spectrometry methods for the quantitation of station in biological samples.** *Journal of Pharmaceuticals and Biomedical Analysis*, v.44, p.379-387, 2007.

NOVÁKOVA, L; VLCKOVÁ, H, SATINSKÝ, D; SADÍLEK, P; SOLICHOVÁ, D, BLÁHA, M, BLÁHA, V, SOLICH, P. **Ultra high performance liquid chromatography tandem mass spectrometric detection in clinical analysis of simvastatin and atorvastatin.** *Journal of Chromatography B*, v.877, p.2093-2103, 2009.

NOWOTNY, M.K.; SHEPPARD, L.R.; BAK, T.; NOWOTNY, J. **Defect chemistry of titanium dioxide. Application of defect engineering in processing of TiO₂-based photocatalysts.** *Journal of Physical Chemistry C*, v.112, p. 5275-5300, 2008.

OHNO, Teruhisa; SARUKAWA, Koji; TOKIEDA, Kojiro; MATSUMURA, Michio. **Morphology of a TiO₂ photocatalyst (Degussa, P-25) consisting of anatase and rutile crystalline phases.** *Journal of Catalysis*, v. 203, p. 82–86, 2001.

OU, Hsin-Hung, LO, Shang-Lien. **Review of titania nanotubes synthesized via the hydrothermal treatment:** Fabrication, modification, and application. *Separation and Purification Technology*, v. 58, p. 179–191, 2007.

PENG, A.; CHEN, J. **Aligned TiO₂ nanorod arrays synthesized by oxidizing titanium with acetone.** *Journal of Materials Chemistry*, v. 14, p. 2542, 2004.

PERA-TITUS, Marc; GARCÍA-MOLINA, Verônica; BAÑOS, Miguel A.; GIMÉNEZA, Jaime; ESPLUGAS, Santiago. **Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 47, p. 219–256, 2004.

PIECHA, M.; SARAHA, M.; TREBSE, P.; KOCAR, D. **Stability studies of cholesterol lowering statin drugs in aqueous samples using HPLC and LC-MS.** *Environmental Chemistry Letters*, v. 8, p. 185-191, 2010.

QAMAR, M.; MUNEEER, M. A **Comparative photocatalytic activity of titanium dioxide and zinc oxide by investigating the degradation of vanillin**. *Desalination*, v. 249, p.535-540, 2009.

RAZAVI, B.; SONG, W.; SANTOKE, H.; COOPER, W.J. **Treatment of statin compounds by advanced oxidation processes: kinetic considerations and destruction mechanisms**. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 80, p. 453-461, 2011.

RODRIGUES, M. **Preparação e caracterização de fotocatalisadores imobilizados em vidro**. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

SALEIRO, G. T.; CARDOSO, S. L.; TOLEDO, R.; HOLANDA, J. N. F. **Avaliação das fases cristalinas de dióxido de titânio suportado em cerâmica vermelha**. *Cerâmica*, v. 56, p. 162-167, 2010.

SANTOS, J.M. **Desenvolvimento de Biocidas Inorgânicos a Base de Óxidos de Titânio e Silício com Prata para Desinfecção de Águas Contaminadas com Microrganismos**. Tese (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Botucatu – SP, 2010.

SARTORI, E. R.; BATISTA, E. F.; FATIBELLO, O. F. **Escurecimento e Limpeza de Objetos de Prata - Um Experimento Simples e de Fácil Execução Envolvendo Reações de Oxidação-Redução**. *Química Nova Escola*, nº 30, 2008.

SAWUNYAMA, P., YASUMORI, A., OKADA, K. **The Nature Multilayered TiO₂-Based Photocatalytic Films Prepared by a Sol-Gel Process**. *Material Research Bulletin*, v. 33, n.5, pp. 795-801, 1998

SERPONE, N.; EMELINE, A.V. **Suggested terms and definitions in photocatalysis and radiocatalysis**. *International Journal of Photoenergy*, v. 4, p. 93-131, 2002.

SHCUKIN, D.; USTINOVICH, E.; SVIRIDOV, D.; PICHAT, P.; *Photochemistry Photobiology Science*, v. 3, p. 142, 2004.

SIEVERS, N. **Síntese de nanobastões de TiO₂ em substrato de vidro para revestimentos antirreflexo e autolimpantes.** Trabalho de Conclusão de Curso (Programa de Graduação em Engenharia Química) – UFRGS, Porto Alegre, RS, 2012.

SOARES, Edilberto Toscani. **Degradação fotocatalítica de corantes têxteis.** 2005. 103 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

SRIWONG, C; WONGNAWA, S; PATARAPAIBOOLCHAI, O. **Rubber sheet strewn with TiO₂ particles: Photocatalytic activity and recyclability.** *Journal of Environmental Sciences*. v. 24, p. 464–472, 2012.

TEIXEIRA, C.P.A.B; JARDIM, W.F. **Processos Oxidativos Avançados - Conceitos Teóricos.** *Caderno Temático*, v.3. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 2004.

TSAI, Chien-Cheng; TENG, Hsisheng. **Regulation of the physical characteristics of titania nanotube aggregates synthesized from hydrothermal treatment.** *Chem. Mater.*, v.16, p. 4352-4358, 2004.

TURCHI, C.S.; OLLIS, D.F. **Photocatalytic degradation of organic water contaminants: mechanism involving hydroxyl radical attack.** *Journal of Catalysis*, v. 122, p. 178-192, 1990.

UBONCHONLAKATE, K.; SIKONG, L.; SAITO, F. **Photocatalytic disinfection of *P.aeruginosa* bacterial Ag-doped TiO₂ film.** *Procedia Engineering*. v. 32, p. 656–662, 2012.

WARDLE, B. **Principles and Application of photochemistry.** *Wiley*. p. 27 -128 e 197-212, 2009.

ZHANG, Q.; GAO, L.; GUO, J. **Effects of calcinations on the photocatalytic properties of nanosized TiO₂ powders prepared by TiCl₄ hidrolisis.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 26, p. 207–215, 2000.

ZHANG L.; KANKI T.; SANO N.; TOYODA A. **Development of TiO₂ photocatalyst reaction for water purification.** *Separation and Purification Technology*, v. 31, p. 105-110. 2003.

ZHANG, X.T.; SATO, O.; TAGUCHI, M.; EINAGA, Y. MURAKAMI, T.; FUJISHIMA, A., **Self-cleaning particle costing with antireflection properties.** *Chemistry Materials*, v. 17, p. 696-700, Nov. 2004.

ZHANG, H.; WANG, G.; CHEN, D.; XIAOJUN, L.; LI, J.; **Tuning Photoelectrochemical Performances of Ag TiO₂ Nanocomposites via Reduction/Oxidation of Ag.** *Chem. Mater.*, Vol. 20, Nº 20, 6543–6549. 2008.

ZHOU, J.; ZHAO, G.; SONG, B. e HAN, G. **Solvent-controlled synthesis of three-dimensional TiO₂ nanostructures via a one-step solvothermal route.** *CrystEngComm* v.13, p. 2244. 2010.

ZHU, B.; SUI, Z.; WANG, S.; CHEN, X.; ZHANG, S.; WU, S.; HUANG, W. **Alternative approaches to fabrication of gold-modified TiO₂ nanotubes.** *Materials Research Bulletin*, v.41, p. 1097-1104, 2005.

Apêndice A

Determinação da energia de *band gap*

A seguir será descrito o procedimento usado para determinação do valor de E_g . Como exemplo, será considerada a amostra BA8, cuja curva de absorção está demonstrada na Figura A1.

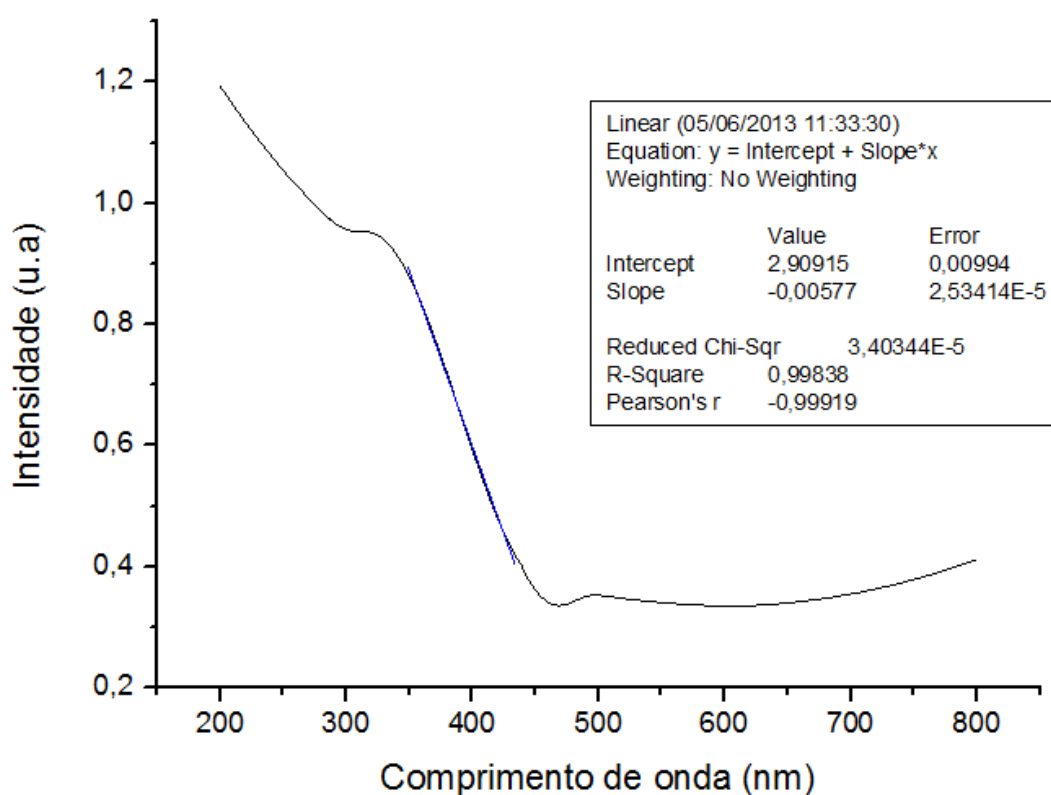


Figura A1: Espectro de absorção UV-visível da amostra NT8h.

Com o auxílio da ferramenta *Fit Linear* do software OriginPro 8 traça-se uma reta tangente à inclinação da curva, ilustrada pela linha vermelha na Figura A1, gerando a

$$y = ax + b$$

Sendo y a absorbância, a o coeficiente linear e b o coeficiente angular.

Com a projeção da reta tangente obtém-se o comprimento de onda característico do material, ou seja, quando $y = 0$. A equação abaixo apresenta o cálculo para a amostra IE8. O valor negativo apenas indica que a reta é decrescente e pode ser desconsiderado.

$$\lambda = \frac{2,90915}{0,00577} = 504,19 \text{ nm}$$

Aplicando-se este comprimento de onda na Equação: $E_g = \frac{h\nu}{\lambda}$, obtém-se o valor da energia de *band gap*.

$$E_g = \frac{4,136 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s} \times 2,998 \times 10^{17} \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}}{504,19 \text{ nm}} = 2,46 \text{ eV}$$

Apêndice B

Método de imobilização do catalisador comercial

Aqui será apresentado o método de imobilização do catalisador TiO₂ comercial (EVONIK) que foi estudado no LARET pela aluna de mestrado Melissa Rodrigues.

Primeiramente houve o preparo do substrato de vidro, o qual consistia de placas de vidro comum jateadas com dimensões 2,5 cm x 2,5 cm. As placas de vidro foram tratadas com uma solução de NaOH 4 mol L⁻¹ por 24 h e, em seguida, foram lavadas com HCl 2 mol L⁻¹ por 2 h e enxaguadas com água deionizada.

Posteriormente preparou-se uma suspensão contendo 1,5% de TiO₂ em 100 mL de água deionizada. A suspensão permaneceu por 30 minutos sob agitação com agitador magnético.

Na sequência, as placas de vidro foram colocadas na suspensão por 30 minutos, levadas à estufa (60°C) por 30 minutos para secarem e à mufla (450°C) por 30 minutos para calcinarem.

Foram feitas três impregnações sucessivas de titânia sobre a superfície do vidro. Entre as impregnações, a placa de vidro era seca em estufa e levada à mufla para calcinar o material depositado.

Os valores médios obtidos para as reações de fotocatalise realizadas em triplicata com o catalisador comercial imobilizado estão na Tabela B1.

Tabela B1. Catalisador TiO₂ da Evonik imobilizado

<i>t</i> (min)	<i>C_A</i> (mg/L)	<i>C_A/C_{A0}</i>	<i>ln(C_{A0}/C_A)</i>	% Degradação
-90	23,97473			
0	22,72387	1	0	5,217442
5	21,85339	0,962695911	0,03801769	3,830645
15	20,95377	0,904406345	0,100476523	4,116638
30	19,01708	0,813495606	0,206414754	9,242695

Apêndice C

Experimentos de fotocatalise heterogênea

Todos os experimentos foram repetidos, pelo menos, três vezes e considerado um erro percentual aceitável de 5% entre os pontos. Aqui estão os resultados das médias obtidas.

Experimentos preliminares

Tabela C1. Fotólise no UV

<i>t</i> (min)	C_A (mg/L)	C_A/C_{A0}	% Degradação
0	29,06706	1	0
5	26,88047	0,924774	7,522567703
15	26,32653	0,905717	9,428284855
30	26,18076	0,900702	9,929789368

Tabela C2. Fotólise no visível

<i>t</i> (min)	C_A (mg/L)	C_A/C_{A0}	% Degradação
0	26,793	1	0
5	25,39359	0,947769	5,223068553
15	25,21866	0,94124	5,875952122
30	24,8688	0,928183	7,18171926

Experimentos fotocatalíticos no UV

O percentual de remoção total foi calculado da seguinte maneira:

$$\% \text{ remoção} = 100 - \frac{C_A}{C_{-90}} \times 100$$

$$\% \text{ adsorção} = 100 - \frac{C_{A0}}{C_{-90}} \times 100$$

$$\% \text{ degradação por fotocatalise} = \% \text{ remoção} - \% \text{ adsorção}$$

Experimentos no UV catalisados com as amostras sintetizadas com butóxido de titânio

Tabela C3. Catalisador BEt8

t (min)	C_A (mg/L)	C_A/C_{A0}	$\ln(C_{A0}/C_A)$	% Degradação
-90	23,99			
0	16,96	1	0	29,28
5	15,80	0,9316	0,0708	34,14
15	13,65	0,8051	0,2167	43,07
30	11,26	0,6644	0,4087	53,03

Tabela C4. Catalisador BB8

t (min)	C_A (mg/L)	C_A/C_{A0}	$\ln(C_{A0}/C_A)$	% Degradação
-90	24,81			
0	23,52	1	0	5,17
5	23,01	0,9783	0,0219	7,22
15	21,72	0,9231	0,0799	12,45
30	20,01	0,8506	0,1617	19,33

Tabela C5. Catalisador BE8

t (min)	C_A (mg/L)	C_A/C_{A0}	$\ln(C_{A0}/C_A)$	% Degradação
-90	24,92			
0	17,48	1	0	29,84
5	16,75	0,9568	0,0441	32,75
15	15,43	0,8755	0,1329	38,07
30	13,93	0,7874	0,2389	44,08

Tabela C6. Catalisador BA8

t (min)	C_A (mg/L)	C_A/C_{A0}	$\ln(C_{A0}/C_A)$	% Degradação
-90	24,35			
0	22,04	1	0	9,49
5	21,20	0,9612	0,0395	12,92
15	19,62	0,8873	0,1195	19,43
30	18,00	0,8127	0,2072	26,05

Tabela C7. Catalisador 2BA8

t (min)	C_A (mg/L)	C_A/C_{A0}	$\ln(C_{A0}/C_A)$	% Degradação
-90	25,85			
0	16,49	1	0	36,22
5	15,33	0,9321	0,0702	40,69
15	13,54	0,8275	0,1892	47,60
30	11,90	0,7275	0,3180	53,96

Tabela C8. Catalisador BA16

t (min)	C_A (mg/L)	C_A/C_{A0}	$\ln(C_{A0}/C_A)$	% Degradação
-90	24,32			
0	21,29	1	0	12,46
5	19,83	0,9312	0,0712	18,45
15	18,81	0,8841	0,1231	22,64
30	16,22	0,7630	0,2704	33,31

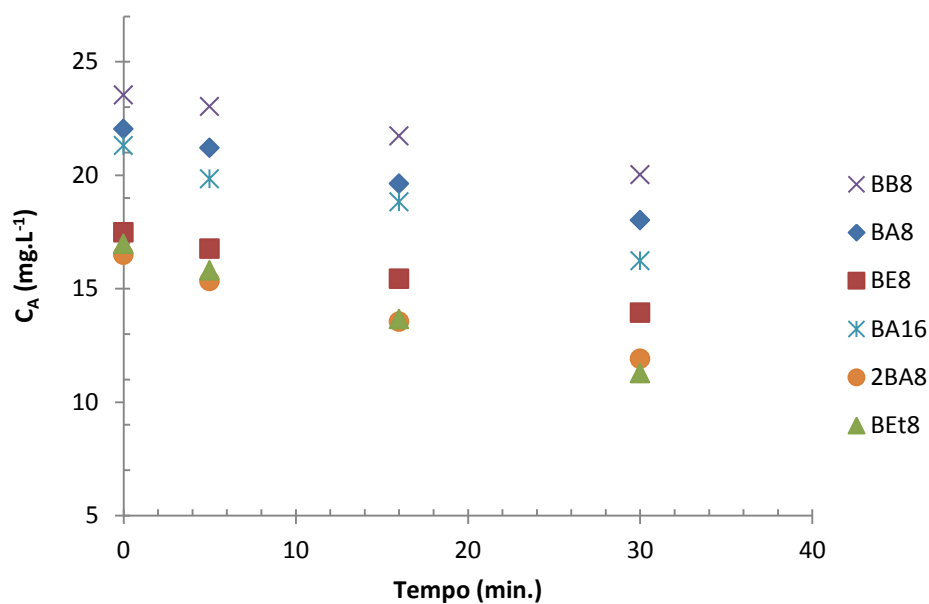


Figura C.1. Perfil da concentração de atorvastatina na reação fotocatalítica heterogênea com o uso dos catalisadores sintetizados com o precursor butóxido de titânio.

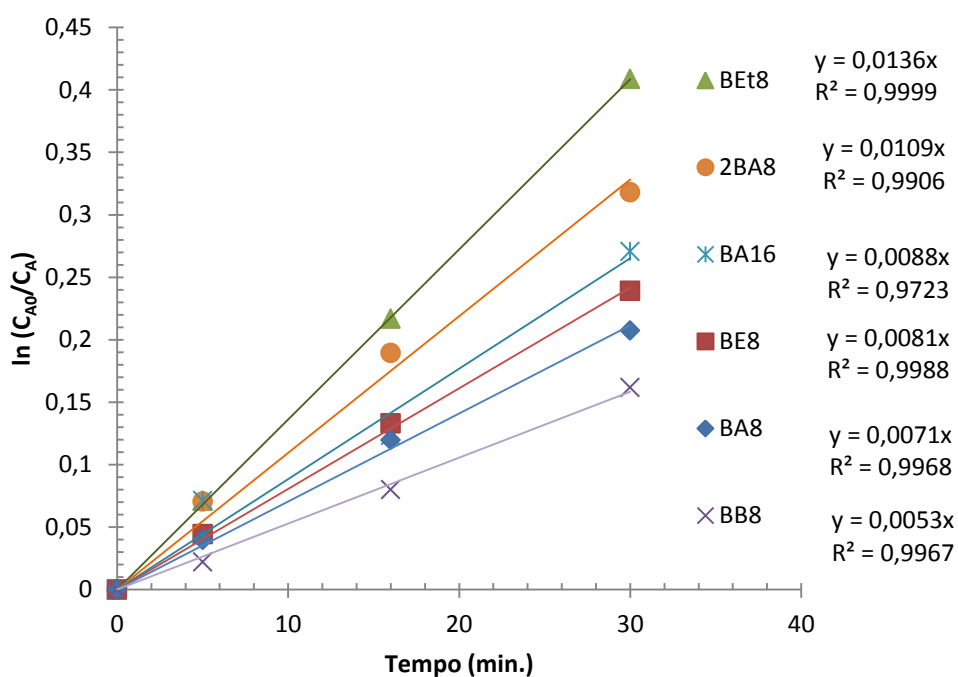


Figura C.2. Avaliação da velocidade específica de reação da atorvastatina sob irradiação de UV com os catalisadores sintetizados com butóxido de titânio por 8 h ($V_{\text{reacional}} = 50$ mL, $T = 30$ °C, $\text{pH} = 7,0$, intensidade da radiação = 57 W.m^{-2}).

Experimentos no UV catalisados com as amostras sintetizadas com isopropóxido de titânio

Tabela C9. Catalisador IEt8

t (min)	C_A (mg/L)	C_A/C_{A0}	$\ln(C_{A0}/C_A)$	% Degradação
-90	24,92			
0	16,08	1	0	35,47
5	15,17	0,9588	0,0420	39,14
15	13,33	0,8905	0,1158	46,51
30	11,37	0,7959	0,2282	54,38

Tabela C10. Catalisador IB8

t (min)	C_A (mg/L)	C_A/C_{A0}	$\ln(C_{A0}/C_A)$	% Degradação
-90	24,28			
0	17,34	1	0	28,57
5	16,54	0,9546	0,0464	31,87
15	15,14	0,8746	0,133	37,63
30	12,84	0,7443	0,2952	47,11

Tabela C11. Catalisador IE8

t (min)	C_A (mg/L)	C_A/C_{A0}	$\ln(C_{A0}/C_A)$	% Degradação
-90	24,43			
0	17,35	1	0	28,95
5	15,65	0,9028	0,1022	35,91
15	13,24	0,7632	0,2702	45,78
30	10,51	0,6057	0,5013	56,96

Tabela C12. Catalisador IA8

t (min)	C_A (mg/L)	C_A/C_{A0}	$\ln(C_{A0}/C_A)$	% Degradação
-90	23,73			
0	15,44	1	0	34,94
5	14,54	0,9366	0,0654	38,74
15	13,22	0,8473	0,1656	44,30
30	11,56	0,7344	0,3086	51,27

Tabela C13. Catalisador 2IE8

t (min)	C_A (mg/L)	C_A/C_{A0}	$\ln(C_{A0}/C_A)$	% Degradação
-90	25,704			
0	14,35	1	0	44,15
5	12,43	0,8658	0,1440	51,60
15	11,48	0,7996	0,2236	55,31
30	9,45	0,6591	0,4168	63,21

Tabela C14. Catalisador IE16

t (min)	C_A (mg/L)	C_A/C_{A0}	$\ln(C_{A0}/C_A)$	% Degradação
-90	24,03			
0	13,25	1	0	44,84
5	12,14	0,9173	0,0863	49,45
15	10,09	0,7666	0,2657	57,98
30	8,74	0,6636	0,4099	63,60

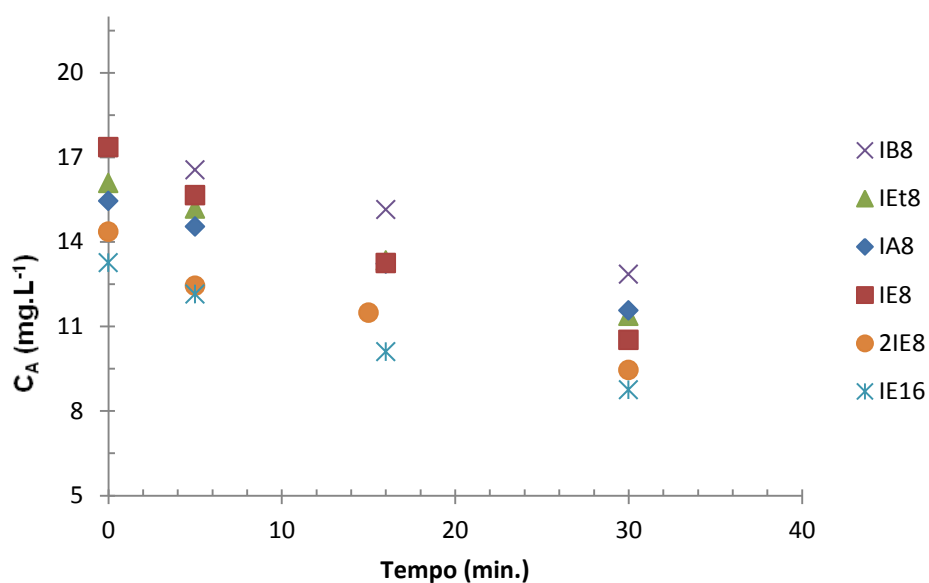


Figura C.3. Perfil da concentração de atorvastatina na reação fotocatalítica heterogênea com o uso dos catalisadores sintetizados com o precursor isopropóxido de titânio.

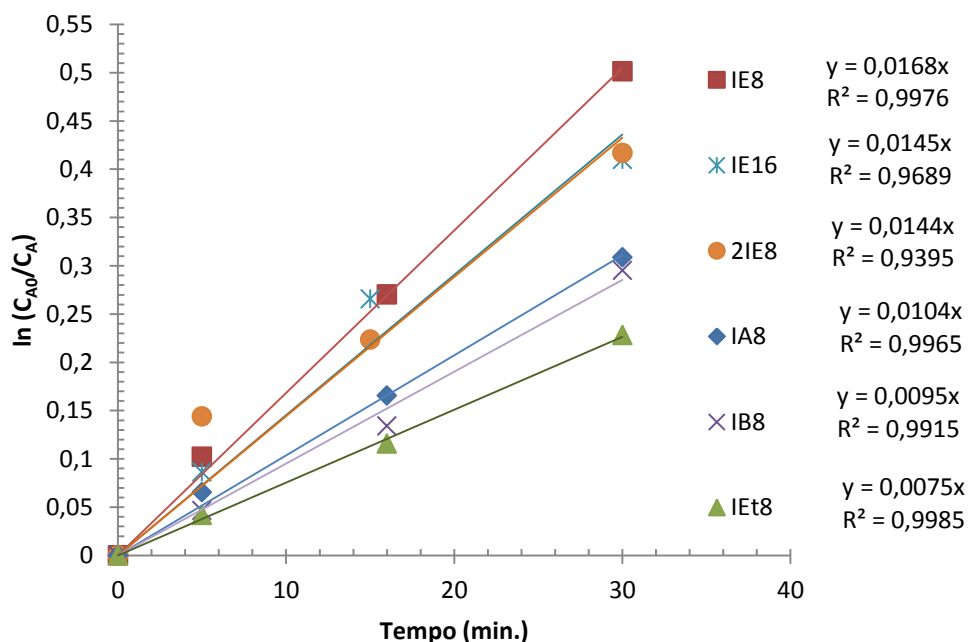


Figura C.4. Avaliação da velocidade específica de reação da atorvastatina sob irradiação de UV com os catalisadores sintetizados com isopropóxido de titânio por 8 h ($V_{\text{reacional}} = 50 \text{ mL}$, $T = 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 7,0$, intensidade da radiação = 57 W.m^{-2}).

Experimentos fotocatalíticos no visível

Tabela C15. Catalisador IE8

<i>t</i> (min)	<i>C_A</i> (mg/L)	<i>C_A/C_{A0}</i>	<i>ln(C_{A0}/C_A)</i>	% Degradação
-90	25,91			
0	20	1	0	22,83
5	19,24	0,96209	0,0386	25,75
15	17,37	0,8688	0,1406	32,95
30	15,71	0,78571	0,2411	39,37

Tabela C16. Catalisador BE8

<i>t</i> (min)	<i>C_A</i> (mg/L)	<i>C_A/C_{A0}</i>	<i>ln(C_{A0}/C_A)</i>	% Degradação
-90	24,37			
0	18,57	1	0	23,80
5	17,75	0,9560	0,0449	27,15
15	16,20	0,8728	0,1360	33,49
30	14,31	0,7708	0,2603	41,26

Tabela C17. Catalisador 0,1Ag

<i>t</i> (min)	<i>C_A</i> (mg/L)	<i>C_A/C_{A0}</i>	<i>ln(C_{A0}/C_A)</i>	% Degradação
-90	24,11			
0	13,70	1	0	43,16
5	13,32	0,972	0,0280	44,74
15	12,62	0,921	0,0819	47,641
30	11,69	0,853	0,1587	51,51

Tabela C18. Catalisador Ag15

<i>t</i> (min)	<i>C_A</i> (mg/L)	<i>C_A/C_{A0}</i>	<i>ln(C_{A0}/C_A)</i>	% Degradação
-90	23,44			
0	15,16	1	0	35,32
5	14,60	0,9634	0,0372	37,68
15	12,62	0,8326	0,1830	46,14
30	10,43	0,6884	0,3732	55,47

Tabela C19. Catalisador Ag30

<i>t</i> (min)	<i>C_A</i> (mg/L)	<i>C_A/C_{A0}</i>	<i>ln(C_{A0}/C_A)</i>	% Degradação
-90	24,02			
0	11,66	1	0	51,45
5	10,64	0,9125	0,0915	55,70
15	9,50	0,815	0,2045	60,43
30	7,63	0,655	0,4231	68,20

Tabela C20. Catalisador Ag30-3

<i>t</i> (min)	<i>C_A</i> (mg/L)	<i>C_A/C_{A0}</i>	<i>ln(C_{A0}/C_A)</i>	% Degradação
-90	28,42			45,74
0	15,42	1	0	49,58
5	14,32	0,9291	0,0735	57,23
15	12,15	0,7882	0,2379	64
30	10,23	0,6635	0,4102	45,74

Tabela C21. Catalisador Ag60

t (min)	C_A (mg/L)	C_A/C_{A0}	$\ln(C_{A0}/C_A)$	% Degradação
-90	24,86			
0	19,15	1	0	22,97
5	18,04	0,9421	0,0596	27,43
15	17,81	0,9299	0,0725	28,37
30	17,46	0,9117	0,0924	29,77

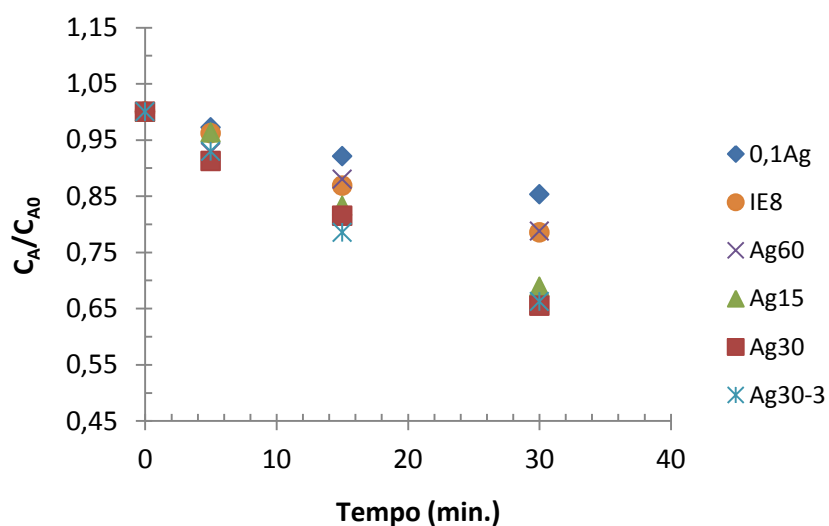


Figura C.5. Perfil da concentração de atorvastatina na reação fotocatalítica heterogênea sob luz visível com os catalisadores sintetizados com o par etilenoglicol - isopropóxido de titânio por 8 h e dopados com prata ($V_{\text{reacional}} = 50$ mL, $T = 30$ °C, $\text{pH} = 7,0$, intensidade da radiação = 380 W.m^{-2}).

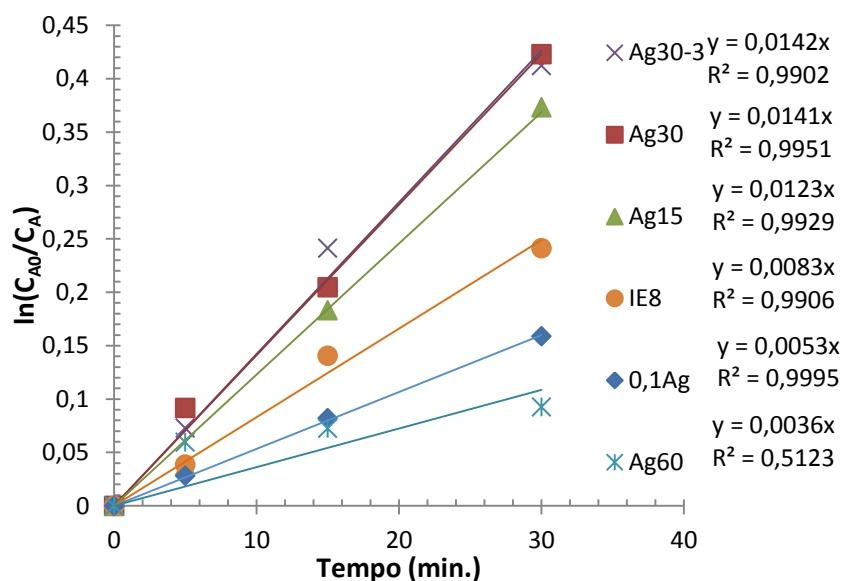


Figura C.6. Avaliação da velocidade específica de reação da atorvastatina sob luz visível com os catalisadores sintetizados com o par etilenoglicol - isopropóxido de titânio por 8 h e dopados com prata ($V_{\text{reacional}} = 50 \text{ mL}$, $T = 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 7,0$, intensidade da radiação = $380 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$).

Experimentos fotocatalíticos no UV utilizando reator de leito fixo recheado por esferas catalíticas

Tabela C22. Catalisador IE8 em esferas

t (min)	C _A (mg/L)	C _A /C _{A0}	ln(C _{A0} /C _A)	% Degradação
-90	23,10			
0	14,62	1	0	36,70
5	14,28	0,9766	0,0235	38,15
15	13,74	0,9403	0,0615	40,49
30	13,19	0,9023	0,1027	42,89
60	12,66	0,8661	0,1437	45,16
90	12,04	0,8238	0,1937	47,87
120	11,19	0,7662	0,2662	51,54
150	10,67	0,7303	0,3141	53,81
180	10	0,6847	0,3786	56,71
210	9,46	0,6487	0,4327	59,05
240	9,12	0,6249	0,4701	60,50
270	8,86	0,6069	0,4993	61,63
300	8,67	0,5942	0,5203	62,45