

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS
CAMPUS POÇOS DE CALDAS

RAPHAEL RODRIGUES FALEIROS

**AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE PARTÍCULAS DE
WO₃:TiO₂ OBTIDAS PELA TÉCNICA DE MOAGEM DE ALTA ENERGIA**

POÇOS DE CALDAS/MG

2016

RAPHAEL RODRIGUES FALEIROS

**AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE PARTÍCULAS DE
WO₃:TiO₂ OBTIDAS PELA TÉCNICA DE MOAGEM DE ALTA ENERGIA**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL-MG), como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientadora: Dra. Sylma Carvalho Maestrelli.

POÇOS DE CALDAS/MG

2016

F187a Faleiros, Raphael Rodrigues.

Avaliação da atividade fotocatalítica de partículas de $\text{WO}_3:\text{TiO}_2$ obtidas pela técnica de moagem de alta energia / Raphael Rodrigues Faleiros. – Poços de Caldas, 2016.

82 f. –

Orientador: Sylma Carvalho Maestrelli.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2016.

Bibliografia.

1. Fotocatálise. 2. Moagem. 3. Nanopartículas. I. Maestrelli, Sylma Carvalho. II. Título.

CDD: 620.11

RAPHAEL RODRIGUES FALEIROS

**AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE PARTÍCULAS DE
WO₃:TiO₂ OBTIDAS PELA TÉCNICA DE MOAGEM DE ALTA ENERGIA**

A Banca examinadora abaixo-assinada aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL-MG).

Professora: Dra. Sylma Carvalho Maestrelli

Instituição: UNIFAL-MG

Assinatura:



Professora: Dra. Eliria Maria de Jesus Agnolon Pallone

Instituição: USP - FZEA

Assinatura:



Professora: Dra. Tania Regina Giraldi

Instituição: UNIFAL-MG

Assinatura:



Dedico esse trabalho à minha família e amigos.

AGRADECIMENTOS

Agradecer é uma atitude nobre, é reconhecer que, em conjunto, nossas dificuldades são minimizadas perante o trajeto solitário.

Agradeço à minha orientadora Sylma Maestrelli, pela sua dedicação, amizade e ensinamentos, atuando de forma profissional me norteando diante desta empreitada.

À professora Tânia Giraldi pela utilização do reator fotocatalítico.

Agradeço aos técnicos dos laboratórios e aos demais professores da UNIFAL-MG que atuaram fornecendo apoio a esta pesquisa, em especial Carolina Freschi, Gael Poirier e Gunter Brucha, pela oferta de equipamentos e conhecimento.

À professora Vera Lucia Arantes, da EESC -USP de São Carlos, pela utilização do moinho de alta energia, permitindo que acontecesse o estudo deste trabalho.

Agradeço ao meu amigo Jeferson Dias, pela parceria, tempo e sua difusão de conhecimento.

Agradeço também à minha família. Aos meus pais Regina e Benedito Faleiros, aos meus irmãos Cláudia e Fernando e à minha tia Ana Trindade, pelo suporte, compreensão e incentivo.

E, finalmente, aos meus amigos, Gabriel Jerônimo, Kleber Franco, Susana Luiz e Renato Baesso que atuaram fornecendo apoio, estímulo e principalmente momentos de esparecimento.

"Não vamos parar de progredir, ou reverter (o progresso), então temos que reconhecer o perigo e controlá-lo. Sou otimista e acredito que conseguiremos."

(Stephen Hawking)

RESUMO

Os efluentes corantes são tóxicos para os micro-organismos, ecossistema aquático e seres humanos. Neste contexto, formas eficazes de se tratar efluentes industriais têxteis têm sido desejadas na tentativa de se reduzir o risco iminente de contaminação. Um método de tratamento aplicado para este resíduo são os Processos Oxidativos Avançados (POA) através da fotocatalise heterogênea, a qual destaca-se neste cenário atuando na mineralização de efluentes orgânicos, como os corantes. O presente trabalho teve como objetivo a obtenção, caracterização e avaliação de um sistema de óxidos ($\text{WO}_3:\text{TiO}_2$), atuando como fotocatalisador na degradação do corante Rodamina-B. Os pós de diferentes composições mássicas desses óxidos (100, 70, 50, 30 e 0% de WO_3) foram processados através da Moagem de Alta Energia (MAE). Os óxidos precursores foram caracterizados através das técnicas de Fisissorção de Nitrogênio, Picnometria a Hélio, Calorimetria Exploratória Diferencial e Termogravimetria (DSC/TG), Difração de Raios X (DRX) e por Microscopia Eletrônica de Varredura com emissão de campo (MEV-FEG). As moagens, para as diferentes composições estudadas, ocorreram a seco nos tempos de 2, 4 e 8 horas. Os pós obtidos pela MAE foram caracterizados por DRX, MEV-FEG, sendo utilizados em ensaios de avaliação fotocatalítica e oxigênio consumido. Os resultados indicaram que os óxidos precursores e os processados em MAE apresentam-se nas fases cristalinas Anatase e Monoclínica, respectivamente, para o TiO_2 e o WO_3 . Os cálculos dos tamanhos de cristalitos realizados para as amostras após moagem indicaram cristalitos na escala nanométrica, variando de 161 a 100 nm. As distribuições e tamanhos médios de partículas foram calculadas a partir das imagens de microscopia, verificando que a moagem propiciou o refinamento dos pós, sendo observado na amostra com 50% de WO_3 e 50% TiO_2 processada por MAE por 8 horas (50W8), tamanhos médios de $123,68 \pm 29,35$ nm e $1,05 \pm 0,42$ μm , respectivamente para as partículas de TiO_2 e WO_3 . Em relação aos ensaios fotocatalíticos, as composições processadas via MAE apresentaram uma melhora na atividade fotocatalítica à medida em que se aumentou o teor de titânia e tempo de moagem. Medidas de oxigênio consumido corroboraram os resultados referentes à degradação parcial do corante durante os ensaios de fotocatalise, atingindo valores de até 87% de degradação. Observou-se ainda que o tempo de moagem, a desaglomeração dos pós obtidos após a MAE, composição química e dureza das matérias primas são fatores de extrema importância em se tratando de fotodegradação e que devem ser estudados em conjunto.

Palavras-chave: TiO_2 . WO_3 . Fotocatalise. Moagem de alta energia. Nanopartículas.

ABSTRACT

The dyes effluent are toxic to microorganisms, aquatic ecosystem and humans. In this scenario has been desired effective ways to treat textile industrial wastewater in an attempt to reduce the imminent risk of contamination. A method of treatment applied to this residue are the Advanced Oxidation Processes (AOP) by heterogeneous photocatalysis, which stands out in this scenario acting on the mineralization of organic fluent, such as dyes. This study aimed to obtain, characterization and evaluation of a system oxides (WO_3 : TiO_2), acting as a photocatalyst in the degradation of Rhodamine-B dye. The powders of different compositions of these oxides (100, 70, 50, 30 and 0% WO_3) were processed through the High Energy Milling (HEM). The precursor oxides were characterized by the techniques of Nitrogen physisorption, pycnometer Helium, Differential Scanning Calorimetry and Thermogravimetry, Ray Diffraction X and scanning electron microscope (SEM-FEG). The milling for different compositions studied, happened at dry for times of 2, 4 and 8 hours. The powders obtained by HEM were characterized by X-ray diffraction, SEM-FEG. They were subjected to photocatalytic evaluation trials and oxygen consumed tests. The results indicate that the precursor oxides and processed into HEM present crystalline phases Anatase and Monoclinic, respectively, for TiO_2 and WO_3 . The crystallite size calculations performed for the samples after grinding, indicated obtaining powders in the nanometer scale, ranging from 161 to 100 nm. The distributions and average particle sizes were calculated from the microscopy images, verifying that the grinding led to the refinement of powder, being observed in the sample with 50% WO_3 and 50% TiO_2 processed by HEM for 8 hours (50W8), average size of $123,68 \pm 29,35$ nm and $1,05 \pm 0,42$ μm respectively for the particles of TiO_2 and WO_3 . Regarding photocatalytic tests, compositions processed by HEM showed an improvement in the photocatalytic activity to the extent that it increased the titania content and grinding time. Oxygen consumption measurements corroborate the results of the partial degradation of dye during the photocatalysis tests, reaching values of up to 87% degradation. It was also noted that the grinding time, the powder disintegration, chemical composition and hardness of the raw materials are extremely important factors in the case of photobleaching and that these factors can not be evaluated in isolation.

Keywords: TiO_2 . WO_3 . Photocatalysis. High energy grinding. Nanoparticles.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura da Rodamina-B.	18
Figura 2 - Processo esquemático da fotocatalise heterogênea.....	19
Figura 3 - Bandas de energia, onde: (a) Estrutura de bandas de energia para os materiais isolantes; (b) Estrutura de bandas de energia para os materiais semicondutores.....	23
Figura 4 - Representação dos níveis de energia gerados por impurezas doadoras e receptoras em um semicondutor. E_g é a energia do “gap” de banda, E_D é nível doador e E_A o nível receptor.....	24
Figura 5 - Estrutura das bandas de um semicondutor fotocatalítico de TiO_2 dopado com não metais.....	25
Figura 6 - Processo de separação e transferência de cargas entre e^-/h^+ dos semicondutores TiO_2 e WO_3	26
Figura 7 - Velocidade de reação por intensidade luminosa.....	28
Figura 8 - Posições de bandas de vários semicondutores, em contato com uma solução aquosa de pH 0 e suas respectivas energias de <i>band gap</i>	31
Figura 9 - Estruturas cristalinas do TiO_2 , onde: a) Anatase; b) Rutilo; C) Brookita.....	32
Figura 10 - Fluxograma do método.....	37
Figura 11- Moinho de alta energia <i>Fritsch Pulverisette 4 mill.</i>	39
Figura 12 - Difratoograma calculado (rosa) junto ao observado (preto) com o desvio existente entre estes dois (azul).....	42
Figura 13 - Reator Fotoquímico:	43
Figura 14 - Ciclo de etapas realizadas durante os ensaios fotocatalíticos:.....	44
Figura 15 - Erlenmeyers de soluções em banho-maria.	46

Figura 16 - Difratoograma de Raios X para o TiO ₂ precursor.	47
Figura 17 - Difratoograma de Raios X para o WO ₃ precursor.	48
Figura 18 - Representação esquemática da estrutura cristalina dos materiais precursores:	48
Figura 19 - DSC (curva preta) e TG (curva azul) realizados para os precursores em atmosfera de Argônio a 10°C.min ⁻¹ :.....	49
Figura 20 - MEV dos pós precursores (50W0) preparados por mistura simples em almofariz.	50
Figura 21 - Histograma da Distribuição de Tamanhos de Partículas referentes à amostra 50W0.	51
Figura 22 - Difração de raios X para amostras obtidas por MAE, moídas durante 2 horas (identificação por fases).....	52
Figura 23 - Difração de raios X para amostras obtidas por MAE, moídas durante 2 horas (identificação dos planos de difração).	53
Figura 24 - Difração de raios X para amostras obtidas por MAE, moídas durante 4 horas.....	53
Figura 25 - Difração de raios X para amostras obtidas por MAE, moídas durante 8 horas.....	54
Figura 26 - Comparação entre os difratogramas de Raios X referentes às composições com 100% de WO ₃	54
Figura 27 - Comparação entre os difratogramas de Raios X referentes às composições submetidas à MAE com 70% de WO ₃	55
Figura 28 - Comparação entre os difratogramas de Raios X referentes às composições submetidas à MAE com 50% WO ₃	55
Figura 29 - Comparação entre os difratogramas de Raios X referentes às composições submetidas à MAE com 30% de WO ₃	56
Figura 30 - Comparação entre os difratogramas de Raios X referentes às composições submetidas à MAE com 100% de TiO ₂	56

Figura 31 - Diâmetro médio de cristalitos do WO_3 e do TiO_2 para as composições investigadas.	57
Figura 32 - MEV da amostra 30W2.	59
Figura 33 - Análise em MEV ilustrando aglomerado formado na amostra 30W2 (2000X). ...	59
Figura 34 - MEV da amostra 30W8.	60
Figura 35 - Histograma da Distribuição de Tamanhos de Partículas referentes ao TiO_2	61
Figura 36 - Histograma da Distribuição de Tamanhos de Partículas referentes ao WO_3	62
Figura 37 - MEV da amostra 50W4.	63
Figura 38 - Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) da amostra 50W4. Região 1 – TiO_2 ; Região 2 – WO_3	64
Figura 39 - MEV da amostra 50W8.	65
Figura 40 - Histograma da Distribuição de Tamanhos de Partículas referentes ao TiO_2	66
Figura 41 - Histograma da Distribuição de Tamanhos de Partículas referentes ao WO_3	67
Figura 42 - Curvas de fotodegradação sob radiação UV-C referente às amostras submetidas apenas à moagem em pistilo e almofariz.	69
Figura 43 - Curvas de fotodegradação sob radiação UV-C das amostras com 2 horas de moagem.	70
Figura 44 - Curvas de fotodegradação sob radiação UV-C das amostras com 4 horas de moagem.	71
Figura 45 - Curvas de fotodegradação sob radiação UV-C das amostras com 8 horas de moagem.	72
Figura 46 - Porcentagem da degradação fotocatalítica durante o tempo corrido dos ensaios de 120 minutos.	75
Figura 47 - Curvas de Concentração de Oxigênio Consumido e Degradação Fotocatalítica. .	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Potenciais de oxidação de algumas espécies químicas.....	17
Tabela 2 - Intensidade nas faixas do espectro solar.....	28
Tabela 3 - Energias das <i>band gap</i> e seus relacionados comprimentos de ondas.....	31
Tabela 4 - Dimensões físicas dos corpos moedores.....	40
Tabela 5 - Identificação e composições das amostras.....	40
Tabela 6 - Dados referentes à caracterização dos óxidos precursores.....	47
Tabela 7- Tamanhos médios de partículas referentes às partículas analisadas por MEV.	68
Tabela 8 - Constantes aparentes de velocidade de reação e tempo de meia vida do corante.	74

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA)	17
2.2	FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA	18
2.3	SEMICONDUCTORES	23
2.4	ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DOS SEMICONDUCTORES.	25
2.4.1	Co-dopagem	25
2.5	VARIÁVEIS IMPORTANTES NO PROCESSO DA FOTOCATÁLISE	26
2.5.1	Reatores Fotocatalíticos	27
2.5.2	Fontes de Radiação Eletromagnética e Comprimentos de Ondas	27
2.5.3	Intensidade luminosa	28
2.5.4	Temperatura	29
2.5.5	Concentração do catalisador	29
2.5.6	Fotocatalisadores	30
2.5.6.1	TiO ₂	32
2.5.6.2	O SISTEMA WO ₃ :TiO ₂	33
2.6	SÍNTESE DE FOTOCATALISADORES.....	34
2.7	MOAGEM DE ALTA ENERGIA	34
3	MATERIAIS E MÉTODOS	37
3.1	SOLUÇÕES E REAGENTES.....	37
3.2	CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS	38
3.3	MAE DOS PÓS	39
3.4	CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS OBTIDOS POR MAE	41
3.5	ENSAIOS DE FOTOCATÁLISE	43
3.6	ANÁLISE DE OXIGÊNIO CONSUMIDO	45

4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	47
4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS	47
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS OBTIDOS POR MAE	52
4.3	ENSAIOS/ESTUDOS FOTOCATALÍTICOS.....	68
4.4	TESTE DE OXIGÊNIO CONSUMIDO	75
5	CONCLUSÕES.....	77
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	78
	REFERÊNCIAS.....	79

1 INTRODUÇÃO

A degradação ambiental decorrente dos subprodutos gerados nos processos de produção de bens e serviços é um dos principais problemas enfrentados pela sociedade atual, uma vez que a saúde dos ecossistemas, biota e população das áreas contaminadas dependem do controle destes. Nesse contexto, os corantes são substâncias amplamente utilizadas em diversos processos industriais e se configuram como uma classe de resíduos bastante nocivos ao meio ambiente se descartados inadequadamente, sobretudo no que concerne aos recursos hídricos, havendo assim, um crescente interesse de se utilizar e estudar técnicas que permitam realizar a descontaminação dos efluentes industriais (AKPAN; HAMEED, 2009).

Um método de tratamento aplicado para os resíduos corantes são os Processos Oxidativos Avançados (POA), dentre os quais, a fotocatalise heterogênea que se baseia na oxidação química dos poluentes mediante a utilização de um semicondutor ativado por irradiação luminosa (AKPAN, HAMEED, 2009; MELO et al., 2014).

A utilização de pós finos de semicondutores em fotocatalise é desejada, uma vez que, uma maior área superficial pode atuar aumentando a atividade fotocatalítica, haja vista que a degradação dos poluentes se processa na superfície do semicondutor. A redução do tamanho das partículas dos semicondutores pode ser realizada através de técnicas químicas ou físico-químicas, destacando-se atualmente para esta última, a da Moagem de Alta Energia (MAE) (SURYANARAYANA, 2001); todavia, sua utilização ainda ocorre de forma bastante discreta quando comparado aos métodos químicos.

Vários semicondutores vêm sendo desenvolvidos para aplicação na fotocatalise heterogênea. Sistemas multicomponentes são estudados para melhorias nas propriedades fotoelétricas, principalmente no que se refere à diminuição da energia de fotoativação do semicondutor e da recombinação das cargas fotogeradas, para que se minimize os custos financeiros e aspectos tecnológicos em futuras aplicações em escala industrial (CASAGRANDE, 2012).

Nesse ínterim, o semicondutor de dióxido de titânio (TiO_2) constitui um dos materiais mais utilizados, já que apresenta vantagens econômicas e estabilidade química (KARÁCSONYIA et al; 2012). Em contrapartida, ele apresenta uma rápida recombinação interna de cargas, o que diminui sua eficiência fotocatalítica. Uma tentativa de se alcançar melhores resultados diminuindo as limitações e restrições apresentadas por tal semicondutor,

consiste em investigar o desempenho do TiO_2 com outros componentes (DELGADO et al., 2012; OLIVEIRA, 2014).

Com base no apresentado, o presente trabalho visa obter e caracterizar pós de óxidos mistos de tungstênio e titânio nanoparticulados obtidos por MAE para aplicações em fotocatalise e avaliar a fotoatividade desse material na degradação do corante Rodamina-B quando exposto à radiação UV-C.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A água constitui um item de grande importância para manutenção da vida, haja vista seu profundo envolvimento no metabolismo celular, constituindo parte significativa dos seres vivos. Ela também é usada como recurso para produção de energia, transporte (navegação), sistemas de refrigeração, agricultura, higienização, fins recreativos, industriais, etc. Apesar da sua ampla importância, segundo Hewer (2006), os sistemas hídricos costumam ser utilizados pelo homem como destino final de grande parte dos resíduos gerados por várias de suas atividades.

As águas residuais provenientes de indústrias, fábricas, laboratórios, etc. representam um grande problema ambiental, considerando-se a ampla quantidade de herbicidas, pesticidas e corantes descartados sem tratamentos em rios e lagos, causando um enorme desequilíbrio ambiental.

Estima-se que pelo menos 20% de toda a produção mundial de corantes é perdida durante o processo de tingimento pelas indústrias têxteis e eliminada em seus efluentes. Os corantes contaminantes dos recursos hídricos, além de impedir a penetração de luz, são tóxicos para os micro-organismos, vida aquática e seres humanos. Neste contexto, existe um crescente interesse de se utilizar e estudar técnicas que permitam realizar a descontaminação destes efluentes industriais (AKPAN; HAMEED, 2009).

Para a descontaminação, geralmente utiliza-se de técnicas tais como a adsorção sobre carvão ativado, ultrafiltração, osmose reversa, coagulação por agentes químicos etc. Estas técnicas são muitas vezes criticadas, já que realizam a transferência da poluição e não sua eliminação, estabelecendo assim, uma poluição secundária que necessitaria de mais custos e investimentos no seu tratamento (AKPAN; HAMEED, 2009).

Após investigar a capacidade de tratamento de diferentes tipos de corantes, Forgacs, Cserhádi e Oros (2004), constaram que muitas das técnicas utilizadas atualmente são ineficazes para tratamentos de resíduos com corantes, devido à estabilidade química destes componentes. Surge assim, um crescente número de estudos direcionados aos processos oxidativos avançados, devido o seu potencial ou complemento aos processos convencionais de tratamento de efluentes, uma vez que produzem radicais hidroxila, os quais são altamente reativos e pouco seletivos, podendo atuar na oxidação química de uma vasta gama de substâncias (AKPAN, HAMEED, 2009; MELO et al., 2014).

2.1 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA)

Os POA são processos químicos de tratamentos de efluentes que permitem degradar compostos orgânicos. Esses processos são caracterizados por reações de oxidação química a partir de radicais hidroxila, espécies pouco seletivas e bastante reativas, possuindo alto potencial de redução (Tabela 1) e rápida cinética de reação com compostos orgânicos (HEWER, 2006; MELO et al., 2014).

Tabela 1 - Potenciais de oxidação de algumas espécies químicas.

Espécies	Potencial de oxidação (V)
Flúor	+3,06
Radical Hidroxila	+2,77
Oxigênio Nascente	+2,42
Ozônio	+2,07
Peróxido de Hidrogênio	+1,77
Permanganato	+1,67
Hipoclorito	+1,43
Cloro	+1,36
Oxigênio	+1,23
Radical Peridroxil	-0,30
Radical Superperóxido	-0,33

Fonte: Adaptado de Casagrande (2012).

Segundo Hewer (2006), o radical hidroxila ($\cdot OH$) pode reagir com compostos orgânicos (RX) por intermédio de mecanismos radicalares, levando a sua degradação em compostos inorgânicos de baixa toxicidade tais como CO_2 , H_2O , NH_3 e sais inorgânicos, como indicado na Equação 1:



O corante Rodamina-B (Rh-B), cuja estrutura é ilustrada na Figura 1, pertence à classe dos xantenos e é utilizado como modelo em pesquisas sobre poluição ambiental oriundas de

indústrias têxteis, uma vez que é amplamente descartado no meio ambiente (WILHELM; STEPHAN, 2006).

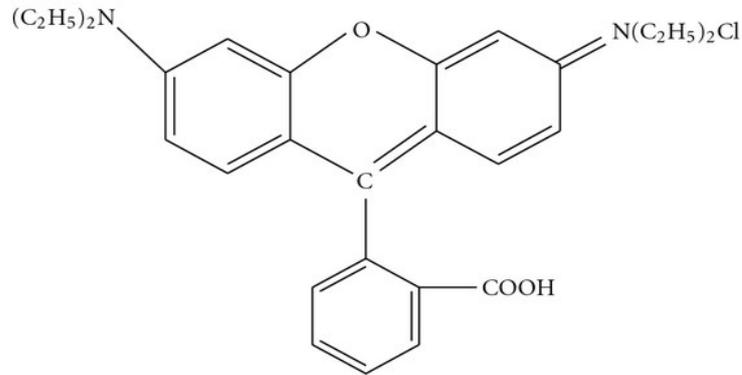


Figura 1- Estrutura da Rodamina-B.

Fonte: Chen et al. (2012, p. 2).

O radical hidroxila, através de ataque eletrofílico à molécula do corante, enfraquece as ligações da molécula. Os radicais podem atacar o grupo metil ou etil ligados ao nitrogênio do grupo amino, rompendo ligações de carbono com nitrogênio, gerando aldeídos como subprodutos. Após a ruptura do cromóforo ocorre a abertura do anel seguida pela mineralização do composto (OLIVEIRA, H. G., 2012).

Vários processos de obtenção de radicais hidroxila podem ser utilizados no tratamento de efluentes: o uso de agentes oxidantes tais como H_2O_2 , O_2 ou O_3 ; fotocatalise; ozonólise; processo Fenton; além de sistemas combinados constituídos de oxidantes, adsorventes e catalisadores (BRITTO, 2008).

2.2 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

A fotocatalise heterogênea é um processo que se baseia na oxidação química dos contaminantes mediante a utilização de um semicondutor ativado por radiação UV ou visível, conforme ilustrado pela Figura 2 (MELO et al., 2014).

O princípio da fotocatalise consiste na excitação eletrônica de um semicondutor visando a geração de sítios oxidantes e redutores em sua superfície. Um semicondutor é caracterizado por bandas de valência (BV) e de condução (BC), estando separadas por uma região conhecida como “*band gap*” (HEWER, 2006; SERPONE, 1996).

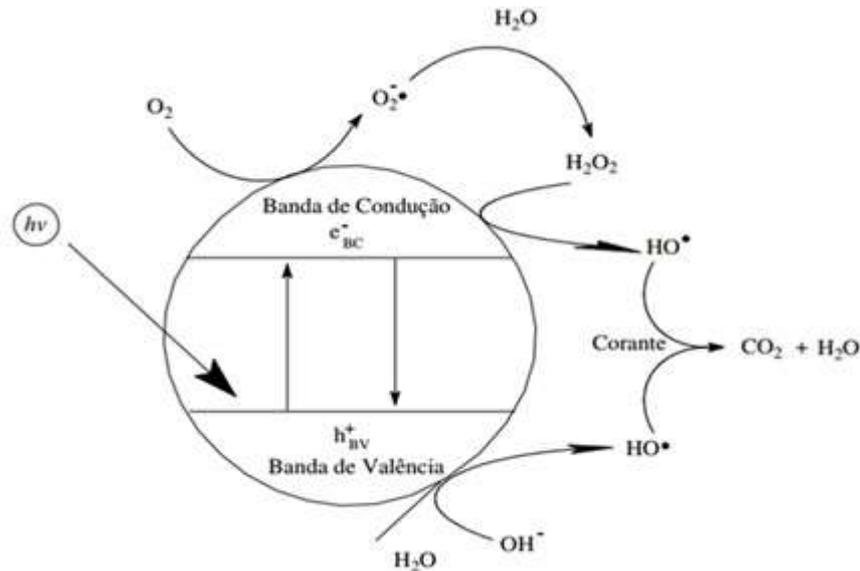
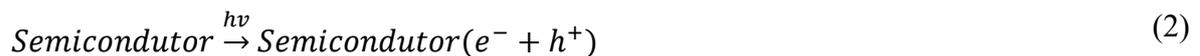


Figura 2 - Processo esquemático da fotocatalise heterogênea.

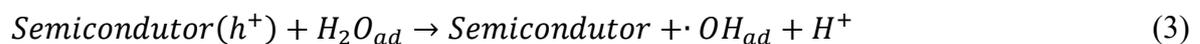
Fonte: Bolzon (2007, p. 20).

Segundo Akpan e Hameed (2009), se inserida no semicondutor uma irradiação com energia igual ou superior a sua *band gap*, este é promovido a um estado eletronicamente excitado, no qual um elétron (e^-) da banda de valência passa para a banda de condução, deixando um buraco (h^+) na primeira banda (Equação 2).



Em que $h\nu$ é a energia do fóton requerida para excitar o elétron do semicondutor da sua banda de valência para a de condução.

O caráter oxidante do buraco (h^+) da banda de valência gera radicais hidroxila pela oxidação de moléculas de H_2O adsorvidas na superfície do semicondutor (Equação 3), que seguidamente oxidarão e degradarão as moléculas de poluentes (Equação 1). Ele também é capaz de oxidar diretamente moléculas orgânicas (Equação 4); no entanto, o mecanismo de oxidação indireta dos poluentes predomina sobre o direto devido à maior concentração de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor do que de contaminantes (MELO et al., 2014).





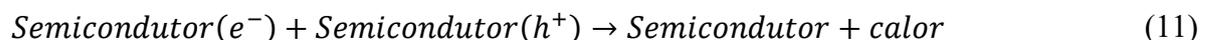
O elétron excitado para banda de condução pode também degradar as moléculas orgânicas (RX) diretamente (Equação 5) e também pode se utilizar do oxigênio dissolvido (O_2) como receptor de elétrons desta banda, gerando radicais superóxido ($\cdot O_2^-$) que, subsequentemente, geram peróxido de hidrogênio (Equações 6 a 8) e impedem a recombinação do par elétron-buraco fotogerados (AKPAN, HAMEED, 2009; MELO et al., 2014).



O H_2O_2 também atua como receptor de elétrons e sua adição ao processo é mais vantajoso que o borbulhamento de O_2 , pois além de evitar o arraste de compostos voláteis, ainda torna o processo mais eficiente pela geração de radicais hidroxila adicionais (Equações 9 e 10) (AKPAN, HAMEED, 2009; MELO et al., 2014).



Os elétrons e buracos fotogerados na ausência de espécies para serem reduzidas e oxidadas, respectivamente, tendem rapidamente a recombinarem, dissipando energia na forma de calor dentro de alguns nano segundos (Equação 11). Esta recombinação de cargas deve ser evitada o máximo possível, de modo a favorecer a eficiência fotocatalítica (MELO, 2010).



Segundo Melo (2010), a transferência eletrônica na interface semiconductor-líquido é muito lenta se comparada com a velocidade da recombinação de cargas; portanto, tem-se que a atividade fotocatalítica dos semicondutores é altamente dependente da competição entre a taxa de transferência de cargas na interface e a recombinação elétron-buraco. Se uma espécie adequada está disponível para “prender” o elétron ou preencher o buraco, o efeito de recombinação de carga (elétron-buraco) é minimizado.

A fotocatalise pode ocorrer em meio gasoso, líquido (puramente orgânico) e aquoso, seguindo de maneira geral as etapas catalíticas observadas na catálise heterogênea clássica (HEWER, 2006):

- 1) Difusão dos reagentes (H₂O, O₂, compostos orgânicos) da fase líquida/gasosa para a superfície externa do catalisador;
- 2) Difusão dos reagentes para o interior dos poros do catalisador e para vizinhança da superfície catalítica;
- 3) Adsorção na superfície catalítica do semiconductor;
- 4) Reação na fase adsorvida;
- 5) Dessorção dos produtos;
- 6) Difusão dos produtos do interior dos poros para a superfície externa do catalisador;
- 7) Difusão dos produtos da superfície do catalisador para o interior da fase líquida/gasosa.

As reações fotocatalíticas ocorrem na etapa 4, na fase adsorvida ou nas proximidades desta região. A diferença da fotocatalise com a catálise heterogênea convencional consiste na ativação do catalisador por fotoexcitação (HEWER, 2006).

O modelo cinético utilizado para interpretar os mecanismos da fotocatalise heterogênea é o de Langmuir-Hinshelwood, o qual sugere a ocorrência da adsorção reversível do reagente na superfície do fotocatalisador, sendo a velocidade de reação r expressa pela Equação 12 (BRITES-NÓBREGA et al., 2013; GIRALDI et al., 2011; OLIVEIRA, 2012)

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{1+KC}; \quad (12)$$

Em que k é a constante de velocidade de reação, C é a concentração do reagente, K é a constante de equilíbrio envolvendo o processo de adsorção/dessorção ($K = k_{ads}/k_{des}$) das espécies reagentes presentes na solução - também conhecida como constante de adsorção de Langmuir.

Para soluções muito diluídas ($C < 10^{-3}$ mol. L⁻¹), K também terá um valor muito baixo, e $KC \ll 1$, podendo-se fazer a seguinte aproximação:

$$-\frac{dC}{dt} = kKC = k_{ap}C; \quad (13)$$

Onde k_{ap} é a constante de velocidade aparente. Para baixas concentração de reagente, a velocidade global do processo é determinada pela difusão das espécies até a superfície do fotocatalisador, e no caso de fotocatalisadores porosos, é limitado também pela difusão das espécies no interior dos poros. Se a solução for agitada mecanicamente, as limitações quanto à transferência de massa passam a ser desprezíveis e o mecanismo de reação fotocatalítica passa a ser controlado apenas pela velocidade de adsorção do reagente (OLIVEIRA, 2012).

A velocidade de degradação dos compostos orgânicos na superfície de fotocatalisadores segue em geral a cinética de ordem zero ($C > 5 \cdot 10^{-3}$ mol. L⁻¹), e primeira ordem ($< 5 \cdot 10^{-3}$ mol. L⁻¹) (OLIVEIRA, 2012).

A expressão matemática correlacionando o tempo de degradação com a concentração de corante em solução pode ser obtido pela Integração da Equação 13 (BRITES-NÓBREGA et al., 2013; GIRALDI et al., 2011):

$$-\ln\left(\frac{C(t)}{C_0}\right) = k_{ap} t; \quad (14)$$

Em que C_0 é a concentração inicial da solução de corante e $C(t)$ é a concentração em função do tempo de irradiação luminosa.

O tempo de meia vida ($t_{1/2}$) da degradação do corante é obtido rearranjando a Equação 14 e assumindo que a concentração do corante é metade da inicial, resultando:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{ap}}. \quad (15)$$

Muitos estudos estão sendo realizados buscando técnicas estratégicas para se aumentar a eficiência do processo fotocatalítico, tal como a utilização adequada de sistemas de fotocatalisadores obtidos através de dopagens ou junções de semicondutores puros, a fim de se minimizar as recombinações do par elétron-buraco, as energias relacionadas à *band gap* do fotocatalisador, e no favorecimento das reações desejadas (BUTH, 2009).

2.3 SEMICONDUTORES

Nos sólidos iônicos e covalentes, a banda de valência está totalmente preenchida e a de condução vazia a 0 K (zero Kelvin), estando separadas por um *gap* de energia (E_g). A energia de *band gap* varia em função da força das ligações químicas intramoleculares. Por definição, semicondutores são um caso particular de materiais isolantes, diferenciando-se apenas na magnitude da banda proibida de energia (*band gap*). Se ela for menor ou até da ordem de cerca de 4 eV, o material será classificado como semicondutor; se maior, isolante. As estruturas das bandas dos isolantes e semicondutores estão mostradas na Figura 3 (OLIVEIRA; FERNANDES, 2014).

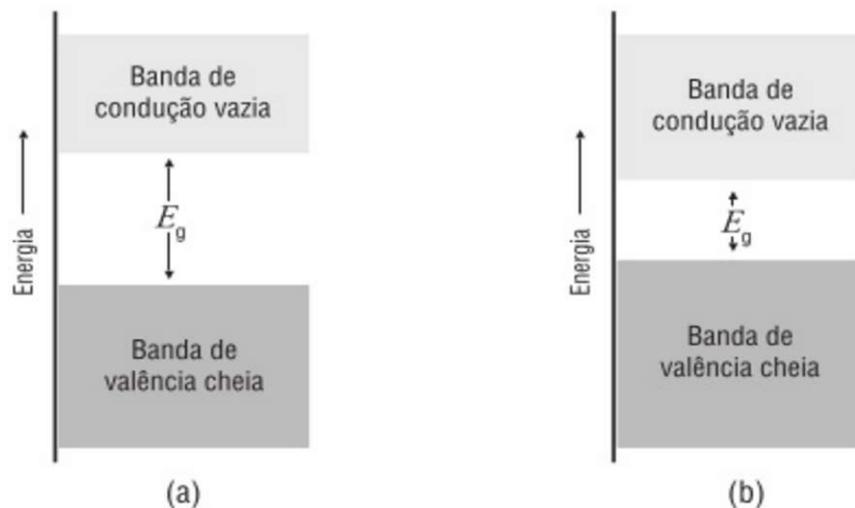


Figura 3 - Bandas de energia, onde:

- A) Estrutura de bandas de energia para os materiais isolantes;
- B) Estrutura de bandas de energia para os materiais semicondutores.

Fonte: Adaptado de Oliveira e Fernandes (2014).

Aumentando-se a temperatura acima de 0 K de um material semicondutor, alguns poucos elétrons da banda de valência adquirem energia térmica e poderão saltar dos seus estados fundamentais da banda de valência para estados vazios da banda de condução. Desta forma, passa-se a uma condição em que os elétrons, tanto da banda de valência (banda não mais totalmente preenchida) como da banda de condução (apenas parcialmente preenchida), podem conduzir corrente elétrica. A condutividade será bem reduzida, tendo em vista o número reduzido de elétrons na banda de condução, bem como uma banda de valência ainda quase preenchida (MORA, 2014).

Um semiconductor é chamado de intrínseco quando a sua condutividade se dá exclusivamente através de suas próprias cargas livres (elétron e/ou buraco), constituído de um material com alto nível de pureza. Quando são adicionadas impurezas a um semiconductor puro, em um processo conhecido como dopagem, estas podem introduzir um de seus níveis de energia dentro da *band gap* do semiconductor, que passa agora a ser chamado de semiconductor extrínseco do tipo n ou p (MORA, 2014).

O semiconductor extrínseco tipo n, ocorre com a adição de um novo nível de energia E_D próximo ao nível da banda de condução (BC) (Figura 4). O nível E_D é chamado de nível doador, devendo ser repleto de elétrons, e a impureza que insere tal nível é chamada de impureza doadora.

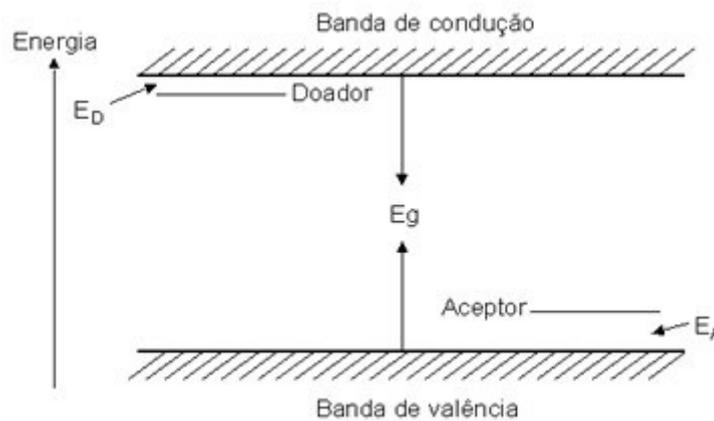


Figura 4 - Representação dos níveis de energia gerados por impurezas doadoras e receptoras em um semiconductor. E_g é a energia do “gap” de banda, E_D é nível doador e E_A o nível receptor.

Fonte: UFSCAR (2014).

Se o nível E_D ficar próximo o suficiente da BC, será necessária pouca energia para que um elétron salte do nível E_D para esta banda. À temperatura ambiente, quase todos os elétrons do nível E_D passam para a BC e a concentração dos elétrons livres aumenta sensivelmente (MORA, 2014).

No caso do semiconductor extrínseco tipo p, ocorre a introdução de um novo nível de energia E_A , chamado de nível receptor, localizado próximo a banda de valência (BV) (Figura 4). Para que as impurezas denominadas aceitadoras tenham o efeito desejado, o nível E_A deve ser vazio para poder aceitar elétrons.

Devido à pouca distância entre E_A e BV, muitos elétrons saltam dessa banda e atingem o nível E_A , aumentando assim a concentração de buracos (cargas positivas) na banda de valência (MORA, 2014).

2.4 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DOS SEMICONDUTORES.

A eficiência de um semicondutor em fotocatalise está relacionada à fotogeração de cargas, às suas não recombinações e transferências às moléculas das espécies adsorvidas em sua superfície. Há assim, uma necessidade em avaliar os potenciais de bandas dos semicondutores, potenciais Redox (E_{redox}) dos adsorbatos e a otimização das energias de *band gap*, sendo realizado para este fim, modificações nos semicondutores através de dopagens (BUTH, 2009; MACHADO, 2012).

A dopagem consiste em se adicionar “impurezas” no material semicondutor, capazes de modificar suas propriedades elétricas originais. Uma tentativa de se realizar a diminuição da energia do *gap*, por exemplo do semicondutor de TiO_2 , pode consistir na dopagem com nitrogênio (N), carbono (C), flúor (F) entre outros. Esses dopantes modificam o espectro de absorção do TiO_2 , alterando normalmente seu nível de valência e resultando em absorção da radiação visível, conforme ilustrado na Figura 5.

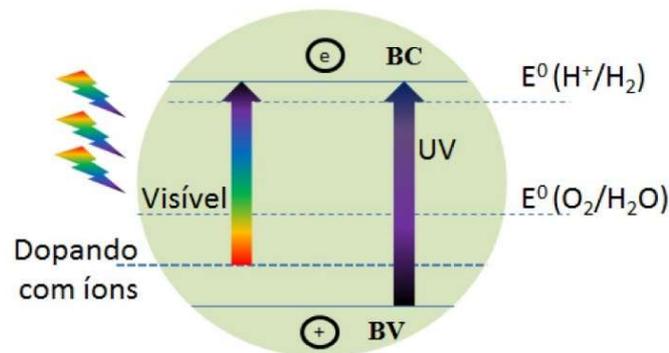


Figura 5 - Estrutura das bandas de um semicondutor fotocatalítico de TiO_2 dopado com não metais.

Fonte: Machado (2012, p. 25).

2.4.1 Co-dopagem

Nas pesquisas sobre fotocatalise, métodos que possam a vir realizar a captura de elétrons fotogerados impedindo suas recombinações são bastante estudadas. O método conhecido como acoplamento ou co-dopagem consiste na utilização de duas espécies de semicondutores em contato (heterojunção ou heteroestruturas) afim que um realize a captura de elétrons ou buracos fotogerados pelo outro, aumentando assim a eficiência fotocatalítica (MACHADO, 2012). Uma estratégia para melhorar a eficiência do TiO_2 , cuja *band gap* é de 3,2 eV, consiste em combiná-lo com outros semicondutores que apresentem menores energias de *band gap* para se aproveitar

da região do visível (cerca de 40% do espectro solar). Neste contexto, o WO_3 apresenta energia de *band gap* variando entre 2,6 – 2,8 eV, lhe permitindo absorver comprimentos de onda superiores a 440nm (OLIVEIRA, H., 2012).

Oliveira, H. (2012) cita que além de melhorar o aproveitamento da luz, um sistema contendo dois tipos de óxidos formando uma heteroestrutura ainda pode proporcionar uma melhor eficiência na separação de cargas fotogeradas devido à posição relativa das bordas das BV e BC. Com a incidência de irradiação UV e o contato entre o TiO_2 e o WO_3 , tem-se uma migração dos elétrons fotogerados no TiO_2 para o WO_3 . Concomitantemente, os buracos do WO_3 , fotogerados com a incidência de luz visível, conforme ilustrado na Figura 6, migram para o TiO_2 . O resultado é a minimização da recombinação de cargas e o aumento do número de buracos utilizados para oxidações (OLIVEIRA H., 2012; SANJURJO, 1979).

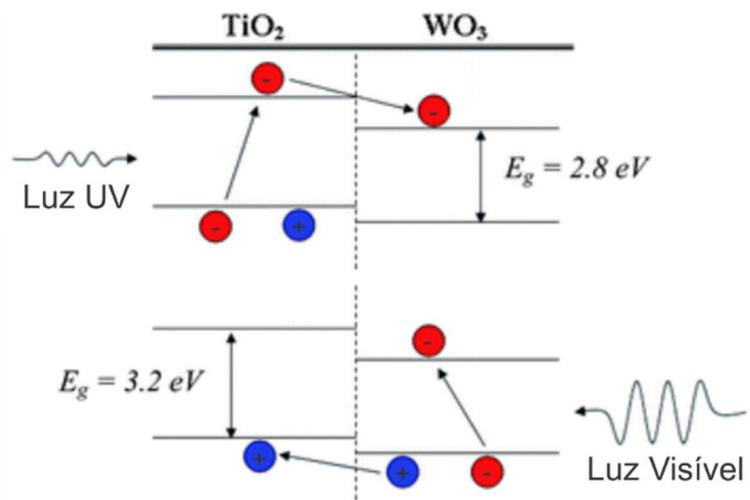


Figura 6 - Processo de separação e transferência de cargas entre e-/h+ dos semicondutores TiO_2 e WO_3 .

Fonte: Adaptado de Smith et al. (2011).

2.5 VARIÁVEIS IMPORTANTES NO PROCESSO DA FOTOCATÁLISE

Independentemente das propriedades do semiconductor empregado no processo fotocatalítico, existem outras variáveis que influenciam na eficiência da atividade fotocatalítica, destacando-se a intensidade luminosa, temperatura, concentração de poluentes e de catalisadores.

2.5.1 Reatores Fotocatalíticos

Segundo Buth (2009), uma melhor eficiência na atividade fotocatalítica está relacionada à configuração do reator, onde este deve ser desenvolvido de modo a garantir uma distribuição efetiva de luz em toda superfície catalítica do fotocatalisador. A distribuição da irradiação da luz é determinada através de fatores como o tipo de lâmpadas, suas geometrias e posicionamento adequado de modo a maximizar a ativação das partículas do fotocatalisador.

2.5.2 Fontes de Radiação Eletromagnética e Comprimentos de Ondas

A fonte de radiação para o processo de fotocatalise heterogênea pode ser a luz solar ou artificial, como lâmpadas UV, de halogênio, fluorescentes dentre outras e envolve a energia necessária para a ativação do semicondutor. Sua escolha deve ser baseada nas propriedades do fotocatalisador utilizado, verificando-se que este absorva um fóton com uma energia igual ou superior a sua *band gap*. Como há uma relação entre energia do fóton e comprimento de onda (Equação 16), existe uma dependência da reação fotocatalítica com o comprimento de onda emitido pela fonte de radiação, o qual deve correlacionar-se com o espectro de absorbância do catalisador (BUTH, 2009).

$$E_{\text{fóton}} = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (16)$$

Em que h é constante de Planck, c a velocidade da luz no vácuo e λ o comprimento da onda eletromagnética.

Em um processo ministrado com TiO_2 como semicondutor, a energia fornecida pelo fóton deve ser superior à sua energia da *band gap* de 3,2 eV, a qual corresponde ao comprimento de onda de 386 nm (região do UV-próximo, UV-A). Este comprimento de onda e consequentemente esta energia, pode ser obtido pela utilização da conhecida luz negra, pois esta apresenta emissões muito próximas de 380 nm (BUTH, 2009; HEWER, 2006).

Segundo Casagrande (2012), a radiação ultravioleta consiste dos comprimentos de ondas na faixa de 100 a 400 nm e grande parte dessa emissão produzida pelo Sol é absorvida pela camada de ozônio. De toda energia que chega a superfície do planeta, apenas cerca de 8,9% é como radiação UV, conforme especificado pela Tabela 2.

Tabela 2 - Intensidade nas faixas do espectro solar.

Faixa de λ (nm)	Intensidade (W/m ²)	%
UV-C (< 280)	6,83	0,5
UV-B (280-315)	19,12	1,4
UV-A (315-400)	95,62	7,0
Luz Visível (400-700)	525,91	38,5
Infravermelho (>700)	704,86	51,6
Outras	13,66	1,0
TOTAL	1366,0	100

Fonte: Casagrande (2012).

2.5.3 Intensidade luminosa

A intensidade luminosa (I) está diretamente relacionada com a formação do par elétron-buraco. Segundo Buth (2009), para baixas intensidades é observada uma relação linear da velocidade da degradação do composto com o aumento da intensidade luminosa, porém este comportamento não prevalece para intensidade elevadas, conforme ilustrada na Figura 7. Isto ocorre devido a uma limitação do processo, no qual a velocidade de fotogeração de cargas é superior à de suas transferências aos eletrólitos, havendo um acúmulo de cargas no semicondutor.

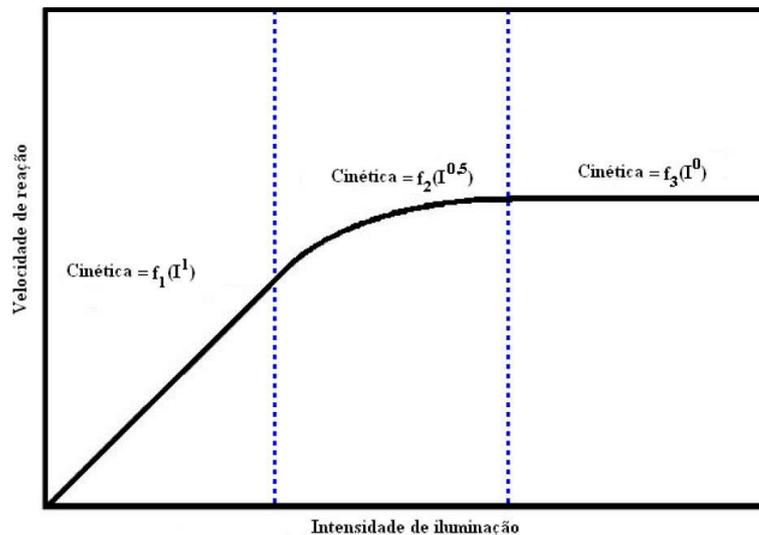


Figura 7 - Velocidade de reação por intensidade luminosa.

Fonte: Buth (2009, p. 17).

Para reações de fotocatalise heterogênea a constante cinética é proporcional a intensidade de radiação, conforme a Equação (17).

$$k \propto I^P \quad (17)$$

Em que os valores de P geralmente variam de 0,5 a 1 para intensidades altas e baixas, respectivamente.

2.5.4 Temperatura

De acordo com Buth (2009), o parâmetro temperatura não influencia significativamente o processo de fotocatalise. Os sistemas fotocatalíticos não necessitam de aquecimento e sim de irradiação eletromagnética; contudo, a reação redox realizada seguidamente com o poluente pode ser bastante influenciada pela temperatura, afetando tanto a frequência de colisões das moléculas quanto o equilíbrio de adsorção.

O processo catalítico é ideal de 20 a 80°C; a temperaturas abaixo de 20°C a taxa global da reação decai expressivamente devido à maior dificuldade de dessorção dos produtos e intermediários, tornando esta etapa limitante do processo; a temperaturas superiores a 80°C, ocorre a dificuldade de adsorção dos reagentes, tornando essa a etapa limitante (BUTH, 2009).

2.5.5 Concentração do catalisador

As taxas de degradação fotocatalítica são diretamente proporcionais à quantidade de fotocatalisador empregado até certo valor limite, no qual ocorre a máxima quantidade de catalisador para o qual todas as moléculas da solução tenham acesso à energia advinda dos fótons. Quando em excesso, o fotocatalisador bloqueia a irradiação em partículas que estão em regiões mais profundas da superfície do fluido, impedindo suas ativações. Assim, é importante determinar a concentração correta de catalisador empregado no meio reacional a fim de evitar desperdícios que encarecem o processo (BUTH, 2009).

2.5.6 Fotocatalisadores

Nos experimentos de fotocatalise para degradação de corantes, geralmente são utilizados o azul de metileno, rodamina-B, alaranjado de metila, fluoresceína e umbelliferone, orgânicos bastante tóxicos e muito utilizados pela indústria têxtil (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Na fotocatalise heterogênea a energia fornecida pelo fóton promove o salto do elétron para banda de condução, gerando sítios ativos no semicondutor. A habilidade de um semicondutor em promover a transferência desses elétrons fotogerados para partículas/moléculas adsorvidas em sua superfície, é relacionada a energia da sua *band gap* e os potenciais redox dos adsorbatos (MACHADO, 2012).

Um semicondutor adequado para conduzir uma dada reação redox deve apresentar estrutura de bandas com a base da banda de condução oferecendo um potencial de redução menor que o potencial de redução das espécies químicas que serão reduzidas, afim que ocorra sua redução, enquanto que o topo da banda de valência deve estar posicionado em potenciais de redução maiores que o das espécies químicas que serão oxidadas para que esta possa oxidar (MACHADO, 2012).

Os semicondutores mais comuns utilizados para processos de fotocatalise são TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS , ZnS , MoO_2 , Bi_2O_3 e WO_3 que apresentam *band gap* que são vencidas com a absorção da luz na região do visível ou do UV-A, dependendo do oxido, permitindo seu uso em aplicações solares (MACHADO, 2012; MELO, 2010; MELO et al., 2014; ZHANG, CAI, MA, 2015). A Figura 8 ilustra as posições respectivas dos potenciais redox das bandas de valência e condução, juntamente com as energias de *band gap* em elétron-volts de alguns semicondutores; a Tabela 3 informa alguns comprimentos de ondas relativos a determinados intervalos de *band gap*.

Tabela 3 - Energias das *band gap* e seus relacionados comprimentos de ondas.

Semicondutor	Energia da Band Gap (EV)	Comprimento de onda da <i>Band Gap</i> (nm)
TiO ₂	3,2	387
SnO ₂	3,9	318
ZnO	3,2	387
CdS	2,5	496
ZnS	3,7	335
WO ₃	2,7	443

Fonte: Adaptado de Casagrande (2012).

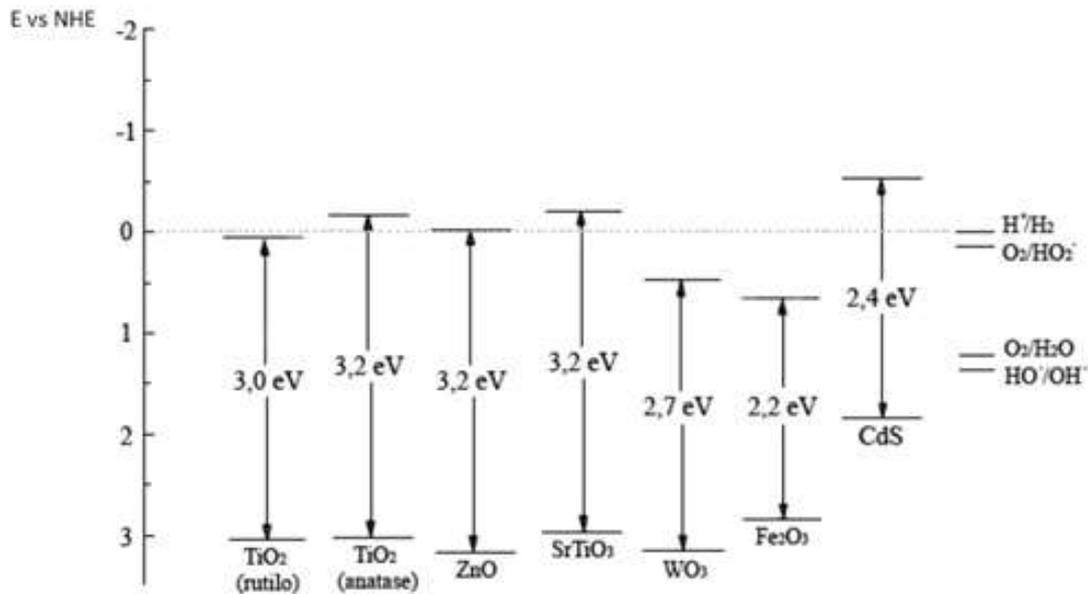


Figura 8 - Posições de bandas de vários semicondutores, em contato com uma solução aquosa de pH 0 e suas respectivas energias de *band gap*.

Fonte: Adaptado de Espindola (2010).

As características que afetam a atividade fotocatalítica são: a área específica da superfície; a fase cristalina; os defeitos da superfície; a presença de dopantes e impurezas, o tamanho das partículas agregadas e a recombinação dos pares elétron/lacuna (CASAGRANDE, 2012).

Segundo Buth (2009), um catalisador deve apresentar algumas particularidades importantes como: elevada área superficial (pode ser obtido utilizando-se de nanopartículas); distribuição uniforme de poros; geometria esférica e ausência de poros internos não conectados; alta estabilidade química e alto poder de oxidação. Outros fatores tais como insolubilidade em

água (para possibilidade de recuperação do fotocatalisador), baixo custo, alta resistência química (corrosão) e mecânica, alta atividade fotocatalítica e possibilidade de ativação por luz solar (para minimização de custos com iluminação artificial) também são desejáveis.

2.5.6.1 TiO_2

O TiO_2 é encontrado em três diferentes estruturas cristalinas, mostradas na Figura 9: Rutilo, Brookita e Anatase.

A conformação Rutilo do TiO_2 é a fase mais estável e apresenta estrutura cristalina tetragonal com habito prismático, sendo utilizado principalmente como pigmento branco na pintura; já a conformação Brookita possui estrutura cristalina ortorrômbica. A fase Anatase possui configuração cristalográfica correspondente ao sistema tetragonal, com habito piramidal, sendo bastante utilizada como fotocatalisador por irradiação de UV, já que é a fase que apresenta melhor desempenho para formação do radical hidroxila, possivelmente devido ao fato que as demais fases não conseguem adsorver efetivamente o oxigênio da fase líquida, levando a uma elevada taxa de recombinação do par elétron-buraco (BUTH, 2009).

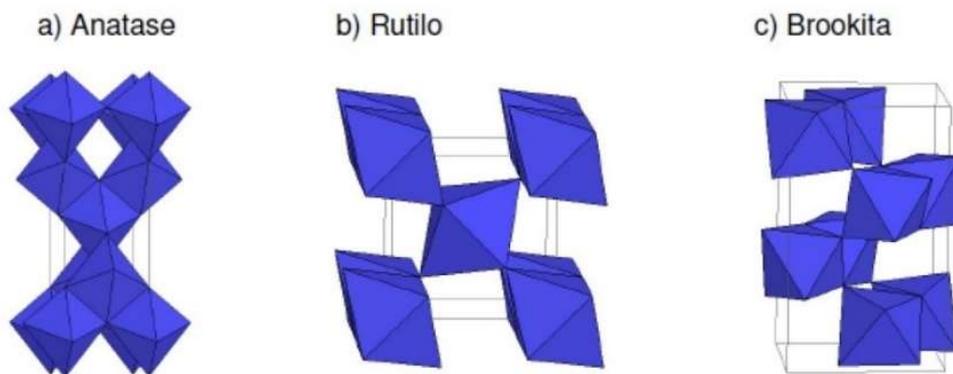


Figura 9 - Estruturas cristalinas do TiO_2 , onde:

- A) Anatase;
- B) Rutilo;
- C) Brookita.

Fonte: Nunes (2011, p. 14).

O TiO_2 possui vantagens sobre outros semicondutores, já que é estável quimicamente e fotocataliticamente, biologicamente inerte, relativamente fácil de se produzir, barato e não oferece riscos ao meio ambiente e aos seres humanos. Em contrapartida, apresenta desvantagens como seu largo *band gap* com energia de 3,2 eV que lhe confere respostas apenas na região do

UV; de oferecer uma rápida recombinação do par elétron-buraco fotogerados, diminuindo sua eficiência fotocatalítica (DELGADO et al., 2012; OLIVEIRA, 2014).

Devido às limitações expostas, existe um crescente interesse por parte dos pesquisadores em se investigar as propriedades fotocatalíticas do TiO_2 em conjunto com outros componentes na tentativa de se criar um semicondutor que apresente suas vantagens e diminuam as desvantagens, como é o caso do co-doping, já exposto anteriormente.

2.5.6.2 O SISTEMA $\text{WO}_3:\text{TiO}_2$

Uma estratégia para se aumentar a atividade fotocatalítica do TiO_2 consiste em combiná-lo com outros semicondutores que apresentem menores intervalos de *band gap* para aproveitar a região visível do espectro solar. O sistema de óxidos $\text{WO}_3:\text{TiO}_2$, em heteroestrutura, apresentou resultados promissores quando utilizado em fotocatalise, podendo atuar com uma maior eficiência na separação das cargas fotogeradas devido às posições das BV e BC existente entre os óxidos (Figura 6) (Oliveira H., 2012; Oliveira J., 2014).

Lai et al. (2012) avaliaram a eficiência fotocatalítica de nanotubos de dióxido de titânio (TiO_2) dopados com trióxido de tungstênio (WO_3) através de uma técnica de pulverização de radiofrequência, para o processo de divisão da água. Os nanotubos de TiO_2 que foram impregnados com WO_3 , sem que houvesse os seus “entupimentos”, exibiram significativa melhoria na absorção do espectro visível e o dobro de eficiência fotocatalítica que o com TiO_2 puro, devido à redução do número de recombinação de cargas.

Oliveira J. (2014) investigou a eficácia da atividade fotocatalítica de nanopartículas de um sistema heterogêneo de $\text{WO}_3:\text{TiO}_2$ com exposição de luz UV, sendo este fotocatalisador sintetizado pelo método dos precursores poliméricos e utilizado na degradação corante Rodamina-B. Para avaliação foram empregadas amostras com diferentes proporções mássicas do sistema $\text{WO}_3:\text{TiO}_2$, variando a porcentagem do WO_3 no TiO_2 de 0 a 100%. Foram obtidos valores bastante satisfatórios para a relação 50:50 do sistema, que teve um tempo de meia vida de degradação do corante com uma eficiência de cerca de 9 vezes mais que o apresentado pelo semicondutor puro de TiO_2 , devido a formação da heteroestrutura. Segundo Oliveira J. (2014) esta amostra apresentou estrutura amorfa, menor taxa de recombinação eletrônica e maior área superficial, sendo estes fatores possíveis explicações para sua alta atividade catalítica no processo de degradação do corante Rh-B.

O sistema $\text{WO}_3:\text{TiO}_2$ para constituição das partículas de fotocatalisadores oferece resultados bastantes promissores; porém, o modo de sua obtenção seguindo uma rota química

poderia encarecer e até mesmo inviabilizar seu uso devido ao alto custo dos componentes precursores e das técnicas envolvidas para sua sintetização.

2.6 SÍNTESE DE FOTOCATALISADORES

Segundo Delgado et al. (2012), a atividade fotocatalítica do semicondutor depende do seu método de preparação, pois afeta as propriedades físico-químicas da superfície sólida. Hewer (2006) também cita que através das técnicas de sínteses é possível obter características interessantes como: controle do tamanho de partícula do fotocatalisador; controle da forma das partículas; da porosidade etc.

As rotas de sintetização dos semicondutores podem envolver rotas químicas e físicas; os métodos geralmente utilizados são o de impregnação, moagem (em moinho de bolas), sínteses eletroquímicas, precursores poliméricos, deposição química a vapor, precipitação e sol-gel. O último método citado constitui o mais utilizado e explorado nas publicações sobre fotocatalise, sendo interessante o estudo da eficiência fotocatalítica de semicondutores obtidos por técnicas ainda não pouco exploradas, como a da Moagem por Alta Energia.

2.7 MOAGEM DE ALTA ENERGIA

Segundo Suryanarayana (2001) a moagem de alta energia (MAE) consiste em uma técnica de processamento de pós através de sucessiva fratura e soldagem destes em um moinho de bolas de alta energia. Foi originalmente desenvolvida para aplicações na indústria aeroespacial e atualmente é bastante utilizada na sinterização de uma grande gama de nanopartículas cujas fases podem estar em equilíbrio termodinâmico ou não.

Durante a moagem de alta energia, as partículas são repetidamente achatadas, fraturadas e soldadas a frio. A força do impacto deforma plasticamente as partículas levando-as a um endurecimento seguido de uma fratura. Após certo tempo de moagem, é atingido um estado estacionário quando a taxa de soldagem (que tende a aumentar o tamanho médio das partículas) e a taxa de fratura (que tende a diminuir o tamanho de partícula) atingem um equilíbrio.

A distribuição de tamanho de partículas nesta fase é estreita, porque as partículas maiores do que a média são reduzidas em tamanho, ao mesmo ritmo que fragmentos menores do que a média, crescem através de aglomeração de partículas de menores dimensões. Na maioria dos casos, a taxa de refinamento da estrutura interna (tamanho de partícula, tamanho de grãos, espaçamento lamelar etc) é aproximadamente logarítmica com tempo de processamento e,

portanto, o tamanho das partículas de partida é relativamente pouco importante, sendo que em pouco tempo de moagem o tamanho dos grãos é refinado a dimensões de nanômetros.

A facilidade com a qual materiais nanoestruturados podem ser sintetizados é uma das razões pela qual a MAE tem sido amplamente utilizada para se produzir materiais nanocristalinos, lembrando que os nanocatalisadores têm alta área superficial, aumentando o contato entre os reagentes e a superfície do catalisador, permitindo um grande aumento da atividade catalítica (SURYANARAYANA, 2001).

Esta modalidade de moagem ainda proporciona a extensão dos limites de solubilidade dos sólidos, portanto, além de sintetizar soluções sólidas estáveis (equilíbrio), também é possível obter soluções sólidas metaestáveis (não-equilíbrio) supersaturadas a partir da mistura de diferentes pós elementares.

Suryanarayana (2001), também cita que a MAE é um processo complexo e envolve uma série de variáveis para alcançar a fase e/ou a microestrutura do produto desejado, tais como:

- O tipo de moinho, que dentre os existentes para MAE, se diferem principalmente na capacidade, eficiência de moagem e arranjos adicionais para refrigeração, aquecimento etc;
- A constituição química do recipiente de moagem, uma vez que a alta energia da moagem contra as paredes do vaso pode realizar o desprendimento de partículas contaminando e/ou alterando quimicamente as amostras;
- A velocidade de moagem, que quanto mais rápida for, maior será a energia introduzida nos pós. Em contrapartida, esta velocidade deve ser inferior à chamada crítica, que é quando ocorre a fixação das bolas de moagem nas paredes do recipiente, devido às forças envolvidas na rotação, impedindo a atuação das bolas no processo de moagem;
- O tempo de moagem, que constitui o parâmetro mais importante, pois este determina, além do tamanho dos grãos, o grau de contaminação da amostra pelo recipiente e pelas bolas e a formação de fases que podem ser indesejadas;
- A constituição e densidade do meio de moagem, o qual é interessante se consistir do mesmo material utilizado como amostra, afim de evitar a contaminação cruzada. A densidade do meio de moagem também tem uma influência na eficiência de moagem, onde de um modo geral, uma maior densidade do meio está relacionada às bolas mais pesadas capazes de transferir mais energia de impacto para as partículas de pó;

- A atmosfera de moagem, cujo principal efeito é sobre a contaminação dos pós. Devido à possível oxidação, a moagem de pós metálicos deve ser mais cuidadosa; para óxidos esse efeito é minimizado;
- A temperatura de moagem é um outro parâmetro importante, uma vez que está relacionada aos processos de difusão que estão envolvidos na formação de fases. Se a temperatura relacionada ao processo for elevada, ocorrerá uma maior difusividade (maior mobilidade atômica) que acarretará no alívio dos defeitos e tensões geradas na moagem seguida da recristalização dos pós. Por outro lado, se a temperatura for baixa, então a recuperação dos defeitos será menor e uma fase amorfa poderá ser formada.

Diferentes tipos de moinhos de alta energia existem para processamento de pós, dentre eles o moinho de bolas planetário é capaz de moer algumas centenas de pós por vez. Seu nome se dá devido ao movimento rotacional e translacional de seus frascos, imitando aos de um planeta orbitando ao redor de uma estrela. Os vasos de moagem deste moinho são presos a um disco rotativo e além da rotação ao redor do próprio eixo, deslocam-se em trajetória circular ao redor do eixo do disco (SURYANARAYANA, 2001).

Nanopartículas obtidas por MAE tendem a possuir fotoatividade melhorada em decorrência do aumento na área superficial do pó obtido (Amirkhanlou; Ketabchi; Parkin, 2012). A técnica da MAE tem sido empregada para a obtenção de produtos em diversas áreas, incluindo a produção de diversos fotocatalisadores (ANDRÉ, 2012). Surge nesse cenário, a proposta desse trabalho em se investigar a síntese deste sistema através de uma rota física, empregando da Moagem de Alta Energia dos pós precursores do sistema $\text{WO}_3:\text{TiO}_2$.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os métodos empregados neste trabalho estão representados no fluxograma ilustrado pela Figura 10, sendo cada uma das suas etapas detalhadas nas subseções seguintes.

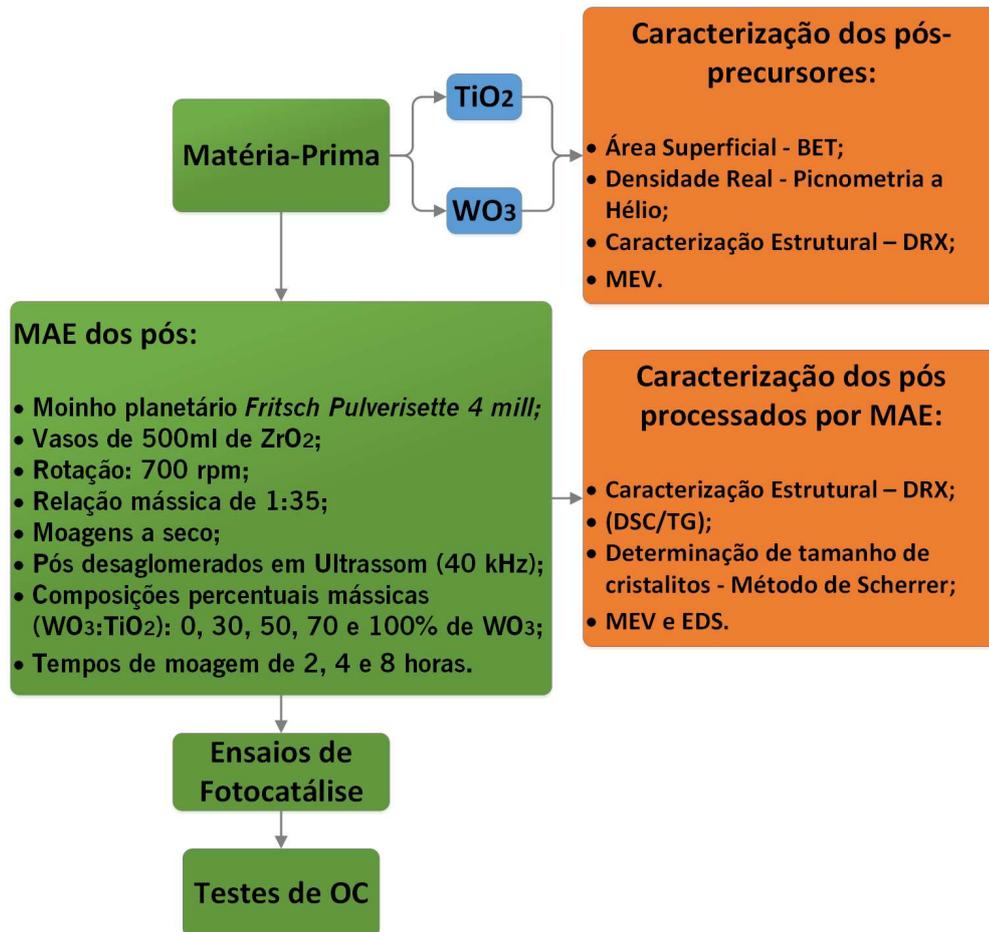


Figura 10 - Fluxograma do método.

Fonte: Próprio autor.

3.1 SOLUÇÕES E REAGENTES

Para o desenvolvimento do trabalho os seguintes reagentes e soluções foram utilizados:

- Óxidos de tungstênio (WO₃, 99,9% de pureza - *Sigma-Aldrich*®) e titânio (TiO₂, 99,9% de pureza - *Hombitan*®), na forma de partículas micro e nanométricas, respectivamente;
- Solução padrão Rodamina-B (Rh-B): A solução de Rodamina-B (*Synth*) foi preparada a partir de dissolução do respectivo composto em água deionizada e protegida da luz

para evitar degradação térmica e fotodegradação; a concentração do corante preparado foi de 5 mg. L⁻¹;

- Solução de ácido sulfúrico 1:3 v/v;
- Solução-padrão de oxalato de sódio 0,0125 N;
- Solução de ácido sulfúrico 1:1 v/v;
- Solução-estoque de permanganato de potássio \approx 0,125 N;
- Solução de permanganato de potássio 0,0125 N.

Sendo que todas as soluções, exceto a de Rh-B, foram preparadas de acordo com as especificações apresentadas pela norma técnica brasileira sobre Água – Determinação de oxigênio consumido - Método do permanganato de potássio, publicado pela ABNT em 09/1989 com o código NBR10739.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

A caracterização dos óxidos precursores - TiO₂ e WO₃ – foram realizadas na Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL/MG) e no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (DEMa/UFSCar/SP), sendo realizada na primeira instituição citada a caracterização por difração de Raios X (DRX), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Termogravimetria (TG); na segunda, as caracterizações por fisissorção de Nitrogênio (BET), picnometria a Hélio e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Para a caracterização por difração de Raios X, foi empregado tubo de cobre (K_{α} =0,1542 nm), com potencial de aceleração de 40 kV e 30 mA, em varredura angular entre 15 e 75°, com passo de 2×10^{-2} °. Para análise dos resultados, os picos para o TiO₂ (ficha JCPDS n.º 089-4921) e WO₃ (JCPDS n.º 72-677) foram indexados por meio do software *PowderCell 2.0*.

A análise de DSC e TG foram utilizadas para avaliar eventos físico-químicos endo/exotérmicos e de alterações na massa das amostras em função do incremento da temperatura. Foi utilizado o equipamento *Netzsch Jupiter STA 449F3*, presente no Laboratório de Espectroscopia e Cromatografia Ambiental (LECA) da Universidade Federal de Alfenas *campus* de Poços de Caldas/MG, utilizando de 10 mg de óxidos em cadinhos de liga platina-ródio sob a atmosfera de nitrogênio, com taxa de aquecimento de 10K/min e faixa de temperatura de 200 a 1100°C.

A técnica de fisissorção de nitrogênio foi realizada em equipamento *Micromeritics ASAP 2020*, na temperatura de 77 K. Para a picnometria a Hélio foi realizado ensaios em quintuplicata

em equipamento *Micromeritics AccuPyc 1330* com taxa de equilíbrio de gás $5,0 \times 10^{-3}$ psig.min⁻¹.

Para análise dos pós em termos de morfologia, distribuição e tamanho, foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura modelo *Philips XL-30 Field Emission Gun* (MEV-FEG) e o software *ImageJ 1.48v*.

3.3 MAE DOS PÓS

A moagem de alta energia foi realizada em equipamento *Fritsch Pulverisette 4 mill* (Figura 11), no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo (EESC - USP, São Carlos/SP). O equipamento possui vaso de moagem de 500 ml, sendo este e os corpos moedores constituídos de zircônia. Foi utilizada a moagem a seco, tendo o ar como atmosfera, a uma velocidade de rotação do vaso de 700 rpm.

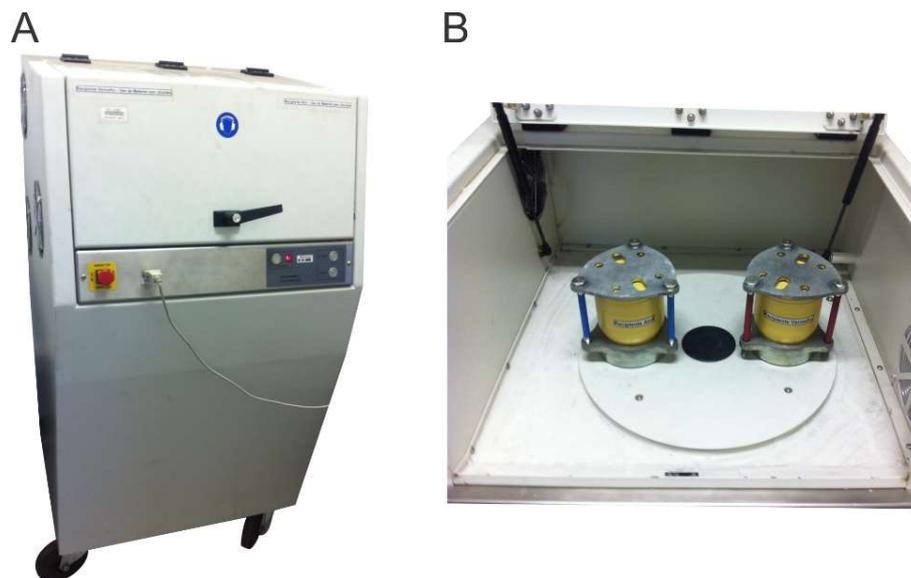


Figura 11- Moinho de alta energia *Fritsch Pulverisette 4 mill*.

- A) Vista Frontal;
- B) Vista interna.

Fonte: Próprio autor.

Para as moagens foram utilizadas massas de 15g de amostra e 530g de corpo moedor (relação mássica 1:35) sendo as dimensões físicas destes últimos indicadas na Tabela 4. Diferentes composições percentuais do sistema $WO_3:TiO_2$ foram moídas em também diferentes tempos de moagem sendo estes parâmetros expostos na Tabela 5, juntamente com o sistema de códigos estipulados para identificação. As amostras apresentadas nesta tabela com o tempo zero

de moagem referem-se àquelas submetidas à passagem em almofariz e pistilo, sendo usadas apenas a fim comparativo nos ensaios de fotocatalise.

Tabela 4 - Dimensões físicas dos corpos moedores.

Forma Geométrica	Nº peças utilizadas	Diâmetro (cm)	Altura (cm)	Densidade (g/cm ³)
Cilíndrica	90	1	0,97	5,4
Esférica	9	1,92	-	5,4

Fonte: Próprio autor.

Tabela 5 - Identificação e composições das amostras.

Código da Amostra	Composição percentual (WO ₃ :TiO ₂)	Tempo de moagem (h)
100W0	100:0	
70W0	70:30	
50W0	50:50	0
30W0	30:70	
100T0	0:100	
100W2	100:0	
70W2	70:30	
50W2	50:50	2
30W2	30:70	
100T2	0:100	
100W4	100:0	
70W4	70:30	
50W4	50:50	4
30W4	30:70	
100T4	0:100	
100W8	100:0	
70W8	70:30	
50W8	50:50	8
30W8	30:70	
100T8	0:100	

Fonte: Próprio autor.

Ultrassom foi utilizado para separar os aglomerados formados durante o processo de moagem. Neste processo, os pós foram dispersos em álcool etílico absoluto em volume de aproximadamente ao dobro do ocupado pelo material seco e mantidos por 15 minutos em banho ultrassônico de frequência de 40 kHz. As amostras foram então secas lentamente em estufa, a uma temperatura de 30°C, sendo em seguida peneiradas em malha de 45µm.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS OBTIDOS POR MAE

Os compostos obtidos após a realização da moagem de alta energia foram caracterizados por DRX na Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL/MG) e por MEV-FEG pelo Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar/SP), seguindo os mesmos parâmetros utilizados para os óxidos precursores (subseção 3.2). A análise por MEV foi realizada em conjunto com a microanálise por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) na amostra intermediária em composição e tempo de moagem (50W4) para identificação de diferentes regiões estruturais.

Os tamanhos de cristalitos foram determinados empregando-se o método de Rietveld nos difratogramas das amostras obtidas por MAE através do software *GSAS-EXPGUI*. Este método considera todo o espectro de difração e tem como objetivo produzir o refinamento da estrutura cristalina através da prática dos mínimos quadrados (PINTO, 2008). O ajuste ocorre por meio de modelos matemáticos que descrevem a forma do pico de difração através de uma função de distribuição do tipo Pseudo-Voigt que possui uma combinação linear entre uma função Gaussiana e Lorentziana (LEITE, 2012), além de considerar dados como: parâmetro de perfil das reflexões, simetria espacial, posições atômicas e de ocupação, parâmetros globais e de intensidade, parâmetro de rede e de estrutura. Os parâmetros da estrutura cristalina são as coordenadas (x, y, z) dos átomos na célula unitária, os deslocamentos atômicos, a densidade ocupacional das posições atômicas, as dimensões da célula unitária (a, b, c) e os ângulos (α , β , γ) entre os vetores, além das tensões de deformação, textura, tamanho de cristalitos, discordâncias e defeitos planares (PINTO, 2008).

O software foi utilizado para a obtenção de informações estruturais confiáveis do refinamento de Rietveld. O refinamento deve acontecer até a obtenção de um difratograma calculado que melhor se ajuste ao difratograma observado (obtido pela técnica de DRX), obtendo um desvio mínimo entre estes dois, com um Chi Quadrado (χ^2) o mais próximo possível do valor 1. A Figura 12 expõe a nível de exemplo os difratogramas calculados (em rosa), o observado (em preto) e os desvios (em azul), obtidos no refinamento da amostra 100T8,

a qual apresenta um bom ajuste do difratograma calculado, com um desvio apresentando χ^2 de 1,23.

Em relação aos tamanhos dos cristalitos das amostras, D , o programa não apresenta diretamente estas estimações, mas fornece valores de parâmetros para seu cálculo através da Equação 18, que é fornecida no manual do software (LARSON; VON DREELE, 2004).

$$D = \frac{1800.K.\lambda}{\pi.LX}, \quad (18)$$

Onde K é a constante de Scherrer, 0,9 (Amirkhanlou, Ketabchi, Parkin, 2012; Subash et al, 2012), λ é o comprimento de onda utilizado no equipamento (0,1542 nm para o Cu) e LX é um termo da Lorentziana, relacionado ao tamanho de cristalito (LARSON; VON DREELE, 2004). O *GSAS-EXPGUI* ao fim do refinamento apresenta um valor de LX para cada fase cristalina presente na amostra. Ele realiza a diferenciação entre as fases devido às fichas CIF (*Crystallographic Information File*) referentes a cada uma, que devem ser adicionadas ao software. Para correção instrumental foi utilizado de um difratograma, obtido no mesmo equipamento das análises, de uma amostra padrão de Óxido de Ítrio (Y_2O_3), livre de microdeformação e com cristalitos suficientes grandes para apresentar apenas alargamento instrumental nos difratogramas.

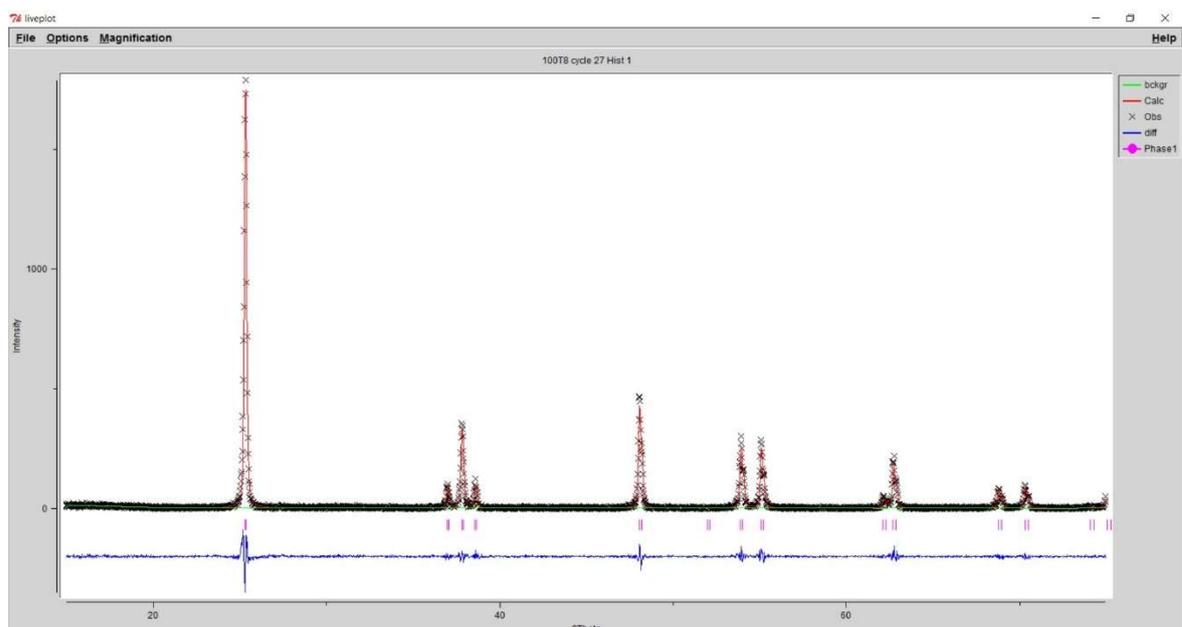


Figura 12 -Difratograma calculado (rosa) junto ao observado (preto) com o desvio existente entre estes dois (azul).

Fonte: Próprio autor.

3.5 ENSAIOS DE FOTOCATÁLISE

Os ensaios fotocatalíticos foram realizados para averiguação da atividade fotocatalítica de amostras de fotocatalisadores, obtidos conforme exposto na seção 3.3, atuando na fotodegradação da solução de corante Rodamina-B (preparo especificado na seção 3.2), sob incidência de irradiação UV-C. Foi utilizado um reator fotoquímico de bancada (Figura 13), presente Laboratório de Espectroscopia e Cromatografia Ambiental da Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL/MG) *campus* de Poços de Caldas/MG.

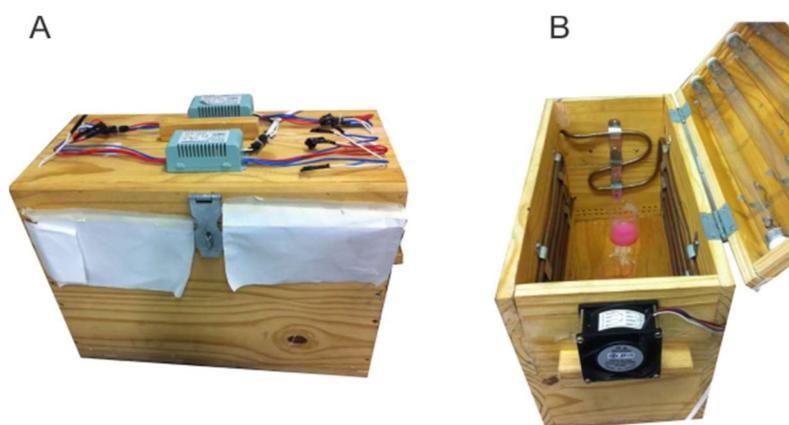


Figura 13 -Reator Fotoquímico:

- A) Vista Frontal;
- B) Vista interna.

Fonte: Próprio autor

O reator fotoquímico é constituído por uma caixa de madeira de 1,55 cm de espessura, dotada de um aparato para promover a agitação dos sistemas reacionais, minimizando assim as restrições difusionais. O reator também é composto de um sistema de iluminação, composto de quatro lâmpadas de vapor de mercúrio *Philips Ultravioleta G15T8 UV-C* (253,7-254 nm de comprimento de onda) de 15W, dispostas na parte superior interna do reator. Para o controle de temperatura, foi utilizado um sistema de refrigeração composto por um cooler com 1,4 W de potência e por serpentinas de cobre, fixadas pelo interior da caixa, em banho termostático *Solab SL152118* a fim de manter a temperatura do meio estável.

Para a avaliação fotocatalítica, primeiramente pesou-se 10 mg de cada oxido, sendo cada um disposto em um béquer contendo 50 mL de solução do corante. Estes sistemas reacionais, corante e pós, foram deixados em repouso por um período mínimo de 24 horas para permitir uma melhor difusão das moléculas de água e Rh-B pela superfície das partículas de fotocatalisador.

Os ensaios fotocatalíticos ocorreram em 4 etapas, sendo seu ciclo e equipamentos de operação representados pela Figura 14. Os ensaios no reator foram realizados em triplicadas e com duração de 2 horas corridas de incidência de luz UV-C, ocorrendo intervalos a cada 15 minutos para análise (Figura 14 - 1ª Etapa). Estas se processavam através de coletas de 3 mL do sistema reacional, que eram alocados em microtubos (*eppendorfs*) (Figura 14 - 2ª Etapa) e levados a centrifugação por 3 minutos em microcentrífuga *Micro Spin MS-43* a 14.000 rpm, a fim de separar o fotocatalisador em suspensão, que fica aderido nas paredes do microtubo da solução a ser analisada (Figura 14 - 3ª Etapa). Uma vez centrifugado, foi realizada a análise de absorbância da degradação do corante em cubeta de vidro, no espectrofotômetro *HACH DR3900* (Figura 14 - 4ª Etapa), a um comprimento de onda de 554 nm – comprimento de onda de máxima absorção do corante Rodamina-B (WILHELM; STEPHAN, 2006).



Figura 14 - Ciclo de etapas realizadas durante os ensaios fotocatalíticos:

- 1ª Etapa: Reator fotocatalítico;
- 2ª Etapa: *Eppendorfs* cheios com as alíquotas das amostras coletadas;
- 3ª Etapa: Centrifugação em microcentrífuga *Micro Spin MS-43*;
- 4ª Etapa: Análise em espectrofotômetro *HACH DR3900*.

Fonte: Próprio autor.

Após a análise, o coletado analisado era retornado aos microtubos e submetidos a alguns segundos à agitação em agitadores de soluções tipo vórtex, com o objetivo de se homogeneizar a suspensão aderida nos microtubos com a solução analisada. Em seguida, o conteúdo dos microtubos eram devolvidos ao sistema reacional dando continuidade ao ensaio. O experimento

ocorreu à temperatura ambiente (25°C), sendo averiguada a temperatura do sistema reacional em momentos periódicos, através de termômetros digitais.

3.6 ANÁLISE DE OXIGÊNIO CONSUMIDO

Foram realizados testes de oxigênio consumido (OC) nas amostras residuais dos ensaios fotocatalíticos, a fim de se comprovar a real degradação do corante e não a sua conversão em outros compostos orgânicos.

Para a realização dos testes fez-se uma adaptação da norma técnica brasileira sobre Água - Determinação de oxigênio consumido - Método do permanganato de potássio, publicado pela ABNT em 09/1989 com o código NBR10739, conforme sugerida por Dias (2015). Essa adaptação consistiu do emprego de 30 mL de amostra ao invés dos 100 mL recomendado pela norma em função dos apenas 50 mL de solução utilizados nos ensaios fotocatalíticos, além da contabilização de possíveis perdas durante o processo de armazenamento e transporte.

Para as análises foi necessário o preparo prévio de uma solução-estoque de permanganato de potássio (0,125 N), deixada em repouso em frasco âmbar por um período de 7 dias. Foi preparado também soluções de ácido sulfúrico 1:3 e 1:1 (v/v) e de oxalato de sódio (0,0125 N). Em seguida, 100 mL da solução de permanganato de potássio foi diluído em 1000 mL de água deionizada e padronizado em sextuplicata. A padronização se realizou adicionando cerca de 30g de oxalato de sódio, previamente seco em estufa a 105°C por 24 horas, e 10 mL do ácido sulfúrico 1:1 (v/v), juntamente a um *erlenmeyer* contendo 100 mL de água deionizada. Os *erlenmeyers*, junto as soluções, foram posteriormente aquecidos a 80°C em banho-maria (Figura 15) e titulados rapidamente com a solução diluída do KMnO_4 , afim de se obter sua normalidade (N) pela média dos resultados encontrados, calculados pela Equação 19:

$$N_{\text{KMnO}_4} = \frac{M}{(V_1 - V_2)0,06701} \quad (19)$$

Em que V_1 é o volume de solução de KMnO_4 gasto na titulação, V_2 é o volume de solução de KMnO_4 gasto na titulação de uma prova em branco com água deionizada e M a massa de oxalato de sódio utilizado.



Figura 15 - Erlenmeyers de soluções em banho-maria.

Fonte: Próprio autor.

As análises de OC ocorreram adicionando-se em 30 mL da amostra que se deseja estudar, 10 mL da solução de permanganato de potássio padronizada e 5 mL de ácido sulfúrico 1:3 (v/v), sendo estas digeridas em banho-maria a 80°C por 30 minutos. Após este período, foi adicionado 10 mL de solução de oxalato de sódio e titulado, ainda a quente, com a solução padronizada de permanganato de potássio. Foi também realizado uma prova em branco com 100 mL de água deionizada - com base na água utilizada no preparo da solução de Rodamina-B como amostra, afim de se reduzir interferências. A concentração de oxigênio consumido (O_2) foi encontrada pela relação fornecida pela Equação 20:

$$O_2(mg.L^{-1}) = \frac{(A-B).N.8000}{V}, \quad (20)$$

Em que A se refere ao volume de solução de $KMnO_4$ gasto para titular a amostra, B ao volume de $KMnO_4$ gasto para titular a prova em branco e V ao volume de amostra utilizado.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

Os dados obtidos na caracterização dos óxidos precursores, TiO_2 e WO_3 estão indicados nas Tabela 6 e Figuras 16 e 17.

Tabela 6 - Dados referentes à caracterização dos óxidos precursores.

	TiO_2	WO_3
Amostra	100T0	100W0
Área Superficial (m^2/g)	8,4281	0,6321
Densidade Real (g/cm^3)	5,1159	7,6441

Fonte: Próprio autor.

O valor obtido para a área superficial específica relativa ao TiO_2 é cerca de treze vezes superior ao registrado para o WO_3 , indicando maior reatividade do pó da titânia. Para a densidade real, o WO_3 apresentou um valor 1,5 superior ao apresentado pelo TiO_2 .

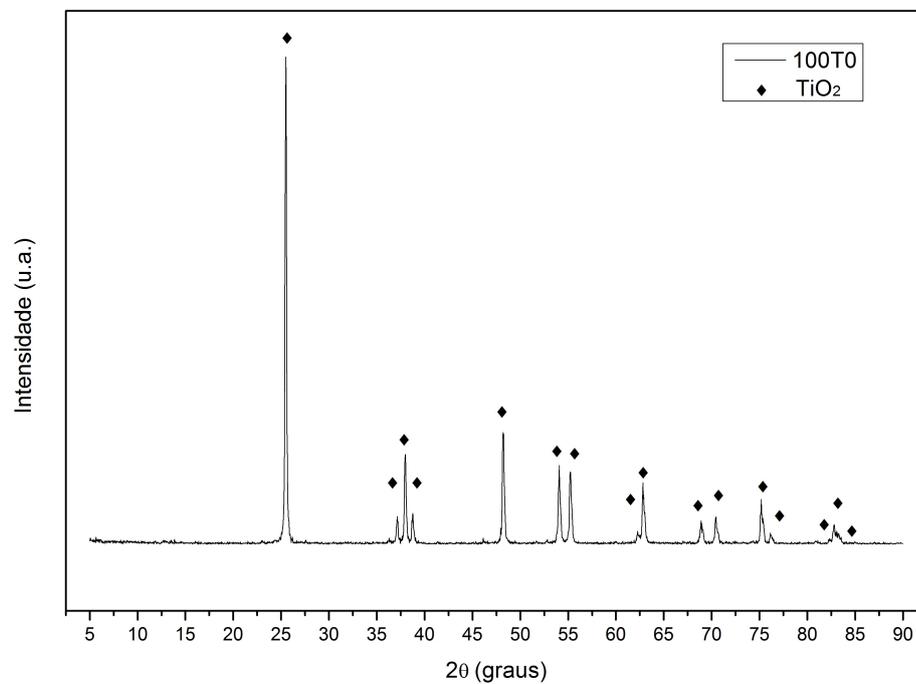


Figura 16 - Difratograma de Raios X para o TiO_2 precursor.

Fonte: Próprio autor.

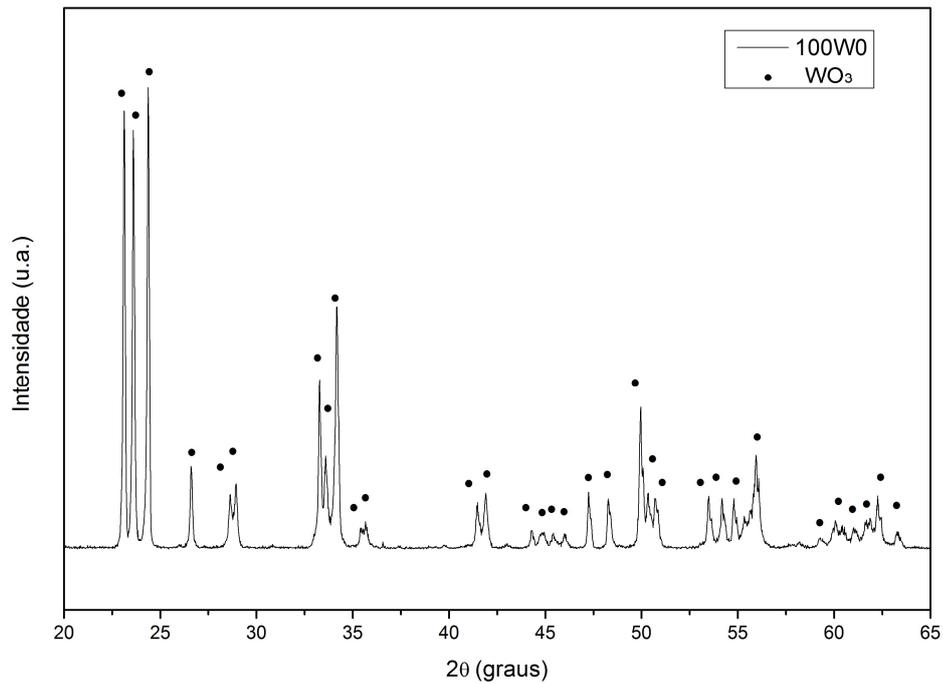


Figura 17 - Difratoograma de Raios X para o WO_3 precursor.

Fonte: Próprio autor.

Os difratogramas de Raios X ilustrados nas Figuras 16 e 17 indicam que os precursores, TiO_2 e WO_3 , encontram-se estáveis nas fases cristalinas Anatase e Monoclínica, respectivamente, estruturas essas que podem ser observadas na Figura 18. Tais fases são desejadas, pois de acordo com a literatura fornecem resultados bastante promissores para aplicações em fotocatalise, quando em heteroestrutura.

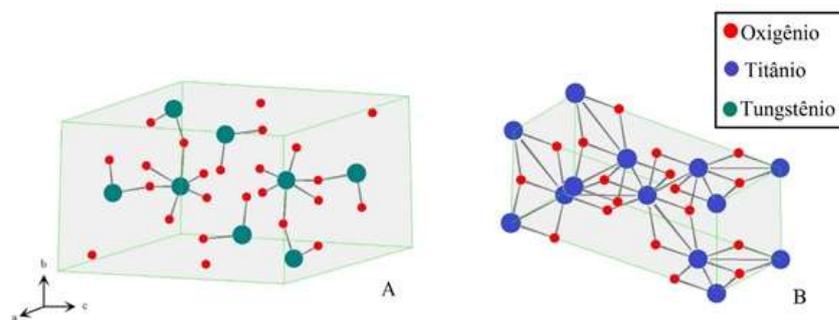


Figura 18 - Representação esquemática da estrutura cristalina dos materiais precursores:

A) Estrutura cristalina Monoclínica do WO_3 .

B) Estrutura cristalina Anatase do TiO_2 .

Fonte: Próprio autor.

Segundo Buth (2009), a fase Anatase do TiO_2 é a que apresenta o melhor desempenho para formação do radical hidroxila devido ao fato das demais fases não conseguirem adsorver

efetivamente o oxigênio da fase líquida, levando a uma elevada taxa de recombinação do par elétron-buraco.

Os resultados dos ensaios de Calorimetria Exploratória Diferencial e Termogravimetria (DSC/TG) obtidos estão apresentados na Figura 19. A análise referente às curvas obtidas, sugerem a não ocorrência de eventos físico-químicos significativos para o TiO_2 precursor. Quanto ao WO_3 nota-se um pico endotérmico expressivo referente a temperatura de 752°C , tal evento pode estar relacionado a uma transição de fase (Tetragonal) característica a este óxido (MONTANARI, 2005). Não foi observado evento de perda de massa em ambos os óxidos no intervalo de temperaturas analisado, indicando a não ocorrência de decomposições térmicas. A caracterização térmica foi realizada a fim de se conhecer a estabilidade térmica dos fotocatalizadores.

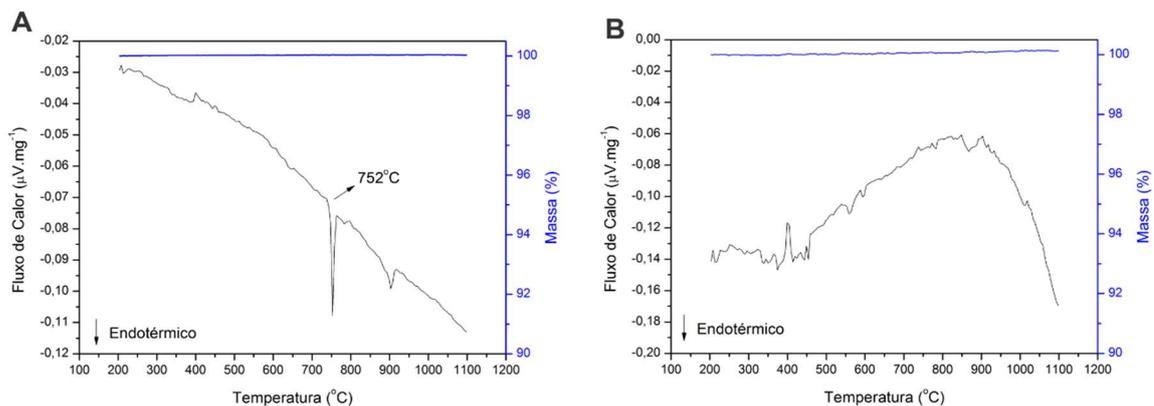


Figura 19 -DSC (curva preta) e TG (curva azul) realizados para os precursores em atmosfera de Argônio a $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$:
 A) WO_3 ;
 B) TiO_2 .

Fonte: Próprio autor.

A Figura 20 apresenta imagens obtidas por MEV para os pós da amostra 50W0 (50:50 em massa) dos precursores, preparados por simples mistura em almofariz. Esta amostra exibe uma heterogeneidade em tamanho e morfologia dos diferentes óxidos constituintes da amostra, apresentando uma parcela fina relativa ao TiO_2 e uma mais grosseira ao WO_3 conforme ilustrado pela Figura 20-A. As diferenças de tamanho entre os óxidos estão em acordo com os resultados de área superficial apresentados anteriormente, onde o TiO_2 apresenta um valor elevado, uma vez que o incremento de área superficial está relacionado ao refinamento das partículas sólidas (SURYANARAYANA, 2001). O EDS relativo às distintas regiões com pós finos e grosseiros será apresentado mais adiante na Figura 38.

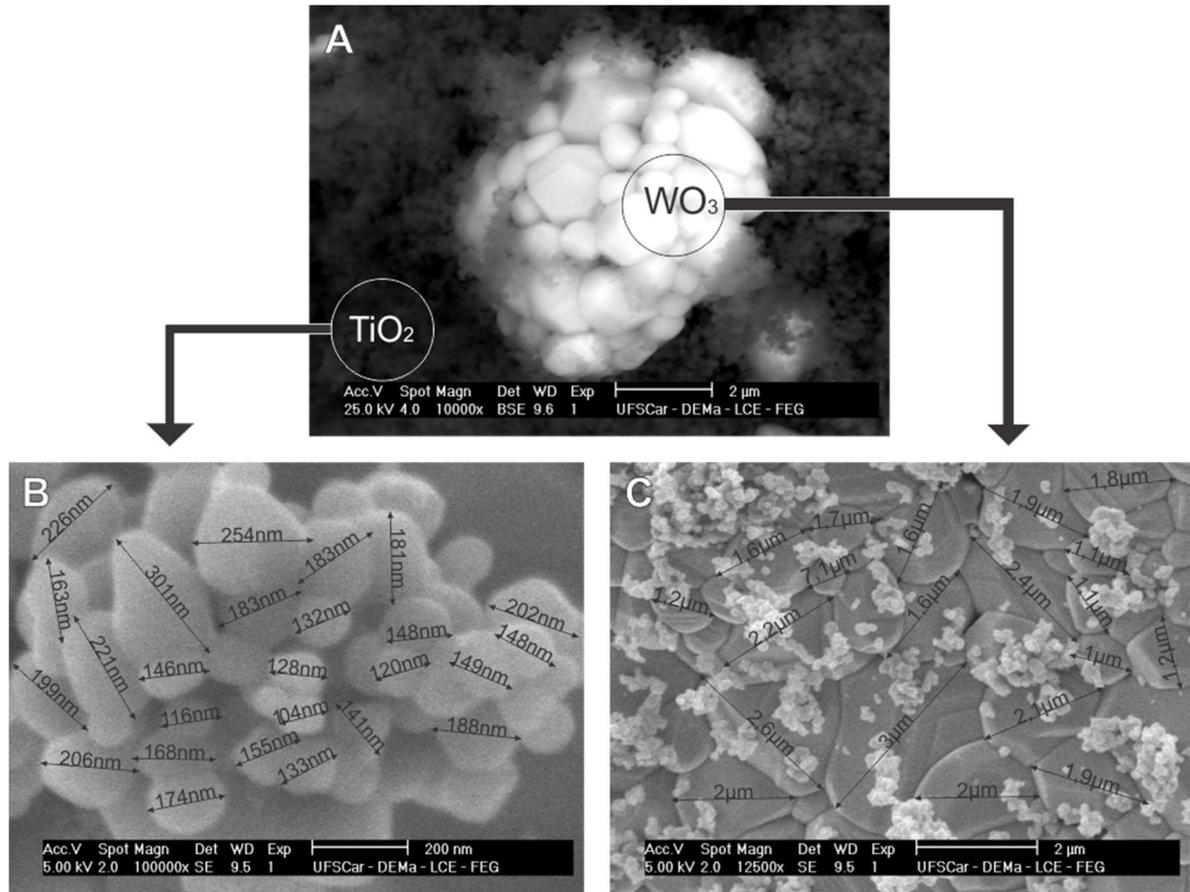


Figura 20 -MEV dos pós precursores (50W0) preparados por mistura simples em almofariz.

A) TiO_2 e WO_3 (10000X);

B) Determinação do tamanho de partículas do TiO_2 (100000X);

C) Determinação do tamanho de partículas do WO_3 (12500X).

Fonte: Próprio autor.

Para a análise dos tamanhos de partículas apresentados pela parcela fina (TiO_2) e mais grosseira (WO_3) dos pós, foram utilizadas três imagens de mesmas magnificações em diferentes regiões da amostra para uma melhor representatividade. Em cada uma das imagens foram medidos os tamanhos apresentados pelas partículas (Figuras 20 – B e C) através do Software *Image J 1.48v*. As partículas referentes ao TiO_2 e WO_3 para os pós, antes da MAE, apresentaram, respectivamente, tamanhos médios de $166,30 \pm 37,98$ nm e $1,52 \pm 0,48$ μm , com distribuição de tamanho de partículas (DTP) exibida pelos histogramas da Figura 21.

A imagem da Figura 21 - A ilustra a DTP relativa à parcela de TiO_2 da amostra 50W0, na qual se observa uma distribuição assimétrica à direita, onde 40% e 42% das partículas apresentaram tamanhos delimitados nos intervalos de 101-150 nm e 151-200 nm respectivamente, sendo assim, cerca de 82% das partículas estão encerradas no intervalo de 101-200 nm. O histograma das partículas de WO_3 ilustradas no da Figura 21 - B apresenta uma maior distribuição de partículas, sendo as maiores frequências dos tamanhos das partículas

delimitados no intervalo de 1101 a 1300 nm. Assim, para o presente estudo, partiu-se de matérias primas bastante distintas no que concerne o tamanho médio, área superficial e distribuição de tamanho de partículas, o que, aliado à diferente dureza dos óxidos, pode afetar significativamente os resultados obtidos após a MAE.

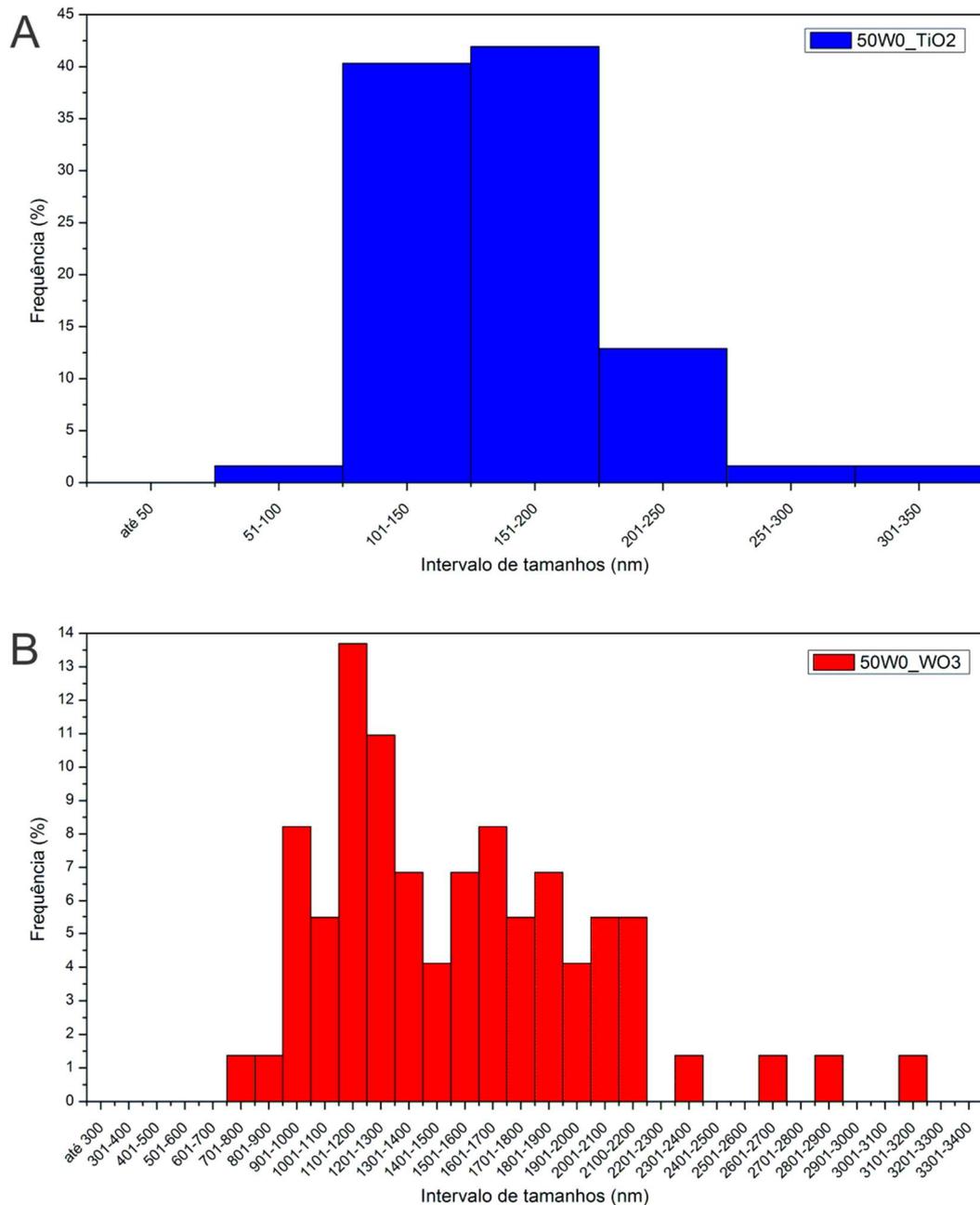


Figura 21 -Histograma da Distribuição de Tamanhos de Partículas referentes à amostra 50W0.

A) TiO₂;

B) WO₃.

Fonte: Próprio autor.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS OBTIDOS POR MAE

Os difratogramas relativos às amostras submetidas à MAE nas diferentes composições percentuais mássicas e nos diferentes tempos de moagem - conforme estabelecidos na Tabela 5 – estão representados pelas Figuras 22 a 25 sendo que as figuras 22 e 23 diferem-se apenas pela primeira apresentar a identificação dos picos pelas fases e a segunda pelos planos. As singularidades dos picos das amostras com os apresentados pelos óxidos precursores (Figuras 16 e 17) indicam a não ocorrência de transformações de fase ou contaminação dos pós durante o processo de moagem perceptíveis considerando-se o limite de detecção do Raios X.

As figuras 26 a 30 mostram os difratogramas de raios X organizados a partir da fixação de uma mesma composição e variação do tempo de moagem em 2, 4 e 8 horas; a figura 31 mostra o diâmetro médio de cristalitos do WO_3 e do TiO_2 calculados a partir do método de Rietveld para as composições investigadas.

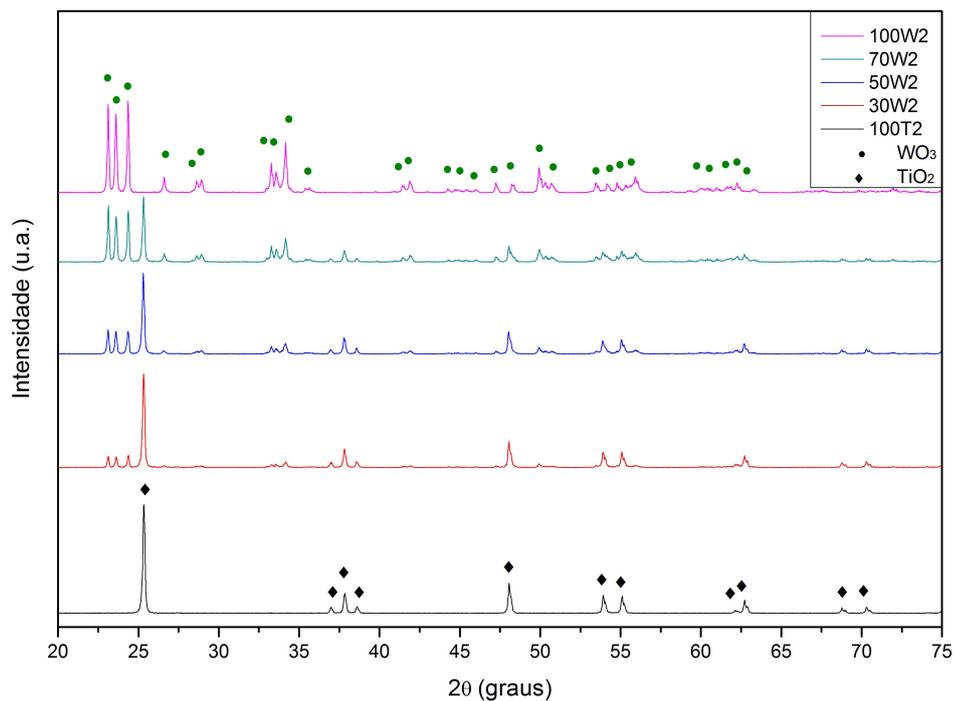


Figura 22 -Difração de raios X para amostras obtidas por MAE, moídas durante 2 horas (identificação por fases).

Fonte: Próprio autor.

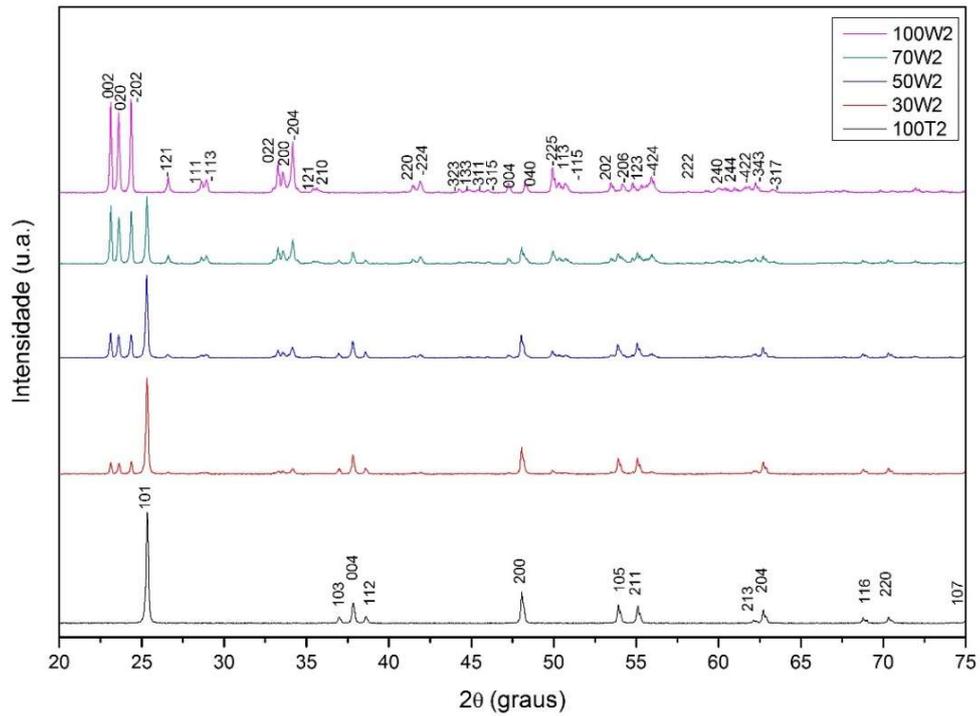


Figura 23 -Difração de raios X para amostras obtidas por MAE, moídas durante 2 horas (identificação dos planos de difração).

Fonte: Próprio autor.

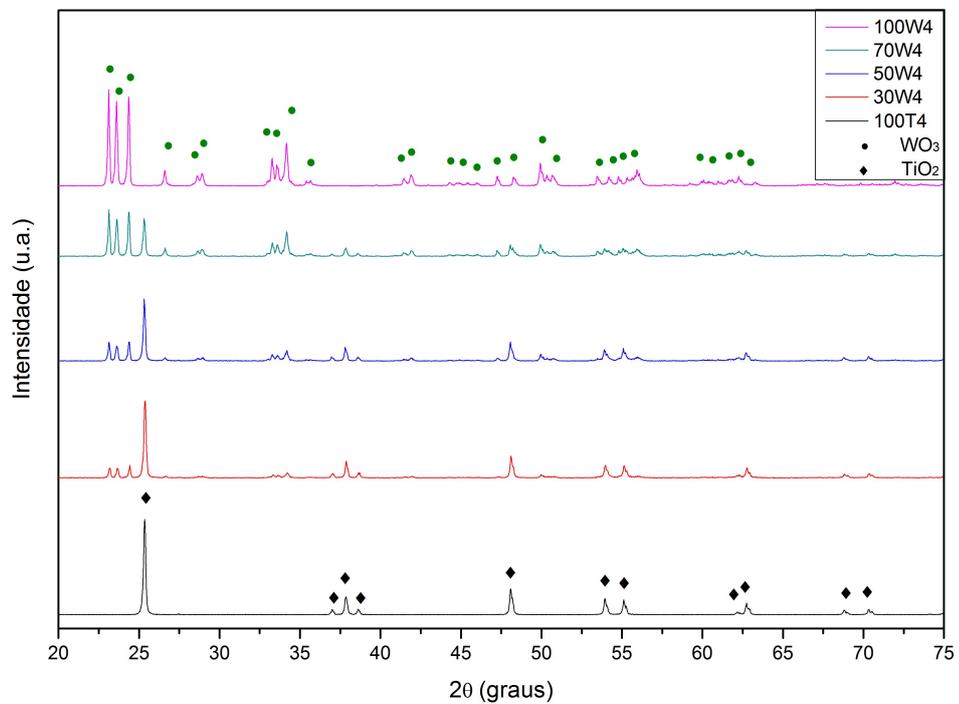


Figura 24 - Difração de raios X para amostras obtidas por MAE, moídas durante 4 horas.

Fonte: Próprio autor.

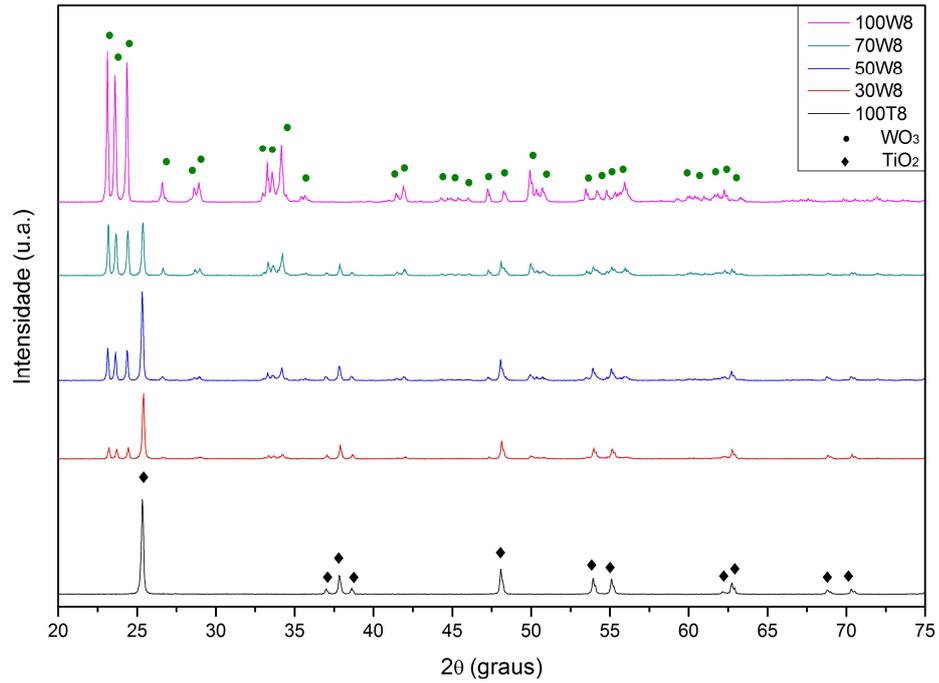


Figura 25 -Difração de raios X para amostras obtidas por MAE, moídas durante 8 horas.

Fonte: Próprio autor.

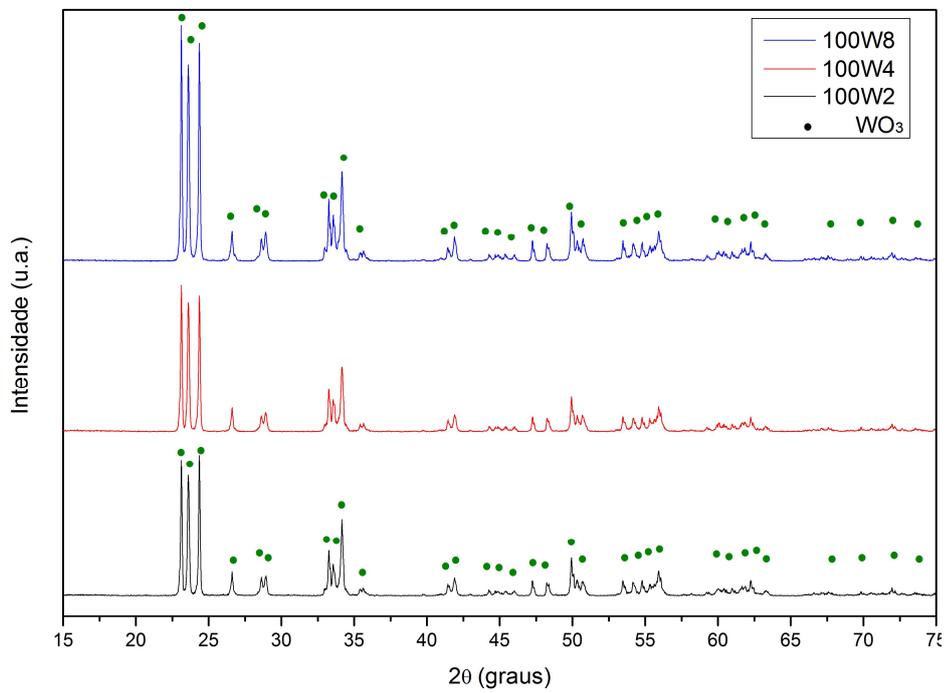


Figura 26 - Comparação entre os difratogramas de Raios X referentes às composições com 100% de WO_3 .

Fonte: Próprio autor.

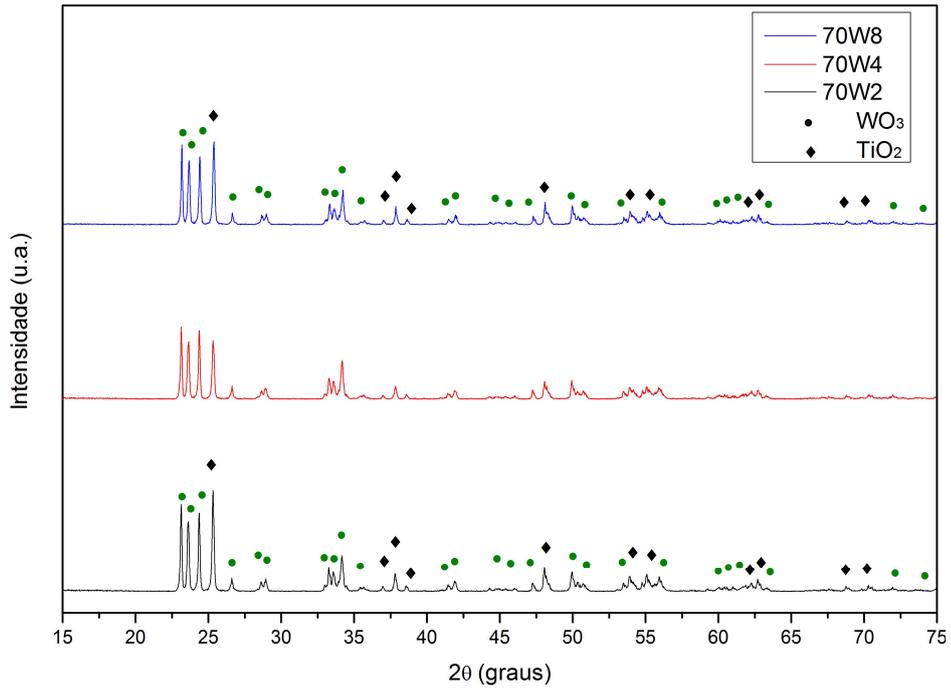


Figura 27 -Comparação entre os difratogramas de Raios X referentes às composições submetidas à MAE com 70% de WO_3 .

Fonte: Próprio autor.

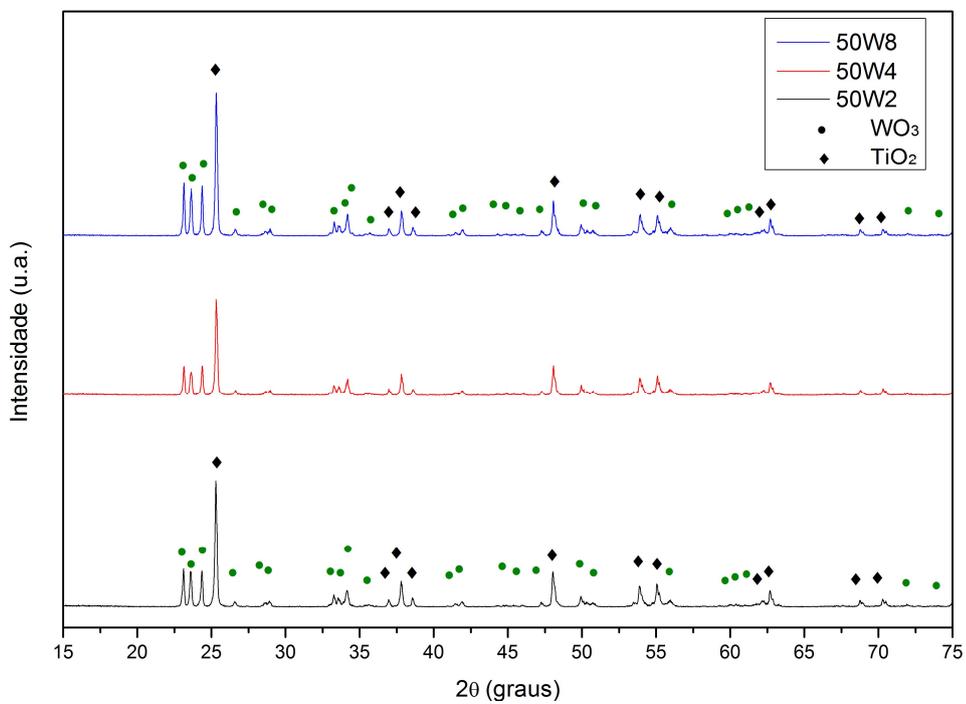


Figura 28 -Comparação entre os difratogramas de Raios X referentes às composições submetidas à MAE com 50% WO_3 .

Fonte: Próprio autor.

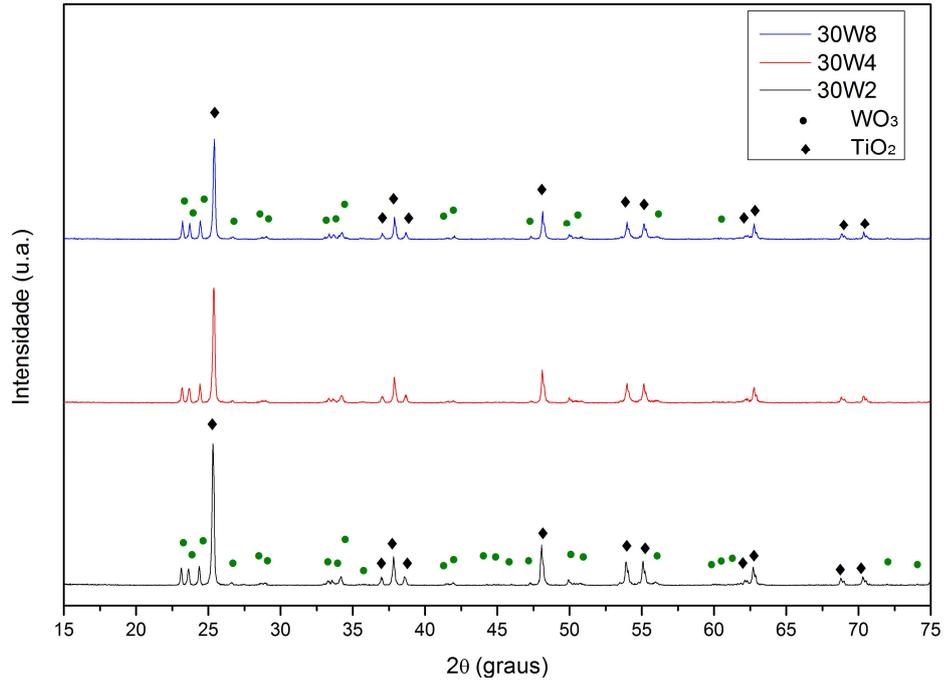


Figura 29 -Comparação entre os difratogramas de Raios X referentes às composições submetidas à MAE com 30% de WO_3 .

Fonte: Próprio autor.

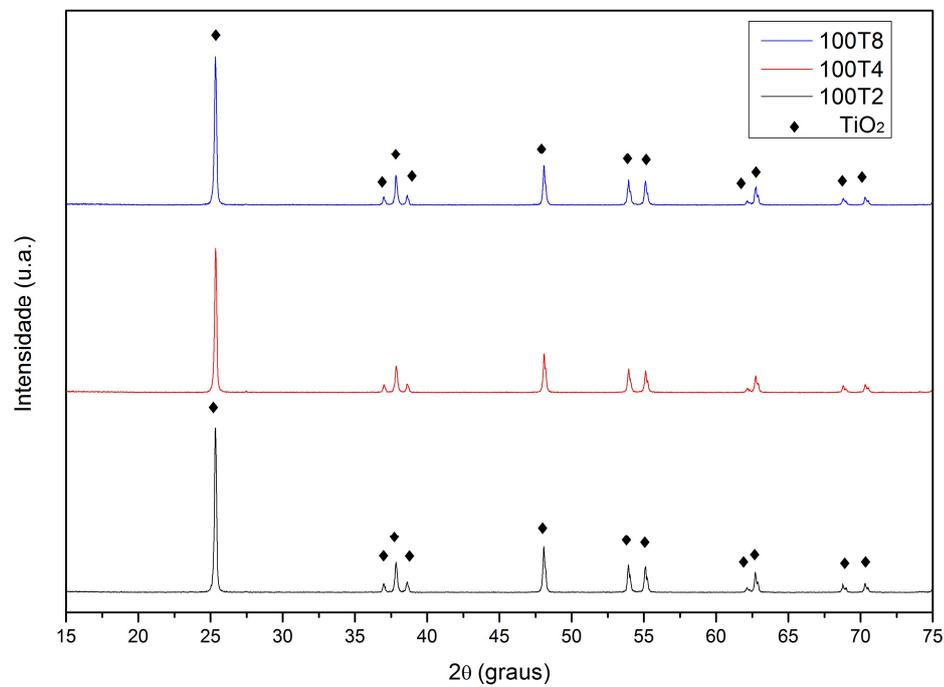


Figura 30 -Comparação entre os difratogramas de Raios X referentes às composições submetidas à MAE com 100% de TiO_2 .

Fonte: Próprio autor.

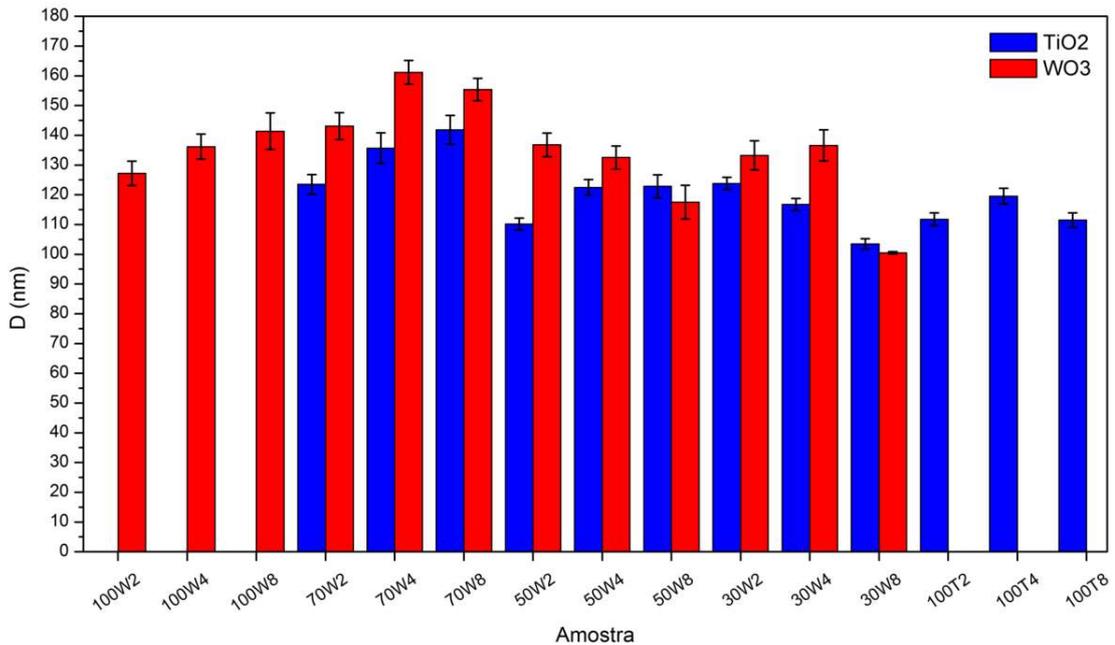


Figura 31 - Diâmetro médio de cristalitos do WO₃ e do TiO₂ para as composições investigadas.

Fonte: Próprio autor.

A partir da análise da figura 31, observa-se que, de um modo geral, as condições de moagem aqui investigadas, bem como a variação na composição química não propiciaram diferenças muito grandes nos valores médios de tamanho de cristalitos; tempos de moagem superiores aos estudados ou a utilização de um moinho com maior envolvimento de energia (SPEX, por exemplo) provavelmente causariam um efeito nos valores de tamanho médio de partículas mais pronunciado.

Pode ser visto também que o tamanho médio de cristalitos do WO₃ variou muito mais nas condições estudadas no que o tamanho médio de cristalitos do TiO₂. As possíveis causas para tal comportamento é que o WO₃, inicialmente, possuía tamanho médio de partículas em escala micrométrica enquanto a titânia já se encontrava em escala nanométrica; além disso, o WO₃ possui maior dureza que a titânia. Ambos fatores contribuem para uma maior eficiência na moagem do WO₃ se comparado à titânia.

Os menores tamanhos médios de cristalitos (próximos a 100 nm tanto para a titânia como para o WO₃) foram alcançados nas composições com 30% de WO₃ e 70% de TiO₂ moídas durante 8 horas.

Não foi possível estabelecer uma correlação entre o tempo de moagem e a composição investigados; tornando difícil prever quais as melhores composições para aplicação em

fotocatálise e, portanto, o ensaio de fotocatalise para todas as composições torna-se fundamental.

Para compreender melhor as variações observadas em termos de tamanho de cristalito em função das composições e tempos de moagem, é necessário a utilização de técnica auxiliar para complementar as informações obtidas. Assim, a técnica de microscopia eletrônica foi utilizada para investigar as características morfológicas dos pós. Nos pós processados por MAE, foram realizadas análises por MEV nas amostras 30W2, 30W8, 50W4 e 50W8 a fim de se observar a evolução do refinamento com o tempo de moagem para estas composições. A amostra 50W4, por ser uma amostra intermediária em termos de composição e tempo de moagem, foi também submetida à microanálise por EDS.

A Figura 32 fornece imagens de MEV da amostra 30W2, onde são observadas partículas finas de TiO_2 nas Figuras 32 – A e B, e mais grosseiras de WO_3 nas Figuras 32 – C e D, observa-se ainda a presença de pós de TiO_2 sobre os de WO_3 , destacando-se a discrepância de tamanhos existentes entre os dois óxidos. Aparentemente, as partículas de TiO_2 parecem estar mais dispersas que as de WO_3 .

Para a amostra 30W2, o tamanho médio de partículas calculado foi de $162,39 \pm 50,43$ nm e $1,23 \pm 0,39$ μm , para o TiO_2 e WO_3 respectivamente. Comparando-se estes resultados com o tamanho médio de partículas antes da MAE, observa-se uma redução nos valores tanto para o TiO_2 como para o WO_3 (2,4% e 19%) já que os valores iniciais eram de $166,30 \pm 37,98$ nm e $1,52 \pm 0,48$ μm , respectivamente.

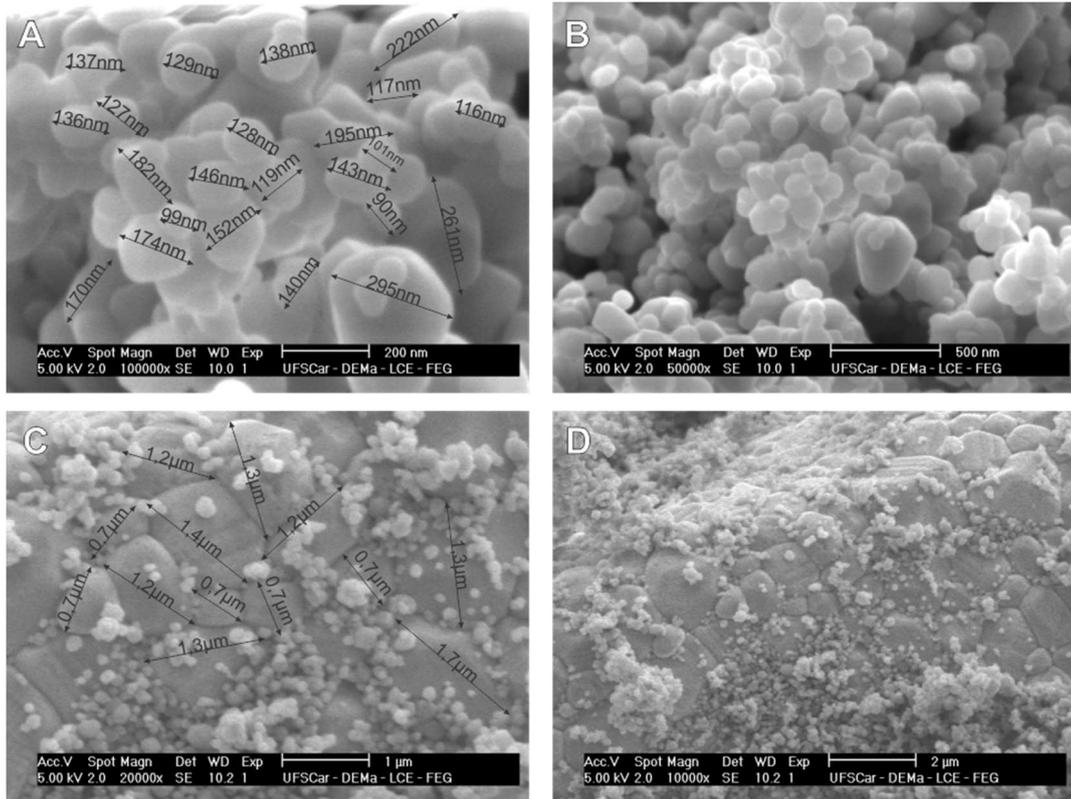


Figura 32 -MEV da amostra 30W2.

- A) Determinação do tamanho de partículas do TiO_2 (100000X);
- B) TiO_2 – (50000X);
- C) Determinação do tamanho de partículas do WO_3 (20000X);
- D) WO_3 e TiO_2 – (10000X).

Fonte: Próprio autor.

A Figura 33 indica a presença de aglomerados no sistema 30W2, o que pode impactar negativamente na atividade fotocatalítica destes pós.

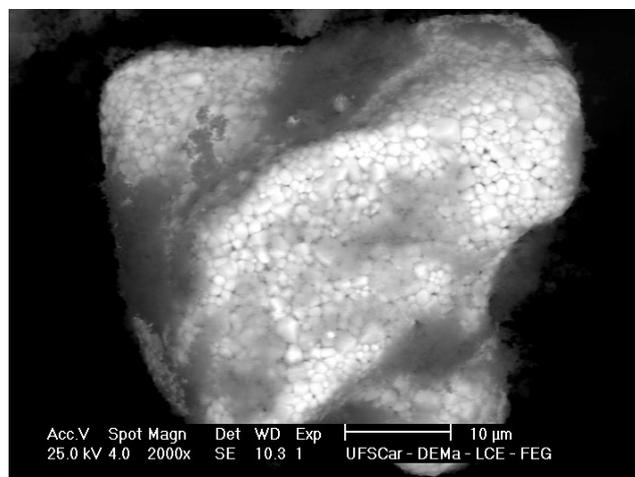


Figura 33 - Análise em MEV ilustrando aglomerado formado na amostra 30W2 (2000X).

Fonte: Próprio autor.

intervalo de tamanho de partículas de 101 – 150 nm. Em relação ao WO_3 (Figuras 36 – A e B), cerca de 29% das partículas apresentou uma delimitação no intervalo de 601-700 nm.

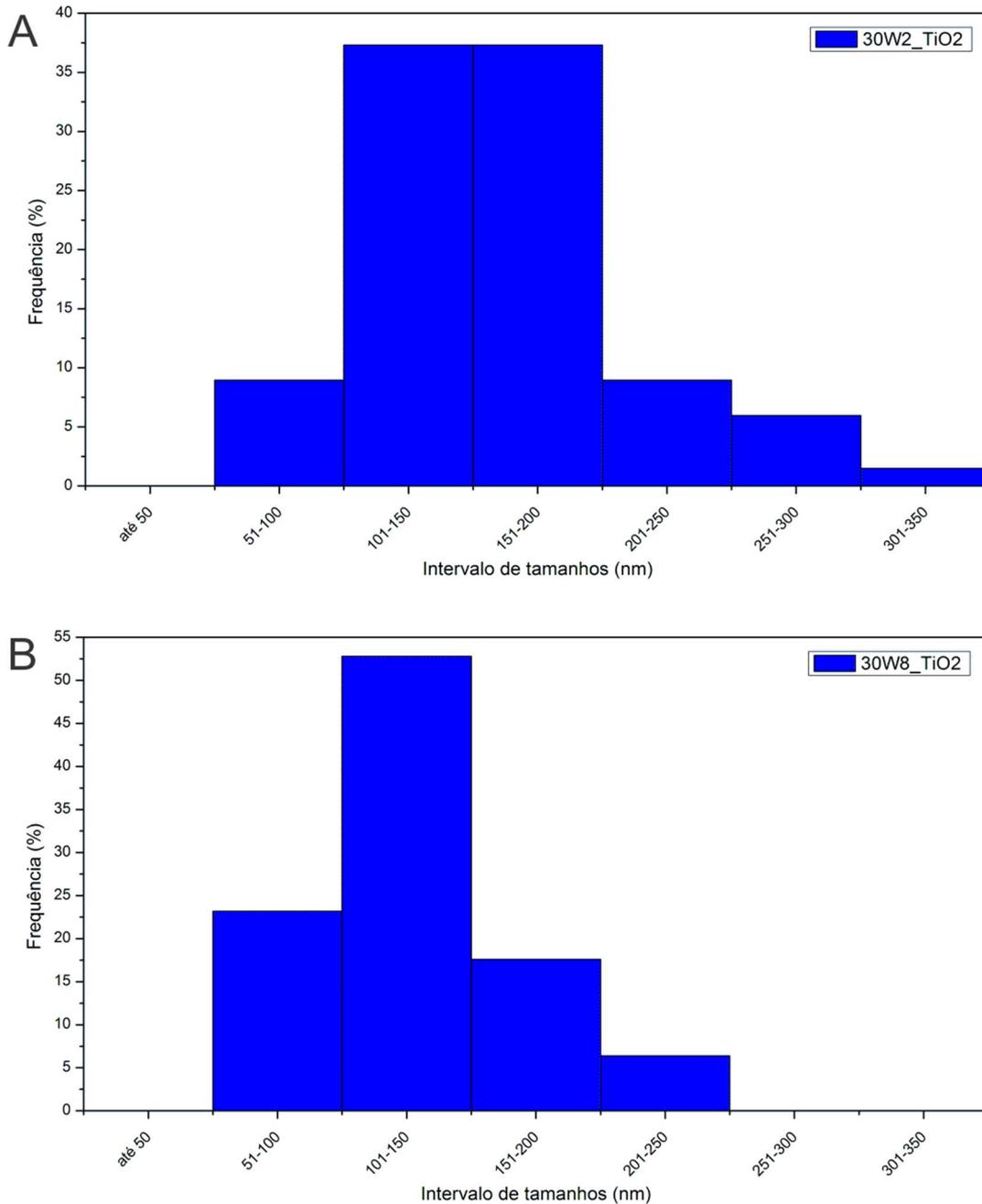


Figura 35 -Histograma da Distribuição de Tamanhos de Partículas referentes ao TiO_2 .

A) Amostra 30W2;

B) Amostra 30W8.

Fonte: Próprio autor.

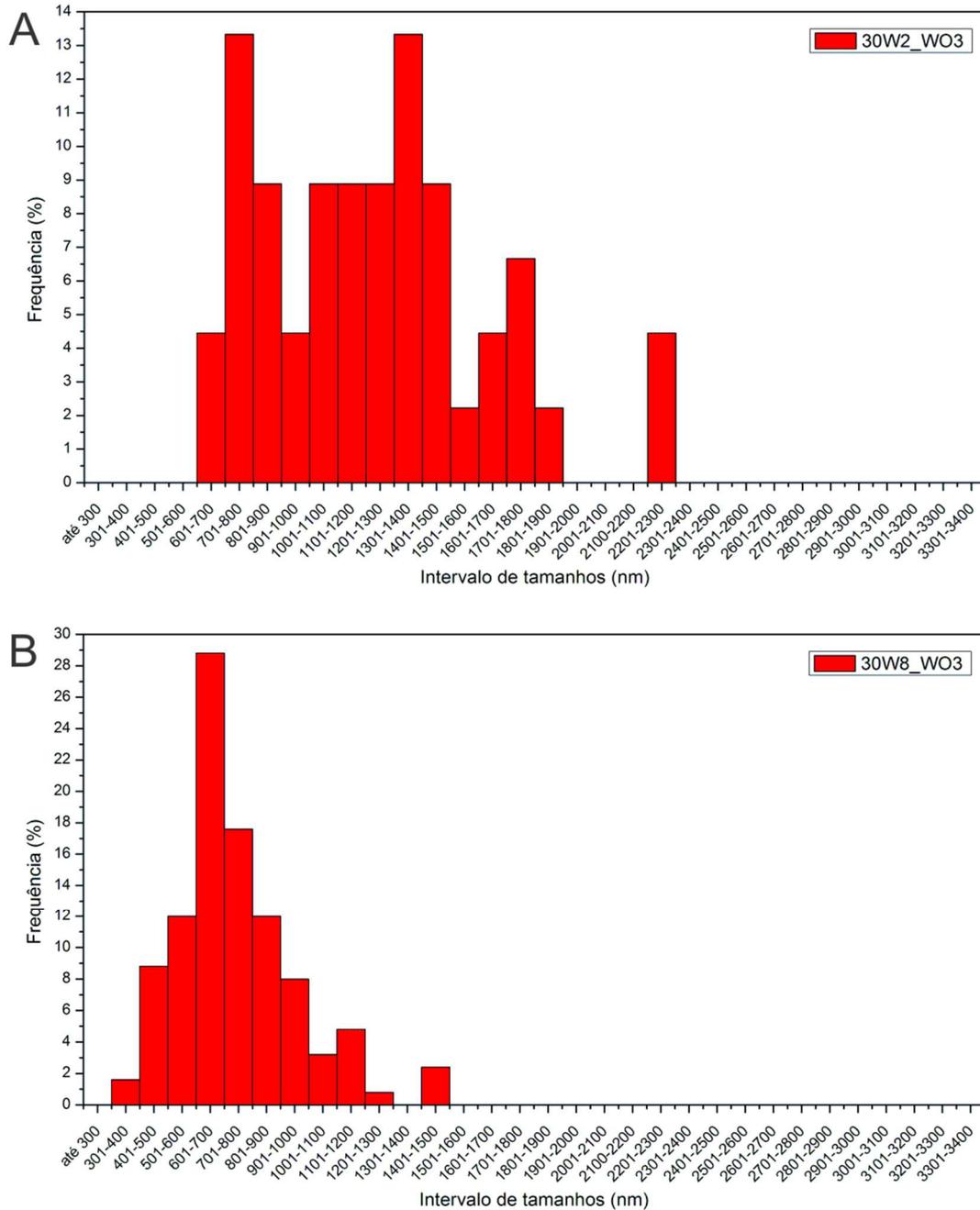


Figura 36 -Histograma da Distribuição de Tamanhos de Partículas referentes ao WO_3 .
 A) Amostra 30W2;
 B) Amostra 30W8.

Fonte: Próprio autor.

Através da análise via MEV da amostra 50W4, obteve-se um tamanho médio de partículas de $129,66 \pm 39,91$ nm para o TiO_2 e de $1,38 \pm 0,49$ μm para o WO_3 (Figuras 37 – A e B), evidenciando o efeito da moagem. Para essa composição houve uma redução de 22 e 9%, respectivamente, em relação ao tamanho médio de partículas sem moagem. É possível observar

novamente através das Figuras 37 – B, C e D o contraste dos tamanhos existentes entre estes óxidos.

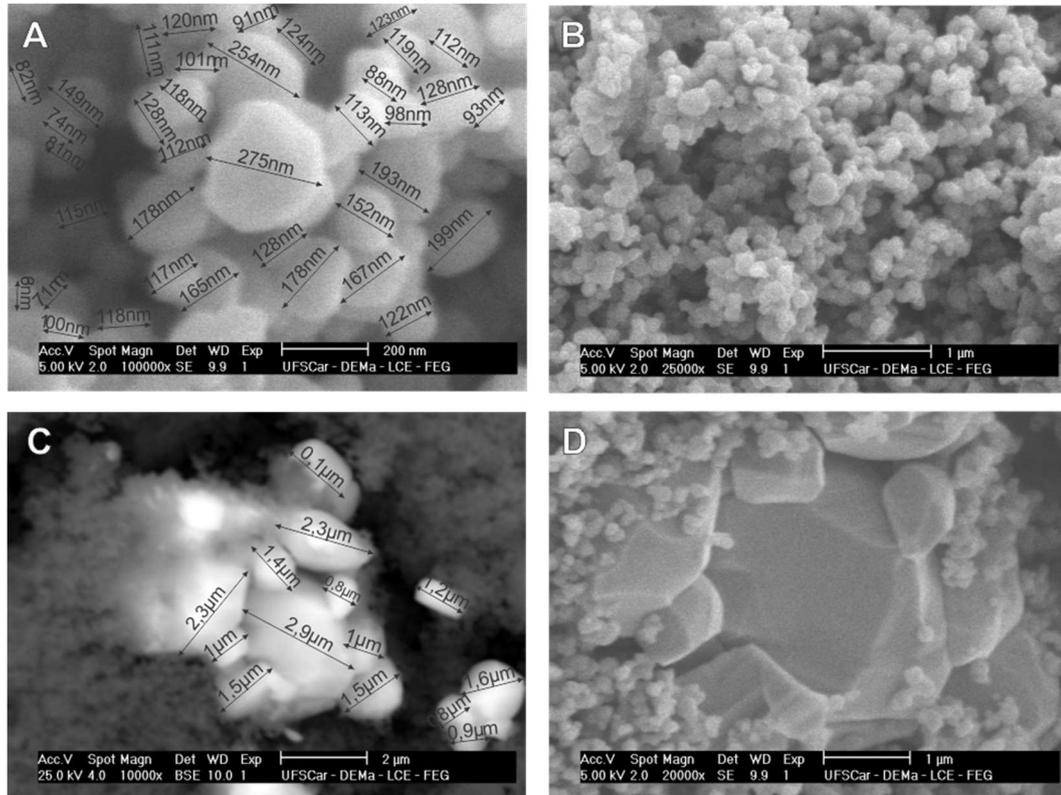


Figura 37 -MEV da amostra 50W4.

- A) Determinação do tamanho de partículas do TiO_2 (100000X);
- B) TiO_2 (100000X);
- C) Determinação do tamanho de partículas do WO_3 (10000X);
- D) WO_3 e TiO_2 (20000X).

Fonte: Próprio autor.

Nesta mesma amostra - 50W4 - foi realizada a microanálise via EDS (Figura 38) para confirmar a identidade do TiO_2 e do WO_3 . Os resultados indicaram que a região 1 da imagem, onde está presente a parcela mais fina das partículas, corresponde ao TiO_2 , baseado no maior percentual mássico de titânio e oxigênio encontrado; já a região 2, onde se encontram as partículas mais grosseiras da amostra, existe um maior percentual mássico de tungstênio e oxigênio, evidenciando a presença majoritária de WO_3 .

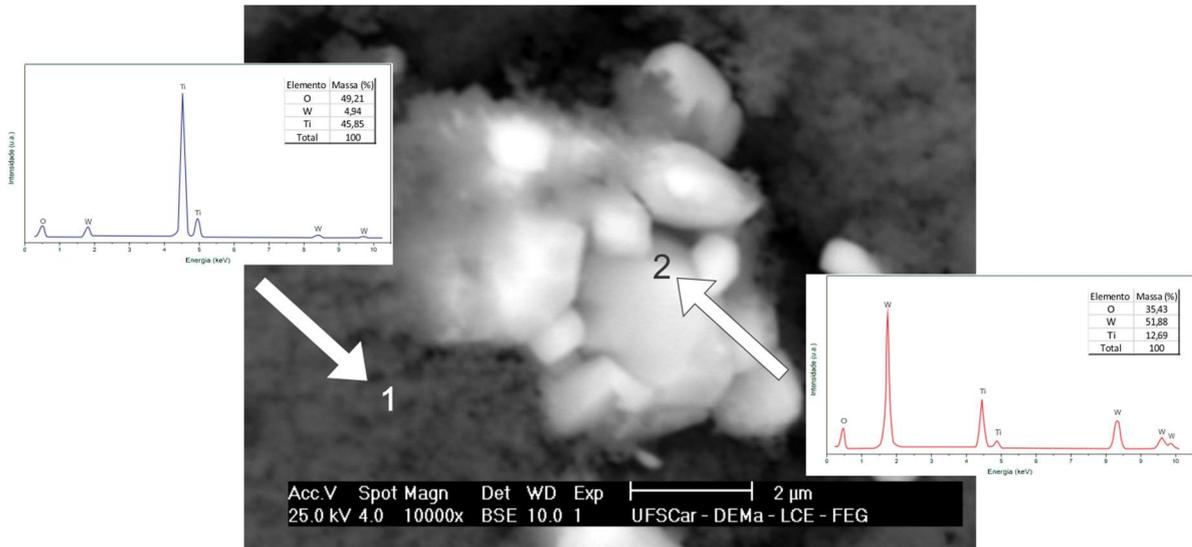


Figura 38 -Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) da amostra 50W4:
 Região 1 – TiO₂;
 Região 2 – WO₃.

Fonte: Próprio autor.

Através da análise via MEV da amostra 50W8, obteve-se um tamanho médio de partículas de $123,68 \pm 29,35$ nm para o TiO₂ e de $1,05 \pm 0,42$ μm para o WO₃ (Figuras 39 – A e B). Se comparado com os dados da amostra 50W0, sem moagem, a amostra 50W8 exibe um refinamento médio de 26% e 31%, respectivamente, para o TiO₂ e WO₃ e de 4,6 e 24%, quando comparada à amostra 50W4.

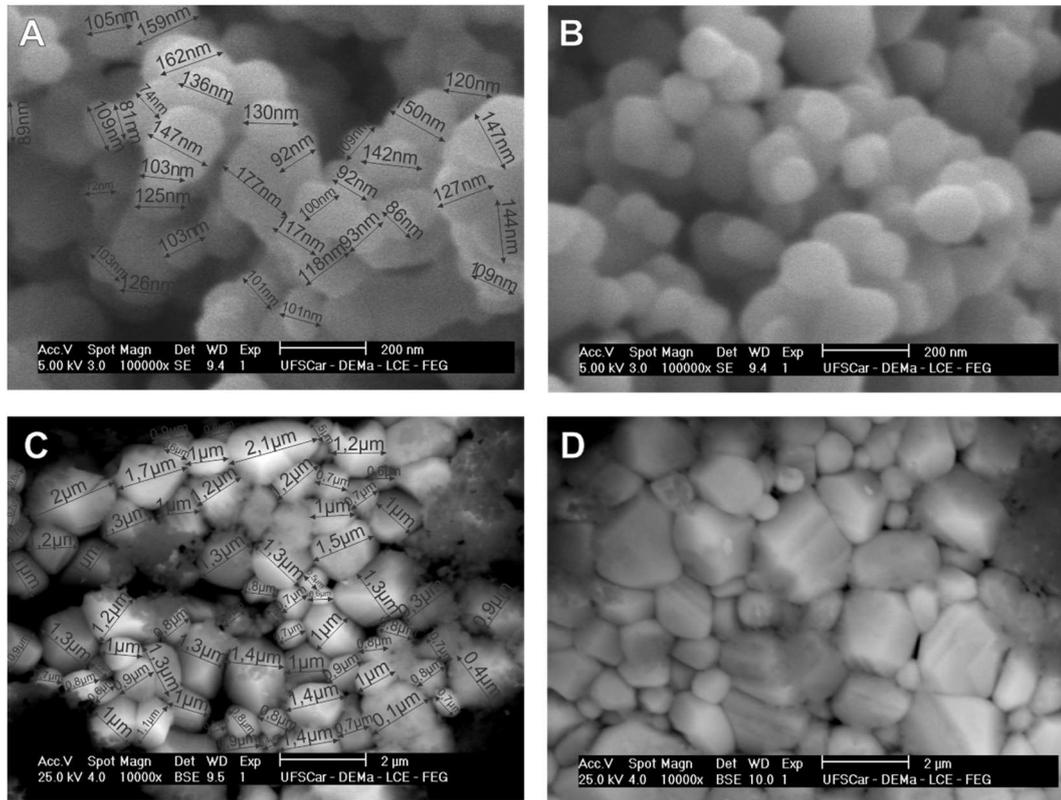


Figura 39 -MEV da amostra 50W8.

- A) Determinação do tamanho de partículas do TiO_2 (100000X);
- B) TiO_2 (100000X);
- C) Determinação do tamanho de partículas do WO_3 (10000X);
- D) WO_3 (10000X).

Fonte: Próprio autor.

As Figuras 40 e 41 apresentam histogramas referentes à distribuição média do tamanho de partículas das amostras 50W4 e 50W8. Observa-se novamente que, tanto para o TiO_2 como para o WO_3 , houve um refinamento das partículas com o aumento do tempo de moagem de 4 para 8 horas, dado o deslocamento das distribuições para a esquerda dos gráficos.

Analisando-se as Figuras 40 – A e B, observa-se que 61% das partículas de TiO_2 ficaram delimitadas no intervalo de 101 – 150 nm após 8 horas de moagem. Em relação às partículas de WO_3 (Figura 41), pode-se apenas observar o efeito positivo da moagem, já que a distribuição de frequência obtida em ambos casos é ampla.

Se comparado os histogramas das Figuras 40 e 41 com os da Figura 21, verifica-se que o refinamento ocorreu durante toda extensão da moagem, até em tempos mais altos como o de 8 horas, sem a ocorrência de estabilização. Entretanto, para maiores tempos de moagem, há uma maior tendência à formação de aglomerados; assim, torna-se evidente a delicada relação existente entre o sistema estudado (materiais envolvidos na moagem) e os parâmetros de moagem utilizados para a otimização das propriedades fotocatalíticas.

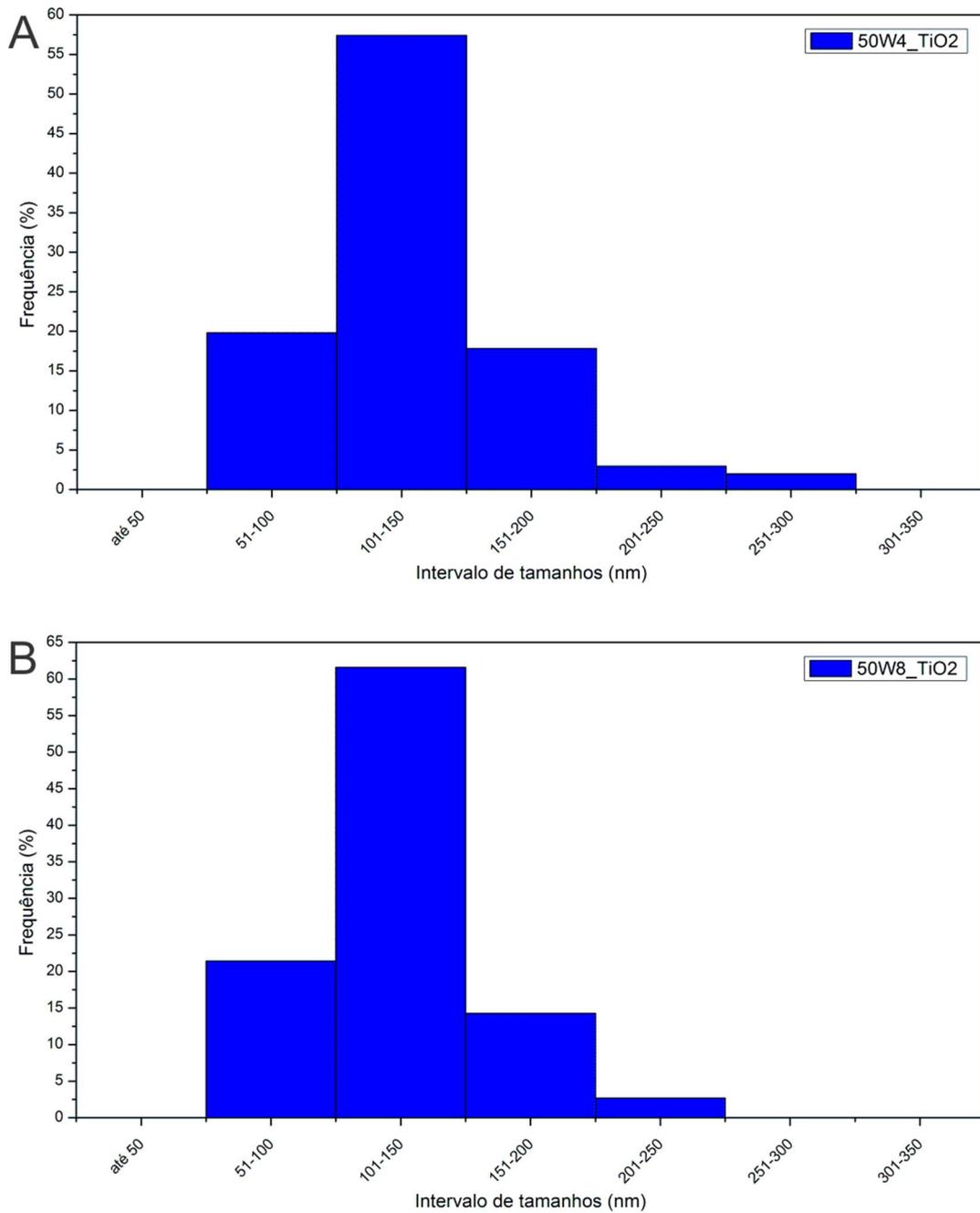


Figura 40 -Histograma da Distribuição de Tamanhos de Partículas referentes ao TiO₂.

A) Amostra 50W4;

B) Amostra 50W8.

Fonte: Próprio autor.

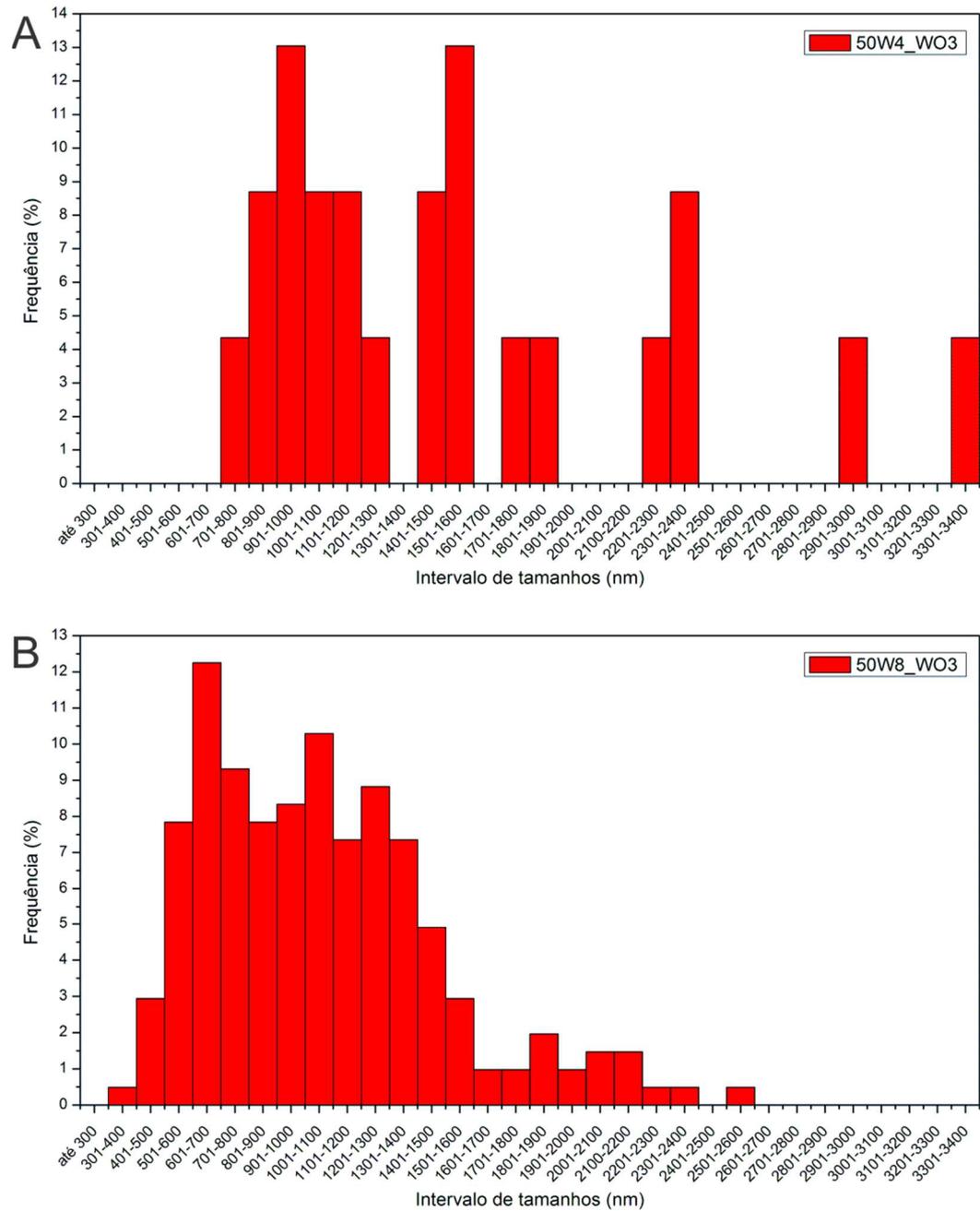


Figura 41 -Histograma da Distribuição de Tamanhos de Partículas referentes ao WO_3 .

A) Amostra 50W4;

B) Amostra 50W8.

Fonte: Próprio autor.

Os dados referentes aos tamanhos médios das partículas das amostras apresentados anteriormente foram reunidos na Tabela 7. De um modo geral, foi observado o constante refinamento e diminuição da faixa de distribuição de tamanho das partículas com o incremento do tempo de moagem em todas as composições estudadas, o que evidencia o efeito do tempo

de moagem sobre os pós. Entretanto, o efeito da moagem parece maior no WO_3 do que no TiO_2 , fato já observado com relação ao tamanho médio de cristalitos.

Tabela 7- Tamanhos médios das partículas analisadas por MEV.

Amostra	Tamanhos médio de partículas							
	0 horas		2 horas		4 horas		8 horas	
	TiO_2 (nm)	WO_3 (μm)	TiO_2 (nm)	WO_3 (μm)	TiO_2 (nm)	WO_3 (μm)	TiO_2 (nm)	WO_3 (μm)
30W2	-	-	162,39 ± 50,43	1,23 ± 0,39	-	-	-	-
30W8	-	-	-	-	-	-	129,60 ± 37,16	0,74 ± 0,22
50W0	166,30 ± 37,98	1,52 ± 0,48	-	-	-	-	-	-
50W4	-	-	-	-	129,66 ± 39,91	1,38 ± 0,49	-	-
50W8	-	-	-	-	-	-	123,68 ± 29,35	1,05 ± 0,42

Fonte: Próprio autor.

Em relação aos aglomerados, foi observado sua presença nas amostras analisadas via MEV indicando que a desaglomeração dos pós realizados conforme exposto na subseção 3.3 não foi suficiente para garantir a obtenção de pós inteiramente desaglomerados.

4.3 ENSAIOS/ESTUDOS FOTOCATALÍTICOS

A Figura 42 ilustra as curvas relacionadas à fotodegradação do corante Rodamina-B quando submetido à radiação luminosa UV-C, na ausência (branco) e na presença dos pós passados previamente em almofariz e pistilo.

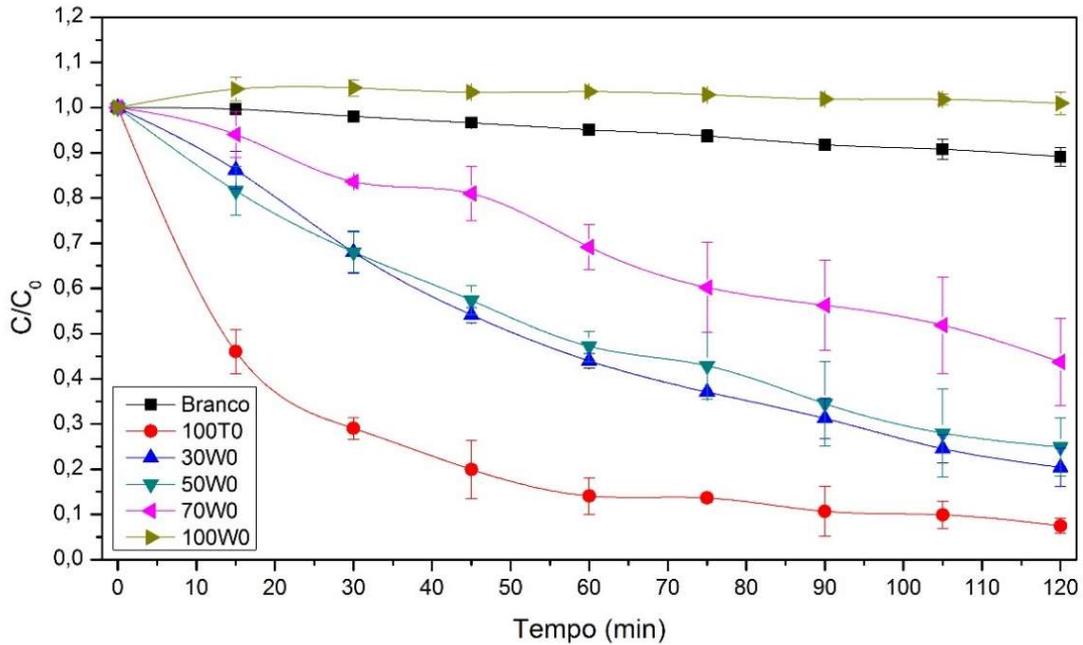


Figura 42 -Curvas de fotodegradação sob radiação UV-C referente às amostras submetidas apenas à moagem em pistilo e almofariz.

Fonte: Próprio autor.

As amostras 70W0, 50W0, 30W0 e 100T0 (todas sem moagem) apresentaram, em ordem crescente, as melhores atividades fotocatalíticas na degradação do corante Rodamina-B; ou seja, quanto maior o teor de titânia, maior a fotoatividade observada. O TiO_2 *in natura*, além da conhecida superioridade em propriedades fotocatalíticas, já apresentava maior área superficial específica quando comparado ao WO_3 *in natura*, o que contribui para a maior reatividade do pó, sugerindo maior atividade fotocatalítica. A ausência da moagem não permite, para as amostras investigadas, a formação de heteroestruturas e, portanto, o efeito da adição de WO_3 passa a ser de pouca importância.

Para a amostra contendo somente WO_3 (100W0), observou-se uma atividade fotocatalítica muito inferior quando comparadas às demais composições. Para o branco, observou-se uma leve diminuição da concentração inicial do corante em solução devido possivelmente à fotólise direta do próprio reagente devido à irradiação luminosa.

As Figuras 43 a 45 apresentam, respectivamente, as curvas de fotodegradação das amostras moídas durante 2, 4 e 8 horas. Pode-se observar que para todos, as amostras contendo WO_3 puro, independentemente do tempo de moagem, apresentaram as menores atividades fotocatalíticas; em alguns casos, sendo menor até que o próprio branco, o que pode ser justificado por uma rápida taxa de recombinação do par elétron-buraco apresentado pelo WO_3 puro, não havendo formação efetiva dos radicais oxidantes (CASTRO et al; 2012).

A Figura 43 evidencia que, para os óxidos submetidos a 2 horas de moagem, as atividades fotocatalíticas foram muito semelhantes para as composições contendo 30, 50, 70 e 100% de titânia, mas superiores à composição contendo somente WO_3 . Estes resultados, entretanto, apresentam um desvio padrão muito elevado, não ocorrendo uma reprodutibilidade dos dados experimentais em triplicata. Todavia, todos eles exibiram baixos resultados de fotodegradação.

Durante a realização destas medidas houve problemas relacionados ao equipamento utilizado para as análises, devido à queima do espectrofotômetro localizado no laboratório junto ao fotoreator. Tal fato impediu a realização de uma quadruplicada para as amostras 30W2, 50W2 e 70W2, dificultando a interpretação dos resultados.

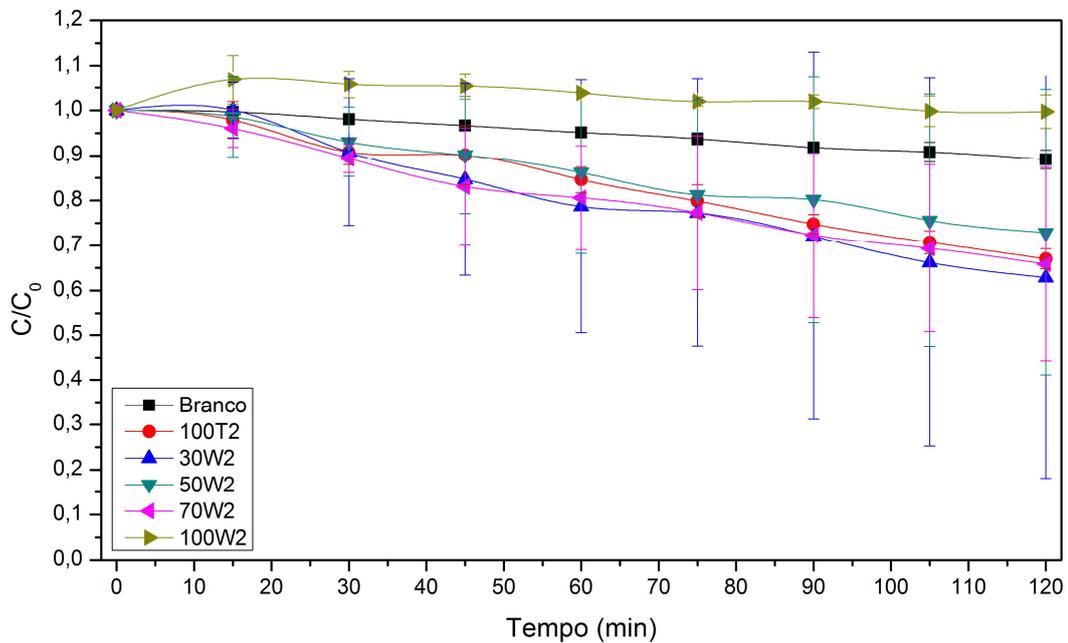


Figura 43 - Curvas de fotodegradação sob radiação UV-C das amostras com 2 horas de moagem.

Fonte: Próprio autor.

Uma vez que os pós *in natura* apresentaram melhores resultados em termos de fotocatalise, a baixa atividade fotocatalítica observada para as composições processadas durante 2 horas em MAE pode estar relacionada à presença de aglomerados (cuja presença foi detectada através de MEV).

Os ensaios de fotodegradação dos óxidos moídos por 4 horas (Figura 44) indicaram que os melhores resultados foram alcançados com a maior presença de titânia; as composições 30W4 e 100T4 (com 70 e 100% de titânia) são muito semelhantes em termos de fotocatalise

(apresentando os melhores resultados), seguido pelas amostras 50W4 e 70W4 (com 50 e 30% de titânia, respectivamente).

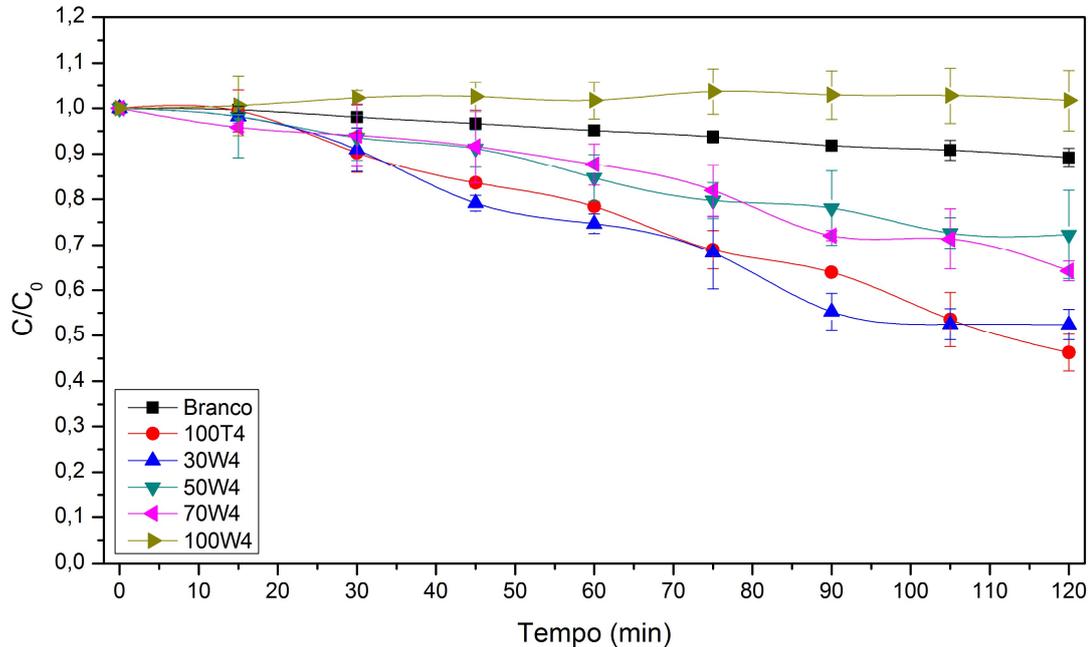


Figura 44 - Curvas de fotodegradação sob radiação UV-C das amostras com 4 horas de moagem.

Fonte: Próprio autor.

Novamente, a amostra contendo somente WO_3 (100W4), apresentou uma atividade fotocatalítica muito inferior quando comparadas às demais composições. Além disso, a maior presença de WO_3 compromete os resultados de fotocatalise, o que pode estar associado a uma baixa contribuição às propriedades fotocatalíticas, e aos maiores tamanhos de partículas do WO_3 em todas as condições de moagem investigadas, além do fato da não formação de heteroestruturas.

O WO_3 puro ainda atua diminuindo a possível fotólise direta do próprio reagente (Branco), o que pode ser devido à suspensão formada do sistema corante e pós durante o experimento, podendo blindar a irradiação da luz UV para o interior do fluido, ou ainda competir com o corante pela absorção dos fótons.

Para as amostras moídas durante 8 horas (Figura 45), observa-se, em geral, uma melhora sensível das atividades fotocatalíticas das composições contendo 50, 70 e 100% de titânia, sendo que os melhores resultados foram obtidos para a amostra pura. Os resultados indicam que há dois fatores que parecem ser cruciais em termos dos resultados de fotocatalise e que

devem ser sempre analisados concomitantemente: a composição química da amostra e o tempo de moagem (o que está ligado diretamente à redução do tamanho de partículas).

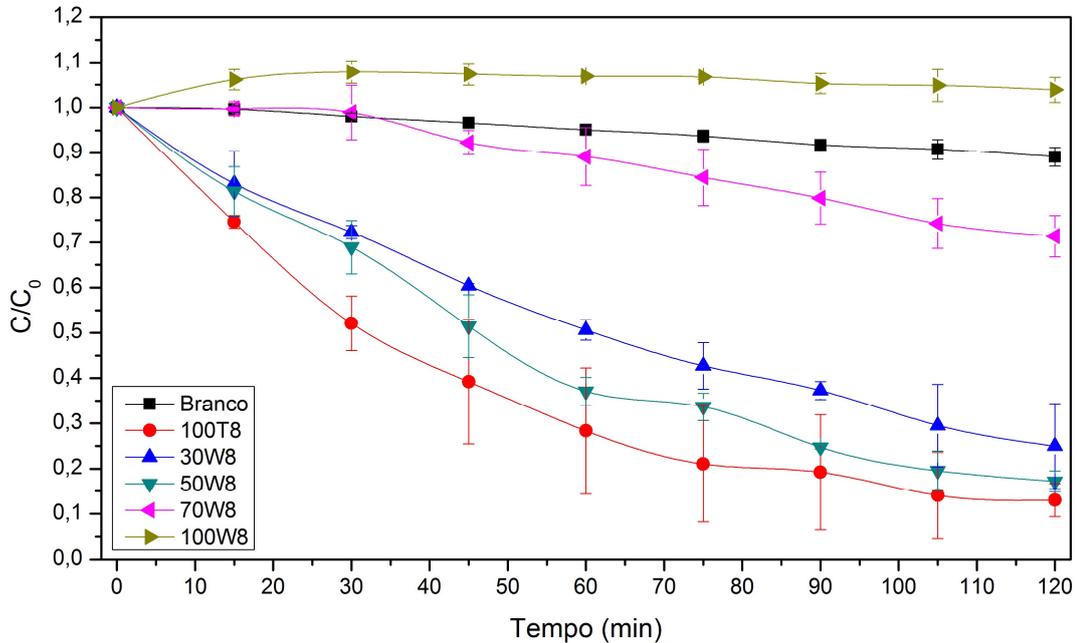


Figura 45 - Curvas de fotodegradação sob radiação UV-C das amostras com 8 horas de moagem.

Fonte: Próprio autor.

Os resultados indicam que não houve a formação de heteroestrutura do sistema $\text{WO}_3:\text{TiO}_2$. Assim, a utilização do WO_3 no intuito de se aumentar a fotocatalise foi minimizada; embora este tenha atuado melhorando o refinamento do outro componente, os melhores resultados, para todos os casos aqui investigados, apontam para uma melhor resposta fotocatalítica oriunda do sistema contendo somente titânia. Uma vez que o WO_3 tem custo mais elevado que o TiO_2 e não proporciona uma melhora significativa aparente nas atividades fotocatalíticas, a utilização de titânia pura é a opção mais lógica dentro dos parâmetros aqui investigados.

No que concerne a MAE, é perceptível o aumento das atividades fotocatalíticas com o aumento do tempo de moagem, o que deve estar relacionado diretamente com a diminuição do tamanho médio de partículas e consequente aumento na reatividade dos pós, favorecendo as atividades fotocatalíticas.

A aglomeração dos pós é um fator importante e que impacta diretamente de forma negativa nos resultados de fotocatalise. Apesar dos resultados evidenciarem o efeito positivo do maior tempo de moagem nas propriedades fotocatalíticas através do refinamento das

partículas para ambos óxidos, as características das matérias primas (tamanho médio de partículas antes da moagem e composição química) são as variáveis mais críticas desse processo. Mesmo sendo observada uma redução média mais intensa do tamanho médio de partículas do WO_3 em relação ao TiO_2 , ainda assim, essa redução não é suficiente para superar o efeito da discrepância dos tamanhos médios de partículas existente entre os pós precursores e da já conhecida superioridade do TiO_2 como catalisador.

A cinética da reação fotocatalítica foi interpretada utilizando o modelo de Langmuir-Hinshelwood (Equação 13), de ordem entre zero e um (pseudo primeira ordem), já que a concentração do corante Rodamina-B apresenta alta diluição na solução (50 mg.L^{-1}) e a taxa de degradação do corante é proporcional a sua concentração em solução (OLIVEIRA, 2012).

A Tabela 8 indica os dados obtidos com a utilização do modelo cinético da reação, sendo k_{ap} obtido pelo ajuste dado pela Equação 14 e o tempo de meia vida, $t_{1/2}$ (tempo de incidência luminosa em que seria necessário para degradar metade da concentração de corante presente em solução) pela Equação 15. Para cada condição de moagem, estão destacadas na própria tabela as composições que apresentaram o menor tempo de meia vida.

Através da Tabela 8 é possível observar que os menores tempos de meia vida foram obtidos para a composição contendo 100% de titânia, com exceção da amostra moída por 2 horas. Entretanto, cabe salientar que os dados obtidos para as amostras moídas durante 2 horas apresentam um desvio muito elevado, o que pode comprometer a interpretação final dos dados envolvendo todas as moagens de 2 horas, como já discutido anteriormente.

Tabela 8 - Constantes aparentes de velocidade de reação e tempo de meia vida do corante.

Amostra	k_{ap} (min ⁻¹)	$t_{1/2}$ (min)
Branco ¹	0,0010	693,15
100W0	0,0003	2310,49
70W0	0,0134	100,45
50W0	0,0116	59,75
30W0	0,0069	51,72
100T0	0,0159	26,45
100W2	0,0007	990,21
70W2	0,0035	198,04
50W2	0,0024	288,81
30W2	0,0041	169,06
100T2	0,0034	203,87
100W4	0,0002	3465,74
70W4	0,0037	187,34
50W4	0,0030	231,05
30W4	0,0062	111,79
100T4	0,0065	106,64
100W8	0,0004	1732,87
70W8	0,0031	223,59
50W8	0,0153	45,30
30W8	0,0115	60,27
100T8	0,0261	37,06

Fonte: Próprio autor.

A Figura 46 refere-se a um gráfico em colunas das porcentagens da degradação fotocatalítica observadas pelas amostras ao fim do tempo de 120 minutos corridos de realização dos ensaios. A partir do valor de degradação para a Rodamina pura de 10,9% é possível

¹ A constante aparente de reação química e tempo de meia vida para o branco (solução de Rodamina-B sem fotocatalisadores), foram estimados por meio de ajuste da Equação 14, considerando cinética de pseudo primeira ordem.

relacionar e verificar a influência direta dos fotocatalisadores na fotodegradação deste corante. As composições contendo somente WO_3 (100W0, 100W2, 100W4 e 100W8), independente do tempo de moagem, influenciaram negativamente a degradação do corante, e, possivelmente, ainda o impediu de realizar sua degradação natural por fotólise direta.

Os melhores resultados para os óxidos submetidos a MAE - com fotodegradação superior a 70% - foram apresentados pelos pós processados por 8 horas: 50W8, 30W8 e 100T8, sendo que o maior teor de TiO_2 tende a aumentar o processo de fotocatalise.

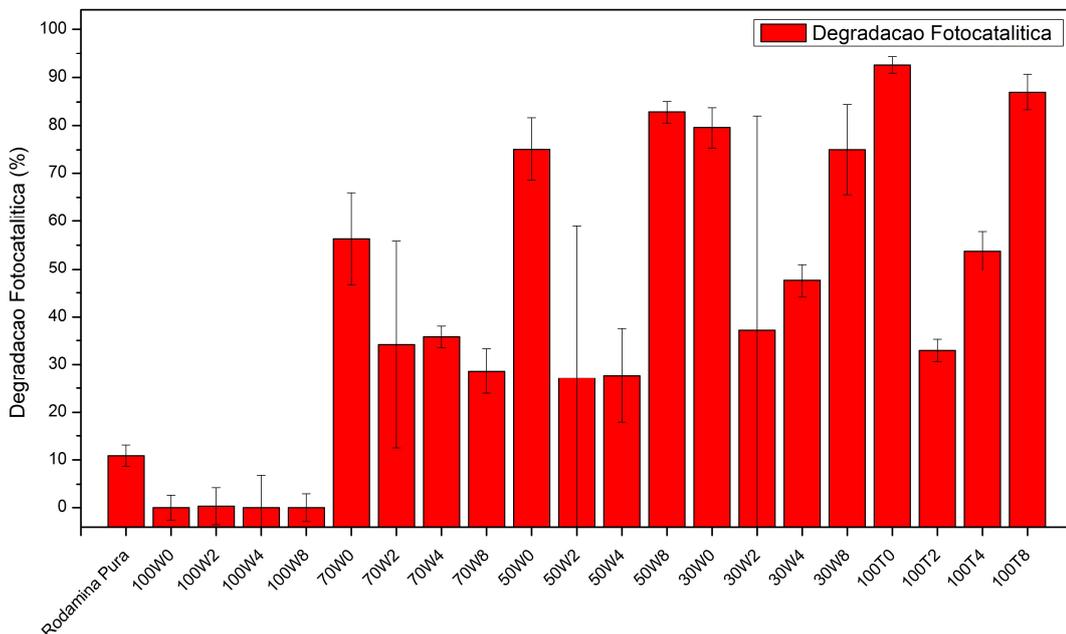


Figura 46 -Porcentagem da degradação fotocatalítica durante o tempo corrido dos ensaios de 120 minutos.

Fonte: Próprio autor.

4.4 TESTE DE OXIGÊNIO CONSUMIDO

Os resultados dos testes de OC são mostrados em conjunto com os dados de porcentagem de degradação fotocatalítica, a fim de uma melhor visualização (Figura 47), uma vez que apresentam curvas com uma tendência a um “espelhamento horizontal” uma em relação à outra. O teste corrobora os resultados de porcentagem de degradação, uma vez que as amostras que apresentaram menores porcentagens fotodegradativas apresentaram altas demandas em oxigênio, o que é condizente, já que implica em uma maior quantidade de matéria orgânica. O inverso também verificado, confirmando a degradação do corante com consequente

mineralização deste. Os ensaios fotocatalíticos com Rodamina-B e óxido de tungstênio puros apresentaram maiores demandas em oxigênio, indicando a alta concentração de matéria orgânica e, conseqüentemente, de corante ao término dos ensaios.

Em conformidade com o analisado anteriormente sobre as porcentagens da degradação fotocatalítica, as amostras com menores concentrações de WO_3 na composição submetidas ao tempo oito horas de moagem (50W8, 30W8 e 100T8), foram as que apresentaram menores demanda em OC, com resultados muito semelhantes entre elas, dentro dos limites dos desvios calculados.

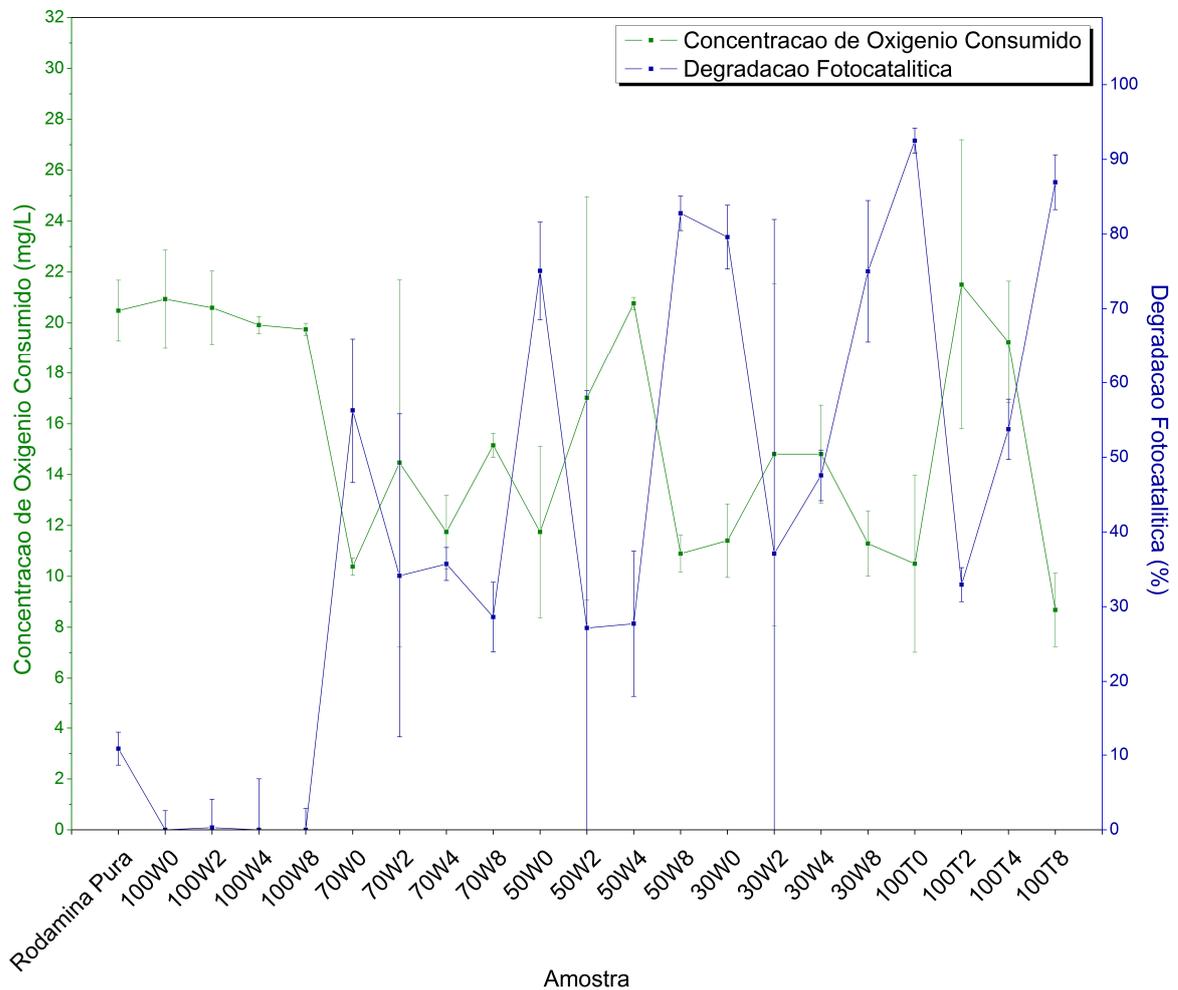


Figura 47 - Curvas de concentração de oxigênio consumido e degradação fotocatalítica.

Fonte: Próprio autor.

5 CONCLUSÕES

Foi possível constatar através dos resultados obtidos, que a utilização da MAE é viável no que se refere à obtenção de pós mais finos, contribuindo para um aumento na degradação fotocatalítica do corante Rodamina-B.

Os resultados evidenciaram o efeito positivo do maior tempo de moagem nas propriedades fotocatalíticas através do refinamento das partículas para ambos óxidos; entretanto, as características das matérias primas (tamanho médio de partículas antes da moagem, composição química e formulações envolvendo as matérias primas) parecem ser as variáveis mais críticas desse processo.

Mesmo apresentando uma redução média mais intensa do tamanho médio de partículas, o WO_3 , em relação ao TiO_2 , parece ter uma menor contribuição nas propriedades fotocatalíticas, já que essa redução não é suficiente para superar o efeito da discrepância dos tamanhos médios de partículas existente entre os pós precursores e da já conhecida superioridade do TiO_2 como fotocatalisador. Assim, amostras com maior percentual de TiO_2 apresentaram uma maior atividade catalítica, confirmada pelos ensaios de oxigênio consumido.

Cabe ressaltar que a não formação de heteroestruturas nas composições investigadas também podem contribuir negativamente no processo de fotocatalise, uma vez que, a recombinação de cargas não ocorre tão facilmente quando em heteroestruturas.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para tentar elucidar alguns pontos ainda abertos envolvendo esta pesquisa, sugere-se:

- Realizar novamente os ensaios de fotocatalise para as amostras moídas durante 2 horas, após nova desaglomeração dos pós;
- Realizar ensaios de MEV para as demais amostras investigadas, buscando compreender a relação existente entre as variáveis: composição, tempos de moagem e tamanho de cristalitos;
- Realizar moagens para todos os sistemas investigados durante 6 horas e realizar a caracterização dos pós para melhor compreensão do comportamento do material entre 4 e 8 horas.
- Obter as composições aqui investigadas através de outras rotas e comparar os resultados com os pós obtidos por MAE.

REFERÊNCIAS

- AKPAN, U. G.; HAMEED, B. H. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂ - based photocatalysts: A review. **Journal of Hazardous Materials**, Nibong Tebal, Penang, Malaysia, p. 520-529, May 2009.
- AMIRKHANLOU, S.; KETABCHI, M.; PARVIN, N. Nanocrystalline/ nanoparticle ZnO synthesized by high energy ball milling process. **Materials Letters**, Tehran, Iran, n. 86, p.122-124, July 2012.
- ANDRÉ, R. S. et al. Obtenção e caracterização das propriedades elétricas de nanopartículas de ZnO puro e dopado com IN. In: Workshop de nanotecnologia, 7., 2013, São Carlos-SP. **Anais...** São Carlos: Embrapa Instrumentação, 2013, p.30-31, 2013.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10739**: Águas: determinação de oxigênio consumido: método do permanganato de potássio. Rio de Janeiro-RJ, 1989.
- BOLZON, L. B. **Nb₂O₅ como fotocatalisador para degradação de indigo de carmina**. 2007. 72 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de Brasília, Brasília, 2007.
- BRITES-NÓBREGA, F. F. de et al. Evaluation of photocatalytic activities of supported catalysts on NaXzeolite or activated charcoal. **Journal Of Hazardous Materials**, p. 1-6, 26 jul. 2013.
- BRITTO, J. M.; RANGEL, M. C. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 1, p. 114-122, 2008.
- BUTH, D. F. **Degradação fotocatalítica da tetraciclina em solução aquosa empregando TiO₂ suportado**. 2009. 95 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.
- CASAGRANDE, C. A. **Estudo da incorporação de partículas de titânia em argamassas fotocatalíticas**. 103 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais - PGMAT) - Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, Florianópolis, 2012.
- CASTRO, I. A. et al. Síntese de nanoheteroestruturas TiO₂/WO₃ e avaliação do seu potencial fotocatalítico sob radiação UV e visível. In: Workshop da rede de nanotecnologia aplicada ao agronegócio, 6., 2012, Fortaleza-Ceará. **Anais...** São Carlos-SP: Embrapa, 2012. p. 402 - 406. Disponível em: <<http://www.alice.cnptia.embrapa.br/alice/bitstream/doc/934561/1/Proci12.00118.pdf>>. Acesso em: 20 mar. 2015.
- CHEN, X. et al. Oxidation degradation of Rhodamine B in aqueous by UV/S₂O₈-2 treatment system. **International Journal Of Photoenergy**. China, p. 1-5. Aug. 2012. Disponível em: <<http://www.hindawi.com/journals/ijp/2012/754691/>>. Acesso em: 22 oct. 2015.

DELGADO, N. A. R. et al. Solar photocatalytic activity of TiO₂ modified with WO₃ on the degradation of an organophosphorus pesticide. **Journal of Hazardous Materials**, Apodaca, n.1, Mexico, p. 36-44. Dec, 2012.

DIAS, J. A. **Avaliação fotocatalítica de partículas semicondutoras baseadas em óxidos de zinco e cobalto obtidas por moagem de alta energia**. 2015. 91 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2015.

FORGACS, E.; CSERHÁTI, T.; OROS, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. **Environmental International**, p. 953-971. Sept. 2004.

ESPINDOLA, J. S. **Produção fotocatalítica de hidrogênio a partir de solução de etanol em água**. 2010. 140 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

GIRALDI, Tania R. et al. Annealing Effects on the Photocatalytic Activity of ZnO Nanoparticles. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, United States of America, p. 1-6. June. 2011.

HEWER, T. L. R. **Síntese e modificação superficial do TiO₂ visando aumentar a eficiência do processo de fotocatalise heterogênea no tratamento de compostos fenólicos**. 124 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia dos Materiais) – Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, 2006.

KARÁCSONYIA, É. et al. The photocatalytic activity of TiO₂/WO₃/noble metal (Au or Pt) nanoarchitectures obtained by selective photodeposition. **Catalysis Today**, p. 19-27, Dec. 2012.

LAI, C. W. et al. Preparation and photoelectrochemical characterization of WO₃-loaded TiO₂ nanotube arrays via radio frequency sputtering. **Electrochimica Acta**, Pulau Pinang, Malaysia, p. 128-136, 2012.

LARSON, Allen C.; VON DREELE, Robert B.. **GSAS-GENERAL STRUCTURE ANALYSIS SYSTEM**. Los Alamos: Los Alamos National Laboratory, 2004. 224 p.

LEITE, Wellington Claiton. **Qualidade do Refinamento do Método de Rietveld em Amostras de Solo**. 2012. 112 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Ciências, Área de Concentração: Física, Universidade Estadual do Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2012.

MACHADO, G. J. **Otimização de fotocatalisadores nanoestruturados de TiO₂+Au para produção de H₂**. 2012. 86 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

MELO, M. O. **Produção fotocatalítica de hidrogênio a partir de solução aquosa de glicerol**. 2010. 72 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2010.

MELO, Sillene Alessandra Santos et al. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, Araraquara, v. 32, n. 1, p.188-197, maio 2009.

MONTANARI, Bianca. **Filmes finos preparados a partir da matriz vítrea a base de WO₃. Propriedades e aplicações.** 2005. 110 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2005.

MORA, N. D. **Apostila de materiais elétricos.** [2014]. Disponível em: <<http://www.foz.unioeste.br/~lamat/downmateriais/materiaiscap1.pdf>>. Acesso em: 09 jul. 2014.

NUNES, A. P. B. **Síntese, caracterização e aplicações de fotocatalisadores de TiO₂ nanoestruturados.** 81 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

OLIVEIRA, H. G. **Eletrodos porosos contendo TiO₂ e WO₃: propriedades eletroquímicas e atividade fotocatalítica para remoção do corante rodamina 6g e do hormônio 17 alfa-etinilestradiol em solução aquosa.** 188 f. Tese (Doutorado de Ciências) Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, 2012.

OLIVEIRA, J. A. **Obtenção de partículas de WO₃:TiO₂ aplicadas a processos oxidativos avançados para despoluição de águas.** 2014. 36 f. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2014.

OLIVEIRA, Ó. A.; FERNANDES, J. D. G. **Ligação metálica e a teoria das bandas.** Disponível em: <http://www.uft.edu.br/fis/static/pdfs/Arquitetura Atômica e Molecular/Ar_At_A12_JR_WEB_180510.pdf>. Acesso em: 09 jul. 2014.

PINTO, Gislaine Bezerra. **Análise do efeito do tempo da moagem de alta energia no tamanho de cristalito e microdeformação da cristalina do WC-Co.** 2008. 82 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica Tecnológica de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/rn, 2008.

SANJURJO, N. L. **Estudo de uma junção semicondutor-liquido em cristais de titanato de estrôncio.** 1979. 90 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, 1979.

SERPONE, Nick. Relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis. **Journal of photochemistry and photobiology**, p. 1-12. Oct. 1996.

SILVA, F. W. N. **Aspectos gerais da física dos semicondutores.** 2010. 49 f. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Física) - Universidade Estadual do Ceará, Fortaleza, 2010.

SMITH, Wilson et al. Quasi-core-shell TiO₂/WO₃ and WO₃/TiO₂ nanorod arrays fabricated by glancing angle deposition for solar water splitting. **Journal of Materials Chemistry**, p. 10792-10800. Jan. 2011.

SUBASH, B. et al. Highly active WO₃-Ag-ZnO photocatalyst driven by day light illumination. **Superlattices and Microstructures**, p. 155-171, 09 nov. 2012.

SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. Golden. **Progress in Materials Science**, Colorado, USA, p. 1-184, 2001.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Processos oxidativos avançados: caderno temático**, V.3. 2014. Disponível em: <<http://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno3.pdf>>. Acesso em: 16 july. 2014.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS (UFSCAR). LIEC. 2014. Disponível em : <http://www.liec.ufscar.br/ceramica/pesquisa/luminescencia/page2.php>. Acesso em: 10 Jun. 2014.

YAN ZHANG; ZHONGYANG CAI; XUEMING MA. Photocatalysis enhancement of Au/BFO nanoparticles using plasmon resonance of Au NPs. **Physica B Condensed Matter**, China, p. 101-106, sept. 2015.

WILHELM, P.; STEPHAN, D. Photodegradation of rhodamine B in aqueous solution via SiO₂:TiO₂ nanospheres. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, Germany, p. 19-25. 13 june. 2006.