

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE – UNESC**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE**  
**MATERIAIS – PPGCEM**

**RENATA MARTINS BENETTI**

**APLICAÇÃO DE CAMADAS FOTOATIVAS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO POR**  
**AEROGRAFIA E IMPRESSÃO DIGITAL**

**CRICIÚMA, 2023**

**RENATA MARTINS BENETTI**

**APLICAÇÃO DE CAMADAS FOTOATIVAS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO POR  
AEROGRAFIA E IMPRESSÃO DIGITAL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, PPGCEM, da Universidade do Extremo Sul Catarinense, UNESC, como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Adriano MichaelBernardin

**CRICIÚMA, 2023**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

B465a Benetti, Renata Martins.

Aplicação de camadas fotoativas de dióxido de titânio por aerografia e impressão digital / Renata Martins Benetti. - 2023.

[85] p. : il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, 2023.

Orientação: Adriano MichaelBernardin.

1. Dióxido de titânio. 2. Fotocatálise. 3. Catalisadores. 4. Aerografia. 5. Impressão digital (Computação). 6. Cerâmica (Tecnologia). I. Título.

CDD 23. ed. 620.189322

Bibliotecária Eliziane de Lucca Alosilla - CRB 14/1101  
Biblioteca Central Prof. Eurico Back - UNESC

*“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê.”*

*(Arthur Schopenhauer)*

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por toda a força, saúde, sabedoria e proteção, para que eu pudesse concluir mais essa etapa.

Ao meu pai Eliseu, por ser minha base. À minha mãe, Rosângela, por toda ajuda necessária. A eles, agradeço por todo o apoio, amor, carinho, conselhos e pelos princípios de educação que me foram passados.

À minha irmã, Mariane, pelo carinho, conversas e momentos de descontração. Ao meu cunhado, Juliano por todos momentos compartilhados e ajuda nos projetos. Ao meu primo Gabriel, por ser me muitos momentos meu apoio.

Aos meus quatro avós, que me viram começar na graduação, porém três destes não puderam estar fisicamente comigo nesta etapa, mas carregarei seus ensinamentos e princípios de moral e ética por todo o sempre.

Ao meu professor, amigo e orientador Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin por todo acompanhamento, tempo disponibilizado, contribuições para o desenvolvimento deste trabalho, e que nos dois últimos anos compartilhou comigo seus conhecimentos na área de fotocatalise, o qual me acompanhou desde a graduação, orientação de TCC, projetos e desenvolvimento deste trabalho. Obrigada por confiar e acreditar em mim.

Aos meus amigos, Richard, Dani, Giovana, Gécica, Henrique, Ana, Brenda e à todos os outros não mencionados aqui, por todo carinho, momentos de descontração e pela compreensão nas minhas ausências.

À Josiane, engenheira agrônoma da Cooperativa Industrial Cooperja por ceder material para a realização dos ensaios.

A equipe do GMC, Mariana de Souza Pereira, Fábio Elyseu, Éric Zobot por todas as conversas, companhia e apoio e em especial à Gécica Cardoso Bellettini Souza, que foi fundamental para a conclusão deste trabalho.

Ao Ramom Ângelo Mezzari por toda ajuda na caracterização de alguns ensaios.

A todos que realizaram as análises estruturais, em especial a Mariani Nazário.

A empresa Eliane que foi parceira em todo o desenvolvimento deste trabalho. A CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), pelo auxílio financeiro e a UNESCO, por disponibilizar a estrutura para a realização do projeto.

## RESUMO

Atualmente, existe uma crescente preocupação para minimizar os impactos ambientais causados pela geração de resíduos em águas, solos, poluição do ar e contaminação do meio ambiente de modo geral. Nos últimos anos do século XX novas tecnologias começaram a se desenvolver para otimizar a aplicabilidade e eficiência dos tratamentos ambientais convencionais. Os Processos oxidativos avançados constituem uma série de processos baseados na produção de radicais hidroxila altamente reativos, como: a fotocatalise heterogênea e homogênea, processos tipo Fenton, Foto-Fenton e ozonização. Uma das suas principais vantagens em relação às tecnologias convencionais é que esses processos degradam de forma efetiva uma série de componentes tóxicos e/ou recalcitrantes sem que ocorra a geração de resíduos secundários, como no caso dos processos de coagulação, floculação, osmose reversa, adsorção no carvão ativado, ultrafiltração, utilizados para reduzir os efluentes de corantes tóxicos das águas residuais. Nanopartículas de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2\text{-NP}$ ) têm sido amplamente utilizadas em diversos produtos e processos nos últimos anos. Desta forma, o objetivo deste trabalho é avaliar a aerografia e impressão digital como técnica de deposição de nanopartículas de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), utilizando três tipos de catalisadores (P25 Evonick Aeroxide<sup>®</sup>, K<sup>®</sup> e T<sup>®</sup>) sobre placas cerâmicas para degradação de corantes (azul de metileno, rodamina B e resazurina), fármaco e defensivo agrícola por fotocatalise heterogênea sob luz ultravioleta artificial (UVA). As amostras ensaiadas foram caracterizadas por DRX, FTIR/ATR, MEV/EDS. Posteriormente foram realizados testes de atividade fotocatalítica sob radiação UV-A, com o intuito de verificar a eficiência de degradação dos poluentes selecionados. Os resultados mostram que a deposição de nanopartículas de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) por aerografia e impressão digital são eficientes. Os resultados dos testes de atividade fotocatalítica sob radiação UV-A comprovam que as placas possuem eficiência de degradação do catalisador K de até 48% para o corante azul de metileno, enquanto para o corante rodamina B é observada degradação máxima de 41 % para o mesmo catalisador. Para o corante resazurina com deposição de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  (P25), nota-se uma eficiência de até 32% na degradação com o catalisador P25. Para o defensivo agrícola atrazina, utilizando o catalisador K, a eficiência máxima de degradação foi de aproximadamente 21%. Para o fármaco dipirona, usando-se o mesmo catalisador K, a eficiência máxima de degradação foi 15%.

Palavras chave: Dióxido de titânio; Fotocatalise; Catalisador; Contaminantes; Heterogêneo.

## ABSTRACT

Currently, there is a growing concern to minimize the environmental impacts caused by waste generation in water, soil, air pollution, and environmental contamination in general. In the last years of the 20th century new technologies started to be developed to optimize the applicability and efficiency of conventional environmental treatments. Advanced oxidative processes are a series of processes based on the production of highly reactive hydroxyl radicals, such as heterogeneous and homogeneous photocatalysis, Fenton, Photo-Fenton, and ozonation. One of their main advantages over conventional technologies is that these processes effectively degrade a number of toxic and/or recalcitrant components without the generation of secondary waste, as in the case of coagulation, flocculation, reverse osmosis, adsorption on activated carbon, and ultrafiltration processes, used to reduce toxic dye effluents from wastewater. Titanium dioxide nanoparticles (TiO<sub>2</sub>-NP) have been widely used in various products and processes in recent years. Thus, the objective of this work is to evaluate the aerography and fingerprinting as a deposition technique of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) nanoparticles using three types of catalysts (P25 Evonick Aeroxide®, K® and T®) on ceramic plates for degradation of dyes (methylene blue, rhodamine B and resazurin), drug and agricultural pesticide by heterogeneous photocatalysis under artificial ultraviolet light (UVA). The tested samples were characterized by XRD, FTIR/ATR, SEM/EDS. Subsequently, photocatalytic activity tests under UV-A radiation were performed in order to verify the degradation efficiency of the selected pollutants. The results show that the deposition of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) nanoparticles by aerography and fingerprinting are efficient. The results of the photocatalytic activity tests under UV-A radiation prove that the plates have degradation efficiency of catalyst K up to 48% for methylene blue dye, while for rhodamine B dye maximum degradation of 41% is observed for the same catalyst. For the resazurin dye with TiO<sub>2</sub> nanoparticle deposition (P25), a degradation efficiency of up to x% is noted. For the pesticide atrazine, using the K catalyst, the maximum degradation efficiency was approximately 21%. For the drug dipyrone, using the same K catalyst, the maximum degradation efficiency was 15%.

Keywords: Titanium dioxide; Photocatalysis; Catalyst; Contaminants; Heterogeneous.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Mecanismo de fotocatalise.....	24
Figura 2: Representação da estrutura cristalina do TiO <sub>2</sub> (a) anatásio, (b) rutilo, (c) broquita.....	26
Figura 3: Impressora digital. ....	29
Figura 4: Estrutura molecular do corante azul de metileno.....	31
Figura 5: Estrutura molecular do corante rodamina B.....	32
Figura 6: Estrutura molecular do corante resazurina e resofurina .....	32
Figura 7: Estrutura molecular do fármaco dipirona .....	34
Figura 8: Estrutura molecular do defensivo agrícola atrazina .....	36
Figura 9: Fluxograma de atividades.....	37
Figura 10: Placa de vidro após a aplicação de camada.....	42
Figura 11: Placa de vidro após aplicação de tubos de acrílico. ....	42
Figura 12: Ensaio de fotocatalise com azul de metileno e rodamina B.....	43
Figura 13: Degradação do AM nas placas com fluxo e P25, com peso de aplicação de 0,45g/m <sup>2</sup> .....	49
Figura 14: MEV da camada de P25 aplicada com gramatura de 0,3 g/cm <sup>2</sup> sem camada defluxo intermediária; ampliações de 50, 5.000, e 10.000x, análise por EDS .....	56
Figura 15: MEV da camada de P25 aplicada com gramatura de 0,6 g/cm <sup>2</sup> sem camada de fluxo intermediária; ampliações de 50, 5.000, e 30.000x, análise por EDS. ....	57
Figura 16: MEV da camada de P25 aplicada com gramatura de 0,3 g/cm <sup>2</sup> com camada de fluxo intermediária; ampliações de 50, 5.000, e 10.000x, análise por EDS. ....	58
Figura 17: MEV da camada de P25 aplicada com gramatura de 0,6 g/cm <sup>2</sup> com camada de fluxo intermediária; ampliações de 50, 5.000, e 30.000x, análise por EDS. ....	59
Figura 18: MEV da camada de Kastus aplicada com gramatura de 0,3 g/cm <sup>2</sup> sem camada de fluxo intermediária; ampliações de 50, 1.000, e 5.000x, análise por EDS. ....	60
Figura 19: MEV da camada de Kastus aplicada com gramatura de 0,6 g/cm <sup>2</sup> sem camada de fluxo intermediária; ampliações de 50, 1.000, e 20.000x, análise por EDS .....	61

Figura 20: MEV da camada de Kastus aplicada com gramatura de 0,3 g/cm <sup>2</sup> com camada de fluxo intermediária; ampliações de 50, 1.000, e 2.500x, análise por EDS. ....	62
Figura 21: MEV da camada de Kastus aplicada com gramatura de 0,6 g/cm <sup>2</sup> com camada de fluxo intermediária; ampliações de 50, 300, e 20.000x, análise por EDS .....	63
Figura 22: Difratoograma de raio x das amostras P25, K e T .....	64
Figura 23: Espectroscopias de infravermelho com transformada de Fourier para as amostras de P25, K e T. ....	65
Figura 24: MEV da camada de P25 aplicada com gramatura de 0,45 g/cm <sup>2</sup> com camada de fluxo intermediária; ampliações de 50, 5.000, e 10.000x, análise por EDS .....	66
Figura 25: Figura 25. MEV da camada de K aplicada com gramatura de 0,45 g/cm <sup>2</sup> com camada de fluxo intermediária; ampliações de 50, 1.000, e 5.000x, análise por EDS .....	67
Figura 26: Figura 26. MEV da camada de T aplicada com gramatura de 0,45 g/cm <sup>2</sup> com camada de fluxo intermediária; ampliações de 20, 1.000, e 10.000x, análise por EDS .....	68
Figura 27: Comparativo da degradação do azul de metileno com o catalisador K .....	69
Figura 28: Comparativo da degradação da rodamina B com o catalisador K.....	70
Figura 29: Variação da cor do corante resazurina .....	73
Figura 30: Degradação do corante resazurina: (1) no escuro por 2 horas, (2) após decorrido 1 hora da degradação e (3) após término do ensaio .....	74

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Sistemas de processos oxidativos avançados.....	21
Tabela 2: Matriz de planejamento experime.....	40
Tabela 3: Aplicação de P25 <u>sem</u> fluxo .....	47
Tabela 4: Aplicação de P25 <u>com</u> fluxo.....	48
Tabela 5: Aplicação de K <u>sem</u> fluxo.....	50
Tabela 6: Aplicação de K <b>com</b> fluxo .....	51
Tabela 7: Aplicação de T <u>sem</u> fluxo .....	52
Tabela 8: Aplicação de T <u>com</u> fluxo .....	53
Tabela 9: Comparativo entre as melhores amostras de P25, K e T (com fluxo) .....	54
Tabela 10: Degradação fotocatalítica do azul de metileno para catalisadores P25, K e T .....	70
Tabela 11: Degradação fotocatalítica Da rodamina B para os catalisadores P25, K e T....	71
Tabela 12: Degradação fotocatalítica do defensivo agrícola atrazina para os catalisadores P25, K e T.....	72
Tabela 13: Degradação fotocatalítica do fármaco dipirona para catalisadores P25, K e T.	73
Tabela 14: Variação do corante resazurina para os catalisadores P25, K e T.....	73

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>14</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>17</b>
2.1 OJETIVO GERAL .....	16
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	16
<b>3. REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>18</b>
3.1 NANOTECNOLOGIA E NANOCIÊNCIA .....	18
3.2 NANOPARTÍCULAS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO .....	19
3.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	19
3.3.1 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA .....	22
3.3.1.1 Mecanismo fotocatalítico .....	23
3.4 CATALISADORES.....	24
3.4.1 DIÓXIDO DE TITÂNIO.....	22
3.5 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA .....	26
3.6 APLICAÇÃO DE CAMADA POR AEROGRAFIA E IMPRESSÃO DIGITAL.....	27
3.7 MODELO DE CONTAMINANTES .....	30
3.7.1 CORANTES .....	30
3.7.1.1 Azul de metileno .....	30
3.7.1.2 Rodamina B .....	31
3.7.1.3 Resazurina.....	32
3.7.1.4 Fármaco Dipirona.....	33
3.7.1.5 Defensivo agrícola atrazina .....	34
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>37</b>
4.1 MATERIAIS.....	38
4.1.1 Reagentes .....	38
4.1.2 Corantes. ....	38
4.1.3 Dióxido de titânio .....	39
4.1.4 Fármaco Dipirona .....	39
4.1.5 Agrotóxico atrazina .....	39

4.2	MÉTODOS.....	40
4.2.1	Planejamento fatorial .....	40
4.3	ENSAIO DE FOTOCATÁLISE .....	41
4.4	CARACTERIZAÇÕES.....	43
4.4.1	ESPECTROMETRIA DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) .....	43
4.4.2	ESPECTROMETRIA AO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR/ATR). .....	44
4.4.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA EDS .....	44
4.4.4	ATIVIDADE FOTOCATÁLÍTICA .....	45
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>45</b>
5.1	TESTES PRELIMINARES DE ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA.....	47
5.2	ANÁLISE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DOS TESTES PRELIMINARES.....	55
<b>6</b>	<b>RESULTADOS FINAIS .....</b>	<b>64</b>
6.1	ESPECTROMETRIA DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) .....	64
6.2	ESPECTROMETRIA AO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR/ATR).....	65
6.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS) .....	66
6.4	ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DA CAMADA OTIMIZADA.....	69
<b>7.</b>	<b>CONCLUSÃO. ....</b>	<b>75</b>
<b>8.</b>	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>76</b>



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM: Azul de metileno

DRX: Difração de Raios X

DSC: Calorimetria Exploratória Diferencial

EDS: Espectroscopia de Energia Dispersiva

FEG: Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo

FTIR: Espectrometria ao Infravermelho por Transformada de Fourier

FLUXO: Frita de baixo ponto de fusão

GMC: Grupo de Materiais Cerâmicos

i-parque: Parque Científico e Tecnológico

MEG: Monoetilenoglicol

MEV: Microscopia eletrônica de varredura

nm: Nanometros

NPs: Nanopartículas

pH: Potencial hidrogeniônico

POAs: Processos oxidativos avançados

RB: Rodamina B

UNESC: Universidade do Extremo Sul Catarinense

UV-Vis: Radiação ultravioleta e visível

UVA: Radiação ultravioleta artificial

## 1. INTRODUÇÃO

A nanotecnologia é um campo de pesquisa conhecido desde o século passado. Desde que a “nanotecnologia” foi apresentada pelo Prêmio Nobel Richard P. Feynman durante sua famosa palestra de 1959 “Há muito espaço no fundo” (Feynman, 1960), houve vários desenvolvimentos revolucionários no campo da nanotecnologia. A nanotecnologia produziu materiais de vários tipos em nanoescala. As nanopartículas (NPs) são uma ampla classe de materiais que incluem substâncias particuladas, que possuem pelo menos uma dimensão menor que 100 nm (Laurent et al., 2010).

Nanomateriais vêm causando uma revolução na ciência, e sua aplicação tecnológica está aumentando. Nanopartículas compreendem partículas entre 1 e 100 nanômetros (nm) de tamanho, mas este intervalo pode variar em relação à avaliação toxicológica. O uso extensivo e a consequente produção de resíduos de nanomateriais têm levado esses produtos químicos para o meio ambiente, o que causa possíveis contaminações. Atualmente, existe uma crescente preocupação para minimizar os impactos ambientais causados pela geração de resíduos em águas, solos, poluição do ar e contaminação do meio ambiente de modo geral. Nos últimos anos do século XX novas tecnologias começaram a se desenvolver para otimizar a aplicabilidade e eficiência dos tratamentos ambientais convencionais. Os Processos oxidativos avançados constituem uma série de processos baseados na produção de radicais hidroxila altamente reativos, como: a fotocatalise heterogênea e homogênea, processos tipo Fenton, Foto-Fenton e ozonização (DEWIL et al., 2017). Uma das suas principais vantagens em relação às tecnologias convencionais é que esses processos degradam de forma efetiva uma série de componentes tóxicos e/ou recalcitrantes sem que ocorra a geração de resíduos secundários, como no caso dos processos de coagulação, floculação, osmose reversa, adsorção no carvão ativado, ultrafiltração, utilizados para reduzir os efluentes de corantes tóxicos das águas residuais (KUMAR e PANDEY, 2017).

Nos últimos anos, muitos estudos têm sido realizados na área da tecnologia fotocatalítica, devido ao grande número de aplicações que esta proporciona, incluindo os campos relacionados ao meio ambiente e à energia. Desde os estudos realizados por Fujishima e Honda em 1972, certas propriedades fotocatalíticas de alguns materiais foram usadas para converter energia solar em energia química para oxidar ou reduzir algumas

substâncias, obtendo-se, por exemplo, hidrogênio e hidrocarbonetos, bem como a remoção de uma série de poluentes orgânicos e contaminantes (NAKATAA e FUJISHIMA, 2012).

A fotocatalise pode ser utilizada em uma ampla gama de áreas de pesquisas, como o desenvolvimento de materiais com superfícies autolimpantes, promovendo o efeito esterilizante, efeito antiembaçante, purificação do ar, purificação da água, até mesmo em tratamentos antitumorais (FUJISHIMA et al., 2000).

A fotocatalise faz parte dos processos oxidativos avançados, muito utilizada na foto degradação de produtos tóxicos. É um processo onde ocorre a aceleração de uma reação química na presença de substâncias chamadas de fotocatalisadores, que possuem a capacidade de absorver quantas de luz com comprimentos de onda específicos. A fotocatalise pode ser dividida basicamente em heterogênea e homogênea, sendo que a primeira ocorre na presença de catalisadores sólidos, e a homogênea encontra-se em apenas uma fase (ETACHERI et al., 2015; KUMAR e PANDEY, 2017). A fotocatalise heterogênea é caracterizada pela capacidade da geração de radicais hidroxilas, como também superóxidos, produzidos quando um catalisador semiconductor absorve a radiação quando em contato com a água e oxigênio. Normalmente os semicondutores utilizados são,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{SnO}_2$ .

O mecanismo de fotocatalise ocorre quando o fotocatalisador é exposto a uma energia igual ou maior que a sua energia de "band gap", causando uma excitação nos elétrons, conduzindo estes da banda de valência para a banda de condução, resultando na formação de pares de elétrons gerados na banda de condução, sendo bons agentes redutores, e geram-se lacunas na banda de valência, sendo fortes agentes oxidantes (ETACHERI et al., 2015).

Contudo, há uma limitação no uso de fotocatalisadores como o  $\text{TiO}_2$ , pois este é ativado apenas sob a radiação ultravioleta (comprimento de onda menor que 390 nm), devido à sua energia de "band gap" de 3,2 eV para a fase polimórfica anatásio e de 3,0 eV para a fase rutilo (BUDDEE et al., 2014; LIM et al., 2017; PELAEZ et al., 2012). Quando as partículas de  $\text{TiO}_2$  recebem a radiação UV, a energia do fóton excita o elétron de sua banda de valência para a banda de condução, a fim de formar os pares elétron-lacuna (RIZZO; BELGIORNO; ANDERSON, 2007). Tais espécies são capazes de mineralizar uma grande variedade de compostos orgânicos, corantes e agrotóxicos e também inativar microrganismos. Apesar de o tratamento de águas e efluentes com suspensões de  $\text{TiO}_2$  apresentar boa eficiência, sua viabilidade é questionada, pois as partículas do

fotocatalisador devem ser removidas após a exposição solar ou radiação artificial (POZZO; BALTANAS; CASSANO, 1997). Uma maneira de controlar esse problema seria a fixação do fotocatalisador nos reatores ou em meio suporte.

Desta forma, o objetivo deste trabalho é avaliar a aerografia e impressão digital como técnica de deposição de nanopartículas de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) sobre placas cerâmicas para degradação de corantes, fármaco e defensivo agrícola por fotocatalise heterogênea sob luz ultravioleta artificial (UVA).

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Avaliar a técnica de aerografia e impressão digital para deposição de nanopartículas de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) sobre placas cerâmicas para degradação de corantes, fármaco e defensivo agrícola por fotocatalise heterogênea sob luz ultravioleta artificial (UVA).

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Testar e comparar a atividade fotocatalítica dos catalisadores comerciais à base de dióxido de titânio (P25 - Evonik, catalisador K e catalisador T) para os mesmos parâmetros de aplicação, queima e fotocatalise.

Desenvolver superfícies fotoativas, autolimpantes, utilizando como fotocatalisador  $\text{TiO}_2$  aplicado sobre as camadas vítreas das placas cerâmicas, primeiramente pela técnica de pulverização para verificação da eficiência da fotocatalise e em seguida por impressão digital.

Testar a atividade fotocatalítica das placas nos catalisadores mais eficientes na degradação dos corantes azul de metileno, rodamina b e resazurina, no fármaco dipirona e no defensivo agrícola atrazina.

### 3. REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 NANOTECNOLOGIA E NANOCIÊNCIA

Partículas de tamanho extremamente pequeno, apresentando uma dimensão entre 1 e 100 nm, estão presentes na natureza há milhares de anos. Apesar disso, os primórdios da nanociência são referidos à década de 1950, quando o físico americano Richard Feynman sugeriu a construção e a manipulação, átomo a átomo, de objetos em escala nanométrica. A palestra apresentada por Feynman na Reunião da Sociedade Americana de Física representou uma nova concepção em nanociência e nanotecnologia. Nessa conferência, Feynman falou sobre os princípios da miniaturização e precisão em nível atômico, e como esses conceitos não violam nenhuma lei conhecida da física (DISNER, et al, 2016).

A nanotecnologia nada mais é do que explorar e aprimorar as capacidades que as nanoestruturas possuem e lhes atribuir novas finalidades. Compreende design, caracterização, produção e aplicação de estruturas, dispositivos e sistemas por meio do controle da forma e do tamanho em escala nanométrica. Esse termo foi cunhado por Norio Taniguchi, em 1957, e não descreve apenas uma singular tecnologia, mas engloba uma gama que opera na escala de blocos de construção de materiais biológicos ou manufaturados. No seu artigo sobre o conceito básico de nanotecnologia, de 1974, Taniguchi desenvolveu as ideias de Feynman em mais detalhes, afirmando que a nanotecnologia é a tecnologia de produção para obter precisão extra alta e dimensões muito pequenas, ou seja, precisão e dimensão da ordem de 1 nm. A nanotecnologia é a tecnologia à escala molecular. Pode-se questionar se essa disciplina não existe já com o nome, bem antigo, de química. Porém, a nanotecnologia, em contraste com a química, procura construir novas moléculas e novos materiais juntando os seus constituintes, átomo a átomo, com uma individualidade e uma precisão que não se consegue quando se trabalha com uma multidão de moléculas. Essa tecnologia tem, de fato, bastante de química, mas também física, biologia, medicina, engenharia eletrônica, mecânica, química de materiais e biomédica. É interdisciplinar, uma das marcas da ciência moderna, e as diferentes interfaces são ricas em relevantes problemas científicos e oportunidades de geração de novas tecnologias (DISNER, et al, 2016).

### **3.2 NANOPARTÍCULAS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO**

As nanopartículas de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>-NP) se destacam pela sua alta produção industrial e aplicabilidade. Essa ampla utilização se deve à alta estabilidade das TiO<sub>2</sub>-NP e às suas propriedades fotocatalítica e anticorrosiva (Hao et al., 2009). TiO<sub>2</sub> é um mineral que ocorre naturalmente no ambiente. No entanto, as propriedades diferenciadas quando está na forma nanoparticulado resultaram na produção em grande escala e ampla empregabilidade das nanopartículas de dióxido de titânio (Chen et al., 2014). TiO<sub>2</sub>-NP são utilizadas na área cosmética, destacando seu uso na fabricação de protetores solares, nas indústrias alimentícia e farmacêutica, medicina, catálises, purificação de água e em materiais de construção civil (Hossain et al., 2014; Schaumann et al., 2015). Além disso, TiO<sub>2</sub>-NP tem sido vastamente utilizadas em pigmentos, representando 70% da produção total de pigmentos no mundo todo (Chen et al., 2014).

As aplicações das TiO<sub>2</sub>-NP têm aumentado o interesse e o avanço nas áreas envolvendo a fabricação, caracterização e compreensão mais profunda deste nanomaterial (Chen e Selloni, 2014).

### **3.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs)**

No momento atual, a preocupação para minimizar os impactos ambientais provenientes da contaminação por águas residuais vem aumentando. Durante décadas, a melhoria nos processos convencionais para remoção da poluição foi alvo de diversas pesquisas (DEWIL et al., 2017).

Os processos oxidativos avançados foram inicialmente propostos para tratamento de água potável nos anos 1980, definidos como processos de oxidação envolvendo a geração de radicais hidroxila para promover a purificação da água e no decorrer dos anos este conceito foi estendido para a oxidação envolvendo radicais de sulfatos (GLAZE, 1987; YANG et al., 2015). Diferentes de oxidantes comuns, como o cloro e o ozônio, que possuem importante influência e aplicação na descontaminação e desinfecção de águas, os POAs têm sua principal função na destruição de contaminantes orgânicos ou inorgânicos em meio aquoso (YANG et al., 2015).

Os processos oxidativos avançados (POAs) são tecnologias desenvolvidas nos últimos anos, baseadas em processos físico-químicos cuja finalidade é a destruição de contaminantes orgânicos ou inorgânicos em meio aquoso, promovendo eficiência na descontaminação ambiental, muitas vezes não obtida em processos tradicionais [64,65, 67]. O termo POA, foi criado em 1973, no Simpósio Internacional em Ozônio e Tratamento de Efluentes. Entretanto, a primeira publicação referente ao processo foi em 1976 (Anchieto & Filho, 2019; Dalpont, 2015; Silva, 2013).

Diferentemente das técnicas convencionais de tratamentos, os POAs se destacam por serem uma alternativa eficiente para tratamento de águas residuais e de efluentes industriais com características diversas, como na redução de poluentes como metais pesados, corantes, e mais recentemente na degradação de poluentes emergentes (Anchieto & Filho, 2019; Dalpont, 2015; De et al., 2018, Nascimento, 2020).

Nos processos oxidativos avançados, independente do sistema de reação, ocorre formação de hidroxila ( $\text{OH}\cdot$ ), um reagente altamente oxidante no tratamento em meio aquoso, com potencial de oxidação próximo a 2,8 V. De tal forma, estes radicais reagem rapidamente com uma vasta gama de compostos orgânicos e inorgânicos promovendo a mineralização para compostos como  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , íons inorgânicos e subprodutos menos tóxicos (De et al., 2018; Nogueira, 2007; Rodrigues et al., 2018).

Os POAs podem ser divididos em sistemas homogêneos e heterogêneos, onde os radicais de hidroxilas são gerados com ou sem irradiação ultravioleta, conforme mostrado na Tab.1 (Anchieto & Filho, 2019; Rodrigues et al., 2018; Silva, 2013; Nascimento, 2013)

Tabela 1: Sistemas de processos oxidativos avançados

<b>Sistemas homogêneos</b>	<b>Com Irradiação</b>
	UV (fotólise)
	O <sub>3</sub> /ultravioleta (ozonização fotocatalítica)
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV
	Feixes de elétrons
	Ultrassom (US)
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /US
	UV/US
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>+2</sup> (Fe <sup>+3</sup> )/UV (foto-Fenton)
	<b>Sem Irradiação</b>
	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	O <sub>3</sub> / OH <sup>-</sup>
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>+2</sup> (reagente Fenton)
<b>Sistemas heterogêneos</b>	<b>Com Irradiação</b>
	Semicondutor/O <sub>2</sub> /UV (fotocatálise)
	Semicondutor/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV (fotocatálise)
	<b>Sem Irradiação</b>
	Elétron-Fenton

Fonte: Adaptado de HUANG et al.,1993

As diferenças entre os processos homogêneos e heterogêneos descritos na Tab.1 basicamente estão nos mecanismos e nos reagentes para produção dos radicais de hidroxilas e na fase em que o fotocatalisador se encontra (FATTA-KASSINOS et al., 2011).

Dentre os processos oxidativos avançados utilizados para gerar radicais de hidroxila, o sistema heterogêneo é o que será abordado na elaboração deste trabalho.

### 3.3.1 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Segundo Fujishima et al, 2008, os primeiros relatos de fotocatalise surgiram em 1921 por Renz, na Universidade de Lugano, Suíça, onde ele descreveu que o titânio é parcialmente reduzido na presença de compostos orgânicos, quando receber radiação da luz solar. Ele relatou que fenômenos semelhantes também ocorriam com o  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Em 1924, Baur e Perret, no Instituto Federal Suíço de Tecnologia, descreveram o processo fotocatalítico de sal de prata em óxido de zinco para produzir prata metálica. Estes autores supuseram que ocorria um processo de oxidação, como também de redução, simultaneamente (FUJISHIMA et al., 2008).

Em seguida, vários estudos foram iniciados na área de processos fotocatalíticos. Foi quando, em 1972, Fujishima e Honda comprovaram a descoberta da fotocatalise heterogênea por experimentos realizados de foto-oxidação da água em suspensão de  $\text{TiO}_2$  sob irradiação em uma célula fotoeletroquímica, obtendo-se a geração de hidrogênio e oxigênio (BYRNE et al., 2018; FUJISHIMA E HONDA, 1972).

Os processos fotocatalíticos têm sido frequentemente usados e estudados nos últimos anos, sendo aplicados e descritos como um POA eficaz para o tratamento e degradação de poluentes orgânicos (BYRNE et al., 2018). Na fotocatalise heterogênea as reações ocorrem na superfície de um material semiconductor que atua como fotocatalisador, quando este recebe irradiação na sua superfície com comprimentos de ondas específicos. Se a energia recebida for igual ou maior que a energia de 'band gap' do semiconductor, fótons são excitados e promovem a locomoção de elétrons da banda de valência para a banda de condução. Esse fenômeno induz a formação de vacâncias positivas na banda de valência ( $h^+$ ) (BOCZKAJ e FERNANDES, 2017).



A eficiência deste processo está intimamente ligada com as possíveis recombinações das espécies portadoras de cargas que foram geradas formando sítios redutores e oxidantes, sendo que estas espécies geradas podem reagir com as espécies receptoras/doadoras de elétrons que ficaram adsorvidas no semicondutor ou que estiverem presentes na interface sólido-líquido. As equações 1 e 2 representam, respectivamente, as reações de separação e recombinação dos pares elétrons/vacância (HERRMANN, 1999; MAZZARINO e PICCININI, 1999; SILVA, 2012; ZIOLLI e JARDIM, 1998).

### 3.3.1.1 Mecanismo fotocatalítico

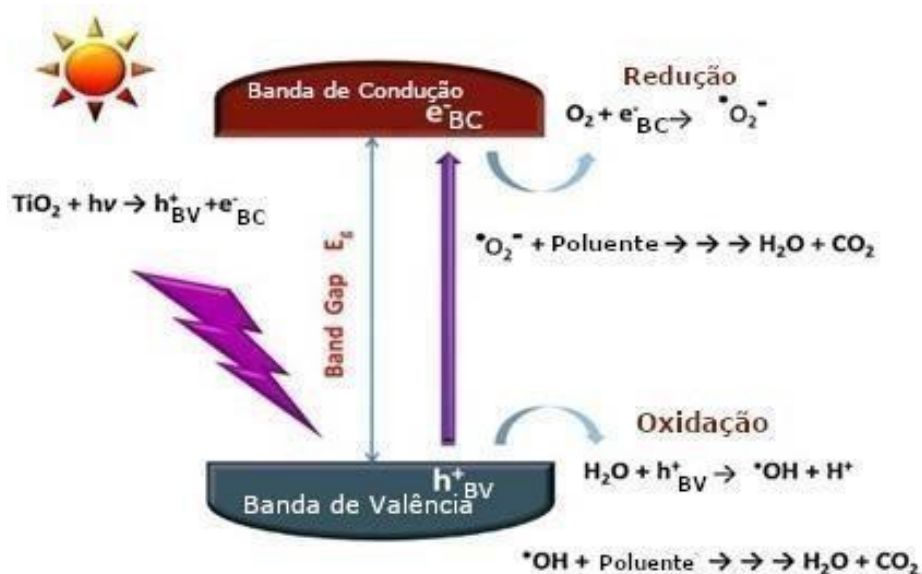
O mecanismo fotocatalítico inicia-se logo após o semicondutor fotocatalisador receber irradiação com comprimentos de ondas específicos em sua superfície. Os fótons de luz provocam uma excitação nos elétrons possuindo uma energia suficiente para promover a locomoção da banda de valência para a banda de condução (equação 3), com isso formam-se buracos na banda de valência, que atuam como sítios oxidantes, gerando-se radicais de hidroxila (OH<sup>-</sup>) e íons de hidrogênio (equação 4). Os elétrons que foram excitados e estão localizados na banda de condução reagem com o oxigênio (O<sub>2</sub>), produzindo radicais superóxidos(O<sup>-</sup>) (equação 5) ou radicais hidroperóxido (HO). Essas espécies geradas são altamente reativas, capazes de degradar uma série de poluentes orgânicos em água (H<sub>2</sub>O) e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). Etapas secundárias de degradação também podem ocorrer usando os radicais de superóxidos (BOCZKAJ E FERNANDES, 2017; BYRNE et al., 2018).

Nas equações a seguir, o TiO<sub>2</sub> representa o fotocatalisador, hv a fonte de irradiação absorvida, BV a banda de valência, e BC a banda de condução.



Na figura 1 é mostrado esquematicamente o mecanismo fotocatalítico que ocorre nas superfícies dos semicondutores fotocatalisadores.

Figura 1: Mecanismo de fotocatalise



Fonte: Adaptado de BANERJEE et al., 2015.

### 3.4 CATALISADORES

De acordo com Landrock, 1995, os catalisadores podem ser definidos como sendo substâncias capazes de causar uma aceleração de uma reação química, quando adicionados aos reagentes em menores quantidades, sem alterar a composição química dos produtos e reagentes (LANDROCK, 1995).

Catalisadores podem ser classificados de acordo com sua condutividade elétrica. Os materiais condutores, semicondutores e isolantes, possuem suas características eletrônicas descritas pela teoria de banda. Cada banda possui uma energia diferente, e os elétrons preenchem essas bandas das mais baixas até as de mais alta energia. A faixa que é preenchida com maior energia é chamada de banda de valência, e a outra banda é chamada de banda de condução. Essas duas bandas são separadas por um "espaço" de energia, conhecido como 'band gap'. O preenchimento e tamanho do 'band gap' de um sólido irá determinar se o material é condutor, semicondutor ou isolante (KONDARIDES, 2010).

Os materiais condutores possuem níveis de energia contínuos na sua estrutura de banda, a banda de valência se sobrepõe à banda de condução, não havendo separação entre elas. Os semicondutores possuem uma diferença entre as bandas, com um gap suficientemente pequeno que pode, por meio de estímulos, promover elétrons da banda de valência para a banda de condução, formando pares elétron/lacuna, apresentando certa condutividade elétrica. Já os materiais isolantes possuem a banda de valência

completamente preenchida com elétrons, possuindo uma descontinuidade muito grande entre as bandas, impossibilitando o fluxo de elétrons entre elas (KONDARIDES, 2010; TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Sendo assim, os materiais mais indicados para o processo fotocatalítico seriam os materiais semicondutores, pois, quando é irradiada uma fonte de luz com energia igual ou maior que a energia de seu 'band gap', formam-se pares elétrons/lacunas, ocorrendo diversas reações com espécies químicas adsorvidas na superfície (OTURAN e AARON, 2014).

Segundo Herrmann (1999), para que um semicondutor possa ser usado como um bom catalisador para o processo de fotocatalise heterogênea, este deve possuir as seguintes características: possibilidade de estímulo fotoinduzido por luz, elevada área específica, tamanho de partícula com distribuição uniforme, ausência de porosidade interna e formato esférico das partículas, não deve apresentar toxicidade e deve ser insolúvel em água (HERRMANN, 1999; SILVA, 2012). Vários óxidos e sulfetos têm sido estudados e utilizados no processo de fotocatalise, como  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $CeO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $Sb_2O_4$ ,  $CdS$ ,  $ZnS$ . Mas devido as suas características e desempenho frente ao processo, o mais usado como fotocatalisador é o dióxido de titânio (HERRMANN, 2005).

### **3.4.1 DIÓXIDO DE TITÂNIO**

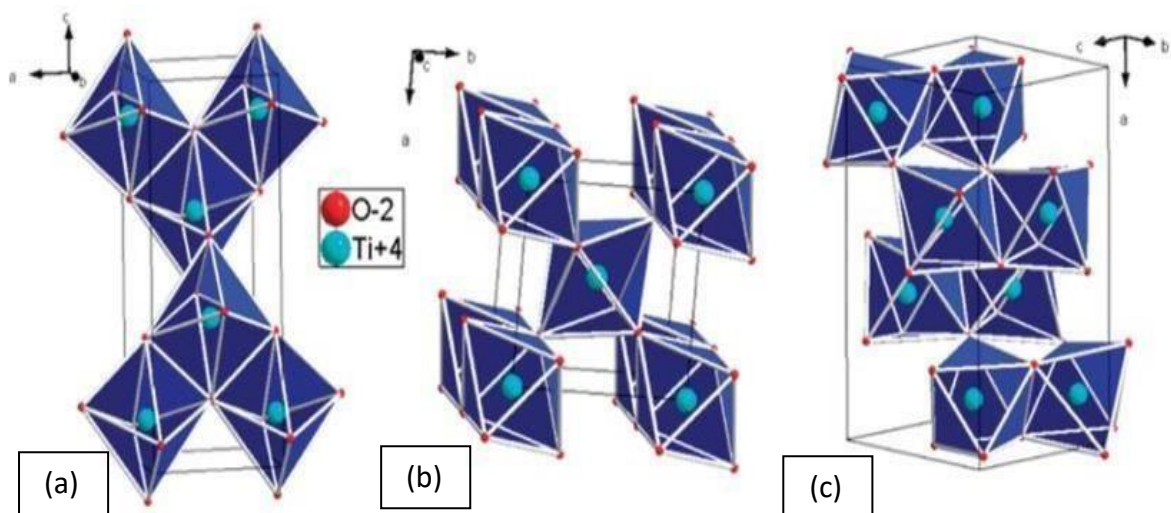
O  $TiO_2$  é um material muito versátil, possuindo diversas aplicações, como pigmentos de tinta, produtos cosméticos e farmacêuticos, com destaque na aplicação em protetores solares, é usado em capacitores, células solares, eletrodos eletroquímicos, aditivos na indústria de alimentos, corantes alimentícios, purificação de ar e água, revestimentos antirreflexo, em sensores químicos para gases e até como materiais cerâmicos para implantes ósseos (AKPAN e HAMEED, 2009 ;FRANÇA, 2015; LEE et al., 2002; MIYAUCHI et al., 2010).

O  $TiO_2$  tem sido o semicondutor mais amplamente estudado e aplicado na área da fotocatalise heterogênea, desde os relatos de Fujishima e Honda em 1972, promovendo um avanço na área dos materiais fotocatalíticos. Este semicondutor, utilizado como fotocatalisador, possui uma série de características e propriedades que favorecem sua eficiência fotocatalítica, como por exemplo: elevada capacidade oxidante para degradação de poluentes orgânicos, superhidrofilicidade, estabilidade química em ampla faixa de pH,

atoxicidade, longa durabilidade, baixo custo, fácil preparação. As propriedades fotocatalíticas do  $\text{TiO}_2$  derivam da formação de portadores de cargas foto gerados (elétron/lacuna), que ocorre após a absorção da luz ultravioleta (NAKATA e FUJISHIMA, 2012).

O  $\text{TiO}_2$  possui três fases polimórficas, que são, anatásio, rutilo e broquita. A fase termodinamicamente mais estável é o rutilo, porém a fase considerada mais fotocatalítica é o anatásio, e esta é metaestável, porém possui maior gap, de 3,2 eV, em comparação ao rutilo, de 3,0 eV, possuindo também uma maior área superficial (BYRNE et al., 2018). Nas três formas do titânio a estrutura é formada por seis átomos de oxigênio, formando um octaedro. O anatásio é constituído por octaedros com vértices que formam planos (0 0 1), resultando em uma estrutura tetragonal, o rutilo também possui a estrutura tetragonal em planos (0 0 1), e a broquita possui uma estrutura ortorrômbica, conforme ilustrado na figura 2.

Figura 2: Representação da estrutura cristalina do  $\text{TiO}_2$  (a) anatásio, (b) rutilo, (c) broquita



Fonte: Dambournet et al., 2009.

Pesquisadores apontam que os catalisadores que possuem uma maior quantidade da fase anatásio, mas com uma pequena fração da fase rutilo ou broquita, apresentam aumento da atividade fotocatalítica, se comparados apenas com a fase anatásio pura, como resultado da redução da recombinação de elétrons e buracos entre as duas fases (YU et al., 2001; JIANG et al., 2014; FRANÇA, 2015).

### **3.5 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA**

Existem algumas características determinantes na atividade fotocatalítica de semicondutores, podendo afetar sua eficiência, e algumas delas são: razão entre a recombinação do par elétron/lacuna, a formação e a mobilidade de radicais dehidroxilas, a estrutura cristalina do semicondutor, a mobilidade dos portadores de carga, área superficial específica e o tamanho de partícula (DRIEL et al., 2016).

Segundo Pelaez (2012) a recombinação de portadores de carga foto gerados é a limitação principal na eficiência fotocatalítica de semicondutores, uma vez que reduz a eficiência quântica global. Quando ocorre a recombinação, o elétron excitado reverte sua posição para a banda de valência, não reagindo mais com as espécies adsorvidas através da radiação ou não, dissipando a energia em forma de luz ou calor. A recombinação também pode ocorrer devido às impurezas e defeitos na superfície do semicondutor (PELAEZ et al., 2012).

Apesar do semicondutor  $\text{TiO}_2$  ser o fotocatalisador mais pesquisado e utilizado na área de fotocatalise heterogênea, devido possuir uma série de características benéficas ao processo, ele apresenta uma grande desvantagem. Atualmente o  $\text{TiO}_2$  puro pode utilizar apenas a radiação ultravioleta (<390 nm) como fonte de energia para promover a atividade fotocatalítica, devido ao seu grande intervalo de banda de 3,2 eV para a fase anatásio. A luz solar possui apenas cerca de 5% de radiação UV, afetando assim o aumento de sua eficiência e, conseqüentemente, sua comercialização. (BYRNE et al., 2018; ETACHE et al., 2015).

### **3.6 APLICAÇÃO DE CAMADAS VÍTREAS POR AEROGRAFIA E IMPRESSÃO DIGITAL**

Nos últimos anos, as empresas cerâmicas têm buscado aperfeiçoar suas tecnologias para se tornarem mais competitivas no mercado mundial. Desta forma, neste trabalho a técnica de aerografia foi utilizada para aplicação dos catalisadores por pistola. Após a comprovação da eficiência das camadas aplicadas, será feita a aplicação por impressão digital.

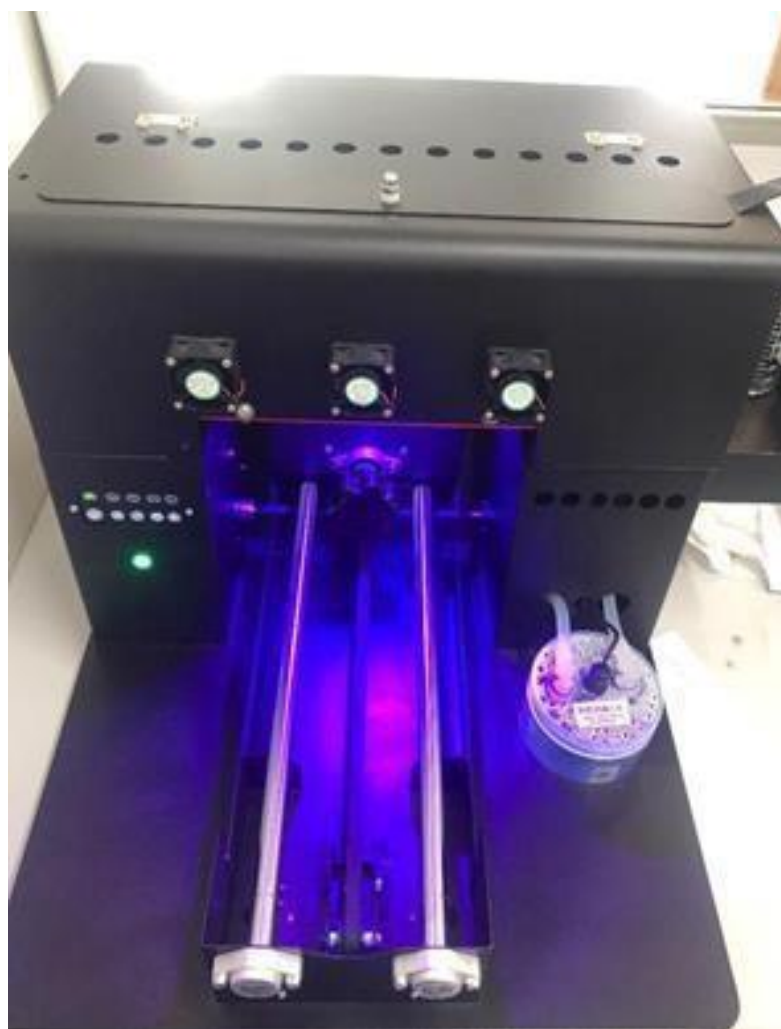
As técnicas de decoração de placas cerâmicas evoluíram consideravelmente nos últimos anos devido à necessidade de lançar produtos com novos acabamentos estéticos, às condições meio ambientais e a fatores econômicos. As impressoras de jato de tinta foram implantadas massivamente em todo o mundo para decorar placas e, atualmente,

estão sendo estendidas para a obtenção de **efeitos superficiais** e a aplicação de esmaltes. Os sistemas de impressão são muito recentes, desenvolvendo-se desde o final da década de 1980 para aplicações em automação de escritório. Os primeiros estudos sobre a possível utilização da impressão por jato de tinta para a decoração de produtos cerâmicos remontam aos anos 1980, quando W. Roberts do British Ceram Research propôs um sistema por jato de tinta contínuo empregando bocais com tamanho entre 20 e 100  $\mu\text{m}$ . Embora a ideia de introduzir esta tecnologia para a decoração de placas cerâmicas fosse cada vez mais aceita, sua implantação exigiria muita pesquisa relacionada às tintas, cabeçotes e impressoras.

A primeira impressora industrial foi apresentada pela empresa Kerajet na feira internacional Cevisama em 2000. As vantagens da tecnologia de impressão são numerosas, tanto do ponto de vista técnico como econômico: impressão sem contato, o que reduz as perdas a cru; decoração até a borda; decoração de relevos; elevada resolução de imagem; controle e correção on-line do desenho, o que reduz as tonalidades; variações ilimitadas, aleatória, dos desenhos; mudanças imediatas de modelos; simplicidade na gestão de tintas, com redução de inventários e estoques de tinta; eliminação dos meios de impressão; economia de processo, tanto em lotes pequenos quanto em grandes; personalização simples do produto; menor tempo de desenvolvimento de produto; mão de obra reduzida.

Na figura 3 é mostrada uma impressora utilizada para impressão de tintas UV sobre superfícies cerâmicas modelo Vevor, da empresa Shanghai SiHao Machinery Equipment. Será utilizada para impressões das camadas de fotocatalisador.

Figura 3: Impressora digital



Fonte: Do autor, 2023.

## 3.7 MODELOS DE CONTAMINANTES

### 3.7.1 Corantes

Corantes possuem estrutura molecular aromática complexa sendo difícil removê-los da água por tratamentos convencionais (Aparício, et al., 2021).

Deste modo, diversos estudos utilizando POAs têm empregado corantes como modelo de poluentes para comprovarem a sua eficácia na atividade fotocatalítica (Viswanathan., 2018; Baruah et al., 2019). Isto está relacionado ao fato de que os corantes são amplamente utilizados em diversos setores industriais, como por exemplo em tingimentos têxteis, papel, plásticos, borrachas, cosméticos, entre outros. Entretanto, a maioria dos corantes são nocivos à vida aquática, aos animais e aos seres humanos (Aparício et al., 2021; Fayazi, 2021).

Dentre os modelos de poluentes mais utilizados por pesquisadores para os testes de atividade fotocatalítica estão o azul de metileno, rodamina b, rodamina 6G, alaranjado de metila, vermelho do Congo, verde de malaquita e verde brilhante, entre outros (Baruah et al., 2019; Chiu et al., 2019; Ladole et al., 2020).

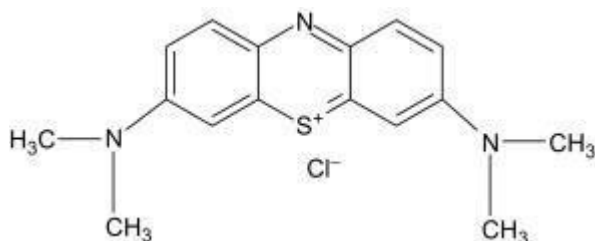
Neste estudo, os corantes utilizados como modelo de poluentes foram o azul de metileno (AM) e rodamina b (RB), resasurina, fármaco dipirona e defensivo agrícola atrazina.

#### 3.7.1.1 Azul de metileno

O corante azul de metileno é importante e comumente utilizado nas indústrias têxteis, de plástico e papel. Todavia, este corante é nocivo ao meio ambiente e aos seres humanos, podendo causar lesões oculares, distúrbios respiratórios, confusão mental, entre outros danos adversos (Duman et al., 2016; Aparício et al., 2021; Parlayici, 2019).

Este corante apresenta boa solubilidade em água (Ladole et al., 2020). Possui fórmula química  $C_{16}H_{18}ClN_3S_3H_2O$ , e sua estrutura molecular é mostrada pela Figura 4.

Figura 4: Estrutura molecular do corante azul de metileno



Fonte: Rauf, 2010.

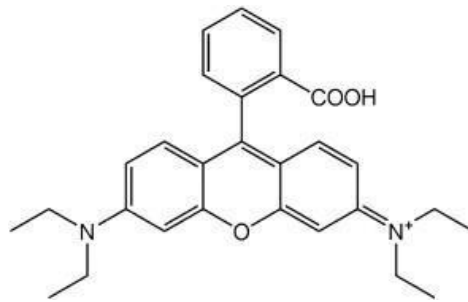
### 3.7.1.2 Rodamina B

A corante rodamina B está categorizado no grupo dos xantenos, conhecido por apresentar boa estabilidade. Este grupo, juntamente com o grupo de corantes azo, está classificado como o grupo de corantes mais importantes devido sua grande utilidade (Mehrdad et al., 2011; Akinbami et al., 2021; Li et al., 2015).

A RB, assim como o corante AM, é amplamente utilizada no tingimento têxtil, de papeis, em fogos de artifícios, fabricação de rolhas, entre outros setores industriais (Teodoro et al., 2021). Contudo, assim como os demais corantes, a rodamina B quando descartada em recursos hídricos apresenta graves riscos aos animais e aos seres humanos, pois é um corante tóxico e cancerígeno (Teodoro et al., 202; Li et al., 2015; Soylak et al., 2011). Já os sistemas aquáticos são prejudicados devido à limitação da fonte de luz solar, inibindo a fotossíntese de algumas espécies (Soylak et al., 2011).

Este corante é solúvel em água e solventes orgânicos comuns (Soylak et al., 2011). Possui fórmula química  $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$ , sua estrutura molecular é mostrada na Figura 5.

Figura 5: Estrutura molecular da corante rodamina B

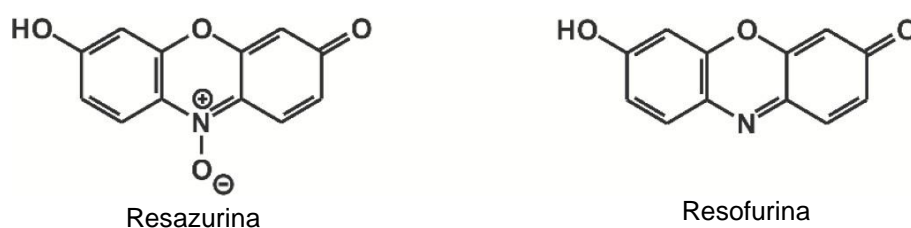


Fonte: Farag, A. A. M., & Yahia, I. S. (2010)

### 3.7.1.3 Corante resazurina

A resazurina (7-hidroxi-3H-fenoxazin-3-ona 10-óxido), também chamada de Alamar Blue, é um corante comumente usado para medições que avaliam a viabilidade celular. A própria resazurina é fracamente fluorescente; no entanto, sua redução por bactérias ou células de mamíferos resulta em um derivado rosa e altamente fluorescente resorufina (7-hidroxi-3H- fenoxazin -3-ona) que é formado. A resorufina, por sua vez, pode ser reduzida ainda mais na hidrorresorufina incolor e não fluorescente. O ensaio de resazurina é comumente aplicado para investigar a resistência a antibióticos de algumas bactérias (por exemplo, *Mycobacterium*cepas), para testar a ação antibacteriana de vários compostos, ou mesmo para examinar a formação de biofilme bacteriano. Ao comparar com outros ensaios que testam a viabilidade celular, o ensaio baseado em resazurina parece adequado e confiável para investigar o efeito tóxico de vários compostos (Csepregi et al.; 2018).

Figura 6: Estrutura molecular do corante resazurina e resorufina



Fonte: Adaptado de (Csepregi et al.; 2018)

#### 3.7.1.4 *Fármaco dipirona*

Nos últimos anos, resíduos de produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais são relatados no ciclo da água, devido ao uso humano e veterinário de medicamentos em grande escala, tornando estes uma das classes de poluentes emergentes (Uheida et al., 2018; Hamdi et al, 2014; Gagné et al., 2006).

Dentre as classes de medicamentos, os não prescritos, como analgésicos, estimulantes e agentes anti-inflamatórios não esteroides estão entre os que aparecem em maiores concentrações (Gagné et al., 2006; Villota et al., 2018). Fármacos como ibuprofeno, diclofenaco, paracetamol e dipirona, que não necessitam prescrição, foram detectados em água potável (Villota et al., 2018).

A dipirona é um fármaco analgésico e antitérmico que também apresenta efeito espasmolítico (provoca relaxamento da musculatura lisa reduzindo a contração muscular involuntária).

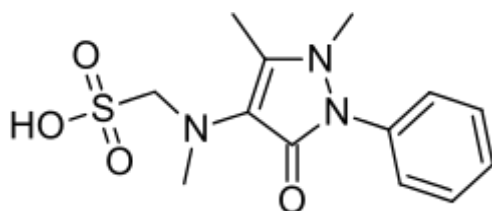
Suas propriedades analgésicas resultam da ação dos produtos de seu metabolismo (metabólitos ativos), que inibem a ação de enzimas (COX-1, COX-2 ou ambas) responsáveis pela produção de mediadores químicos inflamatórios (prostaglandinas). Até 2001 a dipirona era o analgésico-antitérmico mais utilizado no Brasil e comercializado em mais de 100 países, entre eles, Alemanha, Itália, França, Holanda, Finlândia, Espanha, Argentina e México. No entanto, seu uso é marcado por diversos debates quanto aos riscos à saúde. Atualmente é o segundo mais utilizado no Brasil, mas seu uso foi proibido na maioria dos países, entre eles Estados Unidos, Japão, Austrália, e grande parteda União Europeia. A dipirona e outros fármacos do mesmo grupo foram usadospor muitos anos, mas foram abandonados em vários países pelo risco potencial de causarem agranulocitose irreversível. A agranulocitose é uma reação adversaimprevisível e potencialmente fatal.

Quando o medicamento é descartado de maneira inadequada, ele pode apresentar compostos resistentes à decomposição, colocando em risco a saúde humana e os recursos ambientais, tais como o solo e as águas. O sistema de tratamento de esgoto ainda não está totalmente preparado para a remoção de tais medicamentos, bem como os seus metabólitos, comprometendo ecossistemas aquáticos (Hoppe, 2012; Lameira, 2012; Aquino, Brandt, Chernicharo, 2013). O descarte inadequado de medicamentos ocorre principalmente pela desinformação do consumidor, que pode dispor o mesmo

em lixos comuns ou em vasos sanitários, podendo contaminar o meio ambiente. Essa disposição errada pode ser intensificada pela aquisição de quantidades maiores que a necessária, pela prática de distribuição de amostras grátis, bem como do manejo indevido de medicamentos por parte dos estabelecimentos de saúde (Eickhoff; Heineck; Seixas, 2009; Gasparini; Gasparini; Frigieri, 2011; Hoppe, 2012).

Neste trabalho, o fármaco utilizado nos testes de descontaminação ambiental foi o dipirona, pois o mesmo é um dos fármacos identificados em maiores concentrações de acordo com a literatura.

Figura 7: Estrutura molecular do analgésico dipirona



Fonte: Adaptado de Villota et al., 2018

#### 3.7.1.5 Defensivo agrícola atrazina

No decorrer dos anos, com a grande demanda por grãos, o setor agrícola tem aumentado significativamente o uso de agrotóxicos para aumentar a produção de alimentos (Cai et al., 2018). Contudo, o uso em demasia de pesticidas provoca a contaminação de águas e solos, sendo prejudicial à vida aquática, animais e seres humanos (Cai et al., 2018; Sánchez et al., 2020).

A ANVISA classifica os agrotóxicos em 5 categorias de toxicidade, sendo elas produto extremamente tóxico (i), produto altamente tóxico (ii), produto moderadamente tóxico (iii), produto pouco tóxico (iv), produto improvável de causar dano agudo (v) (ANVISA, 2019). Já a classificação dos mesmos quanto ao meio ambiente é dada pelo IBAMA como produto altamente perigoso ao meio ambiente (I), produto muito perigoso ao meio ambiente (II), produto perigoso ao meio ambiente (III) e produto pouco perigoso ao meio ambiente (IV) (IBAMA, 2021).

Atualmente, se observa um aumento gradativo na utilização de pesticidas

em diversos setores. O Brasil é o país que lidera o comércio mundial de agrotóxicos e, nos últimos dez anos, a demanda por estes produtos no mercado interno teve uma elevação de 190%, enquanto que no mercado mundial o aumento foi de 90%. Esse aumento exacerbado no consumo de pesticidas, juntamente com o descuido nos processos de aplicação, oferece riscos ambientais que podem promover a contaminação de solos, de águas superficiais e subterrâneas e do ar. Um herbicida que é muito utilizado nas culturas de milho, soja e cana-de-açúcar e vem sendo comumente detectado em águas superficiais, é a atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-1,3,5-triazina).

O herbicida atrazina é o quinto mais vendido no Brasil, sendo muito utilizado na produção de milho e, assim como outros, controla um grupo de plantas daninhas. Também é mais barato e, com a perda de eficiência do glifosato, tornou-se mais procurado.

Este herbicida apresenta solubilidade em solução aquosa de 33 mg/L a 27 °C e possui tempo de meia-vida no solo que varia de 4 a 57 anos e em águas superficiais de até 1 ano. Entretanto, um dos grandes problemas associados à atrazina é o fato de apresentar baixa adsorção e ser bastante estável, em baixas temperaturas, o que lhe fornece mobilidade e alta capacidade de lixiviação, podendo assim atingir diversas fontes de água. Diversos métodos de preparação de fotocatalisadores contendo óxido de titânio como principal semicondutor têm sido investigados devido ao fato do TiO<sub>2</sub> se apresentar como um dos materiais mais promissores para este fim.

Os fotocatalisadores contendo TiO<sub>2</sub> vêm sendo exaustivamente estudados pelo fato deste óxido ser um material inócuo que apresenta características estruturais e físico-químicas adequadas para atuar como semicondutor (CAMPOS, MEDEIROS V et al. 2016). Na fotodegradação do herbicida atrazina, que tem sido caracterizado como um composto de elevada toxicidade ao ecossistema, a solução de atrazina será preparada para obter uma concentração final, pela dissolução do padrão analítico do herbicida em água destilada.

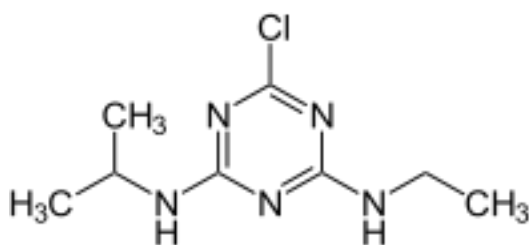
O glifosato e o 2,4-D estão ranqueados como os dois princípios ativos para formulação de agrotóxicos mais vendidos em 2019 e ambos compartilham da classe III, de acordo com a classificação ambiental. Já quanto à toxicidade, eles pertencem às classes IV e I, respectivamente (INCA, 2021). Sucessivamente na classificação encontram-se o mancozebe, acefato e atrazina que compõem a quinta posição na lista (IBAMA, 2019). Entretanto, cada país possui sua

regulamentação quanto ao uso dos produtos. Enquanto em alguns países certos pesticidas são banidos ou possuem diversas restrições de uso, em outros são de uso livre ou pouco restrito. Como exemplo, dos cinco ingredientes ativos citados como os de maior comercialização no Brasil, dois são proibidos na União Europeia, sendo eles o acefato e a atrazina, porém são de uso autorizado em outros países (Moraes, 2019).

Assim como restrições de uso, cada país também possui normas para a quantidade permitida de ingredientes ativos que podem ser encontrados nas águas. Os valores máximos aceitáveis pela legislação brasileira de Atrazina em água de rio e água potável é de 2,0 µg/L (BRASIL, 2005; BRASIL, 2011), valor bastante elevado quando comparado com o limite aceitável pela União Europeia (UE) de 0,1 µg/L. Na Alemanha, por exemplo, a Atrazina foi banida devido a persistência em elevadas concentrações em água potável (SASS; COLANGELO, 2006; VONBERG et al., 2014).

Neste trabalho foi escolhido o defensivo agrícola atrazina como poluente para testes de atividade fotocatalítica com as nanopartículas de dióxido de titânio, devido sua grande utilização na agricultura.

Figura 8: Estrutura molecular do defensivo agrícola atrazina

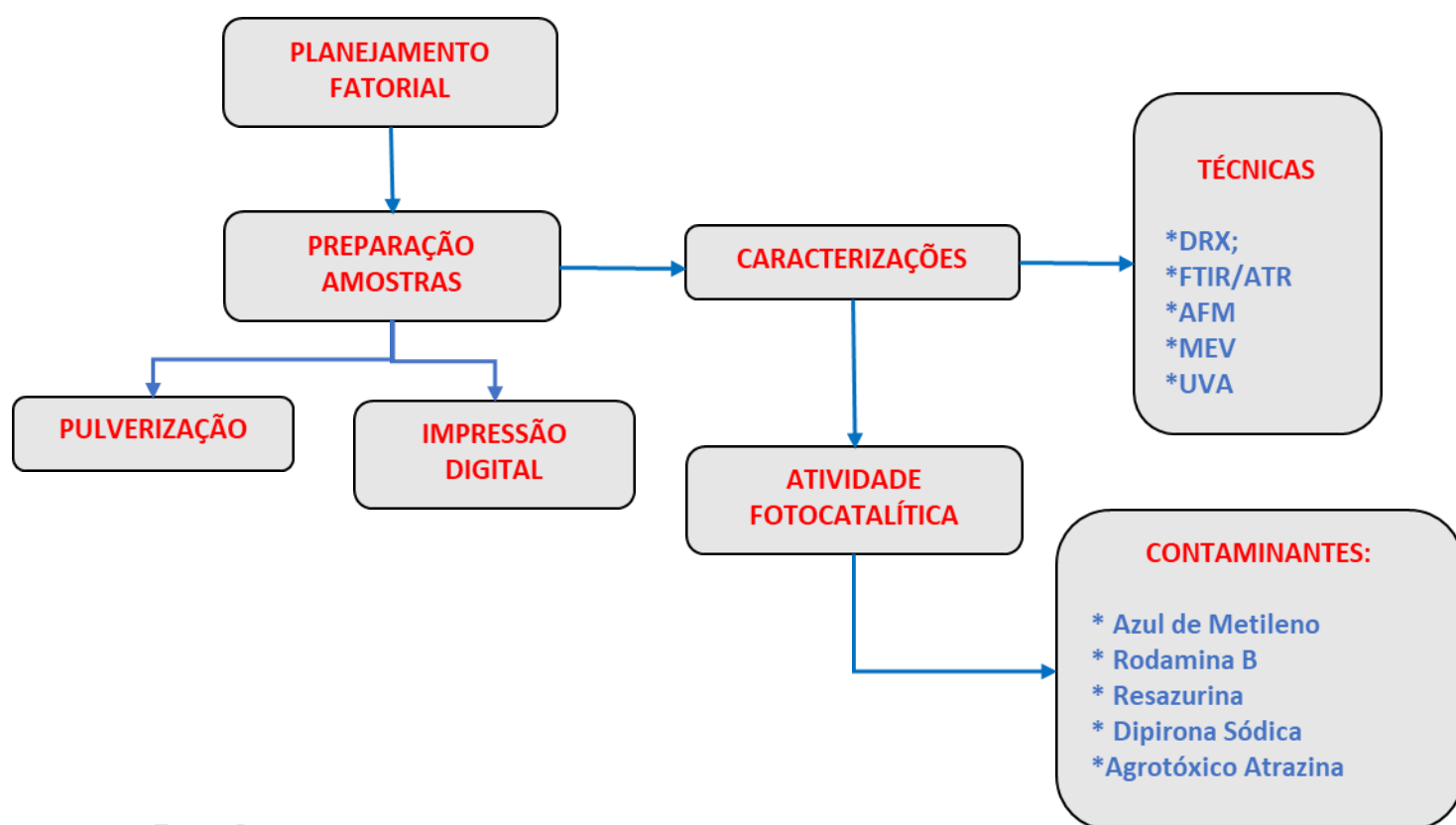


Fonte: Adaptado de VONBERG et al., 2018

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

As etapas dos procedimentos que serão realizados neste trabalho estão representadas no fluxograma da figura 3.

Figura 9: Fluxograma das atividades a serem realizadas



Fonte: Do autor, 2022.

## **4.1 MATERIAIS**

Os materiais utilizados para o estudo serão dióxido de titânio em pó (P25 Evonik®) e na forma de soluções (K® e T®), monoetilenoglicol, frita de baixo ponto de fusão (fluxo), placas de vidro e placas cerâmicas comerciais de porcelanato.

Para os testes de atividade fotocatalítica serão utilizados como modelos de contaminantes azul de metileno, rodamina b, resazurina, o fármaco dipirona e o defensivo agrícola atrazina.

### **4.1.1 REAGENTES**

Monoetilenoglicol foi utilizado como um agente de dispersão para compor as soluções, primeiramente com fluxo e após com P25. O MEG age como um meio dispersante para que, junto ao fluxo, o catalisador fique aderido ao vidro após aplicação e exerça sua atividade. O monoetilenoglicol (MEG) é obtido pela reação do óxido de eteno com água. Líquido incolor, inodoro, pouco volátil, higroscópico, completamente solúvel em água e com a maioria dos solventes orgânicos. Tem seu ponto de ebulição em aproximadamente 198°C. Como a queima das placas ocorre na temperatura de 750°C não há influência do mesmo sobre a atividade fotocatalítica do catalisador utilizado (TiO<sub>2</sub>).

### **4.1.2 CORANTES**

Para simular os modelos de contaminantes serão utilizados os corantes azul de metileno e rodamina b, de marcas comerciais e também a tinta resazurina, que será produzida seguindo a norma ISO 21066. Serão usados para a avaliação qualitativa e classificação da atividade fotocatalítica de uma superfície. O método também permite a avaliação semiquantitativa da atividade fotocatalítica de superfícies em relação à faixa de aplicabilidade do teste (fotocatalítico ou não). Em todos os casos, é usada radiação ultravioleta artificial (UVA, 330 nm). Para testes com azul de metileno e rodamina b, os corantes serão utilizados em uma concentração de 4 mg/L, dissolvidos em água deionizada

e colocados em tubos de acrílico colados na placa com o catalisador. Para testes com a tinta resazurina, a aplicação será por barra K, que é uma haste de aço, firmemente enrolada com fio de espessura definida, de modo a fornecer um filme de tinta úmida com a espessura desejada, como comumente usado na indústria de impressão.

#### **4.1.3 DIÓXIDO DE TITÂNIO**

Como nanopartículas comerciais, para comparação com as nanopartículas sintetizadas, será utilizado o dióxido de titânio P25 da Evonick Aeroxide<sup>®</sup>, que possui uma mistura de fase cristalina anatásio (75%) e rutilo (25%), com tamanho médio de partículas de 25 nm e área superficial com cerca de 50 m<sup>2</sup>/g. Também será utilizado soluções de dióxido de titânio (K<sup>®</sup> e T<sup>®</sup>) com área superficial de 7 m<sup>2</sup>/g e 30 m<sup>2</sup>/g respectivamente.

#### **4.1.4 FÁRMACO DIPIRONA**

Para simular o modelo de fármaco, será utilizado o medicamento dipirona comercial, proveniente de medicamentos genéricos e de referência, em solução aquosa. A concentração utilizada foi de com faixa de concentração 2 mg/l e leitura de absorbância em 258 nm.

#### **4.1.5 DEFENSIVO AGRÍCOLA ATRAZINA**

Para simular o modelo de defensivo agrícola, será utilizado atrazina comercial em solução aquosa. A solução de atrazina será preparada para obter concentração final de 0,02 mg/l, pela dissolução do padrão analítico do defensivo em água destilada, que é valores máximo aceitáveis pela legislação brasileira de Atrazina em água de rio e água potável. O comprimento de onda utilizado será de 265 nm, conforme constatado na lieteratura.

## 4.2 MÉTODOS

### 4.2.1 PLANEJAMENTO FATORIAL

Com o intuito de estudar as possíveis influências das variáveis e da interação entre elas nos processos realizados neste trabalho, foi realizado um planejamento fatorial  $2^k$ , onde foram definidos dois fatores, sendo dois níveis para cada fator, nível alto (+1) e nível baixo (-1) e um nível intermediário (0). Todas as variáveis selecionadas para este planejamento foram escolhidas com base na literatura, sendo selecionados parâmetros que influenciam de forma significativa os resultados. Dessa forma foi possível definir as condições mais adequadas para os fatores envolvidos nos processos. Para que seja possível a verificação da influência das variáveis de processo durante a aplicação das nanopartículas de dióxido de titânio, foi realizado o planejamento fatorial (1) com os seguintes fatores: tipo de catalisador; e peso de aplicação/ gramatura ( $\text{g/m}^2$ ). O planejamento é mostrado na Tabela.2.

Tabela 2: Matriz do planejamento experimental (1).

Ensaio	Níveis		Catalisador	Gramatura ( $\text{g/m}^2$ )
1	-1	-1	Catalisador T	0,30
2	-1	0	Catalisador T	0,45
3	-1	1	Catalisador T	0,60
4	1	-1	Catalisador K	0,30
5	1	0	Catalisador K	0,45
6	1	1	Catalisador K	0,60
7	0	-1	P 25	0,30
8	0	0	P 25	0,45
9	0	1	P 25	0,60

Fonte: Do autor, 2022.

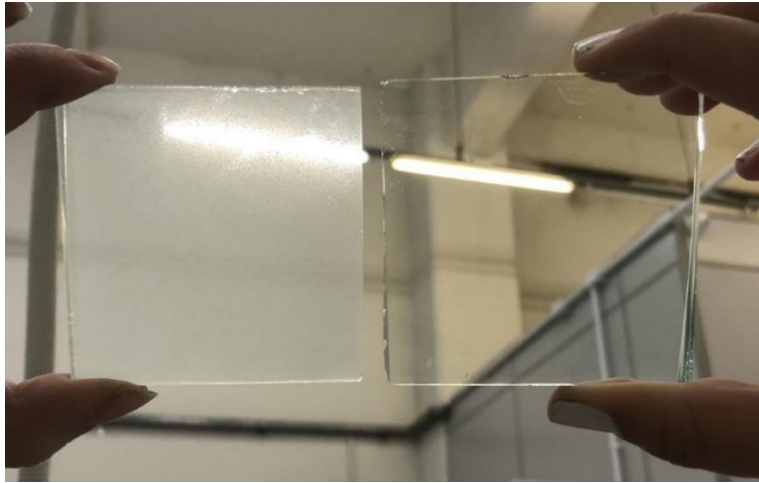
### 4.3 ENSAIO DE FOTOCATÁLISE

Para o ensaio de fotocatalise foram utilizadas placas de vidro plano, com dimensões de 6x6 (cm<sup>2</sup>), previamente limpas e com identificação dos lados estanhados do vidro. Primeiramente, a aplicação foi feita por pistola (aerógrafo) para verificar a eficiência dos catalisadores e, em seguida, será utilizada a melhor condição para posterior aplicação de camada por impressão digital.

Para a aplicação por pistola, o primeiro passo foi aplicar uma camada de solução de fluxo com monoetilenoglicol. Em seguida, foi aplicada a solução de monoetilenoglicol com P25 nas gramaturas de 0,3, 0,45, 0,6, 0,9 e 1 (g/m<sup>2</sup>) (figura 10). As peças foram secas em estufa a 100 °C por 1 hora e em seguida foram queimadas na temperatura de 750°C por 30 minutos. Esta temperatura foi determinada em função da temperatura de transição vítrea do substrato utilizado (vidro plano) e em função da transformação anatásio-rutilo (TAR) do catalisador, o que reduz a atividade fotocatalítica.

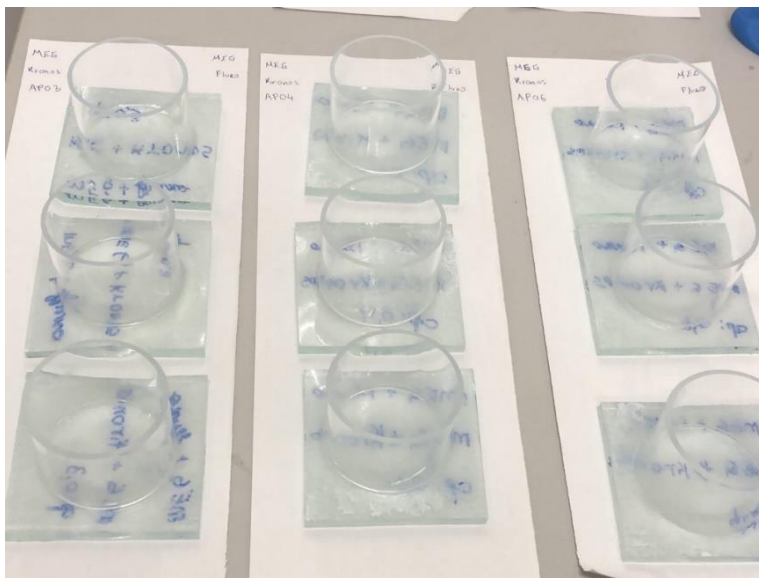
Após queimadas e resfriadas, as peças foram novamente limpas e foram fixados tubos de acrílico nas superfícies das placas (figura 11). A solução de azul de metileno foi preparada conforme citado anteriormente, os tubos fixados à superfície das placas foram preenchidos com a solução, e os conjuntos foram levadas a uma caixa com emissão de radiação UVA (330 nm) por 180 minutos (figura 7). Após decorrido esse tempo, as soluções de AM foram levadas para análise de absorbância em 660 nm em espectrômetro UV-visível (Instrutherm modelo UV2000A). O mesmo procedimento foi realizado para os catalisadores K e T. Neste trabalho não foram utilizados os dados com gramaturas de camadas de 0,9 e 1 (g/m<sup>2</sup>), pois na análise ficou constatado que camadas acima de 0,6 (g/m<sup>2</sup>) ficaram saturadas com excesso de catalisador, não tendo eficiência fotocatalítica.

Figura 10: Placa de vidro após aplicação de camada



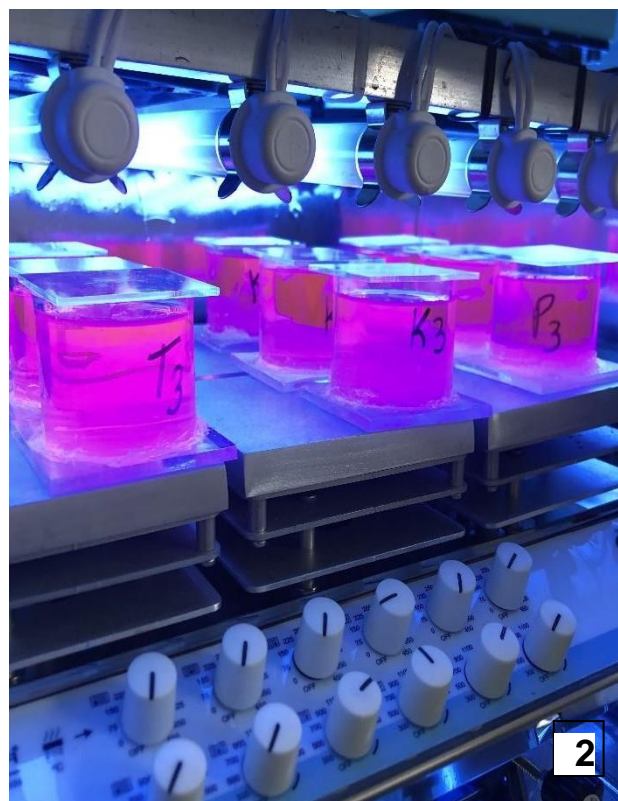
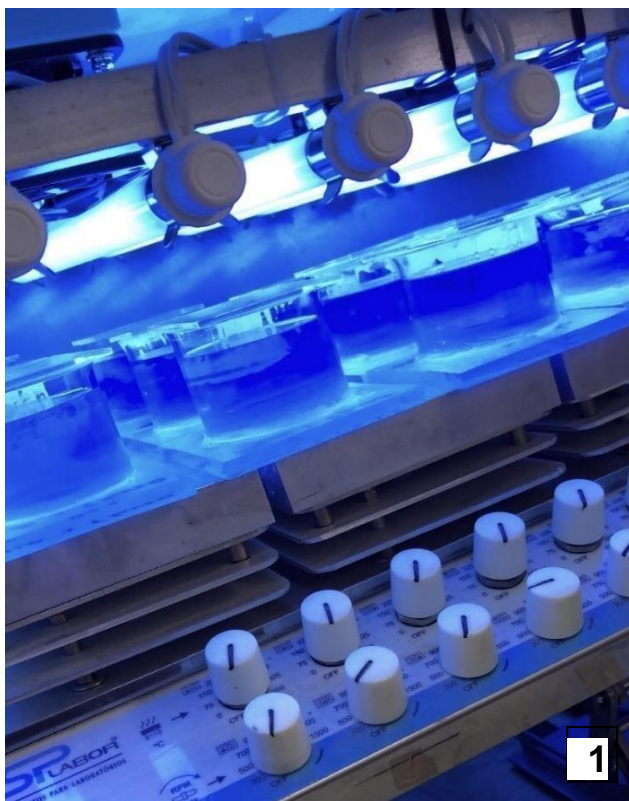
Fonte: Autor, 2022

Figura 11: Placa de vidro após aplicação de tubos de acrílico



Fonte: Autor, 2022

Figura 12: Ensaio de fotocatalise com azul de metileno (1) e rodamina B (2)



Fonte: Autor, 2023

## 4.4 CARACTERIZAÇÕES

### 4.4.1 ESPECTROMETRIA DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Para a determinação das fases cristalinas das amostras obtidas, bem como os tamanhos dos cristalitos, foi utilizada a técnica de difração de raios X (DRX), com o intuito de verificar se as amostras obtidas possuem as fases almejadas para uma maior eficiência da atividade fotocatalítica das nanopartículas de dióxido de titânio. A difratometria de raios X refere-se à técnica de caracterização microestrutural de materiais cristalinos, sendo uma das principais técnicas utilizadas nesta área. Para a realização dos ensaios será utilizado um difratômetro da Bruker, modelo d8 Advance, com radiação incidente  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$ ), operando a 40 kV e 40 mA,  $2\theta$  de  $3^\circ$  a  $80^\circ$ , passo de  $2^\circ/\text{min}$ , a serem realizados à temperatura ambiente. As análises foram realizadas no Senai de Criciúma, SC.

O tamanho médio de cristalito das amostras sintetizadas foi calculado fazendo o uso da equação de Scherrer (equação 6) utilizando os três picos de maior intensidade para cada fase presente.

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (6)$$

Onde,  $D_{hkl}$  representa o diâmetro médio dos cristalitos,  $k$  é a constante que depende da forma das partículas (esfera 0,89),  $\lambda$  corresponde ao comprimento de onda da radiação eletromagnética ( $\lambda = 0,154184\text{\AA}$  ( $\text{Cu}_{K\alpha}$ )),  $\theta$  refere-se ao ângulo de difração e  $\beta$  equivale à largura na metade da altura do pico de difração.

A identificação das fases presentes nas amostras foi realizada utilizando o software Match!

#### **4.4.2 ESPECTROMETRIA AO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR/ATR)**

A análise de FTIR foi utilizada para identificação das características estruturais dos espectros para as nanopartículas com corantes, fármaco e agrotóxico que foram obtidas neste trabalho. Essa técnica foi realizada por refletância total atenuada ATR das amostras. As análises foram realizadas no Laboratório de Valorização de Resíduos (LABVALORA), no parque científico e tecnológico (i-parque) da Universidade do Extremo Sul Catarinense UNESC. Foi utilizado um equipamento (Bruker, modelo Tensor II) leitura entre 4.000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 2  $\text{cm}^{-1}$ , utilizando o modo ATR (reflexão atenuada).

#### **4.4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA EDS**

Para análise das partículas e da superfície em escalas micrométricas do filme sobre a placa cerâmica foi utilizada a técnica de MEV, para obter dados sobre a morfologia e orientação da superfície. Permitiu também a análise de texturas e a identificação da composição química das fases que estão presentes na amostra. Para a realização da análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) o equipamento utilizado foi o microscópio eletrônico JEOL JSM 6390 localizado no Senai/SC em Criciúma.

#### 4.4.4 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

Para o teste de atividade fotocatalítica, segundo a norma ISO 10678, os contaminantes azul de metileno, rodamina b, resazurina, fármaco dipirona e defensivo agrícola atrazina foram utilizados como modelos de contaminantes onde foram realizadas medidas de absorção eletromagnética, medindo-se a quantidade de luz absorvida pelas amostras na região ultravioleta do espectro.

A concentração dos corantes utilizados foi de 4 mg/L. Estas quantidades foram selecionadas baseando-se em trabalhos anteriores desenvolvidos no laboratório do Grupo de Materiais Cerâmicos (GMC).

Para o fármaco dipirona a concentração foi de 5 mg/L, de acordo com a literatura, tendo em vista que não há limites normativos para a concentração do analgésico encontrado em águas residuais. Para o defensivo agrícola atrazina, 0,02mg/L devido este ser o valor máximo permitido em águas no Brasil.

Foram realizados pré-testes para definir a quantidade a ser utilizada de cada catalisador, P25 Evonik® e na forma de soluções (K® e T®), e também para a determinação do possível uso de uma camada intermediária de fluxo.

Para a realização do ensaio, tubos de acrílico foram colados sobre as placas de vidro, previamente aplicadas, secas, queimadas e limpas para a descontaminação. As amostras foram dispostas em um mapa de caixa, para garantir que as placas com os mesmos catalisadores ocupassem as mesmas posições, afim de minimizar possíveis erros de leitura.

Nos testes, foram utilizados 50 ml de solução dos contaminantes, ressalva-se a resazurina que foi aplicada por barra K em placa.

Todos os ensaios foram realizados em triplicata. Para realização do ensaio foi utilizada câmara de radiação UV, com lâmpadas para a emissão de radiação UVA da marca Philips, modelo Actinic BL de 11 W e 330 nm. A intensidade de radiação utilizada para a degradação das moléculas dos contaminantes foi de 20 W/m<sup>2</sup>. Antes da exposição à radiação ultravioleta, as amostras foram mantidas no escuro por 120 minutos (min), para promover a adsorção do corante na superfície do catalisador, com o intuito de evitar sua interferência nos resultados de eficiência na degradação dos corantes. Desta forma é possível assegurar que os resultados de eficiência de degradação sejam originários apenas do processo de atividade fotocatalítica.

O ensaio decorreu durante 3 horas (180 min) ininterruptos. As amostras foram mantidas à temperatura ambiente. Sob efeito do aquecimento das lâmpadas, o ambiente

interno da câmara chegou a uma temperatura de  $\approx 40$  °C. As análises de absorvância foram feitas em um espectrofotômetro UV-vis (Instrutherm UV-2000A) com resolução de 2 nm. As medidas foram realizadas no comprimento de onda da absorvância máxima dos corantes, 664 nm para azul de metileno, 554 nm para rodamina b, 265 nm para o defensivo agrícola atrazina e 258 nm para o fármaco dipirona. Em todos os ensaios de fotocatalise foi feita a avaliação da fotólise direta dos corantes, ou seja, foram avaliadas as fotodegradações dos corantes sem a presença do fotocatalisador, apenas sob a influência da radiação UV-A.

Para as placas com o corante resazurina, o método avaliativo para averiguar a degradação do composto utilizando um espectrofotômetro marca BYK Gardner. Para análise da cor, antes de submetidas à radiação, foram medidas as coordenadas colorimétricas das placas com o corante, em seguida, expostas à luz e após decorridos 3 horas (180 min), a cor foi medida novamente para verificação da degradação.

O espaço de cor  $L^*a^*b^*$ , também conhecido como espaço de cor CIELAB, é atualmente o mais popular dos espaços de cores uniformes usados para avaliar as cores. Esse espaço de cor é muito utilizado pois correlaciona consistentemente os valores de cor com a percepção visual. Indústrias como as de plástico, tintas, impressão, alimentos e têxtil, além de universidades, utilizam este espaço para identificar, comunicar e avaliar os atributos da cor além das inconsistências ou desvios de uma cor padrão.

As diferenças de cor são definidas pela comparação numérica entre a amostra e o padrão. Ela indica as diferenças absolutas nas coordenadas de cor entre a amostra e o padrão e são conhecidas como Deltas ( $\Delta$ ). Os Deltas para  $L^*$  ( $\Delta L$ ),  $a^*$  ( $\Delta a$ ) e  $b^*$  ( $\Delta b$ ) podem ser negativas (-) ou positivas (+). A diferença total, Delta E ( $\Delta E$ ), todavia, é sempre positivo. Elas são expressas como:

$\Delta L^*$  = diferença em mais claro e escuro (+ = mais claro, - = mais escuro)

$\Delta a^*$  = diferença em vermelho e verde (+ = mais vermelho, - = mais verde)

$\Delta b^*$  = diferença em amarelo e azul (+ = mais amarelo, - = mais azul)

$\Delta E^*$  = diferença total de cor

Para determinar a diferença total de cor entre as três coordenadas foi utilizada a seguinte formula:

$$\Delta E^* = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad (7)$$

As análises de atividade fotocatalítica foram realizadas no laboratório do Grupo de Materiais Cerâmicos (GMC), na UNESC.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 TESTES PRELIMINARES DE ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

Na tabela 3 são apresentados os resultados da degradação fotocatalítica do azul de metileno para a aplicação por pulverização (aerografia) do fotocatalisador P25 em três gramaturas (0,3, 0,45 e 0,6 g/m<sup>2</sup>), com queima das placas a 750 °C por 30 min, sem a utilização da camada intermediária do fluxo, a frita de baixa temperatura de amolecimento.

De P1 a P9 o que muda é a gramatura / peso de aplicação do catalisador nas peças, (0,3, 0,45 e 0,6 g/m<sup>2</sup>). Não houve degradação devido à ausência da camada intermediária de fluxo.

Tabela 3: Aplicação de P25 **sem** fluxo

Amostra	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9
Aplicação (g/m <sup>2</sup> )	0,3	0,3	0,3	0,45	0,45	0,45	0,6	0,6	0,6
2 h/ escuro									
A	0,806	0,863	0,815	0,816	0,812	0,834	0,853	0,826	0,844
T	15,7	13,7	15,3	15,3	15,4	14,6	14	14,9	14,3
3 h (180 min)									
A	0,809	0,861	0,797	0,811	0,83	0,869	0,865	0,826	0,835
T	15,5	13,6	16	15,5	14,8	13,6	13,6	14,9	14,6
Degradação (%)	-0,30	0,20	2	0,60	-2	-4	-1,41	0	1

Fonte: Do autor, 2022.

Na tabela 4 são apresentados os resultados da degradação fotocatalítica do azul de metileno para a aplicação por pulverização (aerografia) do fotocatalisador P25 em três gramaturas (0,3, 0,45 e 0,6 g/m<sup>2</sup>), com queima das placas a 750 °C por 30min, porém com a aplicação da camada intermediária da frita de baixa temperatura de amolecimento com uma gramatura de (0,3, 0,45, 0,6) g/cm<sup>2</sup>.

A utilização da camada intermediária de frita de baixo ponto de amolecimento (fluxo) provavelmente favoreceu a ancoragem do P25 na superfície das placas de vidro.

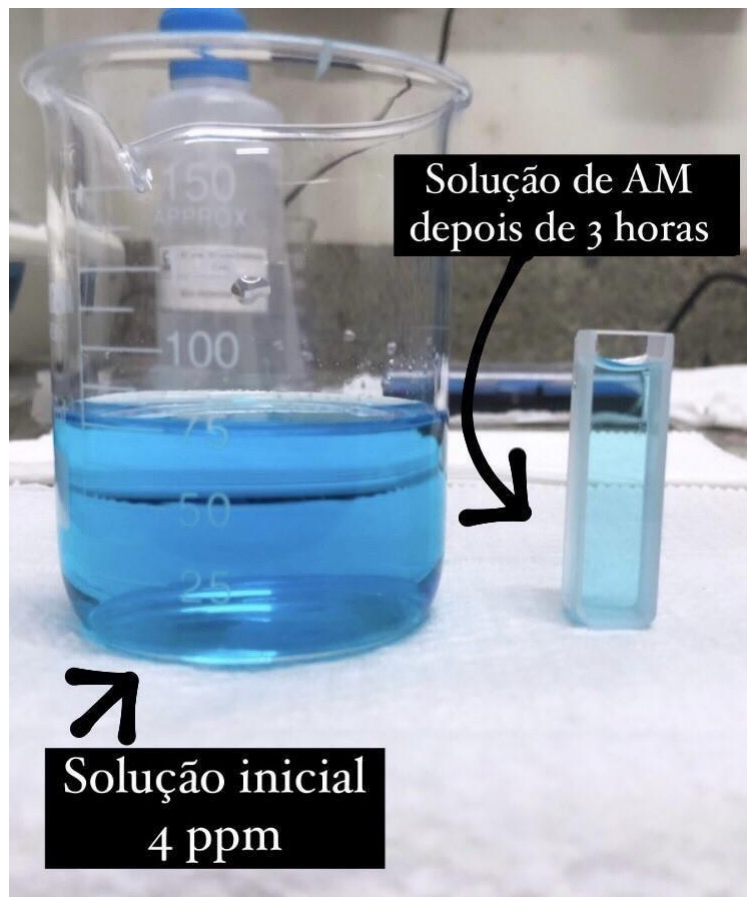
Tabela 4: Aplicação de P25 **com** fluxo

Amostra	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9
Aplicação (g/m <sup>2</sup> )	0,3	0,3	0,3	0,45	0,45	0,45	0,6	0,6	0,6
2 h/ escuro									
A	0,858	0,843	0,849	0,845	0,824	0,822	0,824	0,843	0,828
T	13,8	13,1	13,5	13,3	12,9	12,8	12,9	13,1	12,8
3 h (180 min)									
A	0,738	0,713	0,719	0,685	0,672	0,674	0,695	0,702	0,704
T	18,8	19,1	19,2	20,8	21,3	21,2	20,2	19,9	19,7
Degradação (%)	14	15	15	19	18	18	16	17	15

Fonte: Do autor, 2022.

Na figura 13 é mostrada a degradação (descoloração) do AM quando em contato com a superfície das placas onde foi aplicado o fluxo (frita de baixo ponto de fusão) e o catalisador P25, com peso de aplicação de 0,45 g/m<sup>2</sup>, sob irradiação UVA (330 nm) por 180 min.

Figura 13: Degradação do AM nas placas com fluxo e P25, com peso de aplicação de 0,45g/m<sup>2</sup>



Fonte: Do autor, 2022.

Na tabela 5 são apresentados os resultados da degradação fotocatalítica do azul de metileno para a aplicação por pulverização (aerografia) do fotocatalisador K em três gramaturas (0,3, 0,45 e 0,6 g/m<sup>2</sup>), com queima das placas a 750 °C por 30 min, sem a aplicação da camada intermediária de fluxo.

Os resultados mostram, como ocorreu para a aplicação do P25 sem a camada de fluxo, que resulta em pouca ou quase nada de degradação do AM.

Tabela 5 : Aplicação de K sem fluxo

Amostra	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9
Aplicação (g/m <sup>2</sup> )	0,3	0,3	0,3	0,45	0,45	0,45	0,6	0,6	0,6
2 h/ escuro									
A	0,782	0,843	0,782	0,792	0,824	0,82	0,817	0,949	0,971
T	16,5	14,3	16,5	16,1	15	15,1	15,2	11,2	10,7
3 h (180 min)									
A	0,775	0,836	0,782	0,782	0,812	0,814	0,8	0,938	0,943
T	16,8	14,6	16,5	16,5	15,4	15,3	15,8	11,5	11,4
Degradação (%)	1	1	0	1	1	1	2	1	2

Fonte: Do autor, 2022.

Na tabela 6 são apresentados os resultados da degradação fotocatalítica do azul de metileno para a aplicação por pulverização (aerografia) do fotocatalisador K em três gramaturas (0,3, 0,45 e 0,6 g/m<sup>2</sup>), com queima das placas a 750 °C por 30 min, com a aplicação da camada intermediária de fluxo com gramatura de (0,3, 0,45, 0,6) g/cm<sup>2</sup>.

A utilização da camada intermediária de fluxo provavelmente favoreceu a ancoragem do produto K na superfície das placas de vidro.

Tabela 6: Aplicação de K com fluxo

Amostra	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9
Aplicação (g/m <sup>2</sup> )	0,3	0,3	0,3	0,45	0,45	0,45	0,6	0,6	0,6
2 h / escuro									
A	0,866	0,866	0,881	0,886	0,903	0,896	0,897	0,901	0,904
T	13,6	13	13,1	13	12,5	12,7	12,7	12,5	12,5
3 h (180 min)									
A	0,681	0,691	0,683	0,66	0,666	0,702	0,717	0,758	0,743
T	26,3	20,4	20,8	21,8	21,6	19,9	19,2	17,5	17,6
Degradação (%)	21	20	22	26	26	22	20	16	18

Fonte: Do autor, 2022.

Na tabela 7 são apresentados os resultados da degradação fotocatalítica do azul de metileno para a aplicação por pulverização (aerografia) do fotocatalisador T em três gramaturas (0,3, 0,45 e 0,6 g/m<sup>2</sup>), com queima das placas a 750 °C por 30 min, sem a aplicação da camada intermediária de fluxo com gramatura de (0,3, 0,45, 0,6) g/cm<sup>2</sup>.

Os resultados mostram que devido à ausência da camada intermediária de fluxo, resulta em pouca ou quase nada de degradação do AM.

Tabela 7: Aplicação de T sem fluxo

Amostra	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9
Aplicação (g/m <sup>2</sup> )	0,3	0,3	0,3	0,45	0,45	0,45	0,6	0,6	0,6
2 h / escuro									
A	0,802	0,802	0,817	0,804	0,813	0,812	0,818	0,815	0,817
T	15,8	15,8	15,2	15,5	15,7	15,5	15,2	15,3	15,2
3 h (180 min)									
A	0,808	0,808	0,818	0,802	0,812	0,817	0,818	0,813	0,815
T	15,6	15,6	15,2	15,8	15,5	15,2	15,2	15,4	16,2
Degradação (%)	-1%	-1%	0%	0%	0%	-1%	0%	0%	0%

Fonte: Do autor, 2022.

Na tabela 8 são apresentados os resultados da degradação fotocatalítica do azul de metileno para a aplicação por pulverização (aerografia) do fotocatalisador T em três gramaturas (0,3, 0,45 e 0,6 g/m<sup>2</sup>), com queima das placas a 750 °C por 30 min, com a aplicação da camada intermediária de fluxo com gramatura de (0,3, 0,45, 0,6) g/cm<sup>2</sup>.

Os resultados mostram que devido à presença da camada intermediária de fluxo, resulta em degradação do AM.

Tabela 8: Aplicação de T com fluxo

Amostra	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9
Aplicação (g/m <sup>2</sup> )	0,3	0,3	0,3	0,45	0,45	0,45	0,6	0,6	0,6
2 h / escuro									
A	0,817	0,815	0,818	0,812	0,813	0,804	0,817	0,802	0,802
T	15,2	15,3	15,2	15,5	15,4	15,7	15,2	15,8	15,8
3 h (180 min)									
A	0,744	0,76	0,75	0,739	0,734	0,74	0,785	0,786	0,78
T	18	17,4	17,7	18,2	18,4	18,1	16,4	16,4	16,5
Degradação (%)	<b>10%</b>	<b>7%</b>	<b>9%</b>	<b>10%</b>	<b>11%</b>	<b>9%</b>	<b>4%</b>	<b>2%</b>	<b>3%</b>

Fonte: Do autor, 2022.

A tabela 9 mostra a comparação entre os melhores resultados para as aplicações dos fotocatalisadores P25, K e T, todos com aplicação do fluxo. Os melhores resultados foram obtidos com peso de aplicação (gramatura) de **0,45 g/cm<sup>2</sup>**, aplicação da camada de frita de baixo ponto de amolecimento (fluxo), queima a 750 °C por 30 min.

A degradação de azul de metileno após 3 h de irradiação de luz UV (360 nm) durante 3 h foi de 18,5% para o fotocatalisador P25, e 26% para o catalisador da K.

Tabela 9: Comparativo entre as melhores amostras de P25, K e T (com fluxo)

Amostra	P25/1	P25/2	K1	K2	T1	T2
Aplicação (g/m <sup>2</sup> )	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45
2 h / escuro						
A	0,845	0,824	0,886	0,903	0,813	0,812
T	13,3	12,9	13	12,5	15,4	15,5
3 h (180 min)						
A	0,685	0,672	0,66	0,666	0,739	0,734
T	20,8	21,3	21,8	21,6	18,2	18,4
Degradação (%)	<b>19%</b>	<b>18%</b>	<b>26%</b>	<b>26%</b>	<b>10%</b>	<b>11%</b>

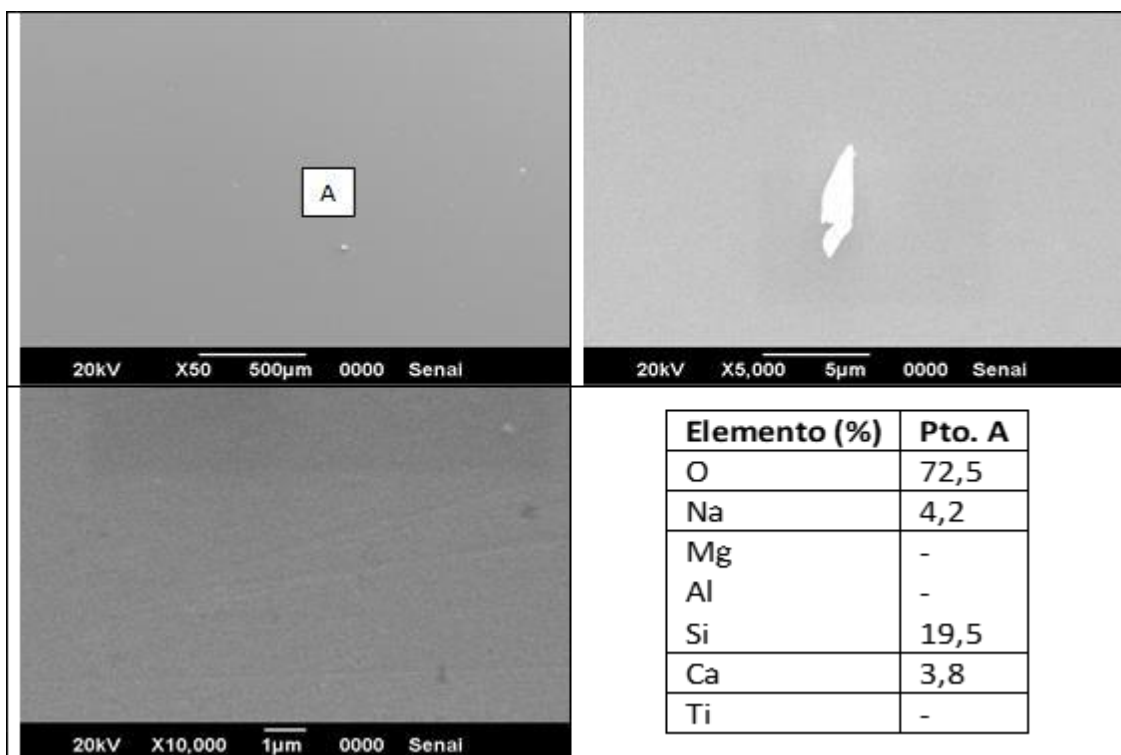
Fonte: Do autor, 2022

## 5.2 ANÁLISE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DOS TESTES PRELIMINARES

A análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com microsonda acoplada (EDS) foi utilizada para estudar a estrutura da camada de fotocatalisador aplicada (P25 e K), bem como sua composição química, para cada condição de aplicação dos catalisadores mostrada nas tabelas.

As microestruturas da superfície da camada de P25 aplicada com gramatura de 0,3 g/cm<sup>2</sup>, sem camada de fluxo intermediária, são mostradas na figura 14 para ampliações de 50, 5.000, e 10.000× obtidas por MEV, juntamente com a análise por EDS. Não é possível identificar microestruturas associadas à presença do fotocatalisador sobre a superfície das amostras de vidro. A análise por EDS não mostra a presença do elemento Ti, componente principal do fotocatalisador P25. Os resultados de fotocatalise para esta condição de aplicação (tabela 4) mostram que não houve degradação do corante azul de metileno. Provavelmente sem a camada intermediária da frita de baixo ponto de fusão as partículas de P25 aplicadas por pulverização não ficaram aderidas à superfície de vidro plano, sendo removidas durante o processo de limpeza das peças após a queima das amostras.

Figura 14: MEV da camada de P25 aplicada com gramatura de 0,3 g/cm<sup>2</sup> sem camada defluxo intermediária; ampliações de 50, 5.000, e 10.000x, análise por EDS

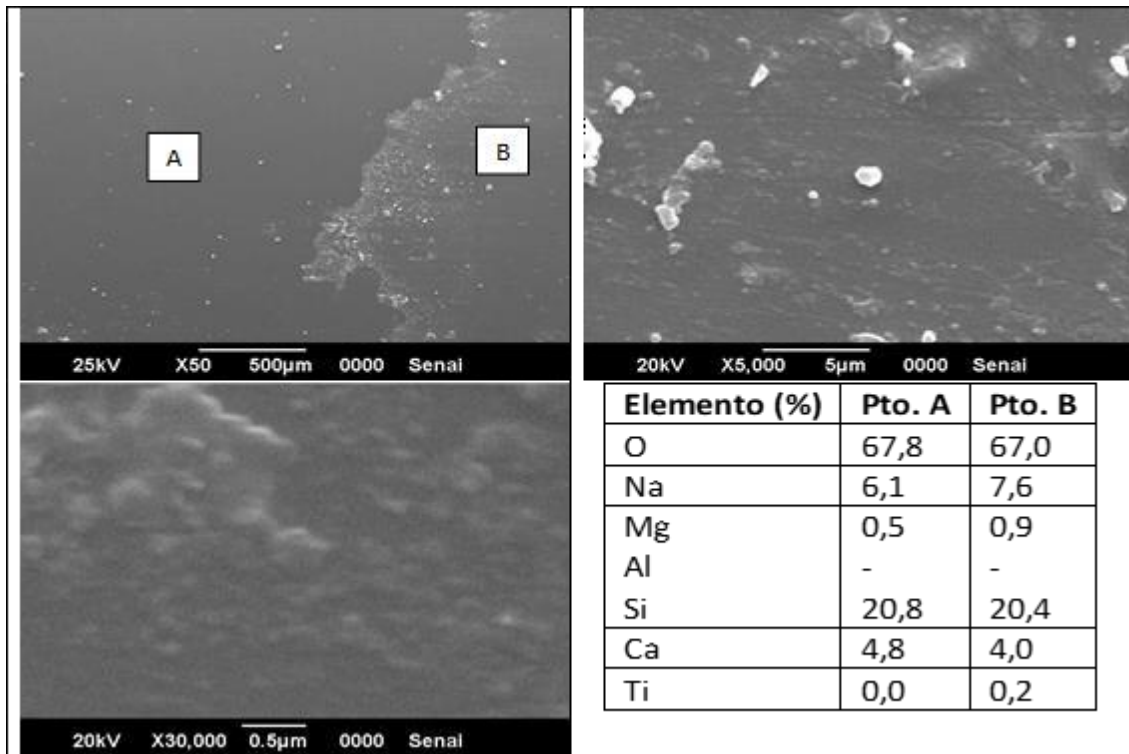


Fonte: Do autor, 2022.

As microestruturas da superfície da camada de P25 aplicada com gramatura de 0,6 g/cm<sup>2</sup>, sem camada de fluxo intermediária, obtidas por MEV para ampliações de 50, 5.000, e 30.000x, são mostradas na figura 10, juntamente com a análise por EDS.

Aparentemente há uma camada depositada sobre a superfície do vidro plano para esta maior gramatura (0,6 g/cm<sup>2</sup>, ponto B), mas pela análise por EDS a presença do de Ti é residual, apenas 0,2% em peso atômico. Para esta gramatura a fotodegradação de azul de metileno também foi desprezível, tabela 4. Novamente a falta da camada de fluxo mostrou-se fundamental para o ancoramento das NPs de TiO<sub>2</sub> sobre a superfície de vidro.

Figura 15: MEV da camada de P25 aplicada com gramatura de 0,6 g/cm<sup>2</sup> sem camada de fluxo intermediária; ampliações de 50, 5.000, e 30.000x, análise por EDS

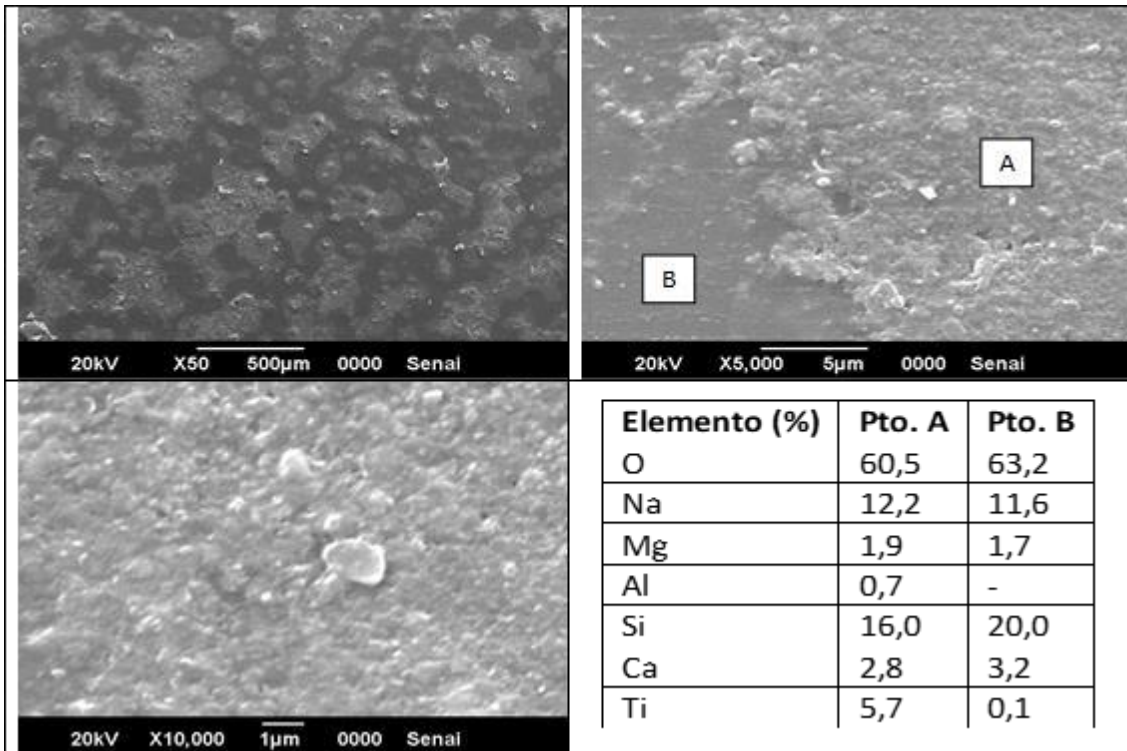


Fonte: Do autor, 2022

Para a superfície da camada de P25 aplicada com gramatura de 0,3 g/cm<sup>2</sup>, com aplicação da camada de fluxo intermediária, as microestruturas obtidas por MEV para ampliações de 50, 5.000, e 10.000x, são mostradas na figura 16, com a análise por EDS.

Percebem-se camadas, na forma de ilhas, depositadas sobre a superfície do vidro plano. Pela análise por EDS foi identificada a presença de Ti, que para a região A foi de 5,7% em peso atômico. O ponto B representa a superfície do vidro plano. Para esta gramatura, com aplicação da camada de fluxo, a fotodegradação de azul de metileno também foi de 15%, em média, tabela 5. Infere-se que a camada de fluxo ancora as NPs de TiO<sub>2</sub> sobre a superfície de vidro.

Figura 16: MeV da camada de P25 aplicada gramatura de 0,3 g/cm<sup>2</sup> com camada de fluxo intermediária; ampliações de 50, 5.000, e 10.000x, análise por EDS

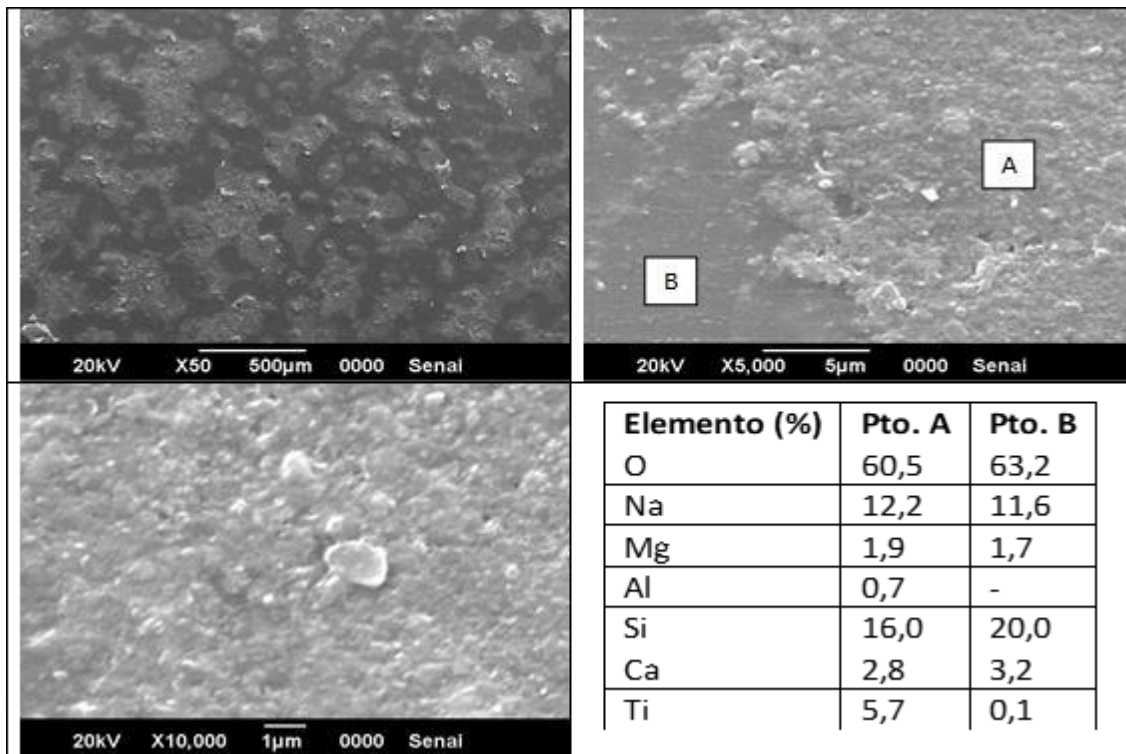


Fonte: Do autor, 2022.

As microestruturas (MEV, ampliações de 50, 5.000, e 30.000x) para a superfície da camada de P25 aplicada com gramatura de 0,6 g/cm<sup>2</sup>, com aplicação da camada de fluxo intermediária, são mostradas na figura 17, juntamente com a análise por EDS.

Percebe-se uma camada contínua depositada sobre a superfície do vidro plano. A análise por EDS identifica o elemento Ti com um peso atômico oscilando entre 8,4% (ponto A) e 22,5% (ponto B), mostrando que para esta gramatura (0,6 g/cm<sup>2</sup>) houve uma saturação do P25 sobre a superfície do vidro. A fotodegradação de azul de metileno foi em média 16%, tabela 5, comprovando que a camada de fluxo ancora as NPs de TiO<sub>2</sub> sobre a superfície de vidro. Para a gramatura de 0,6 g/cm<sup>2</sup> a fotodegradação média do AM é similar à da gramatura de 0,3 g/cm<sup>2</sup>.

Figura 17: MEV da camada de P25 aplicada com gramatura de 0,6 g/cm<sup>2</sup> com camada de fluxo intermediária; ampliações de 50, 5.000, e 30.000x, análise por EDS



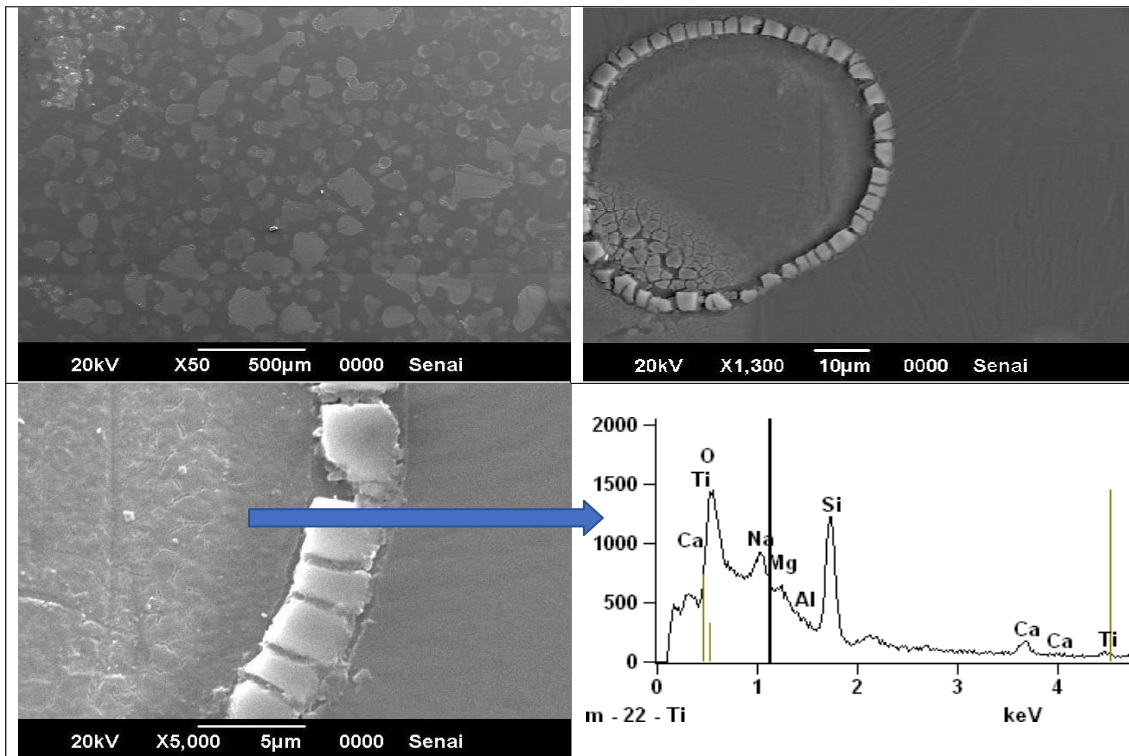
Fonte: Do autor, 2022.

As microestruturas (MEV, ampliações de 50, 1.000, e 5.000x) para a superfície da camada de K aplicada com gramatura de 0,3 g/cm<sup>2</sup>, sem a camada de fluxo intermediária, são mostradas na figura 18, com a análise por EDS.

Segundo o fabricante, o produto K é uma solução orgânica fotocatalítica e bactericida que deve ser aplicada sobre a superfície de placas cerâmicas, e outras superfícies vítreas, cerâmicas, ou metálicas, por pulverização, sendo que a formação da camada fotoativa ocorre por sinterização. As microestruturas mostradas na figura 8 mostram a superfície da amostra de vidro plano com o produto K aplicado, sem camada intermediária de fluxo, após a queima.

As microestruturas mostram ilhas da camada aplicada, e a composição química no interior das ilhas contém o elemento Ti, identificado pela análise EDS, porém não quantificado para esta amostra. Porém, não houve fotodegradação do corante azul de metileno para esta aplicação, tabela 6, o que pode estar relacionada com a falta da camada intermediária do fluxo, a frita de baixo ponto de amolecimento, também usada na aplicação do P25.

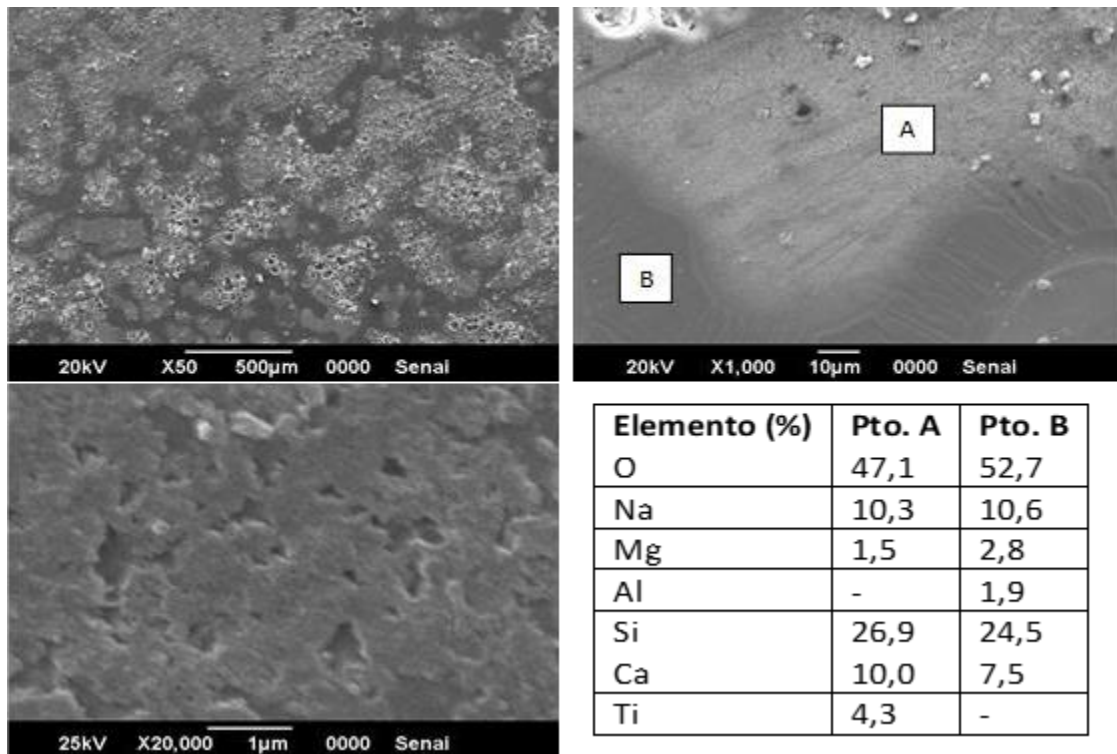
Figura 18: MEV da camada de K aplicada com gramatura de 0,3 g/cm<sup>2</sup> sem camada de fluxo intermediária; ampliações de 50, 1.000, e 5.000x, análise por EDS



Fonte: Do autor, 2022.

As microestruturas (MEV, ampliações de 50, 1.000, e 20.000x) para a superfície da camada de K aplicada com gramatura de 0,6 g/cm<sup>2</sup>, sem a camada de fluxo intermediária, são mostradas na figura 19, com a análise por EDS. Novamente tem-se uma microestrutura formada por ilhas da camada aplicada, com maior gramatura. Apesar de ter sido identificado o elemento Ti, com peso atômico de 4,3%, associado ao fotocatalisador, as amostras com esta aplicação não apresentaram eficiência para degradação do azul de metileno, tabela 6. Desta forma, a falta da camada intermediária do fluxo parece estar associada à falta de eficiência fotocatalítica, provavelmente devido à remoção da camada de fotocatalisador após a limpeza das peças.

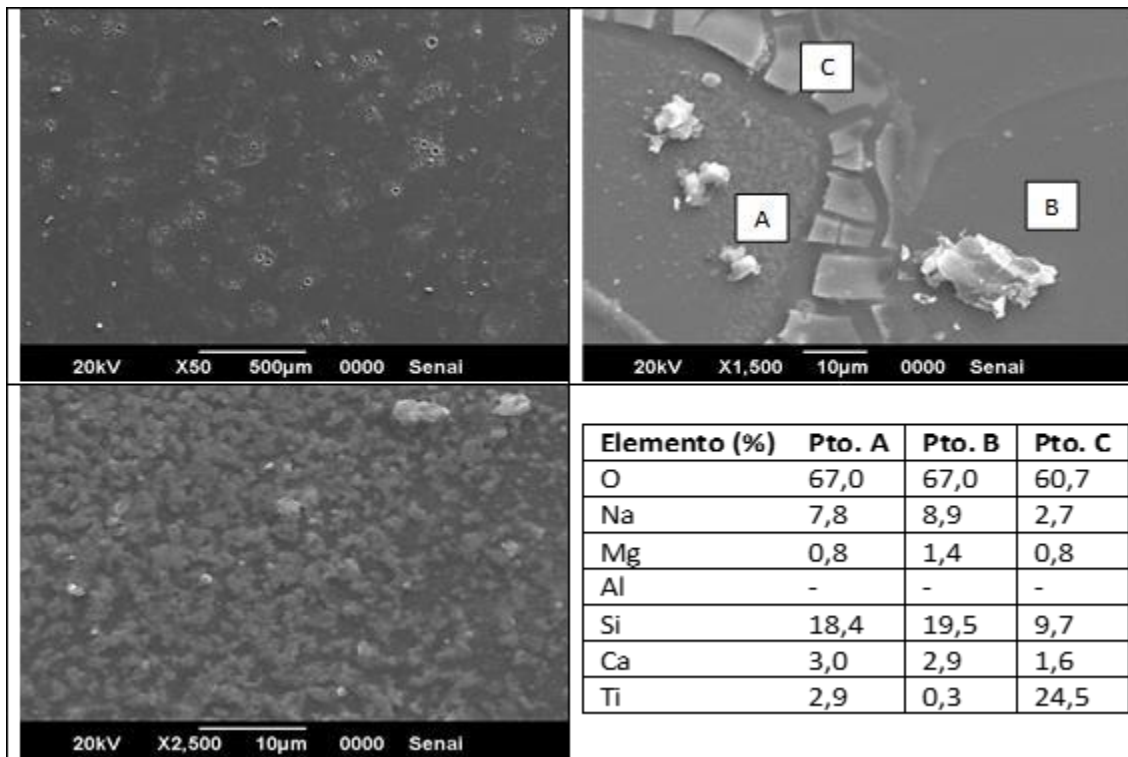
Figura 19: MEV da camada de K aplicada com gramatura de 0,6 g/cm<sup>2</sup> sem camada de fluxo intermediária; ampliações de 50, 1.000, e 20.000x, análise por EDS



Fonte: Do autor, 2022.

Na figura 20 são mostradas as microestruturas (MEV, ampliações de 50, 1.500, e 2.500x) para a superfície da camada de K aplicada com gramatura de 0,3 g/cm<sup>2</sup>, com aplicação da camada de fluxo intermediária, com a análise por EDS. A microestrutura é formada por ilhas, melhor definidas e com melhor recobrimento da superfície da amostra, visíveis mesmo com menor ampliação das imagens. O elemento Ti é identificado no interior (ponto A, 2,9%), mas principalmente na borda das ilhas (ponto C, 24,5%). As amostras com esta aplicação apresentaram, em média, 21% de eficiência para degradação do azul de metileno, tabela 7, o que confirmaria o efeito da camada intermediária do fluxo na fixação da camada de fotocatalisador após a limpeza das peças.

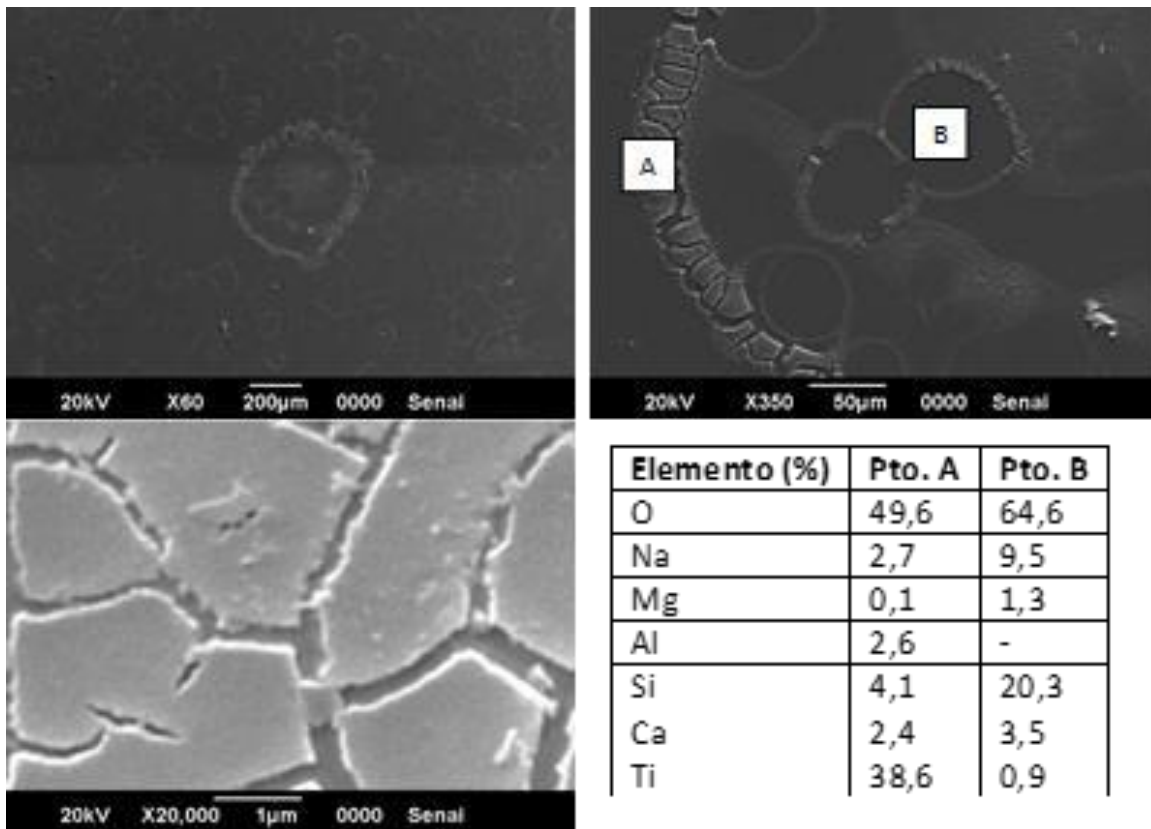
Figura 20: MEV da camada de aplicada com gramatura de 0,3 g/cm<sup>2</sup> com camadade fluxo intermediária; ampliações de 50, 1.000, e 2.500x, análise por EDS



Fonte: Do autor, 2022.

Por fim, na figura 21 são mostradas as microestruturas (MEV, ampliações de 50,300, e 20.000x) para a superfície da camada de K aplicada com gramatura de 0,6 g/cm<sup>2</sup>, com aplicação da camada de fluxo intermediária, com a análise por EDS. Como na aplicação anterior, a microestrutura é formada por ilhas, com o Ti identificado na borda das ilhas (ponto A, 38,6% atômico). As amostras apresentaram, em média, 18% de eficiência para degradação do azul de metileno, tabela 7, eficiência menor que a camada de 0,3 g/cm<sup>2</sup>, o que mostra que há uma saturação da camada de TiO<sub>2</sub> aplicada.

Figura 21: MEV da camada de K aplicada com gramatura de 0,6 g/cm<sup>2</sup> com camada de fluxo intermediária; ampliações de 50, 300, e 20.000x, análise por EDS.



Fonte: Do autor, 2022.

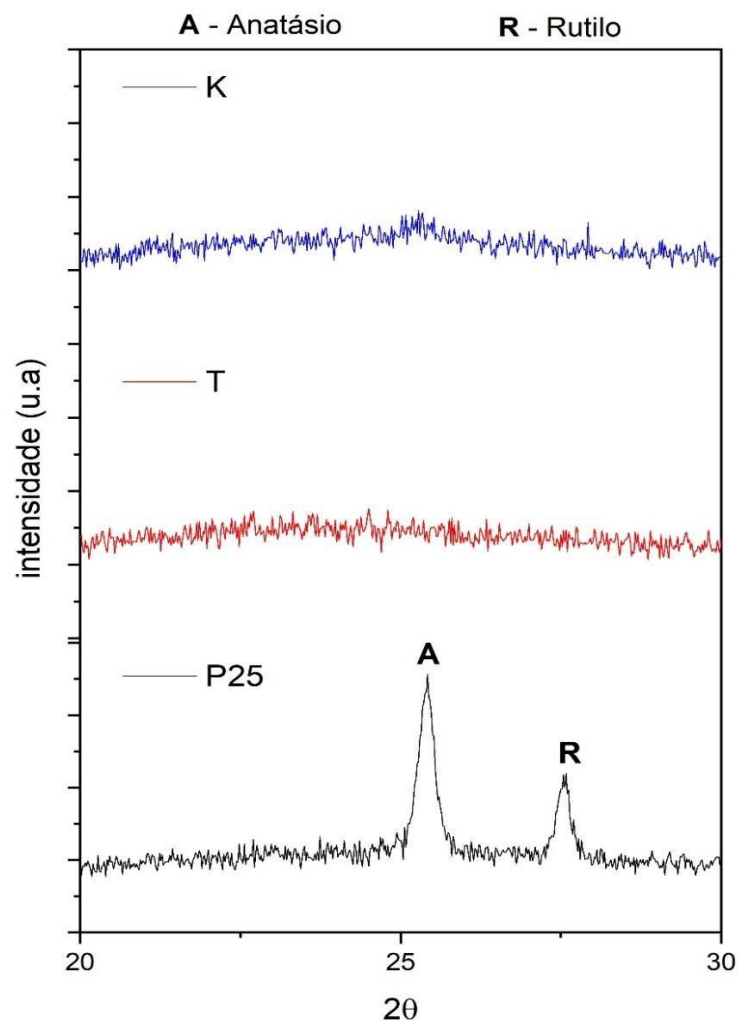
## 6 RESULTADOS FINAIS

### 6.1 ESPECTROMETRIA DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

As análises de difração de raios X foram realizadas por meio de um software, com o intuito de identificar as fases presentes nas amostras sintetizadas. A quantificação foi realizada pelo método Rietveld. Para identificação das fases e análise semiquantitativa, utilizouse o software X'Pert High Plus, onde as proporções de fase foram mensuradas pelo próprio programa.

Na amostra com o fotocatalisador P25 foram identificados 57,1% da fase anatásio e 42,9% fase rutilo. Os outros dois fotocatalisadores K e T não foi possível identificar as fases na análise de espectrometria.

Figura 22: Difratomogramas de raios X das amostras P25, K e T.



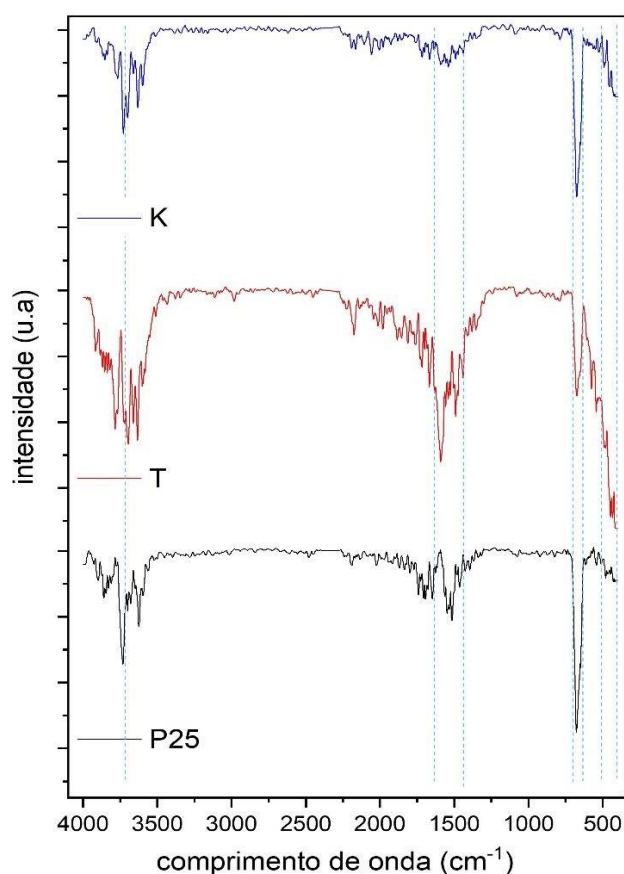
## 6.2 ESPECTROMETRIA AO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR/ATR)

De acordo com os gráficos de FTIR apresentados na Figura 23, identificam-se bandas na faixa de  $1429\text{ cm}^{-1}$ , correspondente à banda de vibração característica das ligações Ti-O-Ti.

As bandas de vibrações que se encontram em aproximadamente de  $500\text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas à estrutura anatásio, enquanto as bandas evidentes em  $700\text{ cm}^{-1}$  correspondem a estrutura rutilo. Ambas decorrentes das ligações Ti-O. Já as bandas de vibrações encontradas nas regiões de  $750\text{ cm}^{-1}$  e  $440\text{ cm}^{-1}$ , estão associadas ao estiramento das ligações Ti-O-Ti. (TEIXEIRA, 2004)

Bandas correspondentes aos grupos hidroxila H-O, provenientes da água adsorvida na superfície das amostras, encontram-se em  $1639\text{ cm}^{-1}$  e  $3750\text{ cm}^{-1}$  (LITKE et al., 2019)

Figura 23: Espectroscopias de infravermelho com transformada de Fourier para as amostras de P25, K e T.

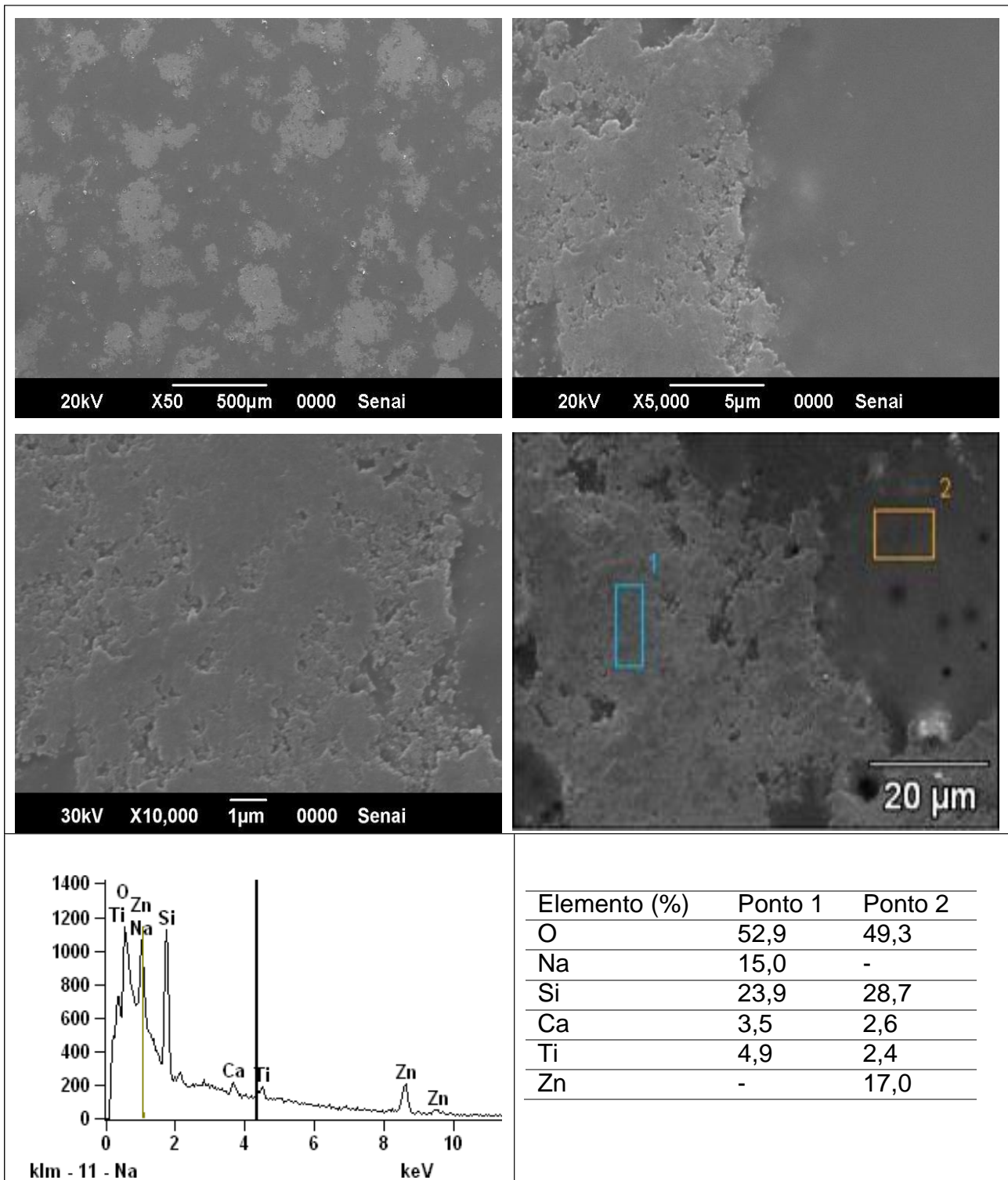


### **6.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)**

A análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com microsonda acoplada (EDS) foi utilizada para estudar a estrutura da camada de fotocatalisador aplicada (P25, K e T), bem como sua composição química, para cada condição de aplicação dos catalisadores mostrada nas tabelas.

As microestruturas da superfície da camada de P25 aplicada com gramatura de 0,45 g/cm<sup>2</sup>, com camada de fluxo intermediária, são mostradas na Figura 24 para ampliações de 50, 5.000, e 10.000× obtidas por MEV, juntamente com a análise por EDS. Há uma camada depositada sobre a superfície do vidro plano para esta gramatura (0,45 g/cm<sup>2</sup>, ponto 1). Pela análise EDS, verifica-se no ponto 1 a presença de Ti com 4,9% e no ponto 2, 2,4% em peso atômico. Os resultados de fotocatalise para esta condição de aplicação (Tabela 4) mostram que houve degradação do corante azul de metileno, provando que a existência da camada de fluxo mostrou-se fundamental para o ancoramento das NPs de TiO<sub>2</sub> sobre a superfície de vidro.

Figura 24. MEV da camada de P25 aplicada com gramatura de 0,45 g/cm<sup>2</sup> com camada de fluxo intermediária; ampliações de 50, 5.000, e 10.000x, análise por EDS



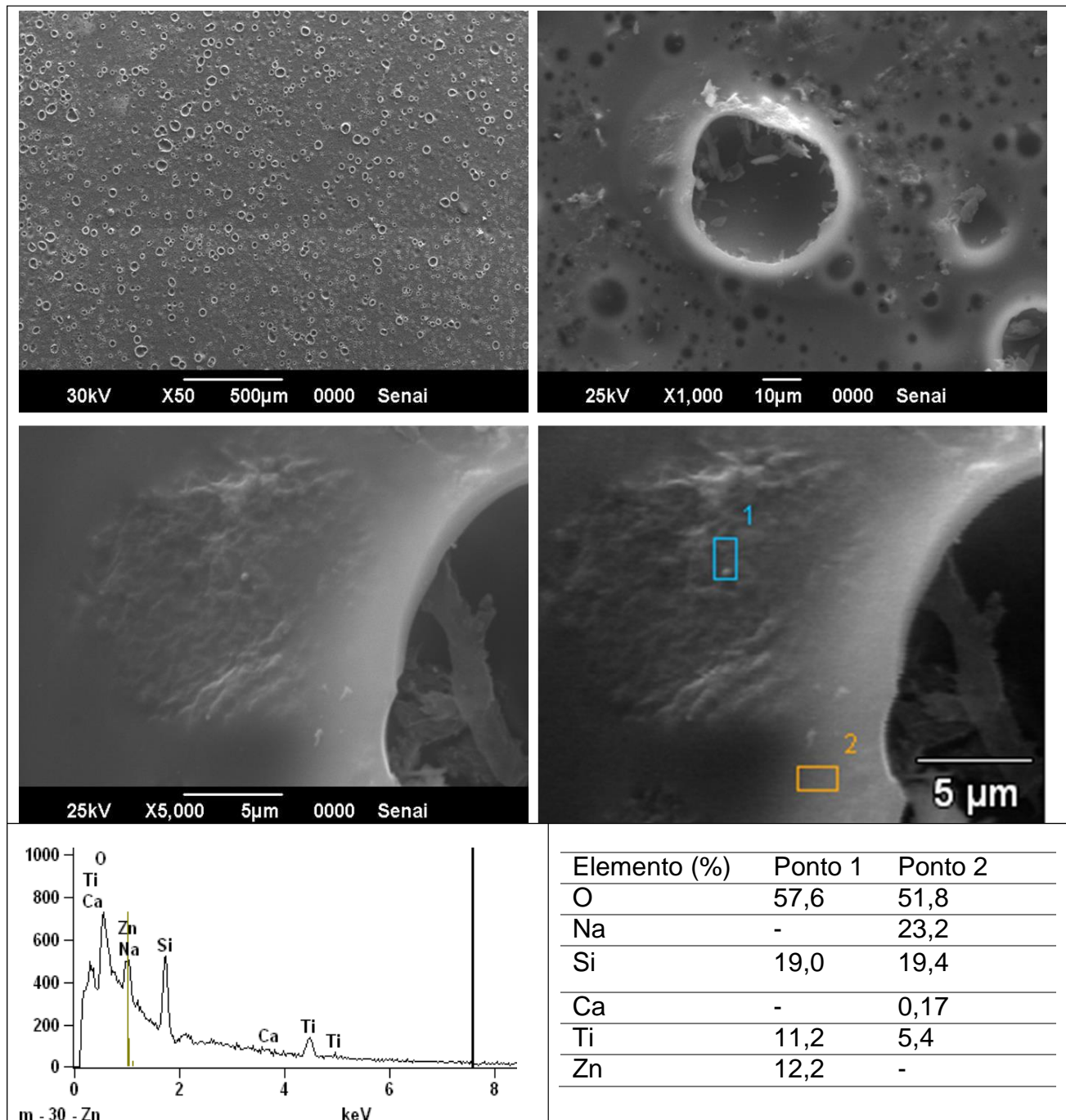
Fonte: Do Autor, 2023

As microestruturas da superfície da camada de K aplicada com gramatura de 0,45 g/cm<sup>2</sup>, com camada de fluxo intermediária, obtidas por MEV para ampliações de 50, 1.000, e 5.000x, são mostradas na Figura 25, juntamente com a análise por EDS.

A microestrutura é formada por ilhas, melhor definidas e com melhor recobrimento da superfície da amostra, visíveis mesmo com menor ampliação das imagens. O elemento Ti é

identificado em menor quantidade (ponto 2, 5,44%), mas principalmente na borda das ilhas (ponto 1, 11,21%). As amostras com esta aplicação apresentaram 48% de eficiência para degradação do azul de metileno, Tabela 6, o que confirmaria o efeito da camada intermediária do fluxo na fixação da camada de fotocatalisador após a limpeza das peças.

Figura 25. MEV da camada de K aplicada com gramatura de 0,45 g/cm<sup>2</sup> com camada de fluxo intermediária; ampliações de 50, 1.000, e 5.000x, análise por EDS

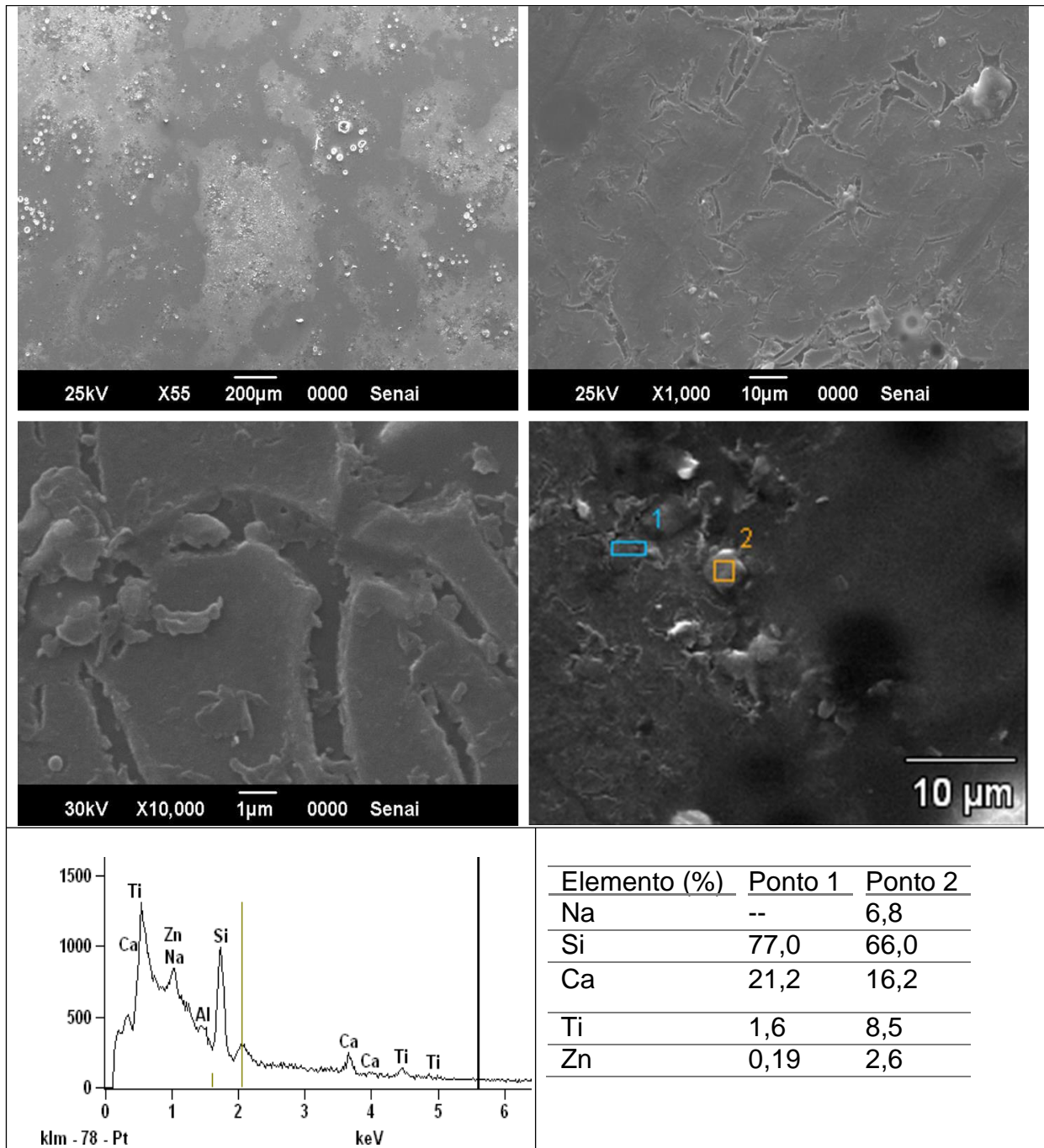


Fonte: Do Autor, 2023

As microestruturas da superfície da camada de T aplicada com gramatura de 0,45 g/cm<sup>2</sup>, com camada de fluxo intermediária, obtidas por MEV para ampliações de 50, 1.000, e

10.000x, são mostradas na Figura 26, juntamente com a análise por EDS. Menor eficiência fotocatalítica entre os 3 (P25, K e T)

Figura 26. MEV da camada de T aplicada com gramatura de 0,45 g/cm<sup>2</sup> com camada de fluxo intermediária; ampliações de 20, 1.000, e 10.000x, análise por EDS



Fonte: Do Autor, 2023

#### 6.4 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DA CAMADA OTIMIZADA

Nas tabelas a seguir são apresentados os resultados da degradação fotocatalítica do azul de metileno, rodamina B, defensivo agrícola atrazina, fármaco dipirona e resazurina. Para

a aplicação por aerografia e impressão digital dos fotocatalisadores P25, K e T utilizando a gramatura de 0,45 g/m<sup>2</sup>, com queima das placas a 750 °C por 30 min, todas com a utilização da camada intermediária do fluxo.

Na Tabela 10 são apresentados os resultados da degradação fotocatalítica do azul de metileno para a aplicação por aerografia e impressão digital dos fotocatalisadores P25, K e T em gramatura pré-estabelecida de 0,45g/m<sup>2</sup>, com queima das placas a 750 °C por 30min, com a aplicação da camada intermediária da frita de baixa temperatura de amolecimento.

Tabela 10; Degradação fotocatalítica do azul de metileno para os catalisadores P25, K e T

Amostra	P1	P2	P3	K1	K2	K3	T1	T2	T3
Aplicação (g/m <sup>2</sup> )	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45
2 h / escuro									
A	0,982	1,003	0,988	0,98	1,006	1,032	0,992	0,978	0,987
T	10,4	9,9	10,3	10,3	9,9	9,3	10,2	10,5	10,3
3 h (180 min)									
A	0,75	0,802	0,756	0,705	0,756	0,697	0,802	0,85	0,841
T	17,8	15,8	17,5	14,4	15,3	20,1	15,8	14,1	14,4
Degradação (%)	24%	25%	23%	39%	33%	48%	19%	13%	17%

O fotocatalisador K apresentou uma eficiência máxima de 48%, seguido dos fotocatalisadores P25 e T, com degradação de 25% e 19% respectivamente.

A Figura 26 mostra a degradação do azul de metileno com o fotocatalisador K, comparado com a solução inicial.

Figura 27. Comparativo da degradação do azul de metileno com o catalisador K



Fonte: Do Autor, 2023.

Na Tabela 11 são apresentados os resultados da degradação fotocatalítica da rodamina B para a aplicação por aerografia e impressão digital dos fotocatalisadores P25, K e T em gramatura pré-estabelecida de 0,45g/m<sup>2</sup>, com queima das placas a 750 °C por 30min, com a aplicação da camada intermediária da frita de baixa temperatura de amolecimento.

Tabela 11. Degradação fotocatalítica da rodamina B para os catalisadores P25, K e T com aplicação 0,45 g/m<sup>2</sup>

Amostra	P1	P2	P3	K1	K2	K3	T1	T2	T3
2 h / escuro									
A	0,467	0,473	0,481	0,473	0,48	0,477	0,479	0,484	0,474
T	34,1	33,7	33	33,7	33,1	33,1	33,2	32,8	33,3
3 h (180 min)									
A	0,345	0,379	0,345	0,336	0,345	0,338	0,41	0,386	0,402
T	45,2	41,9	45,2	39,7	45,2	46,1	38,9	39,2	42,2
Degradação (%)	26%	25%	28%	41%	39%	41%	14%	20%	18%

Fonte: Do Autor, 2023.

O fotocatalisador K apresentou uma eficiência máxima de 41%, seguido dos fotocatalisadores P25 e T, com degradação de 28% e 20% respectivamente. A Figura 27 mostra a degradação da rodamina B com o fotocatalisador K, comparado com a solução inicial.

Figura 28. Comparativo da degradação rodamina B com o catalisador K



Fonte: Do Autor, 2023.

Na Tabela 12 são apresentados os resultados da degradação fotocatalítica do defensivo agrícola atrazina para a aplicação por aerografia e impressão digital dos fotocatalisadores P25, K e T em gramatura pré-estabelecida de 0,45g/m<sup>2</sup>, com queima das placas a 750 °C por 30min, com a aplicação da camada intermediária da frita de baixa temperatura de amolecimento.

Tabela 12. Degradação fotocatalítica do defensivo agrícola atrazina para os catalisadores P25, K e T com aplicação 0,45 g/m<sup>2</sup>

Amostra	P1	P2	P3	K1	K2	K3	T1	T2	T3
2 h / escuro									
A	0,88	0,89	0,872	0,959	0,897	0,969	0,957	0,979	0,889
T	13,1	12,8	13,3	11	12,6	10,8	11	10,5	12,8
3 h (180 min)									
A	0,75	0,765	0,756	0,814	0,744	0,807	0,885	0,88	0,873
T	17,8	17,4	17,5	15,3	18	15,6	13,2	13,1	13,3
Degradação (%)	15%	16%	13%	18%	21%	20%	8%	10%	2%

Fonte: Do Autor, 2023

O fotocatalisador K apresentou uma eficiência máxima de 21%, seguido dos fotocatalisadores P25 e T, com degradação de 16% e 10% respectivamente.

Na Tabela 13 são apresentados os resultados da degradação fotocatalítica do fármaco dipirona para a aplicação por aerografia e impressão digital dos fotocatalisadores P25, K e T em gramatura pré-estabelecida de 0,45g/m<sup>2</sup>, com queima das placas a 750 °C por 30min, com a aplicação da camada intermediária da frita de baixa temperatura de amolecimento. O fotocatalisador K apresentou uma eficiência máxima de 15%, seguido dos fotocatalisadores P25 e T, com degradação de 5% e 3% respectivamente.

Tabela 13. Degradação fotocatalítica do fármaco dipirona para os catalisadores P25, K e T com aplicação 0,45 g/m<sup>2</sup>

Amostra	P1	P2	P3	K1	K2	K3	T1	T2	T3
2 h / escuro									
A	0,795	0,793	0,779	0,788	0,792	0,799	0,807	0,808	0,808
T	16	15,9	16,6	16,3	16,2	15,2	15,6	15,6	15,6
3 h (180 min)									
A	0,755	0,765	0,756	0,708	0,704	0,696	0,807	0,789	0,786
T	17,8	17,4	17,5	19,8	19,7	20,1	15,6	16,3	16,4
Degradação (%)	5%	4%	3%	11%	13%	15%	0%	2%	3%

Fonte: Do Autor, 2023

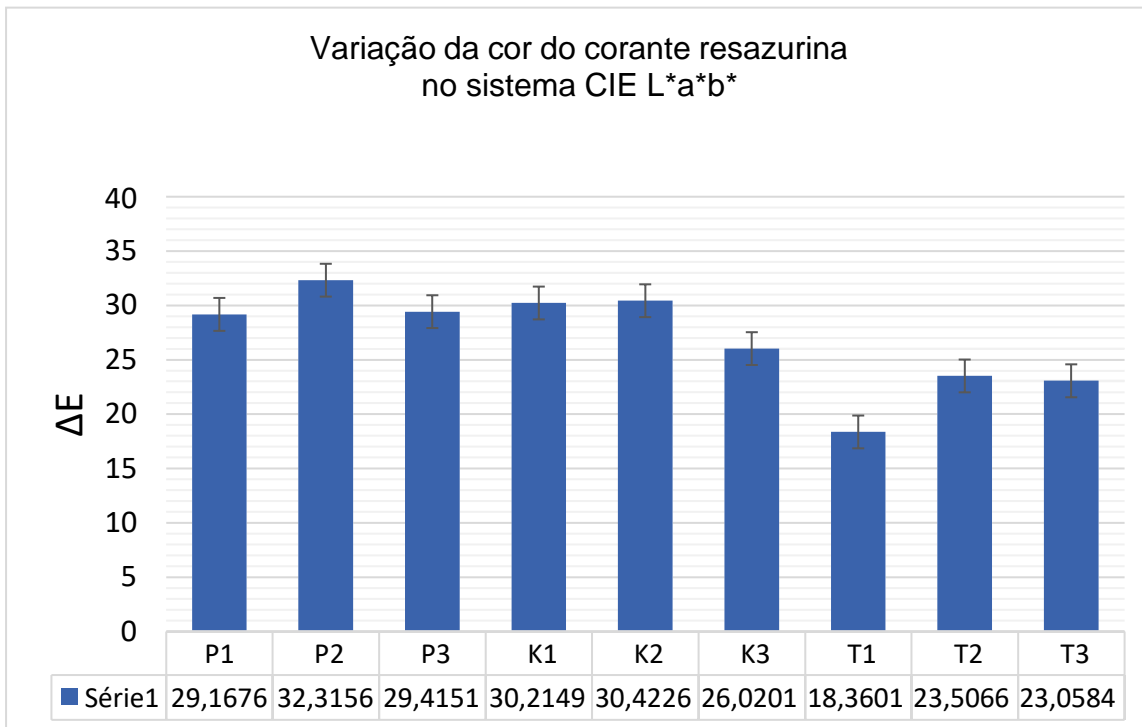
Na Tabela 14 são apresentados os resultados da variação de cor do corante resazurina para a aplicação por aerografia e impressão digital dos fotocatalisadores P25, K e T em gramatura pré-estabelecida de 0,45g/m<sup>2</sup>, com queima das placas a 750 °C por 30min, com a aplicação da camada intermediária da frita de baixo ponto de fusão. O fotocatalisador P25 apresentou uma eficiência máxima de 32%%, seguido dos fotocatalisadores K e T, com degradação de 30% e 23% respectivamente, provando mais uma vez que o fotocatalisador T, tem menor eficiência na degradação dos compostos quando comparado ao P25 e K, conforme demonstra a figura a seguir.

Tabela 14. Variação do corante resazurina para os catalisadores P25, K e T

2 horas escuro			Após 3 horas				
	L1	a1	b1		L2	a2	b2
P1	51,5	-1,45	-19,69	P1	64,75	2,45	6
P2	55,69	-6	-19,88	P2	73,77	0,75	6,04
P3	51,1	-5,05	-19,76	P3	63,65	3,02	5,59
K1	46,62	-4,22	-25,52	K1	63,8	0,14	-1,05
K2	49,03	-4,6	-21,01	K2	68,59	-0,19	1,87
K3	58,89	-10,41	-26,64	K3	72,3	2,71	-8,61
T1	61,28	-10,26	-24,61	T1	66,76	0,09	-10,47
T2	62,17	-8,06	-24,1	T2	74,47	-1,09	-5,32
T3	52,81	-5,43	-18,35	T3	70,11	-0,12	-4,06

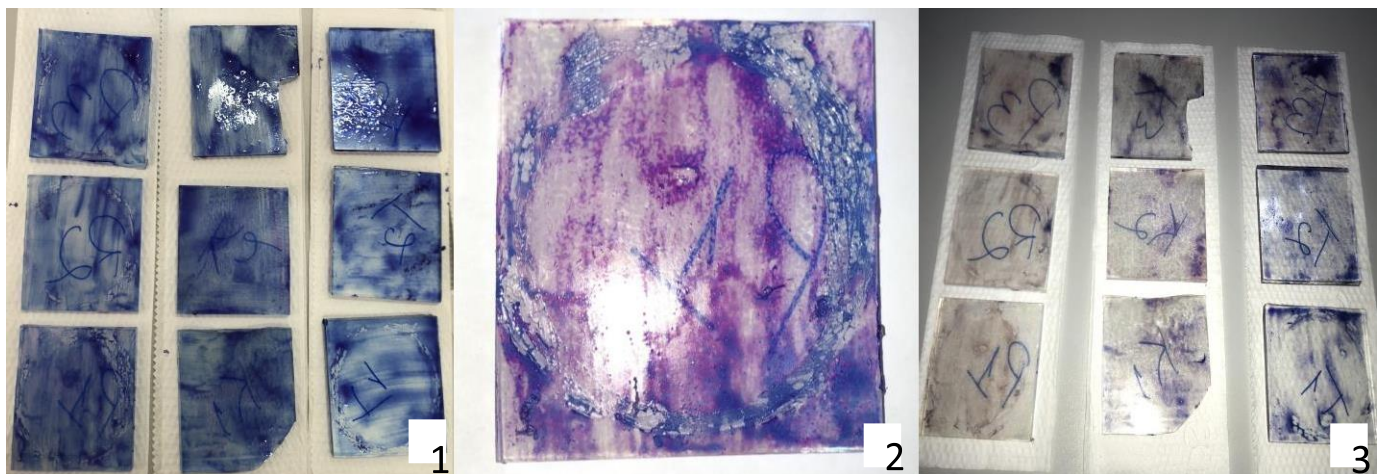
Fonte: Do Autor, 2023.

Figura 29: Variação da cor do corante resazurina



Fonte: Do autor. 2023.

Figura 30: Degradação do corante resazurina: (1) no escuro por 2 horas, (2) após decorrido 1 hora da degradação e (3) após término do ensaio.



Fonte: Do autor. 2023.

## 7. CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos conclui-se que a degradação dos corantes azul de metileno, rodamina B e resazurina, e também do defensivo agrícola atrazina e fármaco dipirona, através dos fotocatalisadores P25, K e T é viável e eficiente, com baixa contaminação dos precursores.

Com relação as análises realizadas por DRX, a amostra com o fotocatalisador P25 foram identificados 57,1% da fase anatásio e 42,9% fase rutilo. Os outros dois fotocatalisadores K e T não foi possível identificar as fases na análise de espectrometria, porem nas análises de espectrometria ao infravermelho por transformada de fourier (ftir/atr) aparecem as ligações que são correspondentes de titânio e oxigênio e também as ligações correspondentes as fases de anatásio e rutilo.

Pelas micrografias ficou comprovado que há a necessidade de uma camada intermediária de uma frita de baixo ponto de fusão para que as nanopartículas de dióxido de titânio fiquem ancoradas nas placas para que haja eficiência de atividade fotocatalítica.

Os resultados mostram que a deposição de nanopartículas de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) por aerografia e impressão digital são eficientes. Os resultados dos testes de atividade fotocatalítica sob radiação UV-A comprovam que as placas possuem eficiência de degradação do catalisador K de até 48% para o corante azul de metileno, enquanto para o corante rodamina B é observada degradação máxima de 41 % para o mesmo catalisador. Para o corante resazurina com deposição de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> (P25), nota-se uma eficiência de até 32% na degradação com o catalisador P25. Para o defensivo agrícola atrazina, utilizando o catalisador K, a eficiência máxima de degradação foi de aproximadamente 21%. Para o fármaco dipirona, usando-se o mesmo catalisador K, a eficiência máxima de degradação foi 15%.

Com os resultados obtidos neste trabalho realizado comprovou-se que o método de aplicação de camadas fotoativas de dióxido de titânio por aerografia e impressão digital possui eficiência é eficaz para a degradação de poluentes emergentes e corantes de uso industrial.

## 8. REFERÊNCIAS

AKPAN, Uduak G.; HAMEED, Bassim H. **Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts: a review.** *Journal of hazardous materials*, v. 170, n. 2-3, p. 520-529, 2009.

ANANTH, S. et al. **Direct synthesis of natural dye mixed titanium dioxide nano particles by sol-gel method for dye sensitized solar cell applications.** *Optik- International Journal for Light and Electron Optics*, v. 125, n. 1, p. 495-498, 2014.

AQUINO, S. F.; BRANDT, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. L. **Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura.** *Engenharia Sanitária e ambiental*. v. 18, n. 3, 2013.

AZBAR, N; YONAR, T.; KESTIOGLU, K. **Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from apolyester and acetate fiber dyeing effluent.** *Chemosphere*, v. 55,n. 1, p. 35-43, 2004.

BANERJEE, Swagata; DIONYSIOU, Dionysios D.; PILLAI, Suresh C. **Self-cleaning applications of TiO<sub>2</sub> by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 176, p. 396-428, 2015.

BOCZKAJ, Grzegorz; FERNANDES, André. **Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: a review.** *Chemical Engineering Journal*, v. 320, p. 608-633, 2017.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011a. **Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.**

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005. **Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.** Publicada no DOU nº 053, 2005.

BRITO, Núbia Natália; SILVA, Victor Borges Marinho. **Processo oxidativo avançado e sua aplicação ambiental.** REEC-Revista Eletrônica de Engenharia **Civil**, v. 3, n. 1, 2012.

BUDDEE, Supat et al. **Curcumin-sensitized TiO<sub>2</sub> for enhanced photodegradation of dyes under visible light.** Journal of nanoparticle research, v. 16, n. 4, p. 2336, 2014.

BYRNE, Ciara; SUBRAMANIAN, Gokulakrishnan; PILLAI, Suresh C. **Recent advances in photocatalysis for environmental applications.** Journal of environmental chemical engineering, v. 6, n. 3, p. 3531-3555, 2018.

Chen, T., et al., 2014. **Genotoxicity of titanium dioxide nanoparticles.** Journal of Food and Drug Analysis. 22, 95-104.

CIOLA, Remolo. **Fundamentos da catálise.** Fundamentos da catálise. EDUSP/Moderna, 1981.

Csepregi R, Lemli B, Kunsági-Máté S, Sente L, Kőszegi T, Németi B, Poór M. **Complex Formation of Resorufin and Resazurin with B-Cyclodextrins: Can Cyclodextrins Interfere with a Resazurin Cell Viability Assay Molecules.** 2018 Feb 10;23(2):382.

DAMBOURNET, Damien; BELHAROUAK, Ilias; AMINE, Khalil. **Tailored preparation methods of TiO<sub>2</sub> anatase, rutile, brookite: mechanism of formation and electrochemical properties.** Chemistry of materials, v. 22, n. 3, p. 1173-1179, 2009.

DENG, Yang; ZHAO, Renzun. **Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment.** Current Pollution Reports , v. 1, n. 3, p. 167-176, 2015.

DEVI, R. Sharmila; VENCKATESH, R.; SIVARAJ, Rajeshwari. **Synthesis of titanium dioxide nanoparticles by sol-gel technique.** International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology, v. 3, n. 8, p. 15206- 15211, 2014

DEWIL, Raf et al. **New perspectives for advanced oxidation processes.** Journal of environmental management, v. 195, p. 93-99, 2017.

DISNER, G. R.; CESTARI, M. M. **NANOCIÊNCIA & NANOTECNOLOGIA.** Evidência, [S.l.], v. 16, n. 1, p. 71–76, 2016.

EICKHOFF, P.; HEINECK, I.; SEIXAS, L. J. **Gerenciamento e destinação final de medicamentos: uma discussão sobre o problema.** Revista Brasileira de Farmácia. v. 90, n.1, p. 64-68, 2009.

ETACHERI, Vinodkumar et al. **Visible-light activation of TiO<sub>2</sub> photocatalysts:Advances in theory and experiments.** Journal of Photochemistry and PhotobiologyC: PhotochemistryReviews, v. 25, p. 1-29, 2015.

FATTA-KASSINOS, D; VASQUEZ, MI; KÜMMERER, K. **Transformation products of pharmaceuticals in surface waters and wastewater formed during photolysis and advanced oxidation processes – Degradation, elucidation of byproducts and assessment of their biological potency.** Chemosphere, v. 85, n. 5, p. 693- 709, 2011.

FRANÇA, Marcela Dias. **Síntese e caracterização de óxidos semicondutores com atividade fotocatalítica ampliada, para aplicação em fotocatalise heterogênea solar.** Tese (Doutorado em Química) 2015. 107 p. Universidade Federal de Uberlândia.

FUJISHIMA, Akira; HONDA, Kenichi. **Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode.** nature, v. 238, n. 5358, p. 37, 1972.

FUJISHIMA, Akira; RAO, Tata N.; TRYK, Donald A. **Titanium dioxide photocatalysis.** Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry reviews, v. 1, n. 1, p. 1-21, 2000.

GASPARINI, J. C.; GASPARINI, A. R.; FRIGIERI, M. C. **Estudo do descarte de medicamentos e consciência ambiental no município de Catanduva-SP.** Ciência & Tecnologia: FATEC-JB, v.2, n. 1, p. 38-51, 2011

GLAZE, William H. **Drinking-water treatment with ozone.** Environmental science &technology, v. 21, n. 3, p. 224-230, 1987.

GUPTA, Shipra; TRIPATHI, Manoj. **A review on the synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles by solution route.** Open Chemistry, v. 10, n. 2, p. 279-294, 2012.

HAN, Fang et al. **Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: a review.** Applied Catalysis A: General, v. 359, n.1-2, p. 25-40, 2009.

Hao, L., et al., 2009. **Effect of sub-acute exposure to TiO<sub>2</sub> nanoparticles on oxidative stress and histopathological changes in Juvenile Carp (Cyprinus carpio).** Journal of Environmental Sciences. 21, 1459-1466.

HERRMANN, J.-M. **Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications.** In honor of Pr. RL Burwell Jr.(1912–2003), Former Head of Ipatieff Laboratories, Northwestern University, Evanston (Ill). Topics in Catalysis, v. 34, n. 1- 4, p. 49-65, 2005.

HERRMANN, Jean-Marie. **Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants.** Catalysis today, v.53, n. 1, p. 115-129, 1999.

HOPPE, T.R.G.; ARAÚJO, L. E. B. **Contaminação do meio ambiente pelo descarte inadequado de medicamentos vencidos ou não utilizados.** Monografias Ambientais, v.6, n.6, 2012. JOÃO, W. S. J. Descarte de medicamentos. Pharmacia Brasileira, n.82, 2011.

HOSEINZADEH, Tahereh et al. **Microstructure, fractal geometry and dye-sensitized solar cells performance of CdS/TiO<sub>2</sub> nanostructures.** Journal of Electroanalytical Chemistry, 2018.

Hossain, F., et al., 2014. **Antimicrobial nanomaterials as water disinfectant: Applications, limitations and future perspectives.** Science of The Total Environment. 466–467, 1047-1059

JIANG, Ping et al. **An easily sedimentable and effective TiO<sub>2</sub> photocatalyst for removal of dyes in water.** Separation and Purification Technology, v. 122, p. 128- 132, 2014.

JIMMY, C. Yu et al. **Preparation of highly photocatalytic active nano-sized TiO<sub>2</sub> particles via ultrasonic irradiation.** Chemical Communications, n. 19, p. 1942- 1943, 2001.

Journal of Industrial and Engineering Chemistry, v. 19, n. 6, p. 1761- 1769, 2013.  
KLAVARIOTI, Maria; MANTZAVINOS, Dionissios; KASSINOS, Despo. **Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes.** Environment international, v. 35, n. 2, p. 402-417, 2009.

KONDARIDES, Dimitris I. **Photocatalysis, in Catalysis**, Ed. Gabriele Centi, in Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS), Developed under the Auspices of the UNESCO, EOLSS Publishers, Oxford, UK. 2010.

KUMAR, Azad; PANDEY, Gajanan. **A review on the factors affecting the photocatalytic degradation of hazardous materials.** Material Sci & Eng Int J, v. 1, n. 3, p. 106-114, 2017.

KUMARA, N. T. R. N. et al. **Recent progress and utilization of natural pigments in dye sensitized solar cells: A review.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 78, p. 301-317, 2017.

LANDROCK, Arthur H. **Additives, fillers and reinforcements**. In: Handbook of Plastic Foams. 1995. p. 278-315.

LAMEIRA, V. **Estudo dos efeitos ecotoxicológicos dos fármacos paracetamol e dipirona sódica para organismos aquáticos**. 2012, 266f. Tese (doutorado em Ciências na área de tecnologia nuclear) – Autarquia Associada a Universidade de São Paulo, 2012.

LEE, Kang Ryeol et al. **Photocatalytic Characteristics of Nanometer-Sized Titania Powders Fabricated by a Homogeneous-Precipitation Process**. Journal of the American Ceramic Society, v. 85, n. 2, p. 341-345, 2002.

LEE, Seul-Yi; PARK, Soo-Jin. **TiO<sub>2</sub> photocatalyst for water treatment applications**.

LIU, Robert et al. **Synthesis and bactericidal ability of TiO<sub>2</sub> and Ag-TiO<sub>2</sub> prepared by coprecipitation method**. International Journal of Photoenergy, v. 2012, 2012.

LU, Dan; ZHANG, Gaoke; WANG, Junting. **Facile synthesis of anatase titania microspheres by a novel pyrolysis method and their photocatalytic properties**. Materials Science in Semiconductor Processing, v. 27, p. 985-993, 2014.

MAZZARINO, Italo; PICCININI, Paola. **Photocatalytic oxidation of organic acids in aqueous media by a supported catalyst**. Chemical engineering science, v. 54, n. 15-16, p. 3107-3111, 1999.

MIYAUCHI, Tomohiko et al. **The enhanced characteristics of osteoblast adhesion to photofunctionalized nanoscale TiO<sub>2</sub> layers on biomaterials surfaces.** *Biomaterials*, v. 31, n. 14, p. 3827-3839, 2010.

NAKATA, Kazuya; FUJISHIMA, Akira. **TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Design and applications.** *Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 13, n. 3, p. 169-189, 2012.

NAN, Hui et al. **Studies on the optical and photoelectric properties of anthocyanin and chlorophyll as natural co-sensitizers in dye sensitized solar cell.** *Optical Materials*, v. 73, p. 172-178, 2017.

NOGUEIRA, Raquel Fernandes Pupo et al. **Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton.** *Química Nova*, p. 400-408, 2007.

OTURAN, Mehmet A.; AARON, Jean-Jacques. **Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications.** A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 44, n. 23, p. 2577-2641, 2014.

PELAEZ, Miguel et al. **A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 125, p. 331-349, 2012.

**Processing and toxicology of annatto (*Bixa orellana* L.).** *Journal of Food Science and Technology*, v. 40, n. 2, p. 131-141, 2003.

RATHOD, P. B.; NEMADE, K. R.; WAGHULE, S. A. **Study of Structure and Opticalfor Chemically Synthesized Titanium Dioxide Nanoparticles**. 2015.

SCOTTER, Michael J. **Characterisation of the coloured thermal degradationproducts of bixin from annatto and a revised mechanism for their formation**. Food Chemistry, v.53, n. 2, p. 177-185, 1995.

SHAJUDHEEN, VP Muhamed et al. **A simple chemical precipitation method of titanium dioxide nanoparticles using polyvinyl pyrrolidone as a capping agent and theircharacterization**. Int. Sci. Index Chem. Mol. Eng, v. 10, n. 5, 2016.

SILVA, William Leonardo da. **Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica decatalisadores nanoestruturados de TiO<sub>2</sub> dopados com metais**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) 2012. 100 p. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

TAN, Huaqiao et al. **A facile and versatile method for preparation ofcolored TiO<sub>2</sub>with enhanced solar-driven photocatalytic activity**.Nanoscale, v. 6, n. 17, p. 10216-10223, 2014.

TCHOBANOGLIOUS, George; BURTON, Franklin L.; STENSEL,H. David. TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. de F. **Processos oxidativos avançados:conceitos teóricos**. Caderno temático, v. 3, p. 83, 2004.

TRIPATHI, Anand Kumar et al. **Synthesis based structural and optical behavior of anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles**. Materials Science in Semiconductor Processing, v. 23, p. 136-143, 2014.

VAN DRIEL, B. A. et al. **A quick assessment of the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> pigments — From lab to conservation studio.** Microchemical Journal, v. 126, p. 162-171,2016.

VIJAYALAKSHMI, R.; RAJENDRAN, V. **Synthesis and characterization of nano- TiO<sub>2</sub> via different methods.** Archives of Applied Science Research, v. 4, n. 2, p. 1183-1190, 2012.

**Wastewater engineering treatment and reuse.** Boston, US: McGraw-Hill Higher Education, 2003.

ZIOLLI, Roberta Lourenço et al. **Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO<sub>2</sub>.** Química Nova, v. 21, n. 3, p. 319-325, 1998.

