

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**Produção de micropartículas ocas e porosas de
TiO₂ pelo método “core-shell” para aplicação
em processos de fotocatalise heterogênea**

Autor: **Henrique Vitor de Oliveira**
Orientador: Rodnei Bertazzoli

125/2009

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Produção de micropartículas ocas e porosas de TiO₂ pelo método “core-shell” para aplicação em processos de fotocatalise heterogênea

Autor: Henrique Vitor de Oliveira
Orientador: Rodnei Bertazzoli

Curso: Engenharia Mecânica
Área de Concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Dissertação de mestrado acadêmico apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Campinas, 2009
S.P. – Brasil
i

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

OL41p Oliveira, Henrique Vitor
Produção de micropartículas ocas e porosas de TiO₂ pelo método core shell para aplicação em processos de fotocatalise heterogênea / Henrique Vitor de Oliveira. -- Campinas, SP: [s.n.], 2009.

Orientador: Rodnei Bertazzoli.
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Óxido de titânio. 2. Fotocatalise heterogênea. 3. Estradiol. I. Bertazzoli, Rodnei. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

Título em Inglês: Production of hollows and porous microparticules of TiO₂ for core shell method to application in heterogenous fotocatalysis process

Palavras-chave em Inglês: Titanium dioxide, Heterogenous fotocatalysis, Estradiol

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Titulação: Mestre em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: Christiane de Arruda Rodrigues, Edson Tomaz

Data da defesa: 11/12/2009

Programa de Pós Graduação: Engenharia Mecânica

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

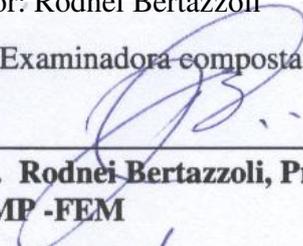
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO

**Produção de micropartículas ocas e porosas de
TiO₂ pelo método “core-shell” para aplicação
em processos de fotocatalise heterogênea**

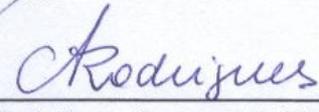
Autor: Henrique Vitor de Oliveira

Orientador: Rodnei Bertazzoli

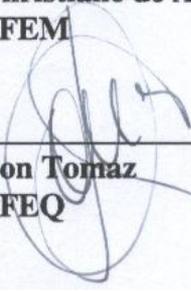
A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:



Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli, Presidente
UNICAMP - FEM



Profa. Dra. Christiane de Arruda Rodrigues
UNICAMP - FEM



Prof. Dr. Edson Tomaz
UNICAMP - FEQ

Campinas 11 de dezembro de 2009

Agradecimentos

Agradeço ao meu orientador pela oportunidade do mestrado, aos meus pais pelos incentivos aos estudos, aos colegas do laboratório pelas inúmeras ajudas e demais amigos e namorada.

Resumo

OLIVEIRA, Henrique Vitor, *Produção de micropartículas ocas e porosas de TiO₂ pelo método “core shell” para aplicação em processos de fotocatalise heterogênea*. 2009. 73 p.

Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

Por meio da técnica “core shell” foram produzidas micropartículas ocas e porosas de óxido de titânio IV (TiO₂) para a utilização em processos de fotocatalise heterogênea. Inicialmente foram sintetizadas as matrizes de carbonato de cálcio (CaCO₃) por meio da técnica de precipitação reativa, a qual baseia-se na interação do reagente aquoso hidróxido de cálcio com o gás dióxido de carbono em um meio poroso rotativo, em uma montagem do tipo da Máquina de Higee. Em seguida, as matrizes de carbonato de cálcio foram imersas em uma solução de um precursor polimérico de isopropóxido de titânio, prosseguindo com as etapas de secagem do solvente e calcinação. A seguir, o conjunto matriz-revestimento foi imerso em solução de ácido clorídrico para a dissolução do carbonato, dando origem às partículas ocas e porosas de TiO₂. O pó resultante foi caracterizado por difração de R-X e microscopia eletrônica de varredura. Na seqüência, foi usado em um processo de fotocatalise heterogênea para a degradação do 17 β-estradiol. A eficiência da degradação foi acompanhada por cromatografia líquida de alto desempenho.

Palavras Chave

- Estradiol, Óxido de Titânio, Fotocatalise Heterogênea

Abstract

OLIVEIRA, Henrique Vitor, *Production of hollows and porous microparticules of TiO₂ for “core shell” method to application in heterogenous fotocatalysis process*. 2009. 73 p.

Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

In this investigation, hollow and porous microparticules of titanium dioxide IV (TiO₂) were produced using a “core shell” system in which calcium carbobate microparticules were used as templates. Initially, templates of calcium carbonate (CaCO₃) were synthesized using the technique of reactive precipitation, which is based in the interaction between the calcium hidroxide aqueous reagent and the carbon dioxide. Reaction took place in a Hige Machine type with a rotative porous element. In a sequence, the templates was immersed in a polimeric precursor solution of titanium isopropoxide, following the steps of solvent drying and calcination. Then, calcium carbonate matrix were remove by immersion in a hydrochloric acid solution. Final product was hollow and porous microparticules of TiO₂. The powder was used in a heterogeneous fotocatalysis process for degradation 17 β-estradiol. The efficiency of degradation was accompanied by high performace liquid chromatography.

Key Words

Estradiol, Titanium Dioxide, Heterogenous Fotocatalysis

Lista de Ilustrações

1.1 Estrutura Molecular do E1, E2, EE2 e DES	02
3.1 Decaimento da concentração normalizada de Estradiol em função do tempo de tratamento de fotólise usando um simulador da luz solar	13
3.2 Decaimento de absorbância em amostra de etinilestradiol ozonizada em diferentes valores de pH, como função da concentração de ozônio	14
3.3 Degradação do estradiol em diferentes condições: 1-Fotólise na presença de peróxido de hidrogênio, 2- Fotocatálise com α -FeOOH, 3- Catálise com α -FeOOH e H ₂ O ₂ sem incidência de luz, 4- Fotocatálise com goetita e H ₂ O ₂ , 5- Fotocatálise com α -FeOOH e H ₂ O ₂	15
3.4 Degradação do Estradiol citada por Coleman et al	16
4.1 Visão esquemática da máquina de Hige composto de (1) injetor, (2) meio poroso, (3) rotor, (4) invólucro, (5) entradas de gás, (6) saída de produtos e excesso de gás e (7) borrifadores.	19
4.2 Vista do borrifador (esquerda) e injetor (direita)	20
4.3 Meio poroso de carbono vítreo reticulado 80ppi	21
4.4 Representação do rotor	22
4.5 Ilustração da montagem rotor e meio poroso	22
4.6 Representação do invólucro (esquerda) e da tampa (tampa)	24
4.7 Esquema de Montagem da Máquina de Hige com seus principais componentes	25
4.8 Diagrama do fator de compressibilidade	28
4.9 Representação da partícula oca e porosa de óxido de titânio	36
4.10 Esquema de Montagem do Reator Fotocatalítico	39

4.11 Caracterização da lâmpada ultravioleta para três comprimentos de onda: 254,312 e 365 nm	40
5.1 Gráfico da variação da Dimensão das Partículas de Carbonato de Cálcio	44
5.2 Microscopia eletrônica de varredura das partículas de carbonato de cálcio	45
5.3 Microscopia óptica do carbono vítreo reticulado usado com meio poroso rotativo na reação do hidróxido de cálcio com dióxido de carbono	46
5.4 Morfologia das Micropartículas de Óxido de Titânio	47
5.5 Gráfico da difração de raio-X do óxido de titânio 100% de anatase	48
5.6 Gráfico da difração de raio-X do óxido de titânio com parcela de rutilo	50
5.7 Ensaio de degradação para quatro diferentes condições: fotólise, TiO ₂ com 36% de rutilo, TiO ₂ com 100% anatase e P25 da Degussa com 30% de rutilo	52
5.8 Cromatograma da degradação do estradiol por fotólise	53
5.9 Cromatografia da degradação do estradiol utilizando óxido de titânio com aproximadamente 36% de rutilo	54
5.10 Cromatografia da degradação do estradiol utilizando óxido de titânio P25 da Degussa	55
5.11 Cromatografia da degradação do estradiol utilizando óxido de titânio 100% anatase	55
5.12 Degradação normalizada para 64% de anatase e 36% de rutilo, 100% de anatase e P25 da Degussa com 70% de anatase e 30% de rutilo	56

Lista de Tabelas

3.1 Semicondutores e seus Band Gap	08
4.1 Parâmetros fixados para a Máquina de Hígee	33
4.2 Parâmetros dos patamares de temperatura na formação apenas de anatase	38
4.3 Parâmetros dos patamares de temperatura na formação de anatase/ rutilo	39
5.1 Principais planos de Refração para cada Estrutura	48
5.2 Respostas fornecidas pelo algoritmo para amostra com apenas anatase	49
5.3 Respostas Fornecidas pelo algoritmo para amostra com parcela de rutilo	51

Lista de Abreviaturas e Siglas

Letras Latinas

d – Diâmetro	[m]
e – Espessura	[m]
h – Constante de Planck – $6,63 \cdot 10^{-34}$	[J · s]
e⁻ – Elétron	
h⁺ – Lacuna	
K – Temperatura	[°K]
m – Massa	[g]
M – Massa total	[g]
MM – Massa molar	[g/mol]
n – Número de moles	[mols]
<i>ṅ</i> – Vazão molar	[mols/s]
N – Número de partículas	
p – Pressão	[Pa]
R – Poluente	
\bar{R} – Constante Universal dos Gases	[J/ mol·K]
S – Solubilidade	[g/litro]
t – Tempo	[s]
T – Temperatura	[°C]
V – Volume	[m ³]
\bar{v} – Volume molar	

x – Molaridade do hidróxido de cálcio	[mols/litro]
X – Variáveis	
Xb – Média das variáveis	
y – Vazão volumétrica do hidróxido de cálcio	[litros/s]
z – Vazão volumétrica do CO ₂	[litros/s]
Z – Fator de compressibilidade	

Letras Gregas

θ – Ângulo de Difração	[°]
v – Comprimento de onda	[nm]
ρ – Densidade	[g/ml]

Subscritos

0 – Tempos inicial
ads – adsorvido
aq – Aquoso
A – Composto A
B – Composto B
BC – Banda de condução
BV – Banda de valência
c – Crítica
CaO – Óxido de cálcio
Ca(OH)₂ – Hidróxido de cálcio
CO₂ – Dióxido de Carbono
carbonato – Carbonato de cálcio
g – Gasoso
isopropóxido – Isopropóxido de titânio
l – Líquido
óxido – Óxido de titânio

R – Reduzida

s – Sólido

t - Total

Abreviações

ddp – Diferença de Potencial

E1 – Estrona

E2 – Estradiol

EE2 – Etinilestradiol

DES – Dietilstilbestrol

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

HPLC – Cromatografia líquida de alta performance

ppi – Poros por polegada linear

POA - Processos oxidativos avançados

PP – Polipropileno

rpm – Rotações por minuto

UVA – Raios ultravioleta de comprimento de onda de 320 a 400 nm

UVB – Raios ultravioleta de comprimento de onda de 290 a 320nm

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	01
2 OBJETIVOS	04
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	06
3.1 Processos Catalíticos Homogêneos	06
3.2-Processos Catalíticos Heterogêneos	07
3.3- Métodos para a Degradação do Estradiol	11
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	18
4.1-A Máquina de Higee	18
4.2- Reagentes Utilizados na Máquina de Higee	24
4.3-Operação da Máquina de Higee	25
4.4-Characterização das Micropartículas de Carbonato de Cálcio	26
4.5- Produção das Matrizes de Carbonato de Cálcio	27
4.6-Parâmetros de operação da Máquina de Higee	33
4.7-Limpeza da Máquina de Higee	34
4.8-Técnica para o Recobrimento das Micropartículas com Óxido de Titânio	34
4.9-Cálculo da Massa de Recobrimento do Carbonato de Cálcio com Óxido de Titânio	35
4.10-Parâmetros Utilizados na Obtenção do Revestimento de Óxido de Titânio	38
4.11-Reator de Fotocatálise Heterogênea	39
4.12-Characterização da Lâmpada Ultravioleta	40

4.13-Solução de 17 β -Estradiol	41
4.14-Métodos Analíticos para Detecção de 17 β -Estradiol	41
5 RESULTADOS	43
5.1- Produção e caracterização das partículas de Carbonato de Cálcio	43
5.2- Morfologia do Óxido de Titânio	46
5.3- Ensaio de Degradação	51
6 CONCLUSÕES	58
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	59
ANEXOS	63

Capítulo 1

Introdução

A evolução da indústria química possibilitou ao homem inúmeras vantagens que facilitaram o seu cotidiano e que hoje está presente na maioria dos processos da civilização moderna, desde um simples método para limpeza presente em um detergente até o complexo sistema para a produção de medicamentos. Porém, essa evolução não carregou consigo apenas facilidades e conforto. Trouxe junto com as inovações tecnológicas o descarte e o lixo dos processos produtivos.

Dessa forma, pode-se citar como resíduos descartados os disruptores endócrinos (DE), componentes que vêm sendo usados pela ciência como forma de interferir no sistema de liberação de hormônio e catalisadores celulares. Dentre estes, os estrógenos são considerados um dos mais prejudiciais aos sistemas aquáticos, e por isso sua concentração nesses meios deve ser estudada e mensurada adequadamente. Essas substâncias são eliminadas através da urina ou pela indústria farmacêutica e chegam aos corpos d'água através do esgoto não tratado. Exemplo de DE são: estrona (E1) e 17 β -estradiol (E2), considerados hormônios naturais (naturalmente excretados por mulheres a uma taxa de 3-20 μ g/pessoa/dia) [1-2], o 17 α etinilestradiol (EE2) e dietilstilbestrol (DES) que são considerados hormônios sintéticos e que estão presentes em pílulas anticoncepcionais [2,5]. Abaixo estão representadas as moléculas desses disruptores endócrinos.

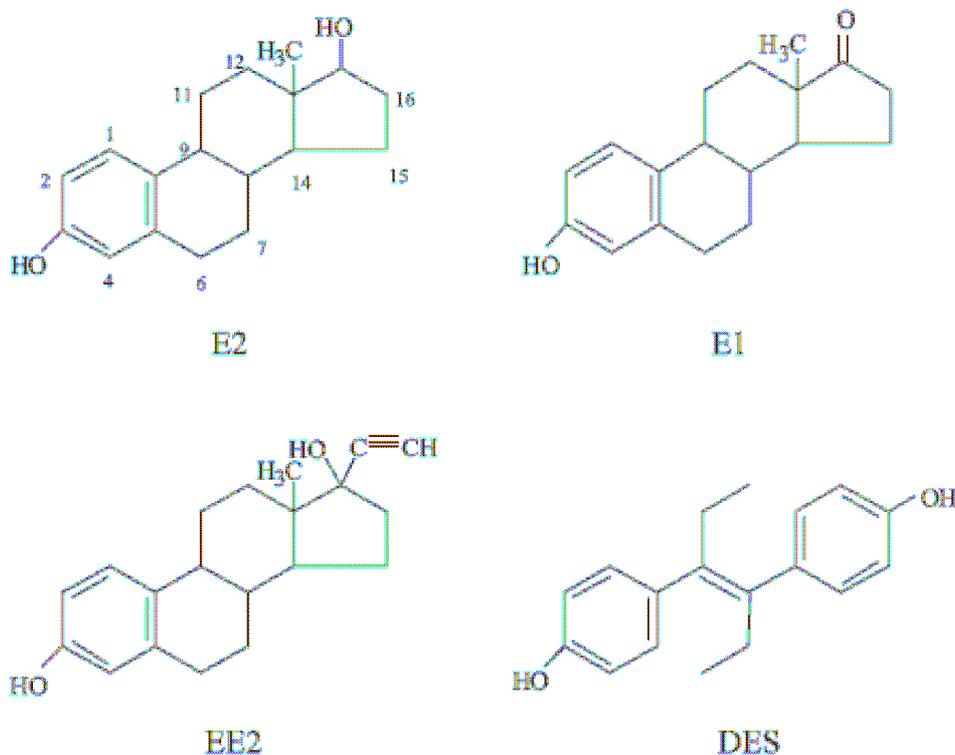


Figura 1.1 – Estrutura Molecular do E1, E2, EE2 e DES.

Dos estrógenos citados anteriormente, o 17 β -estradiol (E2) é aquele que possui a maior estrogenicidade (esteróide com caráter feminino mais acentuado) sendo que sua concentração usualmente detectada em ambientes aquáticos é abaixo de 2ng/L. Porém, há relatos de concentrações de até 64ng/L encontradas em esgotos [1]. Foi observado que o E2 apresenta uma atividade estrogênica em humanos à concentração de 41 ng/L porém, em algumas espécies de peixes, expostos a concentração de 1 ng/L de 17 β -estradiol, presenciou-se a produção de vitelogenina (proteína presente no vitelo de embriões e produzida por organismos fêmeas) em exemplares machos... Suas conseqüências para os organismos são: redução da quantidade de esperma nos machos, aumento da incidência de câncer de mama, alteração na taxa de reprodução, feminilização em machos e até mesmo efeitos neurológicos. Embora tenha um efeito mais ameno nos organismos adultos, Zhang et al afirma que os efeitos são mais drásticos quando as proles ficam expostas a essas substâncias[2].

Os métodos atuais de tratamento de esgoto não eliminam completamente essas substâncias da água. A técnica usualmente utilizada para o tratamento dos resíduos é o sistema de lodo ativado em condições aeróbicas. Segundo Coleman et al [3], as bactérias utilizadas neste processo produzem enzimas (β -glucuronidase) capazes de degradar estes esteróides. O processo é iniciado já no envio do esgoto à estação de tratamento (nos dutos) e continuado nela. Os microorganismos são capazes de diminuir a estrogenicidade dos esteróides e, durante o processo, alguns estrógenos como o E2 são degradados e liberam subprodutos como o E1, o qual é degradado mais lentamente. Embora algumas estações de tratamento consigam remover grande parte dos esteróides presentes nos efluentes, considerável parcela dos estrógenos não são quebrados sendo eliminados para as vias fluviais [4].

Devido ao elevado tempo para a degradação dos esteróides e a quantidade ainda lançada sem sofrer tratamento nas vias fluviais, é possível notar o problema que isso implica quando analisadas regiões que possuem rede fluvial limitada, em que um mesmo rio atravessa várias cidades, estados ou mais de um país recebendo seus dejetos (tratados pelo método convencional).

Para tanto, novas técnicas de tratamento estão emergindo com o objetivo de degradar estrógenos e demais poluentes orgânicos, como aquelas citadas e comentadas por Feng et. al [4], denominadas de *processos oxidativos avançados* (POAs). Consistem basicamente na geração de uma espécie reativa, como os radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$), que oxidam poluentes orgânicos de forma instantânea [2]. Os POAs são divididos em processos catalíticos homogêneos e processos catalíticos heterogêneos, os quais serão comentados logo a seguir.

Capítulo 2

Objetivos

Por tratar-se de um processo de catálise heterogênea que envolve processos de excitação por incidência externa de radiação e processos de adsorção, a área superficial do catalisador é um parâmetro importante no aumento da eficiência e velocidade das reações envolvidas. Assim o principal objetivo deste trabalho é produzir micropartículas de óxido de titânio ocas e porosas para aplicação em processos de fotocatalise heterogênea.

Como objetivos secundários podemos elencar:

1. Desenvolvimento de um processo para a produção de partículas matrizes (“templates”) de carbonato de cálcio usando a técnica de precipitação reativa onde o reagente líquido hidróxido de cálcio entra em contato com o reagente gasoso dióxido de carbono. A reação ocorrerá no interior de um meio poroso rotativo, tipo máquina de Higee.

2. Desenvolvimento de um processo para obtenção de partículas ocas e porosas de TiO_2 . O crescimento de filmes de óxido de titânio será feito por decomposição térmica de precursores poliméricos em torno das matrizes de carbonato de cálcio. Em seguida, as matrizes de carbonato de cálcio serão dissolvidas em ácido clorídrico, resultando em partículas ocas e porosas de uma pasta à base do precursor polimérico, para depois ser calcinada e obter o óxido de titânio. Como consequência deste processo de preparação, espera-se um catalisador com área muito superior para as reações envolvidas na fotocatalise heterogênea.

3. Caracterizar a morfologia e a composição das partículas de TiO_2 . A morfologia das partículas de TiO_2 serão analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com o objetivo de verificar a aparência oca e porosa das mesmas. Para a caracterização das fases

presentes neste material será utilizado o método de difração de Raio-X, e a partir de tabelas contendo os ângulos de difração e as fases correspondentes a cada um é possível analisar quais delas estão presentes na amostra.

4. Utilizar o pó de TiO_2 obtido em um processo de foto-catálise heterogênea. A etapa final será utilizar o óxido de titânio em um reator em que, por meio da incidência de luz ultravioleta, avaliar-se-á a eficiência do catalisador na degradação do 17β -estradiol. A avaliação do método será feita por técnica de cromatografia líquida de alta performance (HPLC).

Capítulo 3

Revisão Bibliográfica

3.1- Processos Catalíticos Homogêneos

A primeira citação dada por Feng et. al [4] refere-se à métodos convencionais de fotólise direta e degradação de algas as quais, segundo o autor, apresentam baixa eficiência de degradação e oxidação incompleta. São exemplos de métodos de fotólise direta o O₃/UVA (ozônio com incidência ultravioleta) e H₂O₂/UVA (peróxido de hidrogênio com incidência ultravioleta), os quais apresentam o inconveniente de requerer comprimentos de onda inferior a 300 nm para a geração eficiente de radicais hidroxila. Para contornar esse problema é citada a utilização do processo foto-Fenton que utiliza comprimentos de ondas maiores (acima de 410nm), caracterizado por usar o Fe(III) como catalisador da decomposição do peróxido de hidrogênio. Na reação de Fenton, o íon do metal catalisa a degradação do peróxido e libera radicais hidroxilas para as oxidações de moléculas orgânicas. Se a velocidade de degradação da molécula do peróxido for aumentada pela incidência de energia luminosa, o método recebe o nome de foto-Fenton. O processo é caracterizado como homogêneo pela ausência de um substrato ou superfície onde ocorrem as reações de oxidação.

Segundo Yaping e Jiangyong [1], o método foto-Fenton é barato e de fácil operação. É relatado ainda que o processo pode ser viabilizado de várias formas, entre elas utilizando como fonte de ferro minerais como hematita e goetita, óxido de ferro(III) ou α -FeO-OH, que possuem a peculiaridade de poderem ser imobilizados em resina. Explica que o processo de fotocatalise heterogênea é mais vantajoso que a homogênea do ponto de vista das reações e da faixa de pH, já

que para o processo heterogêneo mais reações ocorrem na interface sólido-líquido, conseguindo substanciais reduções de ferro dissolvido, o ferro restante está na fase sólida, mineral ou adsorvido. O uso de goetita como fonte de ferro produz Fe(IV) na superfície e libera $\cdot\text{OH}$ quando excitada por UVA (quebra da ligação FeO-OH). O Fe(IV) é instável e reage com a água e produz $\cdot\text{OH}$. Entretanto esse processo gera um pó fino que deve ser retirado por filtração e centrifugação tornando-o ineficiente em escala industrial. Outra desvantagem está na faixa de pH em que o foto-Fenton pode ser utilizado sem que haja a precipitação em oxihidróxido férrico (ou precipitação do hidróxido férrico nos processos mais convencionais), que está no intervalo de 2 a 4 (sendo o ótimo de 2,5), o que mostra que o processo é ineficiente quando aplicado na faixa de pH da água de esgoto (em torno de 5 a 9).

3.2- Processos Catalíticos Heterogêneos

Os processos catalíticos heterogêneos são caracterizados pelas reações na superfície de um catalisador, onde se percebe a existência de dois meios distintos.

Dentro dos processos avançados de oxidação pode-se citar os sistemas fotocatalíticos heterogêneos caracterizados pela ejeção de um elétron (e^-) da banda de valência para a banda de condução criando uma lacuna (h^+) a qual gera radicais hidroxilas a partir de uma reação com uma molécula de água [2]. Os materiais que apresentam essa peculiaridade são ditos *semicondutores*, atualmente existem muitos semicondutores utilizados como catalisadores, que podem ser vistos na tabela 3.1, bem como a energia necessária para a condução e comprimento de onda absorvido.

O promissor método de fotocatalise heterogênea para a decomposição de compostos orgânicos, como os esteróides, pode ser verificado no uso do óxido de titânio (TiO_2), cujo comprimento de onda para excitação se encontra também na faixa do ultravioleta. Seu mecanismo de fotodegradação é similar aos apresentados anteriormente, ou seja, baseado na formação de radical hidroxila através da incidência de luz. A vantagem do uso do TiO_2 sobre os métodos anteriores está na faixa de pH (2-7,6) em que ele pode trabalhar, o que significa que seu uso no tratamento de efluentes é facilitado justamente por causa da faixa de pH em que os esgotos usualmente se encontram. Outras vantagens são: aumento da taxa de degradação à medida que o

pH cresce [2], ser insolúvel em água, possibilitar ser imobilizado em sólidos, ter baixo custo e ser atóxico.

Tabela 3.1: Semicondutores e seus *Band Gap*

Material	Band Gap (eV)	Comprimento de Onda Correspondente ao Band Gap (nm)
BaTiO ₃	3,3	375
CdO	2,1	590
CdS	2,5	497
CdSe	1,7	730
Fe ₂ O ₃	2,2	565
GaAs	1,4	887
SnO ₂	3,9	318
SrTiO ₃	3,4	365
TiO ₂	3,0	390
WO ₃	2,8	443
ZnO	3,2	390
ZnS	3,7	336

O primeiro disruptor endócrino analisado e degradado por TiO₂ foi o bisfenol [5]. Foram identificados nessa pesquisa vários subprodutos que sofreram posterior degradação. Em seguida, testes com 17β-estradiol também foram efetuados e demonstraram boa eficiência na degradação do esteróide [5].

Da mesma forma que no método foto-Fenton, o uso de H₂O₂ e ácido húmico, seja isolados ou combinados, aumentaram a taxa de fotodegradação feita pelo TiO₂[2]. Ohko et al [5] fazem algumas comparações do uso do óxido de titânio em relações a outros processos, segundo ele, o potencial de oxidação do TiO₂ é 1 Volt maior que o potencial do O₃/UVA.

Entretanto, o óxido de titânio deve estar predominantemente na fase anatase [6-11], a qual possui a característica de ser opticamente ativa. O mecanismo de fotocatalise do óxido de titânio

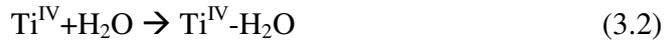
consiste na irradiação de luz sobre o composto semiconductor com a finalidade de promover a liberação de um elétron da banda de valência para a banda de condução, região denominada de *band gap*. A retirada de um elétron (e^-) da banda de valência para a banda de condução gera uma lacuna (h^+) na mesma, assim é criado tanto na banda de condução quanto na de valência regiões oxidantes e redutoras respectivamente capazes de participarem de reações químicas como catalisadores nos processos de tratamento de efluentes. O processo se inicia com a absorção de um fóton, o qual deve apresentar energia igual ou superior a energia do *band gap* do semiconductor (excitação).

Muitos autores, entre eles Ziolli e Jardim [9], reafirmam a importância da fase anatase nos mecanismos de fotodegradação, porém ressaltam a idéia de que a presença da fase rutilo no óxido de titânio apresenta atividade seletiva junto a certos substratos, o que, de certa forma auxilia no aumento da velocidade de degradação. Masahashi et al [12], por exemplo, estudou a presença da fase rutilica no aumento da atividade do material em meio ácido. Concluiu pela importância da presença dessa fase para que haja uma eficiente fotoatividade. Outro exemplo é dado por Zhaoyue et al [13] que alcançou resultados positivos na utilização de pequenas frações de rutilo. Para seu estudo produziu um material com morfologia nanoestruturada de rutilo em forma de haste com nanopartículas de anatase.

Embora já tenham sido feitos diversos estudos sobre o processo de fotodegradação deste tipo de semiconductor, o a elucidação completa do mecanismo envolvido ainda espera por estudos mais aprofundados. Existe uma controvérsia quanto ao radical que inicia o processo de oxidação: alguns autores acreditam que o processo seja iniciado via radical hidroxila ($\cdot OH$) enquanto outros crêem que o processo seja iniciado via lacuna fotogerada (h^+).

Ziolli e Jardim [9] apresentam o mecanismo geral para a fotocatalise heterogênea utilizando o óxido de titânio. Em uma primeira etapa ocorre a excitação do elétron (e^-) da banda de valência e a criação de uma lacuna (h^+).

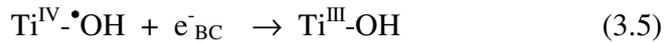
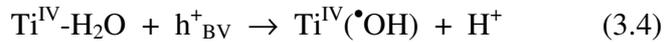




A seguir a adsorção do poluente (R) na partícula do catalisador (TiO_2):



As lacunas (h^+) fotogeradas podem reagir com moléculas de água ou grupos hidroxilas adsorvidos na superfície do óxido para produzirem radicais hidroxilas. Os elétrons fotogerados podem interagir com Ti^{IV} reduzindo-o a Ti^{III} .



A reação de oxidação de um poluente pode ocorrer de forma direta ou indireta. Na forma direta o poluente (R) reage com a lacuna fotogerada e fornece a forma oxidada do composto denominada abaixo de R_1 :



O processo de forma indireta inicia-se quando a lacuna fotogerada na banda de valência reage com uma molécula de água adsorvida pelo semiconductor (equação 3.2). A reação gera um radical hidroxila que atuará com elemento oxidante do poluente (R) de acordo com as equações [3.1, 3.2, 3.4, 3.5, 3.6].





No entanto, visando uma maior eficiência e velocidade da reação, é interessante aumentar a área de contato das partículas do semiconductor produzindo nanopartículas ou micro-partículas ocas e porosas de óxido de titânio.

3.3 Métodos para a Degradação do Estradiol

O esteróide estradiol sempre esteve presente nos efluentes domésticos há décadas, fruto da eliminação diária do hormônio pelo organismo feminino, que está em torno de 3-20µg/pessoa/dia [1-2], sendo que a presença do estrógeno em baixas concentrações nos meios aquáticos foi reportado a cerca de 30 anos atrás [3]. Porém, recentemente tem despertado interesse por parte dos órgãos de monitoramento ambiental por causa do impacto que este pode causar a fauna aquática. De acordo com o exposto no Capítulo 1, alguns peixes tiveram feminilização em concentrações baixas do hormônio, o que lhes confere alta sensibilidade.

O método convencional de tratamento de efluentes é o de lodo ativado [3], um método ineficaz, pois não se direciona necessariamente a degradação do estradiol. O tratamento baseia-se na cultura de microorganismos aeróbios que oxidam a carga orgânica do esgoto liberando subprodutos como ácidos orgânicos, dióxido de carbono, água e metano. Porém, a degradação do estradiol inicia-se logo nos dutos de esgoto sendo o processo finalizado nas estações de tratamento. O inconveniente deste método está no elevado tempo de retenção do efluente, e que mesmo depois de decorrido este tempo, em muitos casos a concentração do esteróide ainda está em patamares elevados. Alguns estudos sobre estrógenos como a estrona revelam que, no sistema de lodo ativado, ocorre 50% de queda da concentração de inicialmente 1µg/L no tempo de 24 horas [4].

Tendo em vista essa dificuldade na degradação do estradiol, alguns pesquisadores partem para métodos de maior eficiência utilizando, para isso, processos de catálise, homogênea ou heterogênea.

O primeiro e mais simples método para degradação do estradiol e que merece uma atenção é a fotólise, quebra e degradação da molécula do hormônio por incidência de radiação luminosa. Leech, Snyder e Wetzel [14] relatam o aumento da taxa de degradação do estradiol quando uma solução de concentração nanomolar é irradiada por um simulador de luz solar. Como a incidência da luz solar é pouco entendida e apresenta variações no decorrer do dia e principalmente em função das condições climáticas, os autores utilizaram um simulador da luz solar. As características da lâmpada utilizada foram de comprimento de onda entre 290nm e 720 nm com componentes: UVB (290-320nm), UVA (320-400nm) e luz visível (400-720nm).

O estudo avaliou a degradação do hormônio principalmente quanto à variação de carbono orgânico dissolvido (COD) derivado do ácido húmico e encontrado em muitos rios, promovendo um estudo mais próximo do real. Segundo Leech, Snyder e Wetzel, houve aumento da atividade fotodegradante de 40 a 50% apenas com a presença de valores de 2-15 mg/L de COD. Foi estudada a presença de alguns radicais como o 2-propanol, que suprimiam a fotólise, para a avaliação dos radicais oxigênio na degradação do estradiol.

Na figura 3.1 é possível perceber a variação da concentração para diversas proporções de COD e a presença ou ausência do inibidor [14]. De acordo com o gráfico, nota-se que o aumento do COD está vinculado ao aumento da taxa de degradação ao passo que o propanol suprime a mesma. Nestes experimentos todas as amostras foram expostas por 6 horas no simulador de radiação solar cuja potência era de 650Wm^{-2} .

A conclusão do trabalho foi que a presença de estradiol tem sido detectado nos diversos ambientes aquáticos, sendo degradada por radiação UVB e principalmente pela UVA, sendo melhorada quando na presença de algumas substâncias orgânicas naturais como o ácido húmico, presente em diversos rios, pela facilitação na formação de radicais ativos.

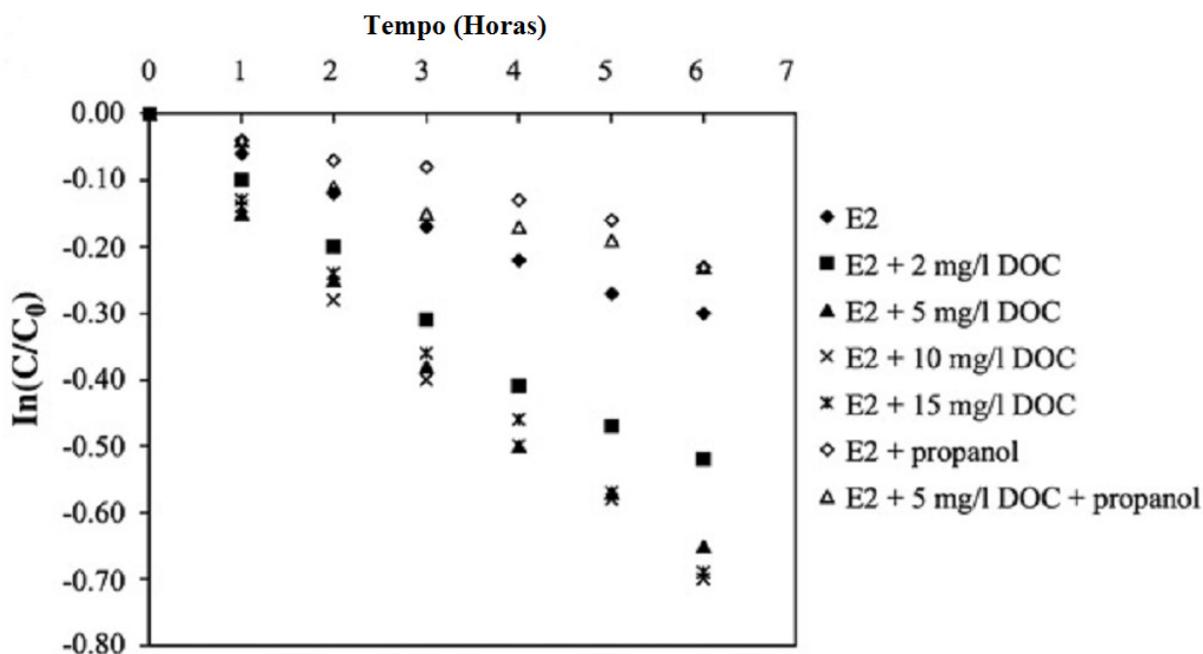


Figura 3.1: Decaimento da concentração normalizada de Estradiol em função do tempo de tratamento de fotólise usando um simulador da luz solar [14].

Maniero, Bila e Dezotti [15] citam a utilização do ozônio molecular na remoção do estradiol e outros hormônios da mesma família como o etinilestradiol, apresentando ainda uma comparação entre o método de ozonização e O_3/H_2O_2 . Segundo os autores a estrogénica da solução de trabalho foi parcialmente removida quando trabalhado em condições de pH entre 7 e 11, e totalmente para pH na faixa de 3. Para o trabalho foi construído um gerador e analisador de ozônio para inserção no meio reacional e, nos ensaios que continham a presença de peróxido de hidrogênio, o mesmo foi adicionado antes do ozônio. Os resultados obtidos mostraram que o processo é eficiente mas, com a adição de H_2O_2 , na faixa de pH de 7 a 11, não houve alteração das velocidades de degradação. A atividade estrogénica remanescente deve-se aos intermediários formados pela oxidação via radical $\cdot OH$. Sendo assim, a ozonização em pH ácido mostrou ser mais eficaz na remoção da estrogénica, em se tratando do pH da água para tratamento de efluentes (em torno de 6,5). Os autores relatam que as dosagens aplicadas podem fornecer uma boa remoção dos estrogénios, porém não são tão eficazes para a remoção da atividade

estrogênica. Na figura 3.2 pode ser visto os resultados obtidos pelos autores nos diferentes intervalos de pH, na aplicação da degradação do etinilestradiol [15].

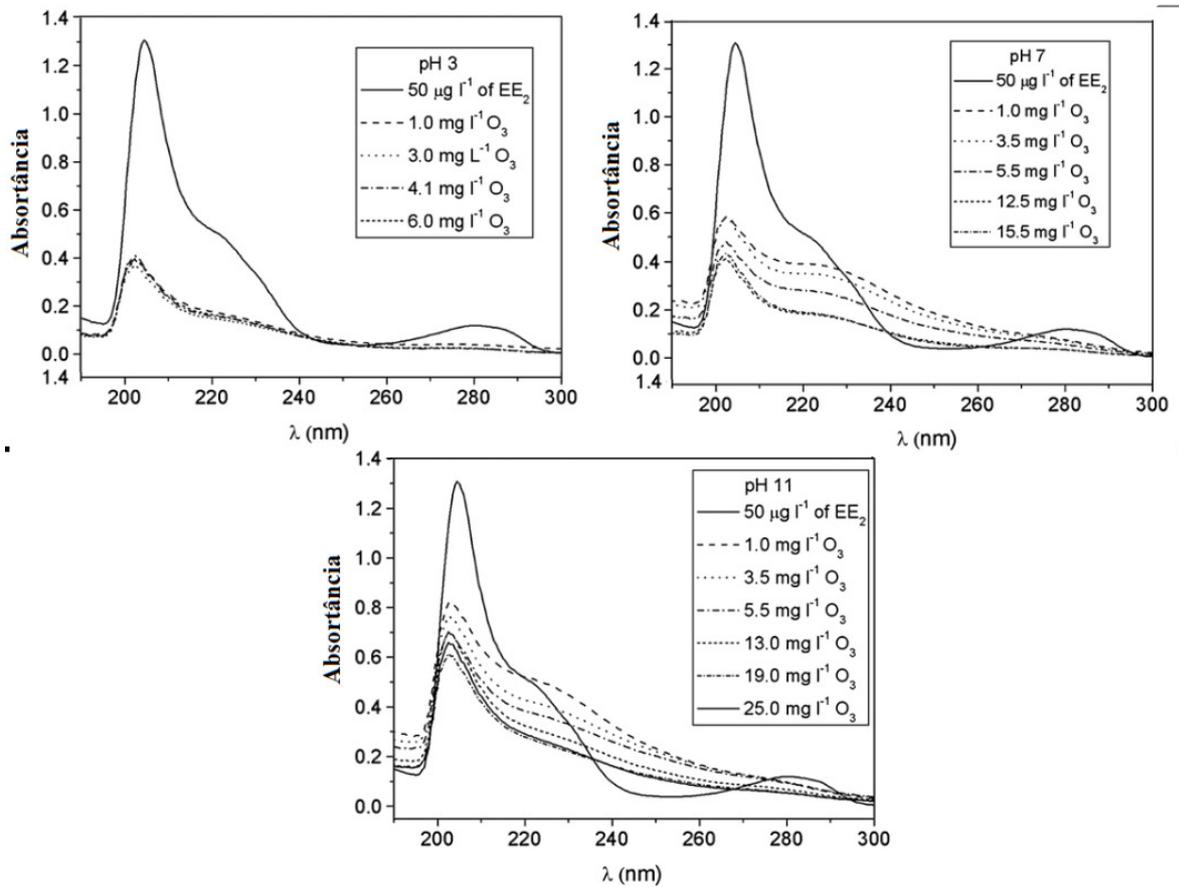


Figura 3.2: Decaimento de absorvância em amostra de etinilestradiol ozonizada em diferentes valores de pH, como função da concentração de ozônio [15].

Outro caso estudado do tratamento de degradação do estradiol é relatado por Kawasaki et al [16]. O estudo foi desenvolvido quando na presença de ozônio, carvão ativado e ozônio com carvão ativado. Os resultados mostraram que em 20 minutos houve remoção do estradiol, que se encontrava numa concentração inicialmente de 100mg/L, num tempo de 20 minutos. Prosseguiu-se o estudo com a análise da combinação dos dois tratamentos anteriores, chegando à conclusão de que a superfície do carvão ativado era modificada pelo ozônio apresentando grupos polarizados e uma morfologia porosa. Assim, maior eficiência na remoção foi observada pelo

aumento da taxa de degradação, apresentando apenas uma maior demanda química de oxigênio quando comparado apenas com a remoção utilizando carvão ativado.

Yaping e Jiangyong [1] relatam a utilização do processo foto-Fenton com a imobilização de α -FeOOH em resina e com luz ultravioleta de potência $0,3\text{W}/\text{cm}^2$. Seu uso como fonte de ferro produz Fe(IV) na superfície e libera $\cdot\text{OH}$ quando iluminado por UVA (quebra da ligação Fe-OH). O Fe(IV) é instável e reage com a água e produz $\cdot\text{OH}$. A adição de peróxido de hidrogênio aumenta a atividade fotocatalítica pelo favorecimento da produção dos radicais hidroxilas. Na figura 3.3 é mostrada a variação da quantidade de estradiol para 5 diferentes condições sendo: 1- Fotólise na presença de peróxido de hidrogênio, 2- Fotocatálise com α -FeOOH, 3- Catálise com α -FeOOH e H_2O_2 sem incidência de luz, 4- Fotocatálise com goetita e H_2O_2 , 5- Fotocatálise com α -FeOOH e H_2O_2 .

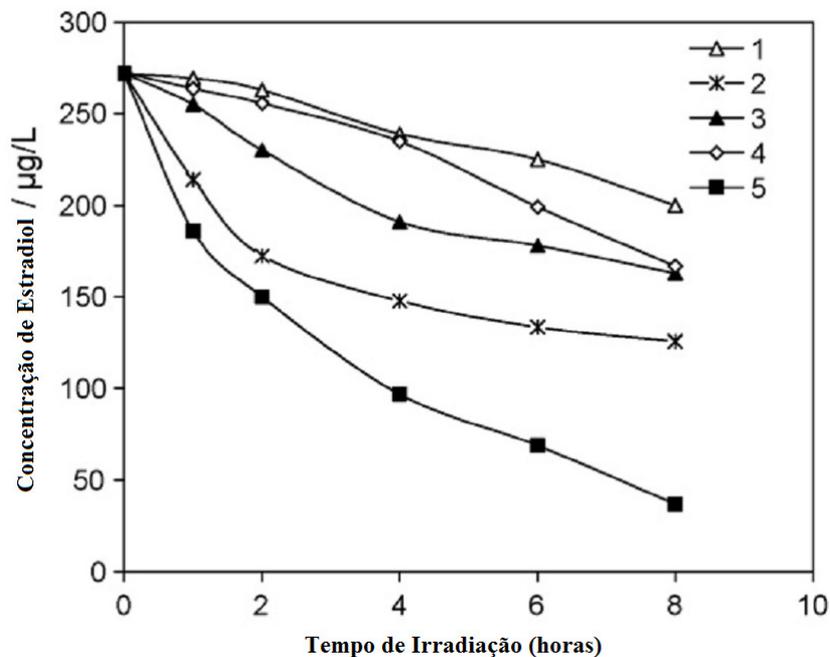


Figura 3.3: Degradação do estradiol em diferentes condições: 1-Fotólise na presença de peróxido de hidrogênio, 2- Fotocatálise com α -FeOOH, 3- Catálise com α -FeOOH e H_2O_2 sem incidência de luz, 4- Fotocatálise com goetita e H_2O_2 , 5- Fotocatálise com α -FeOOH e H_2O_2 [1].

Yaping e Jianguyong [1] concluem dizendo que o método foto-Fenton é promissor principalmente quando utilizado α -FeOOH, que apresenta o conveniente de ser de fácil separação da solução de trabalho.

Outros métodos de foto-Fenton também são citados como em Feng et al [4], porém o processo é menos complexo que o utilizado por Yaping e Jianguyong. Feng, e utiliza como fonte de ferro o $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ na presença de H_2O_2 e incidência ultravioleta, relata uma degradação eficiente porém com um tempo de retenção elevado.

Finalmente, aparecem estudos no campo de fotocatalise heterogênea, utilizando como catalisador o TiO_2 para degradação do estradiol [2,3,5]. A quantidade média de TiO_2 utilizada para as fotocatalises está em torno de 1 a 1,5 g/L, e esses processos apresentam elevada taxa de degradação se comparado com os métodos anteriores. Coleman et al [3] por exemplo, utilizando uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125W, relata redução da estrogenicidade de 50% da solução inicial em 10 minutos com óxido de titânio imobilizado em placa plana. A figura 5 demonstra a eficiência do processo através do gráfico de redução da concentração do hormônio em função do tempo de processamento, com evidente vantagem para a fotocatalise heterogênea.

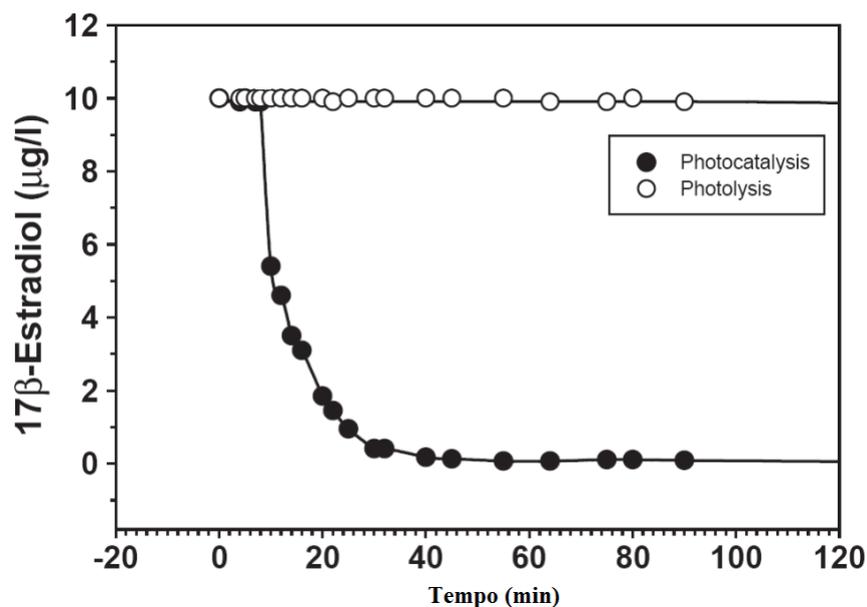


Figura 3.4: Degradação do Estradiol citada por Coleman et al [3].

Em outros estudos pode ser percebido o aumento da taxa de degradação promovida pelo TiO_2 com a adição de aditivos como ácido húmico e H_2O_2 [2] devido ao favorecimento de liberação dos radicais hidroxilas. Em todos os casos de utilização do óxido de titânio a taxa de degradação apresentou-se maior que nos métodos anteriores tomando como referência a faixa de pH utilizada e o tipo de orgânico a ser degradado. A técnica tem ainda como vantagem o fato do TiO_2 poder ser imobilizado em uma superfície e por ser um catalisador, ou seja, não se consumir no decorrer da reação.

Ainda com o uso de óxido de titânio, a atividade do material pode ser potencializada no caso de aplicação de uma ddp entre dois eletrodos, sendo o eletrodo do tipo anodo aquele que contém o óxido de titânio imobilizado sobre uma superfície. A incidência de radiação ultravioleta contínua, assim tanto a absorção do fóton quanto a energia dada pelo potencial, evitam a recombinação elétron-lacuna [17].

Capítulo 4

Procedimento Experimental

O procedimento experimental consiste em cinco partes, sendo:

1. A construção de um reator que funcione como a máquina de Hige e [18-19], para a produção de micropartículas de carbonato de cálcio e caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV);
2. Recobrimento destas com óxido de titânio utilizando a técnica “core-shell” a partir de um precursor polimérico, ou método Pechini [20] para obtenção do óxido.
3. Caracterização do óxido de titânio por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por difração de Raio-X.
4. Utilização do material obtido como substrato para fotocatalise heterogênea e sua aplicação na degradação do 17β -estradiol.

A seguir serão detalhadas, as partes integrantes de todo este procedimento experimental.

4.1 – A Máquina de Hige e

O reator é composto basicamente de sete peças essenciais. Cada qual confeccionada de material adequado. A figura 4.1 fornece a representação da máquina de Hige e, posteriormente cada peça, assim como sua função será explicada com maior precisão:

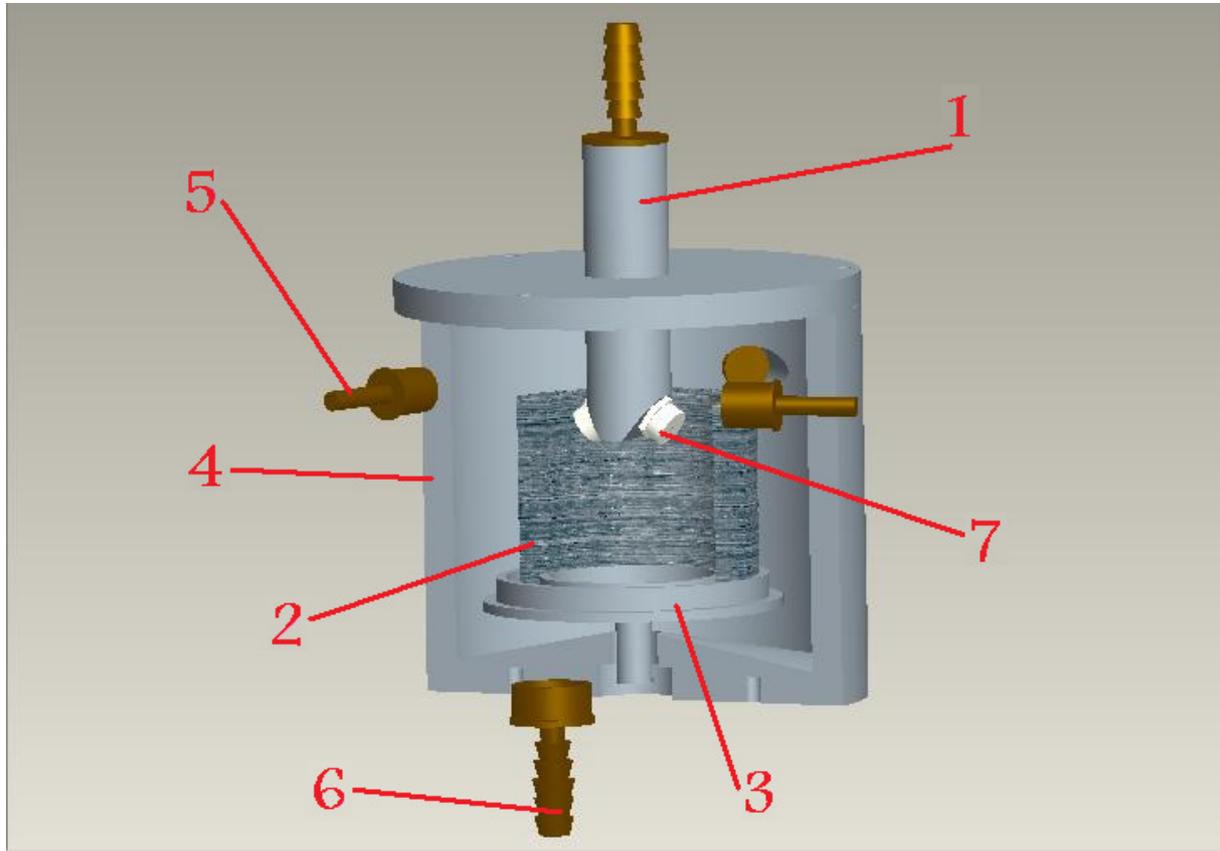


Figura 4.1: Visão esquemática da máquina de Higee composto de (1) injetor, (2) meio poroso, (3) rotor, (4) invólucro, (5) entradas de gás, (6) saída de produtos e excesso de gás e (7) borrifadores.

4.1.1 – Injetor e Borrifadores (manter esse sublinhado só se for padrão para os outros capítulos)

O injetor consiste em um tubo feito de polipropileno (PP) onde na sua parte superior acopla-se uma conexão NPT ½” para entrada de fluido, e em sua parte inferior estão rosqueados dois borrifadores, diametralmente opostos, formando um ângulo de 45° com o eixo de simetria do injetor. A função do injetor é conduzir a solução de trabalho para o interior do reator através dos borrifadores, os quais esguicham o líquido nas paredes do meio poroso. Na figura 4.2 pode ser vista a representação destes dois componentes:

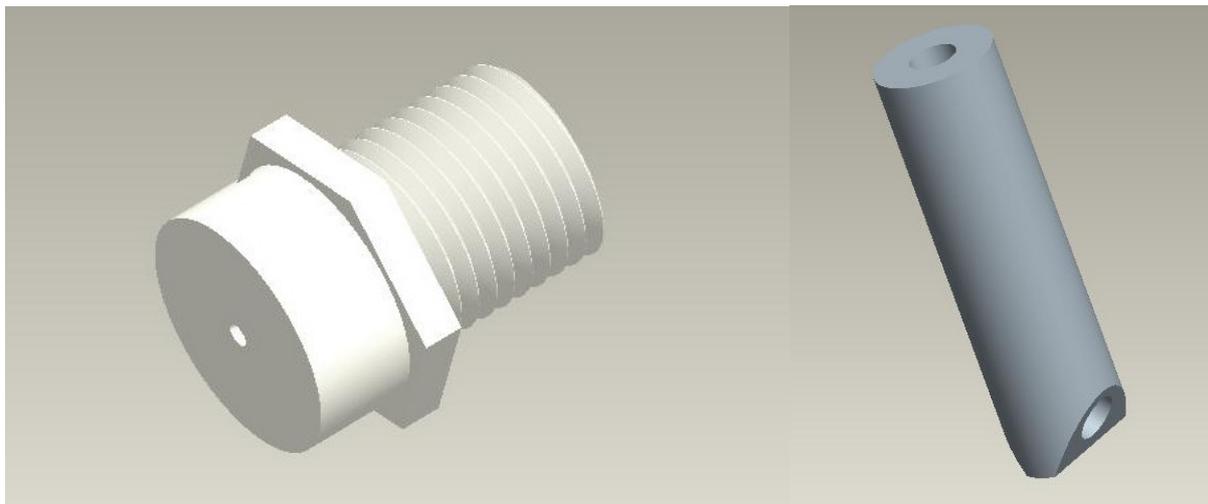


Figura 4.2: Vista do borrifador (esquerda) e injetor (direita).

4.1.2 – Meio Poroso

Esse componente é constituído de carbono vítreo reticulado com porosidade de 80 ppi (poros por polegada linear).

Por ser um dos elementos móveis da máquina de Higee, este componente apresenta uma velocidade que varia de 1.000 a 9.000 rpm. Sua forma cilíndrica favorece a dispersão uniforme da solução e minimiza problemas com balanceamento.

O método para construção deste componente consiste em agrupar camadas sobrepostas de carbono vítreo reticulado unidas entre si por uma pasta condutora feita a base de grafite e resina epóxi. As camadas apresentam uma pré forma anelar. O processo se completa com a usinagem do material deixando-o mais cilindro e regular possível.

A figura 4.3 ilustra uma representação deste componente.

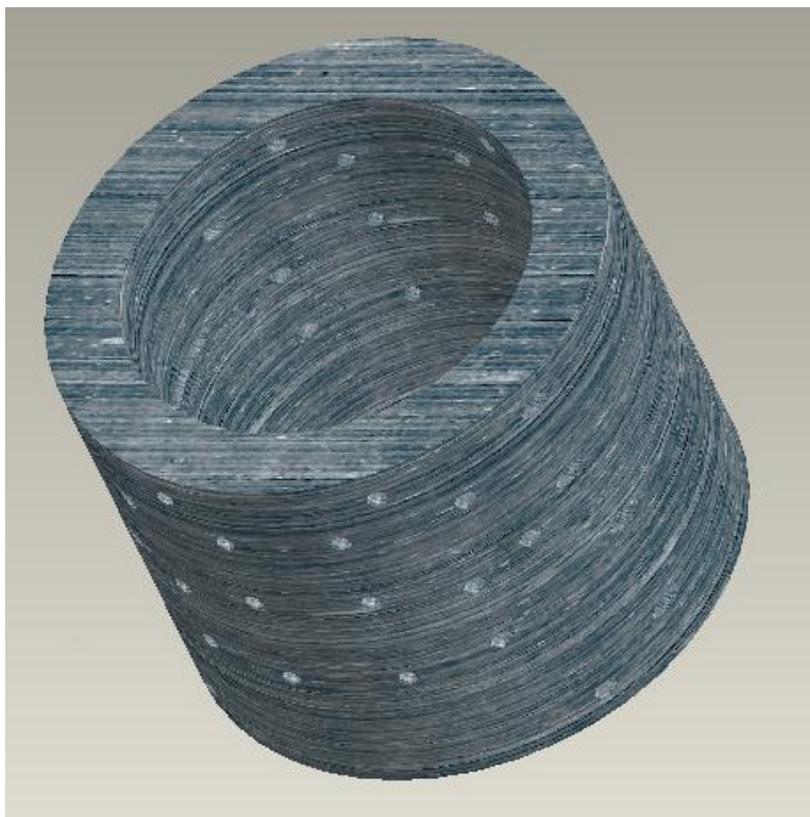


Figura 4.3: Meio poroso de carbono vítreo reticulado 80ppi.

4.1.3 – Rotor

A segunda parte móvel da máquina de Hige é o rotor, assim como o item anterior, apresenta uma velocidade que varia de 1.000 a 9.000 rpm. É constituído de aço 1045 sendo o local onde o meio poroso ficará alojado, através do encaixe presente em sua parte superior, a fixação de ambos se dá por borracha de silicone. Devido ao contato com meios alcalinos e ácidos durante seu funcionamento e limpeza respectivamente, o componente apresenta-se revestido por um filme de resina epóxi, que o torna impermeável e diminui consideravelmente a corrosão sobre o material. A representação esquemática deste componente pode ser vista na figura 4.4.

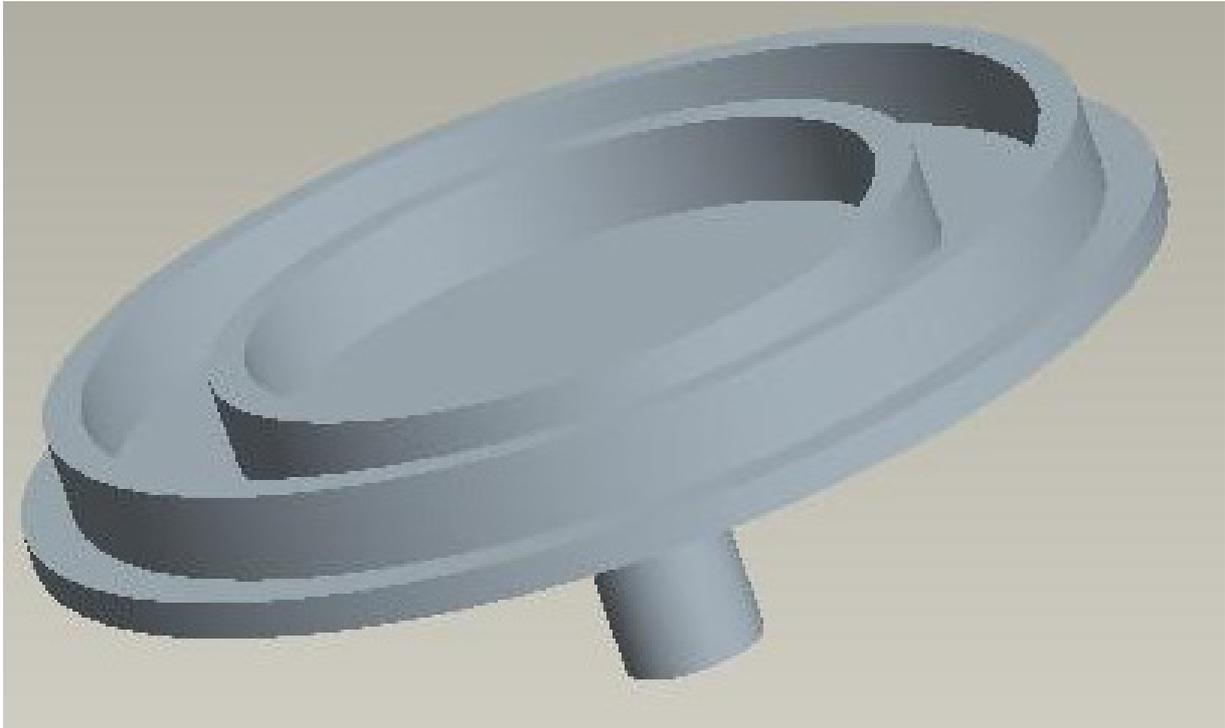


Figura 4.4: Representação do rotor.

E assim, o conjunto meio poroso-rotor pode ser visto na fotografia da figura 4.5.



Figura 4.5: Ilustração da montagem rotor e meio poroso.

4.1.4 – Invólucro e Tampa

Esse componente não apresenta rotação, é confeccionado em polipropileno (PP) sendo o local onde as demais peças da máquina de Higee são encaixadas.

Sua função é restringir o local onde ocorre a reação e conduzir os produtos da reação para o reservatório. Nesta peça também é encaixada uma tampa. Na figura 4.6 pode ser vista a representação tanto do invólucro quanto da tampa.

Pode-se notar que o invólucro possui três orifícios em sua parte superior, é por meio destes orifícios que ocorre a fixação da tampa ao mesmo. Mais abaixo, na lateral da peça, há a presença de outros 3 orifícios, nessas entradas são rosqueadas 3 conexões NPT ¼” por onde entra o reagente gasoso no volume de controle. Em sua parte inferior podem ser vistas duas aberturas, aquela localizada ao centro é o local onde o rotor é alojado, a outra é a saída dos produtos da reação. De acordo com a figura 4.1 é observado que a parte inferior deste componente é inclinada, apresentando menor elevação na região próxima à parede, o que facilita o escoamento de fluidos no sentido da saída do reator.

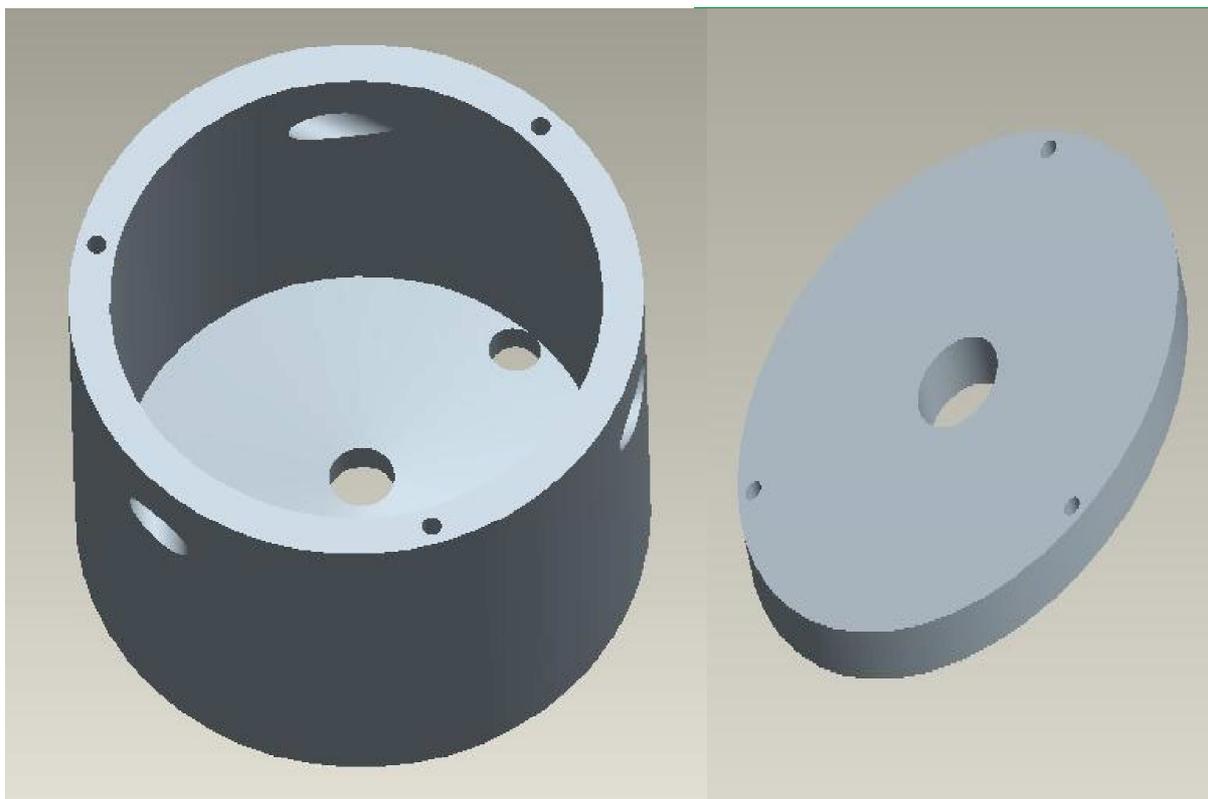


Figura 4.6: Representação do invólucro (esquerda) e da tampa (tampa).

4.2 – Reagentes Utilizados na Máquina de Hígee

Um recipiente com capacidade de 1,5L armazena uma solução aquosa de um litro de hidróxido de cálcio na concentração de 0,015M, o hidróxido de cálcio foi obtido a partir da dissolução do óxido de cálcio em água destilada e degaseificada por 24 minutos. O processo de degaseificação compreendeu na aplicação de vácuo em um balão contendo água destilada e imerso em um aparelho de ultrassom. A concentração foi escolhida tomando como referência a solubilidade do óxido de cálcio em água. É importante degaseificar a água para retirar gases dissolvidos como o CO_2 , impedindo que estes possam reagir com o hidróxido de cálcio antes que a solução seja colocada no reator.

O dióxido de carbono utilizado na reação foi adquirido na forma pura. À medida que a reação ocorreu a mistura hidróxido de cálcio não reagido e carbonato de cálcio foi recirculada no reator até completa conversão. Um parâmetro que indicou o final da reação foi o pH igual a sete.

4.3 – Operação da Máquina de Hige

Na figura 4.7 pode ser vista a representação esquemática da montagem da máquina de Hige com as entradas e saída de massa devidamente instaladas ao cilindro de gás e ao reservatório respectivamente, bem como o acoplamento do rotor com o módulo de eletrodo rotativo PARC 616 responsável pela excitação das partes rotativas.

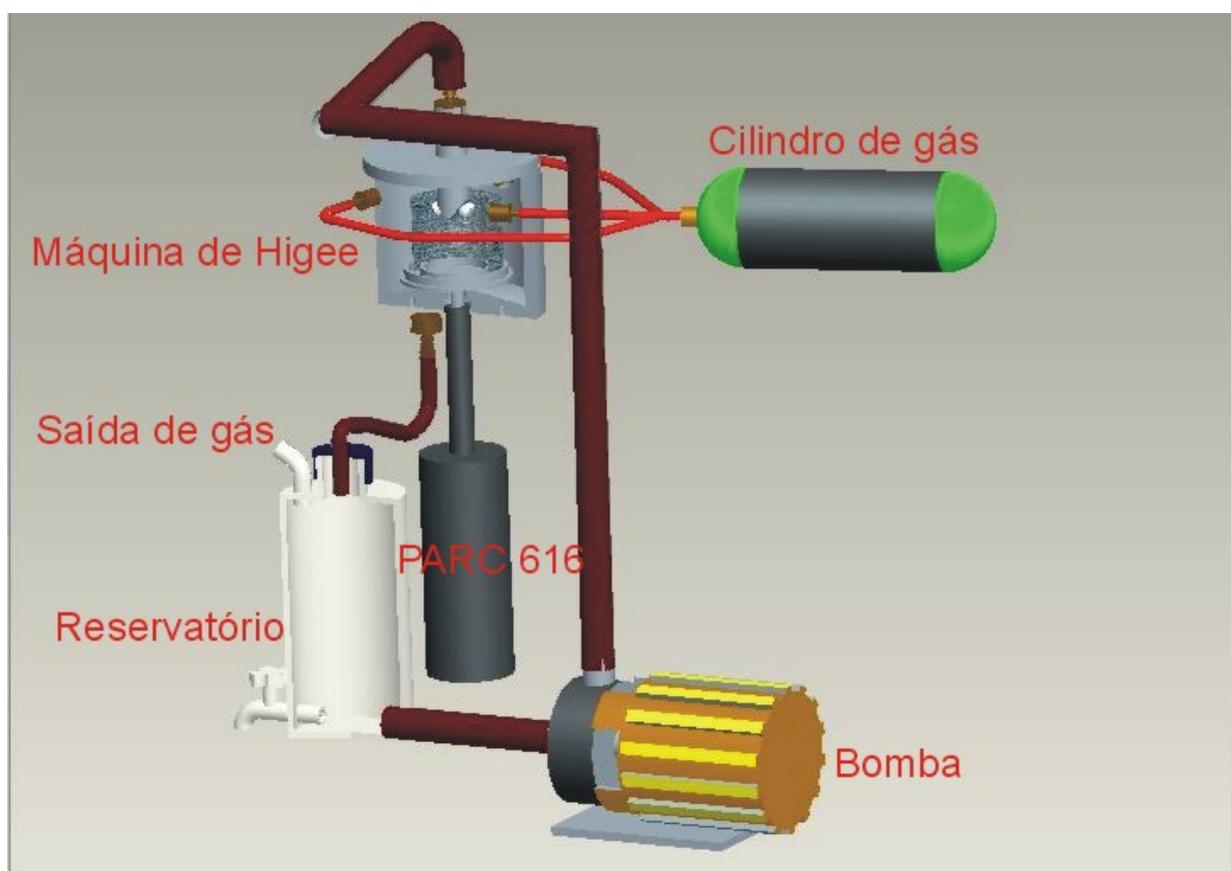


Figura 4.7: Esquema de Montagem da Máquina de Hige com seus principais componentes.

Seu funcionamento consiste em armazenar no reservatório uma solução aquosa de hidróxido de cálcio, a solução foi obtida a partir da solubilização do óxido de cálcio em água destilada e degaseificada. Uma bomba ligada ao reservatório suga o fluido pela parte inferior do recipiente, onde a solução está armazenada, e a transfere até o injetor. Já na máquina de Hige,

dentro do injetor, o líquido é encaminhado e forçado a sair pelos orifícios dos borrifadores em direção ao meio poroso.

Devido à alta velocidade de rotação que o conjunto rotor e meio poroso adquire através da excitação proporcionada pelo módulo de eletrodo rotativo PARC 616, o fluido aprisionado no interior destas peças sofre o efeito da resultante centrípeta sendo obrigado a passar pelos poros do carbono vítreo, o que reduz drasticamente suas dimensões. A velocidade de rotação das partes móveis foi um importante parâmetro que definiu as dimensões das gotas aspergidas, devido a fatores como variação da força centrípeta e quantidade de líquido lançado contra as paredes do carbono vítreo por revolução (razão entre vazão e rotação).

Fora do meio poroso, as microgotas aspergidas entram em contato com o dióxido de carbono vindo do cilindro de gás e reagem formando um sal pouco solúvel em água chamado de carbonato de cálcio. O produto da reação, a água e alguma porção de hidróxido que por ventura não tenha reagido saem do volume de controle através de um orifício localizado na base do invólucro e são conduzidos até o reservatório para que a porção que não tenha reagido entre na recirculação.

Outros parâmetros importantes para assegurar o tempo de reação e a qualidade do produto formado são as medidas de vazão da solução e do gás, feitas através de mostradores na montagem como rotâmetros, medidores de pressão e vazão na válvula reguladora do cilindro de gás.

Na figura 4.7 é possível perceber a presença de duas saídas no reservatório, aquela localizada mais acima tem como função proporcionar a saída do excesso de gás, e a saída inferior é o local por onde se retira os produtos da reação do reator.

4.4 – Caracterização das Micropartículas de Carbonato de Cálcio

As partículas de carbonato de cálcio foram observadas através de microscopia eletrônica de varredura. O tamanho das partículas foi o critério utilizado para a otimização dos experimentos, principalmente com relação à velocidade de rotação do meio poroso .

4.5 – Produção das Matrizes de Carbonato de Cálcio

Para o cálculo do tempo de reação foi assumida a hipótese de comportamento do dióxido de carbono como gás ideal, portanto, neste item faz-se necessário a justificativa de tal afirmação.

4.5.1 – Justificativa do Dióxido de Carbono como gás ideal

Assumindo uma razão adimensional $(p\bar{v}/T\bar{R})$ denominada de *fator de compressibilidade*, em que p representa a pressão, \bar{v} o volume molar, T a temperatura e \bar{R} a constante universal dos gases, representada pela letra Z [21], informa o quão próximo de um gás ideal uma amostra gasosa pode ser considerada à medida que Z tende a unidade. Considerando $\bar{v} = M/\nu$ e $R = \bar{R}/M$ (constante universal dos gases) o fator adimensional acima pode ser reescrito da seguinte forma:

$$\boxed{Z = \frac{p\bar{v}}{RT}} \quad (4.1)$$

Através da relação acima é possível perceber que à medida que o valor de Z tende a unidade o comportamento da equação 4.1 torna-se igual à equação dos gases ideais. Porém, para avaliar o comportamento de uma amostra gasosa quanto a sua semelhança com um gás ideal, diagramas contendo o valor de Z em função da pressão e temperatura reduzidas foram construídos, estas últimas são razões adimensionais definidas por:

$$p_R = p/p_C \quad \text{e} \quad T_R = T/T_C \quad (4.2)$$

Nas relações acima p_c e T_c representam a pressão e temperatura crítica do gás, caracterizada por ser uma região de equilíbrio em que coexistem as fases líquida, sólida e gasosa. Para a verificação do comportamento do gás é necessário o gráfico contendo os valores do fator de

compressibilidade em função da pressão e temperatura reduzidas. Tal gráfico pode ser visualizado na figura 4.8:

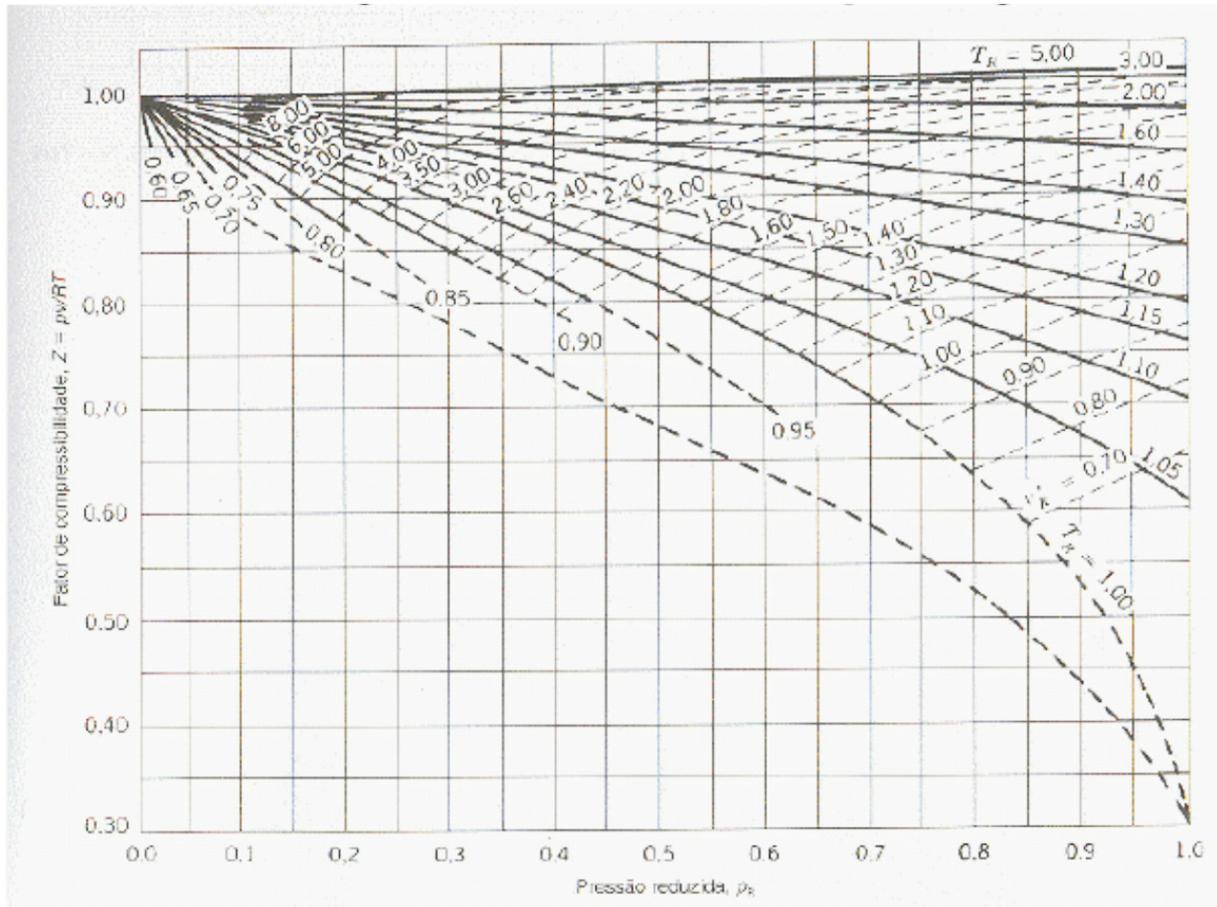


Figura 4.8: Diagrama do fator de compressibilidade [21].

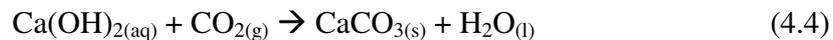
Considerando as condições do experimento sob pressão igual à atmosférica (aproximadamente 1 bar) e temperatura estabelecida na faixa entre 263° e 310° K, conhecidas as pressões e temperaturas críticas do dióxido de carbono como sendo: $p_c=73,9$ bar e $T_c=304^\circ\text{K}$ [21], é possível calcular o valor da pressão reduzida e a faixa compreendida para a temperatura reduzida, de forma que:

$$p_R = 0,014 \quad \text{e} \quad 0,865 \leq T_R \leq 1,020 \quad (4.3)$$

A partir dos valores de p_R e T_R pode-se concluir que o valor de Z no diagrama da figura 4.8 permanece em torno de 1 e portanto a condição de gás ideal é satisfatória para este experimento.

4.5.2 – Parâmetros Operacionais

Dentro da máquina de Higee haverá a reação entre o hidróxido de cálcio e o dióxido de carbono gerando carbonato de cálcio (insolúvel) e água, a representação desta reação pode ser vista em seguida:



A unidade de medida da molaridade da solução de hidróxido de cálcio é em *mols/litro*, representada aqui pela letra x . Existem outros parâmetros que devem ser mensurados para o cálculo das vazões mássicas, tais grandezas são avaliadas por mostradores como rotâmetros e medidores de pressão presentes na montagem, porém as unidades apresentadas nos medidores foram convertidas para a mesma escala e são apresentadas em seguida:

Vazão Volumétrica de $\text{Ca(OH)}_2 \rightarrow y \text{ litros/hora} = \frac{y}{3600} \text{ litros/segundo}$

\rightarrow Vazão Molar de Ca(OH)_2 : $x \text{ mols/litro} \cdot \frac{y}{3600} \text{ litros/s} = \frac{xy}{3600} \text{ mols/s}$ (4.5)

Vazão Volumétrica de $\text{CO}_2 \rightarrow z \text{ litros/minuto} = z/60 \text{ litros/segundo}$

\rightarrow Pressão e temperatura do dióxido de carbono: P_{CO_2} (Pascal), T_{CO_2} (Kelvin)

\rightarrow Admitindo comportamento de gás ideal: $pV = n\bar{R}T \rightarrow n/V = \frac{P_{\text{CO}_2}}{RT_{\text{CO}_2}}$ (mols/m³)

$$\frac{n}{V} = \frac{P_{\text{CO}_2}}{1000\bar{R}T_{\text{CO}_2}} \text{ (mols/litro)}$$

\rightarrow Vazão Molar do Dióxido de Carbono: $n/V \cdot z/60 = \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot z}{60000\bar{R}T_{\text{CO}_2}}$ (4.6)

Dessa forma, pela relação 4.4 é possível notar que a vazão molar dos reagentes deve ser igual, de modo que não haja excesso de nenhuma das partes (mesmo coeficiente estequiométrico dos reagentes), assim é possível relacionar as equações 4.5 e 4.6 de forma a se obter uma relação entre os parâmetros do sistema da seguinte forma:

$$\boxed{\frac{x \cdot y}{6} = \frac{P_{CO_2} \cdot z}{100 \cdot RT_{CO_2}}} \quad (4.7)$$

Quanto ao tempo de reação, suponha a seguinte reação: $gA + hB \rightarrow iC + jD$, onde A,B,C e D são substâncias genéricas e g,h,i e j são seus respectivos coeficientes estequiométricos. Dada ainda as seguintes hipóteses:

H1- C e D não interferem na reação

H2-Operando com excesso de A

Seja \dot{n}_B a vazão mássica do composto B para o interior do volume de controle, então:

$$\Delta B = \dot{n}_B \cdot t \quad (4.8)$$

Considerando que g moles de A reajam com h moles de B, o balanço estequiométrico das partes resulta em:

$$g\Delta A = h\Delta B \quad (4.9)$$

Para a variação do composto A:

$$\Delta A = n_A - n_0 \quad \text{ou} \quad -\Delta A = n_0 - n_A \quad (4.10)$$

De forma que n_0 represente a quantidade inicial de massa, na base molar, do composto A e n_A a quantidade de massa, também na base molar, do composto A em um dado instante. O consumo do componente A também pode ser escrito por:

$$\overset{o}{n_A} \rightarrow \text{consumo do composto A} \quad -\Delta A = \overset{o}{n_A} \cdot t \quad (4.11)$$

O sinal negativo na equação 4.11 representa o fato da quantidade de moles de A diminuir com o passar do tempo. Assim, com a equação 4.9 e assumindo $\overset{o}{n_B}$ uma constante:

$$-\overset{o}{n_A} \cdot g \cdot t = h \overset{o}{n_B} \cdot t \rightarrow -g \frac{dn_A}{dt} = h \overset{o}{n_B} \rightarrow -\int_{n_o}^{n_a} dn_A = \int_0^t \frac{h}{g} \overset{o}{n_B} dt \rightarrow$$

$$\boxed{n_A = n_o - \frac{h}{g} \overset{o}{n_B} t} \quad (4.12)$$

Para a reação do hidróxido de cálcio com dióxido de carbono, g e h são iguais a um, o composto A é o hidróxido de cálcio e, portanto, o composto B é dióxido de carbono. Sabendo que a vazão do composto B ($\overset{o}{n_B}$) é dada pela equação 4.6, isolando o tempo para o caso de concentração final de A igual a zero, encontra-se a relação abaixo, em que o tempo é dado em segundos:

$$\boxed{t = \frac{60000 n_o \bar{R} T_{CO_2}}{P_{CO_2} z}} \quad (4.13)$$

Importante lembrar que essa equação somente é válida para o caso de excesso de A (hidróxido de cálcio) e, portanto a vazão do mesmo deve ser igual ou superior a vazão mínima que pode ser calculada pela equação 4.7.

Para a situação de excesso de B (dióxido de carbono) tem-se a hipótese de que todo o composto A que entra no reator reage (mudança da hipótese H2), e, portanto o tempo de reação torna-se dependente apenas da vazão do composto A, que é agora o componente limitante da reação. Neste caso, relacionando a equação 4.10, 4.11 com a vazão molar dada pela fórmula 4.5:

$$\Delta A = n_A - n_o \quad -\Delta A = \overset{o}{n}a \cdot t \quad \overset{o}{n}_A = \text{vazão de A} = \frac{xy}{3600}$$

$$n_A - n_o = -\overset{o}{n}a \cdot t \Rightarrow n_A - n_o = -\frac{x \cdot y}{3600} \cdot t \rightarrow \text{Fazendo } n_A \text{ igual a zero}$$

$$\boxed{t = \frac{3600n_o}{xy}} \quad (4.14)$$

4.5.3 – Solubilidade do Óxido de Cálcio em Água

Considerando que todo soluto apresenta um determinado valor de solubilidade para um dado solvente, que esta propriedade depende da temperatura, e que quando dissolvido em água óxido de cálcio reage formando hidróxido de cálcio de acordo com a relação:



Linke [22], propõe a seguinte relação para a solubilidade do óxido de cálcio em água:

$$\boxed{S(\text{g/l}) = 3,947 - 0,0094K} \quad (4.16)$$

Em que K é a temperatura do solvente (água) em Kelvin. Dessa forma, e com a equação de obtenção do hidróxido de cálcio torna-se fácil calcular a quantidade de moles de hidróxido a partir da quantidade de massa do óxido respeitando sua solubilidade em água.

→ Massa Molar do CaO = 40,078 + 15,9994 = 56,0774 g/mol

Assumindo a letra $n_{\text{Ca(OH)}_2}$ como a quantidade de moles de hidróxido de cálcio e m_{CaO} como a quantidade de massa (em gramas) de óxido de cálcio, a seguinte relação é possível alcançar:

$$\boxed{n_{\text{Ca(OH)}_2} = \frac{m_{\text{CaO}}}{56,0774} \text{ (mols)}} \quad (4.17)$$

4.6 –Parâmetros de Operação da Máquina de Hige

Com o objetivo de estudar a variação do tamanho das partículas produzidas em função da rotação do meio poroso, é necessário fixar outros parâmetros de forma a garantir uma relação entre rotação e dimensão apenas. Os parâmetros fixados foram: temperatura, molaridade inicial do hidróxido de cálcio, vazões volumétricas, pressão, rotação e porosidade do carbono vítreo. Os valores assumidos como fixos para a realização do experimento constam na tabela 4.1.

Tabela 4.1: Parâmetros fixados para a Máquina de Hige.

Pressão (Pa)	Temperatura (K)	Molaridade Ca(OH) ₂ (mol/litro)	Moles Iniciais de Ca(OH) ₂ (mols)	Vazão do Ca(OH) ₂ (litros/hora)	Vazão do CO ₂ (litros/min)	Porosidade do Carbono
101320	295 ≤ T ≤ 301	0,015	0,015	5	1	80 ppi*

*ppi: poros por polegada linear

Fixados esses parâmetros, os experimentos foram realizados da mesma forma que descrito anteriormente e respeitando o tempo de reação dado pela equação 4.14. Deu-se preferência pela utilização do modelo trabalhando com excesso de gás pois, a baixa solubilidade do óxido de cálcio em água faria com que a vazão de entrada do fluido no reator fosse muito elevada para uma dada vazão de gás, a qual é limitada pelo medidor de vazão na válvula do cilindro. Ou seja, mesmo trabalhando na vazão mínima de gás, a vazão necessária de solução excederia a capacidade da máquina de Hige. No modelo de excesso de gás, dadas as condições acima, a vazão mínima de dióxido de carbono necessária é de 0,023 *litros/min*. Como não é possível atingir esse valor na válvula do cilindro de gás, a vazão é mantida na escala mínima de 1 *litro/min*.

Feito isso, o produto da reação foi retirado do reservatório do reator e posto para decantar em um béquer sob baixa temperatura ($\pm 5^\circ\text{C}$). Após a decantação, o excesso de água foi drenado utilizando um sistema de sifão simples e a amostra colocada para secar em uma estufa sob temperatura em torno de 80°C , temperaturas nas quais o carbonato de cálcio não sofre decomposição[23]. O produto seco foi triturado por aproximadamente 10 minutos em almofariz de ágata com a finalidade de separar melhor o pó devido a formação de aglomerações produzidos

na secagem. Essa etapa não influencia no tamanho das partículas geradas, pois a energia utilizada para a trituração não é grande a ponto de ocorrer quebras, apenas separações.

4.7 – Limpeza da Máquina de Hígee

Ao final de cada experimento a máquina de Hígee foi limpa com a finalidade de impedir o acúmulo de carbonato de cálcio em suas paredes e assim diminuir sua eficiência, pois a presença de carbonato de cálcio agregado no reator facilita a adesão de novas partículas do sal. Além disso, a limpeza diminui as possibilidades de entupimento dos bicos injetores. Para tanto, foi utilizada uma solução de ácido acético 4% a qual percorreu todas as tubulações da máquina de Hígee por 6 minutos na vazão de 20 litros por hora, nesta etapa costumava-se retirar os bicos injetores que foram limpos separadamente, depois de retirada a solução ácida, aplica-se o mesmo procedimento com apenas água destilada. O processo foi repetido 3 vezes, sendo a última sem recirculação (eliminando a água na saída do reator).

Quanto ao meio poroso, esse foi limpo utilizando-se uma solução de ácido clorídrico 10% sendo em seguida, lavado com água sendo depois imerso em banho com água destilada para retirada de eventuais sais que pudessem permanecer no componente. Este último procedimento foi repetido 3 vezes.

Os bicos eram deixados imersos em um solução de ácido acético 10% por aproximadamente 10 minutos e, posteriormente, com o auxílio de uma mangueira de silicone e uma bomba de pressão/ vácuo da marca FANEM, a solução de ácido acético era forçada a passar pelos orifícios dos injetores. Em seguida, seguia-se o mesmo procedimento porém, com água destilada para retirar qualquer resíduo do ácido acético, procedimento também repetido 3 vezes.

4.8 – Técnica para o Recobrimento das Micropartículas com Óxido de Titânio

Caracterizadas as partículas de carbonato de cálcio por microscopia eletrônica de varredura, foi escolhida a amostra que apresentou o menor diâmetro médio para ser recoberta com óxido de titânio. O recobrimento dá-se através da mistura com uma solução contendo álcool

isopropílico, meio orgânico em que o isopropóxido de titânio (SIGMA ALDRICH 546-68-9) se solubiliza, e Aliquat 175. Este foi usado na concentração 10^{-4} mol/L que corresponde à concentração miscelar crítica [24]. A solução completa foi posta sob agitação por um tempo de 40 minutos a fim de se obter a máxima dispersão do sal no meio líquido. Em seguida, a temperatura da mistura foi elevada a valores próximos de 90°C e, somente após atingida a temperatura de ebulição do álcool, o isopropóxido de titânio foi adicionado ao sistema.

Nesta temperatura, o isopropóxido se polimeriza, o solvente se volatiliza e forma-se uma pasta. Neste momento a agitação foi interrompida e a amostra foi levada à estufa para concluir a etapa de secagem do solvente. Quando a massa já se apresentava isenta da maior parte do solvente que foi utilizado, esta era levemente triturada em almofariz de ágata e pó então colocado em um béquer com solução de ácido clorídrico 20% para a retirada da matriz de carbonato de cálcio cujo tempo de permanência foi de 12 horas.

Após a lavagem 4 vezes com água mili-Q, o polímero de isopropóxido de titânio foi posto para secar em estufa à 80°C.

O passo seguinte foi calcinar a amostra com atmosfera rica em oxigênio para a transformação completa do isopropóxido de titânio em óxido de titânio, o fluxo de oxigênio utilizado foi entre 1 e 1,5 litros/hora.

4.9 – Cálculo da Massa de Recobrimento do Carbonato de Cálcio com Óxido de Titânio

Para o cálculo da massa de óxido de titânio que irá recobrir as partículas de carbonato de cálcio será considerada, antes de tudo, uma aproximação esférica para a geometria do sal. Sendo assim, o número de partículas de carbonato de cálcio de uma determinada massa de sal pode ser encontrado relacionando a geometria, massa e densidade da seguinte forma:

$$\text{Volume de uma esfera: } V = \frac{\pi d^3}{6} \text{ onde } d \rightarrow \text{diâmetro da esfera} \quad (4.18)$$

Volume total da amostra:
$$V_t = \frac{m_{\text{carbonato}}}{\rho_{\text{carbonato}}} \quad (4.19)$$

$\rho_{\text{carbonato}}$ → densidade experimental

Número de Partículas:
$$N = V_t / V \quad \boxed{N = \frac{6m_{\text{carbonato}}}{\rho_{\text{carbonato}} \pi d^3}} \quad (4.20)$$

A densidade experimental é definida como a relação entre massa e volume do sal analisado pelo processo de picnometria.

Para fazer a análise da geometria das partículas de óxido de titânio, sua forma final será considerada oca como mostrada na figura 4.9, portanto torna-se necessário fazer o cálculo do seu volume e, a partir da densidade do óxido de titânio encontrar a massa necessária do composto para que seja feita a cobertura sobre a matriz de carbonato de cálcio.

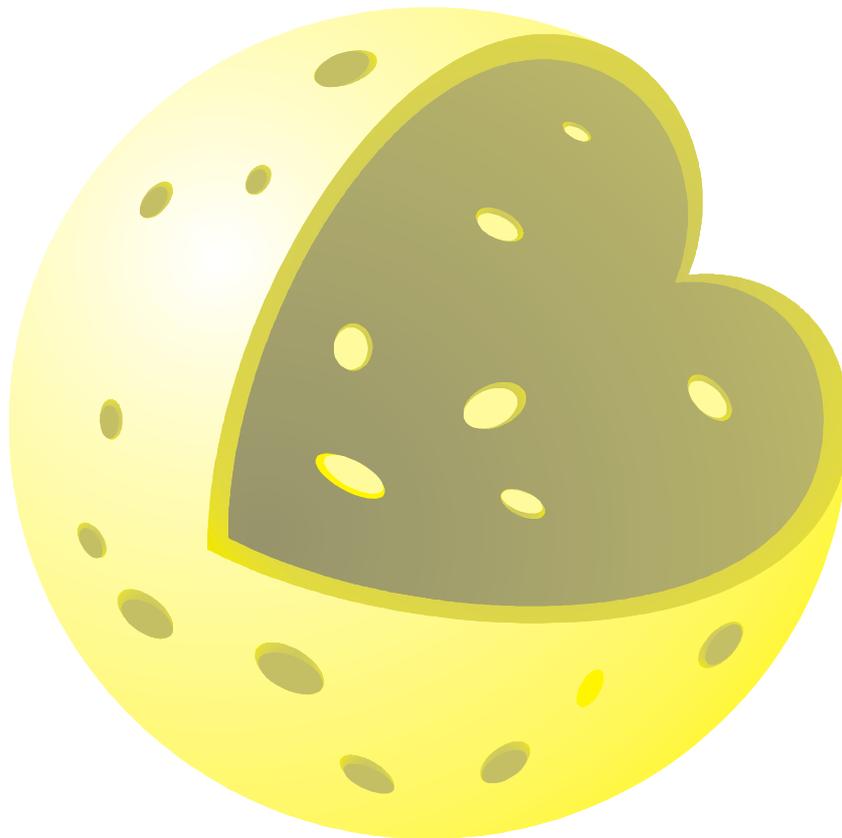


Figura 4.9: Representação da partícula oca e porosa de óxido de titânio.

$$\text{Volume de uma partícula: } V = \frac{\pi}{6}[(d + 2e)^3 - d^3] \quad (4.21)$$

Na equação acima e representa a espessura do óxido desejada.

$$\text{Massa de uma partícula: } m = \frac{\pi}{6}[(d + 2e)^3 - d^3] \rho_{\text{óxido}} \quad (4.22)$$

Quando a massa unitária de uma partícula é multiplicada pelo número de partículas de carbonato de cálcio encontra-se a massa total de óxido de titânio capaz cobrir todo o sal.

$$\boxed{M = \frac{\pi}{6}[(d + 2e)^3 - d^3] \rho_{\text{óxido}} N} \quad (4.23)$$

Neste experimento a densidade do óxido de titânio utilizada nos cálculos foi de 4,49 g/mL.

Dado que o óxido de titânio provém da degradação do isopropóxido de titânio, e que as relações estequiométricas de degradação e formação das duas partes é 1:1 tal como a equação abaixo:



O cálculo da quantidade de isopropóxido necessária para atender o requisito de cobertura da matriz de carbonato de cálcio é dado por uma regra de três simples.

→ Massa Molar (MM) do Isopropóxido de Titânio ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$): 284,214 g/mol

→ Massa Molar (MM) do Óxido de Titânio (TiO_2): 79,865 g/mol

Sendo M a massa de TiO_2 , então:

$$M_{\text{isopropóxido}} = \frac{M \cdot \text{MM}_{\text{isopropóxido}}}{\text{MM}_{\text{óxido}}} \Rightarrow \boxed{M_{\text{isopropóxido}} = 3,559M} \quad (4.25)$$

Como a solução de isopropóxido de titânio utilizada apresenta pureza de 97% a massa aqui calculada deve ser corrigida. Considerando ainda que a densidade do composto é de 0,955 g/mL, é analiticamente mais correto calcular o volume a ser pipetado na solução que deverá reagir do que mensurar a massa em uma balança, já que uma parte na solução sempre fica retida no recipiente na qual está alojada, enquanto que se o volume calculado for pipetado um erro inerente do processo já está incluso na graduação da pipeta. Com isso, dividindo a equação acima por 0,97 e novamente por 0,955 encontra-se a relação abaixo dada em mililitros:

$$V_{\text{isopropóxido}} = 3,842M \text{ (mL)} \quad (4.26)$$

4.10 – Parâmetros Utilizados na Obtenção do Revestimento de Óxido de Titânio

Para uma massa de 0,15 gramas foi utilizado um volume de 1,57 mL de isopropóxido de titânio, levando em consideração o diâmetro de partícula de 337,64 nm (vide resultados obtidos e anexo 1).

Com o intuito de verificar a atividade do óxido de titânio quando também na presença da fase rúflica, dois tipos de aquecimento foram feitos. Na tabela 4.2 pode ser vista as condições para a obtenção exclusiva da fase anatase

Tabela 4.2: Parâmetros dos patamares de temperatura na formação apenas de anatase

Temperatura (°C)	Velocidade (°C/min)	Permanência (min)
448	10	1
449	10	1
450	10	60
Tipo de Resfriamento	Rápido, retirado da mufla no final do tempo de permanência	

Para a obtenção de uma amostra de óxido de titânio com anatase e rutilo e predominância da fase anatase a curva de aquecimento pode ser vista na tabela 4.3.

Foi verificado que temperaturas maiores favorecem a formação da fase rúflica [25].

Tabela 4.3: Parâmetros dos patamares de temperatura na formação de anatase/ rutilo

Temperatura (°C)	Velocidade (°C/min)	Permanência (min)
150	15	1
500	10	1
800	10	60
Tipo de Resfriamento	Lento, mantido no interior da mufla até temperatura ambiente	

4.11 – Reator de Fotocatálise Heterogênea.

Um das formas de se avaliar a atividade do óxido de titânio gerado é acompanhar a degradação de um composto orgânico, há outros métodos como avaliação da foto-corrente sobre filme fino em vidro condutor. Neste caso ficou-se com a primeira alternativa. Para tanto, foi necessária a montagem de um reator fotocatalítico, de acordo com a figura 4.10.

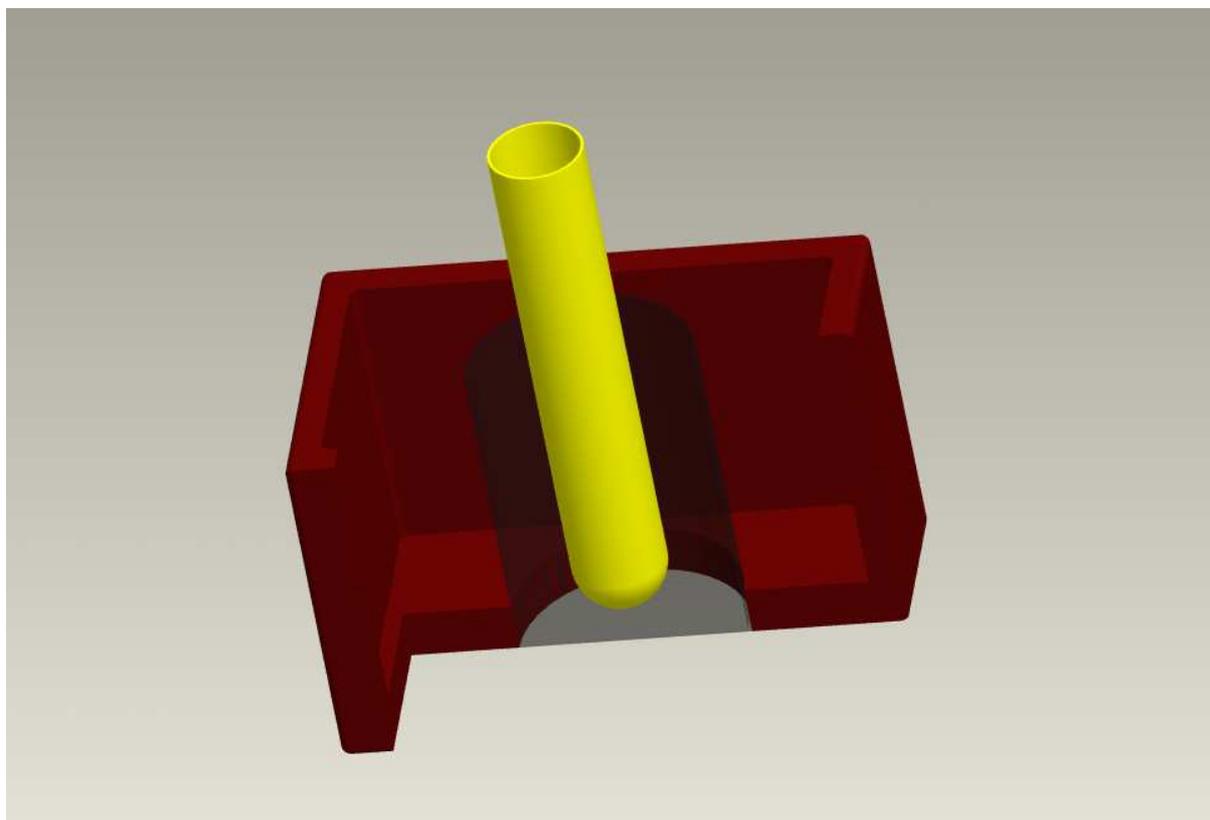


Figura 4.10: Esquema de Montagem do Reator Fotocatalítico.

De acordo com a figura 4.10, pode ser visto que o reator fica alojado no interior de uma caixa de poliestireno expandido (isopor) e inserido no recipiente de vidro um tubo de quartzo onde será acomodada a lâmpada de radiação ultravioleta. O volume de controle de vidro teve que ser posto dentro de uma caixa de isopor para a refrigeração da solução de estradiol pela colocação de gelo no espaço entre o vidro e o poliestireno. Cabe salientar que a elevação de temperatura poderia mascarar os resultados obtidos da degradação como na promoção da degradação do hormônio ou ajudando na evaporação do solvente e concentrando mais a solução.

As amostras foram retiradas a cada 10 minutos. Ainda sob o reator foi colocado um agitador magnético com o objetivo de manter a concentração dentro do reator homogênea pelo movimento proporcionado por uma barra magnética no interior do vidro.

4.12 – Caracterização da Lâmpada Ultravioleta

A lâmpada utilizada para as degradações foi uma lâmpada ultravioleta de potência 8 Watts tipo fluorescente. A caracterização da lâmpada foi feita medindo-se a intensidade luminosa para três diferentes comprimentos de onda.

O equipamento utilizado foi um radiômetro da marca Cole-Parmer Instrument Company modelo VLX 3W equipado com: sensor de medição de comprimento de onda de 254 nm modelo 97503-50 produzido por Cole-Parmer Instrument Company, sensor de medição de comprimento de onda de 312 nm modelo 97503-52 produzido por Cole-Parmer Instrument Company e sensor de medição de comprimento de onda de 365 nm modelo 97503-54 produzido por Cole-Parmer Instrument Company . O resultado da medição pode ser visto na figura 4.11.

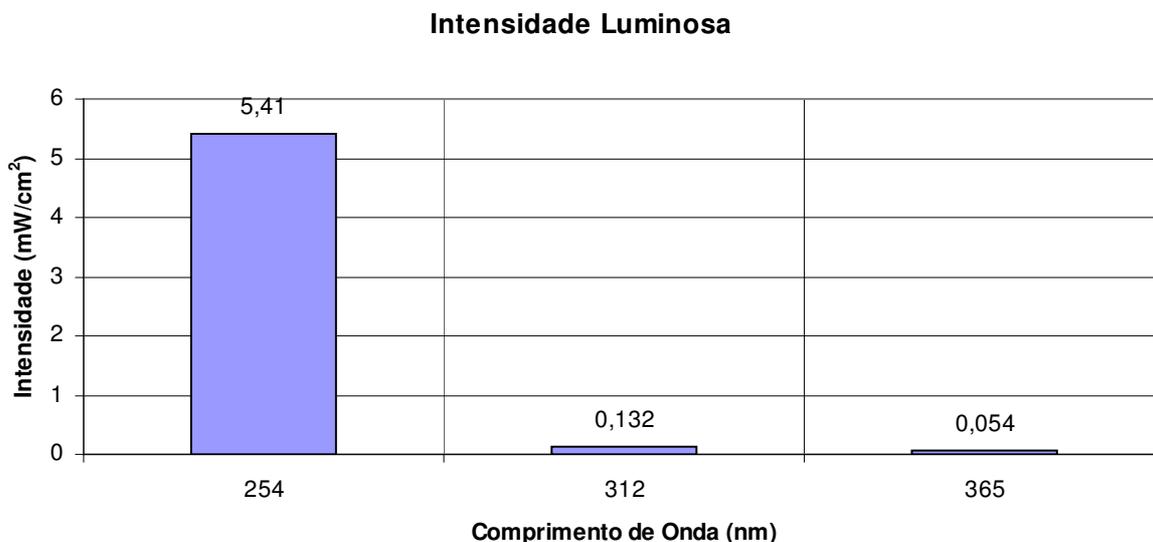


Figura 4.11: Caracterização da lâmpada ultravioleta para três comprimentos de onda: 254,312 e 365 nm.

4.13 – Solução de 17 β -Estradiol.

Primeiramente foi adquirido o estrógeno 17 β -estradiol da Sigma-Aldrich (CAS 50-28-2 fórmula molecular C₁₈H₂₄O₂), e para a solução padrão de esteróide diluiu-se uma quantidade adequada do hormônio em metanol para alcançar a concentração de 100 mg/L. A preferência pelo uso do metanol como solvente se deve ao fato do mesmo ter uma molécula simples e propiciar uma boa dissolução do esteróide.

Em seguida, as soluções de trabalho foram produzidas dissolvendo a solução padrão em água Mili-Q na concentração final de 100 μ g/L. Mesmo que as concentrações encontradas em amostras em meio ambientes contaminados sejam bem menores presume-se que, ao trabalhar com valores acima dos encontrados nas bibliografias, o experimento fica superestimado e portanto, sua aplicação em soluções contendo concentrações menores não será um empecilho.

4.14 – Métodos Analíticos para Detecção do 17 β -Estradiol.

A medida da concentração e quantidade de esteróide presente em cada amostra com intervalos de tempo distintos utilizou a técnica de cromatografia líquida de alta performance, HPLC, o equipamento foi da marca Shimadzu modelo 10AVP, equipado com detector de absorção no UV e coluna C18 de dimensões 250mm x 4,6mm x 5µm da Supelco.

O comprimento de onda utilizado para a detecção foi de 280nm. A fase móvel consistia em acetonitrila (JT Baker) e água deionizada (Mili-Q) na proporção 6/5 volume/volume. O valor da vazão foi de 1mL/min dividido em 2 bombas (0,5mL/min cada) à temperatura ambiente com volume de injeção da amostra de 50 µL [5]. O volume de injeção foi escolhido tomando como referência o volume da *lopping* do aparelho e, deu-se preferência em preencher o *lopping* totalmente com a amostra para minimizar interferências das amostras anteriores. As medições para detecção do hormônio tinham como tempo máximo de corrida 15 minutos. Um tempo tomado de tal forma que se conseguisse observar a resposta do estradiol, dos possíveis subprodutos gerados, bem como assegurar a saída das substâncias observadas deixando a coluna limpa para as próximas injeções (minimizar interferências das injeções anteriores).

A quantidade de hormônio mineralizada (ou quantidade de dióxido de carbono eliminada na degradação) não pode ser quantificada pela análise do carbono orgânico total, pois nessa concentração de hormônio o aparelho não conseguiria operar com eficiência já que, segundo a Shimadzu o limite inferior de detecção do equipamento TOC-5000A é de 0,5 ppm (ou miligrama por litro), sendo esse o valor de contaminação que a água mili-Q pode apresentar.

Capítulo 5

Resultados

5.1 – Produção e caracterização das partículas de Carbonato de Cálcio

Com a fixação dos parâmetros citados anteriormente, e variando apenas a velocidade de rotação, mediu-se o tamanho das partículas em cada uma das nove amostras produzidas. A técnica utilizada para visualizar e mensurar as partículas de carbonato de cálcio foi a microscopia eletrônica de varredura. Foram calculados: tamanho médio, desvio padrão, variância e erro para cada conjunto de valores. Como a dispersão dos valores é moderada, também foi necessário o cálculo de um intervalo de confiança baseado em um nível de significância de 4%. As tabelas relacionadas com cada velocidade encontram-se no Anexo 1, e os valores correspondentes à variável X referem-se ao tamanho medido, enquanto que Xb representa a média.

Por se tratar de uma análise estatística, nesta parte do trabalho foi utilizado um número maior de casas decimais nas medidas e resultados obtidos. O valor de X de cada amostra foi obtido medindo-se o tamanho das partículas e comparando com a escala das microscopias através de uma regra de três simples.

Com a finalidade de representar a influência da rotação na dimensão das partículas geradas, os valores encontrados para as médias foram colocados em um gráfico, o qual pode ser visto na figura 5.1. O gráfico da figura 5.1 mostra que o tamanho médio das partículas de carbonato de cálcio diminui com a velocidade de rotação do meio poroso, atingindo um limite em 9000 rpm.

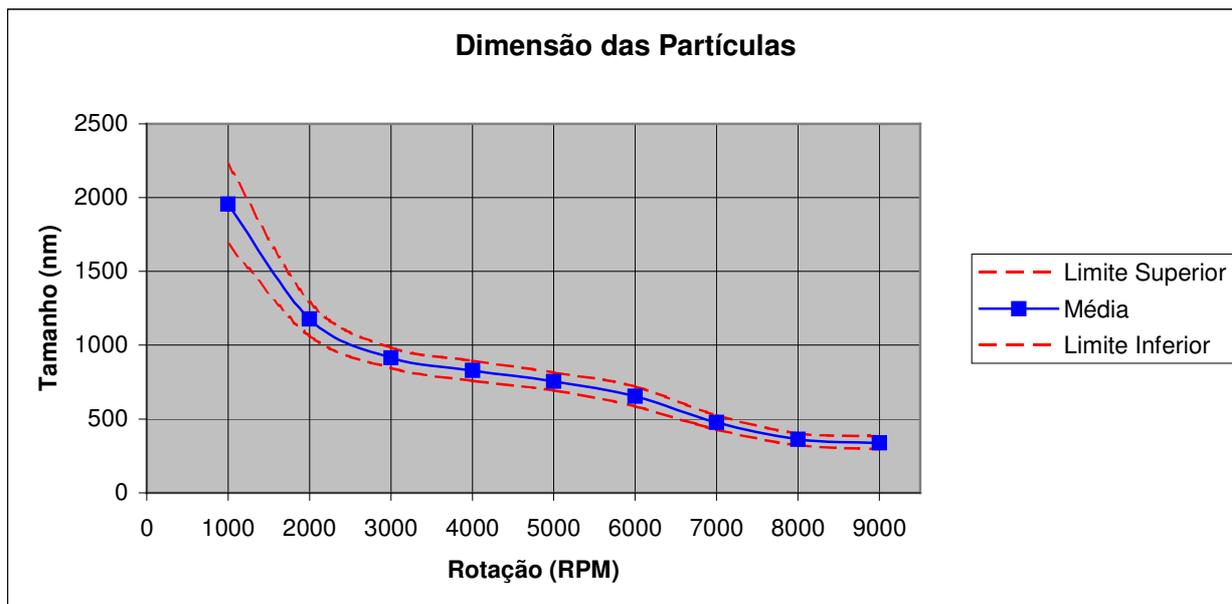


Figura 5.1: Gráfico da variação da Dimensão das Partículas de Carbonato de Cálcio.

Na figura 5.2 pode ser vista uma microscopia das partículas de carbonato de cálcio. Com o objetivo de minimizar a sobreposição de uma partícula sobre a outra, o pó foi posto em suspensão pela adição de água e agitação. Então, sobre uma porção de fita condutora foi pipetada uma alíquota dessa suspensão para as análises do MEV.

Quanto ao funcionamento da Máquina de Higee pode-se dizer que condiz com as expectativas, conseguindo produzir micropartículas de carbonato de cálcio dentro do tempo proposto pela equação 4.14. Considerando a baixa solubilidade do hidróxido de cálcio na água não foi possível trabalhar com excesso da solução mas sim com excesso de gás, e assim sendo, usando a equação 4.13 não foi possível garantir a vazão mínima imposta pela equação 4.7.

Os testes de pH mostraram-se satisfatórios, apresentando valores de pH entre 6,5 e 7 para os produtos do reator. Considerando que a solução de hidróxido de cálcio apresenta pH alcalino, em torno de 10 para a molaridade da solução utilizada aqui, produtos com pH situado dentro da faixa descrita anteriormente demonstram a neutralização da base e a obtenção do sal.

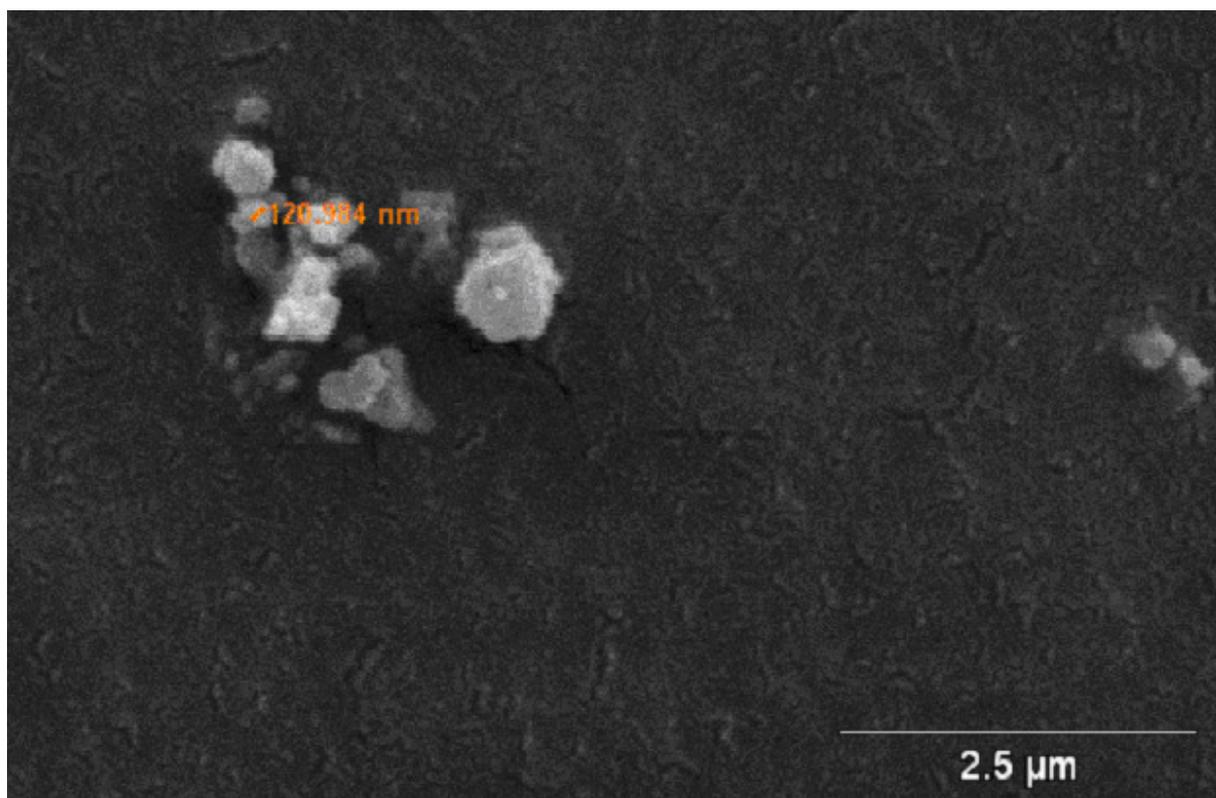


Figura 5.2: Microscopia eletrônica de varredura das partículas de carbonato de cálcio produzidas a 9000rpm.

No que tange o tamanho das partículas, pela figura 5.1 pode-se notar que há uma relação entre velocidade de rotação do meio poroso e a dimensão das partículas produzidas. Nota-se que essa relação não é linear, embora para espaços estreitos de rotação pode ser uma boa aproximação. Percebe-se que a taxa de redução de tamanho no início do gráfico é grande e, à medida que a velocidade aumenta a taxa diminui, tendendo a zero quando a velocidade tende ao infinito., A partir de 8000 rpm, não percebe-se mais a variação do tamanho das partículas de carbonato de cálcio. No entanto, verifica-se que os intervalos de confiança (limite superior e inferior) são moderados. A dispersividade do tamanho das partículas deve-se ao fato do carbono vítreo apresentar uma porosidade irregular, conforme pode ser visto na figura 5.3. Embora seja especificado pelo fabricante que sua porosidade seja de 80 ppi (poros por polegada linear), uma análise mais detalhada comprova sua irregularidade, apresentando média de $460,23\mu\text{m}$ com erro de $26,52\mu\text{m}$ (5% de erro) na medida do tamanho dos poros.

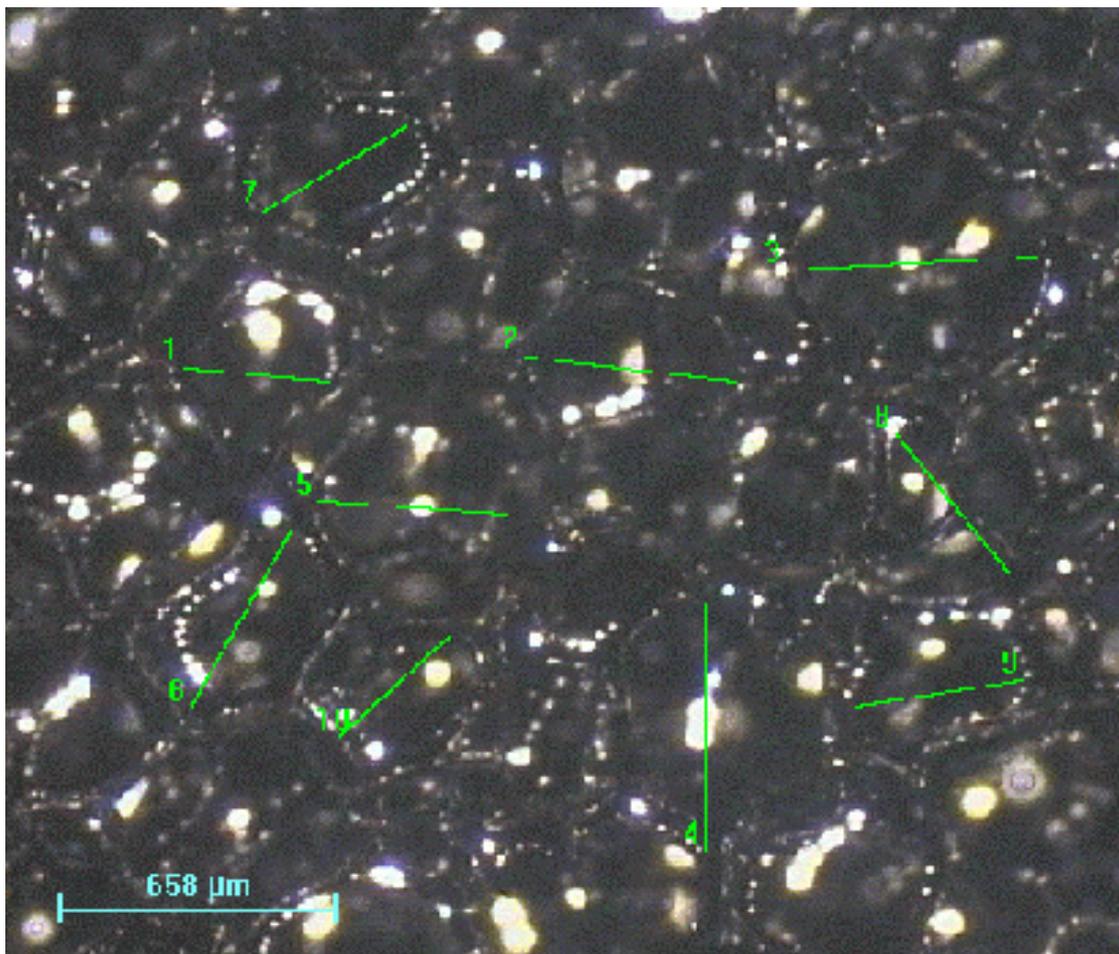


Figura 5.3: Microscopia óptica do carbono vítreo reticulado usado com meio poroso rotativo na reação do hidróxido de cálcio com dióxido de carbono.

5.2 – Morfologia do Óxido de Titânio

As análises feitas por microscopia eletrônica de varredura revelaram que o óxido de titânio conseguiu revestir o carbonato de cálcio apresentando estruturas com morfologia oca e porosa. No entanto, muitas das partículas mostraram-se unidas formando uma partícula de tamanho ainda maior. Na figura 5.4 é possível notar a morfologia obtida com o recobrimento com óxido de titânio. Cabe lembrar que, da mesma forma que feito com as partículas de carbonato de cálcio, as análises de MEV também contaram com a suspensão do pó de óxido de titânio em água, que posteriormente foram pipetadas sobre a fita condutora para as análises.

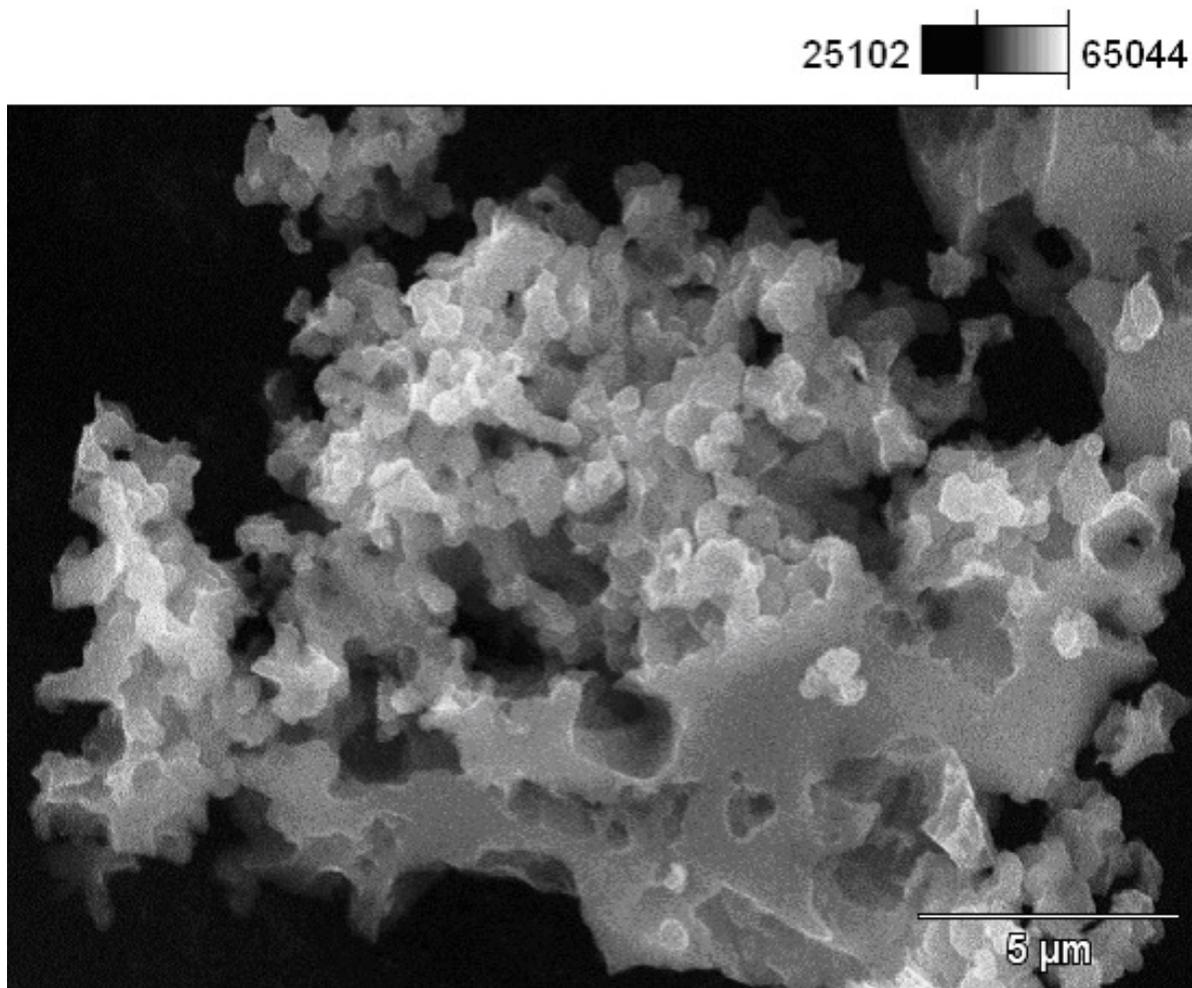


Figura 5.4: Morfologia das Micropartículas de Óxido de Titânio.

A etapa seguinte da caracterização da morfologia do composto calcinado foi assegurar que o produto obtido era óxido de titânio e qual fase estaria presente. Para isso, o material foi submetido a um ensaio não destrutivo de raio-X, o qual revelou os ângulos de difração dos planos do composto cristalino. Tais ângulos foram comparados com tabelas de bancos de dados já ensaiados do material para as duas formas possíveis: rutilo e anatase. De acordo com dados do Internacional Centre for Diffraction Data [26], que informam quais os ângulos dos planos de difração de cada fase possível para o óxido de titânio, foi possível verificar qual a fase presente ou dominante na amostra.. A tabela 5.1 contém os valores dos planos de difração do óxido de titânio para as fases rutilo e anatase.

Tabela 5.1 : Principais planos de Refração para cada Estrutura

Estrutura: Anatase			Estrutura: Rutilo		
2θ	Int	h k l	2θ	Int	h k l
25,281	100	1 0 1	27,437	100	1 1 0
36,946	10	1 0 3	36,085	15	1 0 1
37,800	20	0 0 4	39,187	27	2 0 0
38,575	10	1 1 2	54,322	7	2 1 1
48,049	35	2 0 0	56,633	6	2 2 0
53,890	20	1 0 5	64,058	6	3 1 0
55,060	20	2 1 1	69,008	1	3 0 1

Na figura 5.5 é visto o gráfico do ensaio de raio-X do óxido de titânio para a amostra calcinada sobre os parâmetros fornecidos pela tabela 4.2. Cada pico ilustrado no gráfico representa a difração de um plano atômico, o valor no eixo das abscissas é o ângulo (2θ) em que o goniômetro se encontrava. A partir desse valor é possível calcular características como o parâmetro de rede e descobrir quais são os planos que difrataram a radiação. Neste caso, o interesse está apenas em comparar o valor dos picos com os dados da tabela 5.1.

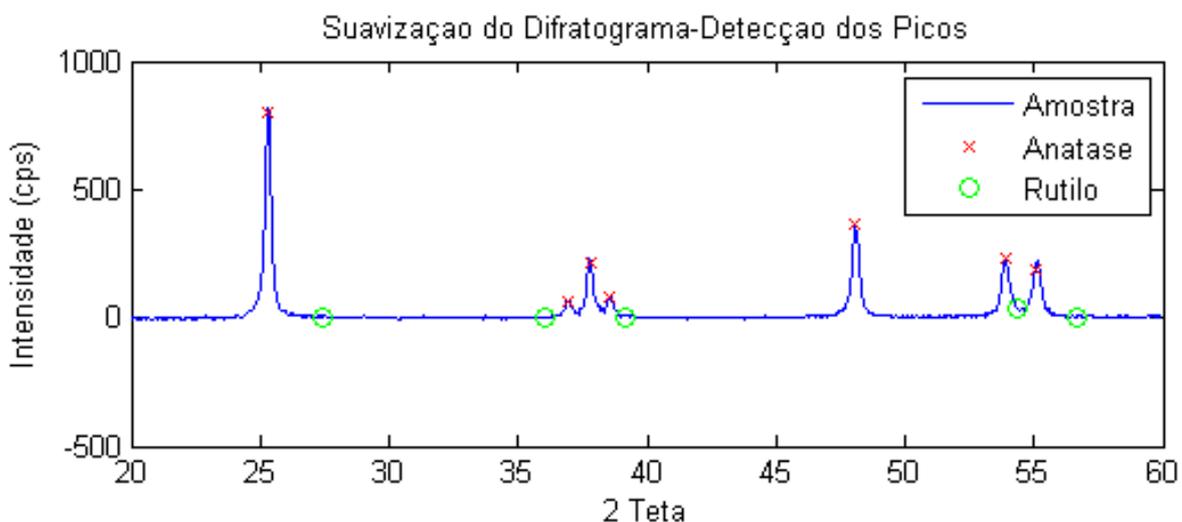


Figura 5.5: Gráfico da difração de raio-X do óxido de titânio 100% de anatase.

Pela análise da figura 5.5 e fazendo uma comparação com a tabela 5.1 é possível notar que a amostra apresenta exclusivamente os picos da fase anatase. É importante salientar que o gráfico

apresentou-se bem comportado devido ao ruído na linha base ser pequeno. Outro fator importante é a ausência de outros picos que caracterizariam alguns materiais como o cloreto de cálcio, que estava presente no momento inicial da lavagem do óxido de titânio e que não se revelou no difratograma. Com o objetivo de se mensurar a quantidade de cada fase bem como a detecção dos picos, foi feito um algoritmo em linguagem MatLab. A programação completa se encontra no Anexo 2, mas os resultados podem ser vistos na tabela 5.2, onde a primeira coluna refere-se ao ângulo 2θ de difração, a segunda a intensidade e a última coluna remete-se ao plano de difração:

Tabela 5.2: Respostas fornecidas pelo algoritmo para amostra com apenas anatase

Anatase:		99,1899%	
Ângulo 2θ	Intensidade Relativa (%)	Plano de Difração	
25,800	100,0000	101	
36,944	7,9325	103	
37,800	26,7958	004	
38,576	9,8064	112	
48,048	45,2842	200	
53,888	29,2942	105	
55,064	23,7976	211	
Rutilo:		0,8101 %	
Ângulo 2θ	Intensidade Relativa (%)	Plano de Difração	
27,440	7,4627	110	
36,088	13,4328	101	
39,184	-4,4776	200	
54,320	100,0000	211	
56,632	1,4925	220	

Alguns erros inerentes do cálculo e ruído da linha base impossibilitam que o programa retorne um valor de 100% de anatase, embora seja perceptível a predominância desta fase.

A mesma análise foi feita para a amostra calcinada sobre os parâmetros fornecidos pela tabela 4.3, o resultado pode ser visto na figura 5.6.

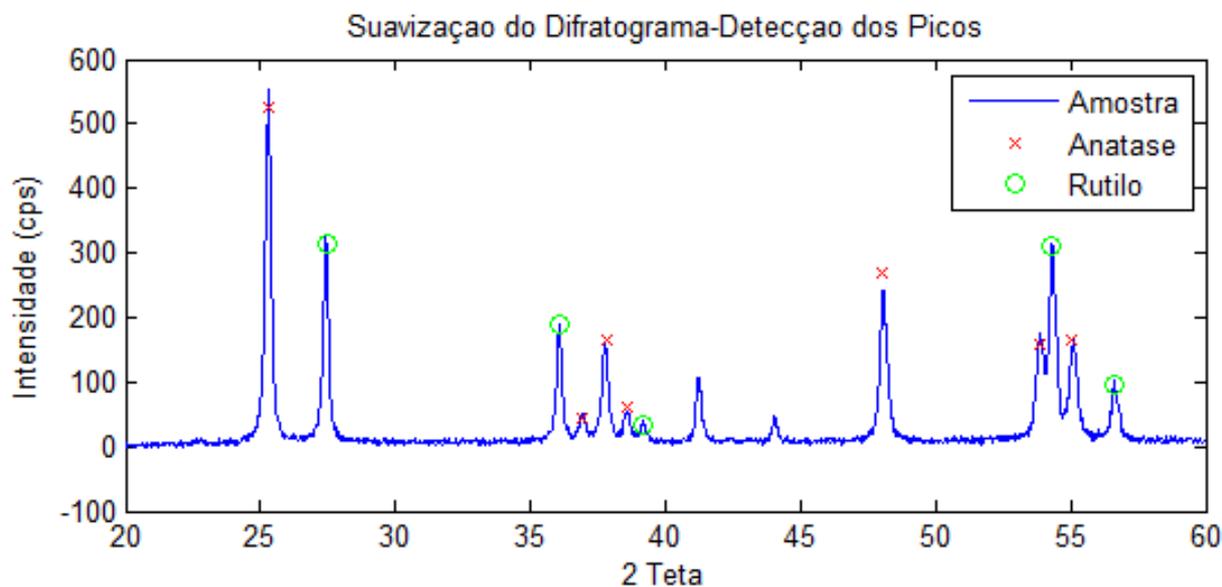


Figura 5.6: Gráfico da difração de raio-X do óxido de titânio com parcela de rutilo.

É possível perceber a existência das fases rutilo e anatase no difratograma da figura 5.6,. Da mesma forma que no difratograma anterior a linha base demonstrou-se bem comportada, com baixo ruído e tendência em torno de 0, outro fator importante é a ausência de picos que revelariam a presença do carbonato de cálcio.

É importante atentar para o fato de que ocorre no difratograma a presença de dois picos, um deles localizado em $41,26^\circ$ (ângulo 2θ) e outro em $44,06^\circ$. Pode parecer que estes picos sejam uma contaminação, porém em algumas fichas JCPDS esses dois ângulos fazem parte da fase rutilica, em outras fichas, mais recentes, não ocorre a presença dos mesmos.

Na tabela 5.3 pode ser visualizada a resposta fornecida pelo programa com relação a intensidade das fases da figura 5.6, fornecendo valores em porcentagem da fase rutilo e anatase.

Tabela 5.3: Respostas Fornecidas pelo algoritmo para amostra com parcela de rutilo

Anatase:		63,7915%	
Ângulo 2 θ	Intensidade Relativa (%)	Plano de Difração	
25,800	100,0000	101	
36,944	11,2195	103	
37,800	41,4634	004	
38,576	14,1463	112	
48,048	45,3659	200	
53,888	73,6585	105	
55,064	56,0976	211	
Rutilo:		36,2085 %	
Ângulo 2 θ	Intensidade Relativa (%)	Plano de Difração	
27,440	100,0000	110	
36,088	62,0049	101	
39,184	7,8416	200	
54,320	98,2215	211	
56,632	29,0218	220	

5.3 – Ensaio de Degradação

Para avaliação da atividade do material foi estudado o comportamento do óxido de titânio na degradação do hormônio estradiol. Porém o processo precisava ser comparado a outros métodos como a fotólise e até mesmo com o óxido de titânio P25 da Degussa. Outro ponto importante foi a verificação da diferença de atividade entre duas amostras de óxido de titânio com composições diferentes, assim como afirmam alguns autores a respeito da atividade seletiva, ou seja, de que pequenas parcelas da fase rúflica aumentaria a fotoatividade do material [9,12 e 13].

Os experimentos tiveram duração de uma hora, sendo colhidas alíquotas em intervalos de 10 minutos.

As soluções de trabalho tinham concentração próximas de 100 µg/l porém, como não era possível garantir que todas as amostras contivessem exatamente essa concentração, o gráfico de degradação do estradiol em função do tempo apresenta-se normalizado sobre a concentração inicial (C/C₀).

Na figura 5.7 pode ser visto o ensaio de degradação para 4 diferentes experimentos:

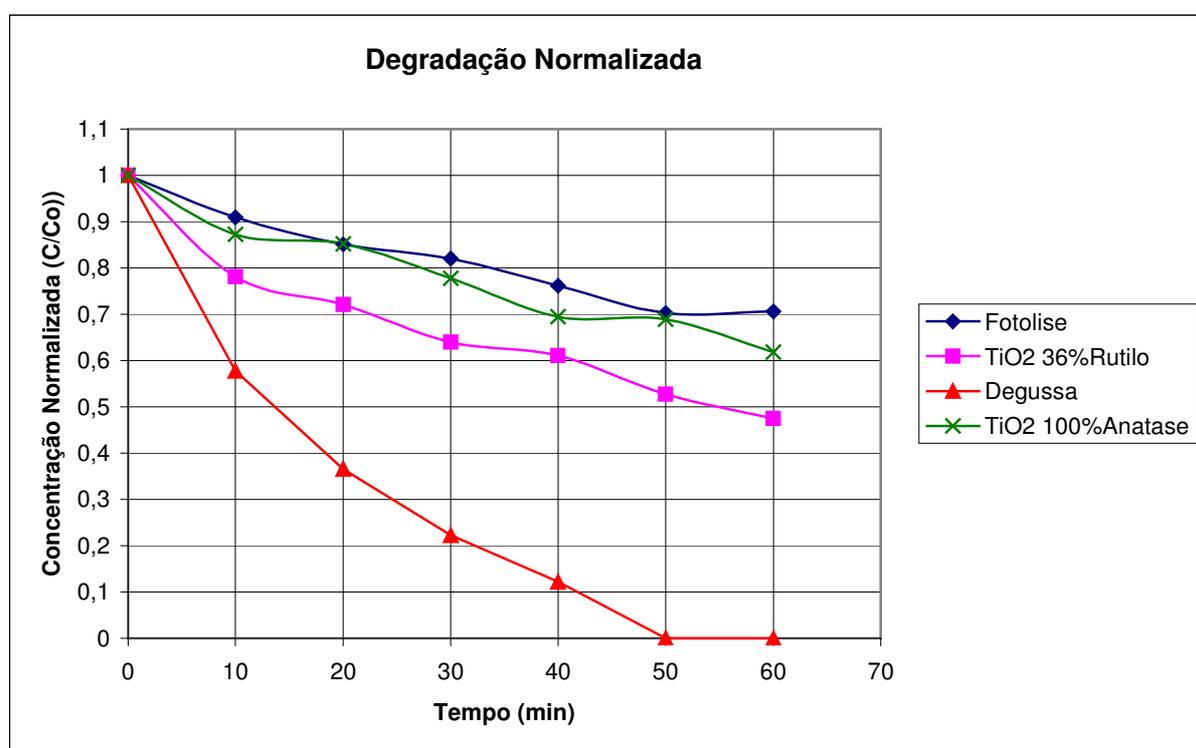


Figura 5.7: Ensaio de degradação para quatro diferentes condições: fotólise, TiO₂ com 36% de rutilo, TiO₂ com 100% anatase e P25 da Degussa com 30% de rutilo[25, 27] .

Pelo ensaio fornecido pela figura 5.7 é possível verificar que o óxido de titânio apresenta realmente uma atividade fotocatalítica, sendo mais eficiente se comparado com métodos como a fotólise. Outra peculiaridade possível de se perceber é a maior eficiência de degradação nas amostras que continham pequenas porcentagens da fase rutilica. Sendo o ensaio feito apenas com óxido de titânio de fase predominante anatase equiparável à fotólise.

O óxido de titânio P25 da Degussa foi o material que apresentou maior atividade, devido ao fato de ter uma área de contato muito superior ao óxido de titânio sintetizado neste projeto. De acordo com dados do fabricante, o diâmetro médio das partículas deste produto está em torno de 25 nm o que o ajuda a ser mais ativo. Outro fato é que no P25 há a existência de pequenas quantidades de rutilo.

À medida que as degradações foram ocorrendo, alguns subprodutos foram gerados, exceto pela fotólise. Na figura 5.8 pode ser visto o cromatograma para a degradação apenas com ultravioleta enquanto ao lado, ampliado, está a variação da concentração do estradiol.

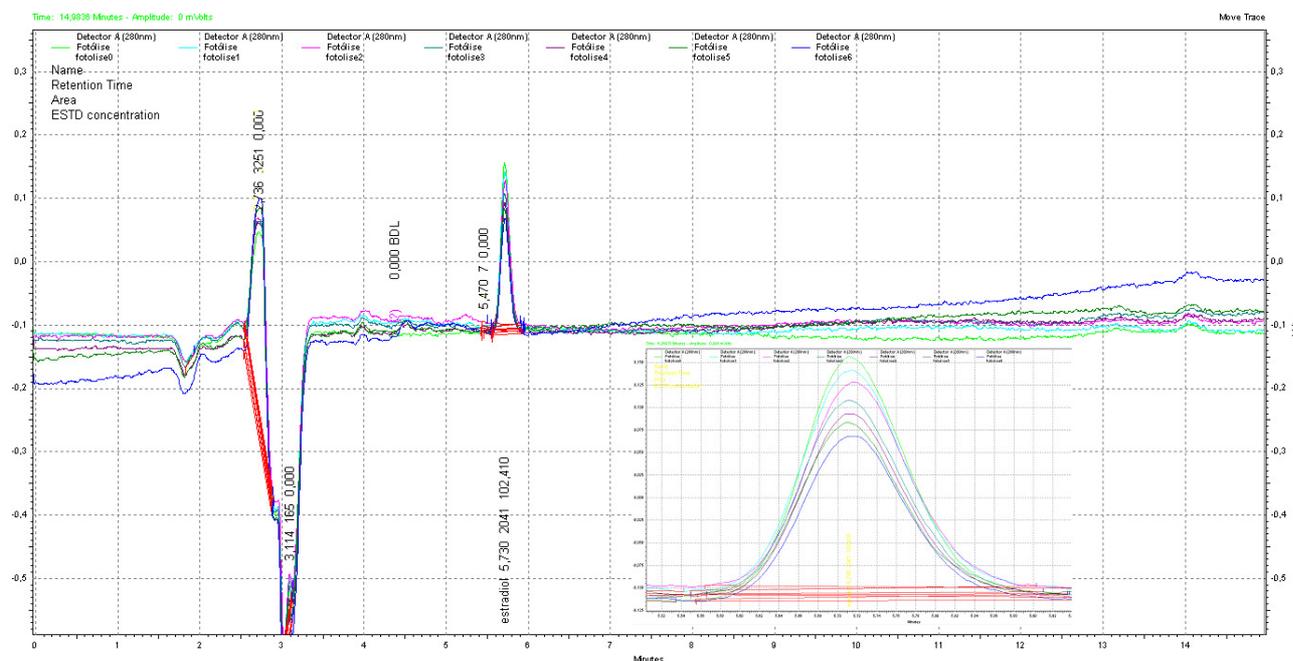


Figura 5.8: Cromatograma da degradação do estradiol por fotólise, com detalhe ao comportamento do estradiol.

Por outro lado, nos ensaios envolvendo óxido de titânio é possível perceber a presença de certos intermediários que, embora não tenham sido identificados foram detectados na cromatografia líquida. Na figura 5.9 é mostrada a cromatografia da degradação do estradiol utilizando óxido de titânio com aproximadamente 36% de rutilo.

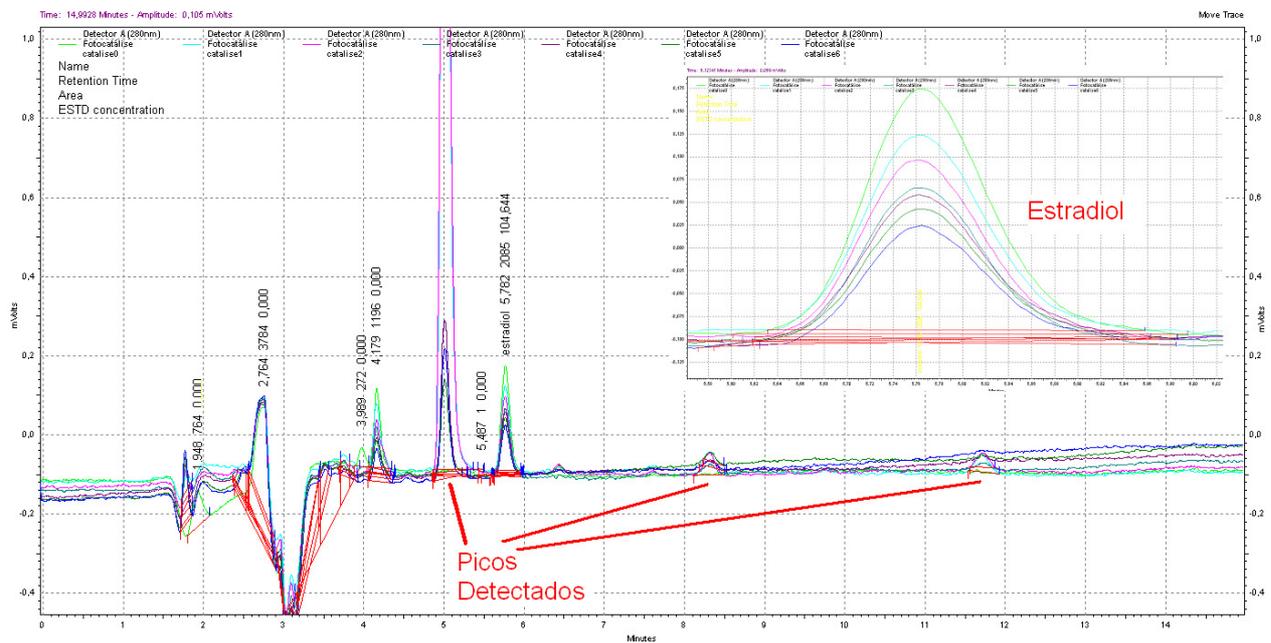


Figura 5.9: Cromatografia da degradação do estradiol utilizando óxido de titânio com aproximadamente 36% de rutilo, com detalhe ao comportamento do estradiol.

Em outras análises, como na degradação utilizando o óxido de titânio da Degussa e o pó contendo apenas anatase, também foram detectados os mesmos picos. A diferença está que na cromatografia feita com o P25 da Degussa os intermediários apresentaram-se com menor intensidade, devido ao fato de que por ter maior atividade a degradação dos intermediários ocorreu de forma mais rápida. No material contendo apenas a fase anatase foi possível notar um pico no tempo de retenção de 6,5 minutos. Devido ao fato da velocidade de degradação nos outros ensaios ser maior esse pico não pode ser detectado, mas no caso da figura 5.9 é possível notar um saliência próximo a este tempo.

Na figura 5.10 pode ser vista a cromatografia utilizando o pó P25 da Degussa. Na figura 5.11 é mostrada a cromatografia utilizando óxido de titânio apenas na fase anatase.

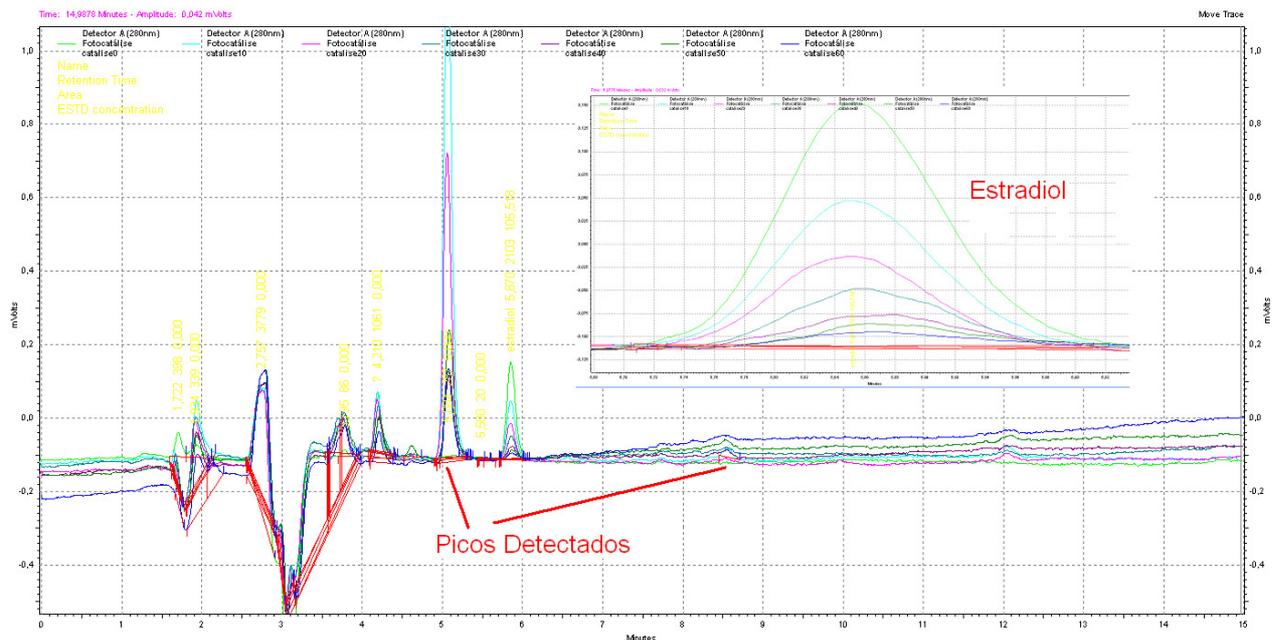


Figura 5.10: Cromatografia da degradação do estradiol utilizando óxido de titânio P25 da Degussa, com detalhe ao comportamento do estradiol.

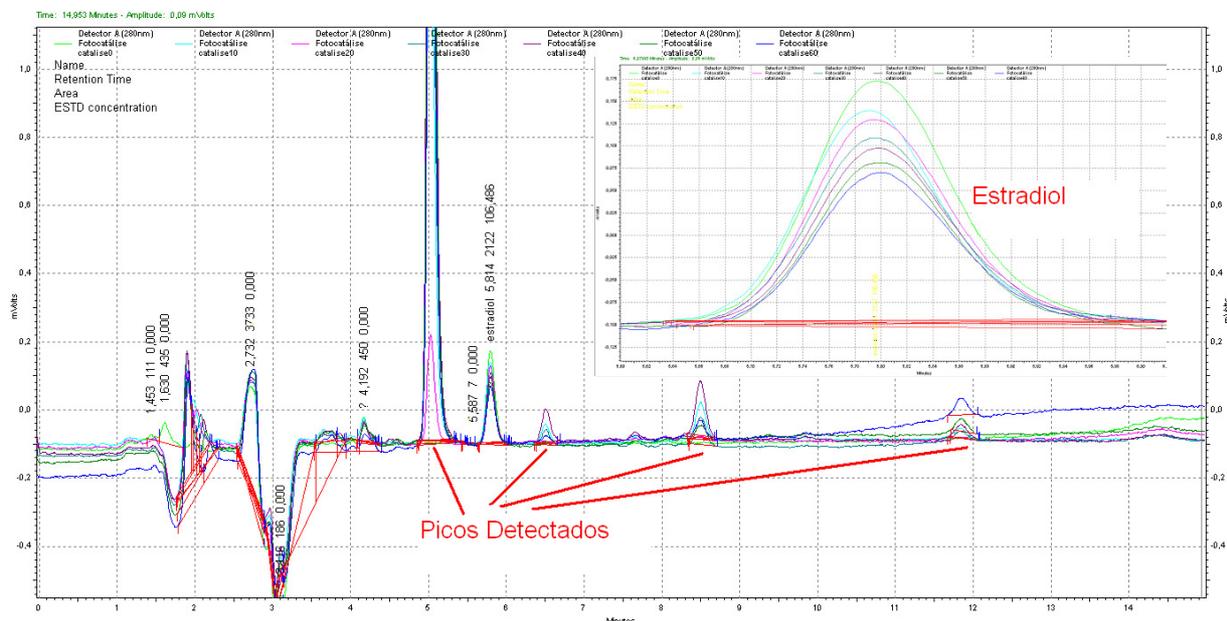


Figura 5.11: Cromatografia da degradação do estradiol utilizando óxido de titânio 100% anatase.

A evolução dos picos é mostrada na figura 5.12 para cada óxido de titânio.

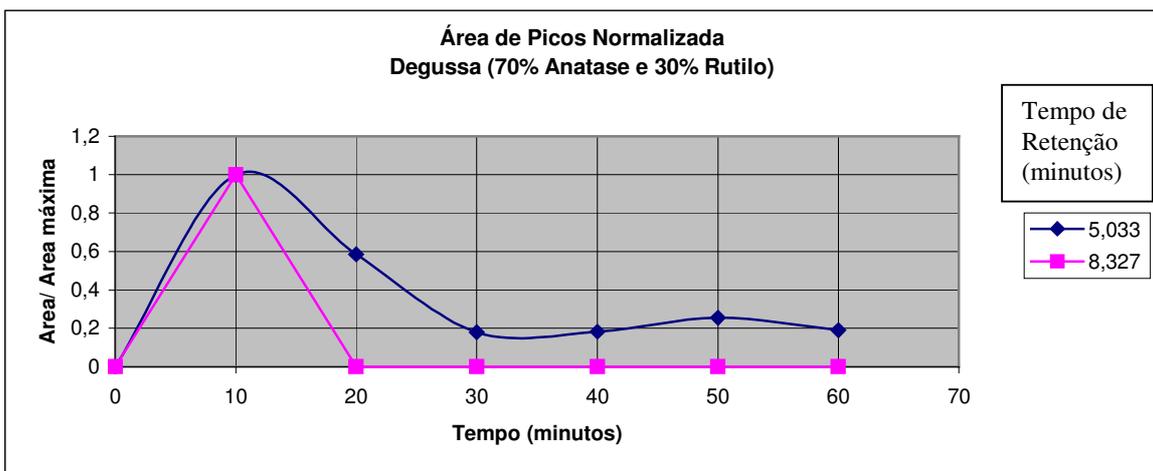
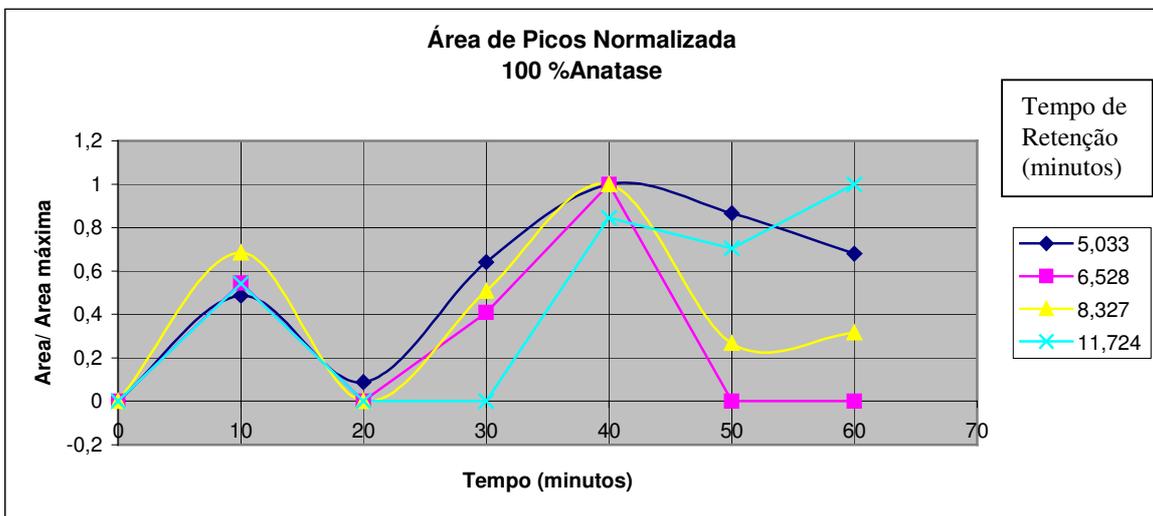
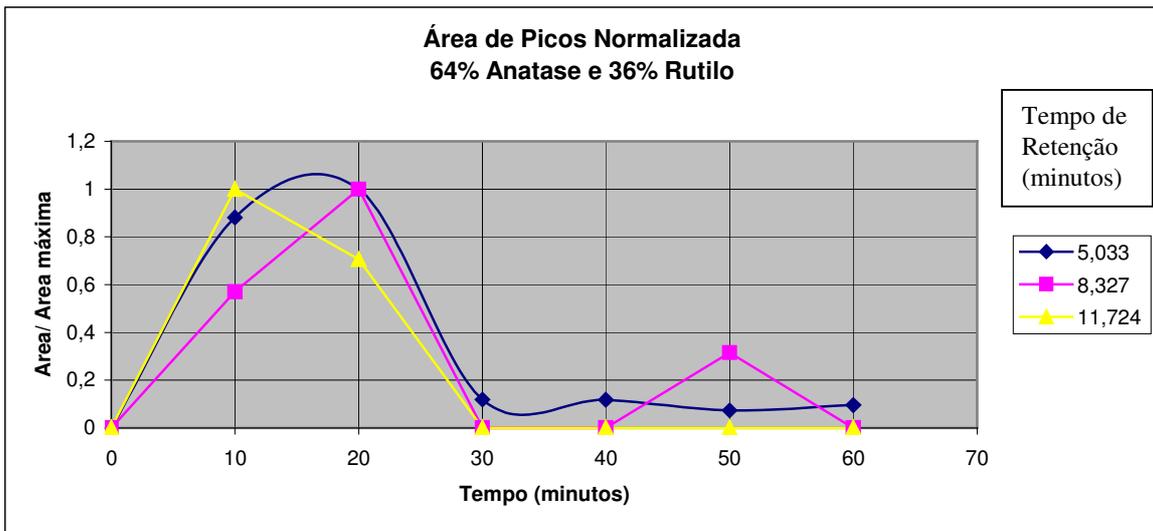


Figura 5.12: Degradação normalizada para 64% de anatase e 36% de rutilo, 100% de anatase e P25 da Degussa com 70% de anatase e 30% de rutilo [25,27].

As tabelas constando a área fornecida pelo programa do HPLC estão no anexo 3.

Analisando os gráficos exibidos na figura 5.12, cujos picos cromatográficos são relativos à presença de intermediários de degradação do composto, pode se dizer que eles estão presentes em todas as amostras. No ensaio efetuado com a amostra do P25 da Degussa, foram identificados apenas dois subprodutos referentes ao tempo de retenção de 5,03 e 8,23 minutos. Isso se deve ao fato de que o P25 é mais ativo devido à maior área de reação e degrada os outros eventuais intermediários, assim que formados, fazendo com que eles não apareçam no cromatograma.

No ensaio utilizando o óxido de titânio com 100% de anatase, cuja velocidade de degradação foi a menor, é possível notar o aparecimento de mais picos de intermediários. Os subprodutos de degradação do estradiol são formados mais tardiamente e são oxidados mais lentamente. Além dos produtos referentes ao tempo de retenção de 5,03 e 8,23 minutos, observa-se também a presença de outros dois intermediários em 6,53 e 11,72 minutos.

Para o experimento realizado com o óxido de titânio com 36% de rutilo e 64% de anatase, que apresenta uma velocidade de oxidação intermediária, nota-se o aparecimento dos picos dos intermediários, referentes ao tempo de retenção de 5,03 e 8,23 minutos, após 15 e 20 minutos de experimento, respectivamente. Ainda neste caso percebe-se que o intermediário correspondente ao tempo de retenção de 11,72 minutos aparece logo no início da degradação (10 minutos) sendo oxidado totalmente após 30 minutos.

Assim, pode-se dizer que as amostras cujo tempo de retenção foi de 11,72 e 8,33 são intermediários mais instáveis e mais facilmente oxidados na reação de fotocatalise.

Capítulo 6

Conclusões

Pelos resultados obtidos e analisados neste trabalho, conclui-se que é possível a produção de partículas de carbonato de cálcio pelo método da precipitação reativa a partir de um reagente gasoso e outro líquido no interior de um meio poroso rotativo. O tamanho médio das partículas foi inversamente proporcional à velocidade de rotação do meio poroso.

Foi possível usar essas partículas como matrizes sobre as quais foi sintetizado o revestimento de TiO_2 . A dissolução do carbonato de cálcio permitiu a obtenção de partículas de TiO_2 ocas e porosas. O pó, composto por estas partículas exibiu fotoatividade e possibilitou o seu uso como substrato para fotocatalise heterogênea, degradando o hormônio estradiol.

A degradação envolvendo o óxido de titânio produzido foi realmente mais eficaz que métodos homogêneos como a fotólise. Porém, este não se mostrou superior ao óxido de titânio P25 da Degussa o qual, devido a enorme área superficial, apresentou maior velocidade de reação. O processo como um todo pode ser melhorado se o meio poroso apresentar porosidade menor, gerando matrizes de carbonato de cálcio com nanodimensões. A espessura da camada de óxido de titânio também pode ser reduzida de forma a evitar o coalescimento.

Referências Bibliográficas

1-YAPING, Z.; JIANGYONG, H. Photo-Fenton degradation of 17 β -estradiol in presence of α -FeOOHR and H₂O₂. **Applied Catalysis B-Environmental**, v.78, p.250-258, 2008.

2-ZHANG, Y; ZHOU, J. L.; NING, B. Photodegradation of estrone and 17 β -estradiol in water. **Water Research**, v.41, p.19-26, 2007.

3-COLEMAN, H.M.; ROUTLEDGE, E.J.; SUMPTER, J.P.; EGGINS, B.R.; BYRNE, J.A. Rapid loss of estrogenicity of steroid estrogens by UVA photolysis and photocatalysis over an immobilised titanium dioxide catalyst. **Water Research**, v.38, p.3233-3240, 2004.

4-FENG, X.; DING, S.; TU, J.; WU, F.; DENG, N. Degradation of estrone in aqueous solution by photo-Fenton system. **Science of the Total Environment**, v.345, p.229-237, 2005.

5-OHKO, Y.; IUCHI, K. I.; NIWA, C.; TATSUMA, T.; NAKASHIMA, T.; IGUCHI, T.; KUBOTA, Y.; FUJISHIMA, A. 17 β -estradiol degradation by TiO₂ photocatalysis as a means of reducing estrogenic activity. **Environmental Science & Technology**, v.36, p.4175-4181, 2002.

6-LINSEBIGLER, A. L.; LU, G.; YATES, J. T. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results. **Chemical Reviews**, v.95, p.735-758, 1995.

7-HOFFMANN M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, p. 69-96, 1995.

- 8- MILLS, A.; HUNTE, S. L. An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology. A Chemistry*, v. 108, n.1, p. 1-35, 1997.
- 9- ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. *Química Nova*, v. 21, nº 3, p. 319-325, 1998.
- 10- HERRMANN, J. M.; Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, v.53, p. 115-129, 1999.
- 11- QUADROS, Marina E.; HOINASKI, Leonardo; SCHIRMER, Waldir N.; LISBOA, Henrique M. Uso da fotocatalise para desinfecção e desodorização do ar interno. In: XIII Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental (XII SILUBESA),2008, Belém, Anais XII SILUBESA, Belém: Universidade Federal do Pará, 2008, p.1-11.
- 12-MASAHASHI, N.; MIZUKOSHI, Y.; SEMBOSHI, S.; OHTSU, N. Enhanced photocatalytic activity of rutile TiO₂ prepared by anodic oxidation in a high concentration sulfuric acid electrolyte. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.90; p.255-261, 2009.
- 13-LIU, Z.; ZHANG, X.; NISHIMOTO, S.; JIN, M.; TRYK, D. A.; MURAKAMI, T.; FUJISHIMA, A. Anatase TiO₂ nanoparticles on rutile TiO₂ nanorods: a heterogeneous nanostructure via layer-by-layer assembly. *Langmuir*, v.23, p.10916-10919, 2007.
- 14- LEECH, D. M.; SNYDER, M. T.; WETZEL, R. G. Natural organic matter and sunlight accelerate the degradation of 17β-estradiol in water. *Science of the Total Environment*, v.407, p.2087-2092, 2008.
- 15- MANIERO, M. G.; BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Degradation and estrogenic activity removal of 17β-estradiol and 17α-ethinylestradiol by ozonation and O₃/H₂O₂. *Science of the Total Environment*, v.407, p.105-115, 2008.

16-KAWASAKI, N.; OGATA, F.; YAMAGUCHI, I.; TOMINAGA, H. Degradation characteristics of 17 β -estradiol by ozone treatment with activated carbon. **Journal of Oleo Science**, v.58, p.261-266, 2009.

17-ROLOFF, Glauco Aurélio. **Degradação do hormônio estradiol por eletrólise, fotólise e fotoeletrocatalise**. 2007. 84p. Dissertação de mestrado – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

18-<http://www.protensive.co.uk/pages/equipment/category/categoryid=RPB>, acessado em 10/02/2006. Trent, David; Rotating Packed Bed.

19-<http://www.chemelab.ucsd.edu/higee/technology.html>, acessado em 13/02/2006. Higee Development Team.

20- M. Pechini, US Patent 3330697, 1967.

21- MORAN, Michael J ; SHAPIRO, Howard N. Princípios de Termodinâmica para Engenharia. In:_____. **Calor e Trabalho**. LTC, 2002. cap. 3, p.74-75 e p. 663.

22-SIEDELL, Atherton, LINKE, William F. Solubilities of Inorganic and Metal-Organic Compounds. American Chemical Society, v.14, 1958. p. 630-632.

23- YOUNG, David A. Decomposition of Solids. In:_____. **Endothermic Decompositions**. Pergamon Press Ltd, 1966. cap. 3, p.64-67.

24- OLIVEIRA, B. **Estudo eletroquímico do efeito de surfactantes na eletrogeração de peróxido de hidrogênio**. 2007. Dissertação de mestrado – Faculdade de Engenharia Mecânica, UNICAMP.

25-ALVES, A. K.; BERUTTI, F. A.; CLEMENS, F.J.; GRAULE, T.; BERGMANN, C. P. Atividade fotocatalítica de fibras de titânia obtidas por electrospinning. In: 18CBECIMAT, 2008, Porto de Galinhas. **Anais do 18 CBECIMAT 2008**, 2008.

26- JCPDS – Internacional Centre for Diffraction Data TiO₂ Ref34-0180. All rights reserved PCPDFWIN v 1.30 1997.

27-CERVANTES, T. N. M.; ZAIA, D. A. M.; SANTANA, H. Estudo de fotocatalise heterogênea sobre Ti/TiO₂ na descoloração de corantes sintéticos. **Química Nova**, v.XY, n.00, p.1-6, 2009.

ANEXO 1

Tabela A1.1: Amostra de Rotação 1000 rpm

Amostra: 1000

	X	(X-Xb)	(X-Xb) ²
1	1,62885	-0,327096	0,106992
2	4,62723	2,671284	7,135756
3	2,77958	0,823634	0,678372
4	1,49919	-0,456756	0,208626
5	1,85089	-0,105056	0,011037
6	2,01296	0,057014	0,003251
7	1,55591	-0,400036	0,160029
8	2,52836	0,572414	0,327657
9	1,35332	-0,602626	0,363159
10	2,05177	0,095824	0,009182
11	0,595743	-1,360203	1,850153
12	1,6784	-0,277546	0,077032
13	1,2651	-0,690846	0,477269
	SOMA		11,40852

Variância 0,877578113
Desvio Padrão 0,936791393

MÉDIA	1,955946385	micrometro
ERRO	0,270428381	

Intervalo de Confiança	
nível de significância: 4%	
T _{0,02;12} =	2,303
1,33315	2,578742947

Tabela A1.2: Amostra de Rotação 2000 rpm

Amostra: 2000

	X	(X-Xb)	(X-Xb) ²
1	0,569059	-0,608354	0,370094
2	0,733004	-0,444409	0,197499
3	0,78398	-0,393433	0,154789
4	0,807535	-0,369878	0,13681
5	0,99379	-0,183623	0,033717
6	1,053	-0,124413	0,015479
7	1,093	-0,084413	0,007126
8	1,257	0,079587	0,006334
9	1,43	0,252587	0,0638
10	1,446	0,268587	0,072139
11	1,495	0,317587	0,100862
12	1,665	0,487587	0,237741
13	1,98	0,802587	0,644146
	SOMA		2,040537

Variância 0,15696435
Desvio Padrão 0,39618726

MÉDIA	1,17741292	micrometro
ERRO	0,11436941	

Intervalo de Confiança	
nível de significância: 4%	
T _{0,02;12} =	2,303
0,91402	1,44080568

Tabela A1.3: Amostra de Rotação 3000 rpm

Amostra: 3000

	X	(X-Xb)	(X-Xb) ²
1	0,356287	-0,55797	0,31133
2	0,66285	-0,251407	0,063205
3	0,72212	-0,192137	0,036917
4	0,7473	-0,166957	0,027875
5	0,764	-0,150257	0,022577
6	0,90178	-0,012477	0,000156
7	1,008	0,093743	0,008788
8	1,019	0,104743	0,010971
9	1,024	0,109743	0,012044
10	1,112	0,197743	0,039102
11	1,116	0,201743	0,0407
12	1,205	0,290743	0,084532
13	1,247	0,332743	0,110718
	SOMA		0,768914

Variância 0,059147262
Desvio Padrão 0,243202102

MÉDIA 0,914256692 micrometro
ERRO 0,070206399

Intervalo de Confiança
nível de significância: 4%
T_{0,02;12}= 2,303
0,752571 1,07594203

Tabela A1.4: Amostra de Rotação 4000 rpm

Amostra: 4000

	X	(X-Xb)	(X-Xb) ²
1	0,48453	-0,342262	0,117142961
2	0,60331	-0,223482	0,049943998
3	0,62689	-0,199902	0,039960625
4	0,62886	-0,197932	0,039176894
5	0,66167	-0,165122	0,027265122
6	0,75356	-0,073232	0,005362858
7	0,82943	0,002638	6,96148E-06
8	0,8402	0,013408	0,000179787
9	0,89785	0,071058	0,005049305
10	0,9341	0,107308	0,011515106
11	0,94489	0,118098	0,013947247
12	1,137	0,310208	0,09622929
13	1,406	0,579208	0,335482442
	SOMA		0,741262596

Variância 0,0570202
Desvio Padrão 0,238789028

MÉDIA 0,826791538 micrometro
ERRO 0,068932455

Intervalo de Confiança
nível de significância: 4%
T_{0,02;12}= 2,303
0,66804 0,985542982

Tabela A1.5: Amostra de Rotação 5000 rpm

Amostra: 5000

	X	(X-Xb)	(X-Xb) ²
1	0,49242	-0,261625	0,068448
2	0,50519	-0,248855	0,061929
3	0,53027	-0,223775	0,050075
4	0,58397	-0,170075	0,028926
5	0,607375	-0,14667	0,021512
6	0,62596	-0,128085	0,016406
7	0,71981	-0,034235	0,001172
8	0,82425	0,070205	0,004929
9	0,833554	0,079509	0,006322
10	0,9356	0,181555	0,032962
11	0,94319	0,189145	0,035776
12	1,08	0,325955	0,106246
13	1,121	0,366955	0,134656
	SOMA		0,569358

Variância 0,043796785
Desvio Padrão 0,209276814

MÉDIA	0,754045308	micrometro
ERRO	0,060413013	

Intervalo de Confiança	
nível de significância: 4%	
T _{0,02;12=}	2,303
0,614914	0,893176476

Tabela A1.6: Amostra de Rotação 6000 rpm

Amostra: 6000

	X	(X-Xb)	(X-Xb) ²
1	214,74	-437,6295	191519,6
2	437,842	-214,5275	46022,06
3	473,38	-178,9895	32037,25
4	486,8	-165,5695	27413,27
5	540,19	-112,1795	12584,25
6	572,22	-80,14954	6423,949
7	598,135	-54,23454	2941,385
8	697,17	44,80046	2007,081
9	726,56	74,19046	5504,225
10	822,8	170,4305	29046,54
11	839,8	187,4305	35130,18
12	935,167	282,7975	79974,4
13	1136	483,6305	233898,4
	SOMA		704502,6

Variância 54192,5108
Desvio Padrão 232,79285

MÉDIA	652,369538	nanometro
ERRO	67,2015072	

Intervalo de Confiança	
nível de significância: 4%	
T _{0,02;12=}	2,303
497,6045	807,13461

Tabela A1.7: Amostra de Rotação 7000 rpm

Amostra: 7000

	X	(X-Xb)	(X-Xb) ²
1	230,17	-245,6738	60355,64
2	279,94	-195,9038	38378,32
3	297,87	-177,9738	31674,69
4	356,79	-119,0538	14173,82
5	371,34	-104,5038	10921,05
6	371,34	-104,5038	10921,05
7	453,25	-22,59385	510,4819
8	521,75	45,90615	2107,375
9	540,55	64,70615	4186,886
10	608,63	132,7862	17632,16
11	641,44	165,5962	27422,09
12	752,9	277,0562	76760,11
13	760	284,1562	80744,72
		SOMA	375788,4

Variância 28906,8
Desvio Padrão 170,02

MÉDIA 475,84385 nanometro
ERRO 49,080546

Intervalo de Confiança
nível de significância: 4%

T_{0,02;12}= 2,303

362,8113 588,87634

Tabela A1.8: Amostra de Rotação 8000 rpm

Amostra: 8000

	X	(X-Xb)	(X-Xb) ²
1	239,27	-123,3685	15219,78
2	245,68	-116,9585	13679,28
3	260,03	-102,6085	10528,5
4	266,42	-96,21846	9257,992
5	279,94	-82,69846	6839,036
6	279,94	-82,69846	6839,036
7	280,23	-82,40846	6791,155
8	325,91	-36,72846	1348,98
9	335,98	-26,65846	710,6736
10	449,93	87,29154	7619,813
11	514,45	151,8115	23046,74
12	533,32	170,6815	29132,19
13	703,2	340,5615	115982,2
		SOMA	246995,3

Variância 18999,6409
Desvio Padrão 137,839185

MÉDIA 362,638462 nanometro
ERRO 39,7907453

Intervalo de Confiança
nível de significância: 4%

T_{0,02;12}= 2,303

271,0004 454,276548

Tabela A1.9: Amostra de Rotação 9000 rpm

Amostra: 9000

		(X-Xb)	(X-Xb) ²
1	120,98	-216,6678	46944,96
2	145,75	-191,8978	36824,78
3	239	-98,64785	9731,398
4	249,86	-87,78785	7706,706
5	251,42	-86,22785	7435,241
6	295,472	-42,17585	1778,802
7	314,49	-23,15785	536,2858
8	343,14	5,492154	30,16375
9	352,82	15,17215	230,1943
10	412,64	74,99215	5623,823
11	464,18	126,5322	16010,39
12	489,92	152,2722	23186,81
13	709,75	372,1022	138460
	SOMA		294499,6

Variância 22653,8123
Desvio Padrão 150,511835

MÉDIA	337,647846	nanometro
ERRO	43,4490241	

Intervalo de Confiança	
nível de significância: 4%	
T _{0,02;12} = 2,303	
237,5847	437,710949

ANEXO 2

*Programa Principal

```
close all; clear all; clc;
%Leitura dos dados:
load anatase.txt; load rutilo.txt;
an=size(anatase); ru=size(rutilo);
%Leitura da amostra
amostra=load('Amostra0.txt'); n=size(amostra);
%correção da linha base
base=linhabase(amostra);
amostra(:,2)=amostra(:,2)-base;
%Construção dos padroes de anatase
fase1=zeros(n); fase1(:,1)=amostra(:,1); fase2=fase1;
for i=1:an(1,1)
    if anatase(i,1)>amostra(n(1,1),1)
        i=i-1;
        break
    end
    aux=zeros(n); aux(:,1)=anatase(i,1);
    aux=fase1-aux; aux=abs(aux); [valor,indice]=min(aux);
    fase1(indice(1,1),2)=anatase(i,2);
end
%Vetor de identificação de fase anatase
f1=zeros(i,3);
for j=1:i
    aux=zeros(n); aux(:,1)=anatase(j,1);
    aux=fase1-aux; aux=abs(aux); [valor,indice]=min(aux);
    f1(j,:)=[amostra(indice(1,1),:) anatase(j,3)];
end
%Construção dos padroes de rutilo
for i=1:ru(1,1)
    if rutilo(i,1)>amostra(n(1,1),1)
        i=i-1;
        break
    end
    aux=zeros(n); aux(:,1)=rutilo(i,1);
    aux=fase2-aux; aux=abs(aux); [valor,indice]=min(aux);
    fase2(indice(1,1),2)=rutilo(i,2);
end
%Vetor de identificação de fase rutilo
f2=zeros(i,3);
for j=1:i
    aux=zeros(n); aux(:,1)=rutilo(j,1);
    aux=fase2-aux; aux=abs(aux); [valor,indice]=min(aux);
```

```

        f2(j,:)=[amostra(indice(1,1),:) rutilo(j,3)];
end
clear i n valor j aux;
%Grafico
figure(1), plot(amostra(:,1),amostra(:,2));
title('Difratograma Real');
xlabel('2 Teta'); ylabel('Intensidade (cps)');
suave=amostra; suave(:,2)=smooth(amostra(:,2));
figure(2),
subplot(211),
plot(suave(:,1),suave(:,2),f1(:,1),f1(:,2),'rx',f2(:,1),f2(:,2),'go');
title('Suavização do Difratograma-Detecção dos Picos'); xlabel('2 Teta');
ylabel('Intensidade (cps)');
legend('Amostra','Anatase','Rutilo');

%Relação de Proporção
fprintf('Matriz de Difração para Anatase(Observado):');
f1(:,2)=f1(:,2)/max(f1(:,2))*100; f1
fprintf('Matriz de Difração para Rutilo(Observado):');
f2(:,2)=f2(:,2)/max(f2(:,2))*100; f2
%Proporção
[valor,indice]=max(fase1); an=amostra(indice(1,2)-2:indice(1,2)+2,2);
an=mean(an);
[valor,indice]=max(fase2); ru=amostra(indice(1,2)-2:indice(1,2)+2,2);
ru=mean(ru);
fprintf('Porcentagem de Anatase: '); x=an/(an+ru)*100
fprintf('Porcentagem de rutilo: '); ru/(an+ru)*100
prox=x/100*fase1+(1-x/100)*fase2;
beta=pinv(prox)*amostra; beta=det(beta);prox(:,2)=beta*prox(:,2); % Ha muita
duvida sobre esse termo, beta deve ser um escalar e nao uma matriz
subplot(212), plot(amostra(:,1),amostra(:,2),'b',prox(:,1),prox(:,2),'r');
title('Difratograma com as porcentagens'); xlabel('2 Teta');
ylabel('Intensidade (cps)');

```

*Subfunção – linhabase

```

%Linha base
function [ground]=linhabase(x)
n=size(x);
pequeno=min(abs(x(:,2)));
ground=zeros(n(1,1),1);
ground(:,1)=2.5*pequeno;

```

*Base de Dados – Anatase

25.281	100	101
36.946	10	103
37.80	20	004
38.575	10	112
48.049	35	200
53.890	20	105
55.060	20	211
62.119	4	213

*Base de Datos – Rutilo

27.437	100	110
36.085	15	101
39.187	27	200
54.322	7	211
56.633	6	220
64.058	6	310

ANEXO 3

Tabela A3.1: Degradação do estradiol com óxido de titânio com 36% Rutilo em termos de área HPLC.

Tempo de Retenção	5,033	8,327	11,724	
Tempo	0	0	0	
	10	21091	323	544
	20	23950	566	384
	30	2823	0	0
	40	2811	0	0
	50	1740	178	0
	60	2277	0	0

Tabela A3.2: Degradação do estradiol com óxido de titânio com 36% Rutilo normalizada pela área máxima.

Tempo de Retenção	5,033	8,327	11,724	
Tempo	0	0	0	
	10	0,880626305	0,570671378	1
	20	1	1	0,705882353
	30	0,117870564	0	0
	40	0,11736952	0	0
	50	0,072651357	0,314487633	0
	60	0,095073069	0	0

Tabela A3.3: Degradação do estradiol com óxido de titânio com 100% de anatase em termos de área HPLC.

Tempo de Retenção	5,033	6,528	8,327	11,724
Tempo	0	0	0	0
	10	12276	428	978
	20	2221	0	0
	30	16185	322	726
	40	25216	786	1431
	50	21831	0	383
	60	17142	0	452

Tabela A3.4: Degradação do estradiol com óxido de titânio com 100% de anatase normalizada pela área máxima.

Tempo de Retenção	5,033	6,528	8,327	11,724
Tempo	0	0	0	0
	10	0,486833756	0,544529262	0,683438155
	20	0,088078997	0	0
	30	0,641854378	0,409669211	0,507337526
	40	1	1	1
	50	0,865759835	0	0,267645003
	60	0,679806472	0	0,315863033

Tabela A3.5: Degradação do estradiol com óxido de titânio com P25 Degussa em termos de área HPLC.

Tempo de Retenção	5,033	8,327	11,724
Tempo	0	0	0
	10	10113	185
	20	5916	0
	30	1821	0
	40	1849	0
	50	2581	0
	60	1924	0

Tabela A3.6: Degradação do estradiol com óxido de titânio com P25 Degussa normalizada pela área máxima.

Tempo de Retenção	5,033	8,327	11,724
Tempo	0	0	0
	10	1	1
	20	0,584989617	0
	30	0,180065263	0
	40	0,182833976	0
	50	0,255216059	0
	60	0,190250173	0