



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO OESTE DO PARÁ – UFOPA
INSTITUTO DE ENGENHARIA E GEOCIÊNCIAS – IEG
BACHARELADO INTERDISCIPLINAR EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA**

GRAZIELE DAIANA SENA DE SOUSA

**PREPARAÇÃO DE FILMES FINOS DE TiO₂ E ZnO SOBRE CERÂMICAS
EMPREGADAS NA CONSTRUÇÃO CIVIL PARA DEGRADAÇÃO DE
CORANTES SOB LUZ SOLAR E UV**

SANTARÉM

2019

GRAZIELE DAIANA SENA DE SOUSA

**PREPARAÇÃO DE FILMES FINOS DE TiO₂ E ZnO SOBRE CERÂMICAS
EMPREGADAS NA CONSTRUÇÃO CIVIL PARA DEGRADAÇÃO DE
CORANTES SOB LUZ SOLAR E UV**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Bacharelado Interdisciplinar em Ciência e Tecnologia para obtenção do grau de Bacharel em Ciência e Tecnologia na Universidade Federal do Oeste do Pará, Instituto de Engenharia e Geociências.

Orientador: Adriano Cesar Rabelo

SANTARÉM

2019



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DO OESTE DO PARÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO TECNOLÓGICA - PROPPIT
DIRETORIA DE PESQUISA
PROGRAMA INSTITUCIONAL DE BOLSAS DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

RELATÓRIO TÉCNICO-CIENTÍFICO PIBIC/PIBITI

1. IDENTIFICAÇÃO	
Bolsista: Grazielle Daiana Sena de Sousa	
E-mail: grazidaiana@hotmail.com	Telefone: (93) 991134488
Título do Plano de Trabalho: Preparação de filmes finos de TiO_2 e ZnO sobre cerâmicas empregadas na construção civil para degradação de corantes sob luz solar e UV.	
Título do Projeto ao qual está vinculado o plano de trabalho: Investigação do potencial de semicondutores encontrados em rejeitos da indústria de mineração para aplicação em processo de fotodegradação de poluentes orgânicos presentes em meio aquoso.	
Orientador: Adriano Cesar Rabelo	
E-mail do orientador: adrianorabelo.quimica@gmail.com Telefone: (93) 98811-2468	
Instituto: ICED	
Bolsa: (X) PIBIC/UFOPA () PIBIC/FAPESPA () PIBIC/CNPq () PIBITI/UFOPA () PIBITI/CNPq () PIBIC-AF/CNPq () PIBIC-AF/UFOPA () PIBIC-AF/UFOPA – Indígena () PIBIC-AF/UFOPA - Quilombola	
Vigência da bolsa: Agosto/2018 a Agosto/2019	

2. INTRODUÇÃO

O saneamento básico pode ser definido como um conjunto de serviços, infraestrutura e instalações operacionais de abastecimento de água potável, esgotamento sanitário, limpeza urbana, manejo de resíduos sólidos, drenagem e manejo de águas pluviais [1]. Embora essencial a qualidade de vida do ser humano, o saneamento básico é um dos setores mais atrasados e com menor percentual de investimentos da infraestrutura brasileira. De acordo com o Plano Nacional de Saneamento Básico (Plansab), se o nível de investimentos em saneamento permanecer o mesmo do atual, uma parcela significativa da população ainda não terá tratamento de esgoto e água encanada até 2050. O Pará é o segundo maior estado da Região Norte, mas apenas 6,3% do esgoto é coletado, e dos quais somente 41,9% dos efluentes são tratados, segundo dados da Confederação Nacional da Indústria (CNI). Além da pouca disseminação de rede de coleta, o tratamento de esgoto também é incomum, o que gera a contaminação do solo, rios e águas. A privação de saneamento básico promove ainda impactos diretos na saúde humana, o que pode ser observado a partir dos dados do Ministério da Saúde de 2009 a 2018, segundo os quais o país apresentou três milhões de internações por conta de doenças relacionadas à insuficiência de saneamento básico [2]. Em decorrência dos problemas gerados pelo inadequado tratamento de esgoto, cresce a preocupação com a remoção de compostos nocivos à saúde e ao meio ambiente. Dentro desse contexto, purificadores de água com base em processos alternativos vêm sendo amplamente estudados como meio mais promissores no tratamento de águas residuais e efluentes industriais.

Os Processos Oxidativos Avançados (POA's) têm atraído muita atenção de pesquisadores e empresas como meios promitentes para resolução de diversos problemas ambientais. Esses processos são conhecidos como limpos e não seletivos, em que há a formação de espécies altamente reativas capazes de degradar completamente compostos orgânicos independente da presença de outros compostos [3]. Dentre os muitos POA's conhecidos destaca-se a fotocatalise heterogênea, a qual ficou

conhecida com os trabalhos de Fujishima e Honda na década de 70 [4]. Processos fotocatalíticos heterogêneos são caracterizados pela adição de uma espécie catalítica em um meio reacional, sendo de grande interesse materiais semicondutores sólidos, tais como o TiO_2 e o ZnO .

A mineração na Região Norte tem se mostrado uma área promissora, em especial no estado do Pará, em que se encontram grandes jazidas de bauxita e minério de ferro. As espécies utilizadas como catalisadores em diversos processos fotocatalíticos, tais como TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , entre outros, podem ser encontrados em rejeitos de indústrias minerais. Tais rejeitos são abundantes e sem valor para as empresas, por isso, dar um destino a esses materiais através de seu uso em processos fotocatalíticos apresenta-se como uma ideia promissora para o seu reuso em processos de purificação de águas além de promover a diminuição de gastos.

Dentro das pesquisas envolvendo os processos fotocatalíticos, a tecnologia de filmes finos é uma das mais utilizadas, conquistando espaço como um meio eficiente de fixação dos fotocatalisadores e evitando etapas de separação que podem inviabilizar todo o processo [5]. Outro ponto importante a ser avaliado para a realização da fotocatalise é a escolha do substrato onde será preparado o filme fino do fotocatalisador, havendo diversos estudos acerca dos materiais mais adequados, entre eles, tem-se as cerâmicas, as quais são meios baratos e resistentes para aplicação em processos fotocatalíticos.

A remoção de contaminantes de águas residuais e efluentes industriais é essencial para a garantia da qualidade dos recursos hídricos, bem como do ecossistema e da saúde pública, sendo possível utilizar materiais baratos e abundantes na região para aplicações em tratamento de águas contaminadas.

3. OBJETIVOS

O objetivo principal do projeto foi utilizar cerâmica de alvenaria comercial revestida com filmes finos semicondutores em Processos Oxidativos Avançados, sendo escolhido o processo de fotocatalise heterogênea, sendo alcançado no tempo previsto. Optou-se pelo uso do semicondutor TiO_2 devido características importantes para a avaliação do processo, tais como sua não toxicidade, baixo custo, insolubilidade em água, estabilidade química em uma ampla faixa de pH, entre outras [6], além de ser um dos materiais encontrados em rejeitos da mineração.

Haviam também objetivos específicos para a realização do projeto, tais como preparação do substrato cerâmico, a construção do reator de lâmina d'água horizontal, análise das amostras degradadas obtidas e a caracterização do filme fino para obtenção de parâmetros, como espessura do filme, porosidade, tamanho de cristal, entre outros. Com exceção do último objetivo, os demais específicos foram alcançados conforme previsto. As dificuldades encontradas para caracterização são abordadas no item 7.

4. METODOLOGIA

Montagem do reator

A primeira etapa do projeto consistiu na construção do fotoreator de lâmina d'água horizontal. Uma das principais vertentes do projeto trata-se do baixo custo dos materiais empregados no processo de degradação fotocatalítica. Desse modo, os materiais utilizados podem ser considerados alternativos, sendo possível encontrá-los, em sua maioria, na própria universidade. A construção do reator foi essencial à progressão do projeto.

Externamente o reator de lâmina d'água é formado por uma capela de laboratório modificada, conforme mostrado na Figura 1, sendo adaptado um cooler de computador para promover a circulação de ar para o exterior do laboratório. Foram realizadas aberturas para a passagem dos fios e tubos necessários para seu funcionamento e a retirada de amostras, sendo esse sistema isolado através do uso de uma placa escura na parte frontal, tendo em vista evitar problemas com a radiação ultravioleta, a qual pode provocar sérios problemas à pele e aos olhos.

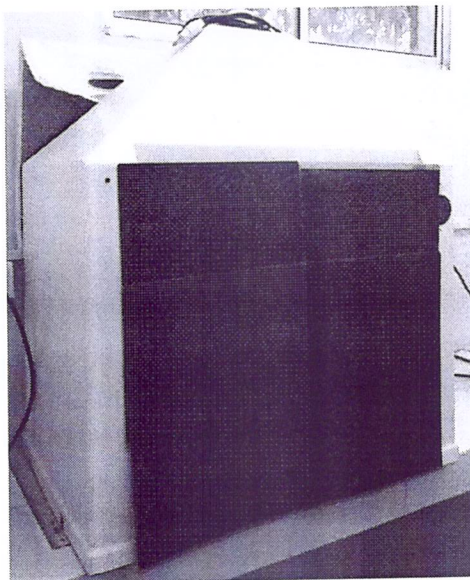


Figura 1: Visão externa do reator.

Internamente o reator conta com uma lâmpada da marca Philips, de 450 W de potência, obtida através da remoção do bulbo de uma lâmpada de iluminação urbana. Na direção logo abaixo da lâmpada, a uma distância de 32cm, encontra-se a telha posicionada com um ângulo de aproximadamente 30° em relação a superfície de corante, de modo a receber a maior quantidade possível de radiação eletromagnética proveniente da lâmpada. Tanto a solução de corante quanto a telha encontram-se em um reservatório, o qual conta com um sistema de tubos e uma bomba propulsora de líquidos para realizar o fluxo de corante. A visualização interna do reator pode ser observada na Figura 2.

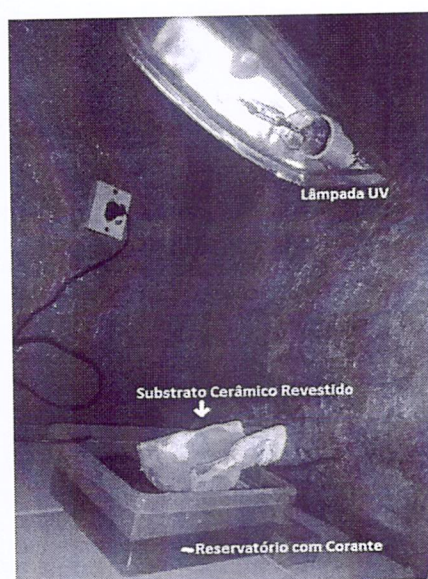


Figura 2: Reator de lâmina d'água.

Preparação do filme fino de TiO_2

O fotocatalisador escolhido foi aplicado na forma de filme fino em substrato cerâmico, sendo escolhido o método de deposição por espalhamento. O fotocatalisador em conjunto com a telha cerâmica foram expostos a temperaturas de até $600^\circ C$ e ao processo de degradação fotocatalítica, sendo utilizada duas formas de TiO_2 comercial da marca Solaronix, modelo D, sendo uma em pasta e outra em gel. Inicialmente, utilizou-se o método de espalhamento por lâmina metálica, a qual fica a uma distância específica da superfície de aplicação do material na forma pastosa. Devido a existência de irregularidades na telha, as quais impediam a formação de uma camada homogênea planar desejada, optou-se pela alteração no método de espalhamento, de modo a deixar mais uniforme

a espessura da camada de TiO_2 . Portanto, nos demais testes, foi aplicada a pasta de TiO_2 por meio de pincelamento e não mais espalhamento por lâmina.

Preparação do substrato cerâmico

A próxima etapa consiste no aperfeiçoamento do substrato cerâmico para o filme fino. Primeiramente foi necessário reduzir o tamanho da telha cerâmica para aproximadamente um quarto do seu total, de maneira a se adequar ao tamanho do forno disponível na universidade. Para o aperfeiçoamento do substrato foi realizado o lixamento da superfície interna de modo a remover o verniz presente na telha e adicionar rugosidade a superfície, sendo utilizado quatro telhas. Este é um processo comum para melhorar a fixação da camada aplicada, além de remover possíveis contaminações.

No total, foram utilizadas cinco diferentes camadas na superfície da telha, as quais foram posteriormente submetidas ao teste de fotocatalise. A primeira camada preparada foi realizada apenas com a pasta de TiO_2 . Essa camada foi submetida a temperaturas de 375, 450 e 500°C, por 15 minutos cada, a uma taxa de aquecimento de 5°C/min. Os resultados dos testes de degradação dessa camada demonstraram que o filme de TiO_2 não mudou a coloração da telha, o que indicaria a absorção da radiação visível e UV pelo substrato.

Para a segunda camada, em outra porção de telha, foi aplicada apenas uma camada de cal (CaO) a partir da dispersão do pó comercial em água, por meio de pincel comum. Esta camada tem como função refletir a luz enviada pela lâmpada ultravioleta do reator, de maneira a permitir que o caminho ótico seja maior devido a reflexão difusa da luz na camada de CaO. Essa camada passou por um processo de aquecimento a uma temperatura de 500°C por 30 minutos, em seguida resfriada em temperatura ambiente. Após o teste de fotocatalise, a telha foi novamente submetida ao forno para a remoção de resíduos de corante absorvidos.

Na terceira camada, utilizou-se o TiO_2 sobre a camada de CaO, sendo o processo realizado de forma semelhante a primeira camada, no entanto, nessa etapa optou-se pela troca no método de preparação do filme fino, sendo realizada por meio de pincel e não mais por meio de lâmina metálica.

A quarta camada corresponde a porção da telha revestida apenas com CaO, a qual passou pelo mesmo processo de aquecimento utilizado para a terceira camada. Nessa etapa, a telha foi submetida ao teste de fotocatalise para verificar a taxa de fotólise do processo. Sabe-se que a radiação UV sozinha é capaz de degradar corantes sem a presença de um fotocatalisador, no entanto, a uma taxa muito inferior. Portanto, tal etapa é essencial para a avaliação da participação real do fotocatalisador na cinética de degradação dos corantes.

Na última camada foi aplicado o gel de TiO_2 sobre a camada de CaO. Essa camada também foi preparada com o uso do pincel, conforme realizado na terceira camada, sendo posteriormente colocado no forno por um intervalo de 15 minutos, à 250°C e após esse período foi realizado o resfriamento natural dentro do forno. Em sequência, fez-se o aquecimento da mesma durante 30 minutos a 500°C.

Todas as camadas passaram pelo teste fotocatalítico com a utilização do corante Rosa de Bengala (RB), para as quatro camadas iniciais, enquanto a última camada foi avaliada a partir do uso do corante Alaranjado de Metila (AM), além do corante Rosa de Bengala (RB) já utilizado.

Teste com corantes RB e AM

Os testes de degradação fotocatalítica foram realizados inicialmente com as telhas preparadas conforme os quatro primeiros métodos descritos no tópico de preparação do substrato. Foi escolhido o corante RB para os testes, utilizando-se um comprimento de onda de 550 nm. A partir da análise das amostras coletadas foi possível escolher a camada que apresentou melhores resultados em relação a performance no processo de degradação. Para os testes de degradação fotocatalítica finais, para os quais foi utilizada apenas a telha que passou pelo o último processo de preparação, optou-se pelo uso de dois tipos de corantes, sendo eles, o RB e o AM, os quais foram avaliados no comprimento de onda 563 nm e 507 nm, respectivamente. A concentração dos corantes em todos os testes foi na proporção de 10 mg de corante para 1 litro de água deionizada (10 mg L⁻¹). A partir das aberturas e dos tubos foi possível desenvolver um sistema para coleta das amostras de corante sem que houvesse contato ou interrupção da radiação. Foram coletadas seis amostras por teste fotocatalítico a cada 20 minutos, sendo realizados cinco testes de degradação fotocatalítica e um teste de fotólise.

Análise por espectrofotometria UV-Vis

A concentração de corantes em cada amostra foi mensurada a partir de espectrofotometria no ultravioleta visível (UV/Vis), da qual é obtido os dados de transmitância das amostras, sendo também utilizada a Lei de Beer-Lambert [Pilling_Univap], mostrada na Equação 1, em que C representa a absorbância do corante presente na amostra e T a transmitância.

$$C = -\log(T) \text{ Eq. (1)}$$

A avaliação da performance cinética de degradação foi feita através de dois modelos de decaimento de primeira ordem, sendo um exponencial e o outro de linearização de dados, conforme a Equação 2 e Equação 3, respectivamente.

5. RESULTADOS OBTIDOS

A atividade fotocatalítica foi avaliada a partir dos valores de absorbância dos corantes sob radiação visível. O processo de degradação foi monitorado medindo-se a absorbância dos corantes em comprimentos de onda específicos. Os resultados foram divididos em dois grupos de testes. O primeiro grupo trata das variações realizadas no substrato cerâmico. Foram realizados os testes fotocatalíticos com o corante Rosa de Bengala, conforme apresentado na seção de metodologia, cujo os resultados das constantes de taxa são mostrados nas Figuras 2a e b, e na Tabela 1.

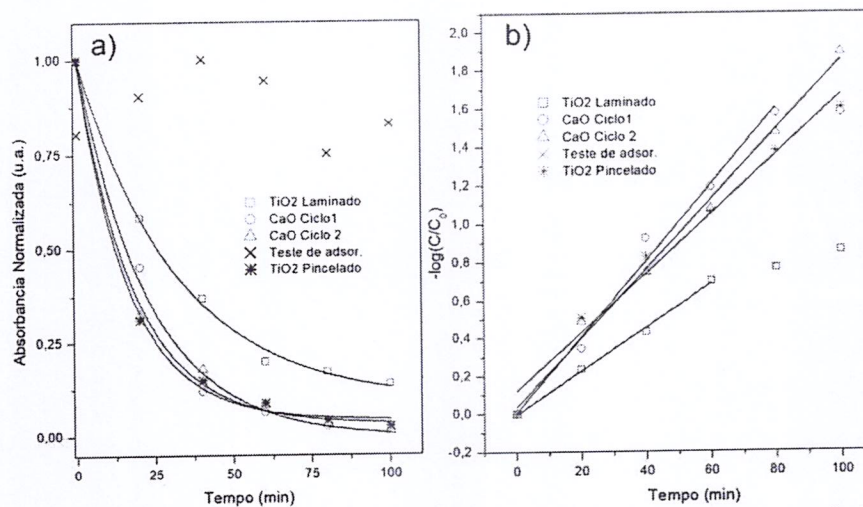


Figura 3: Representação gráfica dos dados de cinética de degradação a) decaimento exponencial e b) linear.

A avaliação da atividade cinética de degradação foi realizada utilizando-se dois modelos de decaimento de primeira ordem. O primeiro modelo trata de um decaimento exponencial, dado pela Equação 2.

$$\frac{C}{C_0} = A \cdot e^{-k \cdot t} + C_0 \text{ Eq. (2)}$$

Enquanto o segundo modelo é dado por um decaimento polinomial, demonstrado pela Equação 3.

$$-\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k \cdot t \text{ Eq. (3)}$$

A partir do gráfico da Figura 3 é possível notar que o emprego do segundo modelo apresentou

um ajuste acima de 0,97, sendo significativamente preciso, ou seja, com um baixo valor de resíduos. Os ajustes permitem obter o valor para a constante de taxa de reação que mensura a performance do sistema na remoção do corante do meio.

Tabela 1: Constantes de taxa de degradação obtidas a partir dos dois modelos.

Substrato	k exp. (10^{-3} min^{-1})	R ²	k log. (10^{-3} min^{-1})	R ²
TiO ₂ laminado	30,8	0,99565	11,5	0,99474
CaO ciclo 1	44,1	0,99021	19,9	0,98408
CaO ciclo 2	54,5	0,99205	18,2	0,99269
TiO ₂ pincelado	60,4	0,99632	15,5	0,97568

Os resultados das avaliações cinéticas permitiram avaliar o processo de fotocatalise para cada caso. Notou-se que ambos os modelos apresentaram um bom ajuste, mas o decaimento de primeira ordem sem linearização apresentou coeficientes de ajuste relativamente maiores. Para o filme fino de TiO₂ preparado diretamente sobre a telha, sem a camada de CaO, observou-se um valor de constante cinética de $30,8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Para o filme fino de TiO₂ sobre a camada de CaO, a constante tem o dobro do valor, sendo $60,4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, o que demonstra um enorme avanço nos resultados, visto que foi possível reduzir consideravelmente a absorção de luz pelo substrato. No entanto, ao comparar a constante de taxa de degradação para apenas a telha revestida com CaO, é possível perceber que não houve aumento significativo no valor da constante com a aplicação do TiO₂, indicando que a fotólise é o processo predominante. Além disso, observou-se que a constante cinética aumentou com a continuidade de uso da telha coberta por CaO, sendo um excelente indicativo de que a camada de óxido estava estável sobre a telha cerâmica.

O segundo grupo de resultados trata da análise de degradação fotocatalítica dos corantes Rosa de Bengala (RB) e Alaranjado de Metila (AM) utilizando o substrato com a camada de CaO após tratamento térmico e o gel de TiO₂ espalhado por pincelamento, sendo a última camada apresentada na metodologia. Para esse grupo, foi realizada a avaliação da atividade cinética de degradação a partir das Equações 2 e 3, conforme o primeiro grupo de resultados. Os resultados são apresentados nas Figuras 4a e b e na Tabela 2.

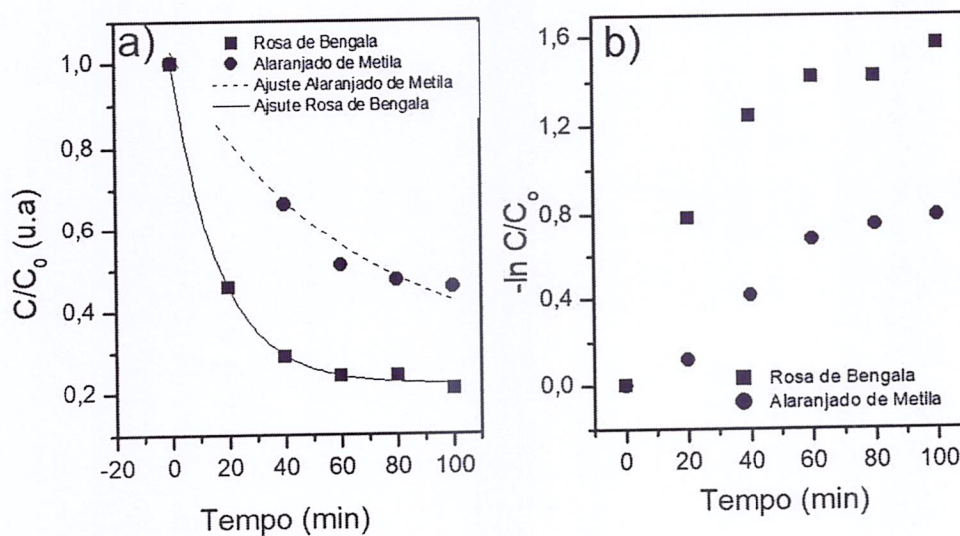


Figura 4: Representação gráfica dos dados de cinética de degradação a) decaimento exponencial e b) linear.

Tabela 2: Constantes de taxa de degradação.

Substrato	k exp. (10^{-3} min^{-1})	R ²	k log. (10^{-3} min^{-1})	R ²
Rosa de Bengala	36,5	0,99156	59,7	0,99846
Alaranjado de Metila	10,9	0,93896	15,9	0,94392

Para esse grupo, notou-se que ambos os modelos apresentaram um bom coeficiente de ajuste, mas o decaimento de primeira ordem linear apresentou coeficientes de ajuste levemente maiores, sendo assim, mostrou-se significativamente preciso, ou seja, com um baixo valor de resíduos.

A partir da avaliação cinética foi possível perceber que o corante RB apresentou um melhor ajuste ao modelo utilizado, assim como, uma constante cinética inferior ao do corante AM. O corante RB apresentou uma taxa de degradação de $59,7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para o modelo linearizado. A continuidade de uso do substrato de CaO reforçou a sua estabilidade sobre a telha.

A utilização do gel ao invés da pasta de TiO_2 não apresentou resultados significativos de início em comparação com a pasta de TiO_2 , sendo necessários maiores estudos sobre os parâmetros utilizados, como espessura da camada, escolha do catalisador, e o processo de sinterização.

Para trabalhos futuros, tem-se a necessidade de investigar alguns parâmetros, tais como a espessura da camada, modificações no processo de preparo e coleta das amostras, dentre outros, de maneira a obter uma resposta fotocatalítica mais pronunciável do material utilizado como fotocatalisador.

6. PUBLICAÇÕES TÉCNICO-CIENTÍFICAS.

O processo desenvolvido durante a vigência do projeto e os resultados encontrados deram pauta para o desenvolvimento e publicação de resumos e um artigo. Entre os eventos aprovados tem-se o *XVIII Brazil MRS Meeting* de realização da Sociedade Brasileira de Pesquisas em Materiais (SBPMAT), no qual foi submetido e aprovado nas categorias de resumo e apresentação em banner. O evento ocorrerá no período de 22 a 26 de setembro de 2019, em Balneário Camboriú, SC. Na categoria artigo completo foi submetido para o *XIV SBEF*, evento realizado na Universidade Federal do Oeste do Pará (UFOPA), no período de 23 a 25 de outubro. O resultado da submissão do artigo completo para o *XIV SBEF* não foi divulgado até o período de envio do relatório final de atividades do PIBIC. Tanto o resumo quanto o artigo submetidos encontram-se no item 9.

7. PRINCIPAIS PROBLEMAS E DIFICULDADES PARA A REALIZAÇÃO DAS ATIVIDADES

Uma das maiores dificuldades encontradas foi em relação a infraestrutura, visto que, inicialmente o projeto era realizado no Laboratório de Síntese e Caracterização de Novos Materiais, o qual se tratava de um laboratório de ensino e não pesquisa. O tempo foi um dos fatores limitantes, não sendo possível realizar por completo os objetivos previstos no item 3 deste relatório, em especial, devido a necessidade de saída do laboratório por motivos externos de coordenação, o que gerou uma perda de tempo para retirada e reorganização do projeto e dos dados.

8. REFERÊNCIAS

- [1] Agência CNI de Notícias. INFOGRÁFICO: A realidade do saneamento básico no Brasil. Disponível em: <<https://noticias.portaldaindustria.com.br/especiais/infografico-a-realidade-do-saneamento-basico-no-brasil/>>. Acesso em 28 de Ago. 2019.
- [2] B. Fávero e A. R. Cunha. O saneamento básico no Brasil em 6 gráficos. Disponível em: <<https://aosfatos.org/noticias/o-saneamento-basico-no-brasil-em-6-graficos/>>. Acesso em 28 de Ago. 2019.
- [3] L. M. Martins, “Estudo da aplicação de processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes têxteis visando o seu reúso,” *Univ. Fed. do Piauí*, pp. 1–109, 2011.
- [4] K. Rajeshwar *et al.*, “Heterogeneous photocatalytic treatment of organic dyes in air and aqueous media,” *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 9, no. 4, pp. 171–192, 2008.
- [5] R. Shwetharani, H. R. Chandan, M. Sakar, G. R. Balakrishna, K. R. Reddy, and A. V. Raghu, “Photocatalytic semiconductor thin films for hydrogen production and environmental applications,” *Int. J. Hydrogen Energy*, no. xxxx, 2019.
- [6] I. V. L. Ferreira e L. A. Daniel, “Fotocatálise heterogênea com TiO_2 aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário,” *Eng. Sanit. e Ambient.*, vol. 9, no. 4, pp. 335–342, 2006.

9. ANEXOS

ANEXO A – RESUMO SBPMAT

Heterogeneous photocatalysis with TiO₂ thin films in water bed reactor on commercial ceramic substrates

Grazielle Daiana Sena de Sousa¹, Adriano Cesar Rabelo¹

¹Universidade Federal do Oeste do Pará

The growth of the industrial activity has generated numerous environmental problems, being one of the biggest problems of modern society the contamination of natural waters, mainly from textile industry. During the staining process a significant portion of the dyes are lost and eventually reach the water effluent. In this context, important means of mitigating the environmental impacts generated by the textile industry are the Advanced Oxidative Processes (AOPs) [1]. Therefore, the present work deals the use of commercial ceramics in horizontal water bed photoreactor employing thin films of TiO₂ as photocatalyst semiconductors. The commercial ceramics was covered by a commercial slurry of Titanium dioxide (Solaronix, model D) to promote the degradation of dye Rose of Bengal. The loss test of the dye coloration was used to evaluate the photocatalytic degradation process. The kinetic evaluation of dye degradation was acquired from two models, one exponential and other linear, both considering a first order decay. It was possible to obtain 90% of degradation after *c.a.* 1 hour of photocatalytic degradation. In comparison to other studies on the subject, it is possible to notice that the percentage of degradation of the dye is in a satisfactory range, which is a significant result in heterogeneous photocatalysis studies with thin films [2]. Besides, both ceramics covered just CaO and CaO/TiO₂ present similar results. Lastly, it is necessary to improve the characteristics of the thin film of TiO₂, in order to achieve the role of that semiconductor for photocatalysis.

Acknowledgements:

The authors gratefully acknowledge the contributions of Federal University of West of Pará for the supply of the space for project implementation, as well the Institutional Program of Scientific Initiation Fellowships (PIBIC), the Synthesis Laboratory Characterization of New Materials and, in particular, professor Bruno Apolo Miranda Figueira for his contributions in the process.

References:

- [1] K. Rajeshwar, M.E. Osugi, W. Chanmanee, et al. Heterogeneous photocatalytic treatment of organic dyes in air and aqueous media. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 9. pp. 171-192 (2008).
- [2] Akbarzadeh, Rokhsareh & Jen, Tien-Chien & Asadi, Anvar & Oviroh, Peter. Titanate based photocatalysts for climate-efficient water treatment. *Energy Procedia*. v. 158. pp. 4536-4541 (2019).

DEGRADAÇÃO DE CORANTES EM MEIO AQUOSO EMPREGANDO DIÓXIDO DE TITÂNIO NA FORMA DE FILMES FINOS PREPARADOS SOBRE SUBSTRATO CERÂMICO COMERCIAL

Graziele Daiana Sena de Sousa¹, Adriano Cesar Rabelo²

¹ *Bacharelado Interdisciplinar em Ciência e Tecnologia / Instituto de Engenharia e Geociências, Universidade Federal do Oeste do Pará, Santarém Pará, Brasil*

² *Curso de Licenciatura em Química / Instituto de Ciências da Educação, Universidade Federal do Oeste do Pará, Santarém Pará, Brasil*

Resumo — Um campo em crescimento nas áreas das engenharias e ciências naturais são as pesquisas por processos que promovam o tratamento de águas residuais que contenham compostos recalcitrantes, os quais são provenientes de uma variada gama de indústrias e processos farmacêuticos. Nas últimas décadas, foram desenvolvidas diversas técnicas capazes de promover a completa remoção de compostos de difícil degradação das águas, entre elas, tem-se os Processos Oxidativos Avançados (POA's), capazes de converter poluentes em CO₂, H₂O e ácidos minerais. Um dos POA's mais conhecidos é a fotocatalise heterogênea. A composição química e estrutura física dos materiais semicondutores afetam diretamente a eficiência do processo fotocatalítico. Portanto, a aplicação de filmes finos, que são basicamente modificações da estrutura física dos materiais fotocatalíticos, tem provocado um enorme impacto no desenvolvimento de tecnologias no processo de fotocatalise heterogênea. Nesse contexto, durante o desenvolvimento deste trabalho foi construído um fotoreator de baixo custo e avaliou-se a performance de filmes finos de TiO₂ preparados em substrato cerâmico previamente recoberto com CaO. A avaliação da performance foi realizada através de testes de degradação realizados com os corantes Rosa de Bengala e Alaranjado de Metila. Por fim, concluiu-se que a fotólise decorrente da reflexão sobre a camada de CaO predominou sobre a fotocatalise.

Palavras chave— Tratamento de águas residuais; Processos Oxidativos Avançados; Fotocatalise heterogênea; Filmes finos; Substrato Cerâmico.

Abstract — A growing field in the fields of engineering and natural sciences is process research that promotes the treatment of wastewater containing recalcitrant compounds from a wide range of pharmaceutical industries and processes. In the last decades, several techniques have been developed to promote the complete removal of compounds with difficult water degradation, among them the Advanced Oxidative Processes (POA's), capable of converting pollutants into CO₂, H₂O and mineral acids. One of the best known POA's is heterogeneous photocatalysis. The chemical composition and physical structure of semiconductor materials directly affect the efficiency of the photocatalytic process. Therefore, the application of thin films, which are basically modifications of the physical structure of photocatalytic materials, has had a huge impact on the development of technologies in the heterogeneous photocatalysis process. In this context, during the development of this work a low cost photoreactor was built and the performance of thin films of TiO₂ prepared on ceramic substrate previously coated with CaO was evaluated. Performance evaluation was performed through degradation tests performed with the Bengal Rose and Methyl Orange dyes. Finally, it was concluded that the photolysis resulting from the reflection on the CaO layer predominated over photocatalysis.

Keywords— Wastewater treatment; Advanced Oxidative Processes; Heterogeneous photocatalysis; Thin films; Ceramic Substrate.

1 Introdução

O crescimento das atividades humanas tem provocado o aparecimento dos chamados poluentes emergentes no ar, solo e ambientes aquáticos. Entre as substâncias encontradas nas águas tem-se a presença de compostos recalcitrantes, como corantes, fármacos, pesticidas, hormônios, entre outros, os quais são originados dos mais diversos tipos de atividades humanas. A presença desses compostos gera inúmeros problemas à fauna, flora e saúde humana. Tendo em vista esses problemas, pesquisadores e empresas estão cada vez mais preocupados com o desenvolvimento de processos e produtos que sejam capazes de promover a limpeza desses efluentes e uma correta destinação de seus rejeitos. No entanto, métodos tradicionais, como filtração, biodegradação, osmose reversa, entre outros, não tem apresentado resultados realmente eficientes [10], pois não ocorre a degradação dos contaminantes, mas sim uma mudança de fases do poluente.

Nas últimas décadas ocorreu o desenvolvimento dos chamados Processos Oxidativos Avançados (POA's). Esses processos mostram-se importantes meios de mitigação dos impactos ambientais e econômicos gerados pela disseminação de compostos recalcitrantes presentes em águas residuais. Os POA's caracterizam-se por serem capazes de promover a transformação e degradação de compostos poluentes em substâncias não tóxicas, sendo um dos processos mais conhecidos a fotocatalise heterogênea.

2 Referencial Teórico

2.1. Processos Oxidativos Avançados

A primeira utilização de um Processo Oxidativo Avançado ocorreu em 1886, na França, por De Méritens, através da utilização de ozônio para tratamento de desinfecção de água [12]. No entanto, o termo tornou-se conhecido apenas em 1973 durante o Primeiro Simpósio Internacional em Ozônio para o Tratamento de Água e Efluentes, em um trabalho que tratava da combinação entre ozônio e radiação ultravioleta para oxidar complexos de cianeto.

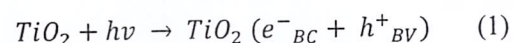
Os POA's caracterizam-se pela formação de espécies altamente reativas, como o radical hidroxila, sendo capazes de promover a mineralização completa de compostos orgânicos, devido ao alto poder oxidante das espécies provenientes da quebra homolítica da molécula de água, transformando a grande maioria dos contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e espécies inorgânicas. Os POA's se destacam também por serem processos limpos e não seletivos, ou seja, podem degradar inúmeros compostos, independentemente da presença de outros compostos,

sendo possível utiliza-lo tanto em meio aquoso quanto em fase gasosa ou adsorvido em matriz sólida [11], além de serem capazes de degradar completamente o poluente e não apenas promover a mudança de fase.

De acordo com [2], os principais POA são os químicos, fotoquímicos, sonoquímicos e eletroquímicos. Dentro dos processos fotoquímicos tem-se a fotocatalise. A fotocatalise pode ser homogênea ou heterogênea. Na fotocatalise homogênea o catalisador encontra-se na mesma fase dos compostos a serem degradados, enquanto no meio heterogêneo o fotocatalisador se encontra disperso no meio aquoso ou afixado a um material suporte e colocado em meio ao fluxo de efluente contendo as espécies que precisam ser degradadas, sendo este último arranjo o principal assunto deste artigo.

2.2 Fotocatálise Heterogênea

A fotocatalise heterogênea ficou conhecida na década de 70, com o trabalho de Fujishima e Honda [10]. Desde então, muitos pesquisadores dedicam-se ao entendimento de processos fotocatalíticos. A fotocatalise heterogênea é um POA's fotoquímico que envolve a ativação de um semicondutor por luz natural ou artificial. Uma espécie semicondutora é irradiada para a promoção de um elétron (e-) da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). Durante esse processo, o orbital deixado pelo elétron que migrou fica vazio, sendo conhecido como buraco ou lacuna (h+), havendo a formação de pares elétrons-buraco, que são os elétrons que migraram para a banda de condução e as lacunas que se formaram na banda de valência. O processo básico de fotocatalise ocorre conforme a Eq. 1, em que se utiliza como semicondutor o TiO₂.



A partir dos pares elétron-buraco são criados sítios redutores e oxidantes capazes de catalisar reações químicas. Esses sítios promovem a formação de espécies oxidantes derivadas do oxigênio dissolvido e das moléculas de água.

2.3 Dióxido de Titânio

O dióxido de titânio apresenta três tipos de estruturas cristalinas, sendo elas o rutilo, a anatase e a brookita. Tanto a anatase quanto o rutilo apresentam estruturas tetragonais, enquanto a brookita apresenta uma estrutura ortorrômbica.

Cada estrutura cristalina do dióxido de titânio apresenta propriedades físicas distintas e bem definidas, sendo o rutilo considerado a fase estável em condições normais ambientais de temperatura e pressão, enquanto a anatase e a brookita são metaestáveis [7]. As fases anatase e rutilo são capazes de absorver apenas os raios UV, no entanto, o rutilo absorve fótons com comprimento de onda mais próximos da luz visível. Embora essa característica atribua, teoricamente, uma vantagem na utilização desse tipo de estrutura como fotocatalisador, é a fase anatase que apresenta maior atividade fotocatalítica. Já a fase brookita é complexa, com maior volume de células, além de ser difícil de ser sintetizada [7]. A Tabela 1 tem como referência [6], em que se apresenta algumas propriedades de cada fase.

Tabela 1: PRINCIPAIS PROPRIEDADES FÍSICAS DO TiO₂.

Propriedades Físicas	Rutilo	Anatase	Brookita
Densidade específica (g/cm ³)	4,13	3,79	3,99
Dureza (Mohs)	6,5	5	5,75
Volume molecular calculado a partir da célula unitária (Å ³)	62,430	136,270	257,630
Energia do band gap (eV)	3,02	3,2	2,96
Ti-O comprimento da ligação (Å)	1,949 (4)	1,937 (4)	1,870 - 2,040
Ti-O-Ti ângulo da ligação (Å)	81,2°	77,7°	77,0°
Parâmetro a da célula unitária (nm)	0,4584	0,3782	0,9184
Parâmetro b da célula unitária (nm)	0,4584	0,3782	0,5447
Parâmetro c da célula unitária (nm)	0,2953	0,9502	0,5145

Estudos com fotocatalisadores de fase mista entre rutilo e anatase apresentaram uma melhorada fotoatividade em comparação com suas monofases [7]. Degussa P-25 é um material padrão, comercializado como uma fase mista de fotocatalisadores rutilo e anatase, em proporção de cerca de 3:1, sendo utilizado como material de referência em muitos trabalhos [13].

2.4 Filmes finos

No cenário atual, materiais com propriedades ajustáveis e dispositivos flexíveis são essenciais nos estudos de energia e meio ambiente, e a fotocatalise se mostra um processo determinante, principalmente no que diz respeito suas aplicações em escala industrial

[15]. Uma das variáveis a se considerar durante o processo de fotocatalise é a forma de utilização do catalizador, sendo o dióxido de titânio o mais utilizado.

Estudos acerca da utilização de catalisadores em forma de filmes finos imobilizados em substratos está crescendo rapidamente. Essas estruturas já se apresentam como elementos fundamentais para o desenvolvimento e aprimoramento de várias áreas, como na saúde, energia e meio ambiente [15]. A preparação de materiais semicondutores na forma de filmes finos permite fácil incorporação em diferentes substratos, sendo seus principais benefícios a redução de custos com material e a eficiência dos dispositivos [15].

Para aplicação da fotocatalise na forma de filmes finos é necessário o estudo do substrato utilizado. Diversas pesquisas apontam a utilização de diferentes substratos, sendo os de vidro, alumínio e cerâmica apresentados como promissores para aplicação de TiO₂ na forma imobilizada. Embora diversos materiais tenham sido estudados como suporte para o catalisador, as cerâmicas demonstraram vantagens específicas, uma das principais vantagens reside no fato de que esse tipo de matriz pode atuar simultaneamente como adsorventes. A Tabela 2 mostra alguns processos de fotocatalise estudados.

Dentro deste cenário o presente trabalho tem como objetivo preparar filmes finos de TiO₂ na forma de filmes finos sobre substratos cerâmicos comerciais para promover a degradação de corantes em meio aquoso.

3 Metodologia

3.1 Materiais

A telha cerâmica comercial da marca Cerâmica Argentina utilizada na construção civil foi escolhida em decorrência de dois principais fatores, sendo eles o baixo custo e a resistência a temperatura, além do formato adequado para a passagem de líquidos, como em uma calha.

A partir da escolha do substrato, foram realizados aperfeiçoamentos na telha, sendo o mesmo lixado, de modo a retirar o verniz e aumentar a rugosidade, facilitando a fixação do filme fino. Foram utilizadas seis diferentes camadas para a telha, mas todas passaram pelo processo de aquecimento.

Tabela 2: PROCESSOS DE FOTOCATÁLISE.

Material	Corante	Tipo de Reator	Potência da Lâmpada	Tempo de Reação	Ref
Anderson-type polyoxomolybdates/ TiO ₂	Azul de metileno	Filme fino em reator fechado	26 W	180 min	[5]
Ag/ZnO	Mistura de corantes	Filme fino	400 W	120 min	[1]
Ag@AgCl/ZnO	Azul de Metileno (MB) e alaranjado de metila (MO)	Filme fino	300 W	20 min para MB e 40 min para MO	[18]
GO/ZnO	Rodamina B	Micronanopartículas sobre luz UV visível	300 W	1h	[17]
Bi ₂ S ₃ /ZnO	Azul de metileno	Filmes finos	300 W	200 min	[16]
Nano partículas de prata	Alaranjado de metila, azul de metileno, cloreto de rodamina, mistura dos três	<i>Packed bed</i>	100 W/30W	5h	[19]
TiO ₂ e TiO ₂ /Ag	Rodamina B	Home-made system	15 W	5h	[4]

Dióxido de Titânio foi utilizado na forma de gel. Foi utilizado para modificações no substrato cal virgem, composta de óxido de Magnésio e Cálcio aditivado naturalmente, da marca *Whitetintas*.

3.2 Preparação do Substrato

A escolha e preparação do substrato foi baseada em dois fatores principais, sendo eles o custo e a resistência do substrato a altas temperaturas, de até 600°. Para o aperfeiçoamento do substrato foi realizado o lixamento da superfície interna de modo a remover o verniz presente na telha e adicionar rugosidade a superfície, sendo este um processo comum para melhorar a fixação da camada aplicada, além de remover possíveis contaminações.

Foi aplicada uma camada de CaO, por meio da dispersão do pó comercial em água, utilizando um pincel comum. Esse procedimento tem como objetivo refletir a luz enviada pela fonte UV do reator, permitindo um caminho ótico maior do que seria apenas com a camada de gel. A telha passou por um aquecimento à 250° C durante 15 minutos e, após esse procedimento, foi realizado o resfriamento natural dentro do forno até uma temperatura de 80°C, e fora do forno até seu completo resfriamento. Em seguida, fez-se novamente o aquecimento da mesma telha durante 30 minutos, a 500°C. Após o resfriamento do segundo aquecimento, como o anterior, a telha estava pronta para uso no fotoreator.

3.3 Atividade Fotocatalítica

O desempenho fotocatalítico das amostras foi avaliado pelas degradações fotocatalíticas dos corantes Rosa de Bengala e Alaranjado de Metila, na concentração de 10 mg/L. A circulação de 1L de solução no reservatório, passando pela telha que foi posicionada com um ângulo de aproximadamente 30°, foi realizado com o uso de uma bomba d'água comercial de aquário. A Fig. 3 apresenta o posicionamento do fotoreator de lâmina d'água, enquanto a Fig. 4 apresenta a visão exterior do reator.

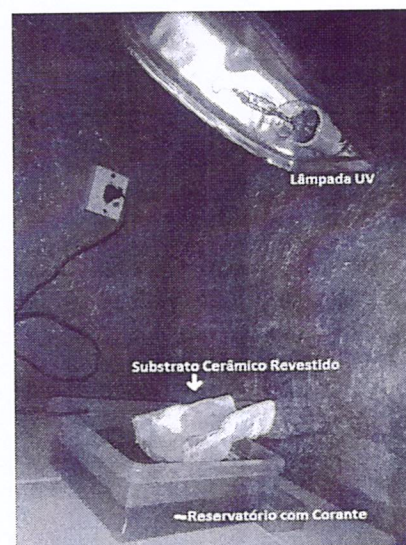


Fig. 3: Reator fotocatalítico.
Fonte: o autor.

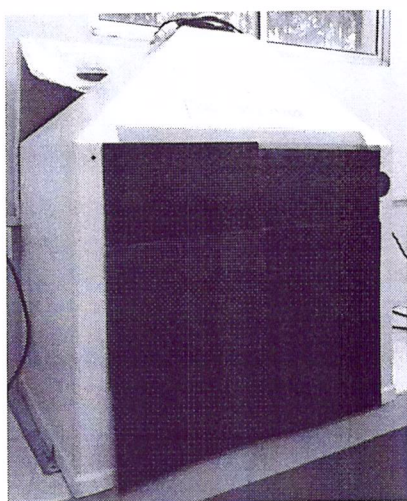


Fig. 4: Visão exterior do reator.
Fonte: o autor.

3.4 Caracterização

A fonte de luz empregada foi uma lâmpada de iluminação pública sem o bulbo, da marca Philips, de 450 Watts, posicionada na parte superior interna da capela, sendo a altura de irradiação 32 cm. Durante a fotodegradação, alíquotas de 2 ml de dispersão foram retiradas regularmente do reator, em intervalos de 20 minutos, somando um total de seis amostras. A concentração da dispersão foi analisada por espectrofotometria UV-Vis.

3.5 Obtenção da concentração de corante

Fez-se a medição da transmitância em água destilada, apresentando 93,5% de transmitância. A concentração foi obtida por meio de espectrofotometria, utilizando uma curva de calibração (R^2) e a lei de Lei de Lambert-Beer, mostrada na Eq. 2.

$$C = -\log(T) \quad \text{Eq. (2)}$$

Em que C representa a concentração do corante presente na amostra e T a transmitância.

3.6 Modelo Cinético de Primeira Ordem

Para a análise da performance do reator foi utilizado dois modelos de decaimento de primeira ordem. O primeiro modelo foi o de decaimento exponencial, conforme a Eq. 3.

$$\frac{C}{C_0} = A \cdot e^{-k \cdot t} + C_0 \quad \text{Eq. (3)}$$

O segundo modelo foi o de decaimento polinomial simples, conforme a Eq. 4.

$$-\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k \cdot t \quad \text{Eq. (4)}$$

4 Resultados e Discussões

A atividade fotocatalítica foi avaliada a partir da degradação dos corantes sob radiação visível. O processo de degradação fotocatalítica dos corantes Rosa de Bengala e Alaranjado de Metila utilizando o substrato com a camada de CaO após tratamento térmico e o gel de TiO_2 foi monitorado medindo-se a adsorção dos corantes nos comprimentos de onda 563 nm para o Rosa de Bengala e 507 nm para o Alaranjado de Metila.

Os valores em porcentagem de transmitância obtidos para os corantes são apresentados na Tabela 3.

Tabela 2: VALORES DE TRANSMITÂNCIA.

Tempo (min)	0	20	40	60	80	100
Rosa de Bengala	69,9	84,9	90,2	91,7	91,7	92,8
Alaranj. de Metila	27,5	31,8	42,6	51,8	54,3	55,6

A partir dos valores de transmitância já é possível estimar a taxa de degradação do corante como sendo promissora, visto que os valores se aproximam de 93%, ou seja, do valor de transmitância da água pura, medida inicialmente.

Os resultados são apresentados nas Fig. 5, para o corante Rosa de Bengala, Fig.6 para o Alaranjado de Metila, e na Tabela 3.

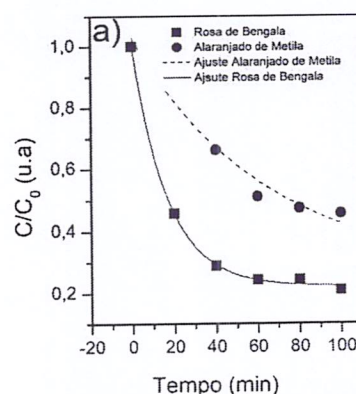


Fig. 5 Representação gráfica dos dados de cinética de degradação decaimento exponencial.

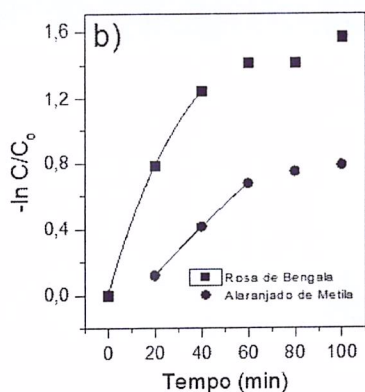


Fig. 6 Representação gráfica dos dados de cinética de degradação decaimento linear.

Tabela 3: CONSTANTES DE TAXA CINÉTICA.

Substrato	k exp. (10 ⁻³ min ⁻¹)	R ²	k log. (10 ⁻³ min ⁻¹)	R ²
Rosa de Bengala	36,5	0,992	59,7	0,998
Alaranj. de Metila	10,9	0,939	15,9	0,944

A partir da avaliação cinética foi possível perceber que o corante Rosa de Bengala apresentou um melhor ajuste da curva obtida, para ambos os modelos, com um ajuste de 0,998 para o modelo linearizado. Com uma constante cinética de $59,7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para o segundo modelo, o corante Rosa de Bengala também apresentou melhores valores de taxa de degradação em relação ao Alaranjado de Metila. A utilização de gel de TiO₂ não apresentou resultados significativos em relação à pasta de TiO₂, conforme observado na literatura estudada. Portanto, são necessários maiores estudos para definir os métodos e materiais com maior eficiência para aplicação com contaminantes reais. Entretanto, é importante notar que o trabalho apresentou resultados significativos para a aplicação futura dessa tecnologia na degradação de diversos poluentes em meio aquoso.

5 Conclusão

A capacidade de o substrato refletir a luz incidida pela fonte UV é um importante parâmetro a ser considerado, sendo visto que o uso de uma superfície modificada com CaO possibilitou uma constante cinética significativa para o estudo, indicativo de que a camada de óxido estava estável sobre a telha cerâmica. No entanto, comparando os valores de constante cinética da Tabela 3, é notável que a degradação do corante Rosa de Bengala não apresentou um resultado significativamente maior em relação ao teste de adsorção, indicando que o processo de fotólise predomina sobre o processo de degradação fotocatalítica. Portanto, parâmetros do filme fino (espessura do filme, tipo de material) e da montagem do reator devem ser investigados de

modo a obter um desempenho fotocatalítico pronunciável para aplicações em maior escala, utilizando materiais abundantes na região, tal como a lama vermelha proveniente das atividades de mineração, a qual pode ser utilizada como fonte de materiais fotocatalisadores, como o TiO₂, Fe₂O₃, ZnO, entre outros.

6 Referências

- [1] Abdelsamad, A. M. A., Gad-Allah, T. A., Mahmoud, F. A., & Badawy, M. I. (2018). Enhanced photocatalytic degradation of textile wastewater using Ag/ZnO thin films. *Journal of Water Process Engineering*, 25(April), 88–95.
- [2] Araújo, Karla Santos de. ANTONELLI, Raissa. GAYDECZKA, Beatriz. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. *Ambiente e Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science*. v 11. (2016).
- [3] Atkins, Peter. Jones, Loretta. *Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.
- [4] Bensouici, F., Souier, T., Dakhel, A. A., Iratni, A., Tala-Ighil, R., & Bououdina, M. (2015). Synthesis, characterization and photocatalytic behavior of Ag doped TiO thin film. *Superlattices and Microstructures*, 85, 255–265.
- [5] Diaz-Urbe, C. E., Rodriguez, A., Utria, D., Vallejo, W., Puello, E., Zarate, X., & Schott, E. (2018). Photocatalytic degradation of methylene blue by the Anderson-type polyoxomolybdates/TiO₂ thin films. *Polyhedron*, 149, 163–170.
- [6] Feltrin, J. N. Sartor, M. De Noni Jr. Et al. Photocatalytic surfaces of titania on ceramic substrates: Part I: Synthesis, structure and photoactivity. *Cerâmica*. v 59. pp 620-632 (2013).
- [7] Feltrin, J. Estabilização a elevadas temperaturas da fase anatase com partículas submicrométricas de SiO₂. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Florianópolis, SC, 2012.
- [8] Fioreze, Mariele. Pereira dos Santos, Eliane. Schmachtenberg, Natana. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. *Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental*. v 18. (2014).
- [9] Hanaor, Dorian & Sorrell, Charles. Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials Science*. v 46. pp 855-874 (2011).
- [10] K. Rajeshwar. M.E. Osugi. W. Chanmanee. Et al. *Journal of Photochemistry and Photobiology C; Photochemistry Reviews* 9. p. 171-192 (2008).
- [11] Martins, Leonardo Madeira. Estudo de aplicação de processos oxidativos avançados no

tratamento de efluentes têxteis visando seu reuso. 2011. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente) – Programa Regional de Pós-graduação, Universidade Federal do Piauí, Teresina.

[12] F. L. Naves, “Utilização de processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes a base de resina fenólica, proveniente de indústria de tintas e derivados” Lorena, Esc. D E Eng. D E, p. 114, 2009.

[13] Ohno, Teruhisa. Sarukawa, Koji. Tokieda, Kojiro. Et al. Morphology of a TiO₂ Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases. *Journal of Catalysis*. v 203. pp 82-86. (2001).

[14] R. Shwetharani, H. R. Chandan, M. Sakar, G. R. Balakrishna, K. R. Reddy, and A. V. Raghu, “Photocatalytic semiconductor thin films for hydrogen production and environmental applications,” *Int. J. Hydrogen Energy*, no. xxxx, 2019.

[15] Shwetharani, R., Chandan, H. R., Sakar, M., Balakrishna, G. R., Reddy, K. R., & Raghu, A. V. (2019). Photocatalytic semiconductor thin films for hydrogen production and environmental applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, (xxxx).

[16] Velanganni, S., Manikandan, A., Prince, J. J., Mohan, C. N., & Thiruneelakandan, R. (2018). Nanostructured ZnO coated Bi₂S₃ thin films: Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue dye. *Physica B: Condensed Matter*, 545(June), 383–389.

[17] Wu, Z., & Wang, L. (2019). Graphene oxide (GO) doping hexagonal flower-like ZnO as potential enhancer of photocatalytic ability. *Materials Letters*, 234(3).

[18] Yu, J., Sun, D., Wang, T., & Li, F. (2018). Fabrication of Ag@AgCl/ZnO submicron wire film catalyst on glass substrate with excellent visible light photocatalytic activity and reusability. *Chemical Engineering Journal*, 334(March 2017), 225–236.

[19] Zhou, R., & Srinivasan, M. P. (2015). Photocatalysis in a packed bed: Degradation of organic dyes by immobilized silver nanoparticles. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(2), 609–616.

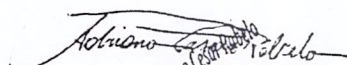
7 Agradecimentos

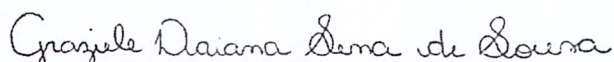
Gostaríamos de agradecer a Universidade Federal do Oeste do Pará pela bolsa de iniciação científica e ao professor Bruno Apolo Miranda Figueira por toda a infraestrutura oferecida.

10. PARECER DO ORIENTADOR

Informo por meio deste, que durante 1 ano a aluna Grazielle Daiana Sena de Sousa desenvolveu com muita dedicação as atividades de pesquisa a ela propostas. Ao final deste processo escreveu seu relatório juntamente com um artigo para ser submetido, dois resumos para congresso e um novo plano de trabalho. Considerando todas estas atividades e a qualidade do relatório final, meu parecer é favorável ao relatório.

Santarém - Pará, 30/08/2019


Assinatura do orientador


Assinatura do bolsista