

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
PROCESSOS**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COMPOSTO TiO_2
DOPADO COM NITROGÊNIO E ESTUDO DE SUA
ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA SOB LUZ VISÍVEL E
IRRADIAÇÃO SOLAR**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Diego Silva Paz

Santa Maria, RS, Brasil

2012

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COMPOSTO TiO₂
DOPADO COM NITROGÊNIO E ESTUDO DE SUA
ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA SOB LUZ VISÍVEL E
IRRADIAÇÃO SOLAR**

Diego Silva Paz

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Área de Concentração em Desenvolvimento de Processos Agroindustriais e Ambientais, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS),
como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Engenharia de Processos.

Orientador: Prof. Edson Luiz Foletto

Santa Maria, RS, Brasil

2012

Silva Paz, Diego

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COMPOSTO TiO_2 DOPADO COM NITROGÊNIO E ESTUDO DE SUA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA SOB LUZ VISÍVEL E IRRADIAÇÃO SOLAR / Diego Silva Paz. -2012.

90 p.; 30cm

Orientador: Edson Luiz Foletto

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, RS, 2012.

1. Fotocatálise Heterogênea 2. Processos Oxidativos Avançados I. Luiz Foletto, Edson
II. Título

© 2012

Todos os direitos autorais reservados a Diego Silva Paz. A reprodução de partes ou do todo deste trabalho só poderá ser feita mediante a citação da fonte.

Endereço: Luizinha Aranha, 1098. Cidade Alta. CEP: 97650-000. Itaqui, RS.

Fone: (55) 9992-2969 End. Eletr.: diegospeq@yahoo.com.br

Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Dissertação de Mestrado


**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COMPOSTO TiO₂ DOPADO
COM NITROGÊNIO E ESTUDO DE SUA ATIVIDADE
FOTOCATALÍTICA SOB LUZ VISÍVEL E IRRADIAÇÃO SOLAR**

elaborada por

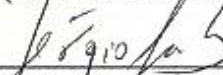
Diego Silva Paz

como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Engenharia de Processos

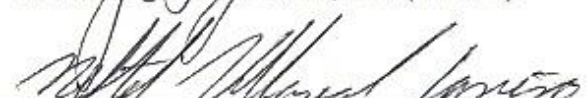
COMISSÃO EXAMINADORA:



Prof. Edson Luiz Foletto, Dr.
(Presidente/Orientador)



Prof. Sérgio Luiz Jahn, Dr. (UFSM)



Prof. Neftali Lenin Villarreal Carreño, Dr. (UFPel)

Santa Maria, 2 de março de 2012.

*Dedico aos meus pais João Batista e Izane,
e aos meus irmãos Eduardo e Anselmo.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por todas as bênçãos e graças que recebo todos os dias de minha vida, e pelas oportunidades que me são concedidas.

Agradeço aos meus pais João Batista da Silva Paz e Izane Silva Paz por me acolherem e por terem tornado possível o meu desenvolvimento pessoal durante todos estes anos.

Agradeço aos meus irmãos Eduardo Silva Paz e Anselmo Silva Paz pelo incentivo, exemplo, carinho, amizade e respeito que sempre tiveram por mim.

A toda a minha família e amigos pelo incentivo.

Ao Professor Dr. Edson Luiz Foletto pela oportunidade de desenvolvimento deste trabalho e por dedicar seu tempo ao desenvolvimento do mesmo.

Aos demais professores que contribuíram durante a realização do projeto, sempre que surgiam problemas e dúvidas.

A todos os colegas do PPGEPro com que tive o privilégio de dividir o espaço de trabalho.

A coordenação de aperfeiçoamento de pessoal de nível superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, e todos que fazem parte dele.

RESUMO

Neste trabalho são apresentados resultados da síntese do catalisador TiO_2 dopado com nitrogênio através do método sol-gel, seguido pela etapa de calcinação. Foram utilizadas três temperaturas diferentes de calcinação, 400, 450 e 500°C, sendo que os demais parâmetros de síntese foram mantidos. Os compostos obtidos foram caracterizados por difração de raios-X, espectroscopia na região do UV-visível e adsorção de nitrogênio pelo método BET. Os resultados do estudo comprovam a obtenção de nanopós de dióxido de titânio na fase anatase dopado com nitrogênio, sem a presença da fase rutilo, com áreas superficiais variando entre 12,94 a 151,33 m^2/g e com tamanhos de cristalito em escala nanométrica.

Foram realizados estudos de adsorção antes dos ensaios fotocatalíticos sob irradiação de luz visível e solar. O corante utilizado, como modelo, para os testes foi o corante azo Direct Black 38. Através do preparo de soluções com diferentes concentrações iniciais de corante e com o uso de um volume fixo de solução e concentração de adsorvente para os testes de adsorção, foram determinados alguns parâmetros de equilíbrio e termodinâmicos do processo. Observou-se que o processo de adsorção é endotérmico, com características de adsorção física devido ao baixo valor da ΔH° obtido (10,02 $\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Valores positivos da ΔG° mostram que a contribuição entálpica é maior do que a entrópica.

Nos testes fotocatalíticos sob irradiação de luz visível e solar foram analisados os parâmetros de concentração inicial de corante, massa de catalisador e pH. Os resultados mostraram que dos parâmetros estudados, a concentração inicial de corante tem significativa influência no processo fotocatalítico, seguido pelo pH e, por fim, com menor influência, a massa de catalisador.

Um estudo da influência das estações climáticas anuais na degradação fotocatalítica sob irradiação solar é apresentado. Os resultados deste estudo mostraram que as estações climáticas influenciam fortemente nos resultados de fotodegradação em função da grande variação de intensidade da radiação UVB entre as estações.

ABSTRACT

In this work was carried out the catalyst synthesis TiO_2 doped with nitrogen by sol-gel method, followed by calcination step. Were used three different calcination temperatures, 400, 450 and 500 ° C, while the other synthesis parameters were kept. The compounds were characterized by X-ray diffraction spectroscopy, UV-visible region and the nitrogen adsorption BET method. The study results presented obtaining nanopowders of titanium dioxide doped with nitrogen in the anatase phase, without the presence of rutile phase with surface areas ranging between 12.94 to 151.33 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ with crystallite sizes in the nanometer range.

Adsorption studies were carried out in advance to the tests photocatalytic irradiation of visible light and sunlight. The dye used as a model for the tests was the azo dye Direct Black 38. Through the preparation of solutions with different initial concentrations of dye and using a fixed volume of solution and adsorbent concentration for the adsorption tests were determined certain parameters of the process and thermodynamic equilibrium. Thermodynamic parameters, it was observed that the adsorption process is endothermic, with characteristics of physics adsorption due to the low value of the ΔH° obtained (10.02 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Positive values of the ΔG° show that the enthalpic contribution is greater than the entropy.

The parameters initial concentration of dye, catalyst concentration and pH were measured in the tests photocatalytic irradiation of visible light and sunlight. The results showed that the parameters studied, the initial concentration of dye have significant influence on the photocatalytic process, followed by pH, and finally, with less influence, the catalyst concentration.

A study of the influence of annual climate stations in the photocatalytic degradation under solar irradiation is presented. The results of this study showed that the seasons have a strong influence on the results of photodegradation due to the large variation of intensity of UVB radiation between stations.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Mecanismo para a fotoativação de partícula semicondutora.....	25
Figura 2 -	Fluxograma descritivo da rota de síntese sol-gel.....	29
Figura 3 -	Espectro Eletromagnético.....	33
Figura 4 -	Localização do espectro visível dentro do espectro eletromagnético...	34
Figura 5 -	Espectro ultravioleta e seus comprimentos de onda.....	35
Figura 6 -	Representação esquemática do sistema reacional utilizado nos testes fotocatalíticos com luz visível.....	45
Figura 7 -	Representação esquemática do sistema reacional utilizado no testes fotocatalíticos com irradiação solar.....	46
Figura 8 -	Difração de raios - X das amostras sintetizadas de TiO ₂ dopado com nitrogênio.....	49
Figura 9 -	Espectro de reflectância difusiva UV – vis das amostras de TiO ₂ -N sintetizadas em comparação com o comercial P-25.....	50
Figura 10 -	Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para as amostras sintetizadas.....	51
Figura 11 -	Representação da distribuição de diâmetro médio de poros para as amostras sintetizadas.....	53
Figura 12 -	Cinética de adsorção do DB38 sobre TiO ₂ para diferentes concentrações iniciais de corante. Condições experimentais: C _{ads} = 1 g.L ⁻¹ , pH = 2,5, temperatura = 25°C.....	57
Figura 13 -	Isotermas de Langmuir para adsorção de corante DB 38 sobre TiO ₂ dopado com Nitrogênio.....	58
Figura 14 -	Isotermas de Freundlich para adsorção de corante DB 38 sobre TiO ₂ dopado com nitrogênio.....	59
Figura 15 -	Relação entre o parâmetro R _L e a concentração inicial para as diferentes amostras.....	61
Figura 16 -	Gráfico de q(mg.g ⁻¹) em função do tempo para a adsorção do corante DB 38 sobre a amostra TiO ₂ N450, com C ₀ = 175 mg.L ⁻¹	62
Figura 17 -	Gráfico de ln k _D em função de 1/T (K ⁻¹).....	63
Figura 18 -	Influência do pH na atividade fotocatalítica sob luz visível.....	66
Figura 19 -	Influência da concentração de corante na atividade fotocatalítica sob irradiação de luz visível.....	67
Figura 20 -	Influência da concentração de catalisador na atividade fotocatalítica..	69
Figura 21 -	Degradação do corante DB 38 em função do tempo sob irradiação de luz visível.....	70
Figura 22 -	Degradação fotocatalítica do corante com as diferentes amostras sob irradiação solar.....	73
Figura 23 -	Influência da concentração inicial de corante na degradação fotocatalítica sob irradiação solar.....	75
Figura 24 -	Influência da concentração de catalisador na degradação de corante sob irradiação solar.....	76
Figura 25 -	Médias mensais da intensidade de radiação UVB no período de 1996 a 2006.....	78
Figura 26 -	Tendência de comportamento na degradação fotocatalítica do corante DB 38 ao longo do ano de 2011.....	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Classes da radiação UV segundo a norma ISO – DIS – 21348.....	36
Tabela 2 -	Distribuição da energia solar na Terra.....	38
Tabela 3 -	Características físicas das amostras sintetizadas.....	51
Tabela 4 -	Parâmetros de equilíbrio das isotermas de Langmuir e Freundlich das diferentes amostras sintetizadas.....	59
Tabela 5 -	Parâmetro R_L indicando o tipo de isoterma.....	60
Tabela 6 -	Parâmetros Termodinâmicos para adsorção de corante sobre amostra TiO_2N450 ($C_0=175,0 \text{ mg.L}^{-1}$, $C_{ads}=1,0 \text{ g.L}^{-1}$, $V_{sol}=100,0 \text{ mL}$).....	64
Tabela 7 -	Parâmetros cinéticos obtidos a partir da degradação do corante DB 38..	71

SIMBOLOGIA

A	Absorbância
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
C	Concentração de corante na fase fluida
C_{cat}	Concentração de catalisador
C_e	Concentração de corante no equilíbrio
C_0	Concentração inicial de corante
DB 38	Direct Black 38
DRX	Difração de raios – X
E_λ	Energia associada a um comprimento de onda
E_g	Energia de band-gap
E_{ads}	Energia de adsorção
e_{BC}^-	Elétron foto gerado na BC
h	Constante de Planck
h_ν	Energia de ativação da partícula
h_{BV}^+	Lacuna foto gerada na BV
K_{ap}	Taxa constante aparente de reação
K_D	
K_L	Constante relacionada à adsorção
K_F	Capacidade de adsorção
M	Massa
P	Potência da lâmpada
POA	Processos Oxidativos Avançados
P/P_0	Pressão relativa
q	Quantidade de corante adsorvido por massa de adsorvente
q_e	Capacidade máxima de adsorção no equilíbrio
q_0	Capacidade máxima de adsorção
R	Substrato
R^+	Substrato oxidado
R	Constante universal
S_{BET}	Área superficial
T	Temperatura
t	Tempo
UV	Ultravioleta
V	Volume de solução
λ	Comprimento de onda
θ	Posição do pico de difração
ΔG°	Varição da energia livre de Gibbs
ΔH°	Varição da entalpia
ΔS°	Varição da entropia
1/n	Intensidade de adsorção

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	13
1.1 Introdução	13
1.2 Estrutura da dissertação	15
1.3 Objetivos	15
1.3.1 Objetivo Geral.....	15
1.3.2 Objetivos Específicos.....	15
CAPÍTULO 2	17
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1 Poluição ambiental	17
2.2 Tecnologias convencionais para tratamento de água e efluentes industriais	18
2.2.1 Métodos envolvendo transferência de fase.....	19
2.2.2 Métodos oxidativos convencionais.....	19
2.3 Processos Oxidativos Avançados – Histórico e perspectivas	20
2.4 Corantes	22
2.5 Princípios da Fotocatálise Heterogênea utilizando o catalisador TiO₂	25
2.6 Principais métodos de síntese do TiO₂ dopado com nitrogênio	28
2.6.1 Método sol-gel.....	28
2.6.2 Método hidrotérmico.....	30
2.6.3 Método solvotérmico.....	30
2.7 Óxido de Titânio (TiO₂)	31
2.8 Princípios da radiação ultravioleta	32
2.8.1 Radiação Eletromagnética.....	32
2.8.2 Luz e Radiação Ultravioleta.....	33
2.9 A radiação solar e seu uso na fotocatalise	36
2.10 Influência dos parâmetros físicos que governam a cinética da fotocatalise heterogênea	39
2.10.1 pH da solução.....	39
2.10.2 Massa de catalisador.....	39
2.10.3 Comprimento de onda.....	40
2.10.4 Concentração inicial dos compostos orgânicos poluentes.....	40
2.10.5 Temperatura.....	40
2.10.6 Efeito da intensidade de luz.....	41
CAPÍTULO 3	42
MATERIAIS E MÉTODOS	42
3.1 Síntese do fotocatalisador TiO₂N	42
3.2 Preparo da solução de corante	43
3.3 Caracterização do catalisador	43
3.4 Metodologia para os testes de adsorção e testes fotocatalíticos	43
3.4.1 Metodologia utilizada nos testes de adsorção.....	43
3.4.2 Metodologia utilizada nos testes fotocatalíticos com luz visível.....	44
3.4.3 Metodologia utilizada nos testes fotocatalíticos com irradiação solar.....	45
CAPÍTULO 4	48
RESULTADOS E DISCUSSÕES	48
4.1 Caracterizações	48

4.1.1 Difração de raios – X (DRX).....	48
4.1.2 Espectro UV-vis.....	49
4.1.3 Área superficial BET.....	51
4.2 Estudos sobre adsorção.....	53
4.2.1 Isoterma de Langmuir.....	54
4.2.2 Isoterma de Freundlich.....	55
4.2.3 Estudo sobre o equilíbrio de adsorção.....	56
4.2.4 Estudo Termodinâmico do Processo de Adsorção.....	61
4.3 Testes Fotocatalíticos.....	64
4.3.1 Testes Fotocatalíticos com Luz Visível.....	65
4.3.1.1 Estudo da influência do pH da solução.....	65
4.3.1.2 Estudo da influência da concentração inicial de corante.....	67
4.3.1.3 Estudo da influência da concentração de catalisador na solução.....	68
4.3.1.4 Comparação da cinética reacional entre as amostras sintetizadas e o fotocatalisador comercial TiO ₂ P25.....	70
4.3.2 Testes Fotocatalíticos com Irradiação Solar.....	72
4.3.2.1 Comparação da cinética reacional entre as amostras sintetizadas.....	72
4.3.2.2 Estudo da influência da concentração inicial de corante.....	74
4.3.2.3 Estudo da influência da concentração de catalisador.....	76
4.3.2.4 Estudo da influência das estações anuais climáticas na degradação fotocatalítica através da irradiação solar.....	77
CAPÍTULO 5.....	81
CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	81
5.1 Conclusões.....	81
5.2 Sugestões para trabalhos futuros.....	82
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	83

CAPÍTULO 1

1.1 Introdução

A poluição ambiental pode, sem dúvida, hoje em dia ser apontada como um dos grandes problemas dos países desenvolvidos e em desenvolvimento.

Isso é decorrente, não apenas de um, mas de uma série de fatores, como o mau uso dos recursos naturais, a ineficiência de exploração da legislação e a falta de consciência ambiental.

Além disso, cabe acrescentar que a falta de esclarecimento em relação aos malefícios do uso de uma série de compostos, ou mesmo procedimentos ou atitudes incorretas contribuíram para o agravamento do problema.

Felizmente nos últimos anos tem sido observada uma tendência de mudança neste comportamento. Uma série de estudos científicos e o próprio histórico dos passivos existentes são utilizados como uma importante ferramenta no desenvolvimento de novas tecnologias de tratamento e implantação de processos mais adequados. Além disso, conceitos baseados no desenvolvimento sustentável, mudanças na legislação, com medidas restritivas e início da própria conscientização ambiental, com programas educativos, de modo geral tem melhorado o cenário.

O tratamento de efluentes industriais tóxicos é um assunto de grande interesse devido à magnitude dos impactos causados quando ocorre um gerenciamento inadequado dos mesmos. Assim, tem-se notado uma tendência crescente por parte das empresas em buscar alternativas que levem a soluções cada vez mais eficazes no que diz respeito ao destino dos contaminantes gerados nos processos de produção.

Parte desta preocupação tem causas sócio/mercadológicas, onde as empresas tentam transmitir uma imagem positiva junto ao consumidor, visando tornarem-se mais competitivas num mercado cada vez mais conscientizado, exigente e questionador.

Além deste fato, deve-se levar em conta o que isso representa em termos financeiros, direta ou indiretamente, pois, além dos tratamentos serem caros, a chamada responsabilidade

objetiva incide sobre o poluidor. Assim, tem-se o seguinte cenário: tratar é caro, mas não tratar pode sair tanto ou mais caro quanto.

A remoção de poluentes orgânicos presentes no meio ambiente tem sido um grande desafio tecnológico, pois, muitas vezes, tecnologias de tratamento convencionais não são capazes de fazê-lo de forma eficiente. Por este motivo tem crescido a busca por tecnologias mais efetivas para destruí-los.

Nos últimos anos, os Processos Oxidativos Avançados (POA) têm merecido destaque devido à sua alta eficiência na degradação de inúmeros compostos orgânicos com custo operacional relativamente baixo. E esta tecnologia tem se mostrado como uma alternativa no tratamento de águas superficiais e subterrâneas, bem como de águas residuárias e solos contaminados. Os POA são processos de oxidação que geram radicais hidroxila ($^{\circ}\text{OH}$), que são espécies altamente oxidantes.

Na grande maioria dos casos ocorre a mineralização da grande maioria dos contaminantes orgânicos, isto é, o composto não é apenas transferido de fase, mas destruído e transformado em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos não tóxicos, ou de menor potencial tóxico ao meio ambiente.

Os Processos Oxidativos Avançados são divididos em sistemas homogêneos e heterogêneos. Nos sistemas homogêneos os principais métodos são O_3/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (Fenton).

Os sistemas heterogêneos se diferenciam dos homogêneos devido à presença de catalisadores semicondutores, substâncias que aumentam a velocidade da reação para se atingir o equilíbrio químico sem sofrerem alteração química; as reações realizadas na presença de tais substâncias são chamadas reações catalíticas. Os principais métodos deste sistema são $\text{TiO}_2/\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, Eletro-Fenton.

O Dióxido de Titânio (TiO_2) é um dos catalisadores mais utilizados em fotocatalise heterogênea, e quando dopado com nitrogênio, desenvolve atividade sob luz visível. Neste sentido, procurou-se neste trabalho, desenvolver o TiO_2 dopado com nitrogênio e estudar sua atividade fotocatalítica sob luz visível e solar frente à degradação de um poluente orgânico em solução aquosa, o corante da indústria de couro Direct Black 38.

1.2 Estrutura da dissertação

Esta dissertação apresenta-se dividida em 5 capítulos conforme a descrição a seguir.

O primeiro capítulo trata da relevância do tema a ser abordado na dissertação, além dos objetivos gerais e específicos da dissertação e da estruturação do estudo. No segundo capítulo é apresentada uma revisão bibliográfica sobre a situação atual do meio ambiente e recursos provenientes, processos de tratamento de efluentes convencionais e avançados, e os fundamentos dos processos oxidativos avançados.

O terceiro capítulo apresenta os procedimentos experimentais utilizados no trabalho. No quarto capítulo está descrita a análise e discussão dos resultados obtidos. O quinto capítulo apresenta as conclusões dos resultados e algumas sugestões de trabalhos que podem ser desenvolvidos futuramente, dando continuidade à pesquisa.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo Geral

Objetivo principal: sintetizar e caracterizar o dióxido de titânio dopado com nitrogênio e investigar a sua atividade catalítica na fotodegradação de um corante da indústria coureira, sob luz visível e irradiação solar.

1.3.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar o $\text{TiO}_2\text{-N}$ em diferentes condições reacionais (temperatura de calcinação);
- Avaliar a influência da temperatura de calcinação sobre as propriedades físicas do material;
- Caracterizar o material através de técnicas difração de raios-X (DRX), área superficial (BET) e espectroscopia na região do UV-visível;

- Realizar um estudo de equilíbrio de adsorção e determinação dos parâmetros termodinâmicos como variação da entropia (ΔS°), variação da entalpia (ΔH°) e variação da energia livre de Gibbs (ΔG°);
- Avaliar a atividade fotocatalítica do material sintetizado e comparar com o produto comercial TiO_2 (P25-Degussa), com os catalisadores em suspensão;
- Determinar a velocidade de degradação do corante Direct Black 38 (DB38), através do processo de fotocatalise heterogênea sob irradiação de luz visível e solar;
- Estudar as condições operacionais do processo de fotocatalise, avaliando o efeito da concentração inicial do corante, massa de catalisador e pH da solução.
- Estudar a influência da intensidade da radiação solar UVB sobre a eficiência de degradação do corante orgânico na fotocatalise heterogênea.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentada uma revisão bibliográfica abrangendo alguns aspectos como meio ambiente e recursos, tratamentos de efluentes convencionais e avançados, e os fundamentos destes tratamentos avançado. Alguns aspectos serão apresentados sobre os principais métodos de síntese e dopagem de compostos de TiO_2 com nitrogênio, entre outros.

2.1 Poluição ambiental

A maioria dos poluentes orgânicos são originados no refino de petróleo, na manufatura de produtos químicos, em indústrias carboníferas, de processamento têxtil e papelarias, na utilização de óleos para transporte e aquecimento, pesticidas, inseticidas, herbicidas, fertilizantes e detergentes, além dos efluentes de plantas de tratamento de águas residuárias, lançamento incontrolado de rejeitos perigosos e derramamentos acidentais (OLLIS et al., 1989).

Parte da ineficiência no controle na emissão de substâncias químicas deve-se ao fato de que apenas um número muito pequeno delas serem registradas como poluentes (GULYAS, 1992).

A poluição causada pelo lançamento de resíduos no meio ambiente, de uma forma geral, causa preocupação. Entretanto, é dada maior atenção à poluição das águas pela sua importância, pois cobrem aproximadamente 70% da superfície terrestre e as propriedades deste líquido e seus vapores controlam as condições climáticas que tornam possível a vida na Terra (O'NEILL, 1985).

Além disso, embora o volume de água presente na Terra seja grande (1,41 bilhões de km^3), 98% da mesma encontra-se como água salgada, nos oceanos e mares e 2% como água

doce. Destes 2%, 87% se encontram na forma de geleiras e o restante divide-se em águas subterrâneas, de superfície, no solo, na atmosfera e nos seres vivos. Como o processo de dessalinização é custoso, o homem dispõe somente de 2.000 Km³ de água doce (na forma de rios) para satisfazer suas necessidades (CHAPMAN, 1990).

Diante disso, tem crescido a busca por novas tecnologias aplicáveis ao tratamento de efluentes domésticos e industriais, que sejam mais efetivas, menos onerosas e que priorizem a componente ambiental. Entretanto, não basta desenvolver tecnologias para qualificar, quantificar, controlar e tratar os efluentes.

Uma questão tão importante quanto tratar o que já está poluído é desenvolver processos limpos, com a mínima geração de resíduo, evitando assim a produção de mais efluente a ser tratado.

Em relação aos processos de tratamento de resíduos industriais, existem aqueles tradicionais e ainda muito utilizados, como adsorção em carvão ativado, ‘air stripping’, tratamento biológico e incineração, entre outros. Cada um deles apresenta uma série de vantagens e desvantagens, e assim, na sua seleção, devem ser levados em conta parâmetros como: eficiência, segurança, simplicidade, formação de lodo, custos de construção e operação, espaço requerido e impactos no meio receptor (SPERLING, 1996).

Alguns dos motivos para que o tratamento de efluentes seja colocado como última alternativa são que os custos são altos, os compostos geralmente estão presentes como misturas, dificultando sua caracterização e tratamento e, muitas vezes são constituídos por substâncias recalcitrantes, de difícil degradação, e tóxicas, inviabilizando tratamentos biológicos.

2.2 Tecnologias convencionais para tratamento de água e efluentes industriais

Os métodos de tratamento de efluentes industriais convencionais podem ser divididos, basicamente, em dois grupos: métodos baseados na transferência de fase, e outros, chamados processos oxidativos, baseados na destruição dos poluentes.

2.2.1 Métodos envolvendo transferência de fase

Estes métodos têm o seu mérito, pois reduzem significativamente o volume do meio contaminado, entretanto, baseiam-se somente na transferência de fase do contaminante, sem que ele seja de fato destruído. Nesses casos são obtidas duas fases: uma composta pela água limpa e outra pelo resíduo contaminante concentrado. Entre esses processo pode-se citar: precipitação, coagulação, floculação, sedimentação, flotação, filtração, ultrafiltração, uso de membranas, adsorção de orgânicos e inorgânicos, “air-stripping”, centrifugação, osmose reversa, extração, destilação, evaporação.

2.2.2 Métodos oxidativos convencionais

A destruição de poluentes orgânicos por processos oxidativos tem como vantagem o fato de destruí-los e não somente transferi-los de fase. A mineralização do poluente pode ocorrer por métodos físicos, biológicos ou químicos. Entre os mais utilizados, pode-se citar a incineração e o tratamento biológico.

A incineração baseia-se na mineralização dos compostos orgânicos, submetendo-os à altas temperaturas e tem como vantagem o fato de ser o método oxidativo mais antigo e conhecido e, por isso, é utilizado no tratamento de resíduos em geral. A incineração, entretanto, apresenta como desvantagens o custo e a dificuldade de operação, pois estão envolvidas temperaturas geralmente maiores que 850°C (HUANG et al., 1993).

O tratamento biológico, por sua vez, é a técnica mais utilizada devido ao seu baixo custo e à sua versatilidade na oxidação de um grande número de poluentes orgânicos. Neste tipo de tratamento, microorganismos, principalmente bactérias, promovem a conversão da matéria orgânica presente em constituintes inorgânicos inócuos. Eles podem ser divididos em aeróbios, que utilizam bactérias e fungos que requerem oxigênio molecular, formando CO₂ e H₂O ou anaeróbios, que utilizam bactérias, as quais levam à formação de CO₂ e CH₄ e cujo aceptor de elétrons pode ser uma das espécies NO₃⁻ ou SO₄²⁻; neste caso o oxigênio molecular está ausente.

Embora muito utilizado devido ao seu baixo custo, possibilidade de tratar grandes volumes e, no caso de solos, permitir o tratamento *in-situ*, nesses processos pode haver dificuldades operacionais, pois o processo é sensível às condições ambientais e às características do efluente, como por exemplo a presença de materiais tóxicos ou não biodegradáveis (HIDAKA et al., 1989). Outras desvantagens são a grande quantidade de biomassa gerada, o longo tempo envolvido para a total oxidação da matéria orgânica (WOODS et al., 1989), a dificuldade de disposição do lodo e a faixa pequena de pH e temperatura na qual o sistema biológico é ativo.

Cabe acrescentar que, embora os processos oxidativos sejam, geralmente, os preferidos no que se refere à proteção do meio ambiente, estudos têm demonstrado que esses processos podem, sob certas condições, produzir substâncias recalcitrantes e/ou mais tóxicas que o composto inicial (GULYAS, 1992). Um exemplo deste inconveniente é o uso de cloro como oxidante, pois podem converter contaminantes hidrocarbonetos em derivados mais prejudiciais, os trihalometanos.

2.3 Processos Oxidativos Avançados – Histórico e perspectivas

A utilização de oxidantes fortes para tratamento e desinfecção de água é antiga. O primeiro trabalho utilizando ozônio como desinfetante foi feito por De Meritens em 1886. Entretanto, somente em 1973, durante o primeiro Simpósio Internacional em Ozônio para Tratamento de Águas e Efluentes, foi usada a terminologia “Tecnologias de Oxidação Avançada”. Neste trabalho era utilizada a combinação entre ozônio e radiação ultravioleta para oxidar complexos de cianeto.

Além disso, em 1972, Fujishima e Honda descrevem a oxidação de água em suspensão de TiO_2 gerando hidrogênio e oxigênio e em 1976 foi publicado o primeiro trabalho utilizando fotocatalise heterogênea na degradação de contaminantes, tanto em fase aquosa quanto gasosa (GÁLVEZ et al., 2001).

Estes trabalhos talvez tenham sido o ponto de partida para que essas tecnologias fossem conhecidas e difundidas, pois, daí em diante, pode-se notar claramente 4 etapas no seu desenvolvimento.

A primeira, entre 1976 e 1985, onde são encontrados poucos trabalhos científicos e não se vê ainda uma aplicação concreta desses processos. A segunda, entre 1985 e início da década de 90, onde nota-se uma preocupação crescente da comunidade científica internacional por temas relacionados ao meio ambiente e, com o êxito das primeiras experiências, um grande número de estudiosos vêem esses processos como um método universal para a degradação de contaminantes orgânicos. A terceira etapa, entre o meio e o final da década de 90, na qual ocorre uma grande disseminação de resultados contraditórios, gerando debates sobre suas aplicações e enfatizando as suas limitações e inconvenientes. A quarta etapa, que é a atual, caracteriza-se por uma visão mais conservadora e realista das reais possibilidades desta tecnologia, onde o processo, se desenvolvido adequadamente, pode resultar numa aplicação viável e competitiva (GÁLVEZ et al., 2001).

Os Processos Oxidativos Avançados se estabelecem cada vez mais como uma tecnologia aplicável no tratamento de águas residuárias, e na remediação de solos contaminados. Entretanto, é fundamental que seja adquirido maior conhecimento desses processos para uma correta determinação de sua eficiência. Mesmo após vários anos de pesquisa, ainda é difícil definir o seu desempenho real, pois, não há padronização dos parâmetros experimentais que devem ser avaliados.

Na literatura científica, existe um significativo número de trabalhos envolvendo os POA, com os mais diferentes objetivos. Entretanto, a sua utilização em larga escala está num ponto crucial, pois embora as empresas produtoras de reatores fotoquímicos, oxidantes e catalisadores tenham tido um grande desenvolvimento tecnológico, tem-se uma deficiência em estudos de viabilidade desses processos.

De forma geral, a maioria das pesquisas desta área é realizada em escala de laboratório e poucas delas são voltadas para a análise dos custos envolvidos, visando à sua aplicação em escala industrial. Além disso, outra dificuldade está na comparação dos diferentes trabalhos existentes, por mais que seus objetivos, muitas vezes, sejam semelhantes. Isto pode ser atribuído ao fato de existirem muitos parâmetros de estudo, além da grande variabilidade de um trabalho para outro.

2.4 Corantes

Todas as moléculas são capazes de absorver radiação eletromagnética, mas algumas delas têm a capacidade de absorver luz no espectro visível (400-800 nm) e, como resultado surge os corantes (ZILLE, 2005).

Os setores industriais que utilizam corantes, como têxtil e coureiro, tradicionalmente são reconhecidos como uns dos maiores poluidores de águas. Devido à geração de grandes volumes de efluentes, os quais, quando tratados inadequadamente, podem causar sérios problemas de contaminação ambiental. Estes efluentes caracterizam-se por serem altamente coloridos, devido à presença de corantes que não se fixam na fibra durante o processo de tingimento.

A importância dos corantes é, portanto evidente. Os corantes sintéticos são extensivamente utilizados na indústria têxtil, gráfica, coureira, dentre outras. Aproximadamente dez mil diferentes corantes e pigmentos são usados industrialmente, o que representa um consumo anual de cerca de 7×10^5 toneladas no mundo (SPADARO et al., 1992; NIGAM e MARCHANT, 1995; NIGAM et al., 1996) e 26.500 toneladas ano somente no Brasil (GUARATINI e ZANONI, 2000).

Uma molécula de corante possui em sua estrutura duas partes principais, o grupo cromóforo e o grupo responsável pela sua fixação sobre a fibra. Este grupo funcional é chamado de auxocromo e além de permitir uma maior aderência ao tecido, confere ao corante solubilidade e pode intensificar a cor dos cromóforos. Os mais importantes grupos auxocromos são $-\text{NH}_2$, $-\text{NR}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$ e $-\text{OCH}_3$ e os mais importantes grupos cromóforos são $-\text{C}=\text{C}-$, $-\text{C}=\text{N}-$, $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{N}=\text{N}-$, $-\text{NO}_2$ e $-\text{NO}$ (ZILLE, 2005). As classes químicas de corantes mais empregadas em escala industrial são: azo-corantes, antraquinonas e os derivados de ftalocianinas. Dentro desses, o grupo mais representativo e largamente empregado são os azo-corantes, que se caracterizam por apresentar um ou mais grupamentos $-\text{N}=\text{N}-$ ligados a sistemas aromáticos. Os azo-corantes representam mais da metade dos corantes atualmente utilizados no mundo (BROWN e DE VITO, 1993). A outra parte de uma molécula de corante ligada ao grupo cromóforo é responsável pela sua fixação sobre a fibra. Existem atualmente várias classes de corantes classificados segundo sua fixação, como por exemplo, ácido, direto, básico, de enxofre e reativos. Os corantes reativos são os mais

utilizados, e são assim chamados devido a sua capacidade de formar ligações covalentes com a fibra.

A poluição de ambientes aquáticos com esses compostos provoca, além da poluição visual, alterações nos ciclos biológicos, afetando principalmente os processos de fotossíntese. Além desse fato, estudos têm mostrado que algumas classes de corantes, principalmente a dos azo-corantes, e seus produtos de degradação (tais como aminas aromáticas), são altamente carcinogênicas (BROWN e DE VITO, 1993).

Devido a sua importância comercial, o impacto e a toxicidade dos corantes liberados no meio ambiente têm sido bastante estudados. Vários métodos têm sido reportados como alternativas para o tratamento de efluentes industriais contendo corantes. Dentre eles, podemos citar métodos físicos (tais como processos de adsorção (HOUAS et al., 1999)), métodos químicos (como, por exemplo, tratamentos com ozônio ou cloro) ou ainda processos biológicos (MORE et al., 1989). Além desses, processos de degradação fotocatalítica têm também despertado muito interesse (LACHEB et al., 2002). As tecnologias tradicionais de tratamento de água residual têm-se mostrado de eficiência limitada para o manuseio de águas residuais contendo corantes sintéticos devido, em parte, à estabilidade química desses poluentes.

Tanaka et al. (2000) reportaram que corantes podem ser degradados tanto pelos processos de oxidação, lacuna fotogerada e radical hidroxil, quanto por redução pelo elétron na banda de condução. Para comprovar esta afirmação, eles borbulharam nitrogênio (N_2) dentro do sistema a fim de favorecer apenas a ocorrência do processo de redução, observaram que para a descolorização do corante Acid Orange 7, os resultados foram similares aos obtido na presença de ar, porém a eliminação de carbono orgânico total parou depois de 15 minutos, significando que o processo de redução não é capaz de degradar produtos intermediários. Segundo a literatura (ALATON e BALCIOGLU, 2001; TANG e AN, 1995) em valores de pH alto e neutro a reação de degradação ocorre principalmente devido a ação do radical hidroxil como espécie oxidante predominante e em pH baixo, a redução pelo elétron na banda de condução pode exercer um importante papel.

Tang e An (1995) realizaram um estudo com 5 corantes, sendo 3 corantes azos, um corante do grupo antraquinona e outro do grupo ftalocianinas e observaram que a descolorização dos 3 corantes azos em pH 3 ocorreu mais rapidamente devido à transferência

do elétron da banda de condução para a ligação azo. Assumiram que para todos os 5 corantes a quantidade de lacunas positivas era igual, por isso a contribuição da oxidação na descolorização também deveria ser igual. Com isso e considerando que os grupos cromóforos dos dois corantes não-azos sejam mais difíceis de serem reduzidos do que as ligações azos assumiram que a redução causada pelo elétron na banda de condução seria a razão de uma degradação mais rápida para os corantes azos.

Independentemente de qual seja o principal meio de degradação, a maior parte das reações acontecem muito perto da superfície do catalisador, sendo, portanto, a adsorção do poluente uma etapa muito importante (BAYARRI et al., 2005).

Sauer et al. (2005) e Alaton & Balcioglu (2001) reportaram que adsorção dos corantes Direct Black 38 e Reactive Black 5 em TiO_2 diminuiu com o aumento do pH e que maior adsorção ocorreu em pH 2,5 e 4, respectivamente. Este comportamento é devido ao fato de que o pH_{pcz} do dióxido de titânio seja aproximadamente 6,8 e de que os corantes sejam aniônicos. Em valores de pH ácido, a partícula está carregada positivamente, atraindo as partículas negativas dos corantes.

Segundo Toor et al. (2006), existe uma correlação entre a quantidade de substrato adsorvida e a velocidade inicial de degradação, quanto maior for a adsorção, maior será a velocidade inicial de degradação, indicando claramente que a degradação é um fenômeno de superfície.

Porém uma maior quantidade de substrato adsorvido pode diminuir a quantidade de radical hidroxil gerado, pois o substrato pode competir com OH^- adsorvido pela ocupação na superfície do catalisador, prejudicando a formação do radical hidroxil. Tang e An (1995) observaram que apesar do corante Direct Blue 160 apresentar constantes de adsorção cerca de cem vezes maior do o corante Basic Yellow 15, possui constantes de oxidação dez vezes menor que este mesmo corante.

Para se ter uma boa eficiência no processo de fotocatalise, é necessário que seja encontrada uma relação ótima entra catalisador e concentração inicial do poluente a ser tratado.

2.5 Princípios da Fotocatálise Heterogênea utilizando o catalisador TiO₂

O termo fotocatalise (fotoquímica + catálise) pode ser definido como a aceleração de uma fotorreação pela presença de um catalisador.

O mecanismo geral para a fotocatalise heterogênea ainda não é considerado definitivamente esclarecido, pois, ainda existem algumas divergências entre os pesquisadores que trabalham com este processo. De modo geral, pode-se considerar que o processo está baseado na irradiação de um fotocatalisador, (normalmente um composto semiconductor), que absorve energia do fóton maior ou igual à energia de “band gap”, que é a quantidade mínima de energia requerida para excitar o elétron, do semiconductor possibilitando a transição eletrônica. O elétron, ao sofrer irradiação, é promovido da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) formando sítios oxidantes e redutores que catalisam as reações químicas, responsáveis pelas reações de oxidação dos compostos orgânicos até CO₂ e H₂O, e redução de metais dissolvidos ou outras espécies presentes (ZIOILLI e JARDIM, 1998). A figura 1 ilustra o mecanismo para a fotoativação.

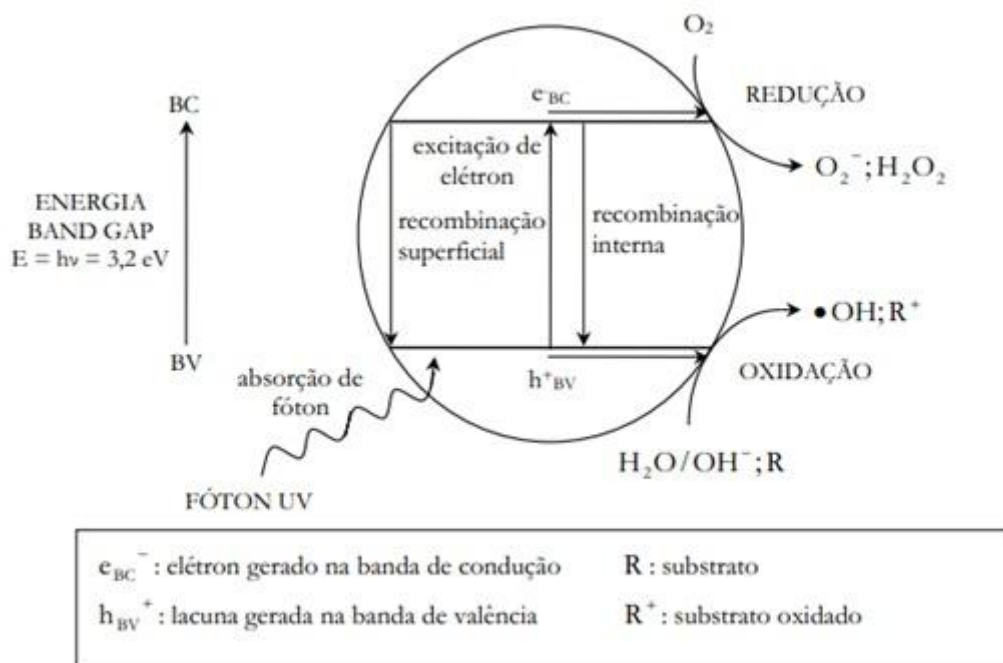
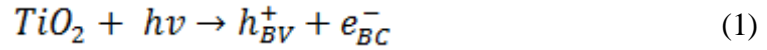


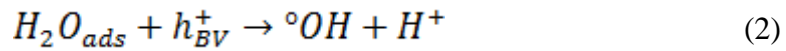
Figura 1 – Mecanismo para a fotoativação de partícula semicondutora (Fonte: SURI et al., 1993).

As principais reações que ocorrem quando uma partícula semicondutora é irradiada estão resumidas a seguir:

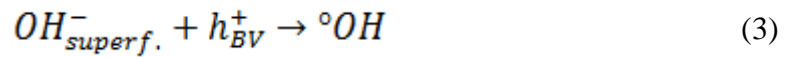
Fotoativação da partícula do semicondutor:



Reação entre a lacuna fotogerada e a água adsorvida:



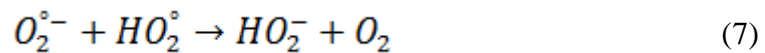
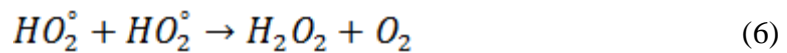
Reação entre a lacuna fotogerada e os grupos OH⁻ na superfície da partícula de TiO₂ :



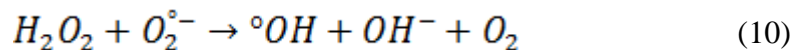
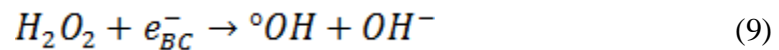
Formação do íon radical superóxido:



Formação de peróxido de hidrogênio:



Geração de radicais hidroxila pela quebra de peróxido de hidrogênio:



Quebra da molécula de peróxido de hidrogênio sob irradiação com produção de radicais hidroxila:



Nas equações anteriores, é possível observar que várias espécies transientes de alta reatividade são formadas, além dos radicais hidroxila (DANIEL et al., 2001).

Algumas teorias tentam explicar os caminhos do processo de oxidação/redução (ZIOILLI e JARDIM, 1998), e serão citadas a seguir:

- 1- Oxidação direta na lacuna fotogerada na banda de valência (h_{bv}^+) e o substrato.

Esta teoria é a menos aceita.

- 2- Oxidação indireta através do radical hidroxila ($^{\circ}\text{OH}$), o qual é gerado pela lacuna na superfície do TiO_2 .

Neste caso são várias as possibilidades para a reação entre o substrato e os radicais hidroxila na superfície do catalisador. O radical hidroxila pode atacar uma molécula adjacente adsorvida; pode atacar uma molécula em solução; e pode, ainda liberar-se da superfície do semicondutor e migrar para a solução como radical livre. A maioria dos estudos sobre fotocatalise heterogênea com TiO_2 indica o ataque do radical hidroxila sobre o substrato como o primeiro passo no mecanismo oxidativo.

- 3- Oxidação envolvendo tanto o radical hidroxila ($^{\circ}\text{OH}$) quanto à lacuna fotogerada.

- 4- Oxidação envolvendo estados excitados do oxigênio, $\text{O}_2^{\circ-}$ e $\text{O}_2^{\circ 2-}$.

TiO_2 necessita de uma energia de cerca de 3,2 eV para ser ativado, que corresponde à radiação UV de comprimento de onda menor do que 387 nm, conforme a equação 12.

$$\lambda = \frac{h \cdot c}{h_{\nu}} \quad (12)$$

onde: λ é o comprimento de onda (nm); h é a Constante de Planck, $4,136 \cdot 10^{-15}$ (eV); c é a velocidade da luz, $2,9998 \cdot 10^8$ (m.s⁻¹) e h_{ν} é a energia de ativação do TiO_2 , cerca de 3,2 (eV).

A luz solar pode ser utilizada como fonte de irradiação, pois, embora apresente pouca incidência nesta região do espectro solar que atinge a superfície terrestre. O fluxo de radiação UV na faixa de 300-400 nm na superfície da Terra é de 20-30 W.m⁻², e é capaz de produzir 0,2 -0,3 mol de fótons.m⁻².h⁻¹ (GOSLICH; DILLERT; BAHNEMANN, 1997).

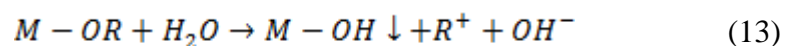
Para otimizar o processo com aproveitamento da radiação solar, um dos aspectos que devem ser aprofundados nas pesquisas sobre fotocatalise heterogênea é a ampliação do espectro de absorção de luz na região do visível, pelo catalisador. É neste sentido que se insere este trabalho. A dopagem com nitrogênio tem mostrado sucesso em relação às demais formas de ampliação do espectro de absorção do catalisador.

2.6 Principais métodos de síntese do TiO₂ dopado com nitrogênio

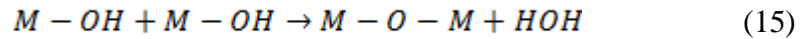
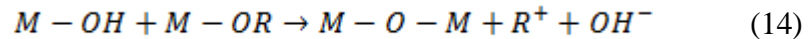
Os principais métodos utilizados em síntese de TiO₂ dopado com nitrogênio serão apresentados, destacando-se o método sol-gel, utilizado na síntese das amostras deste trabalho.

2.6.1 Método sol-gel

O termo sol-gel compreende diversos métodos de síntese que se caracterizam por uma reação em meio homogêneo (sol) que desestabilize o meio de forma controlada, formando partículas ou nanopartículas (gel). Essa definição ampla aplica-se a vários métodos, porém, na literatura, o termo é freqüentemente associado ao processo hidrolítico, ou seja, a reação de um precursor anidro em meio aquoso. A rota de hidrólise envolve a ligação do íon OH⁻ ao metal proveniente do precursor orgânico/haleto numa reação típica (BRINKER e SCHERRER, 1990):



onde M representa Si, Ti, Zr, Al e outros metais e R é um ligante orgânico. Um metal parcialmente hidrolisado pode reagir com outras moléculas parcialmente hidrolisadas numa reação de policondensação.



Este tipo de reação leva à formação de um polímero inorgânico, ou uma rede tridimensional formada por oxianions metálicos (BRINKER e SCHERRER, 1990; YING, 1997). O processo permite boa homogeneidade e em geral leva à obtenção de fases metaestáveis amorfas. Neste último caso, mais comum, é necessária uma etapa de cristalização dos óxidos formados, termicamente por calcinação ou por tratamento hidrotermico. Vários fatores afetam o processo sol-gel, incluindo o tipo de precursor metálico, pH da solução, relação água/precursor, temperatura, natureza do solvente e estabilizantes (BRINKER e SCHERRER, 1990). A hidrólise de haletos metálicos e outros sais inorgânicos é um método largamente empregado para obtenção de óxidos nanoparticulados, como TiO_2 , (RAGAI e LOFTI, 1991); SnO_2 puro e dopado (NUTZ e HAASE, 2000), ZnO (RIBEIRO et al., 2004), ZrO_2 (MEULENKAMP, 1998), entre outros. Na figura 2 está apresentado um fluxograma descritivo da rota de síntese sol-gel com as principais etapas de síntese.

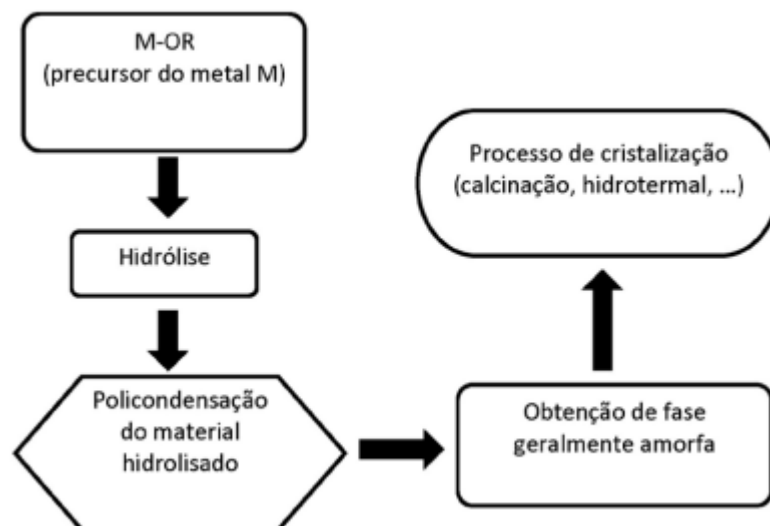


Figura 2 - Fluxograma descritivo da rota de síntese sol-gel.

2.6.2 Método hidrotérmico

Uma alternativa para cristalização sem o uso de tratamento térmico em temperaturas elevadas é o uso de condições hidrotermicas e solvotermicas. Em condições hidrotermicas a solubilidade das partículas amorfas é significativamente aumentada e a cristalização pode ocorrer concomitantemente com processos de redissolução e reprecipitação – porém no núcleo cristalino. Alguns trabalhos demonstraram também a ocorrência do fenômeno de coalescência orientada em partículas hidrotermalizadas, provavelmente por aumento de eventos de colisão interpartículas, mostrando que este fenômeno também pode ser considerado neste processo (PENN e BANFIELD, 1999; LEE et al., 2006).

2.6.3 Método solvotérmico

Uma variante do método hidrotérmico é a reação em meio não aquoso, normalmente chamada de método solvotérmico. Nestas condições, reações não hidrolíticas podem ser favorecidas, permitindo maior controle de etapas de reação pelo impedimento estérico das cadeias orgânicas envolvidas. De forma geral, o método consiste na dissolução de um precursor metálico em álcool benzílico anidro e solvothermalização em temperaturas superiores a 150 °C. Nestas condições, a hidroxila presente no álcool liga-se parcialmente ao íon metálico, iniciando uma reação de policondensação, na qual o grupo orgânico é participante. Como principal problema a possibilidade da presença de grupos orgânicos remanescentes na superfície das nanopartículas formadas, o que poderia envenenar sítios catalíticos (ZHOU et al., 2007).

Outros métodos para a síntese de TiO₂ dopado com nitrogênio que necessitam de maiores recursos, como equipamentos e aditivos são citados a seguir:

- Dopagem por decomposição de compostos metálicos contendo nitrogênio (SANO et al., 2004);
- Dopagem por deposição química a vapor (GUO et al., 2007);
- Dopagem por irradiação ultrasônica (PENG et al., 2008);

- Dopagem por aerogel (HORIKAWA et al., 2008);
- Dopagem por implantação de íon em baixa energia (SHEN et al., 2007);
- Dopagem por tratamento com plasma (YAMADA et al., 2008);
- Dopagem por deposição a laser pulsado (ZHAO et al., 2008);

2.7 Óxido de Titânio (TiO₂)

Entre os vários semicondutores conhecidos, o óxido de titânio provou ser o mais adequado para uma ampla faixa de aplicações ambientais. O titânio é o nono elemento mais abundante, constituindo 0,63% da crosta terrestre, e o quarto metal mais abundante na crosta terrestre, depois de alumínio, ferro e magnésio. O dióxido de titânio é biologicamente e quimicamente inerte, é resistente à corrosão luminosa e química, apresenta baixo custo e não é tóxico. O óxido de titânio é amplamente utilizado no dia-dia e pode ser encontrado em pigmentos de tintas brancas, em material bloqueador solar, em cosméticos, ou como carga em diversos produtos (ZANDERNA, 1958).

O óxido de titânio pode se apresentar sob três formas cristalinas distintas: rutilo, anatase e brookita. O rutilo é a fase termodinamicamente estável, a anatase é metaestável e a brookita é formada em condições hidrotérmicas. A mudança de fase de anatase para rutilo ocorre acima de 635°C e, pode ocorrer também através de moagem a temperatura ambiente.

A anatase e o rutilo podem absorver raios UV. O rutilo pode absorver também comprimentos de onda próximos ao visível. Como o rutilo pode absorver luz em um espectro mais amplo, parece correto assumir que o rutilo seria mais ativo como fotocatalisador. Contudo, na realidade, a anatase exibe uma atividade fotocatalítica maior. Uma das razões para esta diferença é a estrutura das bandas de energia entre estes dois tipos de TiO₂ (SUWA et al., 1984).

Em ambos a posição da banda de valência é bastante positiva e os buracos positivos (h^+_{BV}) formados pela ação da radiação UV apresentam suficiente poder oxidativo (potenciais em torno de +2,0 a +3,5 eV). Contudo, a banda de condução (em torno de -0,2 eV) está

posicionada muito próxima ao potencial de oxi-redução do hidrogênio (0,0 eV), indicando que os dois tipos de titânia são relativamente fracos em termos de potencial de redução. A banda de condução da anatase é mais negativa que a do rutilo e, por isso, o poder redutor da anatase é superior ao do rutilo. Devido a esta diferença na posição da banda de condução, a anatase exibe em geral uma atividade fotocatalítica mais alta que o rutilo. (SUWA et al., 1984).

2.8 Princípios da radiação ultravioleta

2.8.1 Radiação Eletromagnética

Radiação é a emissão de partículas ou energia na forma de ondas. Elas consistem da interação de campos elétricos e magnéticos que se propagam no vácuo com velocidade de cerca de 299.792 km/s. A radiação pode ser gerada por meio de excitação térmica, por processos nucleares (fusão ou fissão) ou por bombardeamento, ou então, por meio de outra radiação. A radiação eletromagnética não necessita de um meio para se propagar e varia em comprimento de onda e frequência de oscilação (ALVES et al., 2005).

O espectro eletromagnético é dividido em regiões em função do comprimento de onda e frequência da radiação, como mostra a figura 3.

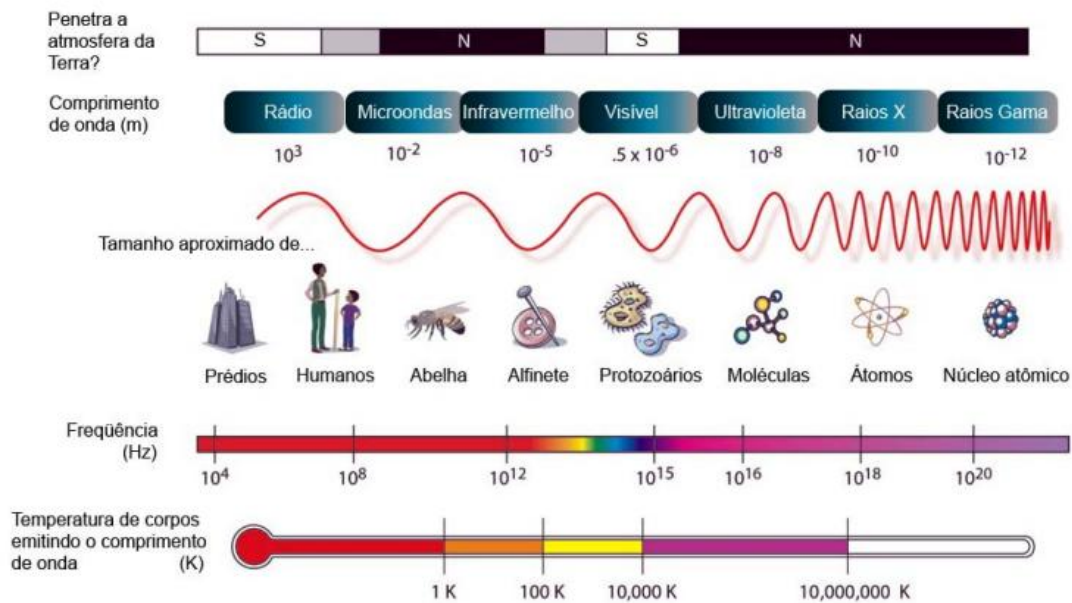


Figura 3 - Espectro Eletromagnético (ALVES et al., 2004).

A radiação pode ser dividida em dois tipos: radiação ionizante e não ionizante. A diferença entre os dois tipos está no nível de energia de cada radiação. A radiação não ionizante é definida como uma radiação com energia suficiente para causar excitação dos elétrons dos átomos, ou das moléculas, mas insuficiente para causar a formação de íons (ionização). A radiação ionizante possui uma quantidade de energia muito superior à energia da radiação não ionizante (CHRONAKIS, 2005).

2.8.2 Luz e Radiação Ultravioleta

A luz pode ser caracterizada como uma parte do espectro de ondas eletromagnéticas que cobre uma grande faixa de comprimentos de ondas, desde ondas de rádio ($\lambda > 1$ m) até raios X ($\lambda \leq 10^{-9}$ m). A radiação óptica, ou luz visível, apresenta conjuntamente as propriedades quânticas de raios e de onda eletromagnética, e encontra-se entre a luz ultravioleta e a infravermelho, como ilustra a figura 4.

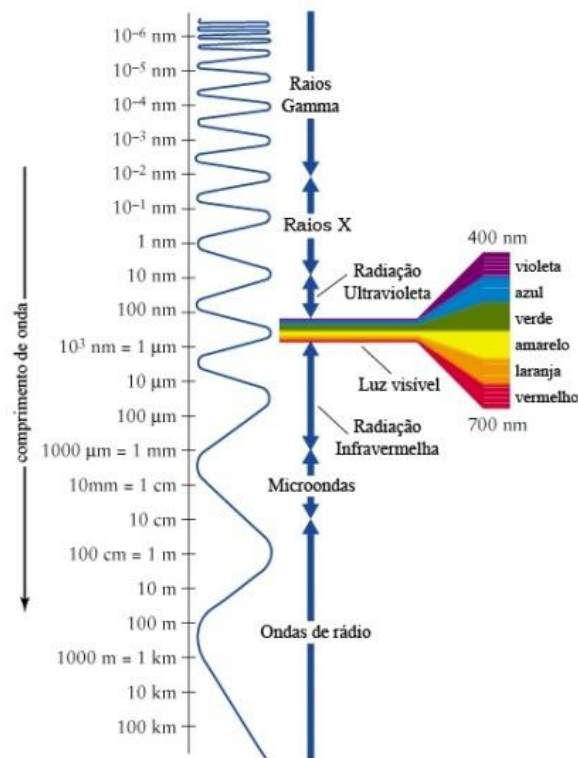


Figura 4 - Localização do espectro visível dentro do espectro eletromagnético (ALVES et al., 2004).

Para comprimentos de onda curtos, como luz ultravioleta, a radiação eletromagnética tende a um comportamento corpuscular governado pela física quântica. A quantidade de energia que os fótons concentram é inversamente proporcional ao comprimento de onda da luz, de acordo com a equação 16:

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

onde: E_{λ} é a energia associada a um determinado comprimento de onda, h é a constante de Planck, c é a velocidade da radiação eletromagnética no vácuo e, λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética

De acordo com a equação 16, em que h e c são constantes, a energia concentrada em um fóton é inversamente proporcional ao comprimento de onda da radiação emitida. Por isso,

por exemplo, a radiação infravermelha, de comprimento de onda superior a 1200 nm e baixa energia associada, é praticamente incapaz de causar alguma modificação química nos compostos. Seu principal efeito é o aumento de temperatura por intermédio da conversão em calor associada à radiação.

Por outro lado, a energia dos fótons pode ser suficiente para romper uma ligação específica ou várias ligações entre os átomos que compõem uma molécula. O termo fotólise refere-se à interação da radiação luminosa com as moléculas, provocando ruptura das ligações químicas, fragmentando-as. As modificações fotoquímicas ocorrem comumente associadas às radiações com comprimento de onda entre 1200 e 200 nm (OLIVEIRA, 2003).

As radiações ultravioletas (UV) foram descobertas em 1801 pelo físico alemão John Wilhelm Ritter. O Sol é a mais poderosa fonte natural de produção de raios UV e, até alguns séculos atrás, era a única fonte de exposição humana a este tipo de radiação. Somente em 1901, o norte americano Peter Hewit as produziu artificialmente (CHEN et al., 2003).

O espectro ultravioleta pode ser dividido, de uma maneira geral, em quatro partes como mostra a figura 5.

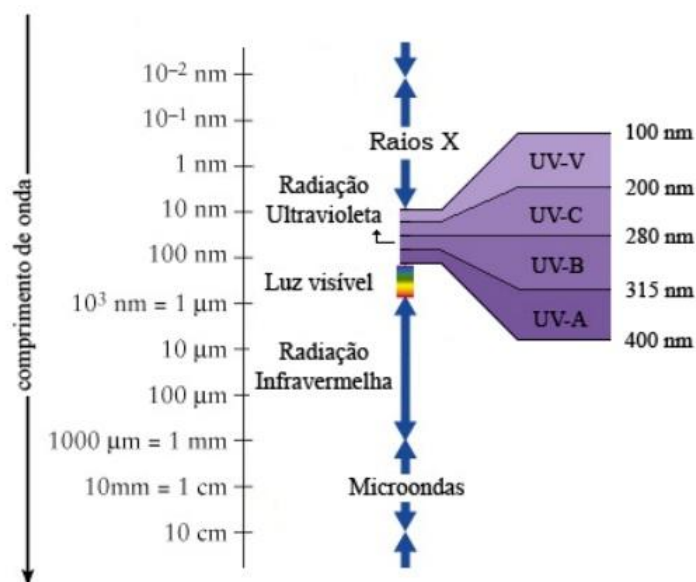


Figura 5 - Espectro ultravioleta e seus comprimentos de onda (ALVES et al., 2004).

Contudo, o espectro eletromagnético do ultravioleta pode ser subdividido de várias maneiras conforme apresentado na tabela 1. A norma ISO de determinação da irradiação solar (ISO-DIS-21348) descreve as seguintes classes:

Tabela 1 - Classes da radiação UV segundo a norma ISO – DIS – 21348

Nome	Abreviação	Comprimento de onda	Energia do Fóton
Ultravioleta A, onda longa ou luz negra	UVA	400 nm – 315 nm	3,10 – 3,94 eV
Próximo	NUV	400 nm – 300 nm	3,10 – 4,13 eV
Ultravioleta B ou onda média	UVB	315 nm – 280 nm	3,94 – 4,43 eV
Médio	MUV	300 nm – 200 nm	4,13 – 6,20 eV
Ultravioleta C, onda curta ou germicida	UVC	280 nm – 100 nm	4,43 – 12,4 eV
Distante	FUV	200 nm – 122 nm	6,20 – 10,2 eV
Vácuo	VUV	200 nm – 10 nm	6,20 – 124 eV
Extremo	EUV	121 nm – 10 nm	10,2 – 124 eV

2.9 A radiação solar e seu uso na fotocatalise

A investigação da natureza da luz remota à Grécia antiga, período em que as opiniões sobre o tema dividiram-se: enquanto a escola pitagórica considerava que os objetos se tornavam visíveis por emitirem uma corrente contínua de corpúsculos, Aristóteles (384 a.C. – 322 a.C) defendia que a luz se propagava em forma de ondas (MUELLER, 1968).

Em 1887, na mesma experiência em que produziu e detectou ondas eletromagnéticas, Heinrich Hertz (1857 – 1894) observou que um metal adquiria carga positiva quando exposto à radiação eletromagnética, fato só explicado em 1900, por Phillipp Lenard (1862 – 1947): a luz ultravioleta ejetava elétrons do metal, causando o efeito fotoelétrico. Descobriu-se depois que a intensidade da luz incidente afetava o número de elétrons ejetados, mas não a energia máxima dos elétrons, ou seja, a energia dos elétrons emitidos era inversamente proporcional ao comprimento de onda da radiação incidente, fato que não podia ser explicado pela teoria ondulatória vigente (MUELLER, 1968).

Somente em 1905, apoiado nos trabalhos de Max Planck (1858 – 1947), Albert Einstein (1879 – 1955) propôs uma explicação desse efeito, comprovada por Arthur Compton (1892 – 1962), que em 1923 determinou a energia cinética e, portanto, a massa do fóton (EISBERG e RESNICK, 1979). Retomava-se, assim, a teoria corpuscular da radiação.

O estudo científico da energia solar teve início oficial com Isaac Newton (1643 – 1727), em 1666. Em 1800, William Herschel (1643 – 1727) descobriu a radiação infravermelha e em 1801 Johann Ritter (1776 – 1810) identificou a radiação ultravioleta. Planck, por sua vez, demonstrou que a energia da radiação eletromagnética é inversamente proporcional ao comprimento de onda.

A intensidade da radiação solar que atinge a Terra é monitorada desde 1883 (LAMB, 1975). Com base nos dados coletados foi possível estudar os efeitos da dispersão da energia por poeira na alta atmosfera em decorrência das erupções vulcânicas de 1883, 1888, 1902, 1912, 1963 e de 1991; esse último nas Filipinas, quando a erupção do Pinatubo causou uma redução de cerca de 1°C na temperatura média global (LABITZKE e McCORMICK, 1992).

A variação sazonal da radiação solar que chega a Terra depende de fatores geográficos (altitude, latitude), astronômicos (declinação solar, distância ao Sol), geométricos (zênite, azimute), físicos (espalhamento e absorção moleculares, espalhamento por aerossóis), químicos (concentração de O₃, coluna atmosférica de aerossóis) e meteorológicos (nebulosidade) (LENOBLE, 1993; ZAMORANO, 1997 e VANICEK, 1999).

Da energia emitida pelo Sol, a Terra intercepta cerca de 0,002% (RIBEIRO, 2000). Apesar da aparente insignificância, essa quantidade dá origem aos principais processos climático existentes no planeta. Na tabela 2 apresenta-se a distribuição da energia solar na Terra, em valores médios.

Tabela 2: Distribuição da energia solar na Terra.

Fenômeno	%
Reflexão por nuvens e aerossóis	21
Reflexão pela superfície	9
Absorção (vapor d'água da troposfera e O ₃ da estratosfera)	21
Absorção pela superfície	49

Fonte: RIBEIRO (2000).

Fotocatálise utilizando a combinação de irradiação solar e catalisadores semicondutores para a mineralização de compostos orgânicos poluentes em água têm recebido grande atenção nos últimos anos, apresentando forte potencial para aplicação industrial na destruição de compostos orgânicos tóxicos em água, como demonstrado nos trabalhos de alguns pesquisadores (GOSWAMI, 1997; HERRMANN, 1999; MALATO e AGUEERA, 2004; BLANCO et al., 2000; ALFANO et al., 1998).

Da situação atual e das experiências acumuladas de muitos cientistas e grupos de pesquisadores durante os últimos 20 anos, a aplicação da irradiação solar na destruição de compostos poluentes parece ser uma boa solução com muitas possibilidades interessantes de aplicação.

A utilização de luz solar como fonte de energia UV para uso em sistemas reacionais é benéfico do ponto de vista ecológico e apropriado do ponto de vista econômico. Muitos estudos de degradação fotocatalítica de compostos poluentes por exposição à irradiação solar tem sido reportados por vários grupos de pesquisadores há algum tempo, como HIDAKA et al., 1989; MURADOV, 1994; MINERO et al., 1996; NOGUEIRA e JARDIM, 1996; VAN WELL et al., 1997; DILLERT et al., 1999; GIMENEZ et al., 1999; ROMERO et al., 1996; ALFANO et al., 1998; JIMENEZ et al., 2000; MALATO e AGUEERA, 2004. Alguns destes trabalhos fazem uso de coletores solares.

2.10 Influência dos parâmetros físicos que governam a cinética da fotocatalise heterogênea

Independentemente do semicondutor empregado como fotocatalisador no processo de fotocatalise heterogênea, existem alguns parâmetros experimentais que regem este sistema e que influenciam de forma decisiva a eficiência de degradação dos compostos orgânicos poluentes. O pH da solução, a massa de catalisador empregado, a concentração dos compostos poluentes, a radiação empregada na excitação do semicondutor, e a temperatura do sistema de tratamento estão entre os principais parâmetros, e por isso serão brevemente discutidos neste item.

2.10.1 pH da solução

O pH tem um papel importante na degradação fotocatalítica. A adsorção do substrato na superfície do catalisador pode ser controlada pelo pH, pois este influencia diretamente na carga elétrica do catalisador através do ponto de carga zero (pH_{pcz}). O ponto de carga zero é o pH no qual a partícula apresenta carga neutra, acima e abaixo deste valor a partícula tem carga negativa e positiva, respectivamente. Dependendo da carga elétrica do substrato a ser tratado, adsorção pode ser aumentada apenas alterando-se o pH do sistema (TANG e AN, 1995).

2.10.2 Massa de catalisador

A velocidade inicial da reação de fotodegradação costuma ser diretamente proporcional à massa do catalisador. Entretanto, acima de certa quantidade de massa, a eficiência do processo passa a ser independente da massa do catalisador. Este limite é dependente da geometria e das condições de trabalho do fotoreator e corresponde à máxima quantidade de catalisador em que todas as partículas (superfícies) são totalmente atingidas pela radiação, sendo que para quantidades maiores que o limite, ocorre um efeito de

filtragem/espalhamento da radiação pelo excesso de partículas (RAJESHWAR, 1995; HOFFMANN et al., 1995).

2.10.3 Comprimento de onda

A dependência da reação fotocatalítica em função do comprimento de onda empregado correlaciona-se com o espectro de absorbância do catalisador. Para o TiO_2 tem-se um valor de $E_g = 3,02$ eV, que requer radiações com comprimento de onda menores ou iguais a 384 nm (região do UV-próximo, UVA) para que ocorra a excitação eletrônica do semicondutor. Para a obtenção da eficiência máxima em relação a este parâmetro, é importante que as demais espécies presentes não absorvam a radiação a fim de que, idealmente, ela seja exclusivamente destinada para a fotoativação do fotocatalisador (QOURZAL et al., 2005).

2.10.4 Concentração inicial dos compostos orgânicos poluentes

Geralmente, a cinética neste tipo de sistema depende da adsorção dos reagentes na superfície do catalisador, sendo que a velocidade de degradação varia proporcionalmente com o grau de recobrimento do semicondutor até uma concentração igual ou superior ao número de sítios superficiais (saturação). Além disso, também se observa que, para soluções mais concentradas, a interação do composto alvo com a radiação torna-se um fator limitante (GOGATE e PANDIT, 2004).

2.10.5 Temperatura

Devido à ativação fotônica, a fotocatalise heterogênea não necessita de aquecimento e pode operar em temperatura ambiente. Para a operação em temperaturas variando entre 20-

80°C, a energia de adsorção (E_{ads}) é bem pequena. Entretanto, para temperaturas muito baixas (-40 a 0°C), a atividade decresce e a energia de ativação aumenta, sendo a etapa de dessorção dos produtos finais limitante, para o caso de solução aquosa tem-se o congelamento da água a partir de 0°C. Em situação oposta, para temperaturas acima de 80°C ou próximas da temperatura do ponto de ebulição da água, a adsorção exotérmica dos reagentes torna-se desfavorável e esta etapa passa a ser limitante. Como consequência, a temperatura ideal para este processo fotocatalítico está entre 20 e 80°C (GOGATE e PANDIT, 2004; COURBON et al., 1985).

2.10.6 Efeito da intensidade de luz

Se o catalisador é suficientemente iluminado, a geração de pares e-/h+ deveria ser independente da potência da fonte de irradiação. Segundo Crittenden et al. (1997), a velocidade de degradação fotocatalítica é independente da intensidade de luz para sistemas onde a intensidade de luz é elevada. Contudo, quanto maior a taxa de iluminação, a recombinação dos pares e-/h+ será mais freqüente.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentadas as metodologias utilizadas na síntese, caracterização e testes fotocatalíticos realizados neste trabalho, para melhor compreensão e reprodução dos experimentos desenvolvidos.

3.1 Síntese do fotocatalisador TiO₂N

Os reagentes utilizados para síntese de nanopós de dióxido de titânio dopado com nitrogênio foram: Isopropóxido de Titânio (IV) (C₁₂H₂₈O₄Ti) (Aldrich) com grau de pureza de 97% e Amônia 28% (Belga).

Em uma capela de exaustão, 10 mL de amônia foram adicionados lentamente sobre 20 mL de isopropóxido de titânio (IV) com auxílio de uma bureta, em temperatura ambiente e sob constante agitação. Neste momento, ocorre a formação de um precipitado branco. A suspensão formada foi submetida à agitação vigorosa por um período de 30 minutos. Após, a suspensão foi seca em estufa a 100°C até a obtenção de um pó branco. Posteriormente, o pó branco resultante foi submetido à calcinação em um reator de quartzo no interior de um forno, com fluxo de ar sintético de 50 mL.min⁻¹. As amostras foram submetidas ao aquecimento a uma taxa de 2°C.min⁻¹ até o patamar de 150°C, e nesta temperatura permaneciam por uma hora. Após este período, as amostras continuavam em aquecimento na mesma taxa até atingir as temperaturas de 400, 450 e 500 °C, sendo que neste segundo patamar de temperatura, as mesmas permaneciam pelo período de duas horas. As amostras foram designadas como TiO₂-N 400, TiO₂-N 450 e TiO₂-N 500, pesadas e armazenadas para uso posterior.

3.2 Preparo da solução de corante

As soluções foram preparadas pela diluição do corante Direct Black 38 em água deionizada e destilada. O pH das soluções foi ajustado com solução de H₂SO₄ 1M e NaOH 1M.

3.3 Caracterização do catalisador

Os materiais sintetizados foram caracterizados por difração de raios-X, espectroscopia na região do UV-visível e área superficial BET. As difrações de raios-X (DRX) foram realizadas em difratômetro da marca Bruker modelo D8 Advance, usando radiação Cu-K, a 40 KV e 40 mA. Os dados foram coletados em uma faixa 2θ entre 20–80° com passo de contagem de 0,05° e tempo de contagem de 35 segundos. O tamanho médio dos nanocristais foi estimado através do maior pico de difração utilizando a equação de Sherrer (IKEZAWA e HOMOYARA, 2001). A análise de área superficial (BET) foi realizada com adsorção de N₂ a 77 K, utilizando-se equipamento ASAP 2020.

A espectroscopia de reflectância difusiva na região do UV-visível na faixa de 300 a 800 nm foi realizada com espectrofotômetro Varian, 50 Bio.

3.4 Metodologia para os testes de adsorção e testes fotocatalíticos

3.4.1 Metodologia utilizada nos testes de adsorção

Para o estudo de adsorção dos materiais sintetizados, foram utilizadas soluções aquosas do corante Direct Black 38 em diferentes concentrações iniciais. A concentração de adsorvente de 1g.L⁻¹ e pH 2,5 da solução foi utilizada seguindo o trabalho realizado por

Moreira et al. (2005). Em seu estudo, foi utilizado o fotocatalisador TiO₂ P25-Degussa juntamente com o corante DB38.

Os testes de adsorção foram realizados no interior de um béquer com capacidade de 250 mL. Colocou-se 100 mL de solução sintética de corante e adicionaram-se 0,1 g de catalisador (1,0 g.L⁻¹). Na sequência, o sistema era mantido sob agitação de 100 rpm na temperatura de 25°C até que o equilíbrio fosse atingido. Em determinados intervalos de tempo, alíquotas da solução foram retiradas e centrifugadas e o sobrenadante então filtrado com uma membrana PVDF (0,22 µm). A concentração de corante na solução aquosa foi determinada através da medição de absorvância utilizando espectrofotômetro (Spectro vision, modelo T6-UV) no comprimento de onda de máxima absorvância para o DB38, λ_{máx} = 590 nm.

Para determinação dos parâmetros termodinâmicos, foram utilizados os mesmos procedimentos descritos anteriormente, mas com as soluções sendo mantidas nas temperaturas de 25, 35, 45 e 55 °C, com o auxílio de um banho-maria de óleo para a manutenção constante da temperatura em estudo.

3.4.2 Metodologia utilizada nos testes fotocatalíticos com luz visível

Os testes com luz visível foram realizados comparativamente entre as amostras sintetizadas TiO₂-N 400, TiO₂-N 450 e TiO₂-N 500, variando-se alguns parâmetros que influenciam a atividade fotocatalítica como pH da solução, concentração inicial de corante e concentração de catalisador.

Além das amostras sintetizadas, foram também avaliados os resultados de degradação sem uso de catalisador (fotólise) e com o catalisador P-25. As soluções de corante utilizadas nos testes de degradação foram preparadas com concentração inicial (após atingir o equilíbrio de adsorção) denominada C₀ de 50, 75, 100 e 125 mg.L⁻¹. A concentração de catalisador utilizada nos experimentos variou de 0,5 a 1,5 g.L⁻¹. O volume de solução foi mantido em 100 mL. A temperatura durante a reação foi mantida em 25 °C com um auxílio de um banho.

A figura 6 apresenta um esquema dos equipamentos utilizados nos testes.

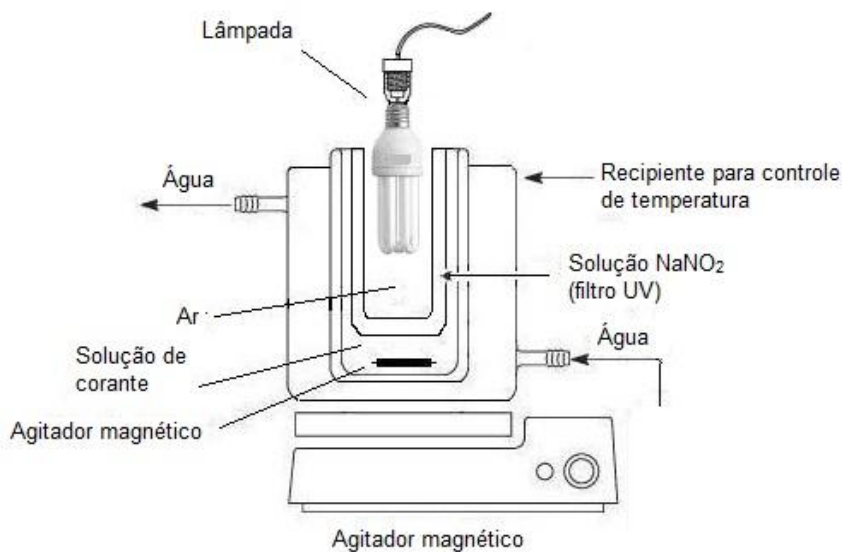


Figura 6 – Representação esquemática do sistema reacional utilizado nos testes fotocatalíticos com luz visível.

O aparato era constituído de agitador magnético, um recipiente de banho para controle da temperatura, um copo de becker no qual a solução era agitada, mais um copo de becker contendo a solução de NaNO₂ (que funciona como um filtro de corte da irradiação UV que a lâmpada possa ter), um protetor para a lâmpada, a lâmpada e o suporte da mesma. O sistema era iluminado por uma lâmpada fluorescente comercial, modelo econômico, de 34 W(Philips).

Durante o experimento, a solução com volume de 100 mL era submetida à irradiação sob agitação, a uma velocidade de 100 rpm e então retiradas alíquotas em intervalos de tempo pré-determinados. Antes da determinação da absorbância, as amostras eram centrifugadas a fim de separar o catalisador da solução. Posteriormente, o sobrenadante era filtrado com uma membrana PVDF (0,22 μ m). A degradação do corante foi monitorada através da medida da absorbância em $\lambda_{\text{máx}}$. 590 nm com o espectrofotômetro UV T6 Spectro Vision.

3.4.3 Metodologia utilizada nos testes fotocatalíticos com irradiação solar

Os testes com irradiação solar foram realizados comparativamente entre as amostras sintetizadas TiO₂-N 400, TiO₂-N 450 e TiO₂-N 500, variando-se alguns parâmetros que influenciam a atividade fotocatalítica como concentração inicial de corante e concentração de

catalisador. Da mesma maneira do que foi realizado com uso de luz visível, nos testes com irradiação solar também foram avaliados os resultados de degradação com o catalisador comercial P-25, e também sem uso de catalisadores, apenas com ação da irradiação solar.

As soluções de corante utilizadas nos testes de degradação foram preparadas com concentração inicial " C_0 " variando entre 75 e 150 mg.L⁻¹. A concentração " C_0 " foi aquela determinada após ter sido atingido o equilíbrio de adsorção. A concentração de catalisador utilizado nos experimentos variou de 0,5 a 1,5 g.L⁻¹. A figura 7 apresenta um esquema dos equipamentos utilizados nos testes.

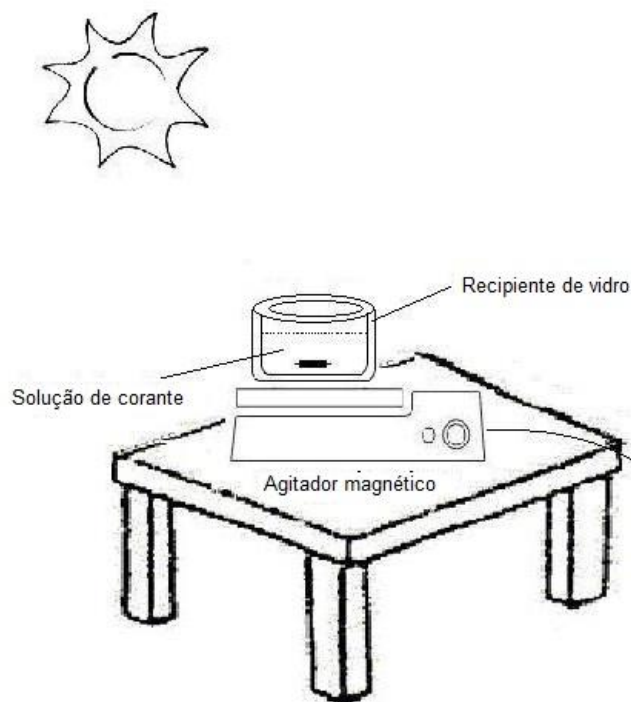


Figura 7 – Representação esquemática do sistema reacional utilizado no testes fotocatalíticos com irradiação solar.

O aparato era constituído de um recipiente de vidro com 25 cm de diâmetro e um agitador magnético mantido sobre uma mesa. Com o intuito de evitar a evaporação da solução, o recipiente era mantido fechado por um filme fino e transparente de PVC.

Os testes foram realizados nas dependências do laboratório do Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Processos da UFSM, com localização 29° 43' 23" S e 53° 43' 15" O, em Santa Maria – RS. Os testes foram realizados em dias sem nuvens.

Antes da fotoirradiação solar, as suspensões eram submetidas a tratamento com ultrassom por 10 min com a finalidade de desagregar possíveis aglomerados de partículas. Após, eram agitadas sobre a bancada na ausência de iluminação até atingir o equilíbrio de adsorção. A seguir, as suspensões eram então expostas à irradiação solar a partir das 10 horas da manhã e retirada às 16 horas da tarde.

Durante os experimentos, as soluções com volume de 100 mL eram submetidas à irradiação sob agitação, a uma velocidade de 100 rpm e então retiradas alíquotas a cada hora. Antes da determinação da absorvância, as amostras eram centrifugadas a fim de separar o catalisador da solução. Posteriormente, o sobrenadante era filtrado com uma membrana PVDF (0,22 μm). A degradação do corante foi monitorada através da medida da absorvância em $\lambda_{\text{máx}}$ 590 nm com o espectrofotômetro UV T6 Spectro Vision.

Os experimentos comparativos com as diferentes amostras de catalisadores foram realizados simultaneamente, com o uso de vários agitadores magnéticos sobre uma mesa expostos ao sol.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados e análises da síntese, estudo de adsorção e estudos de degradação fotocatalítica para as amostras sintetizadas de catalisador.

4.1 Caracterizações

4.1.1 Difração de raios – X (DRX)

A figura 8 apresenta os padrões de difração das amostras de TiO_2 -N sintetizadas nas diferentes temperaturas de calcinação. Dos difratogramas apresentados, observa-se que todos os picos de difração mostram a formação completa da fase cristalina anatase e estão perfeitamente indexados conforme a carta JCPDS N°. 89-4921. A estrutura anatase dos nanocristais é confirmada pelos picos de difração nos ângulos 2θ de 25,3, 37,8, 48,0, 54,6, 62,7, 69,5 e 75,0. Nenhum pico das fases rutila e broquita foi observado nos difratogramas. De acordo com Wang et al. (2003) e Sato et al. (2005), que analisaram suas amostras de TiO_2 -N com DRX, observaram que a forma cristalina das amostras dopadas e calcinadas em temperaturas abaixo de 500°C, foram também anatase.

Segundo Jingjing et al. (2008), a transição da fase anatase para rutilo poderia ser suprimida devido à dopagem com N, mesmo para as amostras calcinadas a 450 e 500°C, visto que em temperaturas acima de 500°C pode ocorrer transformação da fase anatase para rutilo (AKAPAN e HAMEED, 2009). O tamanho dos nanocristais que compõem as amostras foi obtido pelo uso da equação de Scherrer (IKEZAWA e HOMYARA, 2001), sendo de 19,84, 19,98 e 20,38 nm para as amostras TiO_2 -N 400, TiO_2 -N 450 e TiO_2 -N 500, respectivamente.

Jiaguo et al. (2006) calcinaram suas amostras nas temperaturas de 400 e 500°C e observaram amostras com tamanho de cristalito de 12,0 e 13,6 nm, respectivamente. Já

Shinya et al. (2008) obtiveram amostras com 32 nm de tamanho de cristalito, ao calcinar suas amostras a 400°C.

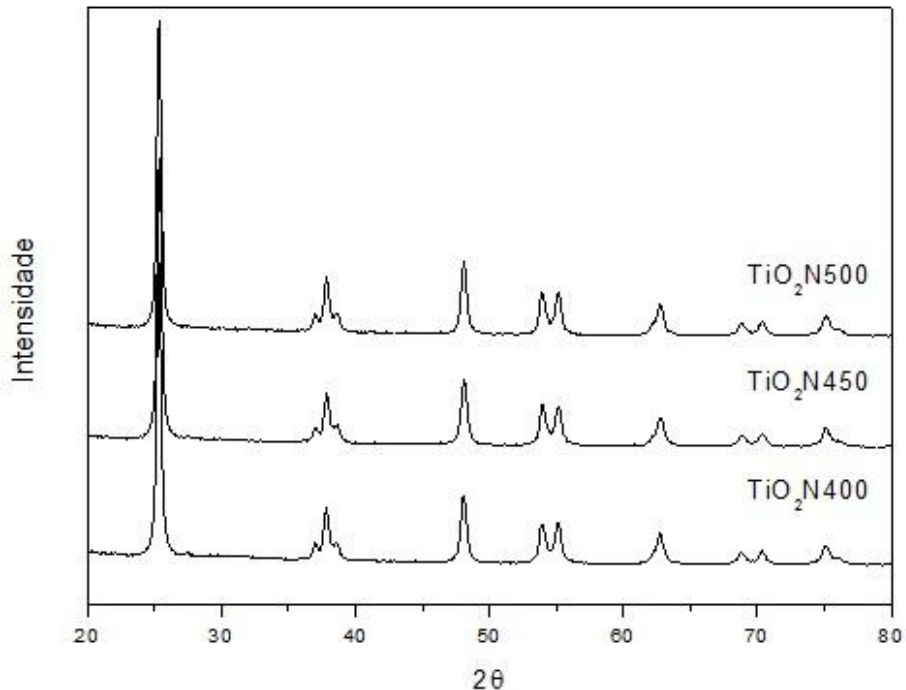


Figura 8 - Difração de raios - X das amostras sintetizadas de TiO₂ dopado com nitrogênio.

4.1.2 Espectro UV-vis

Os espectros das amostras TiO₂-N e P-25 estão apresentados na figura 9, e mostram que existe uma mudança significativa na curva de absorção em direção aos maiores comprimentos de onda para as amostras sintetizadas TiO₂-N comparado ao P-25, o que corrobora o observado por Thammanoon et al. (2008) e também por Wang et al. (2003). Por esse motivo, pode se esperar que os catalisadores TiO₂-N possam apresentar maior atividade fotocatalítica na região do visível.

Segundo Jingjing et al. (2008), existem dois fatores que contribuem para este aumento na absorção na região do visível para as amostras TiO₂-N. Um pode ser o aumento na

cristalinidade, e o outro, as impurezas localizadas em níveis próximos ou acima do pico da banda de valência formada pela dopagem com átomos de N. As bandas de valência e condução do TiO_2 são principalmente formadas por oxigênio completamente preenchido de orbitais 2p e vazio em orbitais Ti 3d. O nível de energia dos orbitais N 2p encontra-se abaixo das bandas de valência e condução do TiO_2 .

Durante a dopagem com N, o orbital 2p dos átomos de N dopado interage significativamente com o orbital 2p do O, levando a uma transferência de carga entre o dopante e as bandas de valência ou condução. Como resultado, existe uma mudança (desvio para o vermelho) de “band gap” (RANE et al., 2006). Dentre as amostras sintetizadas neste trabalho, aquela calcinada a 450°C foi a que apresentou uma faixa mais larga de absorção no visível, conforme mostrado na figura 9, o que implica normalmente em um maior conteúdo de N incorporado na rede do TiO_2 .(Jirapat et al., 2009).

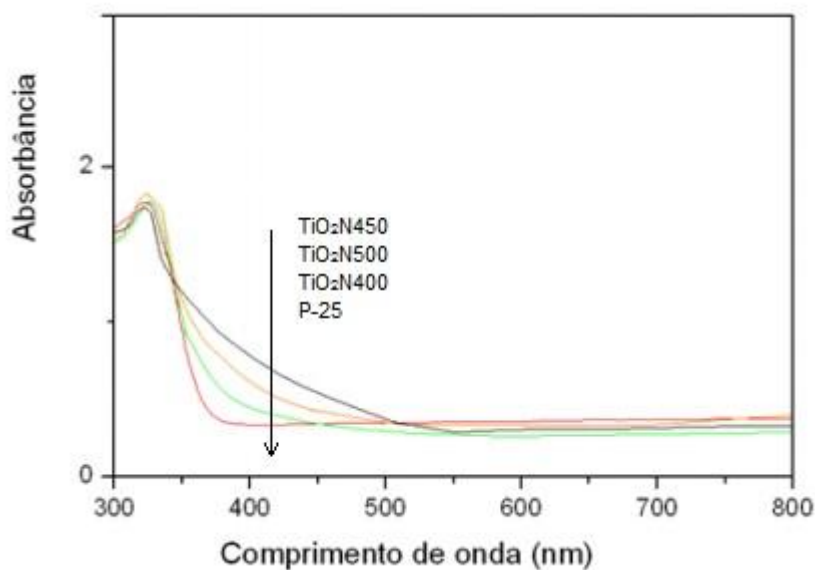


Figura 9 - Espectro de reflectância difusiva UV – vis das amostras de $\text{TiO}_2\text{-N}$ sintetizadas em comparação com o comercial P-25.

4.1.3 Área superficial BET

A figura 10 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio para as amostras sintetizadas de TiO₂ dopado com nitrogênio. De modo geral, as curvas apresentam comportamento similar à isoterma do tipo IV, de acordo com a classificação da IUPAC, evidenciando materiais predominantemente mesoporosos.

Na tabela 3 estão apresentados os resultados de área superficial, diâmetro e volume de poro, bem como tamanho de cristalito para as amostras calcinadas em diferentes temperaturas.

Tabela 3 – Características físicas das amostras sintetizadas.

Amostra	Tamanho de cristalito (nm)	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	Diâmetro de Poros (nm)	Volume de Poros (cm ³ .g ⁻¹)
TiO ₂ N400	19,84	151,33	3,48	0,011
TiO ₂ N450	19,98	49,29	3,86	0,036
TiO ₂ N500	20,38	12,94	2,62	0,0003

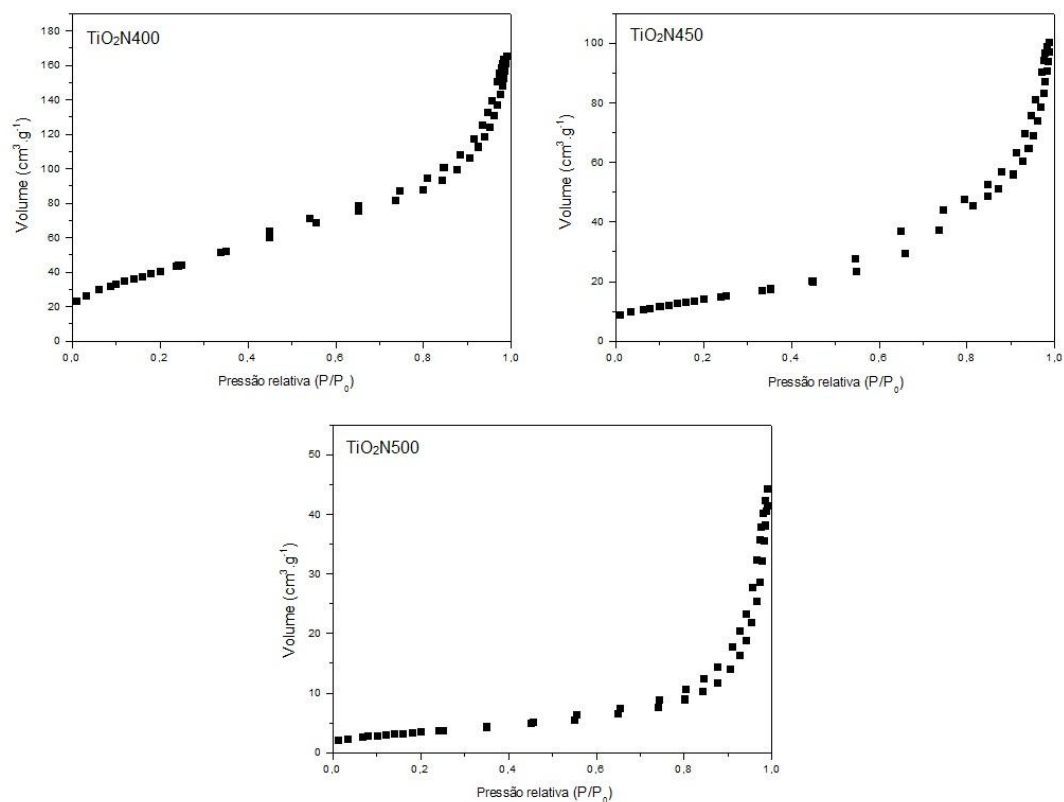


Figura 10 - Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para as amostras sintetizadas.

Observando a tabela 3, podemos verificar a influência da temperatura de calcinação nas propriedades das amostras sintetizadas. Partindo da análise da área superficial, observa-se que os valores obtidos variaram de $151,33 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ($\text{TiO}_2\text{N400}$) a $12,94 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ($\text{TiO}_2\text{N500}$), uma diferença de cerca de 92% para uma variação de temperatura de $100 \text{ }^\circ\text{C}$, o que evidencia a forte influência da temperatura de calcinação nesta propriedade. Outro ponto importante a ser destacado é a área superficial da amostra calcinada na temperatura de 450°C , cerca de $49 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, valor próximo ao do composto comercial $\text{TiO}_2\text{-P25}$ que tem área superficial em torno de $50 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

Ainda na tabela, observa-se que apesar da diferença expressiva na área superficial, os valores de tamanho de cristalito apresentaram pequena variação (cerca de 2,5%), e isso pode ser devido à aglomeração dos cristalitos formando partículas de diferentes tamanhos entre as diferentes amostras. Já o diâmetro médio de poros apresentou uma ligeira diferença entre as amostras, sendo que o menor valor de diâmetro médio de poros foi apresentado pela amostra $\text{TiO}_2\text{N500}$ e o maior valor pela amostra $\text{TiO}_2\text{N450}$, não apresentando relação direta com o aumento de temperatura, visto que a amostra $\text{TiO}_2\text{N400}$ apresentou um valor de diâmetro médio de poros intermediário.

Com o aumento na temperatura, ocorre uma diminuição na área específica devido à sinterização das partículas, formando partículas maiores.

Segundo classificação IUPAC, as amostras sintetizadas neste trabalho podem ser classificadas como material mesoporoso, pois os valores de diâmetro médio de poros apresentados na tabela 3 estão na faixa de 2 a 50 nm. A figura 11 corrobora os resultados apresentados na tabela 3, onde a faixa de distribuição de tamanho de poros está localizada na região mesoporosa.

Tratando-se do volume de poros, pode-se verificar na tabela 3, que há uma diferença nos resultados apresentados pelas amostras, e também, uma tendência semelhante a dos resultados de diâmetro médio de poros, sendo que a amostra $\text{TiO}_2\text{N500}$ apresentou o menor valor ($0,0003 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$), a amostra $\text{TiO}_2\text{N450}$, o maior valor ($0,036 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$) e a amostra $\text{TiO}_2\text{N400}$, um valor intermediário ($0,011 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$).

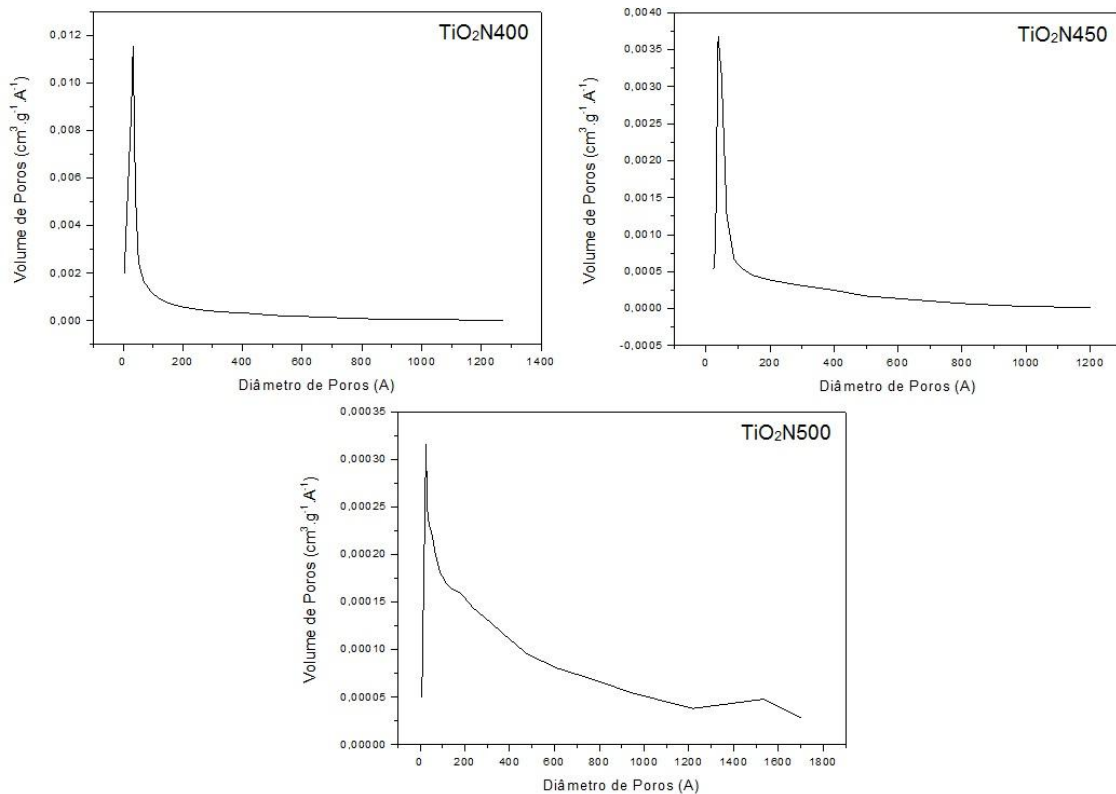


Figura 11 - Representação da distribuição de diâmetro médio de poros para as amostras calcinadas em diferentes temperaturas.

4.2 Estudos sobre adsorção

Para os testes de adsorção, bem como nos demais testes realizados, foi utilizado o corante DB38. A curva de calibração utilizada para a relação concentração de corante e absorvância foi obtida do trabalho de Collazzo (2009) e é definida pela seguinte expressão:

$$C = 101,01.A - 1,444 \quad (18)$$

onde, A é a absorvância do corante medida no espectrofotômetro e C é a concentração do corante na fase fluida (mg.L^{-1}).

O sucesso da representação da dinâmica do processo de separação por adsorção de um soluto em solução para o adsorvente depende da descrição apropriada do equilíbrio de separação entre as duas fases. O equilíbrio de adsorção é estabelecido quando a quantidade de

soluta sendo adsorvida no adsorvente é igual à quantidade sendo desorvida, e a concentração da solução em equilíbrio permanece constante a partir deste ponto.

O equilíbrio de adsorção prove dados físico-químicos fundamentais para avaliação da aplicabilidade do processo de adsorção como operação unitária. A isoterma possui uma equação que expressa as propriedades superficiais e afinidade do adsorbato, em um pH e temperatura fixos, e normalmente descreve o equilíbrio de adsorção.

Várias isotermas têm sido usadas para descrever as características do equilíbrio de adsorção. O mecanismo de adsorção, as propriedades superficiais e a afinidade do adsorbato podem ser entendidas dos parâmetros da equação e possibilitam a obtenção de alguns parâmetros termodinâmicos (KUNDU e GUPTA, 2006).

As isotermas que são mais verificadas em estudos fotocatalíticos são as isotermas de Langmuir e Freundlich. Uma breve descrição das hipóteses e considerações assumidas em cada uma delas está apresentada a seguir.

4.2.1 Isoterma de Langmuir

Este modelo considera que as forças de interação entre as moléculas adsorvidas são desprezíveis. Considera ainda que cada sítio possa ser ocupado por apenas uma molécula e que todas as moléculas são adsorvidas sobre um número fixo de sítios.

Uma das principais considerações é que a adsorção máxima alcançada corresponde ao momento em que ocorre a saturação de uma monocamada de moléculas do soluto sobre a superfície, neste caso, a energia de adsorção é constante e não ocorre migração do adsorbato no plano da superfície do adsorvente (KUMAR e SIVANESAN, 2006).

A equação que descreve a isoterma de Langmuir (KUNDU e GUPTA, 2006) é a seguinte:

$$q_e = \frac{q_0 \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (19)$$

A linearização desta equação leva a:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_0} + \frac{1}{K_L \cdot q_0 \cdot C_e} \quad (20)$$

onde, q_0 é a capacidade máxima de adsorção ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), q_e é a capacidade máxima de adsorção no equilíbrio ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), C_e é a concentração de corante no equilíbrio ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e K_L é a constante relacionada a energia de adsorção ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$).

Relacionando em um gráfico os valores de q_e^{-1} em função de C_e^{-1} podem ser obtidos parâmetros cinéticos. Do coeficiente angular da reta se obtém o valor de K_L , e do coeficiente linear obtem-se o valor de q_0 .

4.2.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich (KUNDU e GUPTA, 2006) é a primeira relação conhecida descrevendo a equação de adsorção. Assume-se que à medida que a concentração de adsorbato na solução aumenta o mesmo acontece com a concentração de adsorbato sobre a superfície adsorvente e, portanto, tem uma expressão exponencial.

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (21)$$

Linearizando esta equação:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \cdot \log C_e \quad (22)$$

onde, q_e é a capacidade máxima de adsorção no equilíbrio ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), C_e é a concentração de corante no equilíbrio, em solução ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), K_F e n^{-1} são constantes que representam capacidade e intensidade de adsorção, respectivamente.

4.2.3 Estudo sobre o equilíbrio de adsorção

Nos estudos de cinética de adsorção foram testadas as três diferentes amostras preparadas.

Os testes foram realizados com cinco concentrações iniciais diferentes de corante, sendo elas 75, 100, 125, 150 e 175 mg.L⁻¹.

Através de um balanço de massa descrito na equação 23, o valor da quantidade de corante adsorvido (q) (mg.g⁻¹) foi obtido.

$$q = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{M} \quad (23)$$

onde, C_0 (mg.L⁻¹) e C (mg.L⁻¹) são a concentração inicial ($t = 0$) e concentração medida ($t > 0$), V é o volume de solução (L) e M é a massa de adsorvente utilizada (g).

A massa de catalisador utilizada em todos os ensaios foi de 0,1 g e o volume de solução de 0,1 L resultando em uma concentração mássica de 1,0 g.L⁻¹.

A figura 12 expressa os resultados obtidos pelas diferentes amostras.

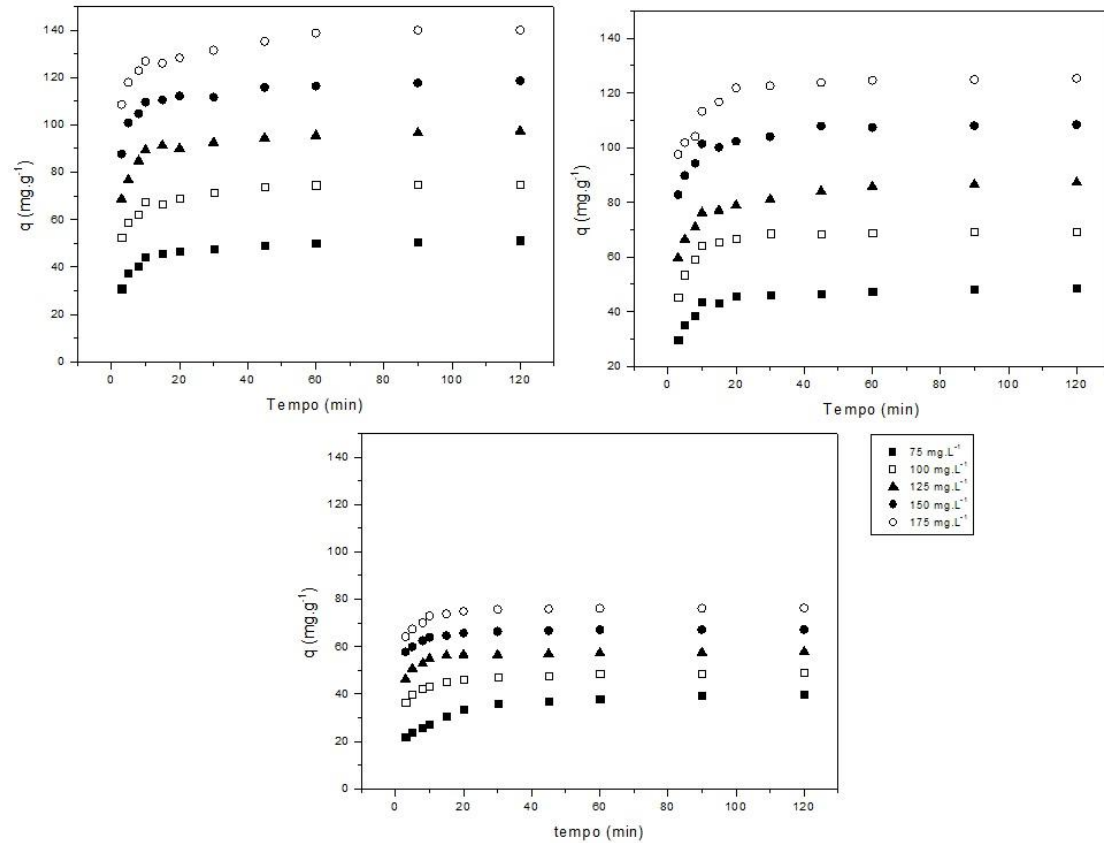


Figura 12 - Cinética de adsorção do DB38 sobre TiO_2 para diferentes concentrações iniciais de corante. Condições experimentais: $C_{\text{ads}} = 1 \text{ g.L}^{-1}$, $\text{pH} = 2,5$, temperatura = 25°C .

A partir da figura 12, podemos observar que o corante é adsorvido até um determinado tempo, quando se alcança a saturação. Com o aumento da concentração de corante, também houve aumento na quantidade adsorvida.

Pode-se ainda considerar através da observação dos gráficos que o tempo para alcançar o equilíbrio de adsorção foi semelhante para as três amostras, em torno de 40 a 60 minutos, sendo rápida nos primeiros 10 minutos e lenta posteriormente.

No estudo do equilíbrio de adsorção deste trabalho, foram utilizadas as isotermas de Langmuir e Freundlich. Os parâmetros para ambas isotermas estão apresentados na tabela 4.

Através dos dados obtidos da figura 12 foram determinados os parâmetros para estas isotermas.

As figuras 13 e 14 apresentam as isotermas de Langmuir e Freundlich obtidas para os testes de adsorção com as três amostras de catalisador, respectivamente.

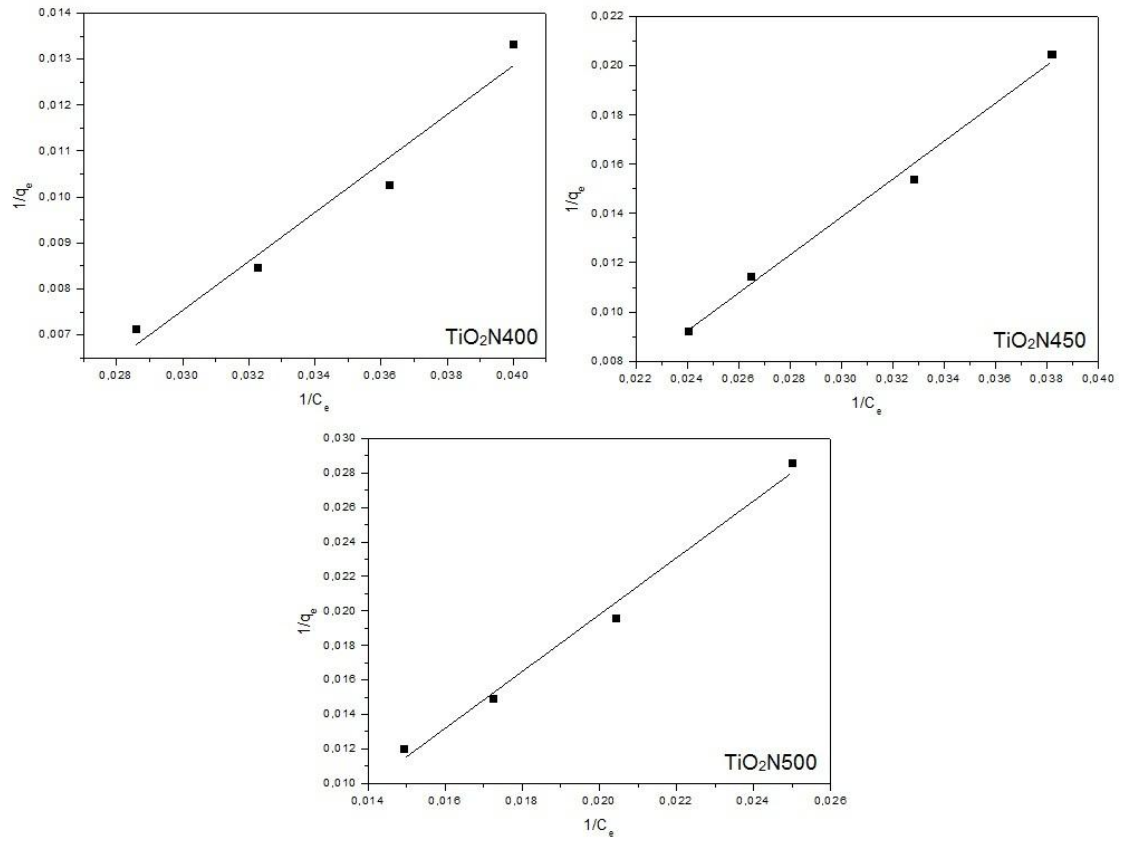


Figura 13 - Isothermas de Langmuir para adsorção de corante DB 38 sobre TiO₂ dopado com nitrogênio e calcinadas em diferentes temperaturas.

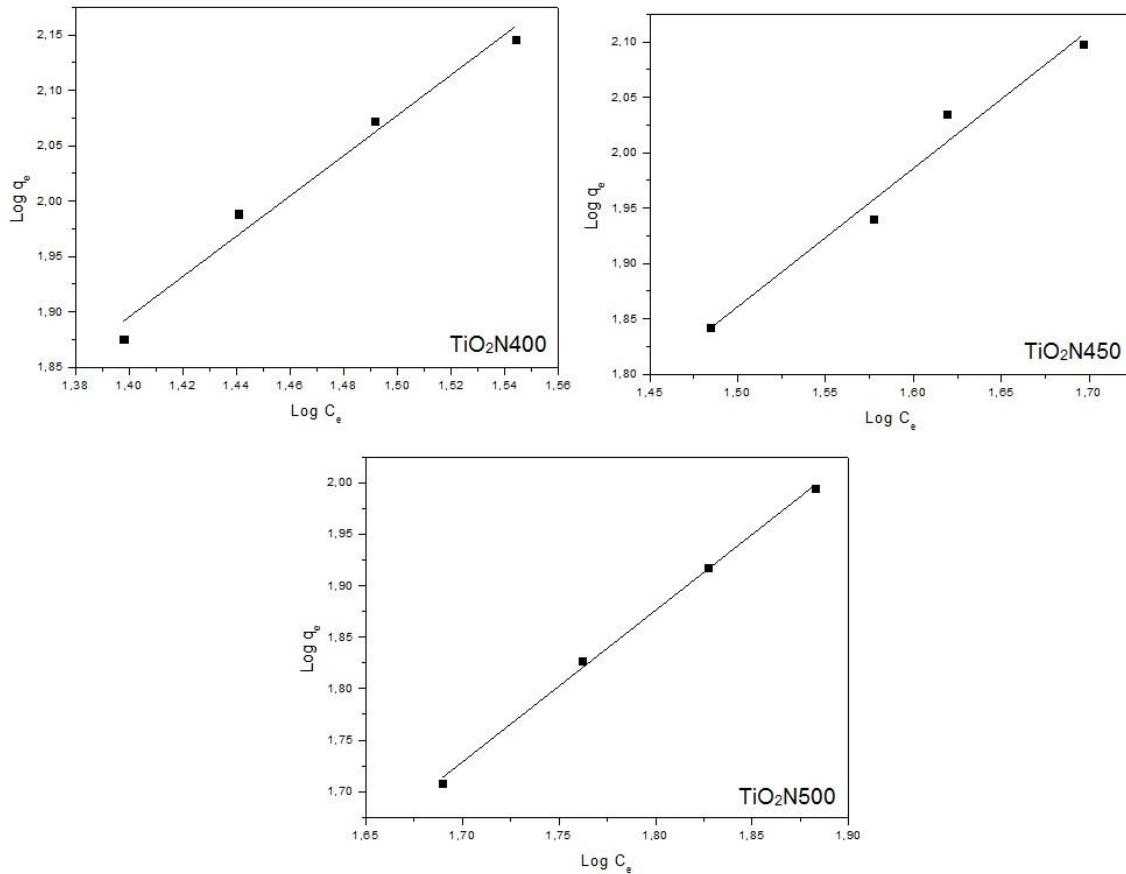


Figura 14 - Isotermas de Freundlich para adsorção de corante DB 38 sobre TiO₂ dopado com nitrogênio e calcinadas em diferentes temperaturas.

Tabela 4 - Parâmetros de equilíbrio das isotermas de Langmuir e Freundlich das diferentes amostras sintetizadas.

	Isoterma de Langmuir			Isoterma de Freundlich			
	K _L (L.mg ⁻¹)	q ₀ (mg.g ⁻¹)	r ²	K _F (mg.g ⁻¹)	n ⁻¹ (L.g ⁻¹)	r ²	
TiO ₂ N400	0,016	119,05	0,95	TiO ₂ N400	4,52	1,82	0,95
TiO ₂ N450	0,012	107,53	0,98	TiO ₂ N450	1,03	1,25	0,98
TiO ₂ N500	0,008	75,76	0,98	TiO ₂ N500	4,33	1,47	0,99

Dos valores dos parâmetros de ambas as isotermas e também dos coeficientes de correlação (r^2) para os dois casos, observa-se que ambas as isotermas podem representar bem os dados experimentais na faixa de concentração utilizada neste trabalho.

Verificou-se um maior valor da capacidade máxima (q_0) de adsorção para a amostra TiO₂N400, que apresenta um maior valor de área superficial, seguida da amostra TiO₂N450 e, por último, TiO₂N500.

As características essenciais da isoterma de Langmuir podem ser expressas em termos do fator adimensional, chamado de fator de separação ou parâmetro de equilíbrio, R_L , dado por (SANKAR et al., 2003). A tabela 5 apresenta a relação entre o tipo de isoterma com o parâmetro R_L .

$$R_L = \frac{1}{1+(K_L \cdot C_0)} \quad (24)$$

Além disso, o valor de R_L na faixa de 0 a 1 para todas as concentrações iniciais de corante na solução confirma a boa afinidade do corante e o material sólido no processo de adsorção (BHATTCHARRYA e SHARMA, 2004).

Tabela 5: Parâmetro R_L indicando o tipo de isoterma.

R_L	Tipo de isoterma
$R_L > 1$	Não favorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

Na figura 15 está apresentada a relação entre o parâmetro R_L e a concentração inicial para as diferentes amostras.

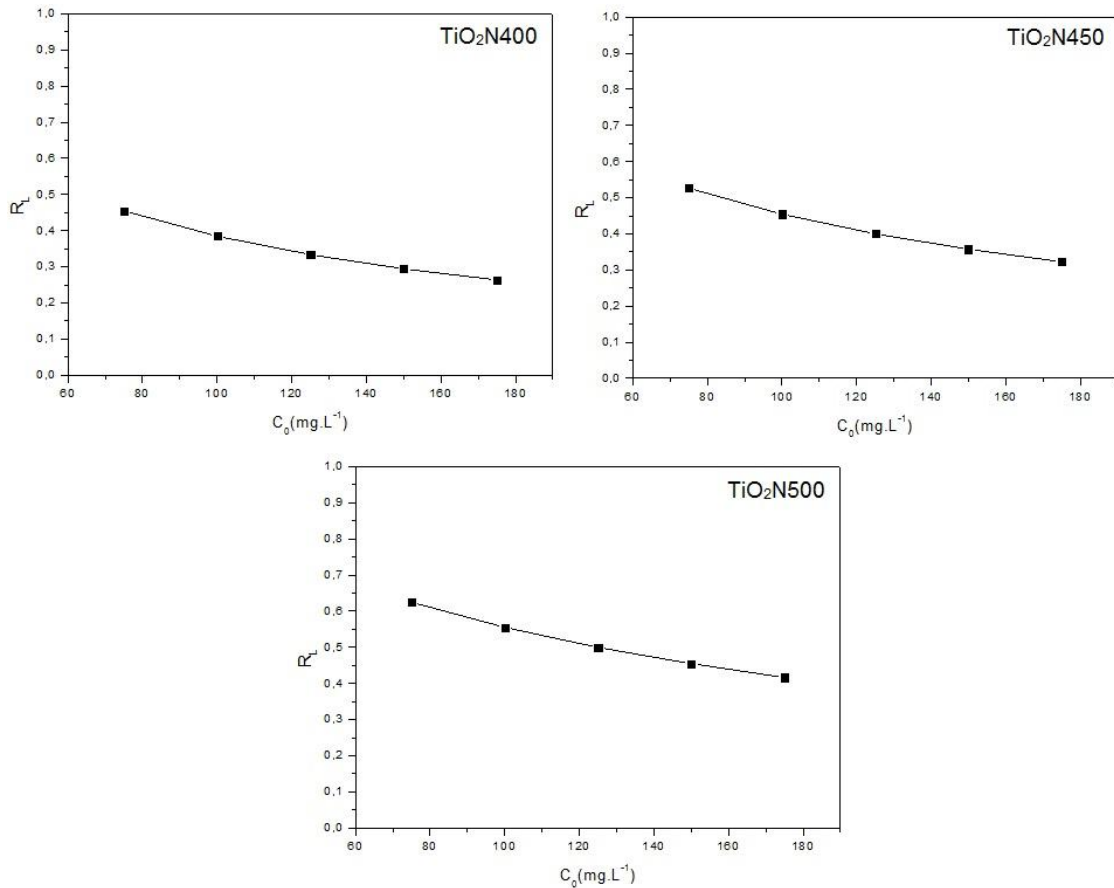


Figura 15 - Relação entre o parâmetro R_L e a concentração inicial para as diferentes amostras.

Na figura 15, observa-se que os valores do parâmetro R_L estão compreendidos entre 0 e 1, o que confirma que as amostras sintetizadas favorecem a adsorção de corante no âmbito das condições de testes utilizadas neste trabalho. Com o aumento da temperatura de calcinação as amostras apresentaram valores médios de R_L mais próximos a 1, indicando redução na capacidade de adsorção destes sólidos.

4.2.4 Estudo Termodinâmico do Processo de Adsorção

Neste trabalho, foi realizado um estudo termodinâmico para a determinação de algumas grandezas como a energia livre de Gibbs (ΔG°), entalpia (ΔH°) e entropia (ΔS°), relativas ao processo de adsorção com o intuito de avaliar a influência do aumento da

temperatura no processo. Neste estudo, utilizou-se apenas a amostra que uma faixa mais larga de absorção na região do visível (conforme mostrado na figura 9), a $\text{TiO}_2\text{N450}$.

A figura 16 apresenta os resultados dos testes de adsorção realizados em quatro temperaturas diferentes, sendo elas, 25, 35, 45 e 55°C.

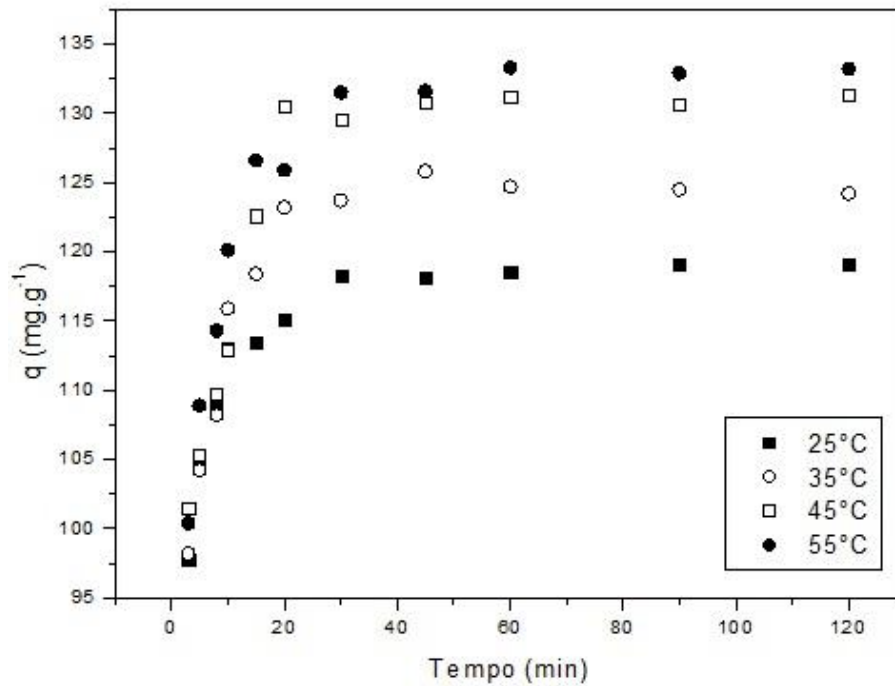


Figura 16 - Gráfico de $q(\text{mg.g}^{-1})$ em função do tempo para a adsorção do corante DB 38 sobre a amostra $\text{TiO}_2\text{N450}$, com $C_0 = 175 \text{ mg.L}^{-1}$.

Através dos resultados da figura 16, foi possível obter os dados de q_e e C_e para as diferentes temperaturas, e estes foram utilizados para a determinação dos valores de K_D , pela relação q_e/C_e .

De posse dos valores de K_D que estão apresentados na tabela 6, foi construído o gráfico de $\ln K_D$ em função de $1/T$ (K^{-1}). Este gráfico está apresentado na figura 17.

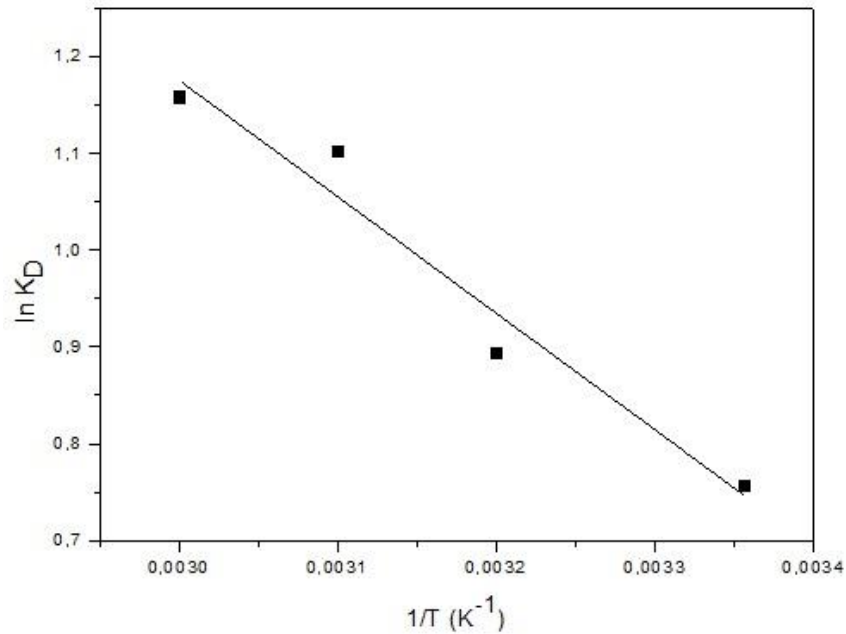


Figura 17 - Gráfico de $\ln k_D$ em função de $1/T$ (K⁻¹).

A partir da equação de ajuste dos pontos do gráfico da Figura 17, bem como da equação de Van't Hoff (equação - 25) e suas variações (equações - 26 e 27), determinou-se pelo coeficiente angular o parâmetro ΔH° que está apresentado na tabela 6.

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K_D \quad (25)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (26)$$

$$\ln K_D = \frac{\Delta G^\circ}{R \cdot T} = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (27)$$

Nas equações de (25) a (27), R é a constante universal dos gases ($8,314 \cdot 10^{-3}$ KJ.mol⁻¹.K⁻¹) e T é a temperatura (K).

Através do coeficiente linear da reta foi obtido o valor de ΔS° . De posse dos valores de variação de entalpia e entropia, novamente fazendo uso da equação 26, foram obtidos os valores de ΔG° para cada temperatura. Estes valores estão apresentados na tabela 6.

Tabela 6: Parâmetros termodinâmicos para adsorção de corante sobre amostra TiO₂N450 (C₀=175,0 mg.L⁻¹, C_{ads}=1,0 g.L⁻¹, V=100 mL).

T (K)	K_D	ΔG° (KJ.mol⁻¹)	ΔH° (KJ.mol⁻¹)	ΔS° (KJ.mol⁻¹)
298	2,131	1,841	10,02	0,04
308	2,445	2,238		
318	3,014	2,636		
328	3,187	3,034		

Dos resultados obtidos para os parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção, pode-se observar que existe um aumento nos valores de K_D com o aumento da temperatura, fato este característico de processos endotérmicos (SEKAR et al., 2004).

Dos resultados para a variação da energia livre de Gibbs, verifica-se que a contribuição entálpica é maior do que a contribuição entrópica.

A variação de entalpia observada na tabela tem valor positivo, o que indica que a remoção de corante é favorecida pelo aumento na temperatura, ou seja, o processo de adsorção é endotérmico.

O baixo valor para a variação de entalpia indica que a adsorção tem características físicas (SANKAR et al, 2003).

4.3 Testes Fotocatalíticos

Como descrito anteriormente, um dos objetivos deste trabalho era a realização de testes fotocatalíticos com uso de luz visível (artificial) e irradiação solar para o estudo da degradação de corante.

Alguns dos principais parâmetros que influenciam a atividade fotocatalítica de catalisadores foram avaliados nestes estudos, como pH da solução, a concentração inicial de corante em solução e concentração de catalisador utilizado.

A maioria dos testes foi realizada comparativamente entre as três amostras sintetizadas. Contudo, também foram realizados testes comparativos entre a amostra

sintetizada que apresentou o melhor resultado de degradação e o composto comercial TiO_2 P-25.

Apresentado como último resultado, há também um estudo da influência das estações climáticas na degradação fotocatalítica de corante com irradiação solar.

4.3.1 Testes Fotocatalíticos com Luz Visível

4.3.1.1 Estudo da influência do pH da solução

A adsorção de qualquer espécie de composto na superfície das partículas de TiO_2 dopado com nitrogênio é fortemente afetada pela natureza da superfície, o que altera os efeitos do processo degradativo.

Com o intuito de verificar o pH ideal de trabalho, foram realizados testes fotocatalíticos comparativamente entre as três amostras sintetizadas. As condições para a realização dos testes foram as seguintes: $C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$, $C_{\text{cat}} = 1,0 \text{ g.L}^{-1}$ e $V = 0,1\text{L}$.

Os valores de pH estudados foram de 2,5, 7,0 e 11,5.

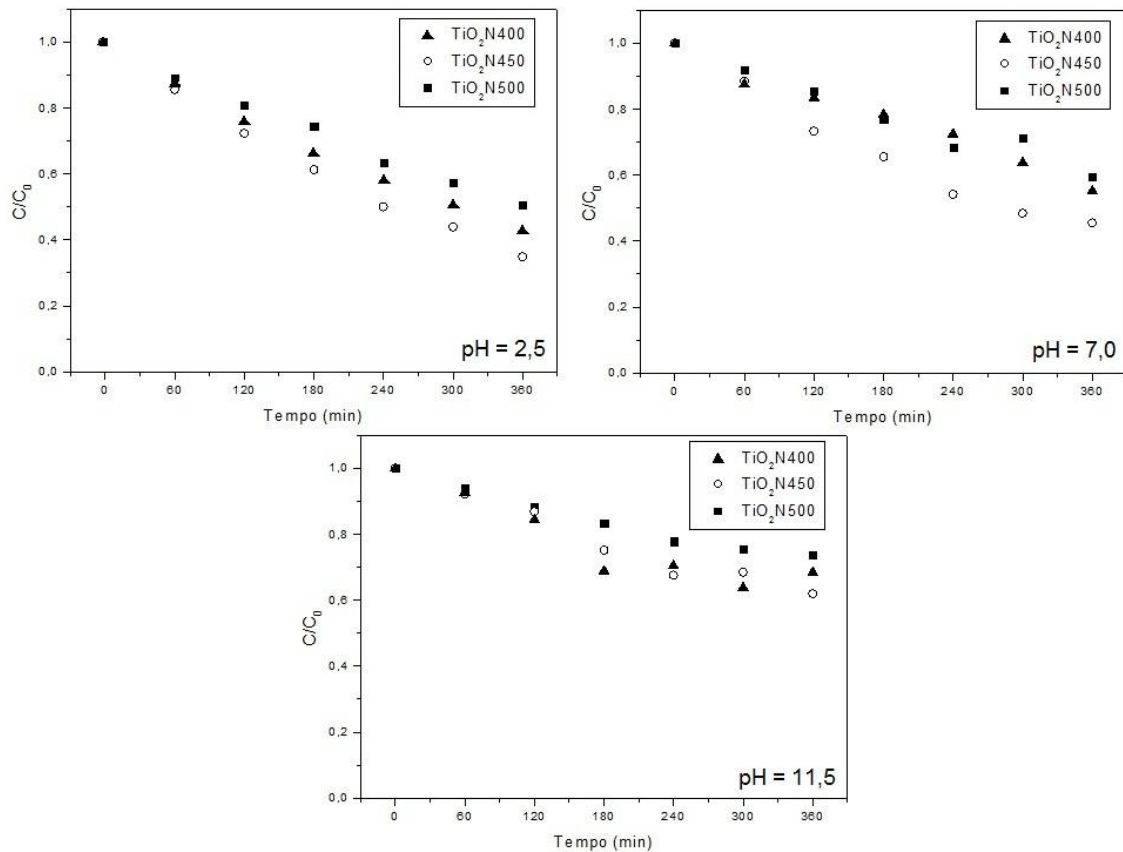


Figura 18 - Influência do pH na atividade fotocatalítica sob irradiação de luz visível.

Através da figura 18, verifica-se que todas as amostras apresentam comportamento similar de degradação em todos os pH, sendo que o pH que possibilitou os melhores resultados foi o de 2,5, seguido pelo pH 7,0 e posteriormente, pelo pH 11,5.

Comparando os diferentes catalisadores, o que apresentou melhor eficiência de degradação do corante sob luz visível foi o TiO_2N450 , seguido pelo TiO_2N400 , e depois, pelo TiO_2N500 , em todas as condições experimentais testadas.

Em 360 minutos de reação, em pH 2,5, a amostra TiO_2N450 apresentou cerca de 70% de remoção de cor, enquanto que no pH 7,0, 55%, e no pH 11,5, 40%.

Uma maior quantidade de substrato adsorvido, como no caso da amostra TiO_2N400 pode diminuir a quantidade de radical hidroxil gerado, pois o substrato pode competir com OH^- adsorvido pela ocupação na superfície do catalisador, prejudicando a formação do radical hidroxil levando a diminuição da atividade fotocatalítica (TANG e AN, 1995).

Resultados semelhantes para corantes com características similares têm sido apresentados na literatura. Em suas pesquisas Alaton & Balcioglu (2001) e Sauer et al. (2005) mostraram através de seus resultados que a degradação dos corantes Direct Black 38 e Reactive Black 5 em TiO_2 diminuiu com o aumento do pH, atribuindo isto a etapa de adsorção, na qual verificaram melhor resultado em pH 2,5 e 4, respectivamente. Analisando estes resultados, eles atribuíram isto ao fato de que o pH_{pcz} do dióxido de titânio ser aproximadamente 6,8 e de que os corantes sejam aniônicos. Em valores de pH ácido, a partícula de catalisador está carregada positivamente, atraindo as partículas negativas dos corantes.

4.3.1.2 Estudo da influência da concentração inicial de corante

A figura 19 apresenta os resultados dos testes fotocatalíticos com irradiação de luz visível. A influência da concentração inicial de corante foi testada para as três amostras sintetizadas, utilizando-se as concentrações iniciais de corantes de 50, 75, 100 e 125 mg.L^{-1} .

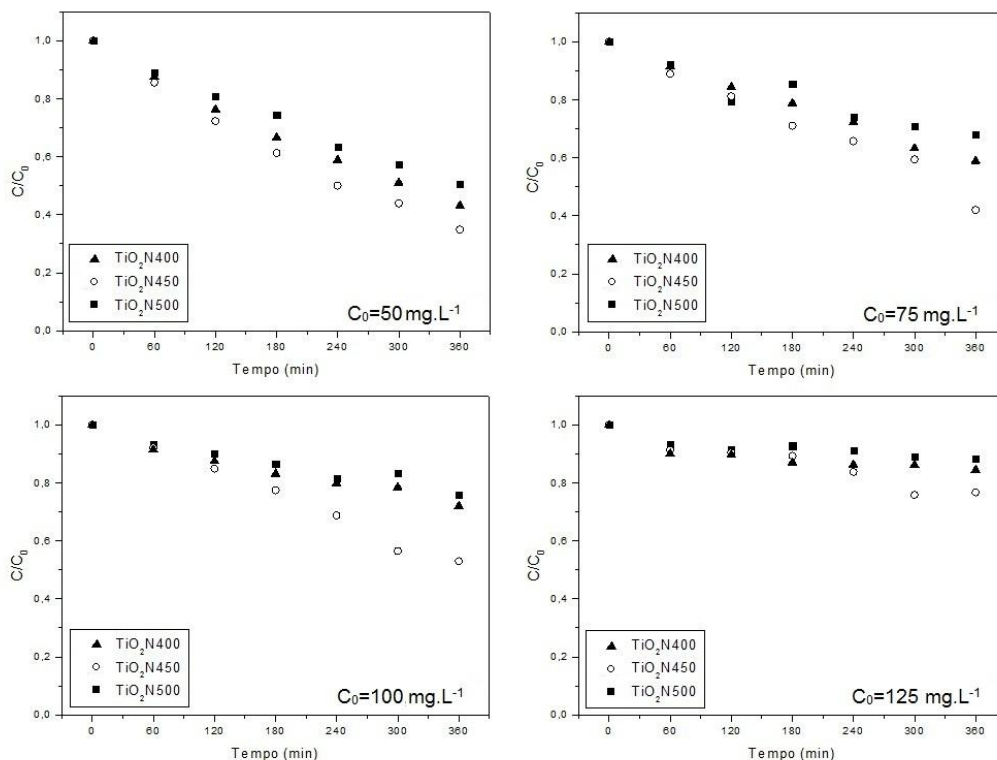


Figura 19 - Influência da concentração de corante na atividade fotocatalítica sob irradiação de luz visível.

Observa-se da figura 19 que com o aumento da concentração inicial de corante a quantidade de corante consumido aumenta até a concentração de 100 mg.L^{-1} e depois, apresenta uma queda decorrente da redução da radiação incidente sobre o catalisador.

De modo geral, a cinética de fotomineralização depende da facilidade com a qual o composto é oxidado e de quanto ele adsorve na superfície do catalisador, ou seja, do grau de recobrimento do semiconductor (GOGATE e PANDIT, 2004). Sabe-se ainda que o espectro de absorção do poluente pode afetar drasticamente a cinética da fotocatalise. Em particular, se o poluente é um grande absorvedor de luz, quando sua concentração for aumentada ele vai recobrir o catalisador significativamente, atingindo a saturação e impedindo que a luz atinja a superfície do mesmo. Com isso, a cinética de fotomineralização vai se desviar do esperado, produzindo um decréscimo da taxa com o aumento da concentração do poluente (MILLS et al., 1993). Entretanto, em diversos trabalhos (VOHRA e DAVIS, 1993; GOGATE e PANDIT, 2004; BEKBOLET et al., 1996), é relatado um aumento na taxa de degradação à medida que se aumenta a concentração inicial dos poluentes. Este crescimento ocorre até um ponto ótimo, a partir do qual a taxa de degradação se torna independente da concentração inicial da carga a ser degradada, ocorrendo mudança na ordem da reação, que era de primeira ordem e decai para a ordem zero (OLLIS, 1991).

4.3.1.3 Estudo da influência da concentração de catalisador na solução

Um dos parâmetros importantes que influencia no processo de degradação fotocatalítica é a quantidade de catalisador utilizada em solução. A Figura 20 apresenta os resultados dos testes realizados com a amostra $\text{TiO}_2\text{N450}$, variando-se a concentração de catalisador em solução.

O objetivo destes testes era verificar a quantidade ideal de catalisador em solução. As condições utilizadas nos testes foram: $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{pH} = 2,5$.

Tanto em reatores contínuos como em batelada, a velocidade da reação é, em geral, diretamente proporcional a massa do catalisador. Entretanto, acima de uma determinada dosagem de catalisador, a velocidade de reação torna-se independente da massa utilizada. Este limite depende, dentre outros fatores, da geometria e das condições de iluminação do

fotoreator. Quando se utiliza altas quantidades de catalisador, ocorre um encobrimento da superfície das partículas. Portanto, a dosagem ótima de catalisador deve ser determinada para evitar excesso de catalisador e assegurar a total absorção de fótons (HERRMANN, 1999; RAJESHWAR, 1995; HOFFMANN et al., 1995).

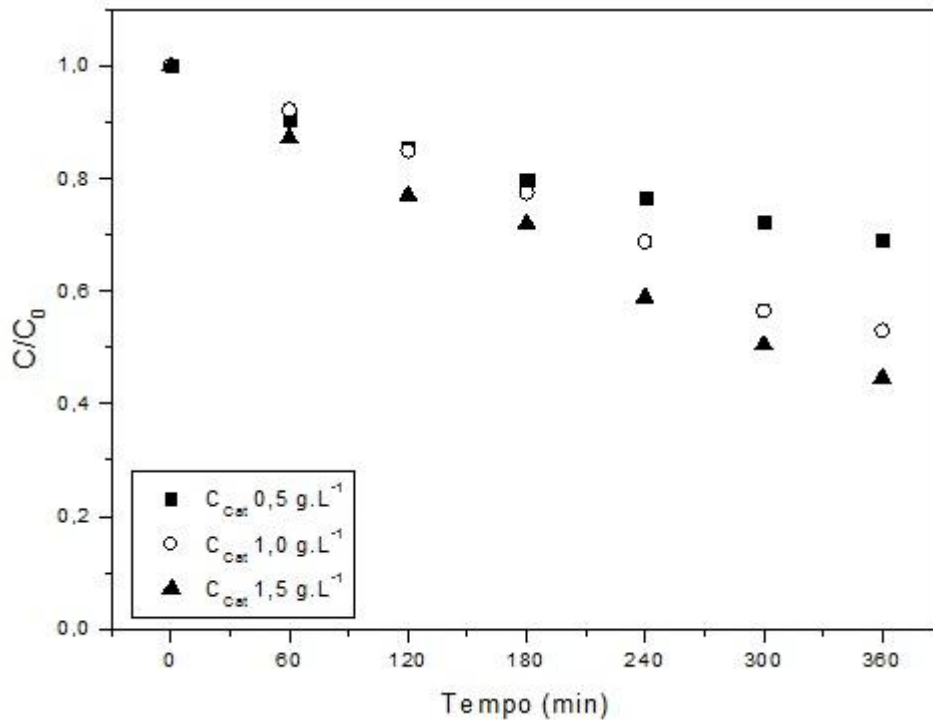


Figura 20 - Influência da concentração de catalisador na atividade fotocatalítica.

Analisando os valores obtidos, com o uso de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$, obteve-se em 360 minutos cerca de 31% de degradação. Já para a concentração de $1,0 \text{ g.L}^{-1}$, obteve-se 47% de degradação contra 56% para a concentração de $1,5 \text{ g.L}^{-1}$. Apesar da concentração de 1,5 ter apresentado um maior valor de degradação, a diferença em relação à concentração de 1,0 é pequena, não justificando o uso de concentrações maiores que esta última. Assim, a concentração selecionada neste estudo para a realização dos testes fotocatalíticos foi de $1,0 \text{ g.L}^{-1}$.

Em altas concentrações de catalisador, também pode ocorrer à agregação de partículas formando partículas maiores, o que reduz a área de interface entre o substrato e o catalisador, causando um decréscimo no número de sítios ativos superficiais e, conseqüentemente, um

decréscimo na eficiência da fotodegradação (CHEN e RAY, 1998; ISHIKI et al., 2005; MURUGANANDHAM e SWAMINATHAN, 2006). Comportamento com tendência similar foi observado por alguns autores testando diferentes contaminantes (BARAKAT, TSENG e HUANG, 2005; GOGATE e PANDIT, 2002; ANDREOZZI, CAPRIO e INSOLA, 2000; DIJKSTRA et al., 2001).

4.3.1.4 Comparação da cinética reacional entre as amostras sintetizadas e o fotocatalisador comercial TiO_2 P25

A figura 21 apresenta os resultados obtidos em teste comparativo realizado nas seguintes condições: $C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$, $C_{\text{cat}} = 1,0 \text{ g.L}^{-1}$ e $V = 0,1\text{L}$. O objetivo do teste era verificar o resultado de degradação fotocatalítica das amostras sintetizadas em relação ao composto comercial P-25.

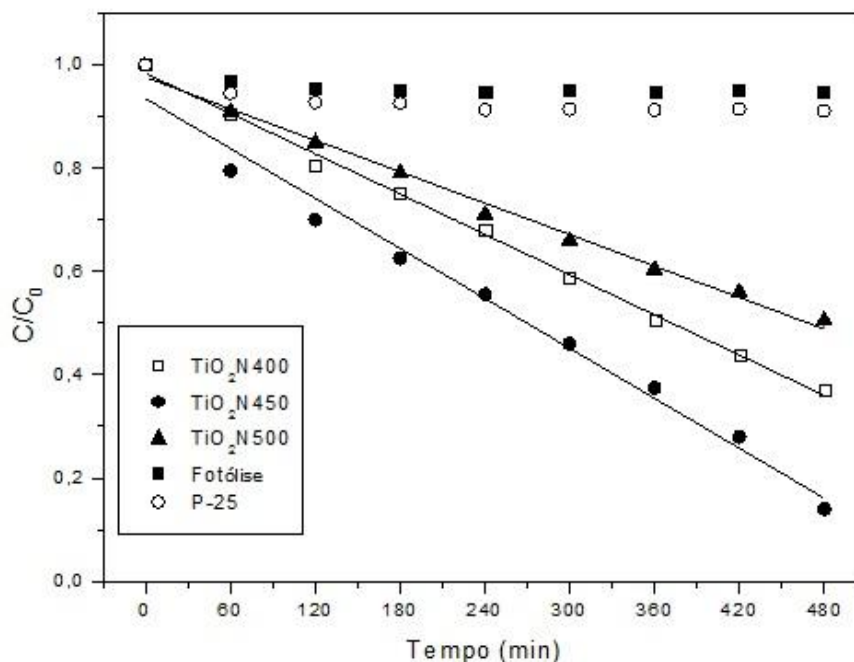


Figura 21- Degradação do corante DB 38 em função do tempo sob irradiação de luz visível.

Analisando-se a figura 21, podemos observar uma relação linear da concentração “versus” tempo, e cujas constantes de velocidade aparente correspondem ao coeficiente angular da curva. Com isso, conclui-se que nas condições estudadas de degradação do corante

DB 38, a taxa de reação é descrita por uma equação cinética de ordem zero, de forma apresentada na equação 28.

$$\frac{c}{c_0} = K_{ap} \cdot t \quad (28)$$

onde: C_0 é a concentração inicial de corante DB38 e C é a concentração em um certo tempo t ; e k_{ap} , a constante da velocidade reacional aparente.

Este tipo de cinética de reação, de ordem zero, tem sido observada por outros pesquisadores como Iliev et al. (2007), Mills et al. (2003) e Minabe et al. (2000), que estudaram a degradação de compostos orgânicos por ação fotocatalítica do TiO_2 .

Este tipo de comportamento cinético de ordem zero normalmente é atribuído à completa cobertura dos sítios ativos do fotocatalisador pelo composto orgânico (MILLS et al., 2003).

Da figura 21, pode-se ainda verificar a ineficiência do uso apenas da incidência da luz (fotólise) sem a presença de catalisador, e do uso do composto comercial TiO_2 P-25, que não apresenta absorção na região visível do espectro eletromagnético.

Os valores dos parâmetros cinéticos obtidos a partir da figura 21 estão apresentados na tabela 7.

Tabela 7 - Parâmetros cinéticos obtidos a partir da degradação do corante DB 38.

Amostra	K_{ap} ($mg.L^{-1}.min^{-1}$)	r^2
TiO_2N400	0,00128	0,99
TiO_2N450	0,00156	0,98
TiO_2N500	0,00101	0,99

Da tabela 7, pode-se verificar que a velocidade reacional é maior para a amostra TiO_2N450 , pois esta apresentou um maior valor de K_{ap} , seguido da TiO_2N400 e por último,

TiO₂N500. Este comportamento era esperado, visto que a amostra calcinada na temperatura de 450°C apresentou uma banda mais larga de absorção na região do visível.

4.3.2 Testes Fotocatalíticos com Irradiação Solar

4.3.2.1 Comparação da cinética reacional entre as amostras sintetizadas

Neste trabalho, realizou-se o estudo da degradação fotocatalítica de corante sob irradiação solar com o intuito de avaliar a aplicabilidade deste processo.

Do mesmo modo que foi realizado nos testes com luz visível, alguns parâmetros que influenciam a reação fotocatalítica foram estudados, como concentração inicial de corante e concentração de catalisador em solução.

Foram realizados testes comparativos entre as três amostras sintetizadas, e o composto comercial TiO₂ P-25.

A figura 22 apresenta os resultados do estudo da degradação do corante sob irradiação para as amostras sintetizadas neste trabalho e a P-25.

Os testes foram realizados nas seguintes condições: $C_0=100 \text{ mg.L}^{-1}$, $C_{\text{Cat}}=1,0 \text{ g.L}^{-1}$, $\text{pH}=2,5$.

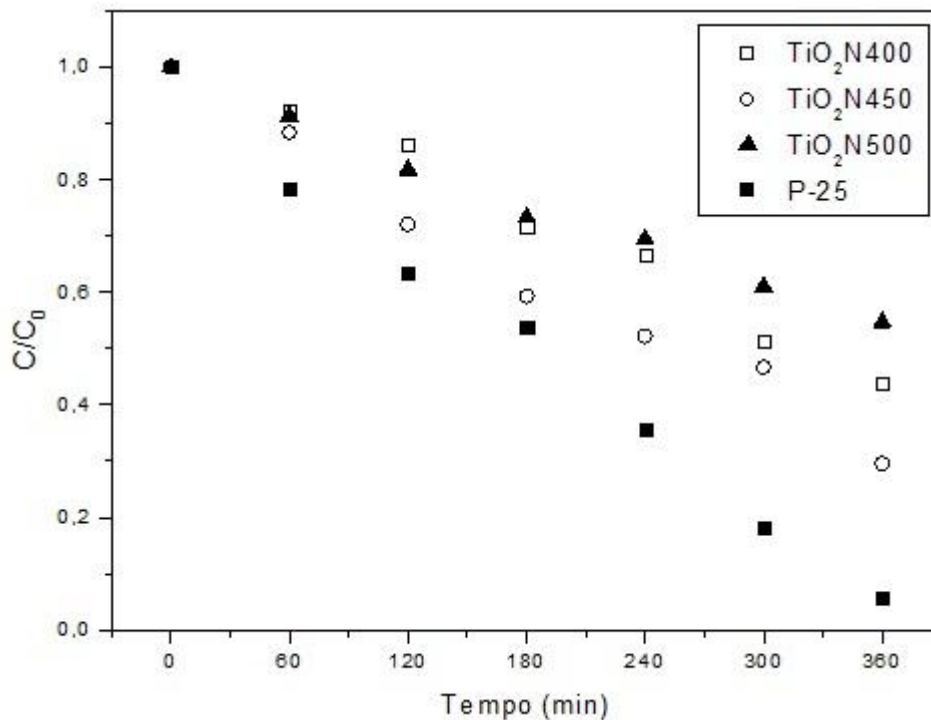


Figura 22 – Degradação fotocatalítica do corante com as diferentes amostras sob irradiação solar

Da figura 22, podemos observar que a amostra TiO₂N450 apresentou atividade fotocatalítica superior em relação às demais amostras sintetizadas, corroborando os resultados obtidos sob irradiação de luz visível.

Em 360 minutos de reação, a amostra 450 apresentou cerca de 72% de degradação, enquanto que a amostra 400 apresentou 58%, e a amostra 500, 44%. Apesar de possuir o valor intermediário de área superficial, a amostra 450 apresentou uma faixa mais larga de absorção no visível, o que levou esta amostra a apresentar resultados mais satisfatórios. Dentre todas as amostras testadas, o TiO₂ P-25 foi o que apresentou o melhor resultado, com cerca de 95% de degradação em 360 minutos de reação, e isto se deve a esta amostra possuir uma alta dispersibilidade e cristalinidade. O fato da P-25 ser composta por uma razão entre as fases anatase e rutilo de 80:20 contribui para a diminuição dos centros de recombinação. Com a menor recombinação, os portadores de carga estão em maior disponibilidade para as etapas de reação (COLTHUP et al., 1975).

Muitos pesquisadores tem usado TiO_2 dopado com nitrogênio para a degradação de poluentes orgânicos sob luz visível e irradiação solar, mas a completa degradação é difícil de ser alcançada (LIU et al., 2009).

Dependendo do método de preparação e do uso do fotocatalisador, a temperatura de calcinação tem influência significativa na sua atividade. Resultados de trabalhos de outros pesquisadores confirmam este comportamento. Yu et al. (2007) prepararam nanopartículas de TiO_2 dopado com nitrogênio e analisaram a atividade catalítica sob luz UV. Em seu trabalho, a influência da temperatura de calcinação foi examinada. As amostras de TiO_2 dopado com nitrogênio foram sujeitas a várias temperaturas de calcinação na faixa de 300 a 700°C. Os resultados mostraram que as amostras calcinadas até 500°C apresentaram maior teor de nitrogênio (faixa mais larga de absorção no visível), decaindo o teor a partir da calcinação acima desta temperatura. Os resultados revelaram também que a atividade fotocatalítica dos fotocatalisadores preparados aumentou com o aumento de temperatura de 300 a 500°C, alcançando o máximo em 500°C, devido à completa cristalização da fase anatase nesta temperatura. Contudo, a atividade fotocatalítica das amostras dopadas diminuiu com o posterior aumento na temperatura de calcinação acima de 500.

Wang et al. (2003) sintetizaram nanopós de TiO_2 dopado com nitrogênio pelo método sol-gel, e calcinaram suas amostras em diferentes temperaturas de 350 a 800°C. Nas suas caracterizações, observaram que a amostra calcinada em 350°C exibiu estrutura amorfa. Com o aumento da temperatura de calcinação de 400 para 500°C, a intensidade dos picos da fase anatase aumentou, tornando-os mais estreitos. A fase rutila começou então a surgir. Na temperatura de 700°C praticamente a forma rutila estava presente, sendo completamente pura na temperatura de 800°C.

Em todos os casos descritos o aumento na temperatura de calcinação era acompanhado por diminuição da área superficial e aumento no tamanho de cristalito.

4.3.2.2 Estudo da influência da concentração inicial de corante

Do mesmo modo que o realizado com irradiação de luz visível, realizou-se um estudo da influência da concentração inicial de corante na degradação fotocatalítica sob irradiação de

luz solar. A figura 23 apresenta os resultados obtidos nos testes realizados com as amostras sintetizadas.

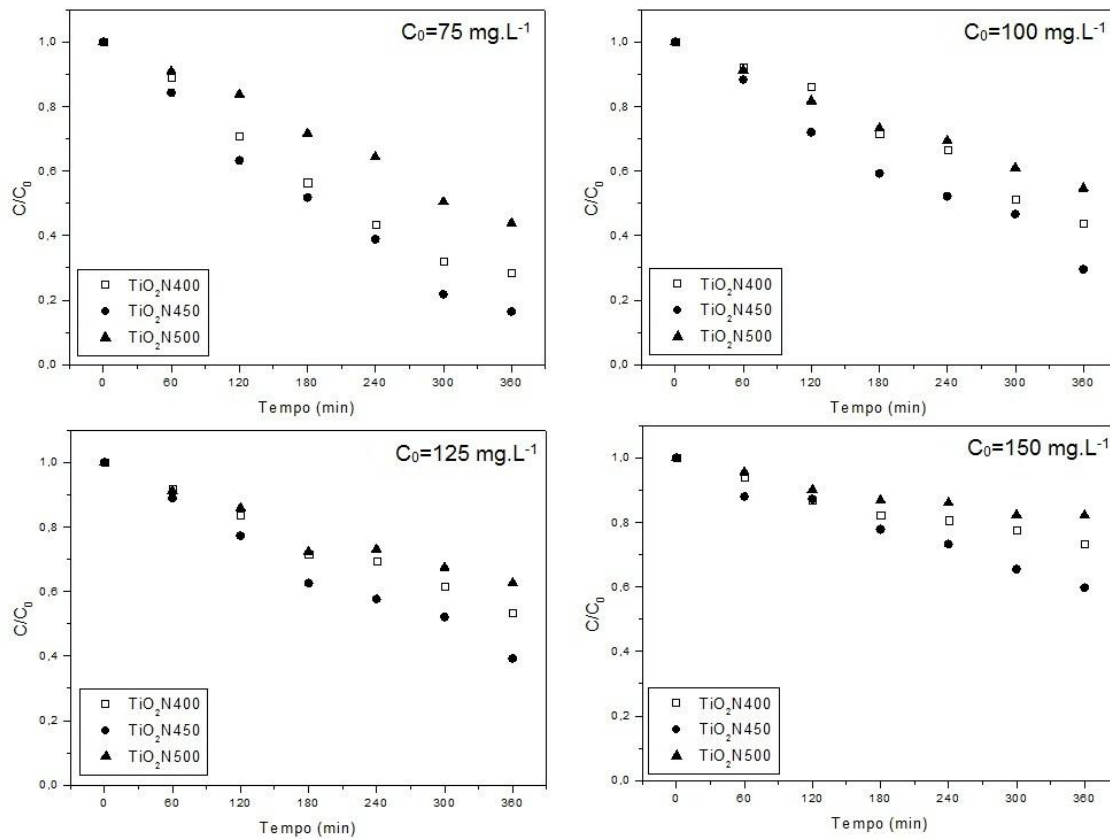


Figura 23 - Influência da concentração inicial de corante na degradação fotocatalítica sob irradiação solar.

Através do estudo prévio de outros trabalhos (OCHUMA et al., 2007; TOOR et al., 2006; CHONG et al., 2009) e dos resultados apresentados e discutidos na seção correspondente do estudo com irradiação de luz visível, existe uma dependência da reação fotocatalítica com a concentração dos contaminantes em solução. Esta dependência é evidente nos resultados apresentados na figura 23. Manteve-se o mesmo comportamento de eficiência, desde a menor concentração inicial de contaminante 75 mg.L⁻¹ até a concentração de 150 mg.L⁻¹, verificando-se uma tendência na redução da eficiência fotocatalítica.

Dentre todas as condições experimentais testadas, apresentadas na figura 23, a maior degradação foi obtida utilizando uma concentração inicial de 100 mg.L⁻¹ onde foram consumidos 81,25 mg de corante. Verifica-se que sob condições similares de operação, a

variação na concentração inicial dos contaminantes irá resultar em diferentes tempos de irradiação necessários para alcançar os mesmos resultados de degradação.

4.3.2.3 Estudo da influência da concentração de catalisador

A influência da concentração de catalisador foi avaliada para a amostra sintetizada na temperatura de 450°C, por ter sido a amostra que apresentou os melhores resultados de degradação fotocatalítica até então. A figura 24 apresenta os resultados obtidos nestes testes.

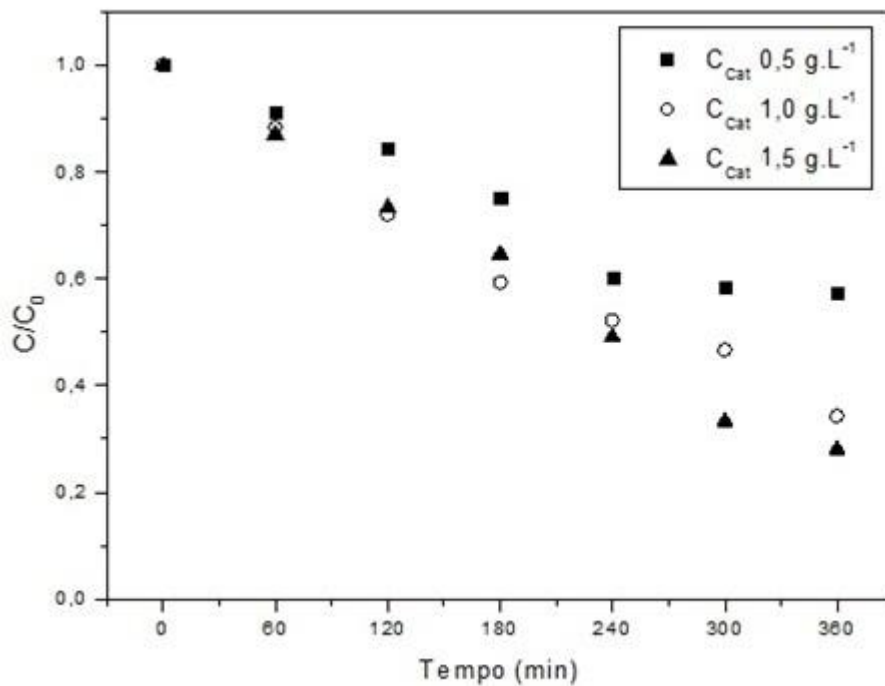


Figura 24 - Influência da concentração de catalisador na degradação de corante sob irradiação solar.

Analisando os valores obtidos na figura 24, observa-se que em 360 minutos têm-se valores de degradação similares para as concentrações de 1,0 e 1,5 g.L⁻¹, com cerca de 70% de degradação para ambas, sendo bem acima do resultado de degradação obtido para a

amostra de $0,5\text{g.L}^{-1}$. Por isso, foi escolhido a concentração de catalisador de $1,0\text{ g.L}^{-1}$, para os demais testes deste estudo.

O efeito da quantidade de catalisador é semelhante ao que já havia sido discutido no item para irradiação de luz visível. Um aumento na concentração de catalisador permite um aumento na absorção de fótons. Contudo, em maiores concentrações, o efeito de bloqueio da passagem da luz torna-se um problema significativo, visto que as partículas podem filtrar a irradiação solar do restante da dispersão.

Por outro lado, o uso de maior quantidade de catalisador pode apresentar uma vantagem interessante no sentido da mais fácil separação dos particulados da suspensão, em relação ao que ocorre com o uso de menores quantidades de catalisador (XI e GEISSEN, 2001). Isto é particularmente relevante em processos de tratamentos práticos, quando existe a necessidade de recuperação do fotocatalisador do resíduo degradado e tratado.

4.3.2.4 Estudo da influência das estações anuais climáticas na degradação fotocatalítica através da irradiação solar

Com o intuito de avaliar a influência das diferentes estações climáticas na degradação do composto modelo, foram realizados testes fotocatalíticos ao longo do período do ano de 2011. Em cada mês, testes comparativos entre a amostra sintetizada $\text{TiO}_2\text{N-450}$ e o composto comercial $\text{TiO}_2\text{-P25}$ foram realizados. De posse dos resultados destes testes, foi feito um estudo da relação entre a intensidade de irradiação média mensal e a eficiência de degradação obtida pelas amostras.

Os testes foram realizados nas seguintes condições: $C_0 = 100\text{ mg.L}^{-1}$, $V = 100\text{ mL}$, $C_{\text{Cat}} = 1,0\text{ g.L}^{-1}$, tempo de exposição solar = 10 h da manhã às 16 h da tarde.

Não foram monitoradas as variações de temperatura das suspensões nos testes fotocatalíticos, em função das mesmas variarem ao longo do dia e também ao longo dos meses do ano.

A figura 25 apresenta a intensidade média mensal do período de 1996 a 2006 em Santa Maria, medida com o espectrofotômetro Brewer do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), localizado no campus da Universidade Federal de Santa Maria.

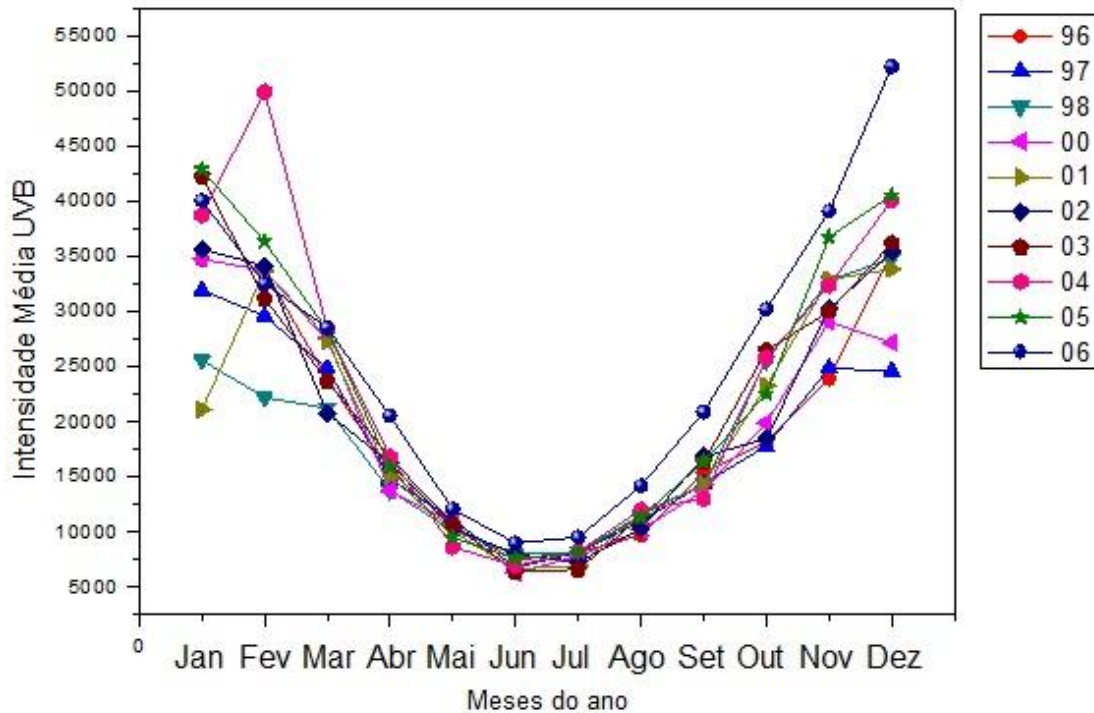


Figura 25 - Médias mensais da intensidade de radiação UVB no período de 1996 a 2006.

Da figura 25, pode-se verificar um comportamento que acompanha uma tendência nos valores médios mensais de radiação UVB. Nos extremos do gráfico, observam-se os valores mais altos, e isto se deve ao período climático que nestes casos se trata do final da primavera em setembro até o final do verão e início do outono em março. Por outro lado, a região central do gráfico está caracterizada por baixas intensidades de radiação, justificado pela declinação solar no período do inverno, e pela maior incidência de nuvens e chuvas.

Como comentado anteriormente, a variação sazonal da radiação solar que chega a Terra depende de fatores geográficos (altitude, latitude), astronômicos (declinação solar, distância ao Sol), nebulosidade, dentre outros (VANICEK, 1999).

Na figura 26 são apresentados os resultados mensais de degradação fotocatalítica solar realizados ao longo do ano de 2011.

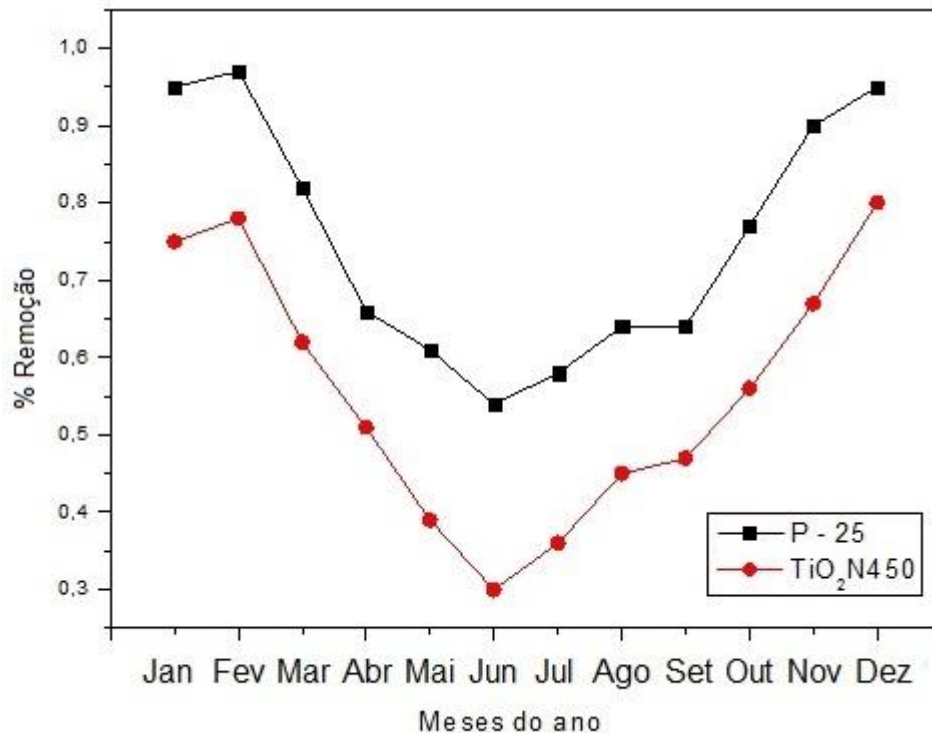


Figura 26 - Tendência de comportamento na degradação fotocatalítica do corante DB 38 ao longo do ano de 2011.

Ao realizar a comparação dos resultados da figura 26 com os dados da figura 25, verifica-se que os resultados acompanharam a tendência das médias anuais de intensidade de radiação UVB.

Nos meses compreendidos pelo verão, onde há incidência de altas temperaturas e seca, com característica de poucas nuvens, houve uma remoção significativa da coloração das soluções testadas. Nos testes realizados nos meses de janeiro, fevereiro e dezembro, verifica-se que a degradação pela amostra sintetizada TiO₂N450 esteve na faixa de 75 – 80%, enquanto que para a P-25, cerca de 95%.

Em situação oposta, nos meses de maio a agosto, período de outono e inverno caracterizado por baixas temperaturas e menor intensidade solar, a remoção de cor foi menor, com cerca de 35%, com relação ao composto comercial TiO₂ P-25, o resultado apresentado foi cerca de 55% neste período. Como já mencionado no item 4.3.2.1(Pág.71), pode-se atribuir o melhor resultado do composto P-25 em relação à amostra sintetizada pela sua alta dispersibilidade e cristalinidade (COLTHUP et al., 1975).

Apesar da temperatura de reação ter influência moderada na degradação fotocatalítica na faixa de temperatura de 20 – 80°C (GOGATE e PANDIT, 2004), parte desta diferença pode ser atribuída também a variações na temperatura. É importante ressaltar que em meses como janeiro e dezembro, verificou-se que a temperatura da solução alcançou cerca de 46 - 48°C em determinado momento, e que no caso do mês de junho, temperaturas máximas da solução entre 20 – 22°C.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Neste capítulo são apresentadas as conclusões sobre os testes realizados neste trabalho e, algumas sugestões para trabalhos futuros.

5.1 Conclusões

O trabalho mostrou que o método de síntese do dióxido de titânio dopado com nitrogênio foi efetivo na ampliação do espectro de absorção do composto na direção da luz visível.

O estudo de adsorção mostrou que, apesar de a amostra sintetizada $\text{TiO}_2\text{N400}$ apresentar uma capacidade máxima de adsorção maior do que a amostra $\text{TiO}_2\text{N450}$, foi esta última que apresentou os melhores resultados de degradação fotocatalítica, em função desta ter apresentado uma faixa mais larga de absorção na região do visível.

Dos parâmetros termodinâmicos observou-se que o processo de adsorção é endotérmico, com características de adsorção física, devido ao baixo valor da ΔH° obtido ($10,02 \text{ KJ.mol}^{-1}$). Valores positivos da ΔG° mostram que a contribuição entálpica é maior do que a entropica.

Os testes realizados sob irradiação de luz visível mostraram que, dos parâmetros estudados, a concentração inicial de corante tem significativa influência no processo fotocatalítico, seguido pelo pH e, por fim, a concentração de catalisador.

Nos testes realizados sob irradiação solar, os parâmetros que mais influenciaram foram a concentração inicial de corante, seguido pela concentração de catalisador.

Em relação aos testes realizados ao longo do ano de 2011 sob irradiação solar, verificou-se que há uma tendência nos resultados de degradação fotocatalítica que acompanha as mudanças de estações climáticas, apresentando os melhores resultados aqueles meses que compreendem o verão, com alta incidência de radiação UV.

Dos resultados, de forma geral, o TiO_2 dopado com nitrogênio demonstrou-se efetivo na degradação de corante, nas condições abordadas neste trabalho. Acredita-se que, com a continuidade das pesquisas relacionadas, a utilização das tecnologias de POA tenderão a se estabelecer como convencionais. A aplicação destas tecnologias, contudo, não deve ser vista como solução única para tratamento de efluentes, mas sim como parte de um sistema de tratamento, podendo ser utilizada conjuntamente com técnicas tradicionais como floculação, sedimentação/flotação, filtração e neutralização, lodos ativados, lagoas aeradas, adsorção em carvão ativado e osmose reversa. O POA em questão agiria na transformação dos compostos que estes outros tratamentos não são aplicáveis, possibilitando, posteriormente, a continuação do tratamento por parte deles.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

A continuidade desta pesquisa poderia ser direcionada nos seguintes temas:

- Estudo da degradação fotocatalítica de corante sob irradiação solar em reator contínuo;
- Estudo da degradação fotocatalítica de efluente industrial real;
- Associar às nanopartículas de catalisador a uma fase com atividade magnética, como ferritas (CoFe_2O_4 ou Fe_3O_4) através da formação de nanocompósitos, que poderiam ser submetidos à ação de um campo magnético para realizar a etapa de separação após o uso do catalisador.
- Desenvolvimento de catalisadores suportados para evitar a etapa de recuperação do catalisador em solução;
- Testar conjuntamente compostos de diferentes naturezas química no sentido de elucidar os efeitos mútuos destes compostos na sua taxa de degradação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKAPAN, U.; HAMEED, B. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, p. 520–529, 2009.
- ALATON, I. A.; BALCIOGLU, I. A. Photochemical and heterogeneous photocatalytic degradation of waste vinylsulphone dyes: a case study with hydrolysed Reactive Black 5. **Journal of Photochemical and Photobiology A: Chemistry**, v. 141, p. 247 – 254, 2001.
- ALVES, A. K.; BERMANN, C. P. Morphology of the Alumina Products Obtained by Sol-Gel Process. **Brazilian Journal of Materials Science and Engineering**, v. 6, p. 5 – 18, Canoas, 2004.
- ALVES, A. K.; BERUTTI, F. A.; BERGMANN, C. P. The effects of pH on the preparation of alumina by sol-gel process. **Particulate Science and Technology**, v. 23, n. 4, p. 351-360, 2005.
- ALFANO, O. M.; BAHNEMANN, D.; CASSANO, A. E.; DILLERT, D.; GOSLICH, R. Photocatalysis in water environments using artificial and solar light. **Catalysis Today**, v. 58, p. 199 – 230, 1998.
- ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A. Photocatalytic oxidation of 4-nitrophenol in aqueous TiO₂ slurry: An experimental validation of literature kinetic models. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 75, n. 2, p. 131 – 136, 2000.
- BARAKAT, M. A.; TSENG, J. M.; HUANG, C. P. Hydrogen peroxide-assisted photocatalytic oxidation of phenolic compounds. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 59, p. 99 – 104, 2005.
- BAYARRI, B.; GIMÉNEZ, J.; CURCÓ, D.; ESPLUGAS, S. Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol by TiO₂/UV: Kinetics, actinometries and models. **Catalysis today**, v. 101, p. 227 – 236, 2005.
- BEKBOLET, M.; LINDNER, M.; WICHGREBE, D, BAHNEMANN, D, W. Photocatalytic detoxification with the Thin-Film Fixed-Bed Reactor (TFFBR): clean-up of highly polluted landfill effluents using a novel TiO₂ photocatalyst. **Solar Energy**, v.56, n.5, p.455-69, 1996.
- BHATTACHARYYA, K. G.; SHARMA, A. Adsorption of Pb (II) from aqueous solution by *Azadirachta indica* (Neem) leaf powder. **Journal of Hazardous Materials**, v. 113, p. 97 – 109, 2004.
- BLANCO, J.; MALATO, S.; FERNÁNDEZ, P.; VIDAL, A.; MORALES, A.; TRINCADO, P.; OLIVEIRA, C. Compound parabolic concentrator technology development to commercial solar detoxification applications. **Solar Energy**, v. 67, p. 317 – 330, 2000.
- BRINKER, C. J.; SCHERRER, G. W.; **Sol-Gel Science**, Academic Press: Boston, 1990, 1a ed.

BROWN, M. A.; DE VITO, S. C. Predicting azo-dye toxicity. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 23, p. 249-262. 1993.

CHAPMAN, D. Freshwater quality. **World Resources**. In Oxford University Press, New York, p. 161 -177, 1990.

CHEN, D.; RAY, A. K. Photodegradation Kinetics of 4-nitrophenol in TiO₂ suspension. **Water Research**, v. 32, n. 11, p. 3223-3234, 1998.

CHEN, Y. H.; CHANG, C. Y.; HUANG, S. F.; CHIU, C. Y.; JI, D.; SHANG, N. C.; YU, Y. H.; CHIANG, P. C.; KU, Y.; CHEN, J. N. Decomposition of 2-naphthalenesulfonate in aqueous solution by ozonation with UV radiation. **Water Research**, v. 36, p. 4144 – 4154. 2003.

CHONG, M. N.; JIN, B.; ZHU, H. Y.; CHOW, C. W. K.; SAINT, C. Application of H-titanate nanofibers for degradation of Congo red in an annular slurry photoreactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 150, p. 49-54, 2009.

CHRONAKIS, I. S. Novel nanocomposites and nanoceramics based on polymer nanofibers using electropinning process – A review. **Journal of the Materials Processing Technology**, v. 167, p. 283 -293, 2005.

COLLAZZO, G. C. **Síntese e caracterização de nanocristais de TiO₂ via processo hidrotérmico e sua atividade na fotodegradação de um corante da indústria coureira**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria. 2009

COLTHUP, N. B.; DALY, L. H.; WIBERLEY, S. E. Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, second ed., Academic Press, New York, 1975.

COURBON, H.; HERMANN, J. M.; PICHAT, P. Metal content and temperature effects on the photocatalytic isotopic exchange cyclopentane-deuterium over Pt or Ni/TiO₂ catalysts in the “normal” or “strong metal-support” “interaction” state. **Journal of Catalysis**, v. 95, p. 539-545, 1985.

CRITTENDEN, J. C.; LIU, J. HAND, D. W.; PERRAM, D. L. Photocatalytic oxidation of chlorinated hydrocarbons in water. **Water Research**, v. 31, p. 429-438, 1997.

DANIEL, L. A. Processo de desinfecção e desinfetantes alternativos na produção de água potável. Rio de Janeiro: **RiMa**, ABES. 2001.

DILLERT, R.; CASSANO, A. E.; GOSLICH, R.; BAHNEMANN, D. Large scale studies in solar catalytic wastewater treatment. **Catalysis Today**, v. 54, p. 267 – 282, 1999.

DIJKSTRA, M. F. J.; BUWALDA, H.; JONG, A. W. F.; MICHORIUS, A.; WINKELMAN, J. G. M.; BEENACKERS, A. A. C. M. Experimental comparison of three reactor designs for photocatalytic water purification. **Chemical Engineering Science**, v. 56, p. 547 – 555, 2001.

EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas**. Rio de Janeiro: Campus, 1979, 928 p.

GÁLVEZ, J. B.; RODRÍGUES, S. M.; GASCA, C. A. E.; BANDALA, E. R.; GELOVER, S.; LEAL, T. Purificación de aguas por fotocatalisis heterogênea: estado del arte. In: CYTED. Eliminación de Contaminantes por Fotocatalisis Heterogênea, 2001.

GIMENEZ, J.; CURCO, D.; QUERAL, M. A. Photocatalytic treatment of phenol and 2,4-dichlorophenol in a solar plant in the way to scaling-up. **Catalysis Today**, v. 54, p. 229 – 243, 1999.

GOGATE, P. R.; MUJUMDAR, S.; PANDIT, A. B. A Sonophotocatalytic reactor for the removal of formic acid from wastewater. **Industrial and Engineering Chemical Research**, v. 41, p. 3370 – 3378, 2002.

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

GOSLICH, R.; DILLERT, R.; BAHNEMANN, D. Solar water treatment: principles and reactors. **Water Science and Technology**, v. 35, n. 4, p. 137 – 148, 1997.

GOSWAMI, D. Y.; SHARMA, S. K.; MATHUR, G. D.; JOTSHI, C. K. Techno-economic analysis of solar detoxification systems. **Journal of Solar Energy and Engineering**, v. 119, p. 108 – 113, 1997.

GUARATINI, C.C.I.; ZANONI, M.V.B. Corantes Têxteis. *Química Nova*, v. 23, p. 71-78. 2000.

GULYAS, H. Secondary organic environmental pollutants which are generated during purification processes. **Whorkshop** “Pollution prevention technologies for developing countries. 1992.

GUO, Y.; ZHANG, X.; WENG, W. H.; HAN, G. Structure and properties of nitrogen-doped titanium dioxide thin films grown by atmospheric pressure chemical vapor deposition. **Thin Solid Films**, v. 515, p. 7117–7121, 2007.

HERRMANN, J. M.; Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. **Catalysis Today**, v. 53, p. 115 – 119, 1999.

HIDAKA, H.; YAMADA, S.; SUENAGA, S.; KUBOTA, H.; SERPONE, N.; PELIZZETTI, E.; GRATZEL, M. Photodegradation of surfactants. V. Photocatalytic degradation of surfactants in the presence of semiconductor particles by solar exposure. **Journal of Photochemistry and Photobiology. A: Chemical**, v. 47, p. 103 – 112, 1989.

HOFFMANN, M. R. MARTIN, S. T. CHOI, W. BAHNEMANN, D. W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, p. 69-96, 1995.

HORIKAWA, T.; KATOH, M.; TOMIDA, T. Preparation and characterization of nitrogen-doped mesoporous titania with high specific surface area. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 110, p. 397–404, 2008.

HOUAS, A.; BAKIR, I.; KSIBI, M.; ELALOUI, E. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 96, p. 479-490, 1999.

HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Management**, v. 13, p. 361 – 377, 1993.

IKEZAWA, S; HOMYARA, H. Applications of TiO₂ film for environmental purification deposited by controlled electron beam-excited plasma. **Thin Solids Films**, v. 386, p. 173-176, 2001.

ILIEV, V.; TOMOVA, D.; BILYARSKA, L, TYULIEV, G. Influence of the size of gold nanoparticles deposited on TiO₂ upon the photocatalytic destruction of oxalic acid. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 263p. 32-38, 2007.

ISHIKI, R, R.; ISHIKI, H. M.; TAKASHIMA, K. Photocatalytic degradation of imazethapyr herbicide at TiO₂/H₂O interface. **Chemosphere**, v. 58, p. 1461-1469, 2005.

JIAGUO, Y.; MINGHUA, Z.; BEI, C.; XIUJIAN, Z. Preparation, characterization and photocatalytic activity of in situ N,S-codoped TiO₂ powders. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 246, p. 176–184, 2006.

JIMENEZ, A. E.; ESTRADA, C. A.; COTA, A. D.; ROMAN, A. Photocatalytic degradation of NaDBS using solar energy. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 60, p. 85-95, 2000.

JINGJING, X.; YANHUI, A.; DEGANG, F.; CHUNWEI, Y. A simple route to synthesize highly crystalline N-doped TiO₂ particles under low temperature. **Journal of Crystal Growth**, v. 310, 4319–4324, 2008.

JIRAPAT, A.; PUANGRAT, K.; SUPAPAN, S. Visible light absorption ability and photocatalytic oxidation activity of various interstitial N-doped TiO₂ prepared from different nitrogen dopants. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, p. 253–261, 2009.

KUMMAR, K. V.; SIVANESAN, S. Equilibrium data, isotherm parameters and process design for partial and complete isotherm of methylene blue onto activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v.134, p. 237 – 244, 2006.

KUNDU, S.; GUPTA, A. K. Arsenic adsorption onto iron oxide-coated cement (IOCC): Regression analysis of equilibrium data with several isotherms models and their optimization. **Chemical Engineering Journal**, v. 122, p. 93-106, 2006.

LABITZKE, K.; MACCORMICK, M. P. Stratospheric Temperature Increases due to Pinatube Aerosols. **Geophysical Research Letters**, v. 19, p. 207-210, 1992.

LACHEB, H.; PUZENAT, E.; HOUAS, A.; KSIBI, M.; ELALOUI, E.; GUILLARD, C.; HERRMANN, J. M. Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania, **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 39, p. 75-90, 2002.

LAMB, H. H. **Há 30 a Terra se esfria**. Rio de Janeiro: Fundação Getúlio Vargas, 1975, p. 37 – 47.

LEE, E. J. H.; RIBEIRO, C.; LONGO, E.; LEITE, E. R. Growth kinetics of tin oxide nanocrystal in colloidal suspensions under hydrothermal conditions. **Chemical Physics Letters**, v. 328, p. 229-235, 2006.

- LENOBLE, J. **Atmospheric Radiative Transfer**. Hampton, VA: A Deepak, 1993, 532 p.
- LIU, C.; QIANG, Z.; ADAMS, C.; TIAN, F.; ZHANG, T. Kinetics and mechanism for degradation of dichlorvos by permanganate in drinking water treatment. **Water Research**, v. 43, p. 3435–3442, 2009.
- MALATO, S.; AGUEERA, A., 2004. Detoxification of pesticide in water using solar photocatalysis. ACS Symp. Series, 863 (Pesticide contamination and Detoxification), pp. 113-126.
- MEULENKAMP, E. A. Size Dependence of the Dissolution of ZnO Nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry. B**, v. 102, p. 7764-7769, 1998.
- MINABE, T.; TRYK, D. A.; SAWUNYAMA, P.; KIKUCHI, Y.; HASHIMOTO, K.; FUJISHIMA, A. TiO₂-mediated photodegradation of liquid and solid organic compounds. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 37, p. 53-62, 2000.
- MINERO, C.; PELIZZETTI, E.; MALATO, S.; BLANCO, J. Large solar photocatalytic water decontamination: effect of operational parameters. **Solar Energy**, v. 56, p. 421 – 428, 1996.
- MILLS, A.; HILL, G.; BHOPAL, S.; PARKIN, I. P. Thick titanium dioxide films for semiconductor photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: chemistry**, v. 160, p. 185-194, 2003.
- MORE, A. T.; VIRA, A.; FOGEL, S. Bacteria in an aquifer simulator. **Environment Science and Technology**, v. 23, p. 403-406, 1989.
- MOREIRA, R.F.P.M.; SAUER, T.P.; CASARIL, L.; HUMERES, E. Mass transfer and photocatalytic degradation of leather dye using TiO₂/UV. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 35, p. 821-829, 2005.
- MUELLER, C. G. Luz e Visão. Rio de Janeiro: José Olympio, 1968, 241 p.
- MURADOV, N. Z. Solar detoxification of nitroglycerin-contaminated water using immobilized titania. **Solar Energy**, v. 56, p. 471 – 477, 1994.
- MURUGANANDHAM, M.; SWAMINATHAN, M. Photocatalytic decolourisation and degradation of Reactive Orange 4 by TiO₂-UV process. **Dyes and Pigments**, v. 68, p. 133 – 142, 2006.
- NIGAM, P.; BANAT, I. M.; SINGH, D.; MARCHANT, R. Microbial process for the decolorization of textile effluent containing azo, diazo and reactive dyes. **Process Biochemistry**, v. 31, p. 435-442, 1996.
- NIGAM, P.; MARCHANT, R. Selection of a substratum for composing biofilm system of a textile-effluent decolorizing bacteria. **Biotechnology Letters**, v. 17, p. 993-996, 1995.
- NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. TiO₂-fixed bed reactor for water decontamination using solar light. **Solar Energy**, v. 52, p. 471 – 477, 1996.
- NORMA ISO DIS 21348. Disponível em:
http://www.abnt.org.br/imagens/imprensa/Editais_e_afins_Boletim/Bol_072007_Normas_ISO_IEC.pdf.

NUTZ, T.; HAASE, M. Wet-Chemical Synthesis of Doped Nanoparticles: Optical Properties of Oxygen-Deficient and Antimony-Doped Colloidal SnO₂. **Journal of Physical Chemistry. B**, v. 104, p. 8430-8437, 2000.

OCHUMA, I. J.; FISHWICK, R. P.; WOOD, J.; WINTERBOTTOM, J. M. Optimisation of degradation conditions of 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene in water and reaction kinetics analysis using a cocurrent downflow contactor photocatalytic reactor. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 73, p. 259-268, 2007.

OLIVEIRA, E. C. M. Desinfecção de efluentes sanitários tratados através da radiação ultravioleta. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, 2003.

OLLIS, D. F.; PELIZZETTI, E.; SERPONE, N. Heterogeneous photocatalysis in the environment: application to water purification in "Photocatalysis: Fundamentals and Applications". Serpone N. and Pelizzetti E. (eds.), Wiley, New York, p. 604 – 637, 1989.

O'NEILL, P. **Environmental Chemistry**. 1. Ed. Londres: George Allen & Unwin Ltd., p. 232, 1985.

PENG, F.; CAI, L.; YU, H.; WANG, H.; YANG, J. Synthesis and characterization of substitutional and interstitial nitrogen-doped titanium dioxides with visible light photocatalytic activity. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 181, p. 130–136, 2008.

PENN, R. L.; BANFIELD, J. F. Morphology development and crystal growth in nanocrystalline aggregates under hydrothermal conditions: insights from titania. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 63, p. 1549-1557, 1999.

QOURZAL, S.; TAMIMI, M.; ASSABBANE, A.; ICHOU, Y. A. Photocatalytic degradation and adsorption of 2-naphthol on suspended TiO₂ surface in a dynamic reactor. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 286, p. 62-628, 2005.

RAGAI, J.; LOFTI, W.; Effect of preparative pH and ageing media on the crystallographic transformation of amorphous TiO₂ to anatase and rutile. **Colloids and Surfaces**, v. 61, p. 97-109, 1991.

RAJESHWAR, K. J. Photoelectrochemistry and the environment. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 25, p. 1067-1082, 1995.

RANE, K.; MHALSIKER, R.; YIN S.; SATO, T.; KULK, C. Visible light-sensitive yellow TiO_{2-x}N_x and Fe-N co-doped Ti_{1-y}Fe_yO_{2-x}N_x anatase photocatalysts. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 179, 3033–3044, 2006.

RIBEIRO, S. K. **Transporte e mudanças climáticas**. Rio de Janeiro: Vozes, 1986.

RIBEIRO, C.; LEE, E. J. H.; GIRALDI, T. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E.; LEITE, E. R. Study of Synthesis Variables in the Nanocrystal Growth Behavior of Tin Oxide Processed by Controlled Hydrolysis. **Journal of Physical Chemistry. B**, v. 108, p.15612-15617, 2004.

SANKAR, M.; ACHARYA, P. K.; BATTACHARYA, B. Modeling the adsorption kinetics of some priority organic pollutants in water from diffusion and activation energy parameters. **Journal of Colloid and interface Science**, v. 266, p. 28-32, 2003.

SANO, T.; NEHISHI, N.; KOIKE, K.; TAKEUCHI, K.; MATSUZAWA, S. Preparation of a visible light-responsive photocatalyst from a complex of Ti^{4+} with a nitrogen-containing ligand. *Journal of Materials chemistry*. **Journal of Materials Chemistry**, v. 14, p. 380 – 384, 2004.

SATO, S.; NAKAMURA, R.; ABE, S. Visible-light sensitization of TiO_2 photocatalysts by wet-method N doping. **Applied Catalysis A: General**, v. 284, 131-137, 2005.

SAUER, T.P.; CASARIL, L.; OBERZINER, A. L. B.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M. Advanced oxidation processes applied to tannery wastewater containing Direct Black 38 – Elimination and degradation Kinetics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 135, p. 274-279, 2005.

SEKAR, M.; SAKTHI, V.; RENGARAJ, S. Kinetics and equilibrium adsorption study of Lead (II) onto activated carbon prepared from coconut Shell. **Colloid and Interface Science**, v. 279, p.307 – 313, 2004.

SHEN, H.; MI, L.; XU, P.; SHEN, W.; WANG, P. Visible-light photocatalysis of nitrogen-doped TiO_2 nanoparticulate films prepared by low-energy ion implantation. **Applied Surface Science**, v. 253, p. 7024–7028, 2007.

SHINYA, H; WATARU, T.; YOSHINORI, N. Effective photocatalytic decomposition of VOC under visible-light irradiation on N-doped TiO_2 modified by vanadium species. **Applied Catalysis A: General**, v. 340, 98–104, 2008.

SPADARO, J. T.; GOLD, M. H.; RENGANATHAN, V.; Degradation of azo dyes by the lignin-degrading fungus *Phanerochaete chrysosporium*. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 58, p. 2397-2401, 1992.

SPERLING, M. V. Comparison among the most frequently used systems for wastewater treatment in developing countries. **Water Science Technology**, v. 33, p. 59-72, 1996.

SURI, R. P. S.; LIU, J.; HAND, D. W.; CRITENDEN, J. C.; PERRAM, D. L.; MULLINS, M. E. Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water. **Water Environment Research**, v. 65, p. 665-673, 1993.

SUWA, Y.; INAGAKI, M.; NAKA, S. Polymorphic transformation of titanium dioxide by mechanical grinding. **Journal of Materials Science**, v. 18, p. 1397-1405, 1984.

TANAKA, K.; PADERMPOLE, K.; HISANAGA, T. Photocatalytic degradation of commercial azo dyes. **Water Research**, v. 34, n. 1, p. 327 – 333, 2000.

TANG, W. Z.; AN, H. UV/ TiO_2 Photocatalytic oxidation of commercial dyes in aqueous solutions. **Chemosphere**, v. 31, p. 4157 – 4170, 1995.

THAMMANOON, S.; SIRIPOM, L.; SUMAETH, C. Comparative investigation of mesoporous- and non-mesoporous-assembled TiO_2 nanocrystals for photocatalytic H_2 production over N-doped TiO_2 under visible light irradiation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p. 5947- 5957, 2008.

TOOR, A. P.; VERMA, A.; JOTSHI, C. K.; BAJPAI, P. K.; SINGH, V. Photocatalytic degradation of Direct Yellow 12 dye using UV/ TiO_2 in shallow pond slurry reactor. **Dyes and Pigments**, v. 68, p. 53 – 60, 2006.

VAN WELL, M.; DILLERT, R. H. G.; BAHNEMANN, D. W.; BENZ, V. W.; MUELLER, M. A. A novel nonconcentrating reactor for solar water detoxification. **Journal of Solar Energy and Engineering**, v. 119, p. 114 – 119, 1997.

VANICEK, K. **UV index for the Public**. Brussels: COST-713 Action, 1999, 26.

VOHRA, M. S.; DAVIS, A. P. Photocatalytic oxidation: the process and its practical applications. Proceedings of the twenty-fifth Mid-Atlantic Industrial Waste conference. Edited by Allen P. Davis – Univrsity of Maryland, 1993.

XI, W.; GEISSEN, S.U. Separation of titanium dioxide from photocatalytically treated water by cross-flow microfiltration. **Water Research**, v. 35, p. 1256-1262, 2001.

YAMADA, K.; YAMANE, H.; MATSUSHIMA, S.; NAKAMURA, H.; SONODA, S.; MIURA, S.; KUMADA, K.. Photocatalytic activity of TiO₂ thin films doped with nitrogen using a cathodic magnetron plasma treatment. **Thin Solid Films**, v. 516, p. 7560–7564, 2008.

YING, J. Y. Preface to the Special Issue: Sol–Gel Derived Materials. *Chemistry Materials*, v. 9, p. 2247-2248, 1997.

YU, H.; ZHENG, X.; YIN, Z.; TAO, F.; FANG, B.; HOU, K. Preparation of nitrogen-doped TiO₂ nanoparticle catalyst and its catalytic activity under visible light. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 15, p. 802–807, 2007.

WANG, Y.Q.; YU, X.J.; SUNA, D.Z. Synthesis, characterization, and photocatalytic activity of TiO_{2-x}N_x nanocatalyst **Journal of Hazardous Materials**, v. 144, p. 328–333, 2003.

WOODS, S. L.; FERGUSON, J. F.; BENJAMIN, M. M. Characterization of chlorophenol and chloromethoxybenzene biodegradation during anaerobic treatment. **Environment Science Technology**, v. 23, n. 1, p. 62 – 68, 1989.

ZAMORANO, F. C. B. Observações da radiação UV-B em Punta Arenas-Chile e efeitos do buraco na camada de ozônio. Dissertação em Geofísica Espacial) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José do Campos, 1997.

ZANDERNA, A. W.; RAO, C. N. R.; HONIG. The anatase-rutile transition. Part 1. – Kinetics of the transformation of pure anatase. **Transactions of the Faraday Society**, v. 54, p. 1069 – 1073, 1958.

ZHAO, L.; JIANG, Q.; LIAN, J. Visible-light photocatalytic activity of nitrogen-doped TiO₂ thin film prepared by pulsed laser deposition. **Applied Surface Science**, v. 254, p. 4620–4625, 2008.

ZHOU, S.; GAMWEITNER, G.; NIEDERBERGER, M.; ANTONIETTI, M. Dispersion behavior of zirconia nanocrystals and their surface functionalization with vinyl group-containing ligands. **Langmuir**, v. 23, p. 9178-9187, 2007.

ZILLE, A. 2005 Laccase reactions for têxtil applications. Tese de Doutorado em Engenharia Têxtil, área de conhecimento de Química Têxtil. Escola de Engenharia. Universidade do Minho, Portugal. 2005.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas- UNICAMP, p. 319-326, 1998.