

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

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCRISTAIS
DE TiO₂ VIA PROCESSO HIDROTÉRMICO E SUA
ATIVIDADE NA FOTODEGRADAÇÃO DE UM
CORANTE DA INDÚSTRIA COUREIRA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Gabriela Carvalho Collazzo

**Santa Maria, RS, Brasil
2009**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCRISTAIS DE
TiO₂ VIA PROCESSO HIDROTÉRMICO E SUA ATIVIDADE
NA FOTODEGRADAÇÃO DE UM CORANTE DA INDÚSTRIA
COUREIRA**

Por

Gabriela Carvalho Collazzo

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

2009

**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

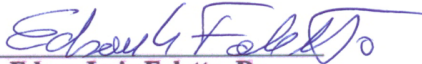
**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCRISTAIS DE
TiO₂ VIA PROCESSO HIDROTÉRMICO E SUA ATIVIDADE
NA FOTODEGRADAÇÃO DE UM CORANTE DA INDÚSTRIA
COUREIRA**

elaborada por

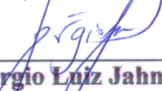
Gabriela Carvalho Collazzo

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

COMISSÃO EXAMINADORA:



Edson Luiz Foletto, Dr.
(Presidente/Orientador)



Sérgio Luiz Jahn, Dr. (UFSM)



Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira, Dr. (UFSC)

Santa Maria, 30 de novembro de 2009.

Dedico aos meus pais José Newton e Cláudia.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela conquista de mais este desafio e oportunidades concedidas.

Aos meus pais José Newton e Cláudia, e irmãs Carolina e Camila, pelo amor, carinho, dedicação, apoio e compreensão nos momentos difíceis e importantes.

Agradeço, em especial, ao Professor Dr. Edson Luiz Foletto, pela excelente orientação, pela confiança, amizade, paciência nas correções e compreensão. Aprendi muito com sua dedicação e disciplina ao trabalho.

Obrigada pela oportunidade!

Ao Professor Dr. Sérgio Luiz Jahn, pela co-orientação neste trabalho.

Aos amigos Gabrieli Borhz, Daniele Michelotti, Ana Paula Bernardi, Sharlene Marins, Simone Sartori, Jocelaine Carnelutti, e a todos os amigos que de alguma forma estiveram presente nesse momento da minha vida, pela amizade, companheirismo, aprendizagem constante, incentivo e força em todos os momentos.

Aos colegas do PPGEPro, que embora não citados, me ajudaram, merecem meu respeito e meus agradecimentos.

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

Aos professores Lúcio Dorneles do Departamento de Física da UFSM e Neftali Carreño do Laboratório de Materiais e Catálise do Centro de Microscopia da UFPEL, pelas análises de caracterização as quais foram muito importantes para continuidade deste trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos da Universidade Federal de Santa Maria, seus professores e funcionários.

“Um cientista deve, acima de tudo, ser como uma criança. Se ele vê algo, deve dizer o que está vendo, independentemente daquilo ser o que ele imaginava ver ou não. Ver primeiro, testar depois. Mas sempre ver primeiro. Senão, você só vai ver o que espera ver.”
Douglas Adams

RESUMO

Neste trabalho foi realizada a síntese do catalisador TiO_2 utilizando o método hidrotérmico em diferentes condições de síntese a fim de estudar a influência do tempo e temperatura de síntese sobre as propriedades físicas do material. A síntese do dióxido de titânio foi baseada na rota desenvolvida por Venkatachalam *et al.* (2007), onde a etapa de calcinação foi substituída pelo tratamento hidrotérmico. Esse tratamento foi realizado em períodos reacionais de 6, 12, 24 e 36 h e em diferentes temperaturas (150 e 200°C), mantendo constante a composição molar do meio reacional. Os materiais obtidos foram caracterizados por difração de raios-X, fluorescência de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia no infravermelho, espectroscopia na região do UV-visível e adsorção de nitrogênio pelo método BET. Os resultados do presente trabalho demonstraram a obtenção de nanopós de dióxido de titânio na forma anatase pura, com alta área superficial e tamanho de cristalitos em escala nanométrica.

Para os estudos de adsorção e atividade fotocatalítica do material, foi escolhido o catalisador sintetizado a 200°C e 12 h. O corante modelo para os testes de adsorção e ensaios de atividade foi o corante Direct Black 38. Para o estudo de adsorção do material foram utilizadas soluções aquosas do corante em diferentes concentrações iniciais, e realizados estudos sobre a cinética, equilíbrio e parâmetros termodinâmicos deste processo de adsorção. Soluções sintéticas de corante com volumes fixos foram preparadas e adicionadas uma concentração de 1 g/L de TiO_2 . Uma avaliação da capacidade de adsorção do corante pelo TiO_2 mostrou que o melhor ajuste dos dados foi descrito através da classificação de Giles, pela curva do tipo-S. Dos parâmetros termodinâmicos observou-se que o processo de adsorção é endotérmico, com forças fracas de Van der Waals atuando, em função do baixo valor de ΔH° obtido (5,60 KJ/mol). Com relação aos valores positivos de ΔG° obtidos, conclui-se que a contribuição entálpica foi superior à contribuição entrópica. O dióxido de titânio comercial (P25-Degussa) foi utilizado como catalisador em um ensaio comparativo de fotocatalise com o material sintetizado. A degradação fotocatalítica do corante DB38 foi estudada para diferentes concentrações iniciais de corante e diferentes concentrações de catalisador. As condições de ensaio foram: pH 2,5, temperatura 25°C e volume de solução de 400 mL, em reator do tipo batelada com o catalisador em suspensão. O óxido produzido apresentou eficiente atividade catalítica na degradação do azocorante em solução aquosa, sendo similar à do TiO_2 comercial (P25-Degussa). Este estudo de fotocatalise heterogênea mostrou que a concentração inicial de corante influencia na taxa de degradação significativamente, e que a variação da concentração do catalisador na faixa de 0,25 a 1,00 g/L pouco influencia sobre a taxa de degradação.

ABSTRACT

This work reports the synthesis of TiO₂ catalyst using the hydrothermal method at different synthesis conditions in order to study the influence of time and temperature on the physical properties of the material. The synthesis of titanium dioxide was based on the route of synthesis developed by Venkatachalam et al. (2007), where the calcination stage was replaced by hydrothermal treatment. The synthesis of titanium dioxide was performed at different reaction times (6, 12, 24 and 36 h) and at different temperatures (150 and 200°C) and the molar composition of the reaction. The resultant powder was characterized by X-ray diffraction, X-ray fluorescence, scanning electron microscopy, infrared spectroscopy, spectroscopy of the UV-visible and nitrogen adsorption BET method. This work obtaining nanopowders of titanium dioxide phase anatase with high surface area and nano-sized crystallites.

For studies of adsorption and photocatalytic activity of the material was chosen as the catalyst synthesized at 200°C and 12 h. The model dye for adsorption and activity was the dye Direct Black 38. For the adsorption tests were used of the aqueous solution of azodye Direct Black 38 at different initial concentrations and studies on the kinetics, equilibrium and thermodynamic parameters of adsorption. Synthetic dye solutions with fixed volumes were prepared and added to a concentration of 1 g/L TiO₂. An evaluation of the adsorption capacity on TiO₂ showed the best fit of the data was obtained from the classification of Giles, through the curve of S-type. The thermodynamic parameters, it was observed that the adsorption process is endothermic, with weak forces of the Van der Waals acting, according the low value of the ΔH° obtained (5.60 KJ/mol). With respect to positives values obtained of the ΔG° concluded that the contribution was higher than enthalpy to the entropy contribution.

The commercial titanium dioxide (P25-Degussa) was used as catalyst in a comparative test with photocatalytic material synthesized. The photocatalytic degradation of dye DB38 was studied for different initial concentrations of dye and different concentrations of catalyst, under conditions pH 2.5, temperature 25°C and fixed volume of 400 mL solution in a batch type reactor with the catalyst in suspension. The oxide produced showed efficient catalytic activity in the degradation of azodyes in aqueous solution, is similar to that of commercial TiO₂ (P25-Degussa). This study of heterogeneous photocatalysis has shown that the initial concentration of dye influences the rate of degradation significantly, and that the variation of the concentration of catalyst in the range between 0.25 and 1.00 g/L has little influence on the rate of degradation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Classificação das isothermas de Giles <i>et al.</i> (1974).....	28
Figura 2. Processos Oxidativos Avançados, formas de obtenção de radicais hidroxil.	36
Figura 3. Representação esquemática da geração elétron-lacuna na superfície do semicondutor, onde A' é a espécie aceptora e D a espécie doadora de elétrons.	47
Figura 4. Estruturas cristalinas do TiO_2 : rutilo (A), anatase (B) e bruquita (C).....	54
Figura 5. Fluxograma da rota de síntese.....	59
Figura 6. Representação esquemática dos equipamentos usados nos ensaios de fotocatalise .	62
Figura 7. DRX das amostras sintetizadas a temperaturas de (a) 150°C e (b) 200°C em diferentes tempos reacionais.....	64
Figura 8. DRX da amostra de TiO_2 comercial P25 da marca Degussa.	65
Figura 9. Isotherma de adsorção/dessorção de N_2 para as amostras sintetizadas a (a) e (b) 200°C e (c) e (d) 150°C em tempos reacionais de 6 e 36 h.	67
Figura 10. Espectro na região do infravermelho para TiO_2 sintetizado a temperatura de (a) 150°C e (b) 200°C em diferentes tempos reacionais.	68
Figura 11. Aspecto morfológico do pó de TiO_2 sintetizado (a) 200°C e (b) 150°C em tempo reacional de 12 h.....	69
Figura 12. Espectro de absorbância em função do comprimento de onda para um filme fino de dióxido de titânio, da amostra sintetizada a 200°C e 12 h.	69
Figura 13. Gráfico $(F(R''),hv)^{1/r'}$ em função de hv para determinação da energia de <i>bandgap</i> do material sintetizado.....	72

Figura 14. Curva de calibração para o corante Direct Black 38, para diferentes concentrações de soluções a pH 2,5 e temperatura de 25°C.	73
Figura 15. Cinética de adsorção do DB38 sobre TiO ₂ para diferentes concentrações iniciais de corante. Condições experimentais: $C_{adsorvente} = 1$ g/L, pH = 2,5, temperatura = 25°C.	74
Figura 16. Isoterma de Langmuir para adsorção do corante DB38 sobre TiO ₂	75
Figura 17. Isoterma de Freundlich para adsorção do corante DB38 sobre TiO ₂	76
Figura 18. Isoterma de adsorção do corante Direct Black 38. Condições experimentais: $C_{adsorvente} = 1$ g/L, pH = 2,5, temperatura = 25°C.	77
Figura 19. Gráfico R_L em função da concentração inicial de corante. Condições experimentais: $C_{adsorvente} = 1$ g/L, pH = 2,5, temperatura = 25°C.	78
Figura 20. Cinética para o modelo de pseudo-primeira ordem. Condições experimentais: $C_{adsorvente} = 1$ g/L, pH = 2,5, temperatura = 25°C.	79
Figura 21. Cinética para o modelo de pseudo-segunda ordem. Condições experimentais: $C_{adsorvente} = 1$ g/L, pH = 2,5, temperatura = 25°C.	80
Figura 22. Comparação dos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem com os dados experimentais do processo de adsorção.	83
Figura 23. Gráfico q (mg/g) em função do tempo ($\text{min}^{0,5}$).	84
Figura 24. Gráfico Bt em função do tempo.	85
Figura 25. Gráfico q (mg/g) em função de t (min) para solução de corante Direct Black 38 com concentração inicial de 200 mg/L.	86
Figura 26. Gráfico $\ln K_D$ em função de $1/T$ (K^{-1})	87
Figura 27. Degradação fotocatalítica do Direct Black 38 em função do tempo de irradiação. Condições experimentais: $C_o=100$ mg/L, $C_{catalisador}=1$ g/L, pH = 2,5, temperatura = 25°C. ...	88
Figura 28. Efeito da concentração inicial sobre a fotodegradação do DB38 para diferentes concentrações iniciais de corante. Condições experimentais: $C_{catalisador} = 1$ g/L, pH = 2,5, temperatura = 25°C.	89
Figura 29. Gráfico $\ln (C_o/C)$ em função do tempo de irradiação. Condições experimentais: $C_{catalisador} = 1$ g/L, pH = 2,5, temperatura = 25°C.	91
Figura 30. Gráfico ro em função de C_o para a degradação do DB38 a diferentes concentrações iniciais. Condições experimentais: $C_o = 25-95$ mg/L, $C_{catalisador} = 1$ g/L, pH = 2,5, temperatura = 25°C.	92
Figura 31. Gráfico de C_o/ro em função de C_o	94
Figura 32. Dependência da taxa inicial de degradação do DB38 sobre a concentração do catalisador TiO ₂ no sistema.	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Potencial de oxidação eletroquímica (POE).....	35
Tabela 2. Informações sobre o corante Direct Black 38.....	58
Tabela 3. BET, tamanho médio de poro, tamanho do cristalito e volume total de poros para as amostras de TiO ₂ obtidas para diferentes condições de tratamento.	65
Tabela 4. Composição química da amostra sintetizada a 200°C e 12 h (% de óxidos, em massa).	72
Tabela 5. Constantes de equilíbrio para o corante Direct Black 38 a 25°C.....	76
Tabela 6. Valores de K_1 e r_1^2	79
Tabela 7. Valores de K_2 , h , $qe_{calculado}$ e r_2^2 para todas as concentrações.....	80
Tabela 8. Expressões cinéticas para o cálculo de (q) para o modelo de pseudo-primeira ordem	82
Tabela 9. Expressões cinéticas para o cálculo de (q) para o modelo de pseudo-segunda ordem	82
Tabela 10. Coeficientes de correlação (K_i) para o modelo de difusão intrapartícula.	84
Tabela 11. Parâmetros termodinâmicos para adsorção de corante sobre dióxido de titânio ($C_0 = 200\text{mg/L}$, $C_{ads} = 1\text{ g/L}$, $V_{sol} = 100\text{ mL}$, tempo 60 min)	88
Tabela 12. Valores de k_{app} e correspondentes ro	92

SIMBOLOGIA

A	Absorbância
A'	Espécie aceptora de elétrons
A''	Largura a meia altura da amostras
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
Bt	Uma função matemática de F
C	Concentração de corante na fase fluida
C_{cat}	Concentração de catalisador
C_e	Concentração de corante no equilíbrio
C_o	Concentração inicial de corante
D	Espécie doadora de elétrons
D'	Tamanho de cristalito
E^o	Potencial de oxidação eletroquímica
E_g	Energia de <i>bandgap</i>
F	Fração de soluto adsorvida em um tempo t
K'	Constante de Sherrer
K_D	Coefficiente de distribuição linear de adsorção
K_L	Constante relacionada a energia de adsorção
K_F	Capacidade de adsorção
K_i	Constante de difusão intrapartícula
k_I	Constante de equilíbrio de adsorção

k_2	Constante de velocidade de adsorção
kr	Constante da taxa de reação
K_{LH}	Constante de adsorção do reagente
M	Massa
M'	Íon metálico
P	Largura a meia altura do padr
P/P_0	Pressão relativa
$R'H$	Espécies orgânicas
R	Constante universal dos gases
R''	Reflectância
R_L	Fator de separação ou parâmetro de equilíbrio
S'	Coefficiente de espalhamento
S_{BET}	Área superficial
T	Temperatura
V	Volume de solução
V_r	Fração volumétrica das espécies adsorventes
d	Densidade
e_{BC}^-	Elétron foto gerado na banda de condução
h	Taxa inicial de adsorção
h_{BV}^+	Lacuna foto gerada na banda de valência
$h\nu$	Energia do fóton de radiação incidente
k	Constante de absorção
q	Quantidade de corante adsorvido por massa de adsorvente
q_0	Capacidade máxima de adsorção
q_e	Capacidade máxima de adsorção no equilíbrio
t	Tempo
t'	Espessura do filme
r	Taxa de oxidação do corante
r_0	Taxa inicial de degradação fotocatalítica do corante
kr	Constante da taxa de reação
I/n	Intensidade de adsorção
ΔS°	Varição da entropia
ΔH°	Varição da entalpia

ΔG°	Variação da energia livre de Gibbs
λ	Comprimento de onda
α	Coefficiente de absorção
β	Largura do pico a meia altura
θ	Posição do pico

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	16
1.1 Introdução	16
1.2 Estrutura da dissertação	17
1.3 Objetivos	18
1.3.1 Objetivo Geral.....	18
1.3.2 Objetivos Específicos.....	18
CAPÍTULO 2	19
2.1 A indústria de curtimento do couro	19
2.1.1 Processo produtivo e o meio ambiente.....	20
2.1.2 Uso de corantes no processo de tingimento.....	20
2.2 Processo de remoção de poluentes por adsorção	23
2.2.1 Cinética de adsorção.....	24
2.2.2 Equilíbrio da adsorção.....	24
2.2.3 Mecanismo de adsorção.....	28
2.2.4 Termodinâmica do processo de adsorção.....	33
2.3 Processos de Oxidação Avançados	35
2.3.1 Radiação Ultravioleta (UV).....	37
2.3.2 H ₂ O ₂ e H ₂ O ₂ /UV.....	38
2.3.3 Ozonização.....	39
2.3.4 Processo Fenton e Foto-Fenton.....	43
2.3.5 Fotocatálise Heterogênea.....	45
2.4 Morfologia e síntese de TiO₂	54

CAPÍTULO 3	57
3.1 Materiais	57
3.1.1 Síntese do TiO ₂	57
3.1.2 Corante	57
3.2 Metodologia	58
3.2.1 Preparo das soluções aquosas de corante	58
3.2.2 Metodologia de síntese do TiO ₂	58
3.2.3 Caracterização do TiO ₂	60
3.2.4 Metodologia dos ensaios de adsorção	60
3.2.5 Metodologia dos ensaios de atividade fotocatalítica.....	61
CAPÍTULO 4	63
4.1 Síntese e caracterização do TiO₂	63
4.2 Considerações sobre Adsorção	73
4.2.1 Curva de calibração para a relação concentração de corante e absorbância	73
4.2.2 Cinética de adsorção.....	74
4.2.3 Equilíbrio da adsorção.....	75
4.2.4 Modelos cinéticos.....	78
4.2.5 Termodinâmica do processo de adsorção.....	86
4.3 Considerações sobre Fotocatálise	88
4.3.1 Comparação com o TiO ₂ (P25-Degussa)	88
4.3.2 Efeito da concentração inicial do corante	89
4.3.3 Taxa inicial de degradação fotocatalítica	90
4.3.4 Efeito da concentração de catalisador	94
CAPÍTULO 5	96
5.1 Conclusões sobre a síntese do TiO₂	96
5.2 Conclusões sobre a adsorção e fotocatalise	96
5.3 Sugestões para trabalhos futuros	97
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	98
ANEXOS	111

CAPÍTULO 1

1.1 Introdução

As atividades industriais cresceram muito nos últimos anos e atraíram novos problemas devido à eliminação de rejeitos tóxicos, provenientes de resíduos gerados pela indústria. A eliminação desses resíduos é atualmente um dos mais importantes assuntos em controle de poluição.

Atividades industriais que consomem muita água no seu processo industrial, geralmente geram um elevado volume de efluentes como, por exemplo, a indústria têxtil e de curtumes. A maior dificuldade no tratamento desses efluentes é devido à presença de elevadas quantidades de compostos orgânicos de baixa biodegradabilidade como, por exemplo, os corantes, o que torna difícil o tratamento desses efluentes pelos processos tradicionais.

Este fato, associado às exigências mais restritas de padrões de descarga de efluentes, têm levado a esforços de pesquisadores por métodos de tratamento mais eficientes. Inúmeros processos têm sido relatados, como exemplo, a adsorção em carvão ativado, o tratamento eletroquímico e a nanofiltração. Entretanto, a grande maioria desses processos ocorre somente através da transferência de massa da fase líquida para a fase sólida, gerando um resíduo sólido não menos ambientalmente impactante.

Em relação à indústria de curtimento de couros, um grande número de produtos químicos, tais como surfactantes, ácidos, corantes, agentes taninos naturais ou sintéticos, óleos sulfonados, sais, etc., são aplicados durante as diversas etapas do processo para transformar a pele animal em produto inalterável e imputrescível. Considerando a grande quantidade e a baixa biodegradabilidade de tais produtos químicos, o tratamento do efluente de curtume representa um sério problema ambiental e tecnológico. Muitos destes compostos orgânicos são persistentes ao tratamento químico convencional e biológico. Por esta razão, outros métodos, como os processos oxidativos avançados (POAs), estão sendo estudados como uma alternativa aos clássicos processos físico-químicos e biológicos, ou como um processo complementar para aumentar a degradação dos poluentes.

Desta forma, a combinação de vários processos de tratamento está atualmente mudando. Processos biológicos estão disponíveis comercialmente e são mais baratos, tanto em

investimentos quanto em custo operacional, do que processos oxidativos avançados. Recentemente, os processos oxidativos avançados emergem como métodos potencialmente poderosos para transformar poluentes em substâncias menos nocivas. Nos POAs, o sucesso do tratamento se dá pela oxidação de compostos através da geração de radical hidroxil que podem destruir completamente muitos compostos orgânicos tóxicos contidos nos efluentes, formando dióxido de carbono, água e íons inorgânicos. Entre estes processos podemos citar: Fotocatálise Heterogênea, H_2O_2/UV , O_3/UV , O_3/H_2O_2 , Fenton e Foto-Fenton além de outros processos combinados.

Dentre os POAs destaca-se a fotocatálise heterogênea, processo que envolve reações de degradação de compostos por radicais formados na superfície de sólidos semicondutores pela irradiação de radiação UV. Entre as principais vantagens em se utilizar reações heretogêneas estão, amplo espectro de compostos orgânicos que podem ser degradados, o fotocatalisador pode ser reutilizado e a radiação solar que pode ser empregada.

Os fotocatalisadores comumente utilizados são sólidos semicondutores tais como, TiO_2 , ZnO , SnO_2 , WO_3 , ZnS , CdS , $CdTe$, que podem ser utilizados tanto em suspensão quanto imobilizada. O catalisador mais estudado é o dióxido de titânio, pois é capaz de atuar como oxidante e redutor, e isso diferencia a fotocatálise heterogênea dos demais processos nos quais apenas a oxidação da matéria orgânica é possível.

1.2 Estrutura da dissertação

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

O primeiro capítulo trata da relevância do tema a ser abordado na dissertação, os objetivos gerais e específicos, bem como da estruturação do estudo. No segundo capítulo é apresentada uma revisão bibliográfica sobre a indústria de curtimento do couro, o processo de remoção de poluentes por adsorção e os processos oxidativos avançados. O terceiro capítulo traz o procedimento experimental empregado no trabalho. No quarto capítulo a análise dos resultados, juntamente com a sua discussão, estão apresentadas. O quinto capítulo apresenta as conclusões deste trabalho e algumas sugestões para o desenvolvimento de pesquisas futuras.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo Geral

O objetivo principal deste trabalho é sintetizar e caracterizar o dióxido de titânio obtido por processo hidrotérmico e investigar a sua atividade catalítica na fotodegradação de um corante da indústria coureira.

1.3.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar o dióxido de titânio (TiO_2) através do método hidrotérmico em diferentes condições reacionais (tempo e temperatura);
- Avaliar a influência do tempo e temperatura de tratamento hidrotérmico sobre as propriedades físicas do material;
- Caracterizar o material através de técnicas difração de raios-X (DRX), área superficial (BET), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia na região do infravermelho, espectroscopia na região do UV-visível e fluorescência de raios-X;
- Realizar um estudo de adsorção do material, equilíbrio, cinética, mecanismo e 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 (TiO_2) e comparar com o produto comercial TiO_2 (P25-Degussa);
- Determinar a velocidade de degradação do azocorante Direct Black 38 (DB38), através do processo de fotocatalise heterogênea
- Estudar as condições operacionais do processo de fotocatalise, avaliando o efeito da concentração inicial do corante e concentração de catalisador.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentada uma revisão bibliográfica abrangendo a indústria de curtimento de couro, o processo de remoção de poluentes por adsorção e os processos oxidativos avançados.

2.1 A indústria de curtimento do couro

O Brasil é um dos maiores produtores e exportadores de couro e calçados do mundo, com um expressivo mercado interno, que absorve 70% da produção nacional, a qual se desenvolve em diversos pólos produtores regionais, com diferentes condições econômicas, históricas e culturais (CORRÊA, 2001). O setor coureiro no Brasil é considerado o terceiro maior produtor e exportador de couros do mundo, atrás apenas dos Estados Unidos e da União Européia, com produção anual de cerca de 45 milhões de couros (ALVES *et al.*, 2009).

Historicamente, no Brasil, o setor iniciou suas atividades no século 19 no Rio Grande do Sul, com o surgimento e o fortalecimento de muitos curtumes implantados por imigrantes alemães e italianos que aproveitaram a grande disponibilidade de peles, oriundas inicialmente das charqueadas e, mais tarde, dos frigoríficos (CORRÊA, 2001).

São vários os setores que utilizam couro como matéria-prima de seus produtos, primordialmente de vestuário, automobilístico, mobiliário e de calçados, mas a composição do destino da produção da indústria curtidora foi mudando ao longo do tempo.

A produção do couro caracteriza-se por gerar grandes quantidades de resíduos que, muitas vezes, são dispostos de forma inadequada contribuindo para a deterioração rápida dos recursos naturais e do meio ambiente (ALVES *et al.*, 2009).

2.1.1 Processo produtivo e o meio ambiente

A indústria do couro é normalmente considerada uma das indústrias mais poluidoras e dentre os seus poluentes estão presentes os compostos orgânicos e compostos inorgânicos. Segundo Colombo (2005), os processos de produção de couro indicam que a indústria de curtumes é potencialmente muito poluidora e que trabalha com grandes volumes de água. Há etapas na produção em que são utilizados cerca de 200% de água sobre o peso de peles a serem tratadas.

Segundo Konzen (2006), verifica-se uma crescente preocupação da sociedade em geral com os problemas ambientais. A resolução desses problemas ambientais exige medidas e ações proativas por parte das empresas e também por parte do estado. Essas ações incluem planejamento, supervisão, desenvolvimento e implantação de projetos de recuperação de áreas degradadas, de reuso de resíduos industriais, de reuso de recursos hídricos, entre outras.

Desta forma, verifica-se que água é um insumo importante na operação dos curtumes (na formulação dos banhos de tratamento e nas lavagens das peles) e dependendo da sua produção e do local onde opera, o impacto de consumo nos mananciais da região pode ser significativo.

2.1.2 Uso de corantes no processo de tingimento

Atualmente, aproximadamente 10.000 corantes são produzidos em escala industrial. Destes, cerca de 2.000 encontram-se disponíveis para a indústria têxtil e coureira. No Brasil, das aproximadamente 20 t/ano de corantes consumidos por estas indústrias, cerca de 20 % são descartados como efluentes. A principal fonte desta perda corresponde à fixação incompleta dos corantes à fibra durante o processo de tingimento (GUARATINI e ZANONI, 2000; WEBER e STICKNEY, 1993).

Corantes compreendem dois componentes principais: o grupo cromóforo, responsável pela cor que absorve luz solar, e o grupo funcional que permite a fixação nas fibras do tecido (DURÁN *et al.*, 2000). Corantes do tipo azo são muito utilizados no tingimento de vários materiais naturais e sintéticos (CHACÓN *et al.*, 2006) e causam particular preocupação

ambiental devido ao grande consumo mundial, além de seus produtos de degradação, como aminas aromáticas tóxicas, e sua baixa taxa de remoção durante os tratamentos convencionais (DOMÍNGUES *et al.*, 2005).

Corantes azo são caracterizados pela dupla ligação entre as moléculas de nitrogênio (-N=N-) presente na estrutura molecular do corante. A cor deste corante é determinada pelas ligações azo e estão associados aos grupos cromóforos, sendo esses corantes, de difícil biodegradabilidade (TANG e AN, 1995). Os corantes azo constituem a maior e mais importante classe de corantes orgânicos sintéticos usados na indústria têxtil e coureira (POULIOS e AETOPOULOU, 1999).

Os corantes são classificados em (TROTMAN, 1975):

- Corantes básicos: também conhecidos como corantes catiônicos. São solúveis em água. Os corantes básicos dividem-se em diversas classes químicas: azo, antraquinona, triazina, oxima, acridina e quinolina.

- Corantes ácidos: são também chamados de corantes aniônicos. Muitos dos corantes ácidos são sais de ácido sulfônico. Quimicamente, os corantes ácidos são classificados em azo, antraquinona, trimetilmetano, xanteno, quinolina e ftalocianinas.

- Corantes diretos: também chamados de corantes substantivos. São corantes aniônicos solúveis em água e diferem dos corantes ácidos e básicos por apresentarem alta afinidade por fibras celulósicas. A maioria são azo-compostos, similares a constituição dos corantes ácidos, não existindo uma clara delimitação entre as duas classes. São aplicados em fibras celulósicas, viscosa e polinósica.

- Mordentes: neste grupo incluem-se muitos corantes naturais e sintéticos. O corante se liga à fibra têxtil por meio de um mordente, o qual pode ser uma substância orgânica ou inorgânica. O mordente inorgânico mais comumente utilizado é o cromo, na forma de óxido e o mordente orgânico é o ácido tânico. São aplicados no tingimento de fibras celulósicas, protéicas e poliamidas.

- Corantes ao enxofre: uma característica principal desta classe é presença de enxofre na molécula. São insolúveis em água, mas dissolve em uma solução de sulfito de sódio ou hidrossulfito de sódio que atua como agente redutor.

- Corantes de cuba: são corantes insolúveis em água e podem ser convertidos em compostos leuco-solúveis por ação de um meio alcalino (NaOH) e agente redutor, como o hidrossulfito de sódio. Esses corantes têm afinidade com a celulose, são absorvidos pela fibra

e, subseqüentemente, oxidados em presença de ar em um pigmento insolúvel no interior da fibra.

- Corantes azóicos: são obtidos no interior das fibras, no momento da reação de tingimento, a partir da aplicação de dois componentes, um de cada vez, naftol e uma base. Esses corantes podem ser aplicados em fibras celulósicas, seda, viscosa e poliamida.

- Corantes dispersos: são denominados corantes não-iônicos. São suspensões de compostos orgânicos finamente divididos insolúveis em água. São aplicados em fibras sintéticas, como poliéster, nylon, diacetato de celulose e fibras acrílicas.

- Corantes reativos: são compostos que contém um ou mais grupos reativos capazes de formarem ligações covalentes com um átomo de oxigênio, nitrogênio ou enxofre, provenientes de substratos como fibras celulósicas, fibras protéicas e poliamidas.

Os corantes mais utilizados na indústria de couros são os corantes ácidos, básicos, diretos e reativos. O uso desses corantes, no processo de tingimento da indústria de couro, proporciona cor intensa e aumento na toxicidade dos efluentes que quando liberados em grande escala causam uma poluição ambiental de alto risco. Por esse motivo, devem receber atenção especial no processo de tratamento de efluentes (FORGACS *et al.*, 2004).

Do ponto de vista ambiental, a remoção da cor dos efluentes é um dos grandes problemas enfrentados pelo setor têxtil e coureiro. Alguns desses corantes são altamente perigosos (ZHU *et al.*, 2000). Em particular, os corantes são identificados como os compostos mais problemáticos em efluentes têxteis e de curtumes por serem de difícil remoção, alta solubilidade e baixa biodegradabilidade (LEE *et al.*, 1999). A elevada estabilidade biológica dos corantes dificulta sua degradação pelos sistemas de tratamento convencionais (normalmente lodo ativo) empregados pelas indústrias.

A contaminação de rios e lagos, por estes compostos, provoca além da poluição visual, sérios danos à fauna e flora. Com suas intensas colorações, os corantes restringem a passagem de radiação solar, diminuindo a atividade fotossintética natural, provocando alterações na biota aquática e causando toxicidade aguda e crônica destes ecossistemas (ZANONI e CARNEIRO, 2001). Devido a estas implicações ambientais, vários processos têm sido utilizados visando a eliminação desses contaminantes, como por exemplo, a adsorção e sistema com lodo ativado, pois associam baixo custo e elevadas taxas de remoção. Além disto, em alguns casos, por não se tratar de um método destrutivo, possibilita a recuperação do corante sem perda de sua identidade química (AL-DEGS *et al.*, 2000).

Atualmente, o adsorvente que apresenta maior capacidade de adsorção, sendo amplamente utilizado para o tratamento de efluentes, é o carvão ativado. Entretanto, devido às perdas durante o processo de recuperação do adsorvente, sua utilização torna-se onerosa. Além disso, em função de sua superfície ser quimicamente positiva, o processo de adsorção de corantes de caráter catiônico é limitado (OLIVEIRA *et al.*, 2002).

Para o tratamento de efluentes contendo estes corantes, o processo de lodos ativados geralmente é ineficiente. Normalmente a adsorção em carvão ativado e a coagulação por um agente químico são aplicadas. Contudo, esses métodos simplesmente transferem o corante da água para o sólido (TANAKA *et al.*, 2000).

Devido a essas limitações, novos processos de remoção e/ou degradação destes compostos em efluentes têxteis têm sido testados (KUNZ *et al.*, 2002). Os processos oxidativos, como o tratamento com ozônio (PERALTA-ZAMORA *et al.*, 1999), fotocatalise heterogênea (POULIOS e AETOPOULOU, 1999) e via sistema Fenton (COSTA *et al.*, 2003), baseiam-se no emprego de agentes oxidantes destinados a acelerar a degradação destes compostos.

2.2 Processo de remoção de poluentes por adsorção

Adsorção de corantes em solução aquosa é um fenômeno de superfície que envolve a remoção do corante (adsorbato) por meio de um material (adsorvente). O processo de adsorção tem sido geralmente classificado em adsorção física (fisissorção) e química (quimissorção). No primeiro tipo, as forças são interações fracas de Van der Waals, e o calor de adsorção é inferior a 40 KJ/mol. Na quimissorção, as moléculas são quimicamente ligadas à superfície do adsorvente e o calor desenvolvido durante este tipo de adsorção é comparável à de uma reação química (maior que 80 KJ/mol) (WEDLER, 1976). Etapas de liberação dos componentes adsorvidos incorrem sobre o fenômeno de dessorção.

Decorrentes das possibilidades de interações em diferentes níveis, devido às naturezas dos componentes das fases fluidas e dos materiais sólidos adsorventes, os processos de adsorção e dessorção podem ser utilizados para a operacionalização de processos de separação, em catálise, como técnicas analíticas e em tratamentos de remoção de impurezas e

subprodutos. Em estudos de fotocatalise heterogênea, é importante saber as características em termos de adsorção do material usado como fotocatalisador, principalmente em relação a sua capacidade máxima de adsorção. Por este motivo, será realizado um estudo aprofundado sobre a adsorção de corante sobre um fotocatalisador.

Caracterizado o potencial de materiais para aplicação como adsorvente, busca-se viabilizar suas aplicações como agentes determinantes nos processos adsorptivos. Para tais fins, orientam-se seus usos em termos cinéticos e de equilíbrio, e capacidades adsorptivas significantes para determinadas interações adsorvente-adsorbato.

2.2.1 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção descreve a velocidade com a qual as moléculas do adsorbato são adsorvidas pelo adsorvente. Esta velocidade depende das características físico-químicas do adsorbato (natureza do adsorbato, peso molecular e solubilidade), do adsorvente (natureza e estrutura de poros) e da solução (pH, temperatura e concentração) (SCHNEIDER, 2008). O mecanismo de adsorção de um adsorbato em sólidos porosos pode ser descrito como contato entre as moléculas do adsorbato e a superfície externa do adsorvente, adsorção nos sítios da superfície externa, difusão das moléculas do adsorbato nos poros e adsorção das moléculas do adsorbato nos sítios disponíveis na superfície interna.

2.2.2 Equilíbrio da adsorção

O equilíbrio é a peça mais importante para a compreensão do processo de adsorção, pois proporciona testar os dados físico-químicos na aplicabilidade do processo de adsorção (ISMADJI e BHATIA, 2002). Os modelos de isotermas mais adequadas são as isotermas de Langmuir e Freundlich.

A seguir, serão descritas algumas isotermas de adsorção.

- Isoterma de Langmuir

Irving Langmuir (1916), um químico americano, desenvolveu um modelo de equilíbrio relacionando a quantidade de soluto adsorvido em uma superfície com a concentração do soluto na solução.

Este modelo é baseado nas seguintes hipóteses (KUMAR e SIVANESAN, 2006):

- As forças de interação entre as moléculas adsorvidas são desprezíveis;
- Cada sítio pode ser ocupado por apenas uma molécula;
- Todas as moléculas são adsorvidas sobre um número fixo de sítios;
- A adsorção máxima corresponde a saturação da monocamada com moléculas de soluto sobre a superfície, onde a energia de adsorção é constante e não ocorre migração do adsorbato no plano da superfície do adsorvente.

A equação que descreve a isoterma de Langmuir é (FIGUEIREDO *et al.*, 2000; MALIK, 2004):

$$qe = \frac{qo \times K_L \times Ce}{1 + K_L \times Ce} \quad (1)$$

Linearizando a equação (1):

$$\frac{1}{qe} = \frac{1}{qo} + \frac{1}{K_L \times qo \times Ce} \quad (2)$$

Onde, qo é a capacidade máxima de adsorção correspondente ao recobrimento de uma monocamada na superfície (mg/g), qe é a capacidade máxima de adsorção no equilíbrio (mg/g), Ce é a concentração de corante no equilíbrio (mg/L) e K_L é a constante relacionada à energia de adsorção (L/mg).

Então, plotando os valores de $1/qe$ em função de $1/Ce$, através do coeficiente angular da reta determina-se os valores de K_L e através do coeficiente linear obtém-se o valor de qo .

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.*, 1999):

$$R_L = \frac{1}{1 + (K_L \times C_o)} \quad (3)$$

Onde C_o é a concentração inicial de corante em mg/L.

O parâmetro R_L indica a forma de isoterma do seguinte modo:

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

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).

- Isoterma de Freundlich

Herbert Max Finley Freundlich (1906), um físico-químico alemão, apresentou uma isoterma de adsorção empírica para uma adsorção não ideal em superfícies heterogêneas, bem como para uma adsorção em multicamada. A equação que descreve a isoterma de Freundlich é (MALIK, 2004; VADIVELAN e KUMAR, 2005):

$$qe = K_F \times Ce^{(1/n)} \quad (4)$$

Linearizando a equação (4):

$$\log qe = \log K_F + \frac{1}{n} \times \log Ce \quad (5)$$

Onde, q_e é a capacidade máxima de adsorção no equilíbrio (mg/g), C_e é a concentração de corante no equilíbrio (mg/L), K_F é capacidade de adsorção (mg/g) e $1/n$ é a intensidade de adsorção (L/g).

- Isotermas segundo a classificação de Giles

Giles *et al.* (1974) classificaram as isotermas de adsorção baseado nas inclinações iniciais e curvaturas. As classes das isotermas se definem em alta afinidade (*H*), Langmuir (*L*), constante de partição (*C*), e de forma sigmoideal (*S*) e quatro subgrupos (1, 2, 3 e 4). As isotermas de Giles são mostradas na Figura 1.

As isotermas do tipo *S* (sigmoideal) apresentam uma curvatura inicial voltada para cima, pois as interações adsorvente - adsorbato são mais fracas que as interações adsorbato - adsorbato e solvente - adsorvente. As isotermas do tipo-*S* tem duas causas. Em primeiro lugar, forças atrativas entre soluto-soluto na superfície pode causar adsorção cooperativa que leva a forma *S*. Em segundo lugar, a adsorção de um soluto pode ser inibida por uma reação concorrente dentro da solução, como uma reação com um ligante de complexação.

As isotermas do tipo *L* (de Langmuir) possuem curvatura inicial voltada para baixo devido à diminuição da disponibilidade dos sítios ativos.

As isotermas do tipo *H* (“*high affinity*”) aparecem quando o adsorbato tem grande afinidade pelo adsorvente. A quantidade adsorvida inicial é alta e logo após o equilíbrio é alcançado.

As isotermas do tipo *C* (“*constant partition*”) possuem um início linear indicando que o número de sítios ativos é constante.

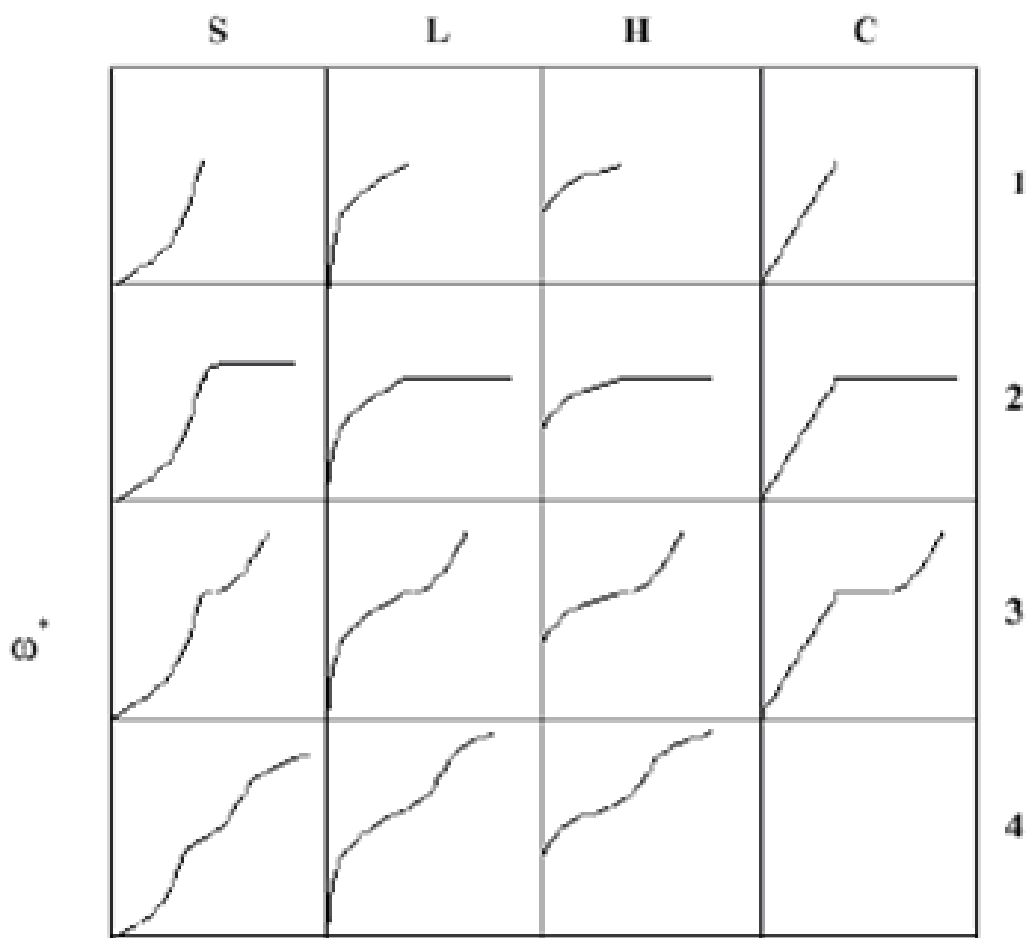


Figura 1. Classificação das isotermas de Giles *et al.* (1974).

2.2.3 Mecanismo de adsorção

A partir de uma perspectiva para interpretar os dados experimentais, a previsão da etapa limitante é fator importante a ser considerado no processo de adsorção (SARKAR *et al.*, 2003). Embora estudos de cinética e equilíbrio ajudem a identificar o processo de adsorção, é necessário prever os mecanismos de adsorção.

Geralmente, usa-se modelos cinéticos diferenciais como pseudo-primeira e segunda ordem para prever o mecanismo que envolve o processo de adsorção, embora diversos modelos cinéticos possam ser utilizados para descrever a adsorção de um adsorbato sobre um adsorvente.

Para um processo de adsorção sólido-líquido, a transferência de soluto é normalmente caracterizada por uma transferência de massa externa (difusão na camada limite) ou difusão intrapartícula ou ambos. A dinâmica de adsorção pode ser descrita por três etapas consecutivas, que são as seguintes (CHOONG *et al.*, 2006): transporte de soluto da solução através do filme líquido para a superfície externa do adsorvente, difusão do soluto no poro do adsorvente e adsorção de soluto sobre a superfície no interior dos poros do adsorvente.

A seguir, os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, difusão intrapartícula e modelo de Boyd são descritos. A velocidade global de adsorção será controlada pela etapa mais lenta. No entanto, o controle poderá ser distribuído entre mecanismo de transporte intrapartícula e transporte externo.

- Pseudo-primeira ordem

Atualmente, o modelo de pseudo-primeira ordem tem sido amplamente utilizado para sistemas de adsorção, pois permite a representação dos dados experimentais para grande parte dos sistemas adsorvente/adsorbato (VADIVELAN e KUMAR, 2005).

$$\frac{dq}{dt} = k_1(qe - q) \quad (6)$$

Onde, k_1 é a constante de velocidade que representa a taxa de adsorção (min^{-1}), q é a quantidade de corante adsorvido (mg/g) em um tempo t e qe é a quantidade de corante adsorvido no equilíbrio (mg/g).

Linearizando a equação (6) integrada tem-se:

$$\log(qe - q) = \log(qe) - \frac{k_1 \times t}{2,303} \quad (7)$$

Se ao plotarmos os valores de $\log (qe-q)$ em função do tempo obtivermos uma reta significa que os dados experimentais podem ser representados por esse modelo matemático. Assim, o valor da inclinação da reta representa o valor de k_1 e o coeficiente linear o valor de $\log qe$.

- Pseudo-segunda ordem

Os dados cinéticos para o processo de adsorção podem ser representados pela equação que descreve o modelo cinético de pseudo-segunda ordem, embora este modelo não tenha um significado físico se ajusta a vários sistemas. A equação que descreve o modelo segue (VADIVELAN e KUMAR, 2005; GÓMEZ *et al.*, 2007):

$$\frac{dq}{dt} = k_2(qe - q)^2 \quad (8)$$

Onde, k_2 representa a constante da velocidade de adsorção (mg/g.min), q é a quantidade de corante adsorvido (mg/g) em um tempo t e qe é a quantidade de corante adsorvido no equilíbrio (mg/g).

Integrando a equação (8) e aplicando as condições de contorno $t = 0$ e $q = 0$, $t = t$ e $qe = q$, tem-se a equação (9):

$$q = \frac{qe^2 \times k_2 \times t}{1 + qe \times k_2 \times t} \quad (9)$$

Linearizando a equação (9) por inversão tem-se:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 \times qe^2} + \frac{1}{qe} \times t \quad (10)$$

A constante k_2 é utilizada para calcular a taxa inicial de adsorção (h), onde h é expresso em (mg/g.min) em um tempo tendendo a zero (FERNADEZ *et al.*, 1995):

$$h = k_2 qe^2 \quad (11)$$

Logo a equação (11) pode ser reescrita como:

$$q = \frac{t}{\frac{1}{h} + \frac{1}{qe}} \quad (12)$$

Plotando os valores de t/q (min.g/mg) em função do tempo (min), determinamos os valores de k_2 , $qe_{calculado}$.

- Modelo difusão intrapartícula

O modelo descrito por Weber e Morris (GÜRSSES *et al.*, 2006; SCHNEIDER, 2008) é utilizado para sistemas onde há a possibilidade de difusão intrapartícula ser a etapa limitante do processo de adsorção.

A constante para a difusão intrapartícula (K_i) é determinada através da equação dada por Weber e Morris (KARACA *et al.*, 2004):

$$q = (K_i \times t^{0.5}) \quad (13)$$

Onde, q é quantidade de corante adsorvido por massa de adsorvente (mg/g), t é o tempo (min) e K_i é a constante de difusão intrapartícula (mg/g.min^{1/2}).

A formulação matemática é realizada considerando um processo de difusão em geometria cilíndrica ou esférica, e difusão convectiva na solução do adsorbato. É assumido que a resistência à transferência de massa é importante apenas no início do processo (UMA *et al.*, 2009).

A constante K_i pode ser determinada plotando q em função de $t^{0.5}$. Se a equação de Weber-Morris satisfaz uma relação linear com os dados experimentais, então o processo de adsorção é controlado somente pela etapa de difusão intrapartícula. Se representar multilinearidade, então duas ou mais etapas controlam o processo (UMA *et al.*, 2009). Estes gráficos geralmente têm dupla natureza, ou seja, partes curvas iniciais e partes lineares finais. É explicado pelo fato de que as primeiras partes curvas são efeitos de difusão na camada limite enquanto que a segunda parte linear é devido aos efeitos da difusão intrapartícula ou no poro. Uma extrapolação das partes lineares interceptando o eixo y é proporcional à espessura da camada limite (MARKOVSKA *et al.*, 2001). Se a intersecção for um valor alto, maior será o efeito da camada limite (UMA *et al.*, 2009; SANKAR *et al.*, 1999).

- Modelo Cinético de Boyd

Os dados cinéticos experimentais podem ser analisados utilizando a expressão cinética de Boyd. Essa expressão cinética prediz a atual etapa limitante envolvida no processo de adsorção para diferentes sistemas adsorbato/adsorvente. A expressão cinética de Boyd é dada por (VADIVELAN e KUMAR, 2005):

$$F = 1 - (6\pi^2) \exp(-Bt) \quad (14)$$

e

$$F = q / q_0 \quad (15)$$

Onde, q_0 é a quantidade de corante adsorvido em um tempo infinito (mg/g) e q representa a quantidade de corante adsorvida em um tempo t , F representa a fração de soluto adsorvida em um tempo t , e Bt é uma função matemática de F .

Substituindo a equação (15) na equação (14), e simplificando a equação (14), resulta:

$$1 - F = (6 / \pi^2) \exp(-Bt) \quad (16)$$

Ou:

$$Bt = -0,4977 - \ln(1 - F) \quad (17)$$

Os valores de Bt para diferentes tempos de contato podem ser calculados usando a equação (17). Os valores de Bt calculados podem ser plotados em função do tempo. O gráfico Bt em função do tempo é utilizado para identificar quem limita a adsorção se é a difusão no filme ou a difusão no poro. Se os dados apresentarem linearidade e passarem através da origem o processo de adsorção é controlado pela difusão intrapartícula. Se os dados têm comportamento linear e o ajuste dos pontos não passar pela origem confirma que o transporte externo governa o processo de adsorção (SARKAR *et al.*, 2003).

2.2.4 Termodinâmica do processo de adsorção

Termodinâmica é uma ciência que estuda as interações de energia nas quais as variações de temperaturas são importantes. A termodinâmica permite determinar a direção nas quais vários processos físicos e químicos irão ocorrer.

O estudo da termodinâmica de adsorção consiste na determinação das grandezas: variação da energia livre de Gibbs (ΔG°), variação da entalpia (ΔH°) e variação da entropia (ΔS°). Geralmente, a entropia e a energia livre de Gibbs são consideradas para a determinação

da espontaneidade do processo, sendo que, altos valores negativos de ΔG° , indicam uma adsorção favorável e altamente energética (SCHNEIDER, 2008).

A variação da energia livre de Gibbs no processo de adsorção é determinada pela equação clássica de Van't Hoff (UMA *et al.*, 2009; SANKAR *et al.*, 1999):

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_D \quad (18)$$

A variação da energia livre de Gibbs está também relacionada à variação da entropia e o calor de adsorção a uma temperatura constante de acordo com a equação (19):

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (19)$$

Combinando as equações (18) e (19), tem-se:

$$\ln K_D = \frac{\Delta G^\circ}{RT} = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \times \frac{1}{T} \quad (20)$$

Onde, ΔG° é a variação da energia livre de Gibbs (KJ/mol), ΔH° é a variação da entalpia (KJ/mol), ΔS° é a variação da entropia (J/mol.K), T temperatura (K), R constante universal dos gases ($8,314 \cdot 10^{-3}$ KJ/mol.K) e K_D (qe/Ce) é o coeficiente de distribuição linear da adsorção.

Plotando valores experimentais de $\ln K_D$ em função de $1/T$ (K^{-1}) pode-se obter uma função da qual o coeficiente angular permite a determinação de ΔH° e o coeficiente linear permite a determinação de ΔS° . A aplicação dos valores na equação (19) permite o cálculo de ΔG° .

2.3 Processos de Oxidação Avançados

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são tecnologias extremamente eficientes para destruição de compostos orgânicos de difícil degradação. Podem ser consideradas tecnologias limpas, pois não há a formação de subprodutos sólidos e nem a transferência de fase dos poluentes (DEZOTTI, 2003).

Durante as duas últimas décadas, com o objetivo de aumentar a biodegradabilidade e também aumentar a eficiência dos tratamentos biológicos subseqüentes, os processos de oxidação avançados (O_3 , O_3/H_2O_2 , UV, UV/ O_3 , UV/ H_2O_2 , $O_3/UV/H_2O_2$, Fe^{2+}/H_2O_2) têm sido estudados para tratar poluentes orgânicos encontrados no solo, água e efluentes industriais (BALCIOGLU e ÖTKER, 2003).

Entre os POAs, os sistemas combinados UV/ TiO_2/H_2O_2 e UV/ Fe^{2+}/H_2O_2 são considerados por alguns autores como os mais promissores para a remediação de águas contaminadas. Estes envolvem a geração de radicais hidroxil e tem um alto potencial de oxidação. A Tabela 1 mostra o potencial de oxidação para diferentes agentes oxidantes. Estes radicais hidroxil atacam moléculas orgânicas pela substituição do átomo de hidrogênio ou pela adição de O_2 . Na presença destes radicais as moléculas orgânicas são totalmente mineralizadas à dióxido de carbono e água (SARRIA *et al.*, 2002).

Tabela 1. Potencial de oxidação eletroquímica (POE).

Agente oxidante	POE (V)
Radical hidroxil, HO^\bullet	2,80
Oxigênio (atômico), O^\bullet	2,42
Ozônio, O_3	2,08
Peróxido de Hidrogênio, H_2O_2	1,78
Oxigênio (molecular), O_2	1,23

Fonte: BALAKRISHNAN *et al.*, (2002).

A versatilidade dos POAs está no fato de radicais hidroxil poderem ser gerados a partir de diferentes caminhos. A Figura 2 mostra os meios atualmente conhecidos para obtenção de radicais hidroxil.

A alta demanda de energia elétrica ou consumo de reagentes químicos são os problemas comuns entre todos os POAs (PERÉS *et al.*, 2002a, 200b). Enquanto, a fotólise direta de O_3 ou H_2O_2 necessita fótons de pequeno comprimento de onda (< 310 nm), a fotocatalise (TiO_2/UV) necessita de fótons com comprimento de onda acima de 380 nm, e o sistema foto-feton pode utilizar fótons com comprimento de onda de 400 nm.

O custo efetivo do tratamento para completa mineralização não é usualmente praticável, e a presença de subprodutos durante e no final do tratamento da água ou efluente parece ser inevitável. Desta forma, a avaliação dos subprodutos é a chave para otimizar cada tipo de tratamento e melhorar o processo global (HERRMANN *et al.*, 1999a).

Contudo, o uso de radiação solar como fonte de energia pode reduzir custos e tornar o processo economicamente viável. Além disso, deve ser enfatizado que os POAs conduzem normalmente a melhores velocidades na destruição de poluentes quando tratamento biológico não é viável (ESPULGAS *et al.*, 2002). Ou seja, apesar dos POAs possuírem no momento instalação e operação a custos mais elevados que as técnicas convencionais, sua aplicação é inevitável para alcançar efetiva degradação e eliminação de poluentes orgânicos (BALCIOGLU e ÖTKER, 2003).

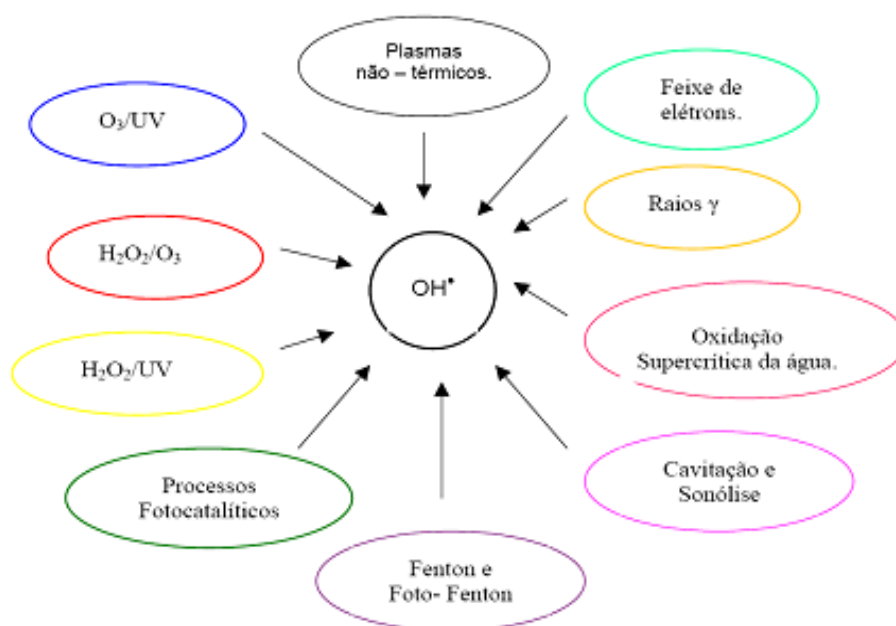


Figura 2. Processos Oxidativos Avançados, formas de obtenção de radicais hidroxil.
Fonte: DEZOTTI, 2003.

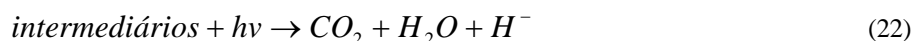
Outro aspecto a ser incluído na discussão dos custos de tratamento é que nem sempre a total destruição de contaminantes através desta técnica é necessária, quando estes processos estão combinados com processos biológicos. Neste caso, o pré-tratamento através de um POA pode resultar em aumento da biodegradabilidade e diminuição da toxicidade para um tratamento biológico complementar, sendo possível alcançar excelentes níveis de degradação a custos mais baixos (FERNÁNDEZ-ALBA *et al.*, 2002). Durán *et al.* (2000) também propuseram o uso de processos fotoquímicos, como um pós-tratamento ou como um processo combinado como uma alternativa interessante, principalmente para a degradação de compostos persistentes. A seguir, segue uma descrição dos processos oxidativos avançados.

2.3.1 Radiação Ultravioleta (UV)

Normalmente este método é usado para desinfecção de águas, sendo pouco estudado para a degradação de compostos orgânicos presentes em efluentes líquidos. Este método é baseado no fornecimento de energia na forma de radiação ultravioleta, a qual é absorvida por moléculas de compostos recalcitrantes que passam para estados mais excitados e tem suficiente tempo para promover as reações (ESPULGAS *et al.*, 2002).

A radiação UV também pode ser usada como um modo complementar da degradação dos compostos orgânicos (R') com sistemas de oxidação avançados.

A fotólise direta envolve a interação da luz com as moléculas, provocando a dissociação destas em fragmentos com a seguinte rota de mecanismo (LEGRINI *et al.*, 1993):



Alguns autores citam a fotólise direta de compostos orgânicos usando somente radiação UV. Em geral, somente radiação UV não é suficiente para alcançar a degradação de compostos orgânicos em efluentes industriais, embora alguma fotodegradação seja esperada acontecer,

dependendo do tipo de composto orgânico (BÉLTRAN *et al.*,1997; GOI e TRAPIDO, 2002). Benitez *et al.* (2002) estudaram a foto-oxidação do carbofurano por radiação UV a 20°C e pH 3,0, com uma concentração inicial de carbofurano de $4,52 \cdot 10^{-4}$ M. Este composto é eficientemente degradado através da fotólise, e a cinética da reação obedece a uma lei de pseudo-primeira ordem.

No caso de efluentes industriais reais, as reações podem ser lentas, como reportado por Béltran *et al.* (1997), onde somente 10% de redução de DQO foi alcançada após 2 horas de radiação UV (UV-lâmpada de vapor de mercúrio de 15 W) no tratamento do efluente proveniente da indústria do processamento de azeitonas.

2.3.2 H₂O₂ e H₂O₂/UV

Peróxido de hidrogênio (H₂O₂) em solução se decompõe formando dois radicais HO• que reagem diretamente com as substâncias químicas presentes no efluente, oxidando-as, como descrito nas reações representadas nas equações (23) e (24).



Este método degrada moléculas orgânicas em CO₂ e H₂O, pelo uso de luz UV na presença de H₂O₂. A degradação é causada pela produção de alta concentração de radicais hidroxil. A luz UV é usada para ativar o H₂O₂, e a taxa de remoção do composto é influenciada pela intensidade da radiação UV, pH, estrutura do composto e a composição do mesmo. Dependendo dos materiais presentes na solução no início da reação e do alcance do tratamento de degradação, alguns subprodutos podem ser formados, tais como, metais, ácidos inorgânicos, ácidos orgânicos e aldeídos orgânicos. A grande vantagem do tratamento fotoquímico é a não produção de lodo e o mau cheiro é reduzido. Este composto fotoreativo

absorve comprimentos de onda menores que 254 nm, sendo seu máximo de absorbância em 220 nm (PERA-TITUS *et al.*, 2004).

A luz UV ativa a quebra do H₂O₂ em dois radicais hidroxil, que são poderosos oxidantes:



Quando o H₂O₂ está em altas concentrações, o mesmo age como um consumidor de radicais HO[•], tornando o processo menos eficiente, como mostram as reações (26) e (27) (PERA-TITUS *et al.*, 2004). Assim a concentração de H₂O₂ deve ser adequada para cada efluente.



Daneshvar *et al.* (2007) estudaram a degradação do 4-nitrofenol utilizando processo de UV/H₂O₂ e encontraram completa degradação deste composto. Shu e Chang (2006) e Hu *et al.* (2008) estudaram a descoloração do azo corante *Acid Black 1* e fotodegradação do metil terc-butil éter (MTBE) através do processo UV/H₂O₂, respectivamente.

2.3.3 Ozonização

O conhecimento do poder oxidativo do ozônio data de praticamente um século. A utilização do ozônio para a desinfecção de água potável é conhecida desde o século passado. Atualmente, o ozônio vem sendo utilizado também para outros fins, como, oxidante no

controle da flora e odor, remoção da cor, remoção de ferro e manganês e no auxílio da floculação (JANKNECHT *et al.*, 2001). O ozônio é um agente de oxidação muito poderoso ($E^o = + 2,07$ V) que pode reagir com a maioria das espécies que contém ligações múltiplas (tais como C=C, C=N, N=N, etc.) (GOGATE e PRANDIT, 2004).

Este composto é produzido por descarga elétrica (plasma frio) no ar ou oxigênio puro e esta reação pode ser catalisada por radiação, ultra-som, H₂O₂ e catalisadores homogêneos. As equações (28) e (29) mostram como o ozônio é gerado:



O ozônio molecular, que é produzido “*in situ*”, reage diretamente com as substâncias orgânicas presentes no meio, oxidando-as. Contudo, a reação direta é seletiva e somente parte dos componentes orgânicos são degradados.

A reação indireta envolve radicais livres. O primeiro passo é o decaimento do ozônio para formar oxidantes secundários como o radical HO[•], de grande poder oxidativo e que reage não seletivamente e imediatamente com compostos presentes em solução, como ilustram as equações (30) e (31):

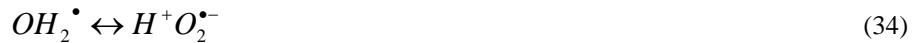
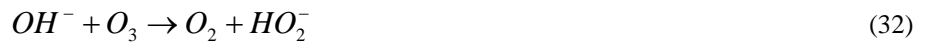


Os radicais formados reagem com as substâncias orgânicas presentes, formando compostos cada vez mais oxidados, de menor massa molar. O processo pode levar a mineralização total das substâncias orgânicas ou intermediários que, muitas vezes, apresentam maior biodegradabilidade (PERA-TITUS *et al.*, 2004).

O processo oxidativo utilizando ozônio muitas vezes pode ser combinado a outros processos como, por exemplo, processos biológicos e membranas. A ozonização pode ser aplicada para polimento de efluentes de indústria têxtil, como pré-tratamento para efluentes que contém recalcitrantes com a finalidade de aumentar a sua biodegradabilidade e possíveis outras combinações.

A decomposição do ozônio em HO^\bullet pode ser ativada via OH^- , H_2O_2 e luz UV ($\lambda < 360$ nm) e metais de transição reduzidos. Combinações como O_3/UV , O_3/H_2O_2 e O_3/OH^- têm sido estudados para o tratamento de vários compostos orgânicos encontrados na água e efluentes industriais. Mais recentemente, processos de ozonização catalisados por metais de transição têm sido investigados para a degradação de poluentes orgânicos (DOMÍNGUES *et al.*, 2005).

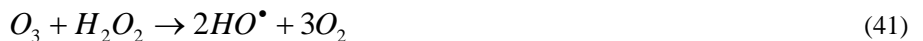
Andreozzi *et al.* (1999) mostraram que a decomposição do ozônio dissolvido em soluções aquosas se desenvolve através da formação de radicais HO^\bullet . No mecanismo de reação, o íon OH^- tem papel importante, conforme descrito nas equações de (32) a (38).





O mecanismo também elucidada o papel exercido pelo peróxido de hidrogênio, sendo que este é formado durante a decomposição do ozônio em solução aquosa. A adição de H₂O₂ na solução aquosa do ozônio aumentará a decomposição de O₃ com a formação de radicais HO[•]. A influência do pH é também evidente, uma vez que no mecanismo de decomposição das espécies ativas é a base conjugada HO₂⁻ cuja concentração é estritamente dependente do pH (ANDREOZZI *et al.*, 1999).

A ozonização fotolítica (O₃/UV) é um método efetivo para a oxidação e destruição de orgânicos tóxicos e refratários em água. Em solução, o ozônio absorve na faixa de comprimento de onda de radiação UV, 254 nm, se decompondo e produzindo uma grande quantidade de radicais HO[•]. Estes radicais, por sua vez, podem recombinar-se, gerando H₂O₂ que também sofre fotólise e pode combinar-se com o O₃, como consequência, tem-se um mecanismo radicalar complexo (PERA-TITUS *et al.*, 2004). As equações (39) a (41) representam essas reações:



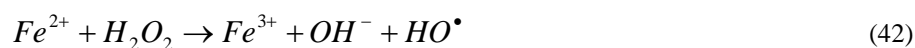
O ozônio, em alguns casos, dependendo da composição química do efluente pode conduzir à formação de intermediários com maior grau de toxicidade (KUNZ *et al.*, 2002; KUNZ *et al.*, 1999). Shu e Chang (2005) estudaram a degradação de seis tipos de corantes,

Acid Orange 10, Acid Red 14, Acid Red 18, Acid Yellow 17, Direct Yellow 4 e Acid Black 1, utilizando O₃, O₃/UV e UV/H₂O₂, onde os três processos foram eficientes.

2.3.4 Processo Fenton e Foto-Fenton

O interesse renovado dos pesquisadores por esse clássico processo Fenton é hoje confirmado pelo número significativo de estudos desenvolvidos para aplicações nos tratamentos dos efluentes (ANDREOZZI *et al.*, 1999). O reagente Fenton é capaz de destruir compostos tóxicos em efluentes tais como fenóis e herbicidas (TOYODA *et al.*, 2000; PELIZZETTI *et al.*, 1990).

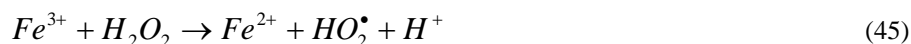
Os reagentes Fenton causam a dissociação do oxidante e a formação de radicais hidroxil altamente reativos que atacam e destroem os poluentes orgânicos (DOMÍNGUES *et al.*, 2005). A produção de radicais HO[•] pelo reagente Fenton ocorre através da reação apresentada na equação (42).



O radical HO[•] pode reagir com o Fe (II) produzindo Fe (III), ou reagir com poluentes orgânicos presentes na solução:



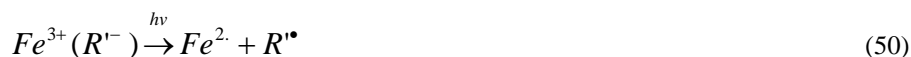
A decomposição de H₂O₂ é catalisada por íons férricos e na reação de Fenton, o H₂O₂ é decomposto em H₂O e O₂ (KAVITHA e PALANIVELU, 2004). Essas são mostradas nas reações (45), (46) e (47).

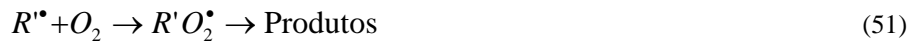


Os radicais HO^{\bullet} formados oxidam as substâncias orgânicas presentes. No caso do reagente Fenton, muitas vezes, esta oxidação não leva a mineralização completa dos poluentes. O material é inicialmente transformado em alguns produtos intermediários que são resistentes às reações de oxidação posteriores. Isto se deve a complexação destes intermediários com os íons Fe (III) e às diversas combinações que podem ocorrer com os radicais HO^{\bullet} (reações competitivas).

O processo Foto-Fenton é um processo onde a velocidade de degradação de poluentes orgânicos é acelerada pela radiação com luz ultravioleta (UV). Além disso, a geração de radicais hidroxil é aumentada quando o sistema é irradiado com luz em comprimento de onda menor do que 390 nm. A mineralização das substâncias orgânicas pode ser conseguida com a combinação das reações Fe (II)/Fe (III)/ H_2O_2 com radiação UV/Visível.

Nesse processo ocorre a regeneração do Fe (II) pela fotólise dos hidróxidos de Fe (III), como mostram as equações (48), (49), (50) e (51) (KAVITHA e PALANIVELU, 2004).





Apesar da grande quantidade de trabalhos dedicados pelos pesquisadores para esses processos, escassas indicações têm sido encontradas sobre aplicações industriais, uma vez que o processo exige um severo controle de pH. Além disso, essa alternativa não solucionaria o grande volume de lodo gerado, com relativos problemas de disposição (ANDREOZZI *et al.*, 1999).

Behnajady *et al.* (2007) estudaram a descoloração do corante *Acid Yellow 23* utilizando processo Fenton e Foto-Fenton, onde obtiveram 90% de remoção utilizando o processo Foto-Fenton, o que o caracteriza como melhor do que o Fenton.

2.3.5 Fotocatálise Heterogênea

As aplicações de fotocatálise heterogênea têm aumentado e apresentando excelentes resultados, mostrando ser uma tecnologia promissora para a degradação de contaminantes orgânicos e inorgânicos. O termo fotocatálise foi introduzido na literatura científica em 1930. Desde então, representa a divisão da química que estuda as reações catalíticas que acontecem sob o efeito da luz, ou seja, fenômeno que relaciona a fotoquímica e a catálise.

Especificamente, fotocatálise é definido como a “aceleração de uma fotoreação pela presença de um catalisador”. Além disso, “o catalisador pode acelerar a fotoreação pela interação com o substrato no seu estado excitado e/ou com um produto primário, dependendo do mecanismo de fotoreação”. A diferença com a catálise convencional é o modo de ativação do catalisador na qual a ativação térmica é substituída por uma ativação fotônica (HERRMANN *et al.*, 1999a).

As reações químicas fotoativadas são caracterizadas por um mecanismo de radicais livres, o qual é iniciado pela interação dos fótons de um nível de energia apropriado com as moléculas da espécie química em solução. Os radicais livres são formados pelo mecanismo fotocatalítico, que acontece na superfície dos semicondutores (como, por exemplo, dióxido de titânio), aumentando substancialmente a taxa de formação destes radicais e, conseqüentemente, as velocidades de degradação (MAZZARION e PICCINI, 1999).

A fotocatalise envolve a ativação de um semicondutor (geralmente TiO_2) por luz solar ou artificial. O processo fotocatalítico se inicia quando a superfície do material semicondutor absorve fótons com energia maior ou igual à diferença entre as energias das bandas de valência e de condução deste material ($E_g = 3,2 \text{ eV}$) (NOGUEIRA e JARDIM, 1998). A absorção desses fótons promove a passagem de elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) do material, gerando lacunas positivas na banda de valência deste sólido.

As espécies portadoras das cargas geradas (e_{BC}^- e h_{BV}^+) formam sítios oxidantes e redutores que podem reagir com espécies doadoras ouceptoras de elétrons adsorvidas na superfície do semicondutor ou presentes na interface sólido-líquido (dupla camada elétrica), ou se recombinar dissipando a energia absorvida e, neste caso, o consumo de elétrons por uma espécie acceptora, é necessário para o balanço de cargas no processo fotocatalítico (HERRMANN *et al.*, 1999a; MAZZARION e PICCINI, 1999). O acceptor de elétrons mais utilizado nesse sistema é o oxigênio, o qual pode ser injetado no meio reacional.

A degradação fotocatalítica do poluente orgânico pode se dar a partir da reação direta de oxidação entre esse composto e a vacância gerada (h_{BV}^+) ou da reação do mesmo com radicais oxidantes (HO^\bullet) formados a partir da reação entre essas vacâncias e as moléculas de água ou íons hidroxila (OH^-) na superfície do semicondutor (POZZO *et al.*, 1997). Uma representação esquemática do semicondutor é mostrado na Figura 3.

As principais vantagens deste processo são: produtos químicos utilizados com baixo custo, não requer aditivo (somente oxigênio do ar), sistema aplicável a baixas concentrações, grande capacidade de deposição para recuperação de metais nobres, ausência de inibição ou baixa inibição pelos íons geralmente presentes na água, total mineralização para muitos poluentes orgânicos e possível combinação com outros métodos de descontaminação (em particular o biológico).

As principais desvantagens da aplicação desta técnica de tratamento são associadas à necessidade de estudos científicos mais aprofundados no que diz respeito: ao projeto dos reatores fotocatalíticos que estão em fase de estudo e ainda possuem um custo elevado, à utilização de energia elétrica pela irradiação UV ao invés da energia solar e possíveis intermediários tóxicos formados através do tratamento.

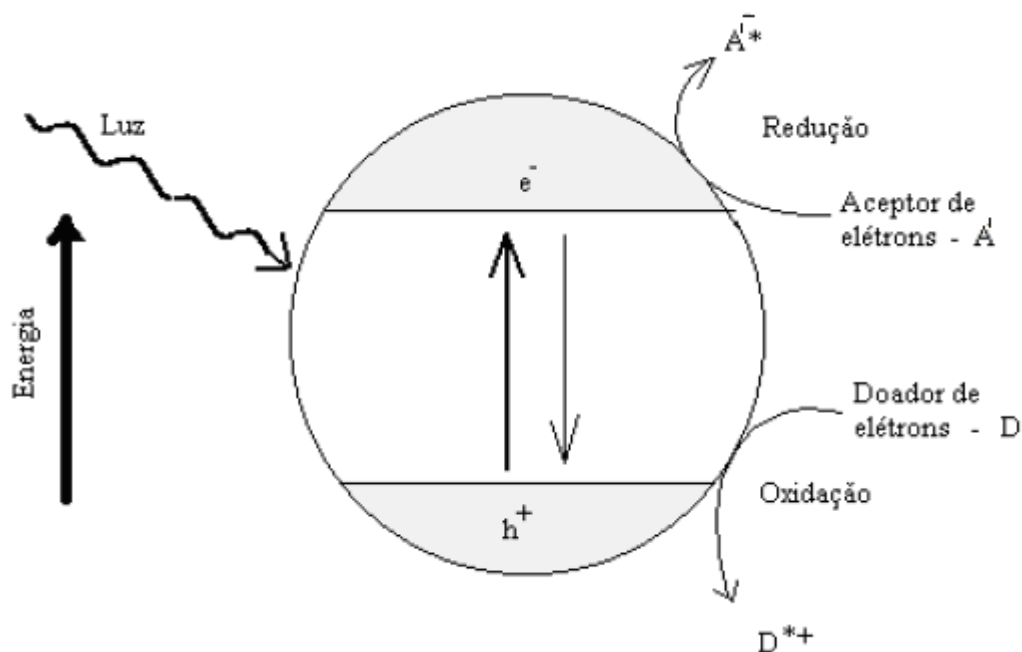


Figura 3. Representação esquemática da geração elétron-lacuna na superfície do semicondutor, onde A' é a espécie aceptora e D a espécie doadora de elétrons. Fonte: NOGUEIRA E JARDIM, 1998.

- Catalisadores

O catalisador para ser efetivo na fotocatalise deve apresentar características de um semicondutor. Os semicondutores são óxidos de metais cristalinos, cuja condutividade elétrica se situa entre a de um material condutor e um material isolante. Os materiais que preenchem essa exigência são os óxidos e sulfetos (GOGATE e PRANDIT, 2004; HOFFMANN *et al.*, 1995). Os fotocatalisadores mais utilizados comumente são: TiO_2 , ZnO , SnO_2 , WO_3 , ZnS , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, SrTiO_3 , CdS , CdTe , que podem ser utilizados tanto em suspensão quanto em fase imobilizada. Alguns estudos têm objetivado a preparação de catalisadores suportados (ALONSO *et al.*, 2002; ZHENG *et al.*, 2000; LAKSHMI *et al.*, 1995).

Os semicondutores são caracterizados por duas bandas de energia, sendo uma banda de valência (baixa energia) e outra de condução (alta energia). A diferença energética entre as bandas de valência e condução é chamada de *bandgap* e consiste em níveis de energia nos quais elétrons não podem existir (EPA, 1998). Para promover um elétron da banda de valência para a banda de condução, nos catalisadores, uma fonte de energia, luz, deve ser incidida sobre esse

material. Essa energia absorvida pelo elétron faz com que este seja capaz de ser promovido, ocorrendo assim, a ativação do catalisador (EPA, 1998; NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

Um bom catalisador deve apresentar elevada área superficial, distribuição uniforme de tamanho de partícula, partículas de forma esférica e ausência de porosidade interna (GALVÉZ *et al.*, 2001). Recentemente, uma série de catalisadores vem sendo desenvolvidos de forma a obter-se uma maior atividade fotocatalítica na degradação de poluentes em efluentes, citados a seguir.

Bhattacharyya e Sharma (2004) estudaram a fotodegradação do corante alaranjado de metila sobre o catalisador TiO₂ suportado sobre adsorventes mesoporosos (MCM-41), microporosos (zeolita β) e argilas pilarizadas, sendo que todos os catalisadores suportados exibiram maior eficiência na remoção do corante em relação ao TiO₂ puro.

Sobana *et al.* (2006) prepararam TiO₂ dopado com prata e compararam a sua atividade como fotocatalisador antes e após a modificação superficial com prata metálica para a degradação do corante azo direto. A presença de prata no TiO₂ melhorou a degradação do corante.

Wang *et al.* (2006) observaram que o tetrasulfonato ftalocianino de cobre II possui uma atividade fotocatalítica muito maior do que a do TiO₂ puro para a decomposição do corante alaranjado de metila.

Lou *et al.* (2006) sintetizaram nanocristais do espinélio estannato de zinco (Zn₂SnO₄) e estudaram suas propriedades fotocatalíticas frente à decomposição de corantes em solução aquosa, e observaram que este material pode decompor os corantes após 2 horas de irradiação e a sua capacidade de degradação de corantes pode atingir cerca de 100%.

Foletto *et al.* (2009) prepararam o Zn₂SnO₄ e verificaram uma atividade fotocatalítica similar à do TiO₂ comercial (P25-Degussa) para a degradação de um corante azo em solução aquosa.

Em particular, semicondutores modificados com metais nobres apresentam-se como materiais promissores para a maximização da atividade em reações fotocatalíticas. Dopagem com íons metálicos tem sido uma rota alternativa em potencial para o melhoramento da fotoatividade do TiO₂ (CAIMEI *et al.*, 2006; COLÓN *et al.*, 2006; KRYUKOVA *et al.*, 2006). Metais nobres dopados ou depositados sobre o TiO₂ podem apresentar vários efeitos sobre a atividade fotocatalítica do TiO₂ por diferentes mecanismos. Os metais nobres agem separadamente ou simultaneamente, dependendo das condições da fotoreação. Eles podem (i) realçar a separação elétron-lacuna, (ii) ampliar a absorção de luz na faixa do visível e realçar a excitação do elétron superficial por ressonância por plasma excitado pela luz visível e (iii)

modificar as propriedades superficiais dos fotocatalisadores (SOBANA *et al.*, 2006). Metais nobres como Pt e Au (SUBRAMANIAN *et al.*, 2001) depositados ou dopados sobre TiO₂ desenvolvem uma grande barreira entre os metais e assim, agem como armadilha de elétrons, facilitando a separação elétron-lacuna e promovem o processo de transferência de elétron interfacial.

Óxido de titânio e óxido de zinco são os mais atrativos fotocatalisadores porque são mais baratos, menos nocivos ao ambiente e fáceis de serem recuperados (PERÉS *et al.*, 2002a). ZnO é um interessante catalisador e tem recebido muita atenção devido ao seu baixo custo de produção, sua alta fotoatividade em diversos processos fotoquímicos e fotoeletroquímicos (KHALIL *et al.*, 1998). ZnO é geralmente instável em soluções aquosas iluminadas, especialmente a baixos valores de pH (LITTER, 1999). As características de absorção espectral do TiO₂ permitem a excitação nas regiões do visível, ultravioleta e infravermelho. Contudo, o uso de lâmpadas de mercúrio de pressão média de alto poder elétrico é de interesse considerável.

Dióxido de titânio é o mais útil material para propósitos fotocatalíticos, devido a sua excepcional propriedade ótica e eletrônica, estabilidade química, não-toxicidade, baixo custo, possui um ponto de fusão por volta de 1800°C, possui excelente propriedade de pigmentação, alta absorção UV e alta estabilidade que permite ser usado em aplicações especiais e extremamente estável em soluções aquosas. É considerado o mais vantajoso se comparado aos demais catalisadores, principalmente quando se trata de processos em grande escala e para tratamento de efluentes (PIRKANNIEMI e SILLAMPÄÄ, 2002; HARADA *et al.*, 1990; TOPALOV *et al.*, 2000; LAKSHMI *et al.*, 1995). TiO₂ P-25 produzido pela Degussa é o fotocatalisador mais estudado e é composto por uma mistura de fases com uma composição aproximadamente de 80% anatase e 20% rutilo e tem uma área superficial de cerca de 50 m²/g (FOX e DULAY, 1993; BHATKHANDI *et al.*, 2001).

- Mecanismo das reações fotocatalíticas

O processo de fotocatalise heterogênea é uma seqüência complexa de reações. Como na catalise heterogênea clássica, o processo global pode ser dividido em cinco etapas diferentes (HERRMANN *et al.*, 1999a; PIRKANNIEMI e SILLAMPÄÄ, 2002): (i) difusão dos reagentes para a superfície da partícula do catalisador, (ii) adsorção dos reagentes na superfície, (iii)

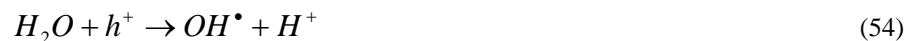
reação na superfície, (iv) dessorção dos produtos e (v) difusão dos produtos da superfície. As reações fotocatalíticas ocorrem principalmente na etapa (iii), sendo que a única diferença para a catálise convencional é o modo de ativação do catalisador, a ativação térmica é substituída pela fotoativação (HERRMANN *et al.*, 1999a).

A seguir serão descritos os mecanismos das reações envolvendo dióxido de titânio como fotocatalisador (LITTER, 1999):

Quando o TiO_2 é iluminado pela luz ($\lambda < 380$ nm) na presença de água contendo oxigênio dissolvido e compostos orgânicos, ocorre a fotodegradação dos compostos orgânicos. O primeiro passo na fotodegradação é certamente a geração de elétrons e vacâncias dentro da partícula de TiO_2 , representado pela equação (52) (CHEN e RAY, 1998):

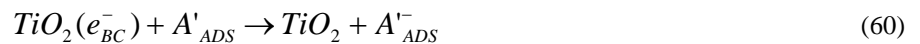
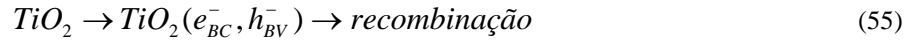


Segundo Muneer *et al.* (1997), após o passo inicial na degradação fotocatalisada na presença de TiO_2 , ocorre a formação do par elétron/vacância que leva à formação do radical hidroxil e do ânion radical superóxido, representados pelas equações (53) e (54):



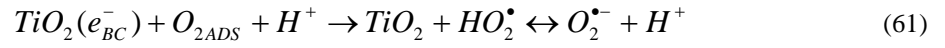
Os radicais hidroxil e radicais superóxidos são as espécies oxidantes primárias no processo de oxidação fotocatalítica. A eficiência dessas reações na degradação depende da concentração de oxigênio dissolvido.

Os mecanismos de descoloração de efluentes envolvendo TiO_2 podem ser interpretados por reações, como mostram as equações de (55) a (60) (LEE *et al.*, 1999; LITTER, 1999).



Onde, A' é a espécie aceptora e D a espécie doadora de elétrons.

Sobre o caminho oxidativo, ainda existe uma grande discussão, o qual pode ser executado por ataque direto da vacância ou mediado por radicais HO^\bullet , na sua forma livre adsorvida (LITTER, 1999). O caminho oxidativo conduz, em muitos casos, a completa mineralização de um substrato orgânico a CO_2 e H_2O . Normalmente, A' é O_2 dissolvido, o qual é transformado no ânion radical superóxido ($O_2^{\bullet -}$) e pode conduzir a formação adicional de HO^\bullet , como mostram as equações (61) a (66):

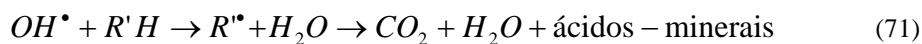


O acceptor de elétrons pode também ser uma espécie iônica metálica e tendo um adequado potencial redox e ser transformado em diferente estado de oxidação, como mostra a equação (67).



Ainda não é muito claro o mecanismo de redução fotocatalítica de íons metálicos, mas o processo redox pode ser representado pela redução dos íons metálicos através da captura

dos elétrons foto-oxidados da banda de condução, e a água e outros compostos orgânicos são oxidados pelas vacâncias da banda de valência. Portanto, o ciclo de reações redox pode acontecer conforme as equações de (68) a (72) (CHEN e RAY, 1998), onde o íon metálico é representado por (M').



Na presença de espécies orgânicas R'H, as vacâncias fotogeradas na equação (68) são consumidas através das reações (69) e (70) para manter a neutralidade do sistema. Se nenhum composto orgânico estiver presente, a água poderá ser oxidada pela reação (71), e assim, a redução fotocatalítica de íons metálicos na reação (68) pode ser limitada pela baixa taxa de oxidação da água.

Segundo inúmeros autores (GUETTAÏ e AMAR, 2005; CALIMAN *et al.*, 2007; KONSTANTINOUS e ALBANIS, 2004), a reação fotocatalítica obedece a um modelo cinético do tipo de Langmuir-Hinshelwood. Diversos parâmetros influenciam a velocidade de

degradação, como as características do efluente, o pH, a concentração de oxigênio dissolvido e a presença de sequestradores de radicais hidroxil (como, por exemplo, os ânions bicarbonato e carbonato).

2.4 Morfologia e síntese de TiO₂

O TiO₂ cristalino é encontrado em três diferentes estruturas: rutilo (tetragonal), anatase (tetragonal) e bruquita (ortorrômbica) (CASTAÑEDA *et al.*, 2002; WANG *et al.*, 2007b; SU *et al.*, 2006a). Entretanto, as formas anatase e rutilo são as mais estudadas e utilizadas nas inúmeras aplicações deste semicondutor (HIDALGO *et al.*, 2007). A fase anatase é considerada a fase mais ativa (KABRA *et al.*, 2004, LINSEBIGLER *et al.*, 1995). A anatase é metaestável e pode ser convertida a rutilo sob altas temperaturas (> 600°C) (CASTAÑEDA *et al.*, 2002). As células unitárias tanto do rutilo quanto da anatase, podem ser descritas como um átomo de titânio rodeado por seis átomos de oxigênio em configurações octaédricas. As estruturas dos dois cristais diferenciam-se pelas distorções de seus octaedros e pela disposição dos mesmos (QOURZAL *et al.*, 2005). A Figura 4 mostra a célula unitária dos cristais do TiO₂ nas estruturas anatase, rutilo e bruquita.

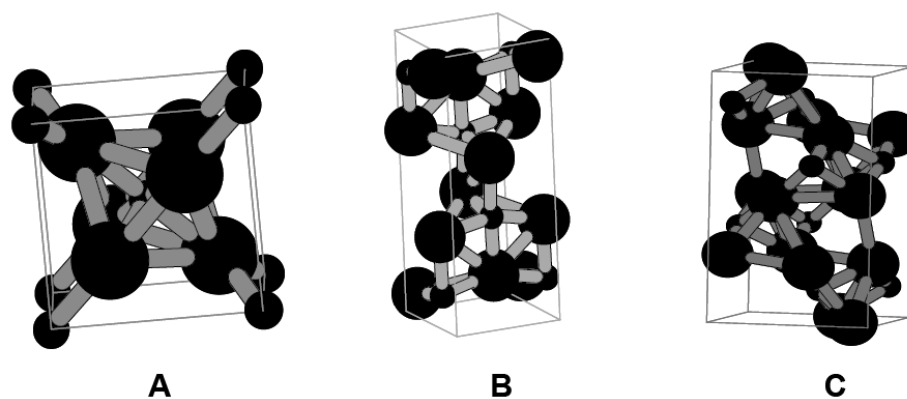


Figura 4. Estruturas cristalinas do TiO₂ : rutilo (A), anatase (B) e bruquita (C).

O octaedro do rutilo não é regular, mostrando pequenas distorções ortorrômbicas, ao passo que na anatase, o arranjo octaédrico é significativamente distorcido, com uma simetria menor que a ortorrômbica. Estas diferenças estruturais resultam em densidades e estruturas de

bandas eletrônicas diferentes (DIEBOLD, 2003). Por exemplo, para energia de *bandgap* e densidade, tem-se para a anatase valores iguais a $E_g = 3,2$ eV e $d = 3,894$ g/cm³, e para rutilo $E_g = 3,1$ eV e $d = 4,250$ g/cm³. A entalpia de transformação da fase anatase para rutilo é baixa. Entretanto, cineticamente, a anatase é estável, pois sua passagem para a fase rutilo é muito lenta a temperatura ambiente, onde praticamente não se observa esta transição (KUMAR *et al.*, 1992). Tanto a anatase quanto o rutilo podem ser empregados na fotocatalise heterogênea, sendo que a anatase costuma apresentar uma maior atividade fotocatalítica (JUNG *et al.*, 2004). As razões para este melhor desempenho da anatase não são muito compreendidas, sendo necessário um maior avanço na ciência dos materiais para compreender as características que fornecem esta maior atividade à anatase.

O TiO₂ pode ser preparado em forma de pó, cristais ou em camada delgada. O pó e a camada delgada são constituídos de grânulos de cristais de alguns nanômetros até vários micrômetros. Para algumas aplicações, como na obtenção de pó e filmes, os métodos de sínteses em fase líquida são mais vantajosos. Estes métodos podem permitir um controle estequiométrico dos reagentes, produção de materiais mais homogêneos e preparação de materiais compósitos (SEN *et al.*, 2005). As rotas de síntese mais comuns para síntese de TiO₂ em fase líquida são: precipitação homogênea (SCOLAN e SANCHEZ, 1998; PEDRAZA e VASQUEZ, 1999), método solvométrico (YIN *et al.*, 2003; KIM *et al.*, 2003), sol-gel (SU *et al.*, 2006b; GARTNER *et al.*, 2004), métodos de microemulsão (HONG *et al.*, 2003), síntese por combustão (NAGAVENI *et al.*, 2003), sínteses eletroquímicas (KARUPPUCHAMY *et al.*, 2006), deposição química a vapor (CVD) (JONES e CHALKER, 2006) e método hidrotérmico (WU *et al.*, 2002).

O método de precipitação homogênea envolve a precipitação de hidróxidos de titânio pela adição de uma base na solução (NaOH, NH₄OH), com posterior calcinação do material para a formação do óxido. A principal desvantagem deste método é a dificuldade no controle do tamanho das partículas, pois precipitações muito rápidas podem causar a formação de partículas muito grandes (fora da escala nanométrica) (PEDRAZA e VASQUEZ, 1999; POZNYAK, 1998), que são pouco ativas.

A síntese pelo método sol-gel é bastante utilizada para a obtenção de filmes e pó de TiO₂. O método sol-gel tem muitas vantagens sobre outras técnicas de fabricação, tais como, homogeneidade, facilidade e flexibilidade na introdução de dopantes em grandes concentrações, simplicidade no processo de síntese e obtenção de materiais com alta pureza. Este método envolve a formação do TiO₂ sol ou gel pela precipitação através da hidrólise e condensação (com a formação de um polímero) de um alcoóxido de titânio. Geralmente emprega-se

Ti(etóxido)₄ (OKUDERA e OKOGAWA, 2003), Ti(isopropóxido)₄ (TONEJC *et al.*, 2001; PHANI e SANTUCCI, 2005) e Ti(n-butóxido)₄ (YANG *et al.*, 2002; BREZOVÁ *et al.*, 1999) como fontes de titânio para a síntese de TiO₂ por este método.

A síntese hidrotérmica vem sendo um dos métodos mais utilizados na produção de nanomateriais e nanotecnologia (PAVASUPREE *et al.*, 2008). O processo é simples e produz óxidos de alta cristalinidade sob condições moderadas, ou seja, baixas temperaturas e tempos curtos. Devido às suas características, este é um dos métodos mais utilizados para a produção de materiais cerâmicos, pois permite o controle do tamanho de partícula, morfologia (SU *et al.*, 2006) e composição de fase (SU *et al.*, 2006a; WANG, 2007c).

A rota de síntese de semicondutores pode acarretar em uma melhoria na eficiência dos processos de fotocatalise heterogênea, já que estas rotas sintéticas são capazes de fornecer materiais com características superficiais interessantes do ponto de vista catalítico, tais como, controle do tamanho de partícula do catalisador, forma das partículas, da porosidade, etc. Estas características morfológicas dos semicondutores podem conferir uma melhoria em processos catalíticos heterogêneos (LI *et al.*, 2004).

Addamo *et al.* (2005) estudaram a síntese de TiO₂ através da precipitação homogênea utilizando TiCl₄ como precursor e sua atividade fotocatalítica na degradação de 4-nitrofenol.

Venkatachalam *et al.* (2007) reportaram a preparação de nanocristais de dióxido de titânio através do método sol-gel usando diferentes agentes hidrolizantes, razão molar, temperatura e tempo de envelhecimento e temperatura de calcinação.

Hidalgo *et al.* (2007) relataram a síntese de nanopartículas de dióxido de titânio pelo método hidrotérmico utilizando isopropóxido de titânio como precursor e como precipitador trietilamina.

Wang *et al.* (2007b) reportaram a síntese de TiO₂ utilizando método sol-gel com tetraisopropóxido de titânio e etileno glicol como precursores.

Kim *et al.* (2003) estudaram a síntese de TiO₂ utilizando método solvotérmico utilizando tolueno e isopropóxido de titânio como precursores.

Em vista do que foi exposto acima buscou-se neste trabalho desenvolver dióxido de titânio na forma anatase com tamanhos de cristais em escala nanométrica.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo é dedicado a descrição da metodologia e dos meios materiais utilizados no presente trabalho, com o objetivo de permitir uma melhor compreensão e a reprodução dos experimentos realizados.

3.1 Materiais

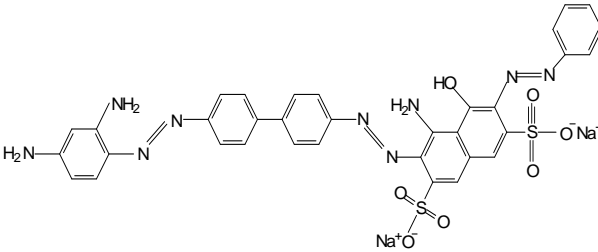
3.1.1 Síntese do TiO_2

Os reagentes utilizados para síntese de nanopós de dióxido de titânio foram: Isopropóxido de Titânio (IV) ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$) (Aldrich) com grau de pureza de 97 % e Ácido Acético Glacial (CH_3COOH) (Ecibra) com grau de pureza 99,7 %.

3.1.2 Corante

O corante modelo para os testes de adsorção e ensaios de atividade foi o azo corante Direct Black 38. As informações sobre o corante são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2. Informações sobre o corante Direct Black 38.

Características	Direct Black 38
Número CAS	1937-37-7
Peso Molecular (g/ mol)	781
Volume Molar (cm ³ /mol)	918,8
Massa Específica (g/ cm ³)	0,85
$\lambda_{\text{máx}}$	590
Estrutura Química	

Fonte: MOREIRA *et al.*, 2005.

3.2 Metodologia

3.2.1 Preparo das soluções aquosas de corante

As soluções sintéticas foram preparadas pela diluição do corante Direct Black 38 em água destilada com concentrações adequadas para cada experimento. O pH das soluções foi ajustado com solução de H₂SO₄ 1M.

3.2.2 Metodologia de síntese do TiO₂

A síntese do dióxido de titânio foi baseada na rota de síntese desenvolvida por Venkatachalam *et al.* (2007) onde a etapa de calcinação foi substituída por tratamento hidrotérmico.

A síntese do dióxido de titânio foi realizada utilizando tratamento hidrotérmico, com períodos reacionais de 6, 12, 24 e 36 h e em diferentes temperaturas (150 e 200°C). A composição molar do meio reacional empregada foi à seguinte: 1TiO₂:10CH₃COOH:150H₂O. O fluxograma da rota de síntese empregada neste trabalho está apresentado na Figura 5.

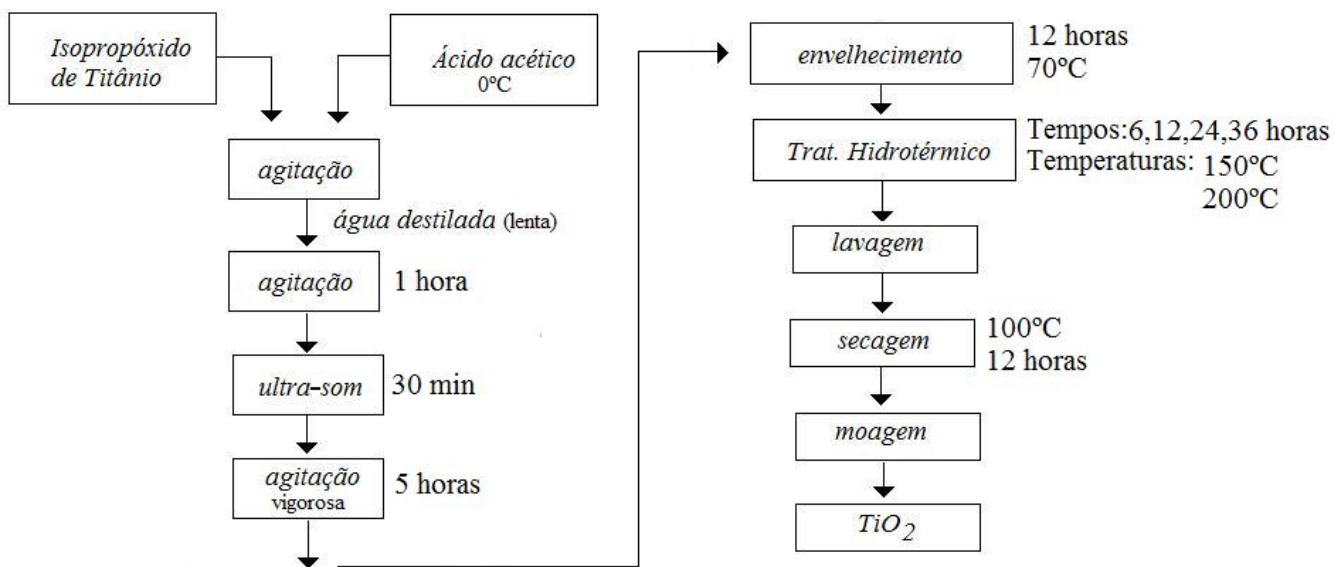


Figura 5: Fluxograma da rota de síntese

Os reagentes de grau analítico ácido acético e isopropóxido de titânio (IV) foram os materiais de partida para a síntese. O ácido acético glacial (36 mL) foi adicionado lentamente sobre isopropóxido de titânio (IV) (20 mL) em um banho a 0°C, sob constante agitação. A seguir, adicionou-se lentamente água deionizada (170 mL) sobre a mistura também sob agitação. A solução formada foi submetida à agitação vigorosa no período de uma hora. Após, a solução foi submetida a tratamento com ultra-som por 30 min. A solução foi novamente agitada vigorosamente por mais 5 h. Posteriormente, a solução foi acondicionada em copos de teflon estes acoplados em autoclaves de aço inox. Na seqüência as autoclaves foram acondicionadas em estufa, previamente aquecida, a 70°C para processo de envelhecimento por 12 h. Realizado o envelhecimento, iniciou-se o processo de tratamento hidrotérmico por 6, 12, 24 e 36 h nas temperaturas de 150 e 200°C. Posteriormente, as autoclaves foram retiradas da estufa e resfriadas sob água corrente. O precipitado foi então, lavado com água destilada, centrifugado e seco em estufa a 100°C por 12 h. O sólido obtido foi finamente moído em almofariz com pistilo e acondicionado em recipientes plásticos.

3.2.3 Caracterização do TiO₂

O material produzido foi caracterizado por difração de raios-X, espectroscopia no infravermelho, espectroscopia na região do UV-visível, microscopia eletrônica de varredura, fluorescência de raios-X e adsorção de nitrogênio pelo método BET. As difrações de raios-X (DRX) em difratômetro da marca Bruker modelo D8 Advance, usando radiação Cu-K α , a 40 KV e 40 mA. Os dados coletados em uma faixa 2 θ 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 *et al.*, 2001): $D' = K' \cdot \lambda / (\beta \cdot \cos \theta)$, onde D' é o tamanho do cristalito, K' é a constante de Sherrer (0,90), λ comprimento de onda emitido (0,15425 nm for Cu-K α), β é a largura do pico a meia altura e θ corresponde a posição do pico (neste estudo, 2 θ = 25,35°). Sendo β calculado pela equação $\beta = \sqrt{A''^2 - P^2}$, onde A'' é a largura a meia altura do pico de maior intensidade da amostra e P é a largura a meia altura do padrão, que neste trabalho foi o silício.

A espectroscopia no infravermelho foi realizada utilizando pastilhas de KBr em um espectrômetro (Bruker, Tensor 27 Standard System). A faixa medida foi em um comprimento de onda de 4000 a 400 cm⁻¹. A análise de área superficial (BET) foi realizada utilizando-se a isoterma de adsorção/dessorção de N₂ a temperatura de 77K utilizando equipamento Quantachrome Autosorb, na faixa de pressão relativa (P/Po) de 0 a 0,99. Para avaliação da morfologia das partículas foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura em equipamento da marca Jeol modelo JSM-6360 para avaliação da morfologia. Foi também utilizada espectroscopia na região do UV-visível na faixa de 200 a 800 nm utilizando espectrofotômetro (Varian, 50 Bio) a fim de estimar a energia de *bandgap*. A determinação percentual do dióxido de titânio contido nas amostras foi obtida por fluorescência de raios-X em um espectrofotômetro TRACOR Northern 5000.

3.2.4 Metodologia dos ensaios de adsorção

Para o estudo de adsorção do material sintetizado foram utilizadas soluções aquosas do corante Direct Black 38 em diferentes concentrações iniciais com pH 2,5, o qual foi ajustado

utilizando H₂SO₄. O valor ótimo de pH igual a 2,5 e concentração de adsorvente de 1g/L de solução foi determinado por Moreira *et al.* (2005). Esses pesquisadores utilizaram o dióxido de titânio (P25-Degussa) como fotocatalisador na degradação do corante DB38, por esta razão, foi adotado o mesmo valor para este trabalho.

O tamanho de partículas de TiO₂ foi padronizado para uma melhor homogeneidade utilizando granulometria de 200 mesh. Os ensaios de adsorção foram realizados no interior de um béquer com capacidade de 250 mL. Colocou-se 200 mL de solução sintética de corante e adicionaram-se 0,2 g de catalisador (1 g/L). Na seqüência o sistema era mantido sob agitação de 100 rpm a uma temperatura constante de 25°C até que o equilíbrio fosse atingido. Considerava-se o sistema em equilíbrio quando três amostras seguidas apresentarem a mesma absorbância. Alíquotas da solução foram retiradas em intervalos de tempo pré-determinados, centrifugadas e o sobrenadante filtrado com uma membrana PVDF (0,22 µm). A concentração de corante na solução aquosa foi determinada através da medição de absorbância utilizando espectrofotômetro (Spectro vision, modelo T6-UV) a $\lambda_{\text{máx}} = 590 \text{ nm}$.

Para determinação dos parâmetros termodinâmicos, utilizou-se o mesmo procedimento descrito anteriormente, mas com a solução sendo mantida nas temperaturas de 25, 35, 45 e 55 °C com o auxílio de um banho-maria termostatizado.

3.2.5 Metodologia dos ensaios de atividade fotocatalítica

Para os testes de adsorção, e posteriormente de fotocatalise, foi selecionada uma das amostras de TiO₂ sintetizadas neste trabalho, ou seja, a amostra obtida a 200°C e 12 h de síntese. Essa amostra foi escolhida pois apresentava maior facilidade de filtração durante a etapa de lavagem após a síntese. O dióxido de titânio comercial (P25-Degussa) foi utilizado como catalisador em um ensaio comparativo de atividade na fotocatalise do corante DB38.

A Figura 6 representa o esquema da aparelhagem usada nos ensaios de fotocatalise. O reator foi do tipo batelada, constituído de um tubo de vidro transparente, com diâmetro interno de 7,5 cm e altura de 18 cm (volume de 500 mL). A lâmpada de vapor de mercúrio da marca AVANT de 80 watts de potência foi fixada no interior de um tubo de quartzo e acoplada no centro do reator. A agitação do meio reacional para manter o catalisador em suspensão foi realizada com o auxílio de agitação magnética. A parte externa deste tubo foi

revestida com papel alumínio para proteção externa da irradiação UV, permitindo assim, que os raios fossem refletidos para dentro do reator. O reator possui uma camisa que permite a passagem de água de refrigeração que era bombeada com auxílio de banho termostático. Esse procedimento permitia a manutenção da temperatura de reação na faixa de 25°C

A degradação fotocatalítica do corante DB38 foi estudada para diferentes concentrações iniciais de corante e diferentes concentrações de catalisador, sob condições pH 2,5, temperatura 25°C e volume fixo de solução de 400 mL. Antes da fotoirradiação, a suspensão era submetida a tratamento com ultra-som por 10 min com a finalidade de desagregar possíveis aglomerados de partículas. Antes da iluminação, a suspensão com DB38 e fotocatalisador foi agitada por 60 min até atingir o equilíbrio de adsorção. No final deste período de adsorção era determinada a concentração da solução. Esta foi considerada como sendo a concentração inicial (denotada por C_0) para o experimento de fotocatalise. A seguir, era ligada à lâmpada de vapor de mercúrio e a solução agitada em uma velocidade de 100 rpm e retirada alíquotas em períodos de tempos pré-determinados.

Antes de determinar a absorbância as amostras eram centrifugadas por 5 min em rotação de 4000 rpm a fim de separar o catalisador da solução. Posteriormente, o sobrenadante filtrado com uma membrana PVDF (0,22 μm) antes da análise de coloração. A reação de fotocatalise foi conduzida até atingir o equilíbrio que era determinado quando três amostras apresentavam o mesmo valor de absorbância. A degradação do corante foi monitorada através da medida da absorbância a 590 nm.

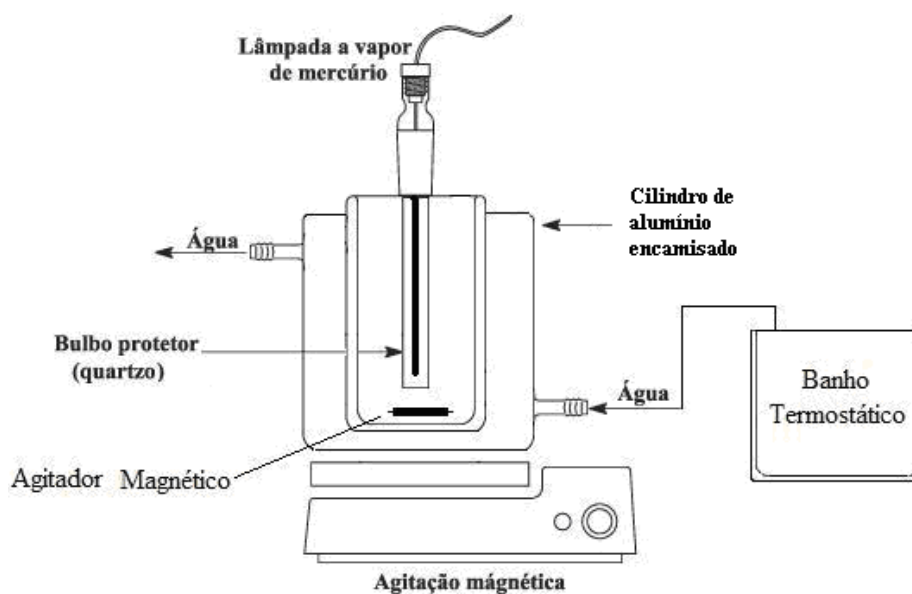


Figura 6. Representação esquemática dos equipamentos usados nos ensaios de fotocatalise.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo apresenta e discute os resultados obtidos durante o estudo de síntese, adsorção e atividade fotocatalítica do TiO₂.

4.1 Síntese e caracterização do TiO₂

A Figura 7 (a) e (b) mostra os difratogramas das amostras de TiO₂ preparadas utilizando tratamento hidrotérmico a 150°C e 200°C para vários tempos reacionais e a Figura 8 mostra o difratograma para a amostra de TiO₂ comercial P25 da marca Degussa. Esta amostra é constituída de duas fases, a fase anatase denominada A e a fase rutilo denominada R, possui uma porcentagem de fases de 80% anatase e 20% rutilo, com área superficial de 50 m²/g e tamanho médio de partícula de 20 nm.

Dos difratogramas apresentados na Figura 7 (a) e (b) observa-se que todos os picos de difração mostram a formação completa da fase cristalina anatase e estão perfeitamente indexados conforme JCPDS No. 89-4921. A estrutura anatase dos nanocristais é confirmada pelos picos de difração em (101), (004), (200), (105), (211), (204) e (116). Nenhum pico das fases rutila e bruquita foi observado nos difratogramas. A rota hidrotérmica de síntese apresenta vantagens na obtenção da fase pura TiO₂ com o uso de baixas temperaturas e tempos reacionais. O tamanho dos nanocristais que compõem a amostra influencia na largura da base dos picos do difratograma e em sua intensidade, pois pequenos cristais podem promover um espalhamento mais intenso à medida que ocorrem reflexões internas ao sistema. Comparando os difratogramas apresentados na Figura 7 (a) e (b), observa-se que as amostras sintetizadas a 150°C apresentam os picos ligeiramente mais largos e com menor intensidade em relação aos picos das amostras a 200°C, indicando que os nanocristais obtidos em temperaturas mais baixas apresentam tamanho menor. Esse fato pode ser evidenciado pelo cálculo do tamanho de cristalitos a partir da equação de Sherrer, mostrado na Tabela 3.

Comparando as amostras sintetizadas nas duas temperaturas, todas apresentaram tamanho de cristalitos maiores quando sintetizadas na temperatura de 200°C, para todos os tempos de reação. Tal fato poderia ser atribuído a maior dificuldade de nucleação no sistema a temperatura mais elevada. O tamanho dos cristalitos vai aumentando com a elevação da temperatura devido à coalescência de nanocristais pela maior energia recebida ao sistema. Observa-se também, através da Tabela 3, que o tamanho dos cristalitos aumenta com o tempo de reação. Um maior tempo de contato promove uma maior coalescência dos nanocristais, fazendo com que o tempo interfira no crescimento dos mesmos. Comparando todas as amostras sintetizadas em todas as condições de síntese, a que apresentou um menor tamanho de cristalito foi aquela sintetizada no menor tempo e temperatura (6 h e 150°C), 8,9 nm, e a que apresentou o maior tamanho foi aquela sintetizada nas condições de síntese mais elevadas (36 h e 200°C), 17,2 nm.

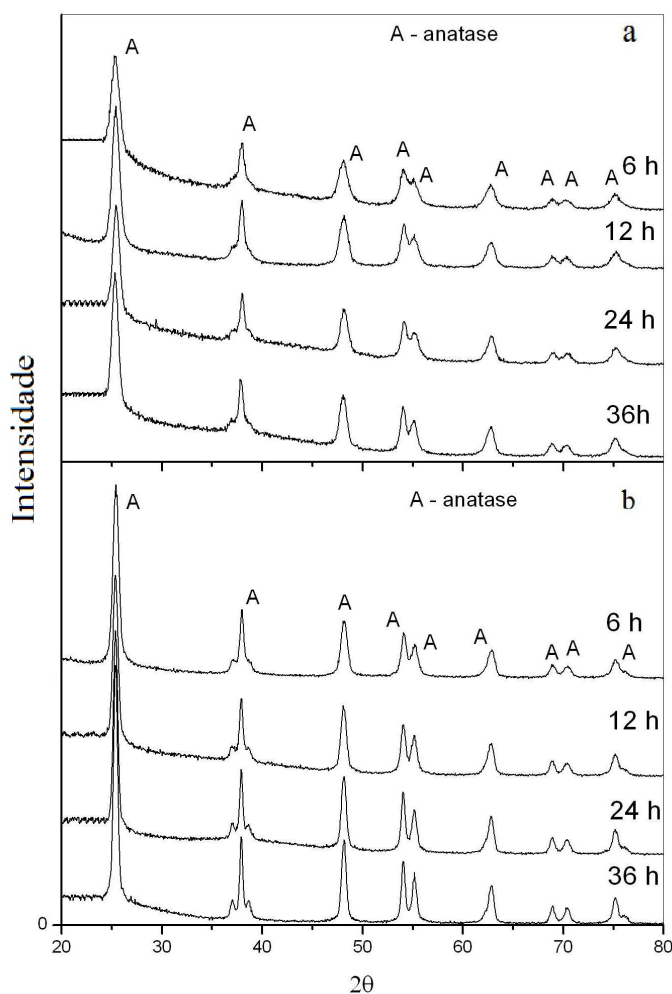


Figura 7. DRX das amostras sintetizadas a temperaturas de (a) 150°C e (b) 200°C em diferentes tempos reacionais.

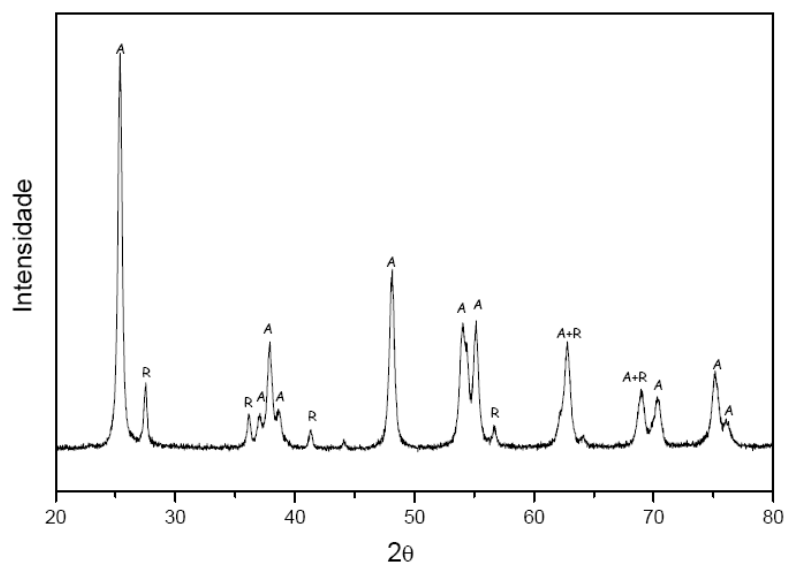


Figura 8. DRX da amostra de TiO₂ comercial P25 da marca Degussa.

A Figura 9 ilustra as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio para as amostras de dióxido de titânio sintetizadas a 150°C e 200°C com tempos reacionais de 6 e 36 h. Todas as curvas de ad/dessorção representam uma isoterma do tipo IV com *loop* de histerese, característica de material com predominância de mesoporos de acordo com a classificação da IUPAC (*Internacional Union of Pure and Applied Chemistry*). As isotermas das outras amostras sintetizadas apresentaram comportamento similar. Os correspondentes resultados de área superficial, tamanho médio de poro, e volume total de poro para as amostras resultantes do tratamento hidrotérmico estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. BET, tamanho médio de poro, tamanho do cristalito e volume total de poros para as amostras de TiO₂ obtidas para diferentes condições de tratamento.

Temperatura (°C)	Tempo de reação (h)	Tamanho cristalito (nm)	S _{BET} (m ² /g)	Tamanho poro (nm)	Volume poro (cm ³ /g)
150	6	8,9	169	6,3	0,33
	12	9,4	165	6,5	0,31
	24	10,1	161	7,8	0,30
	36	11,4	158	8,3	0,29
200	6	12,0	129	9,6	0,32
	12	13,7	113	11,3	0,31
	24	16,1	99	12,8	0,30
	36	17,2	86	13,6	0,26

Analisando os resultados encontrados para área superficial, observa-se que para temperatura de 150°C, a área variou de 169 (6 h) a 158 m²/g (36 h), representando uma diferença de apenas 6 %. Já para os nanocristais sintetizados a 200 °C, a área variou de 129 (6 h) a 86 m²/g (36 h), correspondendo a uma diferença de 33 %. Isso indica que o tempo reacional tem pouca influência sobre a área superficial para temperaturas mais baixas, apresentando influência significativa em temperaturas maiores. Comparando as áreas das amostras obtidas com 6 h, tem-se uma variação de 169 m²/g (150°C) a 129 m²/g (200°C), resultando numa diferença de 23 %. Para as amostras sintetizadas no maior tempo de reação, 36 h, ocorre uma variação nos valores de área de 158 (150°C) a 86 m²/g (200°C), representando uma diferença de 45 %. Isso indica que a temperatura tem influência significativa sobre a área superficial quando se tem longos tempos de tratamento. Os maiores valores de área superficial foram encontrados em condições mais brandas de tempo e temperatura de tratamento, pois nestas condições se tem menores tamanhos de cristalito. Em geral, o tratamento hidrotérmico leva a valores altos de área superficial como tem sido amplamente relatado na literatura (KOLEN'KO *et al.*, 2004; KOMINANI *et al.*, 1997)

Para as amostras sintetizadas a 150°C, o tamanho médio de poros ficou na faixa de 6,3 nm (6 h) e 8,3 nm (36 h), e para as amostras a 200°C, na faixa de 9,6 nm (6 h) e 13,6 nm (36 h). Os valores encontrados neste trabalho para os diâmetros de poro estão compreendidos entre 2 a 50 nm, o que o classifica como um material mesoporoso (GREGG *et al.* 1982). Observa-se que o diâmetro do poro aumenta ligeiramente com tempo e temperatura devido ao aumento do tamanho do cristal de TiO₂. Esta mesoporosidade se deve provavelmente ao resultado de uma variedade de acúmulos de poros vazios entre as partículas.

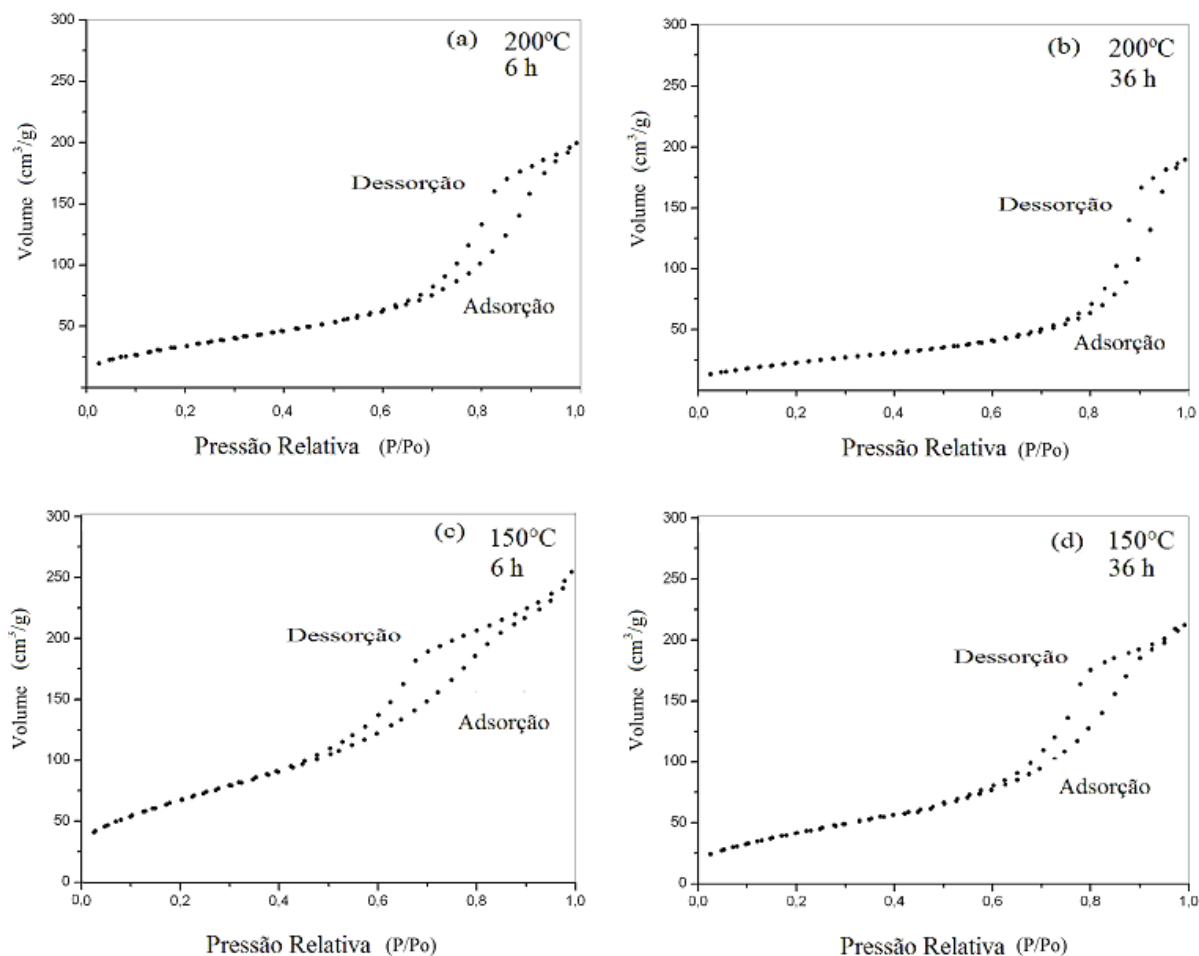


Figura 9. Isotherma de adsorção/dessorção de N₂ para as amostras sintetizadas a (a) e (b) 200°C e (c) e (d) 150°C em tempos reacionais de 6 e 36 h.

TiO₂ mesoporoso tem recebido considerável atenção devido a sua mesoestrutura e diferentes materiais de síntese sob diferentes condições tem sido amplamente estudado. Huang *et al.* (2005) prepararam TiO₂ mesoporo via processo sol-gel a temperatura ambiente utilizando tetrabutil titanato como precursor. Antonelli e Ying (1995) sintetizaram TiO₂ mesoporo via processo sol-gel modificado com surfactantes. Pavasupree *et al.* (2008) sintetizaram mesoporos na fase anatase de TiO₂ via método hidrotérmico a 130°C por 12 h. Todos estes pesquisadores observaram isothermas do tipo IV com *loop* de histerese característico de materiais mesoporosos. Todas as amostras apresentaram volumes de poros de, aproximadamente, 0,30 cm³/g.

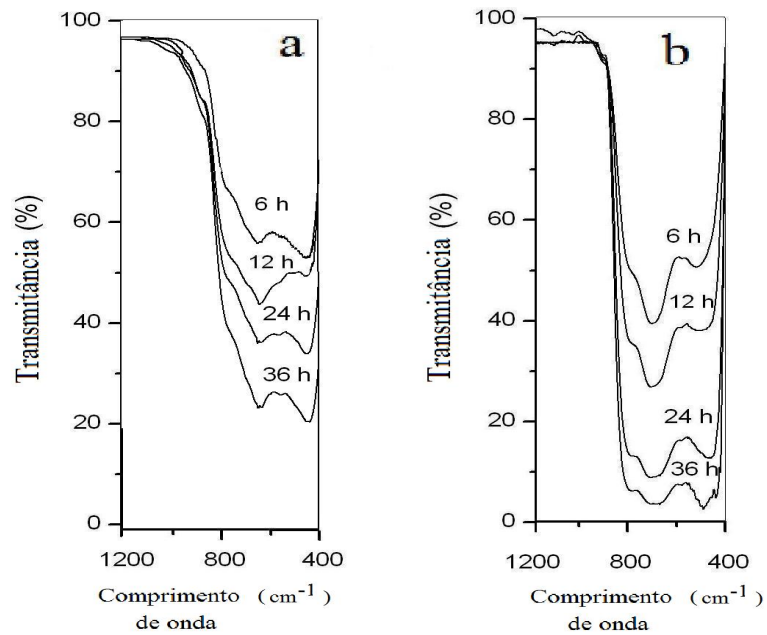


Figura 10. Espectro na região do infravermelho para TiO_2 sintetizado a temperatura de (a) 150°C e (b) 200°C em diferentes tempos reacionais.

Na Figura 10 observam-se bandas na região de 400 a 800 cm^{-1} que correspondem às vibrações das ligações O-Ti-O da fase cristalina anatase para ambas as amostras em todos os tempos reacionais. A banda em 500 cm^{-1} corresponde à vibração do dióxido de titânio puro na fase cristalina anatase (IVANOVA e HARIZANOVA, 2001; AYRES e HUNT, 1998). As vibrações entre 770 e 800 cm^{-1} são características das ligações Ti-O para compostos TiO_n com n menor que 6 (IVANOVA e HARIZANOVA, 2001). Observa-se também que ocorre uma mudança na intensidade das bandas na região entre 400 e 800 cm^{-1} . O aumento do tempo reacional e temperatura resultaram em bandas mais intensas. Esse fato pode estar relacionado com o aumento do tamanho dos cristalitos.

Também foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura nas amostras sintetizadas a 150 e 200°C com 12 h de tempo reacional. A Figura 11 mostra a morfologia do pó de TiO_2 . Por meio da micrografia da Figura 11 (a) e (b), observa-se a formação de aglomerados de partículas com tamanho e formas irregulares.

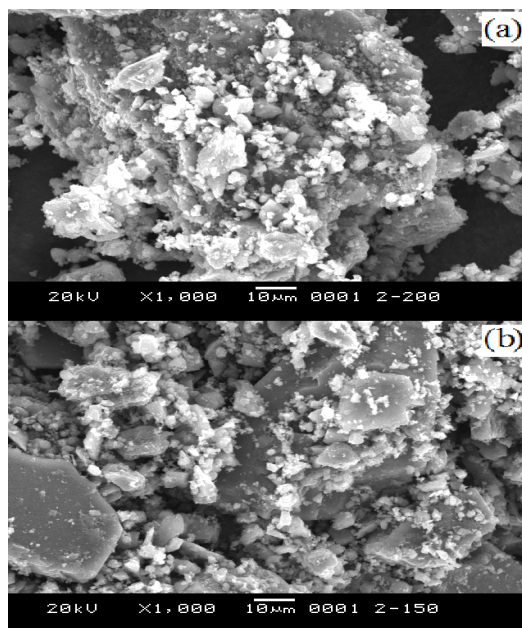


Figura 11. Aspecto morfológico do pó de TiO₂ sintetizado (a) 200°C e (b) 150°C em tempo reacional de 12 h.

A Figura 12 mostra o espectro na região do UV-visível para uma das amostras sintetizadas, a de 200°C e 12 h. A espectroscopia na região de UV-vis normalmente indica uma forte absorção na região de 250 a 350 nm, característica típica do dióxido de titânio em geral, e é atribuída à transição dos orbitais antiligantes do O²⁻ para o orbital *d* vazio de menor energia do Ti⁴⁺ (SUN e LI, 2003). Tal fato foi evidenciado para a curva da amostra de TiO₂ sintetizada.

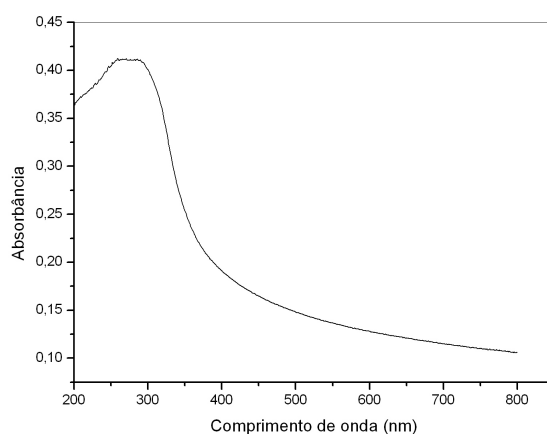


Figura 12. Espectro de absorvância em função do comprimento de onda para um filme fino de dióxido de titânio, da amostra sintetizada a 200°C e 12 h.

Através do espectro na região do UV-visível é empregado em muitos casos para determinar a energia de *bandgap*, é muito usado nos casos onde o material é analisado como um potencial fotocatalisador. No espectro de UV-vis para um filme fino de dióxido de titânio com espessura de 1000 nm, apresentado na Figura 12, o coeficiente de absorção foi expresso pela função de Kubelka-Munk (SREETHAWONG *et al.*, 2005) e a energia de *bandgap* ótica ou aparente, estimada com base nas considerações teóricas (DEBEILA *et al.*, 2005) descritas a seguir.

O coeficiente de absorção $\alpha(\lambda)$ de um filme fino pode ser calculado pela seguinte equação, onde t' é a espessura da amostra e A é a absorbância:

$$\alpha(\lambda) = 2,303 \cdot \left(\frac{A}{t'} \right) \quad (73)$$

O coeficiente de absorção é uma função da frequência, conforme a equação (74):

$$\alpha(h\nu) = k \cdot (h\nu - E_g)^{r'} \quad (74)$$

Onde, k é a constante de absorção que depende das propriedades do material, $h\nu$ é a energia do fóton da radiação incidente, o expoente r' pode ter valores de 1/2, 3/2, 1, 2 e 3, dependendo da natureza da transição eletrônica e E_g é a energia de *bandgap*. No caso do TiO₂, valores de 1/2 e 2 para o coeficiente r' têm sido usados, representando a transição direta e indireta, respectivamente (SERPONE *et al.*, 1995). Sendo assim, assumindo a transição indireta podemos reescrever a equação (74):

$$\alpha(h\nu)^{1/2} = k' \cdot h\nu - k' \cdot E_g \quad (75)$$

Plotando $(\alpha h\nu)^{1/2}$ em função de $h\nu$, determinamos E_g por extrapolação da região linear para $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$.

Para o modo de reflectância difusa, a espessura t' na equação (73) não é bem definida, pois a profundidade de penetração do feixe depende de vários fatores, tais como a densidade de empacotamento, tamanho de partícula e a quantidade de material absorvente na amostra. O coeficiente α está relacionado a reflectância R'' medida através da equação (76):

$$\alpha = F(R'').(S'/2.Vr) \quad (76)$$

Onde $F(R'')$ é a função de Kubelka-Munk, que tem a seguinte forma:

$$F(R'') = (1 - r)^2 / 2R'' \quad (77)$$

Onde, S' na equação (76) é o coeficiente de espalhamento e Vr é a fração volumétrica das espécies absorventes. Se a dependência do coeficiente S' com a frequência for desprezada, então, a equação (76) pode ser reescrita como:

$$\alpha = (S'/2R'').F(R'') = \text{constante} .F(R'') \quad (78)$$

Conforme observado na equação (78), o coeficiente de absorção (α) é proporcional a função de Kubelka-Munk. Portanto, decorre da equação (74) que plotando $(F(R'')).hv)^{1/r'}$ em função da energia do fóton incidente e extrapolando a porção da linha reta para $(F(R'')).hv)^{1/r'} = 0$ ($r'=2$), estimamos a energia de *bandgap* do TiO_2 , conforme apresentado na Figura 13.

A energia de *bandgap* estimada foi de 3,21 eV, o que corrobora com os dados da literatura onde é determinado uma energia de *bandgap* de 3,23 eV (384 nm) para dióxido de titânio na forma anatase (Litter, 1999).

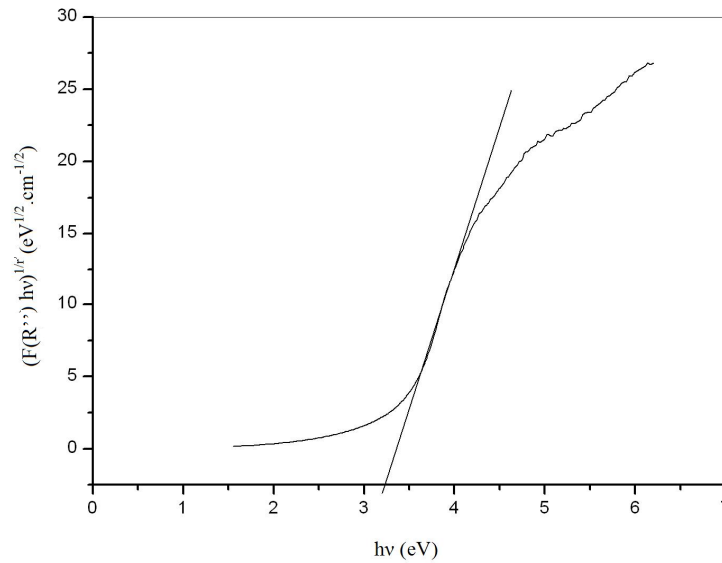


Figura 13. Gráfico $(F(R'').hv)^{1/r'}$ em função de $h\nu$ para determinação da energia de *bandgap* do material sintetizado.

A composição química da amostra obtida a 200°C e 12 h foi determinada por fluorescência de raios-X e o resultado está apresentado na Tabela 4. Observa-se que o material apresenta uma alta pureza, superior a 98%, com presença de pequenas quantidades de impurezas, provavelmente presente nos reagentes de síntese.

Tabela 4. Composição química da amostra sintetizada a 200°C e 12 h (% de óxidos, em massa).

Composto	%
TiO ₂	98,88
SiO ₂	0,421
Al ₂ O ₃	0,281
NiO	0,176
CaO	0,101
Sc ₂ O ₃	0,089
ZnO	0,031
K ₂ O	0,021

4.2 Considerações sobre Adsorção

4.2.1 Curva de calibração para a relação concentração de corante e absorvância

Para os experimentos utilizando o corante DB38, foi construída uma curva de calibração, concentração de corante em função da absorvância, ilustrada na Figura 14. Foi medida a absorvância de soluções aquosas do corante DB38 em quatro concentrações diferentes, 40, 60, 80 e 100 mg/L. Através desta curva, determinou-se a concentração do corante remanescente na fase fluida após o processo de adsorção.

A equação da reta gerada pela curva de calibração, do gráfico concentração em função da absorvância, foi:

$$C = 101,01 \times A - 1,444 \quad (79)$$

Onde, A é a absorvância do corante medida no espectrofotômetro e C é a concentração do corante na fase fluida (mg/L).

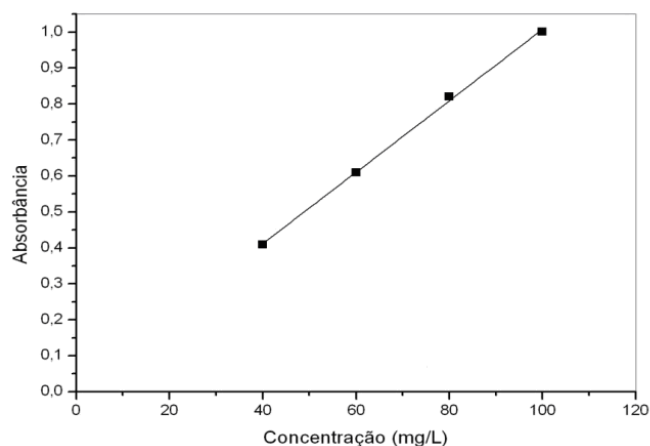


Figura 14. Curva de calibração para o corante Direct Black 38, para diferentes concentrações de soluções a pH 2,5 e temperatura de 25°C.

4.2.2 Cinética de adsorção

A Figura 15 expressa a quantidade de corante adsorvido em função do tempo de contato, para diferentes concentrações iniciais do corante DB38. A quantidade de corante adsorvido (q) (mg/g) foi obtido a partir de um balanço de massa que segue:

$$q = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{M} \quad (80)$$

Onde, C_0 (mg/L) e C (mg/L) são concentrações da solução em um tempo $t = 0$ e tempo t , V é o volume da solução (L) e M é a quantidade de massa adicionada (g).

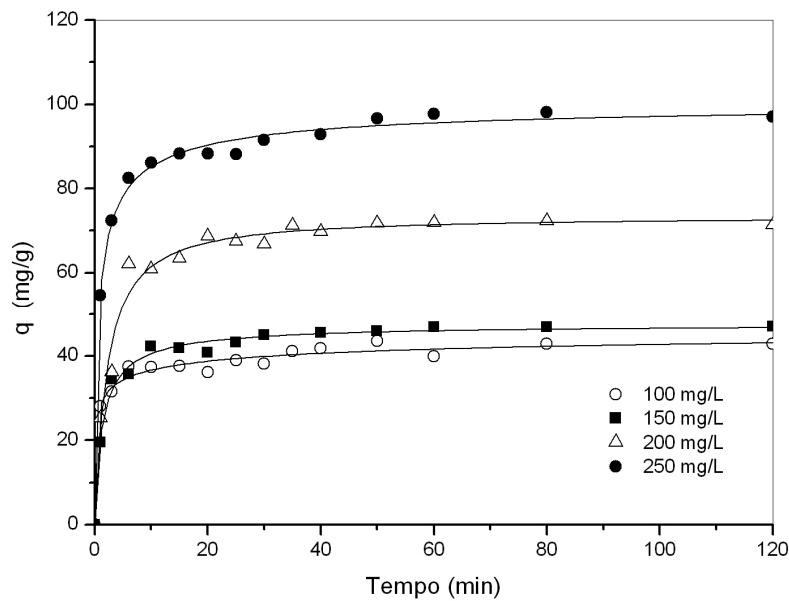


Figura 15. Cinética de adsorção do DB38 sobre TiO_2 para diferentes concentrações iniciais de corante. Condições experimentais: $C_{\text{adsorvente}} = 1 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 2,5$, temperatura = 25°C .

Observou-se que a quantidade de corante adsorvido q aumenta com o tempo de contato para todas as concentrações. Além disso, a quantidade de corante adsorvido também aumenta com o aumento na concentração inicial de corante na solução.

Foi observado também que a adsorção de corante é rápida para os primeiros 10 minutos e, posteriormente, depois a velocidade diminui, e finalmente alcança a saturação. Estas observações mostram que a concentração inicial de corante não tem qualquer efeito sobre o tempo de equilíbrio, pois todas as concentrações atingem o equilíbrio praticamente no mesmo tempo.

4.2.3 Equilíbrio da adsorção

Foram utilizadas para este estudo de equilíbrio as isotermas de Langmuir e Freundlich bem como a isoterma de adsorção segundo a classificação de Giles.

A isoterma de Langmuir foi obtida através da relação entre os valores de $1/q_e$ em função de $1/C_e$, a partir da qual determinou-se os valores de q_0 e K_L , apresentados na Tabela 5. A isoterma está apresentada na Figura 16.

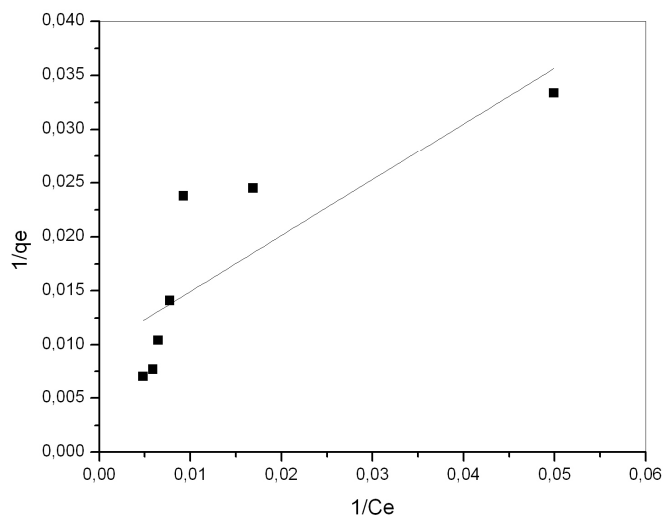


Figura 16. Isoterma de Langmuir para adsorção do corante DB38 sobre TiO₂.

A isoterma de Freundlich é foi obtida plotando $\ln q_e$ em função de $\ln C_e$, o qual determinou-se o valor para K_F (mg/g) e a intensidade de adsorção, $1/n$, (L/g). A isoterma de Freundlich está apresentada na Figura 17.

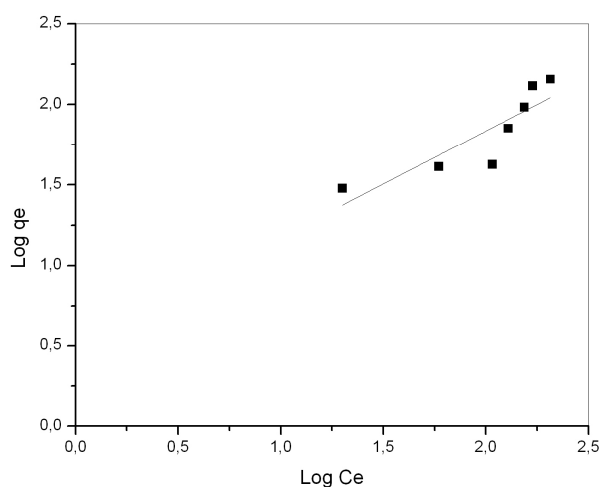


Figura 17. Isoterma de Freundlich para adsorção do corante DB38 sobre TiO₂.

A Tabela 5 mostra os valores de dos parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para a adsorção do corante DB38 sobre o dióxido de titânio. Também são mostrados os coeficientes de correlação para os dois modelos de equilíbrio (r^2). Os dados experimentais não se encaixam em qualquer um dos modelos, em função dos baixos valores de (r^2) obtidos. A incapacidade do modelo de Langmuir para representar bem os dados experimentais poderia ter sido devido ao fato de esta isoterma não levar em conta as interações adsorbato-adsorbato. Assim, as duas isotermas não se aplicam à faixa de concentração de corante usada neste trabalho. Em relação a isoterma de Langmuir a capacidade máxima aparente de adsorção do corante DB38 é de 102,04 mg/g.

Tabela 5. Constantes de equilíbrio para o corante Direct Black 38 a 25°C.

Parâmetros	Q_0	K_L	r^2
Isoterma Langmuir	(mg/g)	(L/mg)	
	102,04	0,019	0,69
	K_F	$1/n$	r^2
Isoterma Freundlich	(mg/g)	(L/g)	
	1,28	1,147	0,87

A Figura 18 apresenta a isoterma de adsorção do corante DB38 sobre dióxido de titânio, que expressa a quantidade de corante adsorvido (q_e) em função da concentração (C_e). Utilizando a classificação de Giles (GILES *et al.*, 1974), a isoterma que representa os dados experimentais obtidos no presente trabalho foi do tipo S. A primeira parte da curva S indica pouca interação entre o corante e o sólido em baixas concentrações. No entanto, quando a concentração na fase líquida aumenta, a adsorção ocorre de forma mais rápida. Este comportamento é devido a um efeito sinérgico entre as moléculas adsorvidas, que facilitam a adsorção de moléculas adicionais como um resultado da atração das interações adsorbato-adsorbato. Gómez *et al.* (2007) e Gürses *et al.* (2006) encontraram isotermas do tipo S para a adsorção de vários tipos de corantes sobre carvão ativado.

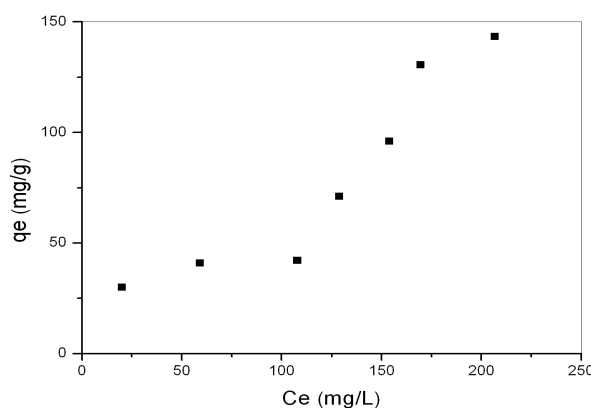


Figura 18. Isoterma de adsorção do corante Direct Black 38. Condições experimentais:
 $C_{adsorvente} = 1 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 2,5$, $\text{temperatura} = 25^\circ\text{C}$.

As características essenciais da isoterma de Langmuir podem ser expressas em termos do fator adimensional chamado fator de separação ou parâmetro de equilíbrio, R_L , equação (3). Os valores calculados R_L em diferentes concentrações iniciais de corante são apresentados na Figura 19. Observou-se que a adsorção foi mais favorável para concentrações mais elevadas. Além disso, o valor de R_L na faixa de 0 a 1 para todas as concentrações iniciais confirma afinidade do corante no processo. Os valores de R_L apresentados na Figura 19 confirmam que o dióxido de titânio favorece a adsorção do corante no âmbito das condições utilizadas neste trabalho.

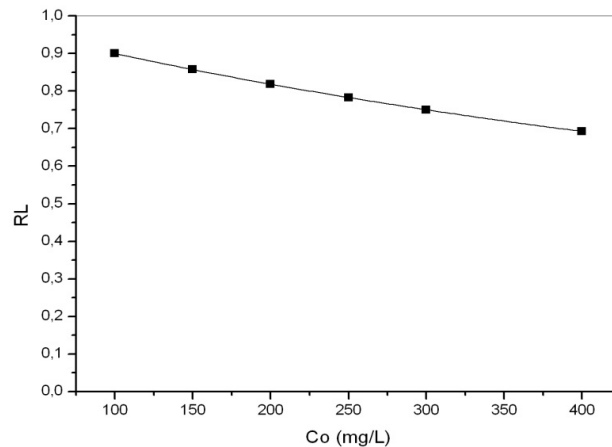


Figura 19. Gráfico R_L em função da Concentração inicial de corante. Condições experimentais: $C_{adsorvente} = 1 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 2,5$, temperatura = 25°C .

4.2.4 Modelos cinéticos

No presente estudo, a aplicabilidade dos modelos cinéticos citados foi testada para a adsorção do corante DB38 sobre partículas de dióxido de titânio. O melhor modelo foi selecionado com base na regressão linear utilizando o coeficiente de correlação (r^2).

A adsorção do corante seguindo o modelo de Pseudo-primeira ordem seguem as equações (10) e (11). Então, plotando os valores de $\log (qe-q)$ em função do tempo, apresentado na Figura 20, determinou-se os valores de k_1 para todas as concentrações iniciais através do declive das retas.

A Tabela 6 mostra os valores de k_1 e seus respectivos coeficientes de regressão linear para cada concentração inicial de corante.

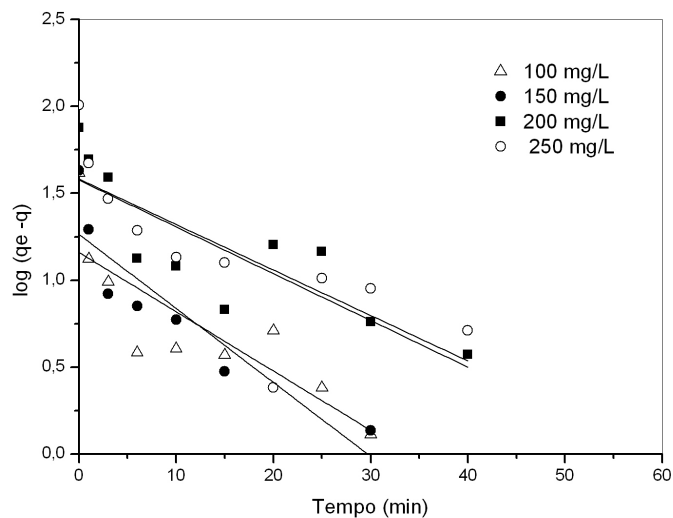


Figura 20. Cinética para o modelo de pseudo-primeira ordem. Condições experimentais: $C_{adsorvente} = 1 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 2,5$, temperatura = 25°C .

Dos valores do coeficiente de regressão da Tabela 6, pode-se prever que este modelo não se aplica aos dados experimentais da adsorção do corante sobre dióxido de titânio.

Tabela 6. Valores de k_1 e r_1^2 .

C_0 (mg/L)	K_1 (min^{-1})	r_1^2
100	0,044	0,595
150	0,098	0,823
200	0,060	0,706
250	0,062	0,606

Os dados cinéticos para o processo de adsorção podem ser representados pela equação que descreve o modelo cinético de pseudo-segunda ordem. A equação (12) descreve o modelo, e a linearização segue a equação (14).

A constante k_2 é utilizada para calcular a taxa inicial de adsorção (h), em um tempo tendendo a zero segundo a equação (15), $q_{calculado}$ é obtido segundo a equação (16). Então, plotando os valores de t/q (min.g/mg) em função do tempo (min), na Figura 21, determinou-se os valores de k_2 , $q_{calculado}$.

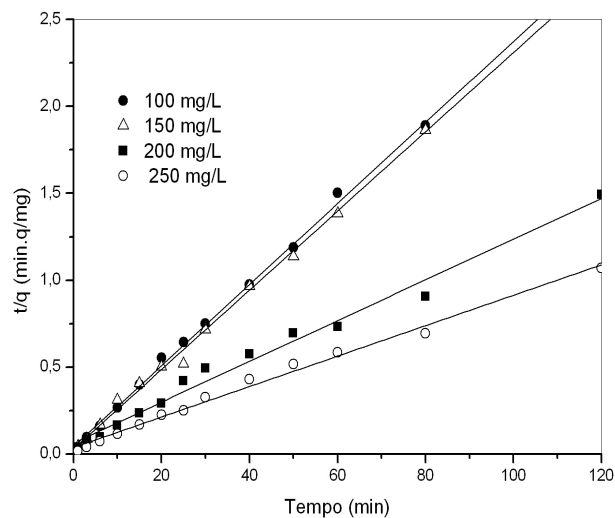


Figura 21. Cinética para o modelo de pseudo-segunda ordem. Condições experimentais: $C_{adsorvente} = 1 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 2,5$, temperatura = 25°C .

Logo, da Figura 21 obteve-se os valores de k_2 , h e q_e . A Tabela 7 mostra os valores dos respectivos parâmetros para cada uma das concentrações iniciais envolvidas no processo de adsorção.

Tabela 7. Valores de k_2 , h , q_e calculado e r_2^2 para todas as concentrações.

C_0 (mg/L)	k_2 (g/mg.min)	h (mg/g.min)	$q_{e\text{calculado}}$ (mg)	$(r_2)^2$
100	0,013	21,91	42,92	0,998
150	0,011	20,99	43,86	0,998
200	0,003	11,90	85,47	0,986
250	0,003	10,00	113,64	0,992

Pode-se observar que a taxa inicial de adsorção (h) e a constante k_2 diminuem com o aumento da concentração inicial, e capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) aumenta com o aumento da concentração inicial de corante. Existe uma diferença nos valores encontrados para K_2 , evidenciando que o modelo não tem significado físico.

Os parâmetros k_2 , h , e q_e podem ser expressos como uma função de C_0 :

$$k_2 = -8 \times 10^{-5} \times Co + 0,0212 \quad (81)$$

$$h = -0,0897 \times Co + 31,899 \quad (82)$$

$$qe_{calculado} = 0,5075Co - 17,346 \quad (83)$$

Substituindo os valores de qe e h na equação (16), a relação q , Co e t pode ser representada por:

$$q = \frac{t}{\frac{1}{-0,08997Co + 31,899} + \frac{1}{0,5075Co - 17,346}} \quad (84)$$

A expressão (84) pode ser utilizada para determinar a quantidade de material adsorvido por quantidade de adsorvente para a faixa de concentração inicial 100 – 250 mg/L, em soluções com pH 2,5, utilizando 1 g/L de adsorvente.

A comparação dos modelos cinéticos através dos coeficientes de regressão linear dos modelos para todas as concentrações iniciais de corante mostra que os valores de $(r_1)^2$ variaram de 0,595 a 0,823 para o modelo de pseudo-primeira ordem e para o modelo de pseudo-segunda ordem variam de 0,986 a 0,998. Isso mostra que o modelo de pseudo-segunda ordem apresenta melhor aplicabilidade.

Nas Tabelas 8 e 9 estão apresentadas as expressões cinéticas para o cálculo de q para os dois modelos. As expressões cinéticas tanto para pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem foram testadas para a sua consistência em predizer a quantidade de corante adsorvida em função do tempo, cujos resultados estão apresentados na Figura 22. Da Figura 22, observa-se que a expressão que melhor prediz os valores de $q_{calculado}$ comparados com os $q_{experimental}$ é a expressão cinética de pseudo-segunda ordem, apresentadas na Tabela 9.

Tabela 8: Expressões cinéticas para o cálculo de (q) para o modelo de pseudo-primeira ordem.

C_o (mg/L)	Expressão cinética q_{cal}
100	$q_{cal} = 41,326 - \frac{41,326}{\exp^{0,0193t}}$
150	$q_{cal} = 42,808 - \frac{42,808}{\exp^{0,0426t}}$
200	$q_{cal} = 75,485 - \frac{75,485}{\exp^{0,0262t}}$
250	$q_{cal} = 101,831 - \frac{101,831}{\exp^{0,0269t}}$

Tabela 9. Expressões cinéticas para o cálculo de (q) para o modelo de pseudo-segunda ordem.

C_o (mg/L)	Expressão cinética $q_{calç}$
100	$q_{cal} = \frac{t}{0,0457 + \frac{t}{41,326}}$
150	$q_{cal} = \frac{t}{0,0505 + \frac{t}{42,808}}$
200	$q_{cal} = \frac{t}{0,0585 + \frac{t}{75,485}}$
250	$q_{cal} = \frac{t}{0,0459 + \frac{t}{101,831}}$

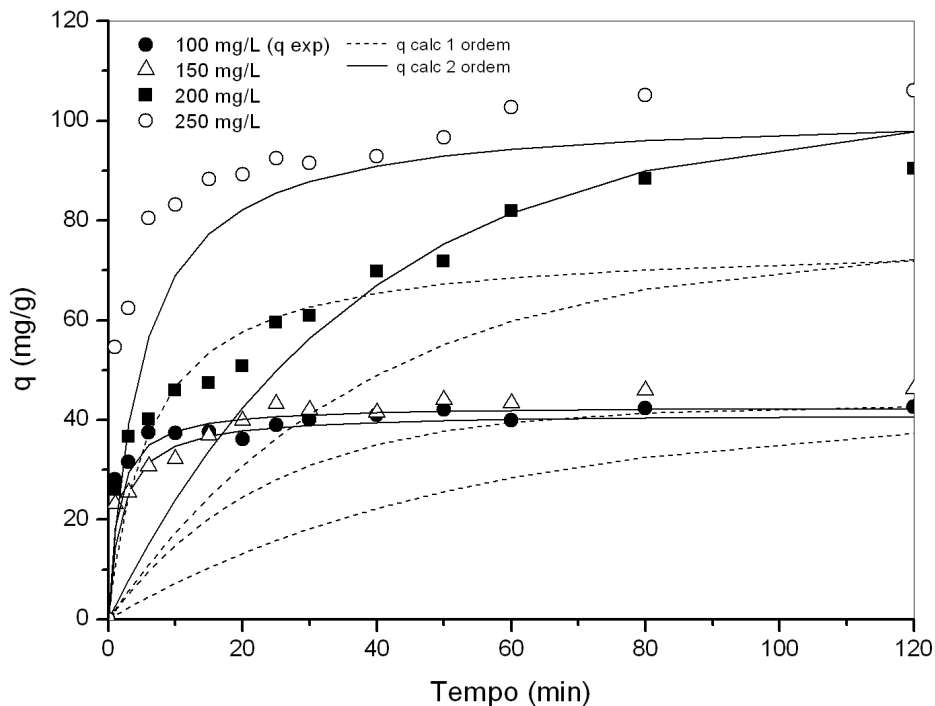


Figura 22. Comparação dos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem com os dados experimentais do processo de adsorção.

Para interpretar os dados experimentais, a previsão da etapa que limita a velocidade de adsorção é um fator importante a ser considerado no processo de adsorção (SARKAR *et al.*, 2003). Embora estudos de cinética e equilíbrio ajudem a identificar o processo de adsorção, é necessário prever os mecanismos de adsorção.

A seguir é apresentado um estudo de dois modelos cinéticos a fim de determinar qual etapa limita a adsorção.

Os dados cinéticos foram tratados para determinar se a taxa de difusão intrapartícula é limitante e encontrar o parâmetro para difusão intrapartícula (K_i). Os coeficientes de correlação do modelo de difusão intrapartícula foram calculados segundo a equação (17) e estão apresentados na Tabela 10. A Figura 23 mostra o gráfico q em função de $t^{0.5}$. Observou-se que com o aumento de concentração de adsorbato (C_0) tem-se um aumento da taxa de difusão do adsorvente sobre adsorbato (K_i)

Tabela 10. Coeficientes de correlação (K_i) para o modelo de difusão intrapartícula.

C_o (mg/L)	K_i (mg/g.min ^{1/2})
100	2,45
150	2,81
200	6,47
250	7,45

A Figura 23 mostra multilinearidade para todas as concentrações iniciais de corante o que poderia indicar que tanto a transferência de massa externa quanto interna são importantes, não sendo possível distinguir a etapa determinante. A primeira parte linear representa a etapa de transferência externa no processo de adsorção com o preenchimento da monocamada, um processo rápido, onde ocorre limitação pela difusividade na camada limite e a segunda parte representa a etapa de difusão intrapartícula onde ocorre o preenchimento das multicamadas (KARACA *et al.*, 2004).

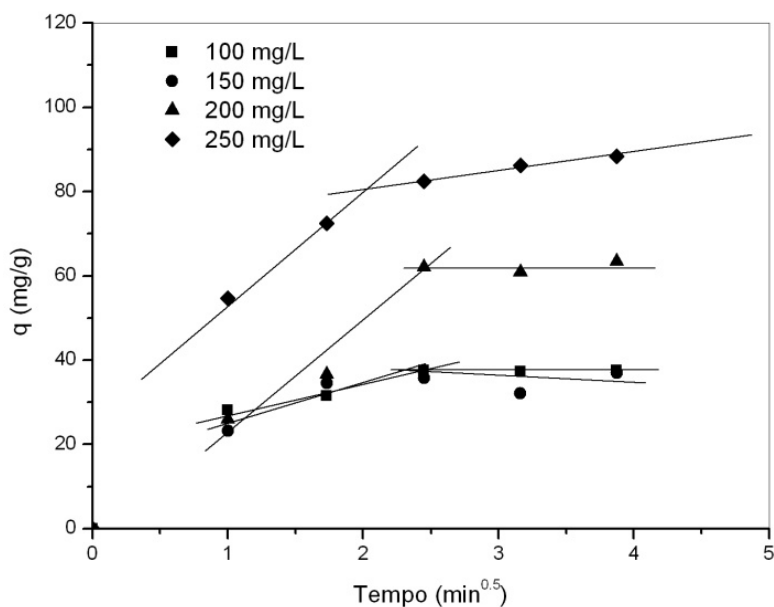


Figura 23. Gráfico q (mg/g) em função do tempo ($\text{min}^{0,5}$).

Vadivelan e Kumar (2005) observaram comportamento similar, com duas partes lineares para adsorção do azul de metileno sobre casca de arroz. Uma *et al.* (2009) encontraram linearidade para baixas concentrações (50 e 100 mg/L) e multilinearidade para concentrações mais altas (250 e 500 mg/L) do corante índigo de carmina na adsorção sobre cinza de casca de arroz.

Os dados cinéticos experimentais também foram analisados utilizando a expressão cinética de Boyd, utilizando a equação (18). Essa expressão cinética prediz a etapa limitante envolvida no processo de adsorção para diferentes sistemas adsorbato/adsorvente.

Os valores de Bt para diferentes tempos de contato foram calculados usando a equação (21). Os valores de Bt em função do tempo estão mostrados na Figura 24 para o sistema dióxido de titânio/corante DB38. Observando a Figura 24, verifica-se que os dados experimentais não se comportam linearmente e não passam pela origem, o que demonstra que o processo de adsorção é controlado por ambos os efeitos de difusão intrapartícula e difusão externa, o que corrobora os resultados obtidos pelo modelo de Weber e Morris apresentado anteriormente.

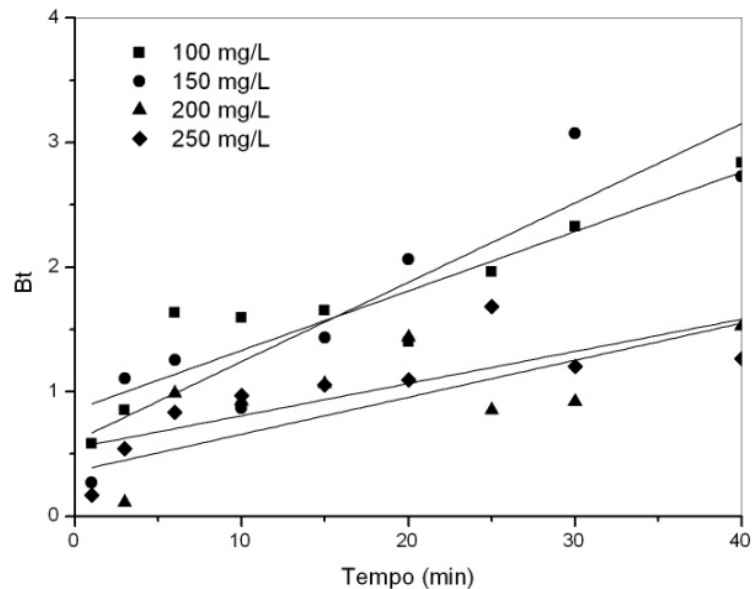


Figura 24. Gráfico Bt em função do tempo.

4.2.5 Termodinâmica do processo de adsorção

Neste estudo termodinâmico foram determinadas as grandezas ΔG° , ΔH° e ΔS° . A Figura 25 apresenta o comportamento da quantidade de corante adsorvido em função do tempo de adsorção para diferentes temperaturas. Observando o efeito da temperatura sobre a adsorção do corante DB38, foi possível verificar que a adsorção é favorecida com o aumento desta. Comportamento semelhante foi encontrado por Uma *et al.* (2009) para adsorção do corante índigo de carmina sobre casca de arroz .

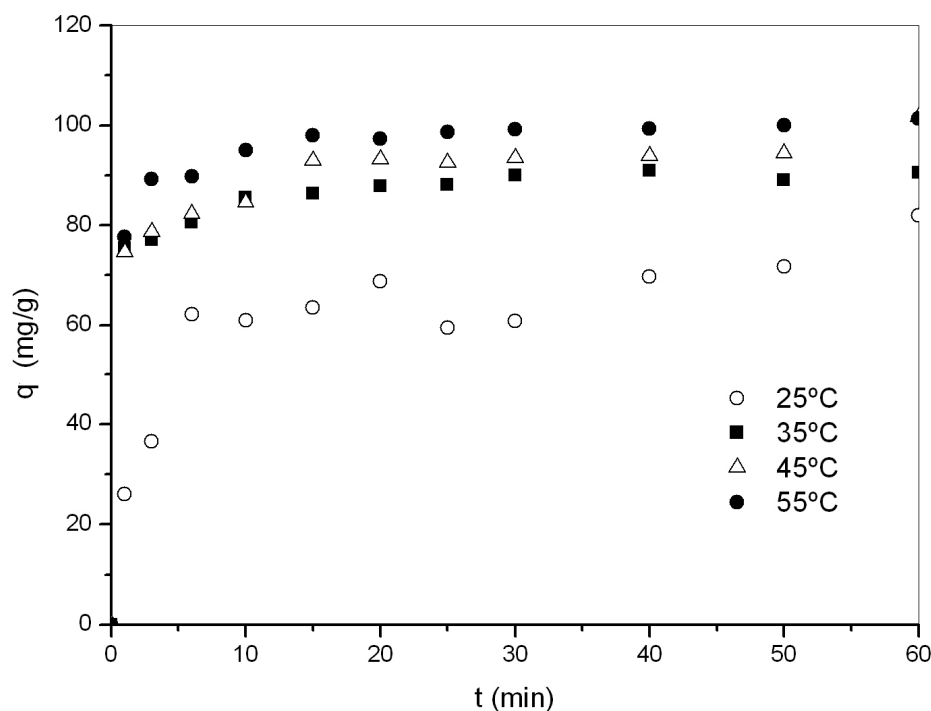


Figura 25. Gráfico q (mg/g) em função de t (min) para solução de corante Direct Black 38 com concentração inicial de 200 mg/L.

A variação da energia livre de Gibbs no processo de adsorção foi determinada pela equação (22). Os valores de K_D foram determinados através da relação qe/Ce para as temperaturas de 25, 35, 45 e 55°C, cujos valores são mostrados na Tabela 11. Os valores de

q_e e C_e foram obtidos através dos dados da Figura 25, onde q_e foi calculado utilizando a equação (80).

A ΔH° foi determinada através do coeficiente angular da equação de Van't Hoff utilizando a equação (24). Através do gráfico $\ln K_D$ em função de $1/T$ (K^{-1}) obteve-se o valor da variação da entalpia.

A Figura 26 mostra o gráfico $\ln K_D$ em função de $1/T$ (K^{-1}), deste gráfico se obteve o valor da variação da entalpia, 5,60 KJ/mol, conseqüentemente foi determinado ΔS° onde o valor encontrado foi de 0,016 KJ/mol.K.

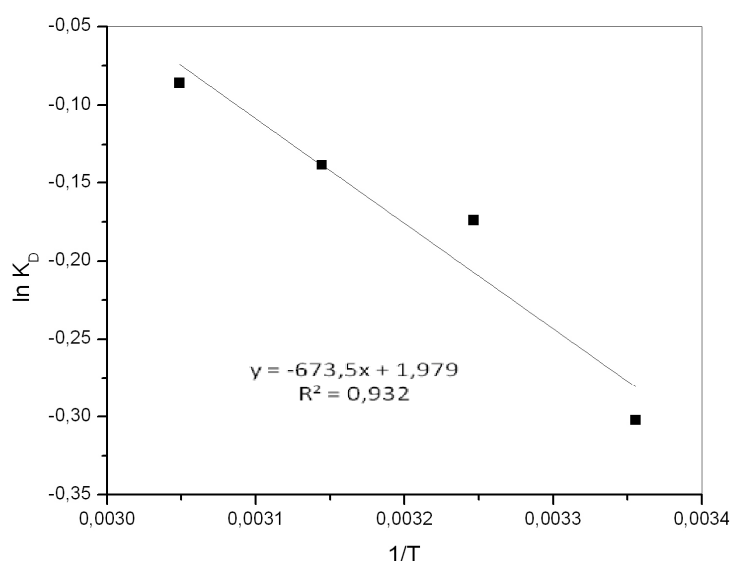


Figura 26. Gráfico $\ln K_D$ em função de $1/T$ (K^{-1}).

A Tabela 11 apresenta os valores encontrados para os parâmetros termodinâmicos. Um aumento no valor de K_D com o aumento da temperatura caracteriza um processo de natureza endotérmica (SEKAR, 2004). O valor positivo para variação de entalpia significa que o processo de adsorção desse composto é endotérmico, ou seja, que a remoção de corante é favorecida pelo aumento da temperatura. Como o valor obtido para entalpia foi de 5,60, ou seja, menor do que 40 KJ/mol (SANKAR *et al.*, 1999) com forças fracas de Van der Waals (WEDLER,1976) tem-se a caracterização de um adsorção de natureza física. Valores positivos para variação da entropia indica que o corante encontra-se mais desordenado no estado adsorvido do que em solução.

Quanto à variação da energia livre de Gibbs, os valores positivos indicam que a contribuição entálpica é maior em relação a contribuição entrópica. Observa-se que a

variação da energia livre de Gibbs diminui com o aumento da temperatura, mostrando que o processo de adsorção é mais favorável em temperaturas mais altas.

Tabela 11. Parâmetros termodinâmicos para adsorção de corante sobre dióxido de titânio ($C_o = 200\text{mg/L}$, $C_{ads} = 1\text{ g/L}$, $V_{sol} = 100\text{ mL}$, tempo 60 min).

T (K)	K_D	ΔG° (KJ/mol)	ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (KJ/mol.K)
298	0,476	0,832	5,60	0,016
308	0,840	0,672		
318	0,871	0,512		
328	0,918	0,352		

4.3 Considerações sobre Fotocatálise

4.3.1 Comparação com o TiO_2 (P25-Degussa)

A Figura 27 apresenta a degradação fotocatalítica do corante DB38 em função do tempo de irradiação para os fotocatalisadores TiO_2 sintetizado (200°C e 12h) e TiO_2 comercial (P25-Degussa). Observa-se que o fotocatalisador TiO_2 apresenta comportamento similar ao TiO_2 comercial, o que pode ser atribuído a sua área superficial ($113\text{ m}^2/\text{g}$), boa cristalinidade e partículas em escala nanométrica (13 nm).

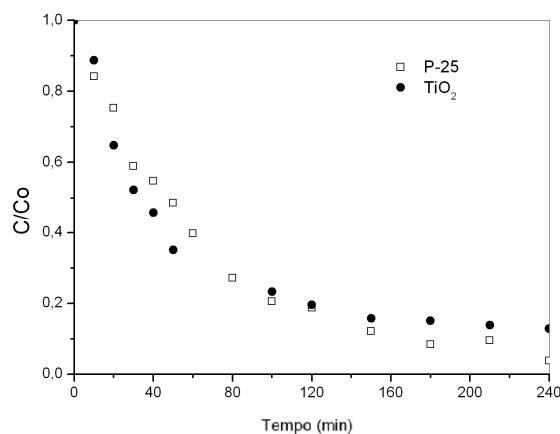


Figura 27. Degradação fotocatalítica do Direct Black 38 em função do tempo de irradiação. Condições experimentais: $C_o=100\text{ mg/L}$, $C_{catalisador}=1\text{ g/L}$, $\text{pH} = 2,5$, temperatura = 25°C.

4.3.2 Efeito da concentração inicial do corante

O efeito da concentração inicial do DB38 na velocidade de degradação foi investigado variando-se a concentração de 27 a 95 mg/L e mantendo-se constante a concentração de TiO_2 em 1,0 g/L. A Figura 28 mostra o efeito da concentração inicial do corante na degradação fotocatalítica do DB38 e a influência da fotólise (presença apenas de luz UV) no processo de degradação. Foi observado que a influência da fotólise é desprezível sobre o processo de degradação do corante.

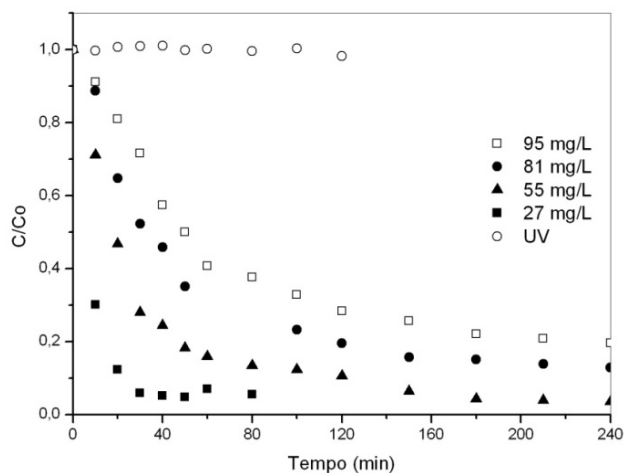


Figura 28. Efeito da concentração inicial sobre a fotodegradação do DB38 para diferentes concentrações iniciais de corante. Condições experimentais $C_{\text{catalisador}} = 1 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 2,5$, temperatura = 25°C .

Nota-se que aumentando a concentração de corante ocorre uma diminuição da velocidade de degradação. Resultados similares têm sido apresentados para a oxidação de outros tipos de corantes (GUETTAÏ e AMAR, 2005; WANG *et. al.*, 2007a; MURUGANANDHAM e SWAMINATHAN, 2006).

Ishiki *et al.* (2005) reportaram que isso pode ser justificado pelo número fixo de sítios ativos na interface $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}$. Assim, em baixas concentrações de corante, um maior número de moléculas de água será adsorvida nas partículas de TiO_2 disponíveis, produzindo radicais hidroxila, o que levará a um rápido processo de oxidação. Por outro lado, em altas

concentrações de corante há uma menor proporção entre moléculas de água e sítios ativos livres e, conseqüentemente, a adsorção competitiva entre o corante e a água aumenta conduzindo a um decréscimo na taxa de degradação. Segundo Uddin *et al.* (2007) para soluções mais concentradas, ocorre uma diminuição da degradação, pois parte dos fótons emitidos é adsorvido pelas moléculas de corante diminuindo a ativação das partículas de catalisador. Outra possível causa seria a interferência dos intermediários formados durante o processo de degradação do corante (SO *et al.*, 2002).

4.3.3 Taxa inicial de degradação fotocatalítica

A taxa inicial de degradação para muitos compostos orgânicos poluentes é descrita pelo modelo de Langmuir Hinshelwood (L-H) e muito bem aceita por um grande número de pesquisadores (GÜETTAI e AMAR, 2005; HERRMANN, 1995; KONSTANTINOU e ALBANIS, 2004).

Geralmente, a cinética que segue o mecanismo catalítico é a cinética de Langmuir-Hinshelwood. Está confirma o caráter heterogêneo do sistema com a taxa de r variando proporcionalmente em função da cobertura como:

$$r = -\frac{dC}{dt} = kr.\theta = \frac{kr.K_{LH}.C}{1 + K_{LH}.C} \quad (90)$$

Onde, r é a taxa de oxidação do corante (mg/ L.min), C a concentração do corante em (mg/ L), t o tempo de iluminação (min), kr a constante da taxa de reação (mg/L.min), K_{LH} a constante de adsorção do reagente (L/mg).

A taxa de degradação fotocatalítica pode ser expressa em função da concentração inicial de corante de acordo com a equação:

$$r_0 = kr .\theta = kr \left(\frac{K_{LH}.C_0}{1 + K_{LH}.C_0} \right) \quad (91)$$

Onde, r_0 é a taxa inicial de degradação fotocatalítica do corante (mg/L.min) e C_0 a concentração inicial de corante (mg/L) (a mesma concentração após o equilíbrio de adsorção, C_e).

Para soluções diluídas ($C_0 < 10^{-3}$ mol/L), o termo $K_{LH}C_0$ da equação (91) torna-se muito menor que 1 e a reação resultante é de pseudo-primeira ordem (HERRMANN, 1995). Tem-se a expressão:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kr.K_{LH}.t = k_{app}.t \quad (92)$$

Onde : $kr.K_{LH} = k_{app}$

A taxa inicial de degradação pode ser então deduzida conforme equação (93):

$$r_0 = k_{app}.C_0 \quad (93)$$

Do gráfico $\ln(C_0/C)$ em função do tempo (Figura 29), a inclinação do ajuste linear é o valor da constante da taxa de pseudo-primeira ordem, k_{app} .

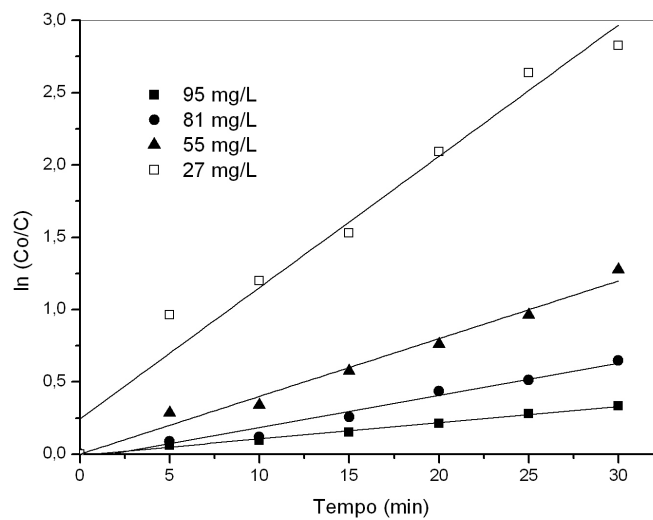


Figura 29. Gráfico $\ln(C_0/C)$ em função do tempo de irradiação. Condições experimentais: $C_{catalisador} = 1$ g/L, pH = 2,5, temperatura = 25°C.

Os valores correspondentes às diferentes concentrações iniciais estão apresentados na Tabela 12. É observado uma diminuição no valor de k_{app} com o aumento da concentração inicial do substrato orgânico e isso se deve à menor disponibilidade de fótons em uma solução com coloração mais intensa.

Tabela 12. Valores de k_{app} e correspondentes r_o .

C_o (mg/L)	K_{app} (min^{-1})	r_o (mg/L.min)	r^2
27	0,09	2,45	0,971
55	0,04	2,22	0,982
81	0,02	1,79	0,976
95	0,01	1,06	0,994

O efeito da concentração inicial do corante sobre a taxa inicial de fotodegradação foi calculado conforme a equação (93) e está apresentado na Figura 30. Os valores de r_o estão apresentados na Tabela 12.

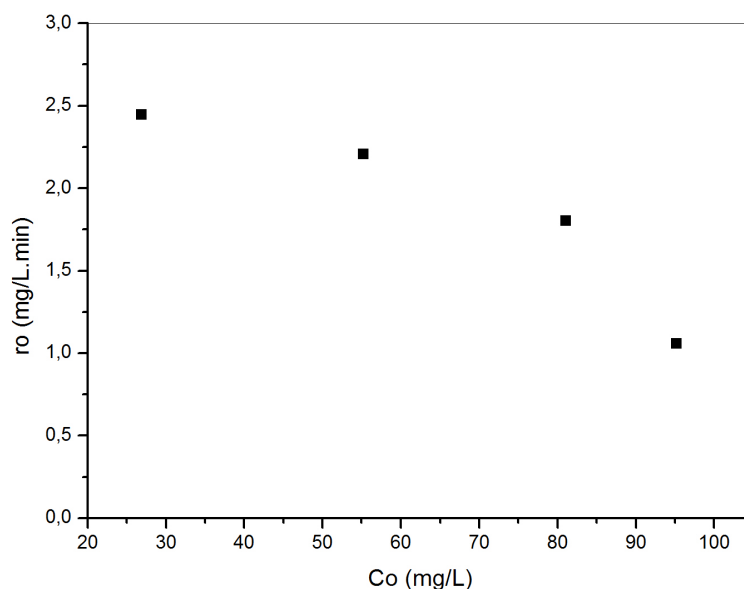


Figura 30. Gráfico r_o em função de C_o para a degradação do DB38 a diferentes concentrações iniciais. Condições experimentais: $C_o = 25- 95$ mg/L, $C_{catalisador} = 1$ g/L, pH = 2,5, temperatura = 25°C.

Foi observado que, com o aumento da concentração inicial do corante DB38 houve uma diminuição na taxa de degradação. Uma razão para este comportamento seria que a altas concentrações de corante, a geração de radicais HO[•] na superfície do catalisador é reduzida uma vez que os sítios ativos são cobertos por moléculas de corante (KONSTANTINOUC e ALBANIS, 2004). E também, a altas concentrações de corante uma quantidade significativa de UV pode ser absorvida pelas moléculas de corante diminuindo a incidência sobre as partículas de TiO₂, o que reduziria a eficiência da reação catalítica devido à diminuição das concentrações de HO[•] formado (TANG e AN, 1995 ; SO *et al.*, 2002; GRZECHULSKA e MORAWSKI, 2002; DANESHVAR *et al.*, 2007).

A forma linear do modelo de Langmuir-Hinshelwood, segue a expressão, relacionando a dependência dos valores de Co/ro e os respectivos valores de concentração de corante Co :

$$\frac{Co}{ro} = \frac{1}{kr.K_{LH}} + \frac{1}{kr}.Co \quad (94)$$

Através do gráfico Co/ro em função de Co (Figura 31) foram encontrados os valores de kr e K_{LH} do modelo de Langmuir-Hinshelwood, sendo de 0,953 mg/L.min e 0,042 L/mg, respectivamente. Foi observado que K_L (0,019 L/mg) encontrado através da isoterma de Langmuir é ligeiramente menor que o valor encontrado para K_{LH} (0,042 L/mg) através da degradação fotocatalítica. De acordo com o modelo de Langmuir-Hinshelwood, para que haja uma boa afinidade de adsorção entre o corante e a superfície do TiO₂, K_L e K_{LH} devem ser iguais. Entretanto, em outros estudos, foi observado que K_{LH} foi muito maior do que K_L , 280 vezes para o metobromuron, 13 vezes para o álcool benzílico e 220 vezes para o 4-clorofenol (VULLIET *et al.*, 2003). Várias explicações foram sugeridas para estes casos: (i) poderia estar ocorrendo fotoadsorção (LIN *et al.*, 2002); (ii) a reação poderia não ocorrer somente na superfície do catalisador, mas também no *bulk* da solução (VULLIET *et al.*, 2003); (iii) a iluminação UV poderia ocasionar uma mudança nas propriedades eletrônicas na superfície do TiO₂ (FRIESEN *et al.*, 2000).

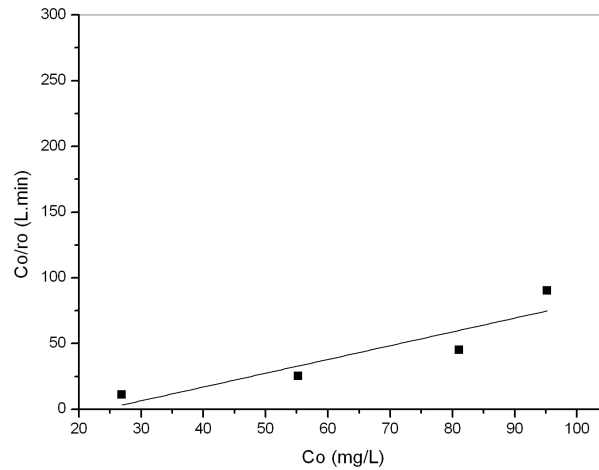


Figura 31. Gráfico de Co/ro em função de Co .

4.3.4 Efeito da concentração de catalisador

Uma investigação sobre o efeito da quantidade de catalisador sobre a eficiência de degradação foi realizada variando a quantidade de catalisador em uma faixa de 0,25 a 1,00 g/L. A concentração inicial de DB38 foi mantida constante durante os experimentos (100 mg/L). A Figura 32 mostra a influência da quantidade de TiO_2 no reator sobre a taxa de degradação do DB38. Foi observado um crescimento na taxa de degradação com o aumento da quantidade de catalisador, devido ao número de fótons absorvidos e o número de moléculas adsorvidas também aumentarem. Entretanto, o aumento variou pouco, de 0,79 para 1,06 mg/L.min para uma variação significativa de catalisador de 0,25 a 1,00 g/L, respectivamente, o que demonstra que grandes quantidades de catalisador não são necessárias.

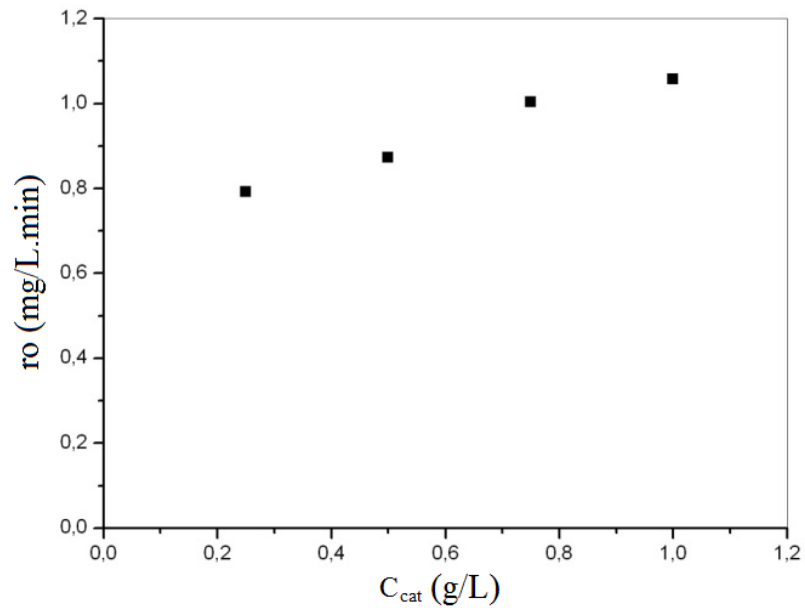


Figura 32. Dependência da taxa inicial de degradação do DB38 sobre a concentração do catalisador TiO_2 no sistema.

Além disso, alguns pesquisadores observaram que uma exagerada concentração de catalisador resulta em uma elevação na reflectância da luz e, conseqüentemente, em um decréscimo na eficiência da fotodegradação de corantes e outros poluentes orgânicos (PÉREZ e HERRERA, 2007; LEA e ADESINA, 1998; GONÇALVEZ *et al.*, 1999).

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

As conclusões e sugestões para futuros trabalhos estão apresentadas neste capítulo.

5.1 Conclusões sobre a síntese do TiO₂

O presente trabalho demonstrou a obtenção de nanopós de dióxido de titânio na forma anatase pura via processo hidrotérmico, com alta área superficial e tamanho de cristalito em escala nanométrica.

Os resultados demonstraram que o tempo reacional tem pouca influência sobre a área superficial para temperaturas mais baixas, apresentando influência significativa em temperaturas maiores.

A temperatura teve influência significativa sobre a área superficial quando se trabalhou em condições de tratamento térmico mais elevadas. Observou-se que uma pequena variação no tamanho do cristalito pode resultar em uma variação significativa da área superficial. Com relação ao tamanho de cristalito, a temperatura e o tempo reacional tiveram pouca influência.

Uma importante vantagem desta rota de síntese é que permite a obtenção do TiO₂ na fase anatase pura em condições de temperatura e tempo mais brandas.

5.2 Conclusões sobre a adsorção e fotocatalise

Uma avaliação de adsorção de corante utilizando TiO₂ como catalisador mostrou que o melhor ajuste dos dados foi descrito pela classificação de Giles, através da curva do tipo-S.

Dos parâmetros termodinâmicos observou-se que o processo de adsorção é endotérmico, com forças fracas de Van der Waals atuando, em função do baixo valor de ΔH°

obtido (5,60 KJ/mol). Com relação aos valores positivos de ΔG° obtidos, conclui-se que a contribuição entálpica foi superior à contribuição entrópica.

O óxido produzido mostrou eficiente atividade catalítica na degradação do azocorante em solução aquosa, sendo similar à do TiO_2 comercial (P25-Degussa).

Este estudo de fotocatalise heterogênea mostrou que a concentração inicial de corante influencia na taxa de degradação, e que a variação da concentração do catalisador na faixa de 0,25 a 1,00 g/L ocasiona um aumento de cerca de 20% na taxa de degradação, indicando que grandes quantidades de catalisador não são necessárias.

5.3 Sugestões para trabalhos futuros

Para dar continuidade a este trabalho sugere-se que:

- Avaliação do uso de um reator contínuo para realizar este processo;
- Estudo da degradação de outros tipos de compostos orgânicos;
- Realizar um estudo de atividade fotocatalítica utilizando um efluente industrial;
- Realização um estudo para a recuperação do catalisador após o processo de fotocatalise heterogênea;
- Estudo de uma rota de síntese de dióxido de titânio dopado com nitrogênio para teste utilizando luz visível;
- Realizar estudo de atividade fotocatalítica com irradiação solar;
- Realizar um estudo de atividade deste material imobilizado em um suporte.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADDAMO, M.; AUGUGLIARO, V.; PAOLA, A.; LOPEZ, E. G.; LODDO, V.; PALMISANO, L. Preparation and photoactivity of nanostructured TiO₂ particles obtained by hydrolysis of TiCl₄. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 265, p. 23–31, 2005.

ALONSO, M.D.H.; CORONADO, J.M.; MAIRA, A.J.; SORIA, J.; LODDO, V.; AUGUGLIARO, V. Ozone enhanced activity of aqueous titanium dioxide suspensions for photocatalytic oxidation of free cyanide ions. **Applied Catalysis B: environmental**, v. 39, p. 257-267, 2002.

AL-DEGS, Y.; KHRAISHEH, M. A. M.; ALLEN, S. J.; AHMAD, M. N.; Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. **Water Research**, v. 34, p. 927, 2000.

ALVES, V. C.; BARBOSA, A. S.; RENOFIO, A. O pólo coureiro-calçadista de Franca-Sp: características econômicas e ambientais. Revista inGEPRO inovação gestão produção. 4 ed. Volume 1, nº1, julho 2009. Disponível em: <http://www.unifran.br/neic/admin/arquivos/INGEPRO.pdf>. Acessado em: 27 julho. 2009.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced oxidation processes (AOP) for purification and recovery. **Catalysis Today**, v. 53, p. 51- 59, 1999.

ANTONELLI, D.M.; YING, Y. J. Synthesis of hexagonally packed mesoporous TiO₂ by a modified sol-gel method. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 34, p. 2014-2017, 1995.

AYERS, M.R.; HUNT, A. J. Titanium oxide aerogels prepared from titanium metal and hydrogen peroxide. **Journal of Materials Science Letters**, v. 34, p. 292-293, 1998.

BALAKRISHNAN, P.A.; ARUNAGIRI, A.; RAO, P.G. Ozone generation by silent electric discharge and its application in tertiary treatment of tannery effluente. **Journal of Electrostatics**, v. 56, p. 77-86, 2002.

BALCIOGLU, I.A.; ÖTKER, M. Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O₃ and O₃/H₂O₂ processes. **Chemosphere**, v. 50, p. 85-95, 2003.

BEHNAJADY, M.A.; MODIRSHAHLA, N.; GHANBARY, F. A kinetic model for the decolorization of C.I. Acid Yellow 23 by Fenton process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 148, p. 98–102, 2007.

BÉLTRAN, F.L.; GONZÁLES, M.; GONZÁLES, J.F. Industrial wastewater advanced oxidation. Part I: UV radiation in the presence and absence of hydrogen peroxide. **Water Research**, v. 31, p. 2405-2414, 1997.

BENITEZ, F.J.; ACERO, J.L.; REAL, F.J. Degradation of carbofuran by using ozone, UV radiation and advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. B89, p. 51-65, 2002.

BHATTACHARYYA, K. G.; SHARMA, A. Adsorption of Pb(II) from aqueous solution by *Azadirachta indica* (Neem) leaf powder. **Journal of Hazardous Materials**, v. B113, p. 97-109, 2004.

BHATKHANDI, D. S.; PANGARKAR, V. G. BEENACKERS, A.A.C.M. Photocatalytic degradation of environmental applications: A review. **Journal of chemical technology and biotechnology**, v. 77, p. 102-116, 2001.

BREZOVÁ, V.; BLAZKOVÁ, A.; KARPINSKÝ, L'; GROSKOVÁ, J.; HAVLÍNOVÁ, B.; JORÍK V.; CEPPAN, M. Phenol decomposition using M^{n+}/TiO_2 photocatalysts supported by the sol-gel technique on glass fibres. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 109, p. 177-183, 1999.

CAIMEI, F.; PENG, X.; YANPING, S. Preparation of nano-TiO₂ doped with cerium and its photocatalytic activity. **Journal of Rare Earths**, v. 24, p. 309-313, 2006.

CALIMAN, A. F.; COJOCARU, C.; ANTONIADIS, A.; I. POULIOS, Optimized photocatalytic degradation of Alcian Blue 8 GX in the presence of TiO₂ suspensions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 144, p. 265-273, 2007.

CASTAÑEDA, L.; ALONS, L.C.; ORTIZ, A.; ANDRADE, E.; SANIGER, J.M.; RAÑUELOS, J.G. Spray pyrolysis deposition and characterization of titanium oxide thin films. **Materials Chemistry. Physics**, v. 77, p. 938-944, 2002.

CHÁCON, J.M.; LEAL, M.A.; SÁNCHEZ, M.; BANDALA, E.R. Solar photocatalytic degradation of azo-dyes by photo-fenton process. **Dyes and Pigments**, v. 69, p. 144-150, 2006.

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

CHOONG, S.Y.T; WONG, T.N.; CHUAH, T.G.; IDRIS, A. Filme-pore-concentration-dependent surface diffusion model for the adsorption of dye onto palm kernel shell activated carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 301, p. 436-440, 2006.

COLOMBO, W. P. Curtumes: onde a química é uma questão de pele! *Jornal do Conselho Regional de Química IV*. Março 2005, p. 5.

COLÓN, G.; MAICU, M.; HIDALGO, M.C.; NAVÍO, J. A. Cu-doped systems with improved photocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 67, p. 41-51, 2006.

CORRÊA, A. R. O Complexo Coureiro Calçadista Brasileiro. BNDES Setorial. Rio de Janeiro, n. 14, p. 65-92, set. 2001

COSTA, R. C. C.; LELIS, F.; OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; ARDISSON, J. D.; RIOS, R. R. A.; SILVA, C. N.; LAGO, R. M.; Remarkable effect of Co and Mn on the activity of $\text{Fe}^{3-x}\text{MxO}_4$ promoted oxidation of organic contaminants in aqueous medium with H_2O_2 . **Catalysis Communications**, v. 4, p. 525-529, 2003.

DANESHVAR, N.; BEHNAJADY, M.A.; ASGHAR, Y. Z. Photooxidative degradation of 4-nitrophenol (4-NP) in UV/ H_2O_2 process: Influence of operational parameters and reaction mechanism. **Journal of Hazardous Materials**, v. B139, p. 275-279, 2007.

DEBEILA, M.A.; RAPHULU, E.; MOKOENA, E.; AVALOS, M.; PETRANOVSKI, V.; COVILLE, N.J.; SCURREL, M. S. The influence of gold on the optical properties of sol-gel derived titania. **Materials science and engineering A**, v. 396, p. 70-76, 2005.

DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports*. v. 48, p. 53-229, 2003.

DEZOTTI, M. Apostila do Curso da Escola Piloto: Técnicas de Controle Ambiental em efluentes líquidos – Processos Oxidativos Avançados. Escola Piloto Virtual, PEQ, COPPE, UFRJ, 2003.

DOMÍNGUES, J.R.; BELTRÁN, J.; RODRÍGUEZ, O. Vis and UV photocatalytic detoxification methods (using TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$, TiO_2/O_3 , $\text{TiO}_2/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, O_3 , H_2O_2 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) for dyes treatment. **Catalysis Today**, v. 101, p. 389-395, 2005.

DURÁN, N.; MORAIS, S. G.; FREIRE, R. S. Degradation and toxicity reduction of textile effluent by combined photocatalytic and ozonation processes. **Chemosphere**, v. 40, p. 369-373, 2000.

ESPLUGAS, S.; CONTRERAS, S.; PASCUAL, E.; RODRIGUEZ, M. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. **Water Research**, v. 36, p. 1034-1042, 2002.

EPA-Environmental Protection Agency. Advance photochemical oxidation processes. Dezembro, 1998

FERNÁNDEZ-ALBA, A.R.; HERNANDO, D.; AGÜERA, A.; CÁCERES, J and MALATO, S. Toxicity assays: a way for evaluating AOPs efficiency. **Water Research**, v.36, p.4255-4262, 2002.

FERNADEZ, N. A.; CHACIN,E.; GUTIERREZ, E.; ALASTRE, N.; LLAMOZA, B.; FORSTER, C. F. Adsorption of lauryl benzyl sulphonate on algae. **Bioresource Technology**, v. 54, p. 111-115, 1995.

FIGUEIREDO, S.A.; BOAVENTURA, R.A.; LOUREIRO, J.M. Color removal with natural adsorbents: modeling simulation and experimental. **Separation and Purification Technology**, v. 20, p. 129-141, 2000.

FRIESEN, D. A.; MORELLO, L.; HEADLEY, J. V.; LANGFORD, C. H. Factors influencing relative efficiency in photo-oxidations of organic molecules by Cs₃PW₁₂O₄₀ and TiO₂ colloidal photocatalysts. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 133, p. 213–220, 2000.

FOLETTTO, E.L; JAHN, S.L.; MOREIRA, R.F.P.M. Hydrothermal preparation of Zn₂SnO₄ nanocrystals and photocatalytic degradation of a leather dye. **Journal of Applied Electrochemistry**, 2009. Disponível online em: <http://www.springerlink.com/content/h23571522g286773/fulltext.pdf>

FORGACS, E.; CSERHÁTI, T.; OROS, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. **Environmental International**, v. 30, p. 953-971, 2004.

FOX, M. A.; DULAY, M. T. Heterogeneous Photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 93, p. 341-357, 1993.

GALVÉZ, J.B; RODRÍGUEZ, S. M.; GASCA, C. A. E. Purificación de águas por fotocatalisis Heterogénea; Estado Del Art. In: BLESA, M. A. Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea, capítulo 3, La Plata, Argentina, Red CYTED VIII-G, 2001.

GARTNER, M.; SCURTU, R.; GHITA, A.; ZAHARESCU, M.; MODREANU, M.; KOKKORISC, M.; KORDAS, G.; TRAPALIS, C. Spectroellipsometric characterization of sol-gel TiO₂- CuO thin coatings, **Thin Solid Films**. v. 455, p. 417-421, 2004.

GILES, C.H.; SMITH, D.; HUITSON, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I: Theoretical. **Journal of Colloid Interface Science**, v. 47, p. 755–765, 1974.

GOI, A.; TRAPIDO, M. Hydrogen peroxide photolysis, Fenton reagent and photo-Fenton for the degradation of nitrophenols: a comparative study. **Chemosphere**, v. 46, p. 913-922, 2002.

GÓMEZ,V.; LARRECHI, M.S.; CALLAO, M.P. Kinetic and adsorption study of acid dye removal using activated carbon. **Chemosphere**, v. 69, p. 1151- 1158, 2007.

GONÇALVES, M.S.T.; OLIVEIRA, A.M.F.C.; PINTO, E.M.M.S.; PLASÊNCIA, P.M.S.; QUEIROZ, M.J.R.P. Photochemical treatment of solutions of azo dyes containing TiO₂. **Chemosphere**, v. 39, p. 781–786, 1999.

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

GREGG, S.J.; SING, K. S. W. Adsorption, surface area and porosity, 2 ed, Academic Press, London. 1982.

GRZECHULSKA, J. ; MORAWSKI, A. W. Photocatalytic decomposition of azo-dye acid black 1 in water over modified titanium dioxide. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 36, p.45–51, 2002

GÜRSES, A.; DOĞAR, C.; YALCIN, M.; ACIKYILDIZ, M.; BAYRAK, R.; KARACA, S. The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay. **Journal Hazardous Materials**, V. B131, p. 217-228, 2006.

GUETTAÏ, N.; AMAR, H. A. Photocatalytic oxidation of methyl Orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension. Part II: Kinetics study. **Desalination**, v. 185, p. 443, 2005.

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

HARADA, K.; HISANAGA, T.; TANAKA, K. Photocatalytic degradation of organophosphorus insecticides in aqueous semiconductor suspensions. **Water Research**, v. 24, p. 1415-1417, 1990.

HERRMANN, J.M.; GUILLARD, C.; ARGUELLO, M.; AGÜERA, A.; TEJEDOR, A.; PIEDRA, L.; ALBA, A.F. Photocatalytic degradation of pesticide pirimiphos-methyl. Determination of the reaction pathway and identification of intermediate products by various analytical methods. **Catalysis Today**, v. 54, p. 353-367, 1999a.

HERRMANN, J.M.; TAHIRI, H.; GUILLARD, C. Photocatalytic degradation of aqueous hydroxyl-butandioic acid (Malic Acid) in contact with powdered and supported titania in water. **Catalysis Today**, v. 54, p. 131-141, 1999b.

HERRMANN, J. M. Heterogeneous photocatalysis: an emerging discipline involving multiphase systems. **Catalysis Today**, v. 24, p. 157-164, 1995.

HIDALGO, M.C.; AGUILAR, M.; MAICU, M.; NAVIO, J. A.; COLÓN, G. Hydrothermal preparation of highly photoactive TiO₂ nanoparticles. **Catalysis Today**, v. 129, p. 51-52, 2007.

HONG, S.S.; LEE, M. S.; LEE, G. D., LIM, K.T.; HA, B. J. Synthesis of titanium dioxides in water-in-carbon dioxide microemulsion and their photocatalytic activity. **Materials Letter**, v. 57, p. 2975-2979, 2003.

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

HUANG, D.; LUO, G.; YANG, L., WANG, Y. Synthesis of mesoporous TiO₂ materials with high specific area using inorganic acids as catalysts, **China Particuology**, v. 3, p.176-180, 2005.

HU, Q.; ZHANG, C.; WANG, Z.; CHEN, Y.K.M.; ZHANG, X.; ZHU, X.Y. M. Photodegradation of methyl tert-butyl ether (MTBE) by UV/H₂O₂ and UV/TiO₂. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, p. 795–803, 2008.

ISHIKI, R.R.; HAMILTON, M. I., KEIKO, T. Photocatalytic degradation of imazethapyr herbicide at TiO₂/H₂O interface. **Chemosphere**, v. 58, p. 1464, 2005.

IVANOVA, T.; HARIZANOVA, A. Characterization of TiO₂ and TiO₂-MnO oxides prepared by Sol-Gel method. **Solid State Ionics**, v. 138, p. 228-230, 2001.

ISMADJI, S.; BHATIA, S.K. Use of liquid phase adsorption for characterizing pore network connectivity in activated carbon. **Applied Surface Science**, v. 196, p. 281–295, 2002.

IKEZAWA, S.; HOMOYARA, H.; KUBOTA, T.; SUZUKI, R.; KOH, S.; MUTUGA, F.; YOSHIOKA, T.; NISHIWAKI, A.; NINOMIYA, Y.; TAKAHASHI, M.; BABA, K.; KIDA, K.; HARA, T.; FAMA KINWA, T. Applications of TiO₂ film for environmental purification deposited by controlled electron beam-excited plasma. **Thin Solids Films**, v. 386, p.173-176, 2001.

JANKNECHT, P.; WILDERER, P.A.; PICARD, C.; LABORT, A. Ozone water contacting by ceramic membranes. **Separation and purification technology**, v. 25, p. 341-346, 2001.

JONES, A. C.; CHALKER, P.R. Some recent developments in the chemical vapours deposition of electroceramic oxides. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. R80, p. 36, 2006.

JUNG, K. Y.; PARK, S. B.; HEE, D. J. Phase control and photocatalytic properties of nano-sized titania particles by gas-phase pyrolysis of TiCl₄. **Catalysis Communications**, v. 5, p. 491–497, 2004.

KABRA, K.; CHAUDHARY, R.; SAWHNEY, R.L. Treatment of hazardous organic and inorganic compounds through aqueous-phase photocatalysis: a review. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 43, p. 7683-7696, 2004.

KARACA, S.; GÜRSES, A.; EJDER, M.; AÇIKYILDIZ, M. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of phosphate on dolomite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 277, p. 257–263, 2004.

KARUPPUCHAMY, S.; IWASAKI, M.; MINOURA, H. Electrochemical properties of electrosynthesized TiO₂ thin films. **Applied Surface Science**, v. 253, p. 2924-2929, 2006.

KAVITHA, V; PALANIVELU, K. The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. **Chemosphere**, v. 55, p. 1235-1243, 2004.

KHALIL, L.B.; MOURAD, W.E; ROPHAEL, M.W. Photocatalytic reduction of environmental pollutant Cr (IV) over some semiconductors under UV/visible light illumination. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 17, p. 267-273, 1998.

KIM, C. S.; MOON, B. K.; PARK, J. H.; SON, S.M. Synthesis of nanocrystalline TiO₂ in toluene by a solvothermal rout. **Journal of Crystal Growth**, v. 254, p. 405-410, 2003.

KOLEN'KO, Y.V; CHURAGULOV, B.R.; KUNST, M.; MAZEROLLES, L.; COLBEAU-JUSTIN, C. Photocatalysis properties of titania powders prepared by hydrothermal method. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 54, p. 51-58, 2004.

KOMINAMI, H.; KATO, J.; TAKADA, Y.; DOUSHI, Y.; OHTANI, B.; NISHIMOTO, S.; INOUE, M. ; INUI, T.; KERA, Y. Novel synthesis of microcrystalline titanium(IV) oxide having high thermal stability and ultra-high photocatalytic activity: thermal decomposition of titanium(IV) alkoxide in organic solvents. **Catalysis Letters**, v. 46, p. 235-240, 1997.

KONSTANTINOVA, I. K.; ALBANIS, T. A. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 49, p. 1-14, 2004.

KONZEN, C. C. Panorama da cadeia produtiva do couro bovino no Brasil e em Santa Catarina, Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

KRYUKOVA, G.L.; ZENKOVETS, G.A.; SHUTILOV, A.A.; WILDE, M.W.; GÜNTHER, K.; FASSLER, D.; RICHTER, K. Structural peculiarities of TiO₂ and Pt/TiO₂ catalysts for the photocatalytic oxidation of aqueous solution of acid orange 7 dye upon ultraviolet light. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 71, p. 169-176 , 2006

KUMAR, 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. B134, p. 237-244, 2006.

KUMAR, K-N.P.; ZASPALIS, V.T.; KEIZER, K.; BURGGRAAF A.J. Drying process in the formation of sol-gel-derived TiO₂ ceramic membrane. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 147, p. 375-381, 1992.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

KUNZ, A.; FREIRE, R. S.; ROWEDLER, J. J. R; MANSILLA, H.; RODRIGUEZ, J; DURÁN, N.; Construção e otimização de um sistema para produção e aplicação de ozônio em escala de laboratório. **Química Nova**, v. 22, p. 425-428, 1999.

LAKSHMI, S.; RENGANATHAN, R.; FUJITA, S. Study on TiO₂-mediated photocatalytic degradation of methylene blue. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 88, p 163-167, 1995.

- LEA, J.; ADESINA, A.A. The photo-oxidative degradation of sodium dodecyl sulfate in aerated aqueous TiO₂ suspension. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 118, p.111–122, 1998.
- LEE, B.; LIAW, W.; LOU, J. Photocatalytic decolorization of methylene blue in aqueous TiO₂ suspension. **Environmental Engineer Science**, v. 16, p 165-175, 1999.
- LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A.M. Photochemical processes for water treatment. **Chemical Reviews**, v. 93, p. 671-698, 1993.
- LI,Y.; LEE, N-H.; LEE, E. G.; SONG, J. S.; KIM, S-J. The characterization and photocatalytic properties of mesoporous rutile TiO₂ powder synthesized through self-assembly of nano crystals. **Chemical Physics Letters**, v. 389, p. 124–128, 2004.
- LIN, H. F.; RAVIKRISHNA, R.; VALSARAJ, K.T. Reusable adsorbents for dilute solution separation. 6. Batch and continuous reactors for the adsorption and degradation of 1,2-dichlorobenzene from dilute wastewater streams using titania as a photocatalyst. **Separation and Purification Technology**, v. 28, p. 87–102, 2002.
- LINSEBIGLER, A.L.; LU,G.; YATES J.T. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results. **Chemical Reviews**, v. 95, p. 735-758, 1995.
- LITTER, M.I. Heterogeneous photocatalysis – Transition metal ions in photocatalytic systems: Review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 23, p. 89-114, 1999.
- LOU, X.; JIA, X.; LIU, S.; GAO, Q. Hydrothermal synthesis, characterization and photocatalytic properties of Zn₂SnO₄ nanocrystal. **Materials Science and Engineering A**, v. 432, p. 221-225, 2006.
- MALIK, P.K. Dye removal wastewater using activated carbon developed from sawdust: adsorption equilibrium and kinetics. **Journal of Hazardous Materials**, v. B113, p. 81-88, 2004.
- MARKOVSKA, L.; MESHKO, V.; NOVESKI, V.; MARINOVSKI, M. Solid Diffusion control of the adsorption of basic dyes onto granular activated carbon and natural zeolite in fixed bed columns. **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 66, p. 463-475, 2001.
- MAZZARION, I.; PICCINI, P. Photocatalytic oxidation of organic acids in aqueous media by a supported catalyst. **Chemical Engineering Science**, v. 54, p. 3107-3111, 1999.
- 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.
- MUNNER, M.; PHILIP, R.; DAS S. Photocatalytic degradation of waste water pollutants. Titanium dioxide-mediated oxidation of a textile dye, acid blue 40. **Research on Chemical Intermediates**, v. 23, n. 3, p. 233-246, 1997.

MURUGANANDHAM, M.; SWAMINATHAN, M. Photocatalytic decolourisation and degradation of Reative Orange 4 by TiO₂- UV process. **Dyes and Pigments**, v. 68, p. 137, 2006.

NAGAVENI, K.; SIVALINGAM, G.; HEGDE, M.S.; MADRAS, G. Solar photocatalytic degradation of dyes: high activity of combustion synthesized nano TiO₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 48, p. 83-93, 2003.

NOGUEIRA, R.F.P; JARDIM, W.F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química nova**, v. 21, n.1, p. 69-72, 1998.

OLIVEIRA, L. C. A.; RIOS, R. V.; FABRIS, J. D.; SAPAG, K.; LAGO, R. M. Activated carbon/ iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. **Carbon**, v. 40, p. 2177-2183, 2002.

OKUDERA, H.; OKOGAWA, Y.Y. Fabrication of titania-coated silica fibers and effect of substrate shape on coating growth rate. **Thin Solid Films**, v. 423, p. 119–124, 2003.

PAVASUPREE, S.; JITPUTTI, J.; NGAMSINLAPASATHIAN, S.; YOSHIKAWA, S. Hydrothermal synthesis, characterization, photocatalytic activity and dye-sensitized solar cell performance of mesoporous anatase TiO₂ nanopowders. **Materials Research Bulletin**, v. 43, p. 149-157, 2008.

PEDRAZA, F.; VASQUEZ, A. Obtention of TiO₂ rutile at room temperature through direct oxidation of TiCl₃. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 60, p. 445-448, 1999.

PELIZZETTI, E., MAURINO, V., MINERO, C., CARLIN, V., PRAMAURO, E., ZERBINATI, O. Photocatalytic degradation of atrazine and other S-trizini herbicides. **Environment Science Technology**, v. 24, p. 1559, 1990.

PERALTA-ZAMORA, P.; KUNZ, A.; MORAES, S. G.; PELEGRINI, R.; MOLEIRO, P. C.; REYES, J.; DURÁN, N.; Degradation of reactiv dyes I: A comparative study of ozonation enzymatic and photochemical processes. **Chemosphere**, v. 38, p. 835-852, 1999.

PERA-TITUS, M.; GARCIA-MOLINA, V.; BAÑOS, M.A.; GIMÉNEZ, J.; ESPULGAS, S. Degradation of chlorophenols by means of Advanced oxidation processes: a general review. **Applied catalysis B: Environmental**, v. 47, p. 219-256, 2004.

PERÉS, M.; TORRADES, F. HORTAL, J.A.G.; DOMÉNECH, X.; PERAL, J. Removal of organic contaminats in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-fenton conditions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 36, p. 63-74, 2002a.

PERÉS, M.; TORRADES, F.; DOMENÉCH, X.; PERAL, J. Fenton and photo-fenton oxidation of textile effluentes. **Water Research**, v. 36, p. 2703-2710, 2002 b.

PÉREZ, N. J. B.; HERRERA, M. F. S. Sonophotocatalytic degradation of congo red and methyl Orange in the presence of TiO₂ as a catalyst. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 114, p. 589-595, 2007

PHANI, A.R.; SANTUCCI, S. Structural characterization of iron titanium oxide synthesized by sol-gel spin-coating technique. **Materials Letters**, v. 50, p. 240-245, 2005.

PIRKANNIEMI, K.; SILLAMPÄÄ, M. Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: A review. **Chemosphere**, v. 48, p. 1047-1060, 2002.

POULIOS, I.; AETOPOULOU, I. Photocatalytic degradation of the textile dye reactive orange 16 in the presence of TiO₂ suspensions. **Environmental Technology**, v. 20, p. 479-487, 1999.

POZNYAK, S. K.; KOKORIN, A.I.; KULAK, A.I. Effect of electron and hole acceptors on the photoelectrochemical behaviour of nanocrystalline TiO₂ electrodes. **Journal of electroanalytic chemistry**, v. 442, p. 99-105, 1998.

POZZO, R.L.; BALTANFIS, M.A.; CASSANO, A.E. Supported titanium oxide as photocatalyst in water decontamination: State of the art. **Catalysis Today**, v. 39, p. 219-231, 1997.

QOURZAL, S.; MALIKA, T.; ASSABBANE, A.; YHYA, A-I. Photocatalytic degradation and adsorption of 2-naphthol on suspended TiO₂ surface in a dynamic reactor. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 286, p. 621-626, 2005.

SANKAR, M.; SEKARAN, G.; SADULLA, S.; RAMASAMI, T. Removal of diazo and triphenylmethane dyes from aqueous solutions through adsorption process. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 14, p. 337-344, 1999.

SARKAR, 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.

SARRIA, V.; RODRIGUEZ, M.; ESPULGAS, S.; PULGARIN, C. Photo-Fenton treatment of biorecalcitrant wastewater generated in textile activities: biodegradability of the photo-treated solution. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 151, p. 129-135, 2002.

SCHNEIDER, E.L. Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado. Dissertação (Mestrado em Eng. Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008.

SCOLAN, A.; SANCHEZ, C. Synthesis and characterization of surface-protected nanocrystalline titania particles. **Chemistry of Materials**, v. 10, p. 3217-3223, 1998.

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.

SEN, S.; MAHANTY, S.; ROY, S.; HEINTZ, O.; BOURGEOIS, S.; CHAUMONT, D. Investigation on sol-gel synthesized Ag-doped TiO₂ cermet thin films. **Thin Solid Films**, v. 474, p. 245-249, 2005.

SERPONE, N.; LAWLESS, D.; KHAIRUTDLNOV, R. Size effects on the photophysical properties of colloidal anatase TiO₂ particles: size quantization or direct transitions in this indirect semiconductor. **Journal of physical Chemistry**, v. 99, p. 16646-166654, 1995.

SHU, H-Y.; CHANG, M-C. Decolorization effects of six azo dyes by O₃, UV/O₃ and UV/H₂O₂ processes. **Dyes and Pigments**, v. 65, p. 25-31, 2005.

SHU, H-Y.; CHANG, M-C. Development of a rate expression for predicting decolorization of C.I. Acid Black 1 in a UV/H₂O₂ process. **Dyes and Pigments**, v.70, p. 31-37, 2006.

SREETHAWONG, T.; SUZUKI, Y.; YOSHIKAWA, S. Synthesis, characterization, and photocatalytic activity for hydrogen evolution of nanocrystalline mesoporous titania prepared by surfactant-assisted templating sol-gel process. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 178, p. 329-338, 2005.

SO, C.M.; CHENG, M.Y.; YU, J.C.; WONG, P.K. Degradation of azo dye Procion Red MX-5B by photocatalytic oxidation. **Chemosphere**, v. 46, p. 905-912, 2002.

SOBANA, N.; MURUGANADHAM, M.; SWAMINATHAN, M. Nano-Ag particles doped TiO₂ for efficient photodegradation of direct azo dyes. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 258, p. 124-132, 2006.

SU, C.; TSENG, C.M.; CHEN, L.F.; YOU, B.H.; HSU, B.C.; CHEN, S.S. Sol-hydrothermal preparation and photocatalysis of titanium dioxide. **Thin Solids film**, v. 498, p. 259-265, 2006a.

SU, C.; LIN, K.F.; LIN, Y.H. Preparation and characterization of high-surface-area titanium dioxide by sol-gel process. **Journal of Porous Materials**, v. 13, p. 251-258, 2006b.

SUBRAMANIAN, V.; WOLF, E.E.; KAMAT, P.V. Semiconductor-metal composite nanostructures. To what extent do metal nanoparticles improve the photocatalytic activity of TiO₂ films. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 46, n. 105, p. 11439-11446, 2001.

SUN, X.; LI, Y. Synthesis and Characterization of Ion-Exchangeable Titanate Nanotubes. **Chemistry - A European Journal**, v.9, n. 10, p.2229-2238.

TANAKA, K.; PADERMPOLE, K.; HISANAGA, T. Photocatalytic degradation of commercial azo dyes. **Water Research**, v. 34, n. 1, p. 237-333, 2000.

TANG, W. Z.; AN, H. UV/TiO₂, Photocatalytic Oxidation of Commercial Dyes in Aqueous Solutions. **Chemosphere**, v. 31, p. 4157-4170, 1995.

TONEJC, A.M.; DJERDJ, I.; TONEJC, A. Evidence from HRTEM image processing, XRD and EDS on nanocrystalline iron-doped titanium oxide powders. **Materials Science and Engineering**, v. B85, p. 55-63, 2001.

TOYODA, A., ZHANG, L., KANKI, T., SANO, N. Degradation of phenol in aqueous solutions by TiO₂ photocatalyst coated rotating drum reactor. **Journal Chemistry Engeneering Jpn**, v. 33, p. 188, 2000.

TOPALOV, A.; MOLNÁR-GÁBOR, D.; ABRAMOVIĆ, B. Photomineralization of the herbicide Mecoprop dissolved in water sensitized by TiO₂. **Water Research**, v. 34, p. 1473-1478, 2000.

TROTMAN, E. R.; Dyeing and chemical technology of textile fibres, 5 ed., Charles Griffin & Company Ltda, London, 1975.

UDDIN, M.M.; HASNAT, M.A.; SAMED, A. J. F.; MAJUMDAR, R.K. Influence of TiO₂ and ZnO photocatalysts on adsorption and degradation behavior of Erythrosine. **Dyes and Pigments**, v. 75, p. 207-212, 2007.

UMA, R.L.; SRIVASTAVA,V.C.; MALL, I.D.; LATAYE, D.H. Rice husk ash as an effective adsorbent: Evaluation of adsorptive characteristics for Indigo Carmine dye. **Journal of Environmental Management**, v. 90, p. 710-720, 2009.

VADIVELAN, V.; KUMAR, K.V. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 286, p.96, 2005.

VENKATACHALAM, V.; PALANICHAMY, M.; MURUGESAN, V. Sol-gel preparation and characterization of nanosize TiO₂: Its photocatalytic performance. **Journal of Materials Chemistry and Physics**, v. 104, p. 454-459, 2007.

VULLIET, E.; CHOVELON, J-M. ; GUILLARD, C.; HERRMANN, J-M. Factors influencing the photocatalytic degradation of sulfonylurea herbicides by TiO₂ aqueous suspension. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 159, p. 71-79, 2003.

ZANONI, M. V. B.; CARNEIRO, P. A. O descarte dos corantes têxteis. **Ciência Hoje**, v. 29, p. 61, 2001.

ZHENG, S.; WANG. Y.; WEI, Z.;WANG, B. On the enhanced catalytic activity of TiO₂-supported layered compound for Cr (IV) photoreduction. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 137, p. 185-189, 2000.

ZHU, C.; WANG, L.; KONG, L.; YANG, X.; WANG, L.; ZHENG, S.; CHEN, F.; MAIZHI, F.; ZONG, H. Photocatalytic degradation of azo dyes by supported TiO₂ + UV in aqueous solution. **Chemosphere**, v. 41, p. 303-309, 2000.

WANG, Z.; MAO, W.; CHEN, H.; ZHANG, F.; FAN, X.; QIAN, G. Copper(II) phthalocyanine tetrasulfonate sensitized nanocrystalline titania photocatalyst: synthesis in situ and photocatalysis under visible light. **Catalysis Communication**, v. 7, p. 518-522, 2006.

WANG, W.; SILVA, C. G.; FARIA, J. L. Photocatalytic degradation of Chromotrope 2R using nanocrystalline TiO₂/ activated-carbon composite catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 70, p. 474, 2007a.

WANG, P.; WANG, D.; LI, H.; XIE, T.; WANG, H.; DU, Z. A facile solution-phase synthesis of high quality water-soluble anatase TiO₂ nanocrystals. **Journal of Colloid Interface Science**, v. 314, p. 337-340, 2007b.

WANG, G. Hydrothermal synthesis and photocatalytic activity of nanocrystalline TiO₂ powders in ethanol-water mixed solutions. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 274, p. 185-191, 2007c.

WEBER, E. J.; STICKNEY, V. C. Hydrolysis kinetics of Reactive Blue 19-Vinyl Sulfone. **Water Research**, v. 27, p. 63-67, 1993.

WEDLER, G. Chemisorption: An Experimental Approach, Butterworths, London, 1976.

WU, M.; LIN, G.; CHEN, D.; WANG, G.; HE, D.; FENG, S.; XU, R. Sol-Hydrothermal Synthesis and Hydrothermal Structural Evolution of Nanocrystal Titanium Dioxide. **Chemistry of Materials**, v. 14, p. 1974-1980, 2002.

WU, Z.; JOO, H.; LEE, K. Kinetics and thermodynamics of the organic dye adsorption on the mesoporous hybrid xerogel. **Chemical Engineering Journal**, v. 112, p. 227-236, 2005.

YANG, P.; LU, C.; HUA, N.; DU, Y. Titanium dioxide nanoparticles co-doped with Fe³⁺ and Eu³⁺ ions for photocatalysis. **Materials Letters**, v. 57, p. 794-801, 2002.

YOU, L.; WU, Z.; KIM, T.; LEE, K. Kinetics and thermodynamics of bromophenol blue adsorption by a mesoporous hybrid gel derived from tetraethoxysilane and bis(trimethoxysilyl) hexane. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 300, p. 526-535, 2006.

YIN, S.; FUJISHIRO, Y.; WU, J.; AKI, M.; SATO, T. Synthesis and photocatalytic properties of fibrous titania by solvothermal reactions. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 137, p. 45-48, 2003.

ANEXOS

1. Artigos produzidos

1.1 Título: *N-doped anatase TiO₂ as photocatalyst for the removal of azo dye from water under visible light and sunlight irradiation*

Revista: Water Science and Technology (submetido)

Abstract: The N-doped TiO₂ photocatalyst was prepared by calcination of the hydrolysis product of titanium (IV) isopropoxide with ammonia as precipitator. X-ray diffraction, surface area and UV-vis spectra analyses showed a nanosized anatase structure and the appearance of a new absorption band in the visible region caused by nitrogen doping. The degradation of azo dye Direct Black 38 on the nitrogen-doped TiO₂ photocatalyst was investigated under visible light and sunlight irradiation. The N-doped anatase TiO₂ demonstrated excellent photocatalytic activity under visible light. Under sunlight irradiation, the N-doped sample showed slightly higher activity than that of the non-doped sample.

Key-words: visible light, sunlight irradiation, titanium dioxide, nitrogen doping, photocatalytic activity.

1.2 Título: *Removal of leather dye by adsorption and photocatalytic degradation on TiO₂ nanopowders prepared at low temperature*

Revista: Separation Science and Technology (submetido)

Abstract: TiO₂ powder was prepared by a hydrothermal process at 200°C for 12 h. The material was characterized by X-ray-diffraction and N₂ adsorption-desorption isotherm. The synthesized sample presented a pure phase anatase, with great specific surface area (113 m².g⁻¹) and nanometric particle size (13 nm). Its activity was tested for adsorption and degradation of the azo leather dye, Direct Black 38. The adsorption isotherm obtained followed the S-type in terms of the classification of Giles and the best fit of the isotherm data was obtained using the Freundlich model. Various thermodynamic parameters, such as ΔS° , ΔH° and ΔG° , were calculated. The positive values of the change in entropy (ΔS°) and heat of adsorption (ΔH°), and the negative value of change in Gibbs free energy (ΔG°) indicate spontaneous adsorption of dye on TiO₂. The material showed highly photocatalytic activity in the degradation of the dye, similar to that of the TiO₂ (P25 Degussa) photocatalyst.

Keywords: TiO₂, photocatalysis, adsorption, degradation, dye.

1.3 Título: *Evaluation of niobium oxide doped with metals in photocatalytic degradation of leather dye*

Revista: Journal of Hazardous Materials (submitted)

Abstract: The aim of the present work was to verify the influence of the type of metal used in the presence of niobium pentoxide on the photocatalytic degradation of an industrial leather dye. Niobium oxide alone showed low photocatalytic activity, but with the impregnation of small quantities of metal, this material showed highly activity. It was observed that the type of metal significantly influenced the catalytic activity of niobium oxide. The results indicate that metal/Nb₂O₅ could be employed for the removal of dyes from wastewater. The order of photocatalytic activity of metal-doped Nb₂O₅ was as follows: (La, Zn, Ti) > (Sr, Sn, Ag) > (Co, V, Ga) > (Ni, Y, Cu) > (Ce, Mn) > Mo.

Key-words: niobium oxide, photocatalytic activity, metals, doping.

1.4 Título: *Temperature and reaction time effects on structural properties of titanium dioxide nanopowders obtained via hydrothermal method*

Revista: Materials Characterization (submitted)

Abstract: An investigation was carried out into the synthesis of titanium dioxide nanopowders and its physical properties, via hydrothermal method, under the influence of both temperature (150°C and 200°C) and reaction time (6 to 36 h). The resulting powders were characterized by X-ray diffraction, the infrared absorption spectrophotometry and surface area. The X-ray diffraction was observed that there was the formation of a pure and crystalline phase, consisting only of anatase phase for all conditions of synthesis. Both temperature and reaction time proved to have slight influences on the crystallite size (from 9 to 17 nm) and significant influences on the surface area (from 86 to 168 m².g⁻¹).

Key-words: titanium dioxide, hydrothermal synthesis, nanocrystals.