



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Dissertação de Mestrado

TiO₂ obtido pelo método solvotermal de micro-ondas aplicado na fotodegradação de um azo-corante

Kleber Figueiredo de Moura

João Pessoa – PB - Brasil

Agosto/2013



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Dissertação de Mestrado

TiO₂ obtido pelo método solvotermal de micro-ondas aplicado na fotodegradação de um azo-corante

Kleber Figueiredo de Moura

Dissertação apresentada como requisito para
obtenção do título de Mestre em Química pela
Universidade Federal da Paraíba.

Orientador (a): Dr^a Ieda Maria Garcia dos Santos

2º Orientador (a) Dr^a Márcia Rejane Santos da Silva.

Bolsista: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES

João Pessoa – PB – Brasil

Agosto/2013

M929t Moura, Kleber Figueiredo de.

TiO₂ obtido pelo método solvotermal de micro-ondas aplicado na fotodegradação de um azo-corante / Kleber Figueiredo de Moura. - João Pessoa, 2013.

100f. : il.

Orientadoras: Ieda Maria Garcia dos Santos, Márcia Rejane Santos da Silva

Dissertação (Mestrado) – UFPB/CCEN

1. Química. 2. TiO₂. 3. Solvotermal de micro-ondas. 4. Direcionadores. 5. Fotodegradação. 6. Corante aniônico.

UFPB/BC

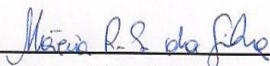
CDU: 54(043)

“TiO₂ obtido pelo método solvotermal de micro-ondas aplicado na fotodegradação de um azo-corante”.

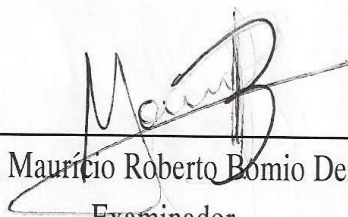
Dissertação de Mestrado de Kleber Figueiredo de Moura aprovada pela banca examinadora em 22 de agosto de 2013:



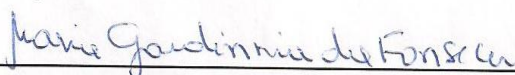
Profa. Dra. Iêda Maria Garcia dos Santos
Orientadora/Presidente



Profa. Dra. Márcia Rejane Santos Silva
2º. Orientadora



Prof. Dr. Maurício Roberto Bomio Delmonte
Examinador



Profa. Dra. Maria Gardênnia da Fonseca
Examinadora

O SENHOR é meu rochedo, meu lugar forte, e o meu libertador; o meu Deus é a minha fortaleza, em quem confio; o meu escudo, a força da minha salvação, e o meu alto refúgio.

Sl. 18:2

Dedicatória

Dedico este trabalho primeiramente a Deus pela sabedoria e a graça obtida em toda trajetória da minha vida e a minha família pelo apoio e o amor depositado em mim.

Agradecimentos

Agradeço: a Deus sem ele nada somos.

Agradeço: a Capes pelo apoio financeiro.

Agradeço: aos meus pais e minhas irmãs pelo amor depositado e o apoio durante todo esse tempo.

Agradeço: à Raissa Tavares pelo apoio e a ajuda durante essa trajetória.

Agradeço: ao Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza.

Agradeço: à Prof^a. Dr^a. Ieda Maria Garcia dos Santos pela confiança e orientação.

Agradeço: ao Prof. Dr. Ary da Silva Maia e a Dr^a. Márcia Rejane pelas contribuições na pesquisa.

Agradeço: aos demais membros do LACOM, em especial, aos que me ajudaram Arnayra Brito, Laís Chantelle, Suelen Alves, João Jarllys, Pedro Henrique, Alex Meireles, Juliana Kelly, Jefferson Maul e Anderson Reis.

Agradeço: ao *INCTMN/LIEC, Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista* pelas análises de microscopia eletrônica de varredura.

Agradeço: ao *centro de tecnologias estratégicas do nordeste- CETENE* pelas análises de BET e Raman.

Agradeço: à banca examinadora.

Título: TiO₂ obtido pelo método solvotermal de micro-ondas aplicado na fotodegradação de um azo-corante.

Autor: Kleber Figueiredo de Moura.

Orientadores: Prof. (a). Dr^a. Ieda Maria Garcia dos Santos e Dr^a. Márcia Rejane Santos da Silva.

Resumo

O presente trabalho consiste em duas etapas – a síntese de nanopartículas de TiO₂ e a sua avaliação na fotodegradação de corantes têxteis. A primeira etapa envolve a síntese dos fotocatalisadores de TiO₂ pelo método solvotermal assistido por micro-ondas utilizando direcionadores com o intuito de promover novas propriedades nos materiais, acarretando em mudanças na área superficial, variações morfológicas e controle da fase cristalina. Uma maneira muito usual de produção destes materiais é o uso de surfactantes e polímeros, sendo que no presente trabalho foram utilizados quatro direcionadores, polietileno glicol (PEG 2000), sulfato de sódio dodecil (SDS), brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e carboximetilcelulose (CMC). As sínteses foram preparadas utilizando uma solução etanólica de isopropóxido de titânio (1 mol/L), contendo ou não os direcionadores supracitados. As soluções foram solvotermalizadas no reator de micro-ondas em diferentes tempos de síntese (1, 30 e 60 min.), visando estudar o comportamento do material com o tempo de radiação. Foi obtidos materiais com altas áreas superficiais e diferentes morfologias com tamanho médio de partículas da ordem de 10-30 nm, os pós foram caracterizados por difratometria de raios-X (DRX), análise superficial de BET, espectroscopia na região do infravermelho (IV), espectroscopia Raman, espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-Vis) e microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FE-MEV). A segunda etapa consiste na aplicação desses fotocatalisadores na fotodegradação do corante remazol amarelo ouro (RNL), onde observamos alta eficiência fotocatalítica do TiO₂ e grande influência de propriedades como área superficial e morfológica na atividade de fotodegradação, obtendo cerca de 81% de descoloração usando o TiCMC, as reações foram realizadas utilizando um fotoreator a temperatura ambiente, com tempos de 1, 2 e 4 h sendo o corante caracterizado por espectroscopia na região do ultravioleta visível. A capacidade de fotodegradação foi comparada com a atividade fotocatalítica do TiO₂ degussa P25.

Palavras-chave: TiO₂, solvotermal de micro-ondas, direcionadores, fotodegradação, corante aniônico.

Title: TiO₂ obtained by the microwave assisted solvothermal method applied in the photodegradation of an azo dye.

Author: Kleber Figueiredo de Moura.

Advisors: Prof.(a). Dr^a. Ieda Maria Garcia dos Santos and Dr^a. Márcia Rejane Santos da Silva.

Abstract

The present work consists in two steps – the synthesis of TiO₂ nanoparticles and its evaluation in the photodegradation of textile dyes. The first step involves the synthesis of TiO₂ by the microwave assisted solvothermal method, using templates in order to obtain new properties for the materials, due to changes in the surface area, morphology variations and control of the crystalline phase. An usual way to produce these materials is by the use of surfactants and polymers. In the present work, four templates were used, polyethylene glycol (PEG 2000), sodium dodecyl sulfate (SDS), cetyltrimethylammonium bromate (CTAB) and carboxymethylcellulose (CMC). Synthesis were done using an ethanolic route with titanium isopropoxide (1 mol/L), containing the templates or not. Solutions were solvothermalized in the microwave reactor for different times of synthesis (1, 30 and 60 min), in order to evaluate the behavior of the material with different periods of irradiation. Materials with high surface areas and different morphologies were obtained with average particle sizes in the range of 10-30 nm. Powders were characterized by X-ray diffraction (XRD), BET surface area, infrared spectroscopy (IR), Raman spectroscopy, ultraviolet-visible spectroscopy (UV-vis) and field emission scanning electronic microscopy (FE-SEM). The second step consists in the application of the photocatalysts in the photodegradation of the remazol golden yellow dye (RNL), when the photocatalytic efficiency of the TiO₂ was observed with a meaningful influence of the properties as surface area and morphology in the photodegradation activity, with about 81 % of discoloration using TiCMC. Reactions were done using a photoreactor at room temperature, with periods of 1, 2 and 4 h with characterization of the azo dye by UV-vis spectroscopy. Photodegradation efficiency was compared to the TiO₂ made by Degussa, the P25 one.

Key words: TiO₂, microwave assisted solvothermal, templates, photodegradation, anionic dye.

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Dióxido de titânio.....	2
1.2. Síntese dos fotocatalisadores.....	4
1.2.1. Influência das micro-ondas nas propriedades do TiO ₂	4
1.2.2 Uso de direcionadores na Síntese de Materiais.....	7
1.3 Fotodegradação de corantes têxteis.....	10
1.3.1 Processos oxidativos avançados (POAs).....	12
1.3.2 Efeito dos parâmetros operacionais.....	15
1.4 Adsorção.....	17
1.4.1 Modelos cinéticos e de equilíbrio.....	17
1.4.2 Mecanismo de adsorção.....	19
OBJETIVOS.....	24
2.1 Gerais.....	24
2.2 Específicos.....	24
MATERIAIS E MÉTODOS.....	26
3.1 Reagentes.....	26
3.2 Equipamentos utilizados na síntese.....	26
3.3 Sínteses dos fotocatalisadores.....	28
3.4 Testes fotocatalíticos.....	29
3.4.1 Corante.....	29
3.4.2 Reação de fotodegradação.....	29
3.4.3 Testes adsorptivos	30
3.4.4 sistema fotocatalítico.....	30
3.5 Técnicas de Caracterização.....	31
3.5.1 Difração de raios-X. (DRX).....	31
3.5.2 Espectroscopia na região do infravermelho. (IV).....	32
3.5. 3 Espectroscopia Raman. (Raman).....	33
3.5.4 Espectroscopia na região do ultravioleta e visível. (UV-Vis).....	33
3.5.5 Medidas de adsorção/dessorção de N ₂ para determinação de área superficial.....	33
3.5.6 Microscopia eletrônico de Varredura (FE-MEV).....	34
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
4.1. Caracterização dos fotocatalisadores.....	36

4.1.1 Avaliação da organização a longo alcance.....	36
4.1.2 Avaliação da organização a curto alcance.....	40
4.1.3. Avaliação da Morfologia.....	49
4.2 TiO ₂ aplicado na descoloração de soluções contendo azo-corantes.....	52
4.2.1 Fotodegradação do azo-corante.....	52
4.2.2 Cinética de adsorção.....	55
4.2.4 Modelos cinéticos.....	57
4.2.3 Isotermas de adsorção.....	58
5.CONCLUSÕES.....	64
5.1. Sugestões para estudos futuros.....	65
6.BIBLIOGRAFIA.....	67

Lista de Figuras

Figura 1 – Estruturas cristalinas do TiO_2 . (a) anatase, (b) rutilo, (c) brookita.....	3
Figura 2 – Processo de formação das estruturas cristalinas do TiO_2	5
Figura 3 –Diagrama de fase dos sistemas surfactante-óleo-água que mostra uma variedade de estruturas.....	8
Figura 4 – Ilustração do crescimento de partícula em função da ΔG	9
Figura 5 - Estruturas dos corantes: (a) preto remazol; (b) alaranjado remazol e (c) amarelo ouro remazol.	11
Figura 6 – Esquema de geração de espécies reativas no processo fotocatalítico.	14
Figura 7 - Esquema do reator de Micro-ondas utilizado na síntese de materiais nanoestruturados.	27
Figura 8 - Reator de micro-ondas e sua célula de teflon.....	27
Figura 9 - Fluxograma da rota de síntese.....	28
Figura 10 - Esquema do fotoreator.....	31
Figura 11 – (a) fotoreator; (b) Parte interna do fotoreator.....	31
Figura 12 – Difratoograma de Raios – X da amostra de TiO_2 P25.....	36
Figura 13 – Difratoogramas de Raios – X das amostras de TiO_2 em diferentes intervalos de tempo.....	37
Figura 14 - Tamanho de cristalito e volume da célula unitária.....	39
Figura 15 – Espectroscopia de UV-Vis das amostras de TiO_2 sintetizadas pelo SMO..	40
Figura 16 – Espectros Raman para as amostras de TiO_2 sintetizadas pelo SMO com tempo de 1 minuto.....	41
Figura 17 – Modos vibracionais do Raman para estrutura anatase do TiO_2	42
Figura 18 – Espectro de infravermelho para as amostras de TiO_2 sintetizadas pelo SMO com tempo de 1 minuto.....	45
Figura 19 - Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 para as amostras de TiO_2 sintetizadas pelo SMO.....	48
Figura 20 – FE-MEV das amostras de TiO_2 sintetizadas pelo SMO com tempo de 1 minuto.....	50
Figura 21 – Espectrometria de UV-Vis dos testes de fotodegradação.....	53
Figura 22 – Resultados de descoloração referente a banda em 411nm do grupo azo ($\text{N}=\text{N}-$).....	54

Figura 23 - Cinética de adsorção do RNL sobre TiO_2 para diferentes concentrações iniciais de corante.....	56
Figura 24 - Cinética para o modelo de pseudo-primeira ordem	57
Figura 25 - Cinética para o modelo de pseudo-segunda ordem.	58
Figura 26 - Isotermas de equilíbrio da adsorção do RNL sobre os fotocatalisadores TiSD e TiCMC	59
Figura 27 - Isoterma de Langmuir para adsorção do corante sobre TiO_2	59
Figura 28 - Isoterma de Freundlich para adsorção do corante sobre TiO_2	60
Figura 29 - Gráfico RL em função das Concentrações iniciais do corante.....	61

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Dados cristalográficos das estruturas cristalinas do TiO_2	3
Tabela 2 - Fator de separação e tipo de isoterma.....	19
Tabela 3 – Equipamentos utilizados na síntese.....	26
Tabela 4 – Informações sobre o corante RNL.....	29
Tabela 5 – FWHM, tamanho de cristalito e parâmetros de rede das amostras sintetizadas pelo método solvotermal de micro-ondas comparadas com o P25.....	38
Tabela 6 – FWHM e posições dos modos $E_g = 149$, $B_{1g} = 403$ e $E_g = 639 \text{ cm}^{-1}$	43
Tabela 7 – Área superficial, diâmetro e volume de poro e tamanho de partícula.....	46
Tabela 8 – Constantes resultantes do ajuste dos dados aos modelos cinéticos de pseudo 1ª e 2ª ordem.....	58
Tabela 9 - Constantes resultantes dos dados experimentais aos modelos de Langmuir e Freundlich.....	61

Lista de Símbolos e Abreviaturas

- Å:** Ångström (unidade de comprimento, $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$)
- BC:** banda de condução
- BV:** banda de valência
- C_e:** concentração no equilíbrio
- C_i:** concentração inicial
- C_f:** concentração final
- CONAMA:** Conselho nacional do meio ambiente
- CTAB:** brometo de cetiltrimetil amônio
- CMC:** carbometilcelulose
- E:** energia
- FWHM:*** do inglês *Full width at half maximum* (Largura a meia altura)
- K_{app}:** constante de reação aparente
- K_L:** constante relacionada com a energia de adsorção
- POAs:** processos oxidativos avançados
- PEG:** polietileno glicol
- q:** capacidade de adsorção no instante t.
- q_e:** capacidade de adsorção no equilíbrio
- Q₀:** capacidade máxima de adsorção
- RNL:** remazol amarelo ouro
- rpm:** rotações por minuto no SI ($1 \text{ rpm} = 0,1 \text{ rad.s}^{-1}$)
- SMO:** método solvotermal por micro-ondas
- SD:** sem direcionador
- SDS:** sulfato de sódio dodecil
- TC:** tamanho de cristalito
- W:** massa do catalisador
- V:** volume
- ΔT:** variação da temperatura
- λ:** comprimento de onda
- v:** número de onda



CAPITULO 1

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

O dióxido de titânio cristalino (TiO_2) tem atraído interesse científico e tecnológico devido a suas diversas aplicações como componentes ativos ou que interconectam dispositivos eletrônicos, óptico-eletrônicos, eletroquímicos, além de aplicações em catálise, sensores de gás, semicondutores de células solares ^[1, 2]. Essas aplicações são baseadas nas propriedades elétricas e óticas do TiO_2 , que é um semicondutor com *bandgap* de energia na região ultravioleta. Além disto, o TiO_2 é um material transparente e possui alto índice de refração. Os defeitos intrínsecos ligados à deficiência em oxigênio nas nanopartículas fazem um papel importante nas propriedades eletrônicas e óticas do material, por isso o TiO_2 é melhor descrito na forma TiO_{2-x} . As fases cristalinas mais importantes do TiO_2 são anatase, rutilo e brookita ^[3].

Dentre todas essas propriedades apresentadas, esse material vem sendo amplamente estudado na fotocatalise heterogênea, processo que envolve reações de degradação de compostos por radicais formados na superfície de sólidos semicondutores pela irradiação UV. Entre as principais vantagens em se utilizar reações heretogêneas, estão o amplo espectro de compostos orgânicos que podem ser degradados, além de os fotocatalisadores poderem ser reutilizados.

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

As propriedades fotoelétricas e fotoquímicas do TiO_2 são os grandes destaques desse material na fotocatalise heterogênea isso é devido ao dióxido de titânio ser um excelente fotocatalisador na faixa de luz ultravioleta próxima, a qual é capaz de promover a criação de par elétron-buraco que são separados e transportados para a superfície, onde participam de reações de transferência de carga. Este processo é limitado pela recombinação dos portadores de carga em sítios na superfície ou no *bulk* da nanopartícula, diminuindo os centros de recombinação, e aumentando a eficiência do processo e consequentemente, a degradação de espécies.

As propriedades elétricas, óticas e estruturais do TiO_2 , entre outras, podem mudar dependendo das condições de preparação desse material. Por isso diferentes

métodos já foram testados na sua síntese, tais como sol-gel ^[4], evaporação térmica ^[5], co-precipitação ^[6], micro emulsão ^[7], método hidrotermal/solvothermal ^[8], etc. Dentre os métodos de preparação de óxidos metálicos, o método hidrotermal/solvothermal assistido por micro-ondas se destaca devido à capacidade de obter nanoestruturas diferenciadas de TiO₂ com um bom controle morfológico além de melhorar as propriedades físicas e químicas do material ^[9-16]. Os materiais sintetizados por esse método são bem cristalinos e facilmente dispersos em meio aquoso ^[17].

O método hidrotermal exibe uma série de vantagens em relação a outras técnicas, tais como: menor custo, baixa temperatura de síntese, tamanho e morfologia controlada, que é um papel chave nas propriedades dos nanomateriais ^[18]. A respeito da versatilidade do método hidrotermal, uma pequena ressalva pode ser feita ao seu desempenho, que é o fato de a cinética de cristalização possuir baixa velocidade quando as temperaturas de processamento estão acima da temperatura supercrítica da água (≥ 374 °C), condições estas desejadas para processos “*soft chemistry*”.

Entretanto, para aumentar a cinética de cristalização, pode-se combinar energia de micro-ondas ao processo hidrotermal, gerando-se assim o processo hidrotermal de micro-ondas ^[19]. Logo há um grande número de relatos na literatura a respeito da preparação de diversos óxidos metálicos por este método, dentre os quais se destacam: TiO₂, ZnO, CeO₂, ZrO₂, CuO, Al₂O₃, Dy₂O₃, In₂O₃, Co₃O₄, NiO, etc.

No presente trabalho, as amostras de TiO₂ foram sintetizadas usando o método solvothermal assistido por energia de micro-ondas utilizando vários tipos de *template* afim de obter nanoestruturas com propriedades estruturais e morfológicas bem definidas, e aplicar esses materiais na fotodegradação do corante amarelo ouro remazol com o intuito de verificar a eficiência fotocatalítica desses fotocatalisadores frente a esse contaminante orgânico.

1.1 Dióxido de Titânio

O dióxido de titânio é encontrado em várias formas cristalinas, sendo as mais conhecidas o rutilo, anatase e brookita (Figura 1). Termodinamicamente, a fase rutilo é a mais estável em altas temperaturas. Enquanto isso, anatase e brookita são obtidas a temperatura mais baixa, sendo que a forma brookita é estável em condições específicas de pressão. A anatase é a fase mais estável na escala nanométrica, sendo a mais estudada em aplicações de nanotecnologia que será o foco nesse trabalho.

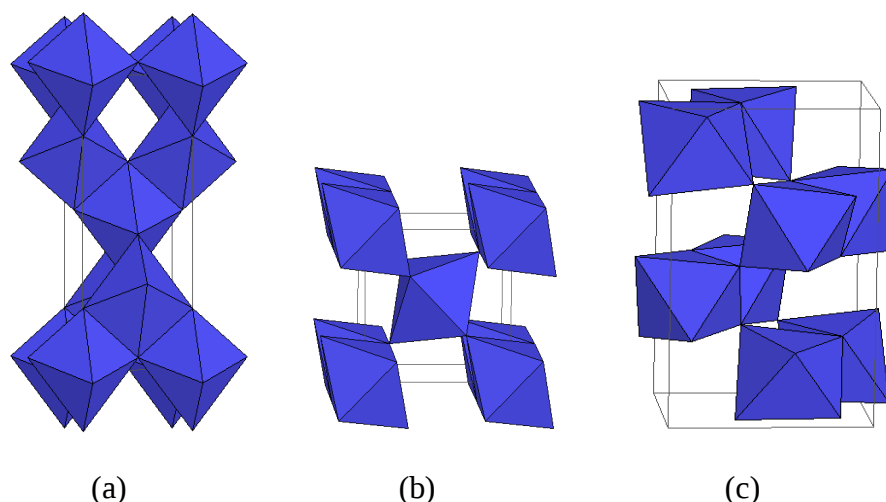


Figura 1 – Estruturas cristalinas do TiO_2 . (a) anatase, (b) rutilo, (c) brookita ^[26].

O TiO_2 anatase é constituído de íons de Ti^{4+} no centro de um octaedro formado por seis íons O^{2-} . Os íons de oxigênio (O^{2-}) e titânio (Ti^{4+}), que constituem os cristais de anatase, têm raio iônico de 0,066 Å, respectivamente. Cada átomo de oxigênio tem três titânios vizinhos, pertencendo a três octaedros diferentes de forma que a simetria local nos sítios de titânio é D_{2d} . Os cristais de anatase têm simetria tetragonal e são descritos pelos eixos cristalográficos a e c . A célula unitária contém quatro octaedros de TiO_2 , sendo mais alongada, com maior volume que a célula do rutilo e brookita, levando a uma menor densidade. Na tabela 1, são resumidos os dados cristalográficos de anatase, rutilo e brookita ^[20].

Tabela 1 – Dados cristalográficos das estruturas cristalinas do TiO_2 .

Estrutura cristalina	Simetria	Grupo espacial	Eixo a (Å)	Eixo b (Å)	Eixo c (Å)	Volume da célula unitária (Å ³)	Densidade (g/cm ³)
Anatase	Tetragonal	D_{4h}^{19} $I4_1/amd$	3,77	3,77	9,50	136,25	3,89
Rutilo	Tetragonal	D_{4h}^{14} $P4_2/mnm$	4,58	4,58	2,95	62,07	4,27
Brookita	Ortorrômbico	Pbca	9,18	5,44	5,14	257,38	4,12

1.2 Síntese de TiO₂ pelo método hidro/solvothermal

1.2.1. Influência das micro-ondas nas propriedades do TiO₂.

O uso das micro-ondas permite transferir a energia diretamente para dentro do material onde é convertida em calor através da interação dos átomos e moléculas com o campo eletromagnético, em processos de condução iônica, relaxação dipolar, interação fóton-fônon. Com micro-ondas é possível um aquecimento volumétrico do material, o que resulta na possibilidade de aplicação de altas taxas de aquecimento. Assim, o aumento na cinética de cristalização em até duas ordens de magnitude é conseguido devido ao superaquecimento localizado na solução provocado pelas micro-ondas, reduzindo os tempos de processamento. Essas vantagens fazem a tecnologia de micro-ondas muito atrativa em virtude de seus potenciais econômicos e benefícios tecnológicos^[21,22].

Por sua vez, as maiores vantagens do método hidrotermal/solvothermal assistido por micro-ondas (HMO) sobre os processos convencionais são: o aquecimento rápido, cinética mais rápida, baixas temperaturas de síntese, a boa pureza das fases e elevada reprodutibilidade^[23].

O uso desse método na síntese do TiO₂ já foi reportada por diferentes autores. As diferentes fases podem ser obtidas dependendo das condições de síntese. Segundo Zhao^[24], diferentes mecanismos de cristalização ocorrem quando a síntese é feita pelo método hidrotérmico. O crescimento dos cristais de anatase segue o mecanismo de amadurecimento de Ostwald, com a formação de $[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4]^{2+}$ em ácido. O crescimento de cristais de brookita começa com a formação de TiO₆ octaedro em solução alcalina, seguido por uma regra passo de Ostwald, já em conformidade com as estruturas do titânio polimorfo, estes núcleos iniciais crescem para ultrapassar um tamanho crítico e, em seguida, eles se tornam estáveis e subsequente o crescimento continua para formar a fase rutilo e esses mecanismos estão apresentados na figura 3. No presente trabalho, a síntese foi realizada sob pH ~ 4-5, favorecendo a cristalização da anatase. Acredita-se que a formação da brookita pode estar relacionada com a heterogeneidade da solução, devido ao processo de cristalização, como não há agitação ela foi formada durante a solvothermalização devido à mobilidade iônica ser menor quando o etanol é utilizado como solvente em vez de água.

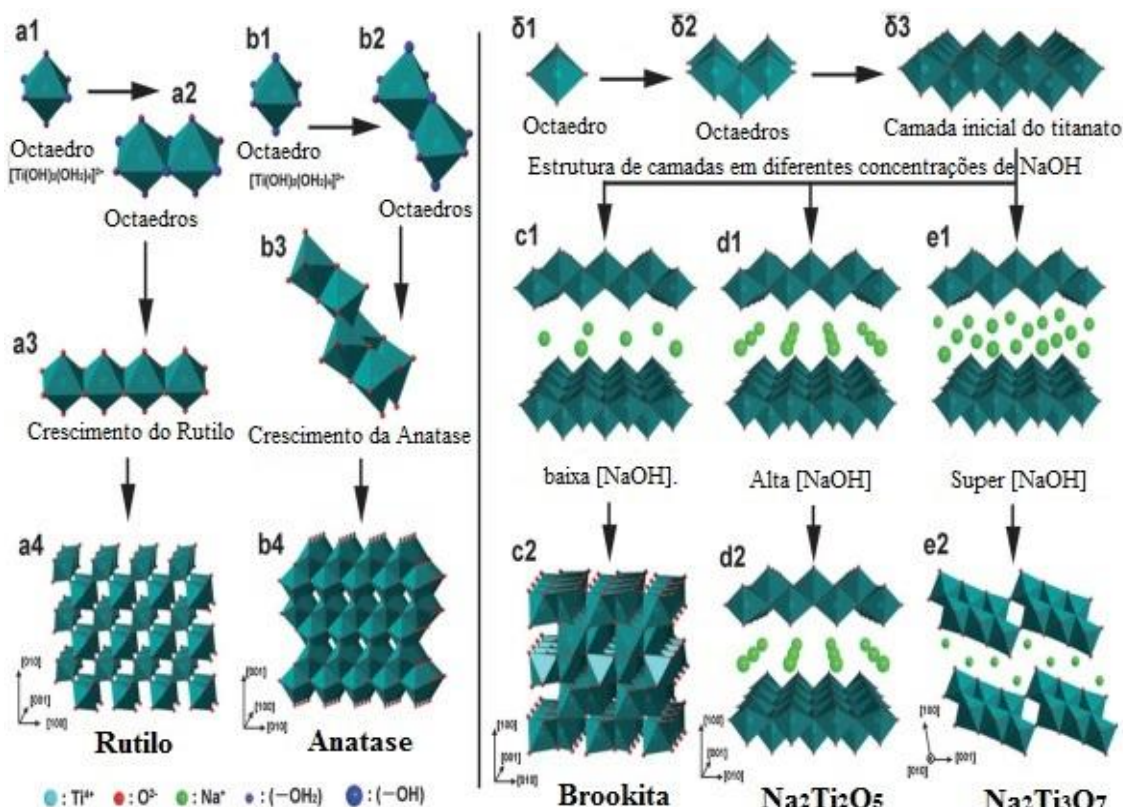


Figura 2- Processo de formação das estruturas cristalinas do TiO₂. Adaptado da referência ^[24]

Vários autores têm sintetizado o TiO₂ pelo método hidrotermal/solvotermal de micro-ondas, como descrito a seguir.

Hanbin Lee et. al. reportaram a síntese de esferas de TiO₂ anatase em meio etanólico usando como template o hidróxido de tetrabutillamonio (TBAH, 40%) a 200°C e 6 h de exposição às micro-ondas ^[25].

Jingjing Du et. al. prepararam uma solução etanólica usando TiCl₄ como precursor, sulfato de sódio (Na₂SO₄) e uréia (CO(NH₂)₂), com síntese a 140°C e tempos que variam de 1-36 h no micro-ondas obtendo microesferas ^[26].

O método hidrotermal foi usado por Lin Chen et. al. para preparação de nanocubos de TiO₂, sendo a síntese realizada em solução aquosa de ácido fluorídrico (HF) o pH foi controlado com ácido acético. A mistura foi levada ao reator e submetida a uma temperatura de 200°C durante 12 h e em seguida feito um tratamento térmico de 450°C ^[27].

Eiji Hosono et. al. sintetizaram nanofios de TiO_2 pelo método hidrotermal utilizando uma solução aquosa de cloreto de titânio e sulfato de sódio dodecil como direcionador, sendo a mistura submetida ao reator a uma temperatura de 200°C por 3 h [28].

Hongbo Li et.al. sintetizaram nanotubos de TiO_2 dopado com európio pelo método solvothermal utilizando uma solução etanólica e titanato de tetra-n-butyl (98%). A solução foi submetida a uma temperatura de 130°C por 24h [29].

Shanxia Luo et. al. prepararam nanoesferas de TiO_2 com área superficial de $120\text{ m}^2/\text{g}$, utilizando polietileno glicol e brometo de cetiltrimetilaminia numa razão de 1:4 pelo método sol-gel [30].

Wang et.al. [31] prepararam anatase mesoporosa pelo método solvothermal de micro-ondas com elevada área superficial ($180\text{ m}^2/\text{g}$) utilizando uma solução alcoólica de TTIP ($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, 97%) e temperatura de 150°C por 1 h. Foi obtido um bom rendimento e boa atividade fotocatalítica na degradação de azul de metileno.

Zhu et.al. [32] utilizaram o mesmo método para a deposição de Cd em superfície de TiO_2 anatase usando CdCl_2 como precursor e TiO_2 . A síntese foi realizada a uma temperatura de 150°C e tempos que variaram de 10 a 60 min. O material obtido foi utilizado como sensor de células solares.

Selvakumar et.al. [33] prepararam nanopartículas de TiO_2 anatase utilizando uma solução de isopropanol e isopróxido de titânio com temperatura no reator de 160°C e tempo de 4 h, para aplicação eletroquímica.

Choi et.al. [34] obtiveram microesferas de TiO_2 anatase pelo método solvothermal de micro-ondas em suspensão etanólica de titânio com temperatura de 160°C e tempo de 4 h. O material apresentou propriedades luminescentes.

Cui et. al. [35] reportaram a preparação de nanotubos de TiO_2 anatase e rutilo com elevada área superficial. A síntese foi realizada em meio aquoso utilizando como precursor o TiO_2 (P25 degussa) e alcalinizado com NaOH (2 mol/L) e tempo de hidrotermalização de 3 h a uma temperatura de 150°C .

Borkar et. al. [36] fizeram um estudo de transformação de fase anatase – rutilo com variação na temperatura de reação. As sínteses foram realizadas em solução aquosa de TiCl_4 .

1.2.2. Uso de direcionadores na síntese de materiais.

Auto-organização é uma das ferramentas mais versáteis e mais poderosas para a estruturação de materiais. Sistemas auto-organizados se formam espontaneamente e comumente apresentam estruturas complexas e construídas camada a camada. A maioria dos meios auto-organizados é sensível a mudanças de temperatura e ambiente químico (pH, adição de sais, etc.)^[37]. Avanços recentes incluem novas rotas sintéticas para materiais porosos ordenados com dimensões de canais e cavidades que possuem escalas de tamanho que podem variar de angstroms a milímetros. Uma maneira muito usual de produção destes tipos de materiais é o uso de surfactantes e polímeros como direcionadores de estruturas, sendo que o uso de surfactantes em nível molecular tem sido investigada a mais de um século. Exemplos incluem obtenção de filmes ultrafinos estáveis, chamados filmes de Langmuir-Blodgett^[38-39] e obtenção de cristais líquidos (*liquid crystal template*)^[40]. Uma tabela que apresenta a ocorrência da palavra “*self-assembly*” em títulos de artigos nos anos de 1973 a 1999 pode ser vista em um artigo de Tolles^[41]. Recentemente, o método via *template* vem sendo vastamente utilizado na preparação de novos materiais com intuito de aprimorar ou melhorar as propriedades para uma determinada aplicação.

Em relação ao TiO₂, diferentes trabalhos têm sido reportados com a síntese pelo método hidrotermal/solvotermal, utilizando *templates*. Tan et.al.^[42] utilizaram polietileno glicol para obter mesoporos de titânia e um material com elevada área superficial que chega a 198 m²/g. Fumin et. al.^[43] utilizaram trietanolamina (TEA) em diferentes razões molares com isopropóxido de titânio para manter um controle da fase anatase e obter vários tipos de morfologia. Su et.al.^[44] utilizaram polivinilpirrolidone (PVP) para obter nanocubos de PbS depositados em fibras de TiO₂ por métodos eletroquímicos, utilizando uma solução etanólica e tetrabutyl titanato como precursor de TiO₂, e como fonte de chumbo foi utilizado Pb(NO₃)₂. An'amt et. al.^[45] utilizaram trietanolamina para síntese de TiO₂ e Bi-TiO₂ nanocubos pelo método sol-gel em meio aquoso utilizando isopropóxido de titânio e Bi(NO₃)₃·5H₂O como precursores, e tendo bons resultados na aplicação desse material como sensor de células solares. Luo et. al.^[46] sintetizaram TiO₂ com elevada área superficial utilizando uma mistura de PEG e CTAB em solução de tetrabutyl titanato em etanol tendo bons resultados em propriedades fotocatalíticas. Xiong et. al.^[47] utilizaram uma membrana de alumina como template na preparação de microtubos de TiO₂ pelo método sol-gel, foi utilizado

tetrabutyl titanate como precursor em etanol e submetida a uma temperatura de 180°C por 1 h.

Além das citações acima, a literatura reporta inúmeros trabalhos interessantes e recentes de variados tipos de materiais utilizando direcionadores ^[48-58]. A síntese hidrotérmica é um método comum para sintetizar nanoestruturas. Este método aproveita a solubilidade de quase todas as substâncias inorgânicas em água / solvente, sob efeito da temperatura e pressão e subsequente cristalização. As propriedades dos reagentes, incluindo a sua solubilidade e a reatividade, também podem alterar esses mecanismos. Estas alterações proporcionam mais parâmetros para produzir nanopartículas de alta qualidade e diferentes propriedades. A figura 3 mostra o esquema de formação de algumas estruturas em diferentes soluções.

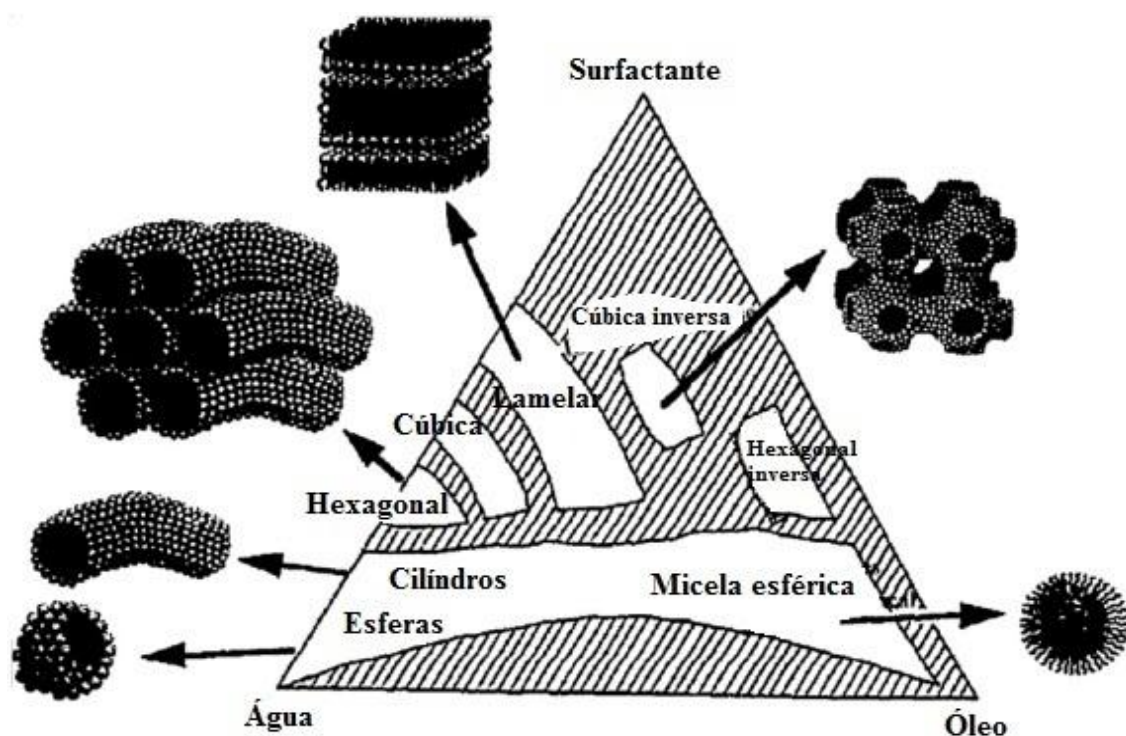


Figura 3 – Diagrama de fase dos sistemas surfactante-óleo-água que mostra uma variedade de estruturas. Adaptado da referência ^[59].

O crescimento das partículas envolve a precipitação da fase sólida a partir da solução. Num sistema típico de sofrer um processo de núcleos de cristalização ou pequenos cristais são geralmente formados pela compensação de energia superficial. Em solução supersaturada, a qual não é suficientemente estável em energia, a nucleação

homogênea ocorre pela combinação de moléculas de soluto para produzir núcleos na ausência de uma interface sólida. (Figura 4). Para partículas esféricas temos ^[60].

$$\Delta G = \frac{-4\pi^3 k_b}{V} T \ln(S) + 4\pi r^2 \gamma \quad \text{Eq. (1)}$$

Em que V é o volume molar das espécies precipitadas r é o raio do núcleo, K_b representa a constante de Boltzmann, S é a proporção de saturação, e ΔG é a energia livre de superfície por unidade de área.

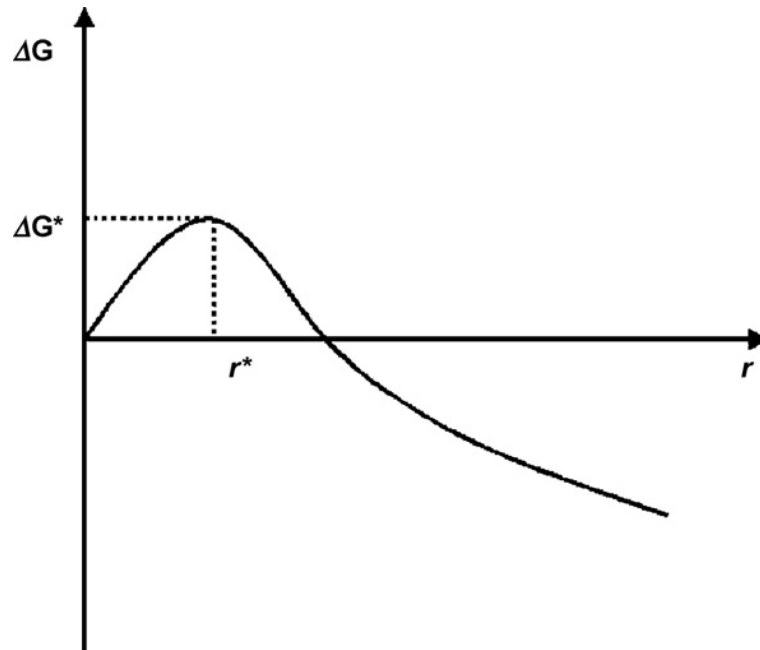


Figura 4 – Ilustração do crescimento de partícula em função da ΔG.

Para a nucleação, a energia de ativação é de um tamanho crítico (r*), em que a energia livre ΔG atinge um máximo positivo. (dG / dr = 0). Núcleos maiores do que o tamanho crítico ocorre na diminuição da sua energia livre e forma núcleos estáveis. Assim, o valor crítico do tamanho de núcleos é descrito na equação 2.

$$r^* = \frac{2V\gamma}{3k_b T \ln(S)} \quad \text{Eq. (2)}$$

Para um dado valor de S , todas as partículas com $r > r^*$ tendem a crescer e todas as partículas com $r < r^*$ tendem a dissolver. Assim aumentando a proporção de saturação S , o tamanho crítico r^* pode ser reduzido. Quando a concentração cai, a solução é revivida onde a supersaturação e nucleação estão parados. Em seguida, as partículas continuam a crescer, adicionalmente, até a concentração de equilíbrio do precipitado. Distribuição de tamanho de uniformidade pode ser alcançada através de um curto período de nucleação seguido por um processo de crescimento. As nanopartículas são termodinamicamente instáveis para o crescimento de cristal cineticamente. Para finalmente produzir nanopartículas estáveis, essas nanopartículas devem ser presas durante a reação, quer por adição de reagentes protetores de superfície, tais como ligantes orgânicos ou inorgânicos materiais de nivelamento, ou colocando-os em uma atmosfera inerte meio ambiente, tais como uma matriz inorgânica ou polímeros ^[61-65].

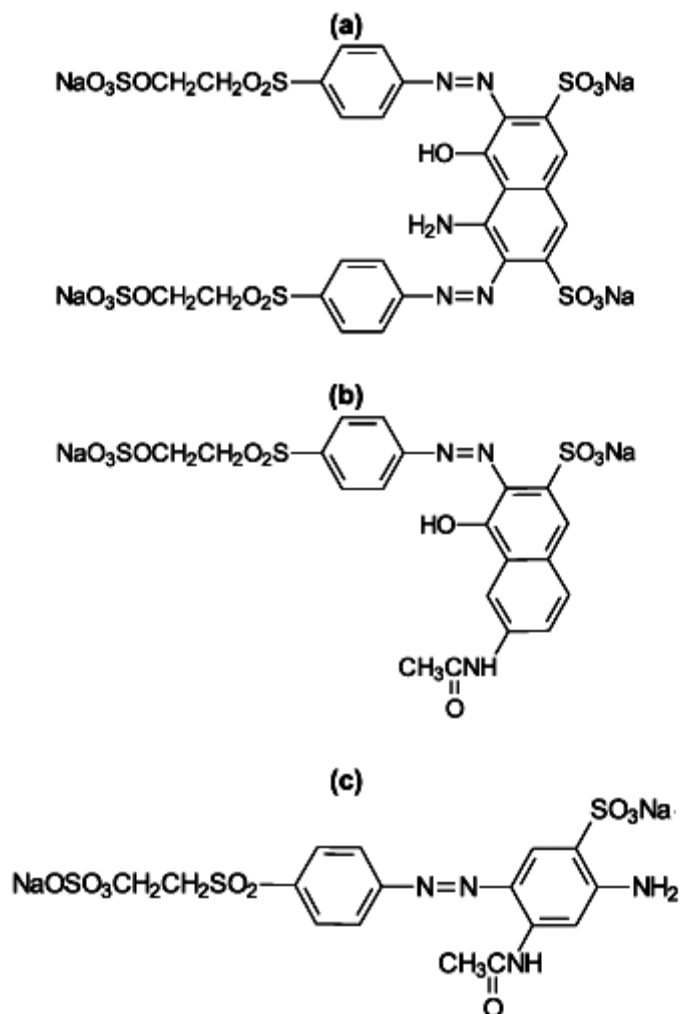
1.3 Fotodegradação de corantes têxteis.

O setor têxtil destaca-se como um dos principais segmentos industriais, utilizando uma elevada quantidade de corantes, gerando um grande volume de despejos altamente poluidores, com elevada carga orgânica, cor acentuada e diversos produtos tóxicos ao homem e ao meio ambiente ^[66].

De modo geral, os corantes se dividem em dois grandes grupos: naturais (de origem vegetal ou animal), e os corantes artificiais ou sintéticos. Ambos podem ser classificados em função de dois critérios: pela aplicação ou utilização e pela estrutura química ^[67]. Dentre os corantes sintéticos, os corantes do tipo azo têm recebido grande atenção, pertencendo a diversas classes, tais como: reativos, ácidos, básicos, diretos, dispersos, mordentes, dentre outras.

Dentre os diversos tipos de corantes empregados pela indústria têxtil, os corantes diretos caracterizam-se como compostos solúveis em água capazes de tingir fibras de celulose (algodão, viscose, etc.) através de interações de van der Waals. A afinidade do corante direto é aumentada pelo uso de eletrólitos, pela forma da configuração da molécula do corante ou a dupla ligação conjugada que aumenta a adsorção do corante sobre a fibra. Esta classe de corantes é constituída principalmente por corantes contendo mais de um grupo azo (figura 5) ou pré-transformados em complexos metálicos ^[68,69].

Para evitar o despejo direto desses corantes em cursos de rios, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) publicou uma resolução que dispõe sobre os padrões de lançamentos de efluentes – a Resolução N° 430, de 13 de maio de 2011. O Art. 1° dispõe sobre condições, parâmetros, padrões e diretrizes para gestão do lançamento de efluentes em corpos de água receptores. Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis.



11

Sabendo que os corantes apresentam alta carga orgânica e toxicidade, novos métodos estão sendo estudados para degradação dessas substâncias. Nesse sentido, têm sido estudados tratamentos adequados para a desinfecção e descoloração desses efluentes, com a busca por novas tecnologias, que constitui um dos grandes desafios enfrentados na atualidade. Nesse tratamento de efluentes têxteis, destacam-se os processos biológicos que utilizam organismos aeróbios e anaeróbios ^[72], métodos físicos de decantação, filtração e osmose reversa ^[73] e métodos químicos de eletrocoagulação ^[74,75], adsorção utilizando carvão ativado ^[76] e processos oxidativos avançados, os POAs ^[77-80].

1.3.1 Processos oxidativos avançados (POAs)

Os POAs apresentam uma série de vantagens sobre outros métodos de tratamento de efluentes. Eles mineralizam o poluente e não somente transferem-no de fase, sendo muito usados para compostos refratários a outros tratamentos, pois os transformam em compostos biodegradáveis. Além disso, podem ser usados com outros processos (pré e pós-tratamento), têm forte poder oxidante, cinética de reação elevada, geralmente não necessitam de um pós-tratamento ou disposição final desde que tenha sido usada uma quantidade suficiente de oxidante, mineralizam o contaminante e não formam subprodutos indesejáveis, geralmente melhoram as qualidades organolépticas da água tratada, e em muitos casos, consomem menos energia, acarretando menor custo ^[81].

Os POAs, por definição, são processos em que o principal agente oxidante corresponde ao radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), um poderoso agente oxidante ($E^\circ = 2,8 \text{ V}$). Este radical é não seletivo e promove a degradação de todos os compostos orgânicos, reagindo de 10^6 a 10^{12} vezes mais rápido que oxidantes como o ozônio ^[82].

Entre os POAs, a fotocatalise heterogênea tem sido amplamente estudada nestas últimas três décadas ^[83-96]. Geralmente, os fotocatalisadores utilizados são semicondutores, sendo que o TiO_2 se destaca devido a algumas propriedades, como: (a) alta fotosensibilidade, (b) natureza não-tóxica, (c) valor de *band-gap* adequado para utilização com radiação UV, (d) elevada estabilidade química, (e) é normalmente empregado a temperatura e pressão ambientes, (f) apresenta custo relativamente baixo e (g) dispensa o uso de reagentes coadjuvantes.

O processo de oxidação está intimamente ligado com a relação entre a taxa de geração de elétrons e a taxa de transporte máxima de oxigênio por difusão. A radiação ultravioleta promove a geração de pares *elétron-buraco* (Eq. 3), reduzindo o Ti^{4+} para Ti^{3+} . Os *buracos* reagem com o oxigênio ligado produzindo *vacâncias*. As moléculas de água sofrem hidrólise produzindo grupos $\cdot OH$ adsorvidos e instáveis que tornam o caráter hidrofílico da superfície mais acentuado ^[97]. Quando o dióxido de titânio é colocado em meio aquoso, hidroxilas provenientes da dissociação de moléculas de água adsorvidas se ligam rapidamente a sua superfície. Como as moléculas de água e OH^- são as espécies mais abundantes no meio, podem reagir com as espécies fotogeradas, formando radicais hidroxilas, que são os oxidantes primários nas reações fotocatalíticas (Eq. 4 e 5) ^[98].

As reações que ocorrem desde a irradiação da partícula deste semiconductor com fótons de energia maior do que a energia de “*bandgap*”, até a formação dos radicais hidroxilas, é mostrada nas Equações (3) a (14).

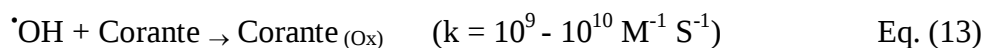


Formação de peróxido de hidrogênio:



O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em solução se decompõe formando dois radicais $HO\cdot$ (Eq. 11 e 12), que reagem diretamente com as substâncias químicas presentes no efluente, oxidando-as (Eq 13 e 14).





O esquema da geração de radicais na superfície do TiO_2 no processo de fotodegradação está apresentado na figura 6.

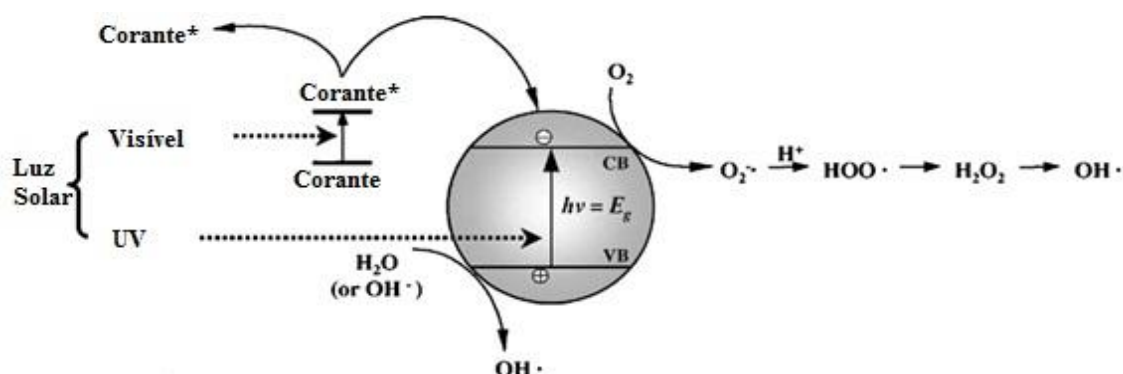


Figura 6 – Esquema de geração de espécies reativas no processo fotocatalítico.

Adaptado da referência ^[99].

Um bom catalisador deve apresentar elevada área superficial, distribuição uniforme de tamanho de partícula. Recentemente uma série de fotocatalisadores vem sendo desenvolvidos de forma a obter-se uma maior atividade na degradação de corantes, como descrito a seguir.

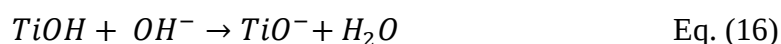
Sobana *et al.* ^[100] prepararam TiO_2 dopado com prata e comparou a sua atividade como fotocatalisador antes e após a modificação superficial com prata metálica para a degradação do corante azo direto. A presença de prata no TiO_2 melhorou a degradação do corante. Zhang *et al.* ^[101] utilizaram $\text{TiO}_2/\text{Fe}^{3+}$ para fotodegradação de sulfadiazina, comparando os resultados com o TiO_2 degussa P25 e verificou que a presença do Fe^{3+} aumentou a atividade fotocatalítica. Folli *et al.* ^[102] sintetizaram nanopartículas de TiO_2 anatase pelo método sol-gel com alta área superficial e utilizando-as na fotodegradação de Rodamina B obtendo bons resultados. Liu *et al.* ^[103] utilizaram filmes de TiO_2 preparados pelo método sol-gel como fotocatalisadores na degradação de 9-AnCOOH obtendo cerca de 97% de degradação. Jin *et al.* ^[104] prepararam TiO_2 /carbono aerogel obtendo alta área superficial e boas propriedades fotocatalíticas para fotodegradação de

vermelho de alizarina obtendo cerca de 97,3% de degradação durante 3h de reação. Bhattacharyya et.al. ^[105] estudaram a fotodegradação do corante alaranjado de metila sobre o catalisador TiO₂ suportado sobre adsorventes mesoporosos (MCM-41), microporosos (zeolita) e argilas pilarizadas, sendo que todos os catalisadores suportados exibiram maior eficiência na remoção do corante em relação ao TiO₂ puro.

1.3.2 Efeito dos parâmetros operacionais

Há muitos fatores que podem afetar a eficiência do processo fotocatalítico na degradação de corantes por semicondutores e, mais especificamente, para o TiO₂. Entre esses fatores, podem ser citados: a quantidade de catalisador, o pH da reação, a intensidade da luz, a concentração de compostos orgânicos e a presença de aditivos, conforme apresentado a seguir.

Efeito do pH: o pH tem um efeito importante na fotodegradação de corantes, já que a variação do pH da solução leva a mudanças na superfície das partículas de TiO₂. Sob condições ácidas ou alcalinas a superfície de óxido de titânio pode ser protonada ou desprotonada respectivamente de acordo com as equações 15 e 16.



O ponto de carga zero (PCZ), também conhecido como ponto isoelétrico é de 6,3 para o TiO₂ ^[106]. Isto significa que a superfície é positivamente carregada, quando o pH for inferior a este valor. Sendo assim, em pH < 6,3, as moléculas do corante são atraídas à superfície do semicondutor devido às densidades de carga negativas geradas pelos pares isolados dos átomos de oxigênio, nitrogênio ou enxofre. A literatura reporta vários estudos que comprovam a melhor eficiência de adsorção nessa faixa de pH para esse tipo de corante. ^[107-111].

Efeito da concentração do fotocatalisador: a fotodegradação aumenta com a concentração do fotocatalisador, aumentando o número de sítios ativos na superfície do material provocando assim um aumento do número de radicais $\bullet\text{OH}$. Chegando a certo limite a solução começa a ficar turva e impedindo a entrada da radiação diminuindo a atividade do fotocatalisador ^[112,113].

Efeito da concentração inicial do corante: é fácil perceber que o aumento da concentração inicial do corante é inversamente proporcional à atividade fotocatalítica. Isto ocorre porque mais substâncias orgânicas são adsorvidas sobre a superfície do TiO_2 , ao passo que um número menor de fótons estão disponíveis para atingir a superfície do catalisador e, portanto, menos $\bullet\text{OH}$ são formados, assim provocando uma inibição na percentagem da degradação como reportada o trabalho ^[114] já visto.

Efeito dos aditivos: a degradação fotocatalítica de corantes é também afetada pela presença de aditivos (Fe^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ , Na^+ , Cl^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , BrO_3^- , CO_3^{3-} , HCO_3^-). Cada um destes íons provoca uma certa diminuição na percentagem de degradação do corante, o que é explicado com base em suas reações químicas com radicais $\bullet\text{OH}$ presentes na solução ^[115,116].

Efeito da temperatura: muitos pesquisadores vêm estudando o efeito da temperatura na fotodegradação ^[117-120]. Em geral, um aumento na temperatura aumenta a recombinação dos portadores de carga, e também o processo de dessorção de espécies reagentes adsorvidas, resultando assim em uma diminuição da atividade fotocatalítica. Isto está de acordo com a equação de Arrhenius de primeira ordem, em que a constante K_{app} deverá aumentar linearmente com a $\exp(-1/T)$.

Forma cristalina e propriedades do fotocatalisador: o desempenho de um catalisador em um processo de degradação depende de uma série de fatores, como: o catalisador propriamente dito, sua concentração, sua forma cristalina, dopagem, etc. Além disso, algumas características consideradas vantajosas dos catalisadores são: alta área superficial, distribuição uniforme de tamanho de partícula e forma esférica da partícula. Dentre as estruturas do TiO_2 , a anatase é a forma cristalina com melhores propriedades fotocatalíticas, entre outras razões, pela alta capacidade de fotoabsorver o oxigênio molecular e suas formas ionizadas e a sua baixa recombinação elétron-buraco. Esses fatores influenciam a produção dos pares elétron/buraco, os processos de adsorção superficial, dessorção e o processo de oxi-redução ^[121]. Geralmente, considera-se que os

radicais $\bullet\text{OH}$ são as espécies oxidantes dominantes nesses processos. Como eles são produzidos na superfície do catalisador, espera-se que o aumento da área superficial específica ocasione maior produção de radicais $\bullet\text{OH}$, resultando em taxas de degradação maiores. Isso realmente acontece, entretanto só até um valor limite, devido à área superficial específica ótima, que resulta em uma remoção máxima de orgânicos. Uma possível explicação para isso é a formação de H_2O_2 pelo excesso de radicais $\bullet\text{OH}$, inibindo a reação de oxidação fotocatalítica quando em altas concentrações. Além disso, o aumento na porosidade de TiO_2 pode ocasionar limitações de difusão para radicais $\bullet\text{OH}$ ou substrato orgânico ^[122].

1.4 Adsorção

A adsorção pode ser enunciada, de maneira bastante simplificada, como um processo no qual uma substância gasosa, líquida ou sólida fica presa à superfície de um sólido ^[123]. De uma forma mais específica, pode-se caracterizar a adsorção como a variação da concentração de uma substância em uma interface, sendo que o espaço de interface é uma medida arbitrária da região limite entre duas substâncias não miscíveis. Quando a concentração de uma substância aumenta em uma interface, ocorre o que se chama de adsorção positiva; quando a concentração desta substância diminui na região de interface, tem-se uma adsorção negativa. Porém, costuma-se tratar o fenômeno de adsorção apenas nos casos de adsorção positiva, na qual a concentração de uma substância aumenta na região de interface ^[124]. A substância que sofre o aumento de concentração sobre a superfície da fase condensada é chamada de *adsorbato*. Enquanto que a fase condensada, na superfície da qual ocorre o processo, é chamada de *adsorvente*.

1.4.1 Modelos cinéticos e de equilíbrio

Existem vários modelos que resultam em equações usadas para quantificar o *adsorbato* presente no processo a uma dada temperatura. Estas equações são chamadas *isotermas de adsorção*.

As isotermas de adsorção são curvas obtidas a partir da quantidade de soluto adsorvido em função da concentração deste soluto. Existem vários tipos de isotermas,

sendo que cada uma delas se aplica a um determinado tipo de adsorção. No presente trabalho serão utilizadas as isotermas de Langmuir e Freundlich.

- *Isoterma de Langmuir*

É baseada em uma teoria simples, sendo aplicada à adsorção sobre superfícies homogêneas sem qualquer interação entre as moléculas adsorvidas (*adsorbato* - *adsorbato*). A isoterma de Langmuir é caracterizada por uma aproximação monotônica a uma quantidade limite de adsorção que corresponde à formação de uma monocamada [125-127]. A equação 17 representa a Equação de Langmuir:

$$q_e = \frac{Q_0 K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Eq. (17)}$$

A forma linear está representada na equação 18.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L Q_0} + \frac{C_e}{Q_0} \quad \text{Eq. (18)}$$

Em que q_e é a quantidade do adsorbato sobre o adsorvente no equilíbrio (mg/g), C_e é a concentração do adsorbato no equilíbrio (mg/L), Q_0 é a quantidade de adsorbato adsorvido quando toda a superfície está coberta por uma monocamada (mg/g) e K_L é a constante de adsorção de Langmuir relacionada com a energia de adsorção (L/mg). As constantes de Langmuir, Q_0 e K_L são obtidas a partir da inclinação e interseção, respectivamente, da reta gerada pelo gráfico (C_e/q_e) versus C_e . A isoterma de Langmuir falha em muitos aspectos e essas falhas deve-se, entre outros fatores, à heterogeneidade da superfície. No entanto, apesar das limitações, a equação se ajusta razoavelmente bem aos dados experimentais de muitos sistemas. As características essenciais da isoterma de Langmuir podem ser explicadas em termos de um fator de separação adimensional ou parâmetro de equilíbrio, (R_L) definido pela equação 19 que possibilita avaliar a forma da isoterma conforme mostra a tabela 2 [128].

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad \text{Eq. (19)}$$

Tabela 2 – Fator de separação e tipo de isoterma.

Fator de separação	Tipo de isoterma
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

- *Isoterma de Freundlich*

É um modelo que relaciona a massa do material adsorvido pela massa do adsorvente com a concentração do material em solução. A isoterma de Freundlich é descrita pelas seguintes equações:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{Eq. (20)}$$

Linearizando a equação 20, tem-se:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{Eq. (21)}$$

Onde, K_F e $1/n$ são os parâmetros empíricos de Freundlich, que dependem de diversos fatores experimentais e se relacionam com a capacidade de adsorção do adsorvente e com a intensidade da adsorção respectivamente ^[129]. Os parâmetros da isoterma de Freundlich, K_F e $1/n$ são obtidos, respectivamente, da interseção e inclinação da reta gerada pela construção do gráfico $\log C_e \times \log q_e$.

1.4.2 Mecanismo 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 ^[130]: 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, são apresentados os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

- *Pseudo-primeira ordem*

Atualmente, o modelo de pseudo-primeira ordem tem sido amplamente utilizado para processos de adsorção, pois permite a representação dos dados experimentais para grande parte dos sistemas adsorvente/adsorbato ^[131].

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad \text{Eq. (22)}$$

Em que k_1 é a constante de velocidade que representa a taxa de adsorção (min^{-1}), q é a quantidade de corante adsorvido (mg g^{-1}) em um tempo t e q_e é a quantidade de corante adsorvido no equilíbrio (mg g^{-1}). Linearizando a equação (22) integrada, tem-se:

$$\log(q_e - q) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2,303}t \quad \text{Eq. (23)}$$

Traçando o gráfico de $\log(q_e - q)$ em função do tempo, é obtida uma reta que 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 $\log q_e$.

- *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 ele se ajusta a vários sistemas. A equação que descreve o modelo segue ^[131].

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \quad \text{Eq. (24)}$$

Em que k_2 representa a constante da velocidade de adsorção ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$), q é a quantidade de corante adsorvido (mg g^{-1}) em um tempo t e q_e é a quantidade de corante adsorvido no equilíbrio (mg g^{-1}). Integrando a equação (24) e aplicando as condições de contorno $t = 0$ e $q = 0$, $t = t$ e $q_e = q$, tem-se a equação (25):

$$q = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad \text{Eq. (25)}$$

Linearizando a equação (25) por inversão tem-se:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{Eq. (26)}$$

A constante k_2 é utilizada para calcular a taxa inicial de adsorção (h), onde h é expresso em ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) ^[131].

$$h = k_2 q_e^2 \quad \text{Eq. (27)}$$

Alguns estudos foram realizados utilizando esses modelos na fotodegradação de corantes têxteis utilizando o TiO_2 como fotocatalisador ^[132-136]. Chia-Yun Chen et.al. ^[137] verificaram a eficiência fotocatalítica de partículas mesoporosas de TiO_2 preparadas pelo método solvotermal/hidrotermal utilizando isopropóxido de titânio como precursor em solução etanólica e 1-tetradecilamina: $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ como agente direcionador, essas partículas foram submetidas na fotodegradação do corante preto remazol, obtendo um

bom coeficiente de correlação para o modelo de Langmuir com uma capacidade máxima de adsorção de 0,071mmol/g e cerca de 85% de descoloração, esse sistema corante – fotocatalisador apresentou um ajuste melhor para o modelo cinético de pseudo-segunda ordem apresentando valores de correlação entre 0,90 - 0,97, mostrando que esses modelos podem ser utilizados para sistemas desse tipo.



CAPITULO 2

OBJETIVOS

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Sintetizar os fotocatalisadores de TiO_2 pelo método solvotermal assistido por micro-ondas utilizando os direcionadores (CTAB, SDS, PEG 2000 e CMC) com o intuito de obter novas propriedades desse material. Visando a aplicação desses materiais na fotodegradação do corante amarelo ouro remazol (RNL).

2.2 Específicos

- Caracterizar superficialmente, estruturalmente e morfologicamente os fotocatalisadores de TiO_2 .
- Investigar a influência dos direcionadores na síntese e na morfologia do material e em suas propriedades;
- Investigar a influência do tempo na síntese dos materiais e em suas propriedades estruturais.
- Realizar um estudo comparativo desses fotocatalisadores com TiO_2 P25 - Evonik no processo fotocatalítico de degradação do azo corante remazol amarelo ouro, avaliando o efeito do tempo de reação na fotodegradação do corante.
- Realizar um estudo da adsorção do corante frente ao TiO_2 obtido.
- Aplicar modelos de equilíbrio como o de Langmuir, Freundlich e cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem ao sistema sólido/corante.



CAPITULO 3

METODOLOGIA

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Reagentes

Para preparação das partículas de TiO_2 foi utilizado isopropóxido de titânio (Aldrich, 97%), etanol (Fmaia, 99,3%) e os direcionadores brometo de cetiltrimetilamonio (CTAB) ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{nBr}$, 99%), sulfato de sódio dodecil (SDS) ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{\text{n}}\text{OSO}_3\text{Na}$, 96%), polietileno glicol 2000 (PEG 2000) ($\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{\text{n}}\text{H}$, 99,9%) e carboximetilcelulose (CMC) [$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})2\text{CH}_2\text{COONa}$]_n, 92%). Para efeito de comparação, foi utilizado TiO_2 P25 (80 % anatase, 20 % rutilo) produzido e fornecido pela Evonik Industries Brasil. Para o estudo da adsorção foi usado o corante remazol amarelo ouro, fornecido gratuitamente pela Dyster Ltda, Susano/São Paulo, que foram utilizados sem purificação prévia, na forma de solução aquosa.

3.2 Equipamentos utilizados na síntese

Os dados dos equipamentos utilizados na síntese encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3 – Equipamentos utilizados na síntese.

Nome do equipamento	Modelo / Fabricante
Equipamento Emissor de Micro-ondas	RMW-1 Hidrothermal / IS-TEC
Centrífuga (500 RPM 25°C)	Himac CF 5RX / HITACHI
Estufa	315 SE / FANEM
Balança	B-TEC-U1000 / TECNAL
Aagitador magnético e Chapa	PC-420D / Corning
Aquecedora	
Mufla	EDGCON 3P 1800 / EDG

Para preparação dos fotocatalisadores foi utilizado um reator de micro-ondas RMW-1 Hidrothermal / IS-TEC potência máxima de 1100 W com ultrassom e acoplado a um sistema de refrigeração com tubo em forma de U. A Figura 7 ilustra o esquema de adaptação dos dispositivos e a Figura 8 mostra o reator original utilizado na preparação do material.

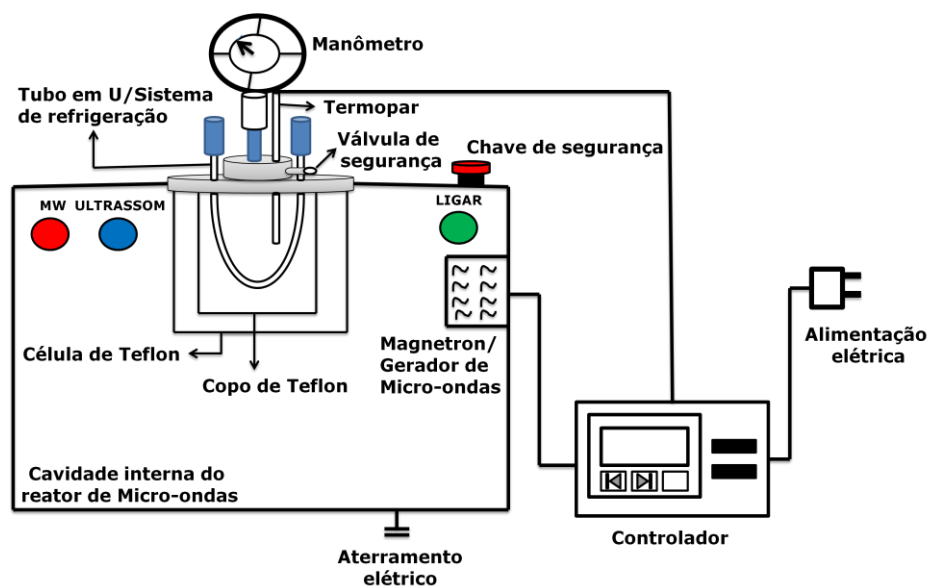


Figura 7 - Esquema do reator de micro-ondas utilizado na síntese de materiais nanoestruturados.

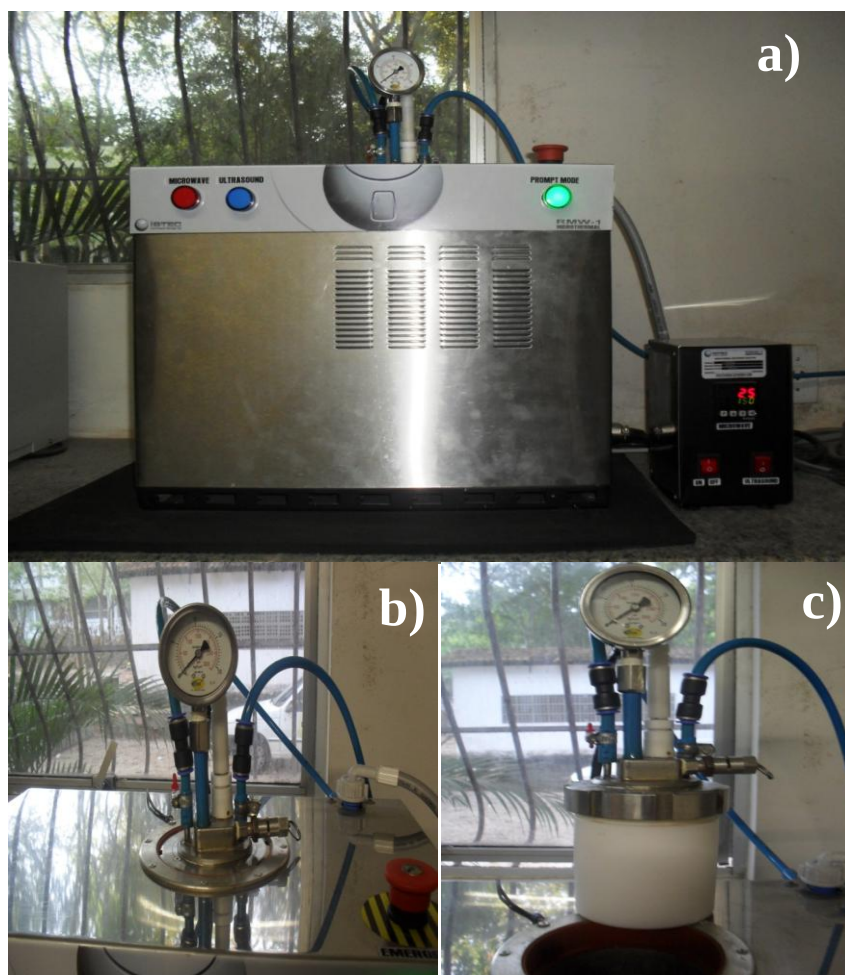


Figura 8 – Imagem do reator de micro-ondas e sua célula de teflon.

3.3 Sínteses dos fotocatalisadores

Para obtenção das partículas de dióxido de titânio, foram realizadas sínteses preparando uma suspensão etanólica com o respectivo direcionador ($0,2 \text{ molL}^{-1}$) sob agitação durante 10 minutos. Em seguida, adicionou-se o isopropóxido de titânio (1 molL^{-1}), deixando sob agitação por mais 10 minutos. Também foram realizadas sínteses na ausência de direcionador com concentração de isopropóxido de titânio de 1 mol/L para efeito de comparação. Em todas as sínteses, a suspensão foi levada ao reator de teflon e submetida à irradiação de micro-ondas a uma temperatura de 120°C , em diferentes intervalos de tempo (1, 30 e 60 min.) e pressões de aproximadamente 2 kgf/cm^2 , com razão de aquecimento de $10^\circ/\text{min}$.

Após o processamento, um precipitado branco foi formado e posteriormente lavado por várias vezes com água destilada em uma centrífuga a temperatura ambiente e rotação de 5000 rpm, até sua neutralização a aproximadamente $\text{pH} = 7$. Após esse processo o precipitado foi levado a uma mufla a uma temperatura de 300°C durante 5 horas para retirada completa da matéria orgânica. Em seguida, o pó foi macerado e peneirado numa peneira de 200 mesh para desaglomerar as suas partículas e padronizar o teste fotocatalítico. O fluxograma das sínteses está apresentado na Figura 9.

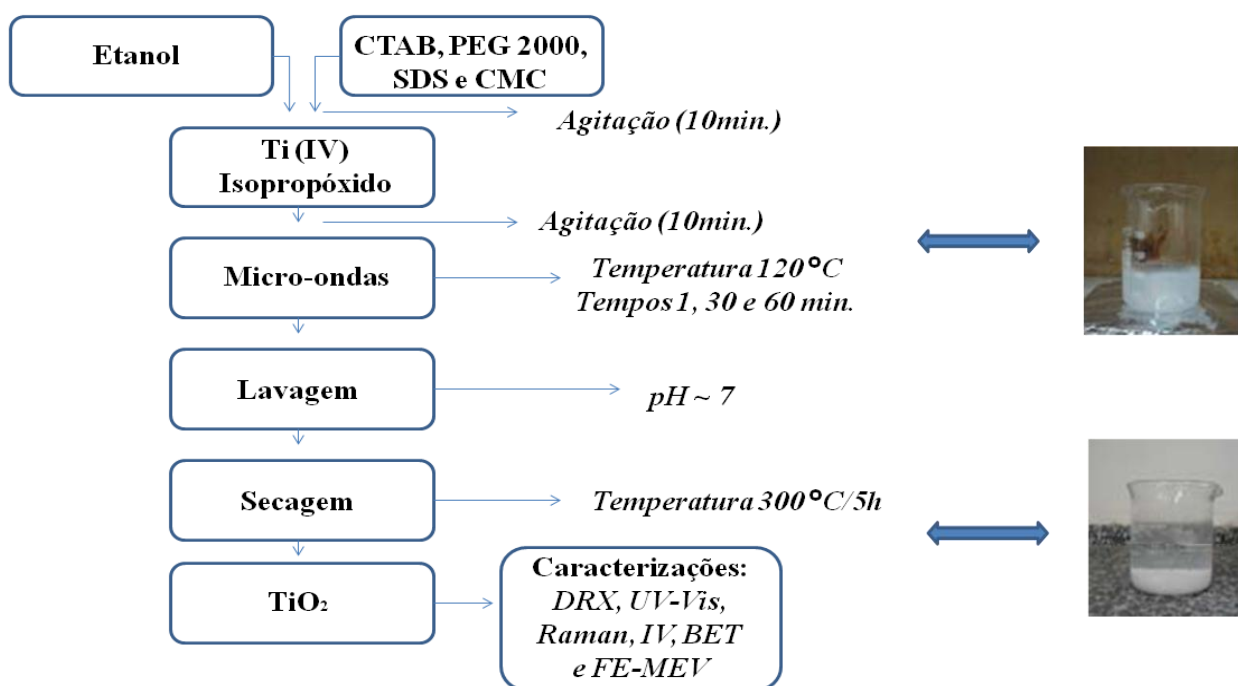


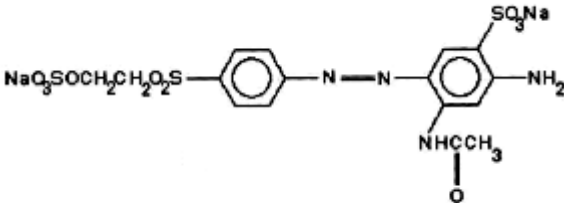
Figura 9- Fluxograma da rota de síntese do TiO_2 .

3.4 Testes fotocatalíticos

3.4.1 Corante

O corante azo utilizado na reação fotocatalítica foi o Remazol Amarelo Ouro (RNL). As informações a respeito do corante estão representadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Informações sobre o corante RNL.

Características	RNL
Fórmula molecular	(C ₂₀ H ₂₂ N ₄ O ₁₁ S ₃ .2Na)
Peso molecular (g/mol)	636
$\lambda_{\text{máx.}}$ (nm)	411
Fórmula estrutural	

3.4.2 Reação de fotodegradação

Para os ensaios fotocatalíticos a concentração do corante na solução foi fixada em 50 ppm, a qual foi obtida a partir da diluição da solução estoque. Para os testes, 15 mL de solução do corante RNL foi colocado em placas de Petri, juntamente com 5 mg do fotocatalisador, essa massa do fotocatalisador foi determinada a partir de estudos preliminares utilizando inicialmente 10 mg, 5 mg e 2,5 mg, e verificamos melhor eficiência para 5 mg, a baixa eficiência para 10 mg pode estar relacionada com alta concentração de fotocatalisador em suspensão impedindo a entrada da radiação na solução e para 2,5 mg a baixa concentração do fotocatalisador, as soluções foram submetidas à radiação em intervalos de 1, 2 e 4 horas com o pH = 6 da solução que esta abaixo do PCZ do TiO₂ garantindo que a superfície esta protonada já que o corante apresenta características aniônicas, isso favorece a afinidade entre o sistema, essa reação foi realizada a temperatura ambiente, os testes foram realizados em triplicata visando checar a reprodutibilidade. Após a reação, realizou-se a centrifugação das amostras durante 30 minutos a 5000 rpm e temperatura ambiente, seguida da filtração resultando na separação da solução filtrante e do fotocatalisador para posterior realização das

medidas de UV-Vis. Inicialmente, foram feitos os testes de fotólise que não apresentaram descoloração nos tempos de 1 e 2 h e apresentaram cerca de 2% na reação de 4 h que foram descontados nos cálculos de descoloração.

O percentual de descoloração da solução do RNL foi calculado usando a equação 28.

$$\text{Descoloração (\%)} = \frac{(C_i - C_f) \times 100\%}{C_i} \quad \text{Eq. (28)}$$

Em que: C_i é a concentração inicial do corante (mg/L), C_f é concentração final do corante (mg/L).

3.4.3 Testes adsortivos

Para os ensaios de adsorção foram preparadas soluções em diferentes concentrações iniciais do RNL (5, 15, 25, 50, 75 e 100 ppm), 15 mL de cada solução foram colocadas em placas de Petri, juntamente com 5 mg do fotocatalisador na ausência de radiação e foram retiradas amostras em tempos determinados (0, 20 40, 60, 80, 100, 120 minutos). Após a adsorção, realizou-se a centrifugação das amostras durante 30 minutos a 5000 rpm e temperatura ambiente, seguida da filtração resultando na separação da solução filtrante e do fotocatalisador para posterior realização das medidas de UV-Vis. Os cálculos foram realizados usando a equação 32.

3.4.4 Sistema Fotocatalítico

O sistema reacional é apresentado nas figuras 10 e 11. O fotoreator foi confeccionado em madeira e suas dimensões são: 20 cm (altura) x 10 cm (largura) x 100 cm (comprimento) com aberturas nas laterais para efeito de saída dos gases como ozônio e resfriamento da solução. O interior foi todo forrado de papel EVA preta para não haver dispersão da radiação. As amostras foram irradiadas por uma lâmpada UVC

(254 nm $\approx$ 4,9 eV) da marca SuperNiko, modelo ZG-30T8, localizada na parte superior do reator .

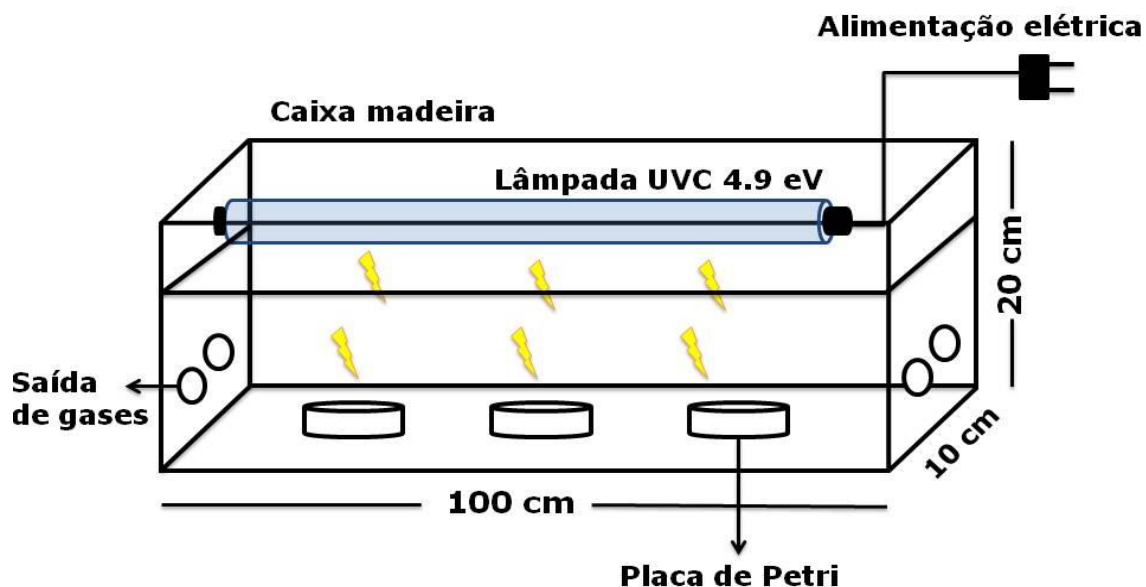
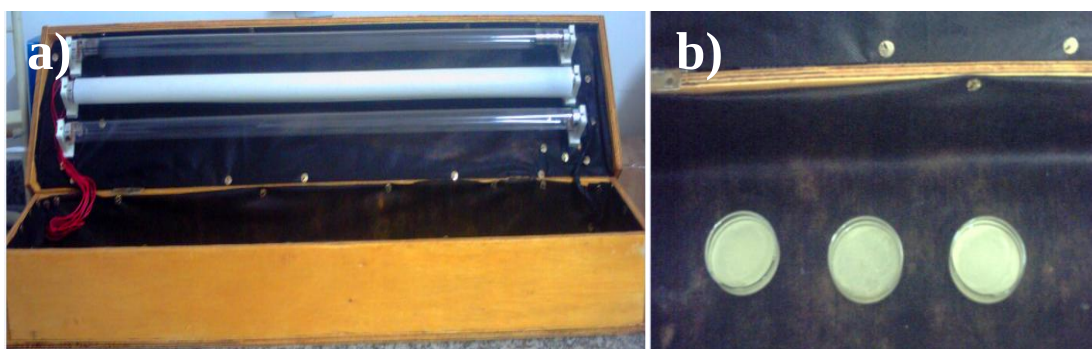


Figura 10 - Esquema do fotoreator.



(a)

(b)

Figura 11 – (a) Imagem do interior do fotoreator; (b) Imagem das placas contendo o corante e o fotocatalisador, dentro do fotoreator.

3.5 Técnicas de Caracterização

3.5.1 Difração de raios-X. (DRX)

As amostras foram analisadas em um XRD-6000, da SHIMADZU, com potência de 2 kVA, voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA. As fendas utilizadas foram: de

divergência 1°, dispersão 1° e a fenda de recepção de 0,3 mm. Foram feitas varreduras no intervalo de 20-90°, com um passo de 0,02° e velocidade de 2°s⁻¹. Antes de fazer toda a série de amostras um padrão de silício fornecido pela Shimadzu foi analisado. Assim o cálculo estrutural para todas as amostras foi feito utilizando esse padrão (método do padrão externo).

Os cálculos de parâmetro de rede foram realizados utilizando o programa *Rede93* para os planos 25,35° (101); 37,84° (004); 48,14° (200); 53,97° (105) da estrutura anatase do TiO₂. Os cálculos de largura a meia altura (FWHM, do inglês full width at half maximum) foram obtidos a partir da deconvolução do pico referente ao plano (101), que é o de maior intensidade para estrutura anatase, utilizando o programa *Peak Fit*. Os tamanhos dos cristalitos foram calculados empregando a equação de Scherrer (eq. 27).

$$TC = 0,9\lambda / B\cos\theta \text{ e} \quad \text{Eq. (30)}$$

$$B^2 = B_a^2 - B_p^2 \quad \text{Eq. (31)}$$

Em que:

TC = tamanho do cristalito

λ = comprimento de onda ($\lambda = 1,54 \text{ nm}$)

θ = ângulo de difração

B = largura a meia altura corrigida

B_a = é a largura a meia altura da amostra

B_p = é a largura a meia altura do silício (padrão)

3.5.2 Espectroscopia na região do infravermelho. (IV)

As amostras foram analisadas em um equipamento IRPRESTIGE-21, da marca SHIMADZU. Pelo método de pastilha de KBr. Na proporção KBr : amostra na proporção de 100 mg : 1 mg, para permitir a comparação entre as intensidades das bandas. As amostras foram maceradas com KBr em um almofariz de ágata e comprimidas com um pistão a 80kN/mm². A varredura foi feita de 4000-400 cm⁻¹. A técnica de espectroscopia vibracional na região do infravermelho foi utilizada para identificar as unidades estruturais dos compostos, com base nas frequências vibracionais

das moléculas e para verificar as possíveis espécies químicas adsorvidas na superfície do TiO₂.

3.5.3 Espectroscopia Raman

As amostras foram analisadas em um equipamento Raman Confocal scanning Near-Field Optical Microscopy Sistem Alpha 300 S/Witec com laser de Nd:YAG e potência de 150 mW fornecendo uma luz com comprimento de onda de 514 nm com resolução espectral de 4 cm⁻¹ na faixa de 100-800 cm⁻¹.

A técnica de espectroscopia Raman foi empregada para determinar energias vibracionais de ligação metal-ligantes. Os níveis de energia das moléculas, na espectroscopia Raman, são investigados pelo exame das frequências presentes na radiação espalhada pelas moléculas. Um feixe de radiação incidente, monocromática, passa pela amostra e observa-se a radiação difundida perpendicularmente à direção do feixe. As medidas de Espectroscopia Raman foram realizadas no CETENE-PE.

3.5.4 Espectroscopia na região do ultravioleta e visível. (UV-Vis)

As amostras foram analisadas em um espectrofotômetro UV-2550, da SHIMADZU, no modo reflectância, utilizando para isso um modo ISR (acessório de integração esférica). O padrão utilizado como referência foi o córundum. As amostras foram analisadas no modo contínuo, variando o comprimento de onda λ , de 190 a 900 nm. Para caracterização das soluções do corante, foi utilizado o modo transmitância, com acessório para líquido, tubos de quartzo e água como padrão.

3.5.5 Medidas de adsorção/dessorção de N₂ para determinação de área superficial.

Inicialmente, as amostras foram tratadas a 523 K por 2 horas em um BelprepII, da BEL, com fluxo de N₂(g), para eliminação de impurezas adsorvidas na superfície. As amostras foram, então, analisadas em um instrumento de adsorção volumétrica BELSORP II, da BEL JAPAN, utilizando N₂(g) e padrão de He, em um Dewar contendo N₂(l). O cálculo da área superficial foi realizado utilizando o método de Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett, e Edward Teller (BET) ^[138] a partir dos dados de fisissorção de nitrogênio ^[139].

3.5.6 Microscopia eletrônico de Varredura (FE-MEV)

As caracterizações por FE-MEV foram realizadas para o estudo da morfologia das partículas. A preparação das amostras foi feita dispersando uma pequena quantidade de pós em acetona, utilizando ultrassom. Uma gota foi colocada sobre substrato de silício, que foi colado sobre o porta-amostras. As medidas foram realizadas utilizando um microscópio FEG-VP, da Zeiss Supra 35, no CMDMC/LIEC/UFSCar.

CAPITULO 4
RESULTADOS
E DISCUSSÃO

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização dos fotocatalisadores

4.1.1. Avaliação da organização a longo alcance

O difratograma do TiO_2 P25 está apresentado na Figura 12, e segundo o fabricante ele possui 80% de anatase e 20% de rutilo.

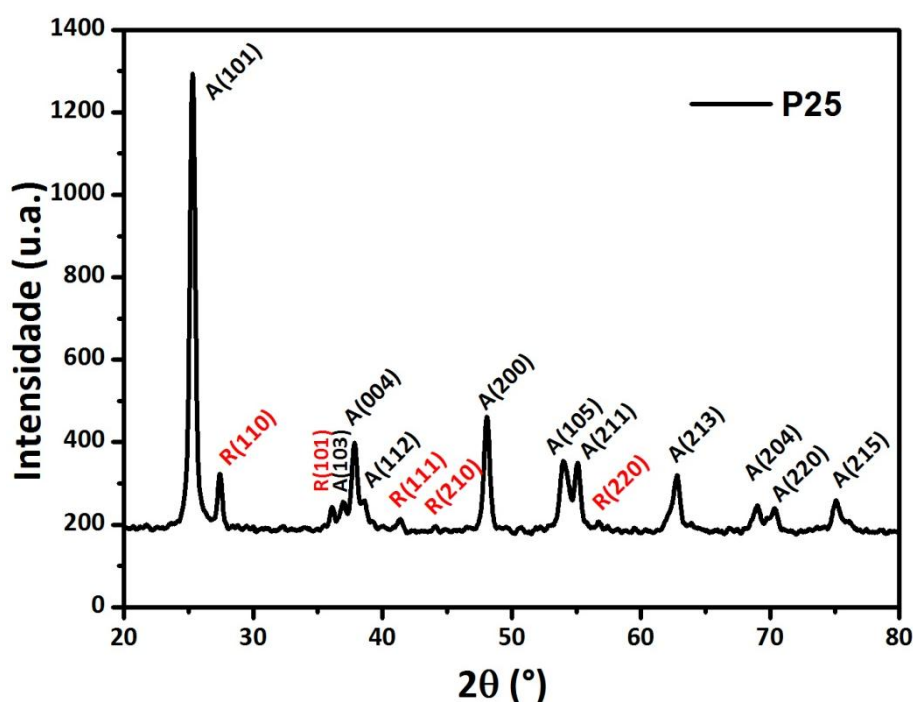


Figura 12 – Difratograma de Raios-X da amostra de TiO_2 P25.

Legenda: A-Anatase e R-Rutilo

Os difratogramas das amostras de TiO_2 sintetizadas pelo método solvotermal assistido por micro-ondas em meio alcoólico e utilizando os direcionadores SDS, CTAB, PEG e CMC estão apresentados na figura 13.

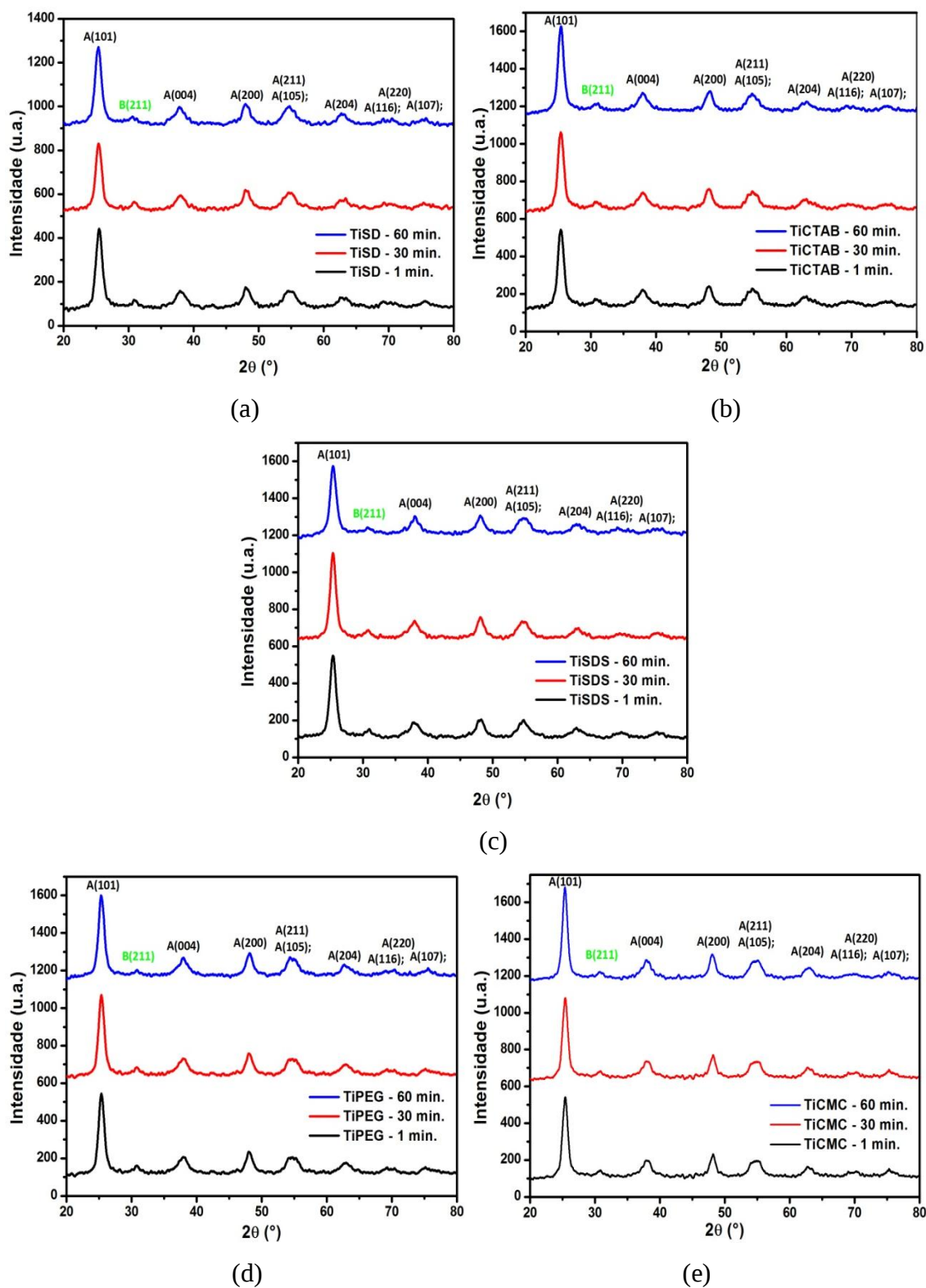


Figura 13 – Difratoigramas de Raios-x das amostras de TiO_2 em diferentes intervalos de tempo. a) Sintetizada sem direcionador, e na presença de: b) CTAB, c) SDS, d) PEG 2000 e e) CMC. Legenda: A- Anatase e B- Brookita

Analizando a Figura 13 pode-se observar que houve formação de fase cristalina anatase com pequena mistura de brookita para todos os tempos indicados, conforme interpretado com auxílio das cartas cristalográficas JCPDS-ICDD N° 894981 para a estrutura tetragonal da anatase, N° 761934 para estrutura ortorrombica da brookita, N° 894920 para estrutura tetragonal do rutilo.

O uso dos direcionadores não influenciaram nas formas cristalinas do TiO_2 . Isso pode ser explicado porque a estrutura cristalina tem grande dependência da temperatura. Como a temperatura de solvotermalização foi muito inferior a 600 K que é a faixa de transição de fase para o rutilo ^[140], já a formação da brookita é atribuída as condições de pressão no reator de micro-ondas. Houve a formação da fase cristalina da anatase que é a mais importante para a fotocatalise. A tabela 5 apresenta a influência das condições solvotermiais de micro-ondas nas propriedades do TiO_2 .

Tabela 5 – FWHM, tamanho de cristalito e parâmetros de rede das amostras sintetizadas pelo método solvotermal de micro-ondas comparadas com o P25.

Amostras	FWHM DRX (101)	Tamanho do cristalito (Å)	Parâmetro 'a' (Å)	Parâmetro 'c' (Å)	Volume da célula unitária (Å ³)
TiSD 1 min.	1,40	58,4	3,78	9,34	133,45
TiSD 30 min.	1,24	66,0	3,78	9,34	133,45
TiSD 60 min.	1,24	66,0	3,78	9,33	133,31
TiCTAB 1 min.	1,40	58,7	3,77	9,33	133,31
TiCTAB 30 min.	1,23	66,5	3,78	9,33	133,31
TiCTAB 60 min.	1,16	70,6	3,78	9,35	133,60
TiSDS 1 min.	1,41	58,0	3,78	9,34	133,45
TiSDS 30 min.	1,33	61,5	3,77	9,33	133,31
TiSDS 60 min.	1,25	65,4	3,77	9,32	133,18
TiPEG 1 min.	1,49	58,5	3,78	9,43	134,74
TiPEG 30 min.	1,37	59,7	3,78	9,35	133,60
TiPEG 60 min.	1,28	63,9	3,78	9,34	133,45
TiCMC 1 min.	1,51	54,1	3,78	9,35	133,60
TiCMC 30 min.	1,20	68,2	3,78	9,35	133,60
TiCMC 60 min.	1,17	70,0	3,79	9,36	134,45
P25	0,41	207,7	3,78	9,50	135,60
Teórico	---	---	3,78	9,51	135,90

As Figuras 14a e 14b mostram a influência do tempo de síntese no tamanho de cristalito e volume da célula unitária para as amostras de TiO_2 sintetizadas pelo SMO,

esses valores foram comparadas com teórico fornecido pela ficha cristalográfica do anatase e o P25 degussa.

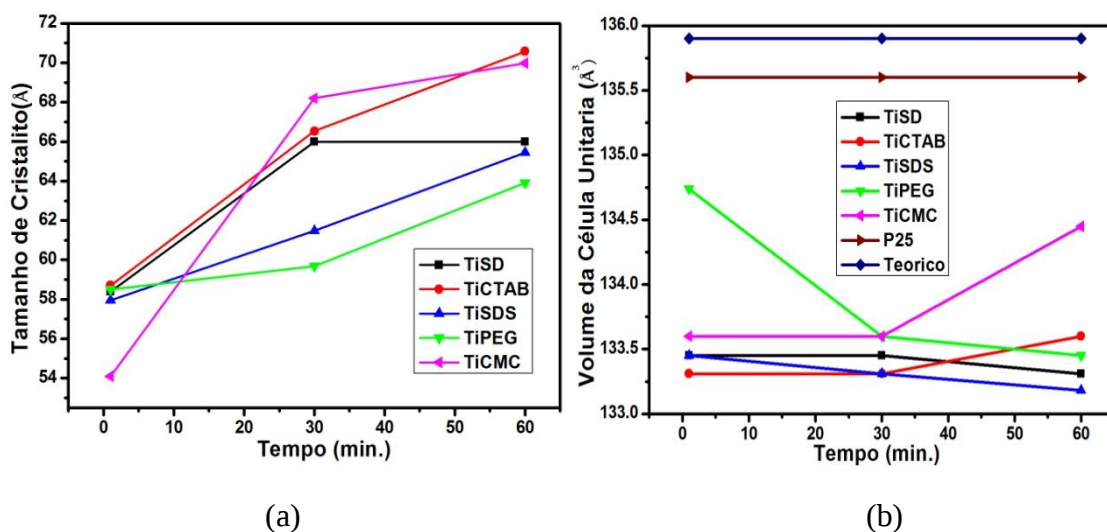


Figura 14- Resultados obtidos a partir dos difratogramas de raios-X: (a) tamanho de cristalito; (b) volume da célula unitária.

Observa-se, na Tabela 5, que as amostras tendem a uma organização a longo alcance com o aumento no tempo de síntese e consequentemente a um aumento no tamanho do cristalito seguindo a ordem de $\text{TiPEG} < \text{TiSDS} < \text{TiSD} < \text{TiCMC} < \text{TiCTAB}$. As amostras TiSD, TiSDS e TiPEG apresentaram maior desordem, enquanto as amostras TiCTAB e TiCMC têm maior ordem a longo alcance. Todas as amostras apresentaram um grau de desordem superior ao do P25 o que pode estar relacionado a um número maior de defeitos na estrutura levando a uma maior interação com o corante. Também pode ser observado, em todas as amostras, uma leve diminuição da intensidade do pico em $30,68^\circ$ referente ao plano (211) da fase brookita indicando a diminuição da quantidade dessa fase com o aumento do tempo de exposição às micro-ondas. A síntese realizada com CTAB foi a que apresentou a menor quantidade de brookita como indicado pela menor intensidade do pico 100%.

Em relação aos parâmetros de rede, observa-se que todas as amostras apresentaram contração no eixo 'c' quando comparadas ao valor teórico e do P25, as amostras utilizando PEG com 1 minuto e CMC com 60 minutos apresentaram valores maiores no eixo 'c' em relação as amostras sem direcionador e utilizando CTAB e SDS acarretando em maiores volumes de célula unitária. Não houve variação no parâmetro 'a' das amostras quando comparadas com valores do P25 e teórico.

4.1.2 Avaliação da organização a curto alcance

As análises de espectroscopia na região do ultravioleta-visível podem ser vistas nas figuras 15a-e.

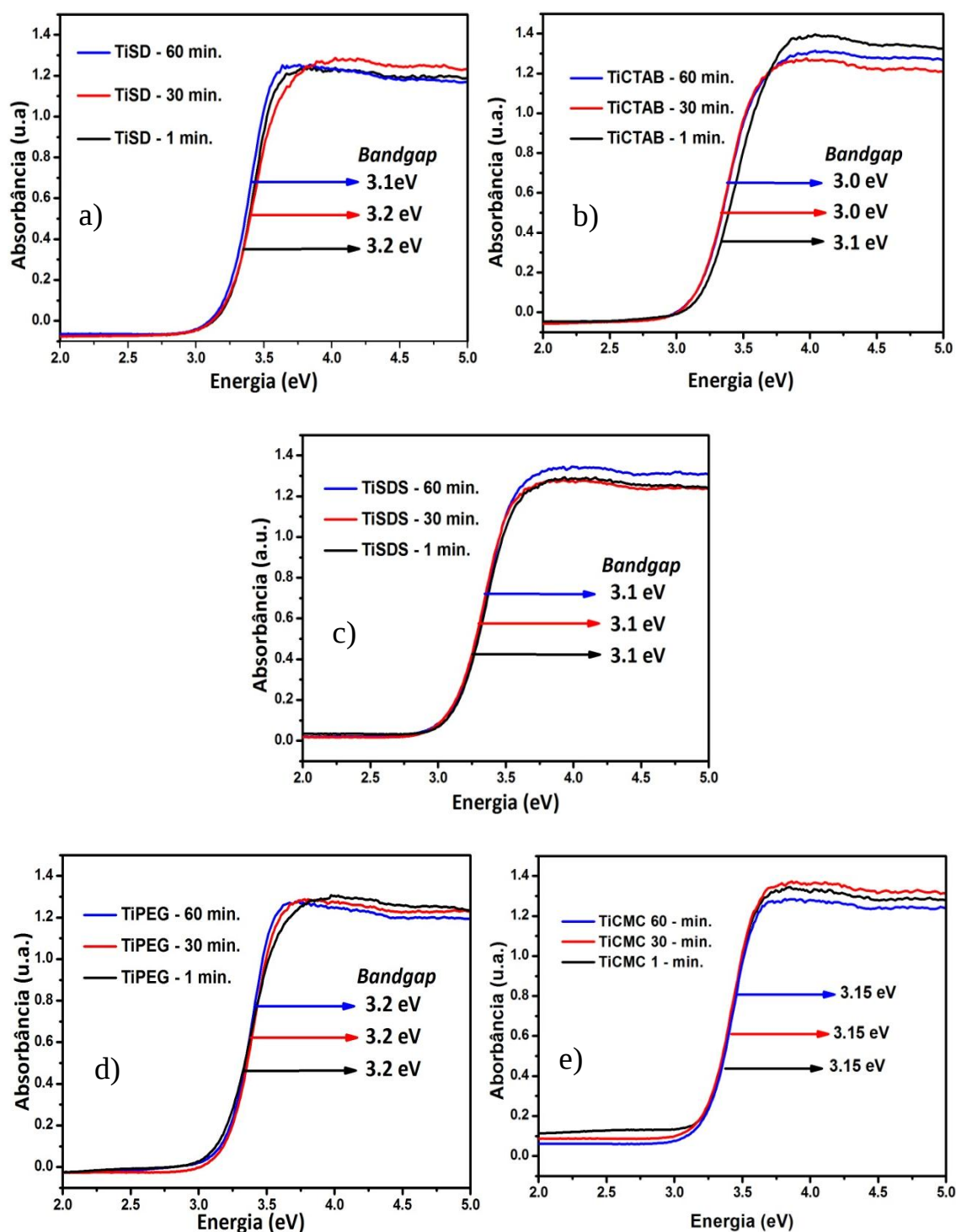


Figura 15 – Espectros de UV-Vis das amostras de TiO_2 sintetizadas pelo SMO. a) sem direcionador, b) CTAB, c) SDS, d) PEG 2000 e e) CMC.

O método de síntese e a utilização de outras substâncias como dopantes pode deslocar a banda de absorção em relação à região visível, e aumentar a absorção do TiO₂ em toda a gama do visível (comprimento de onda de 400 a 600 nm) ^[141,142], entretanto, esse efeito não foi observado no presente trabalho. O *bandgap* das amostras de TiO₂ foram calculados por intermédio do método Wood-Tauc. Observou-se um aumento na absorção na região entre 3 e 3,2 eV, que correspondente à excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução do TiO₂ anatase. Dados da literatura indicam que os orbitais 3d do titânio dominam a banda de condução (BC) e o estado 2p do oxigênio domina a banda de valência (BV) nesse material ^[143], sendo que a BV deve ter um forte poder oxidativo.

Analisando os dados obtidos, foram escolhidas para os testes de fotodegradação as amostras sintetizadas com tempo de 1 minuto por apresentarem menores tamanhos de cristalito e elevadas áreas superficiais. Para verificar a organização a curto alcance, foram realizadas análises de espectroscopia Raman e IV para os fotocatalisadores escolhidos (1 minuto), como pode ser visto nas figuras 16 a 18.

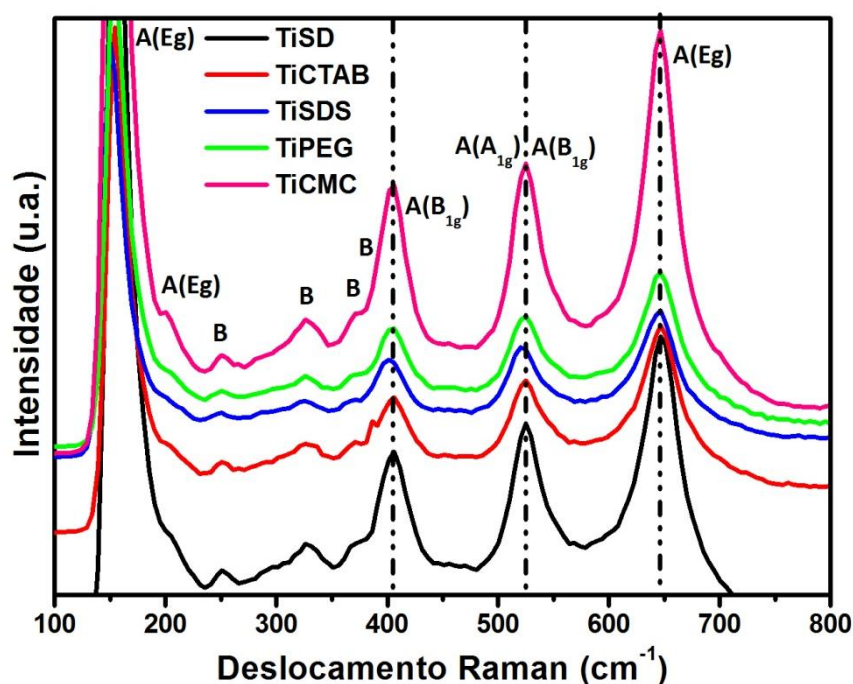


Figura 16 – Espectros Raman para as amostras de TiO₂ sintetizadas pelo SMO com tempo de 1 minuto. Legenda: A- Anatase e B- Brookita

A ordem a curto alcance foi avaliada por espectroscopia Raman, como mostra a Figura 16. De acordo com a teoria do grupo, a estrutura da anatase (grupo espacial D_{4h}^{19}) tem seis modos ativos no Raman: $3E_g + 2B_{1g} + 1A_{1g}$, nas seguintes regiões: 143 cm^{-1} (E_g), 198 cm^{-1} (E_g), 395 cm^{-1} (B_{1g}), $507/518\text{ cm}^{-1}$ (B_{1g}/A_{1g}) e 639 cm^{-1} (E_g) ^[144,145]. Os resultados experimentais obtidos no presente trabalho indicam a presença de bandas nas seguintes regiões: $149\text{-}155\text{ cm}^{-1}$ (E_g), 200 cm^{-1} (E_g), $401\text{-}405\text{ cm}^{-1}$ (B_{1g}), $520\text{-}525\text{ cm}^{-1}$ (B_{1g}/A_{1g}) e $642\text{-}646\text{ cm}^{-1}$ (E_g). Também foram observadas bandas fracas em 263 , 341 , 368 , 383 cm^{-1} atribuídas à fase brookite ^[146]. Esse modos podem ser vistos na figura 17.

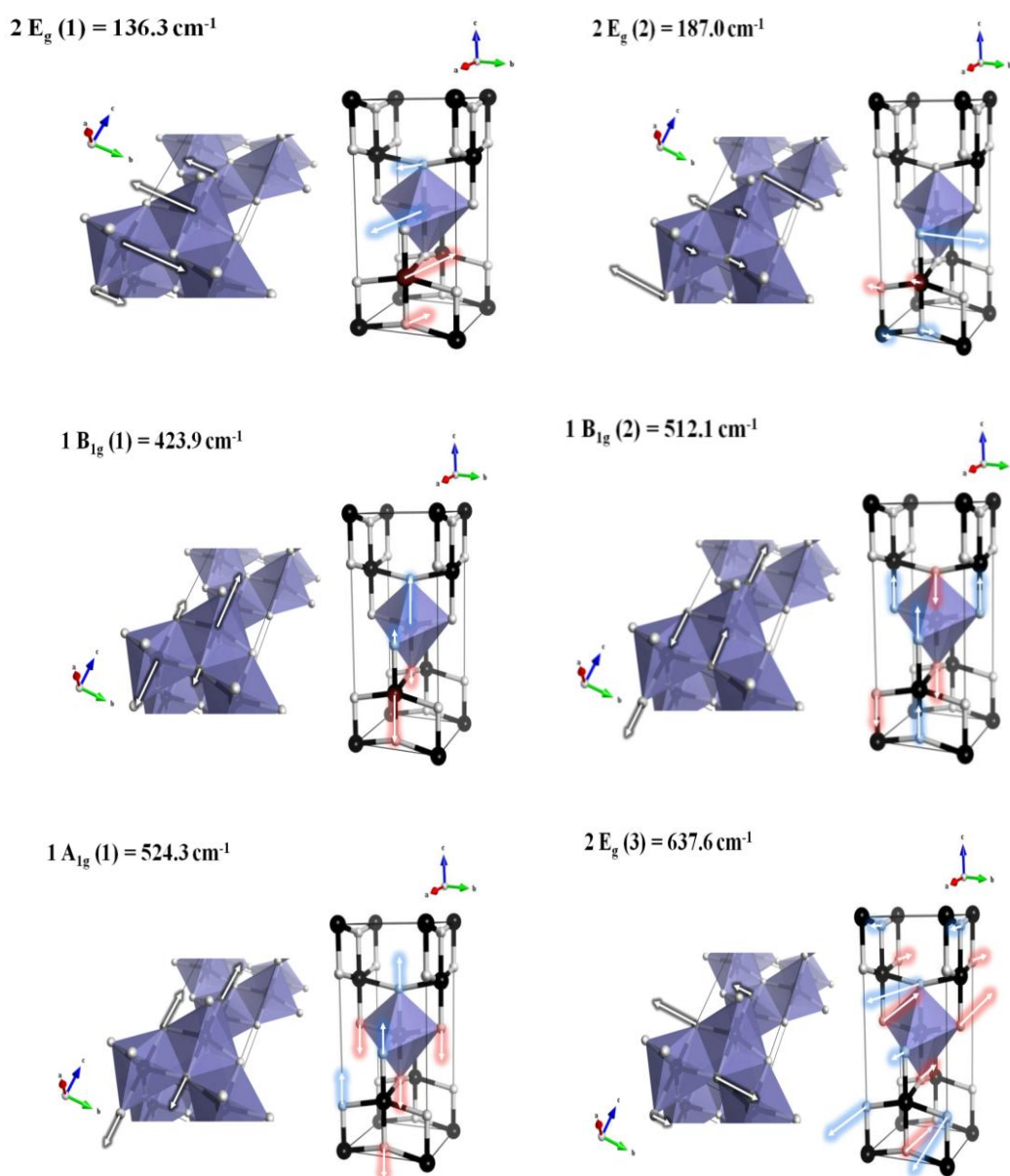
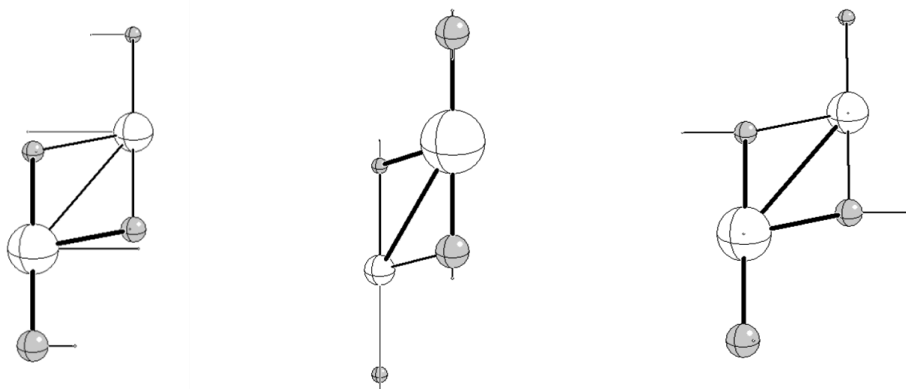


Figura 17 – Modos vibracionais do Raman para estrutura anatase do TiO_2 .

Os modos $E_g(1)$, $E_g(2)$ e $E_g(3)$ estão relacionados às vibrações na direção ‘a’ da estrutura tetragonal da anatase, enquanto que os modos $B_{1g}(1)$, $B_{1g}(2)$ e A_{1g} estão relacionados às vibrações na direção ‘c’^[147]. A Tabela 6 mostra os cálculos de FWHM e deslocamentos Raman para os modos $E_g(1)$, $B_{1g}(1)$ e $E_g(3)$. Não foram realizados os cálculos para os modos $B_{1g}(2)$ e A_{1g} porque estão sobrepostos e para o $E_g(2)$ porque apresenta baixa intensidade.

Tabela 6 – FWHM e posições dos modos $E_g = 143$, $B_{1g} = 395$ e $E_g = 639 \text{ cm}^{-1}$.

Amostras	FWHM E_g	Deslocamento Raman (cm^{-1})	FWHM B_{1g}	Deslocamento Raman (cm^{-1})	FWHM E_g	Deslocamento Raman (cm^{-1})	r^2
TiSD	15,51	153,91	15,22	405,09	21,94	647,30	0.99
TiCTAB	18,37	154,96	14,67	406,56	24,69	646,13	0.99
TiSDS	18,98	154,77	14,37	399,83	28,45	646,46	0.99
TiPEG	18,45	154,11	15,42	403,92	26,92	646,13	0.99
TiCMC	16,23	154,02	15,50	403,92	21,67	646,13	0.99



Observa-se que as amostras TiSD e TiCMC apresentam um grau de organização a curto alcance maior para os modos $E_g(1)$ e $E_g(3)$ que as amostras TiCTAB, TiSDS e TiPEG. Comparação com dados da literatura indicam que todos os modos sofreram deslocamento para maiores números de onda, denominado *blue – shift*. Todas as amostras sintetizadas apresentaram uma contração da célula unitária com diminuição do parâmetro ‘c’, como pode ser observado na tabela 6. Esses resultados estão de acordo com dados de cálculos teóricos, que indicam que a contração da célula unitária leva a um deslocamento dos modos Raman para maiores energias. No presente caso, a contração pode estar relacionada à síntese de partículas nanométricas.

Segundo Xu et.al. o deslocamento dos picos no Raman estão atribuídos a um efeito de confinamento de fônons e ao tamanho dos grãos. A diminuição das dimensões das partículas pode causar uma mudança de número de onda e ampliação dos picos Raman como resultado do confinamento de fônons. Isto foi observado em alguns materiais tais como o nitreto de boro, silício, germânio, Y_2O_3 , CuO e TiO_2 em escala nanométrica fabricados pelo método sol-gel ^[148], e pode ser melhor explicado segundo o princípio de Heisenberg na equação 32.

$$\Delta X. \Delta P \geq \hbar/4 \quad \text{Eq. (32)}$$

Onde:

ΔX = tamanho médio das partículas – incerteza na posição;

ΔP = distribuição do momento fônons – incerteza no momento;

$\hbar = h/2\pi$ (Constante de Planck).

Com diminuição do tamanho do grão, o fônons fica confinado em uma partícula menor, reduzindo a incerteza na posição (ΔX) e a distribuição do momento fônons (ΔP) aumenta proporcionalmente a $\hbar$. Este alargamento leva a uma ampliação da dispersão de fônons e de acordo com a lei de conservação do momento, a dispersão de fônons provoca o alargamento assimétrica e pode conduzir a um deslocamento das linhas do Raman ^[149].

Alguns trabalhos mostram que mudanças na superfície das partículas têm efeito forte no deslocamento dos picos do Raman. Isso ocorre porque átomos na superfície de nanopartículas estão ligados por forças fracas por causa de vizinhos ausentes, o que leva a diminuir números de onda característicos para estes átomos em comparação com átomos mas internos. Além disso, a superfície de TiO_2 revestido com uma camada de agente tensoativo deve alterar este caso e átomos da superfície são ligados de forma diferente. Com isso, a superfície deve produzir uma tensão de compressão nos primeiros vários átomos de camada das nanopartículas de TiO_2 , resultando em um maior efeito vibracional levando a deslocamentos para o azul ^[150,151]. No presente caso, os dados apresentados estão coerentes com o que diz a literatura já que as partículas sintetizadas pelo método solvotermal assistido por micro-ondas apresentaram dimensões de 10 a 23 nm.

Os espectros de infravermelho dos materiais sintetizados com 1 min são apresentados na figura 18.

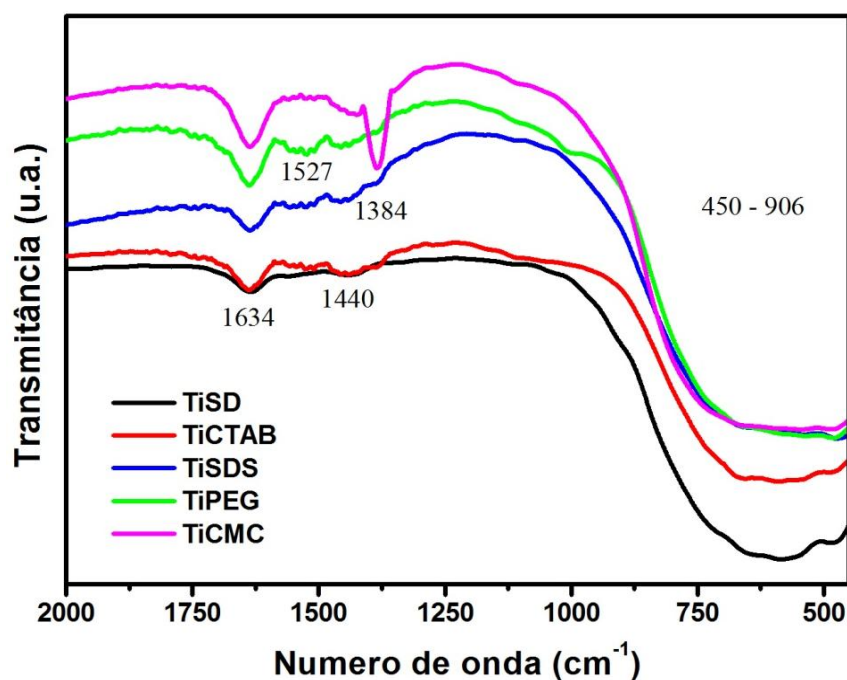


Figura 18 – Espectro de infravermelho para as amostras de TiO_2 sintetizadas pelo SMO com tempo de 1 minuto.

Observa-se, na Figura 18, que a queima foi eficaz apesar de ainda existir vestígios de matéria orgânica na superfície dos fotocatalisadores, principalmente os que foram sintetizados utilizando direcionadores. Várias bandas aparecem sobrepostas na região $430 - 906 \text{ cm}^{-1}$ características da ligação metal – oxigênio. A banda que aparece em 1384 cm^{-1} é atribuída à vibração simétrica de grupos C-H metílicos ($\delta_s\text{CH}_3$), em 1440 cm^{-1} são vibrações assimétricas desses grupos ($\delta_{As}\text{CH}_3$), em 1527 cm^{-1} observa-se uma banda provocada por alterações na estrutura do hidrocarboneto pela ramificação, resultado de alterações no esqueleto, vibrações de alongamento e vibração de flexão, e em 1633 cm^{-1} estão atribuídas às vibrações H-O-H adsorvidas na superfície do pó ^[152].

A Tabela 7 apresenta os resultados de área superficial.

Tabela 7 – Área superficial (S_{BET}), diâmetro e volume de poro, tamanho de partícula (P_{BET}) e número de cristalitos por partícula (P_{BET}/TC) obtidos pelo método de BET.

Amostras	S_{BET} (m^2/g)	D_{poro} (Å)	V_{poro} (cm^3/g)	P_{BET} (nm)	P_{BET}/TC
TiSD 1 min.	65,6	7,3	0,15	23,2	4,0
TiSD 30 min.	138,0	6,4	0,29	11,1	1,7
TiSD 60 min.	153,0	6,0	0,31	10,0	1,5
TiCTAB 1 min.	131,0	6,0	0,28	11,7	2,0
TiCTAB 30 min.	120,2	6,3	0,26	12,3	1,9
TiCTAB 60 min.	116,6	6,5	0,26	13,1	1,9
TiSDS 1 min.	153,1	6,3	0,28	10,5	1,8
TiSDS 30 min.	129,0	6,6	0,27	11,3	1,8
TiSDS 60 min.	115,6	6,6	0,29	11,9	1,8
TiPEG 1 min.	142,2	6,5	0,31	10,7	1,8
TiPEG 30 min.	135,8	5,8	0,26	11,3	1,9
TiPEG 60 min.	126,0	5,9	0,25	12,1	1,9
TiCMC 1 min.	137,6	7,2	0,20	11,1	2,1
TiCMC 30 min.	137,0	5,7	0,26	11,2	1,6
TiCMC 60 min	93,4	6,5	0,28	16,4	2,3
P25	50,0	2,1	0,26	30,6	1,5

Analisando a Tabela 7, pode ser observado que as áreas superficiais obtidas pelo método solvotermal assistido por micro-ondas tendem a um pequeno decréscimo com o aumento do tempo de exposição às micro-ondas nas sínteses com direcionador, sendo que o comportamento inverso foi observado nas amostras sem direcionadores, indicando que o uso dos direcionadores acarretou em um aumento do tamanho das partículas com o aumento do tempo de síntese. Esse comportamento pode estar relacionado a uma redissolução das partículas, na síntese sem direcionador, enquanto os direcionadores inibe esse processo, levando a seu pequeno crescimento. As amostras TiSDS com 1 minuto e TiSD com 60 minutos foram as que apresentaram maiores áreas superficiais e, portanto, menores tamanhos de partícula. Observa-se que todas as sínteses apresentaram valores de áreas superficiais muito superiores à do P25, indicando que o método de preparação é bem sucedido para síntese desse material com elevada área superficial, como reportam alguns trabalhos na literatura.

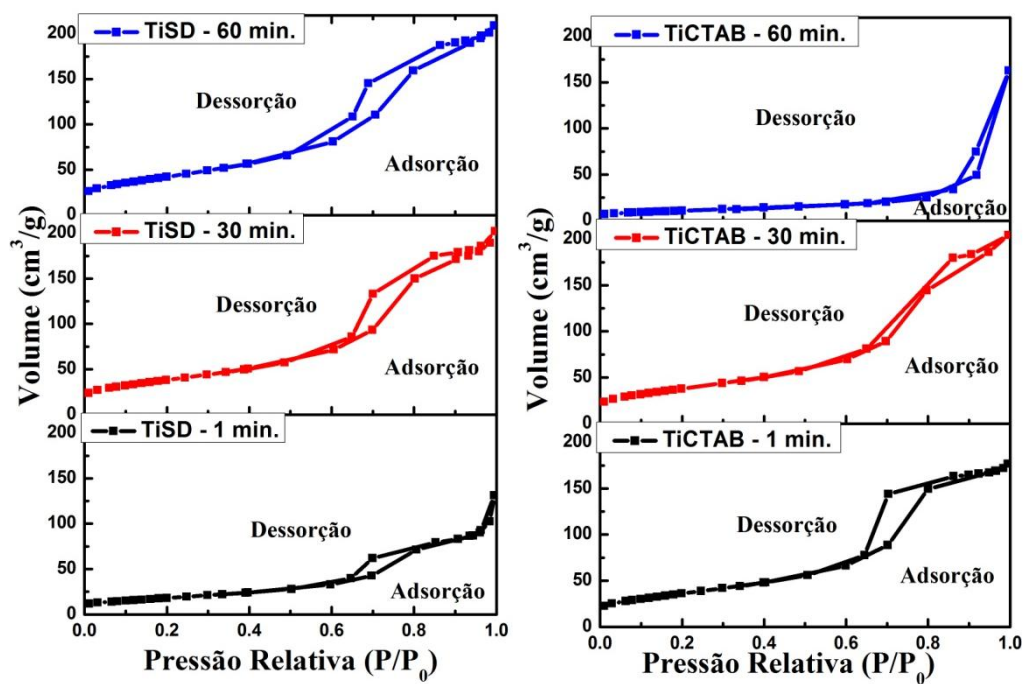
Li et. al. ^[153] sintetizaram partículas de TiO_2 pelo método de micro-ondas com tempo de 70 minutos, obtendo área superficial de $175 \text{ m}^2/\text{g}$ e quando sintetizaram TiO_2 na ausência de micro-ondas obtiveram área de $64 \text{ m}^2/\text{g}$. Addamo et.al. ^[154] prepararam partículas de TiO_2 pelo método de micro-ondas em diferentes temperaturas de

calcinação, obtendo áreas superficiais que variaram de 10-200 m²/g, atingindo bons resultados na fotodegradação de 4-nitrofenol ($C_0 = 20 \text{ mg/L}^{-1}$).

A relação entre o tamanho de partícula e o diâmetro de cristalito indica quantos cristalitos há por partícula. Na síntese sem direcionador, o número de cristalitos por partícula diminui, sendo outra indicação de que um processo de dissolução das partículas pode estar acontecendo. Para as amostras TiCTAB, TiSDS e TiPEG, não há variação significativa nesse parâmetro, enquanto um comportamento mais randômico é observado para a amostra TiCMC, o que pode estar relacionado à cadeia mais volumosa do direcionador.

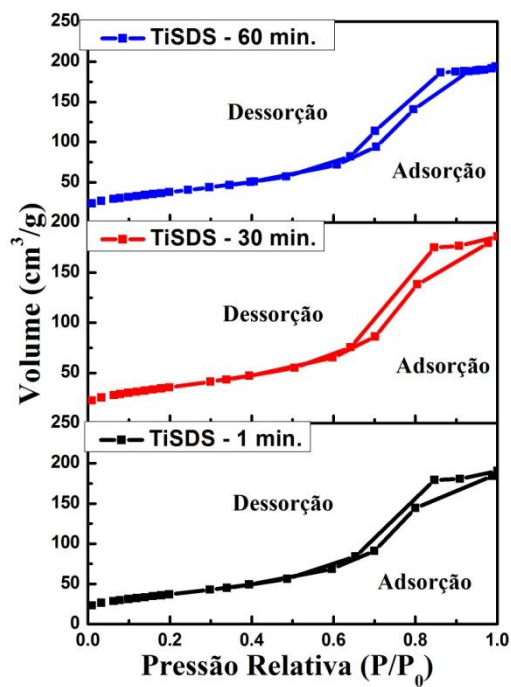
Para as amostras sintetizadas sem direcionador, o tamanho médio de poros ficou na faixa de 7,6 - 6,0 Å ocorrendo uma diminuição com o tempo de síntese. Para as amostras TiCTAB e TiSDS, não houve variação significativa de tamanho de poros apresentando um leve aumento com o tempo de síntese entre 6,0 – 6,5 Å, enquanto as amostras sintetizadas com PEG apresentaram menores tamanhos de poros na faixa de 6,4 – 5,9 Å. Com exceção das amostras TiSD que apresentaram valores de volume de poros que chegaram a dobrar com o aumento do tempo de exposição às micro-ondas (0,15 – 0,31 cm³/g), para as outras amostras não foi observada variação significativa com média de volume dos poros de 0,26 cm³/g. Esse resultado é coerente com os dados de diâmetro de partícula, uma vez que as amostras obtidas sem direcionador apresentaram a maior redução nesse parâmetro. Com isso, os poros tendem a ficar menores, porém há uma maior tendência à formação de aglomerados. Para as amostras obtidas com direcionadores, a variação no diâmetro de partícula foi bastante pequena, de modo que o tamanho de poros e o volume de poros também apresentam pouca variação.

As isotermas obtidas (Figura 19) não têm um comportamento homogêneo, sendo que algumas se aproximam do tipo II (como a TiCTAB-60min) e outras se aproximam do tipo IV (TiPEG-60min). Do mesmo, o formato das histereses também varia com o direcionador e o tempo de síntese.



a)

b)



(c)

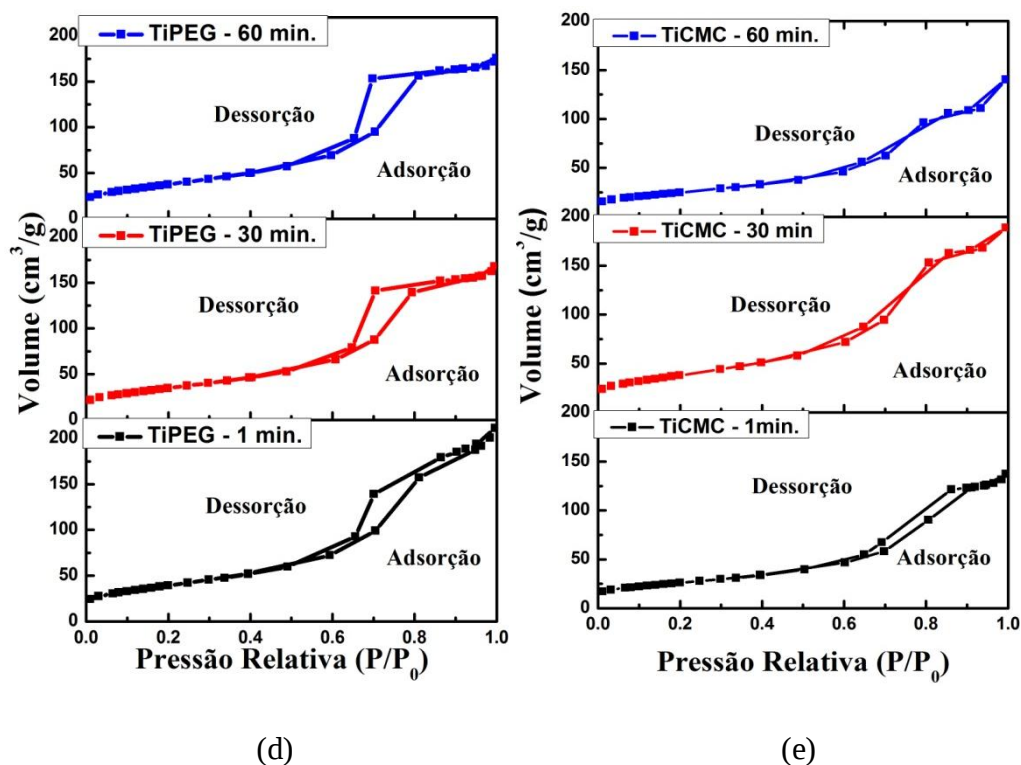


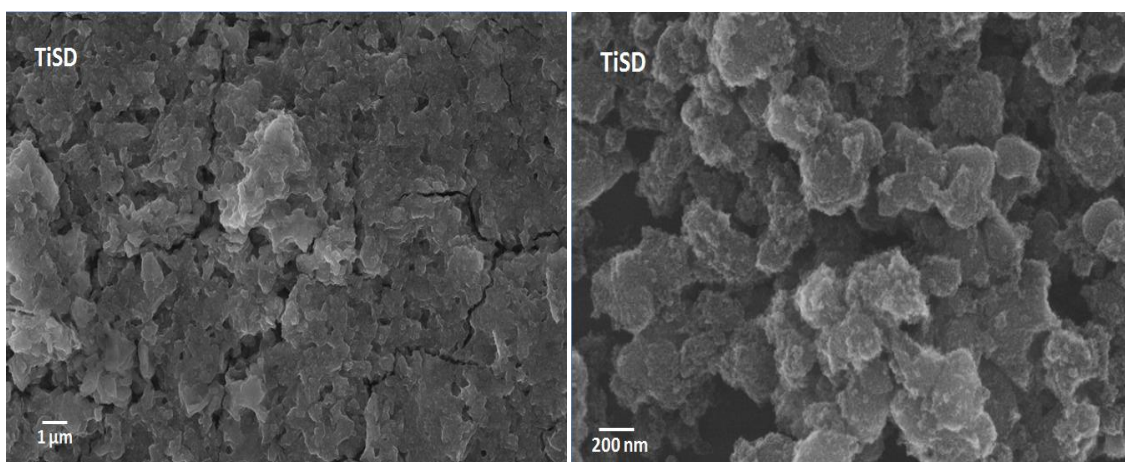
Figura 19 - Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para as amostras de TiO_2 sintetizadas pelo SMO: a) sem direcionador, b) utilizando CTAB, c) utilizando SDS, d) utilizando PEG 2000 e e) utilizando CMC.

Analisando a Figura 19 e relacionando com o tamanho de poro e partícula, pode-se concluir que o material apresenta-se aglomerado e entre essas partículas há canais pequenos semelhantes a poros por isso a discordância entre tamanho de partícula e de poros, além do comportamento pouco homogêneo.

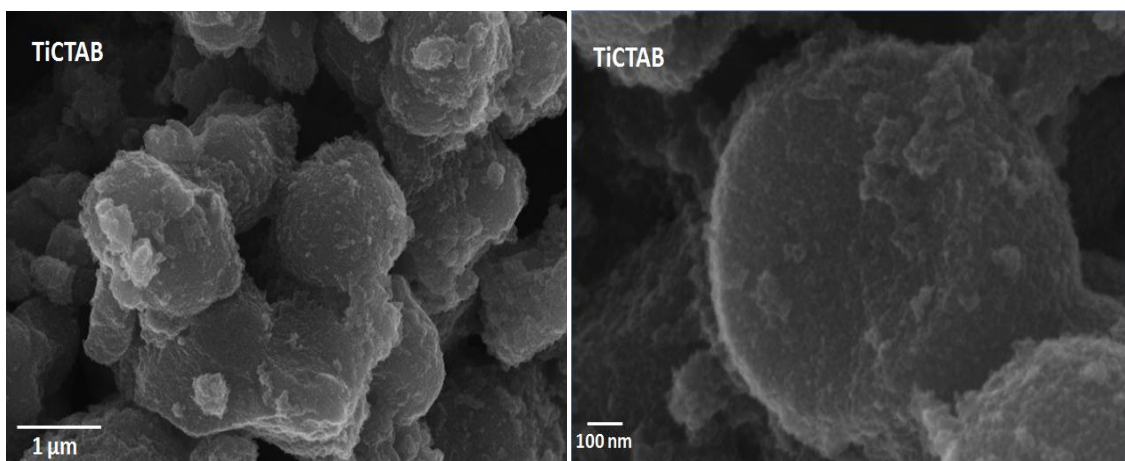
Se levado em consideração o caráter catalítico apresentado pelo TiO_2 anatase, é fácil apontar o método solvotermal como um forte candidato para a síntese de catalisadores, já que uma boa área superficial é fundamental na catálise heterogênea, pois quanto maior a área, maior a disponibilidade de sítios ativos.

4.1.3. Avaliação da Morfologia

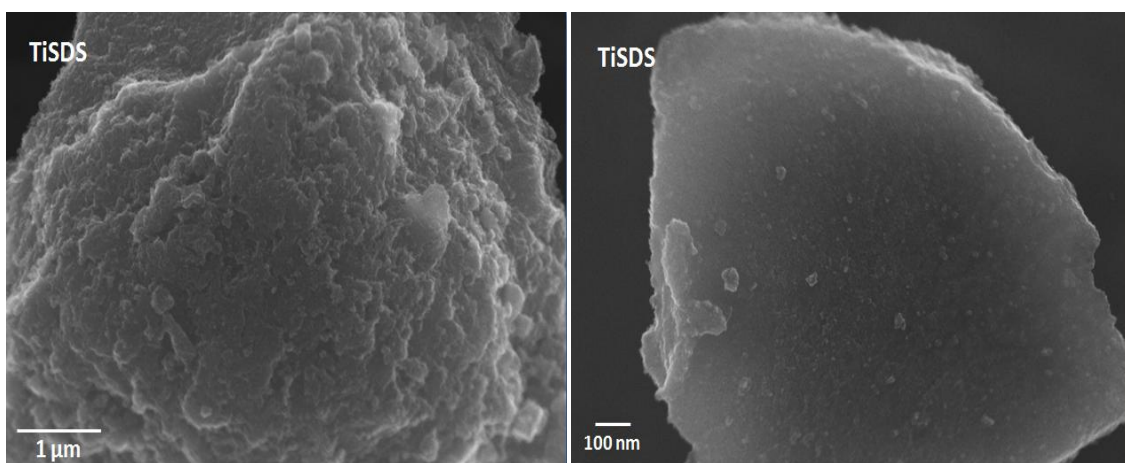
Para verificar a morfologia e tamanho médio das partículas, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura (FE-MEV) para os fotocatalisadores escolhidos (1 minuto), como pode ser visto nas Figuras 20a-e.



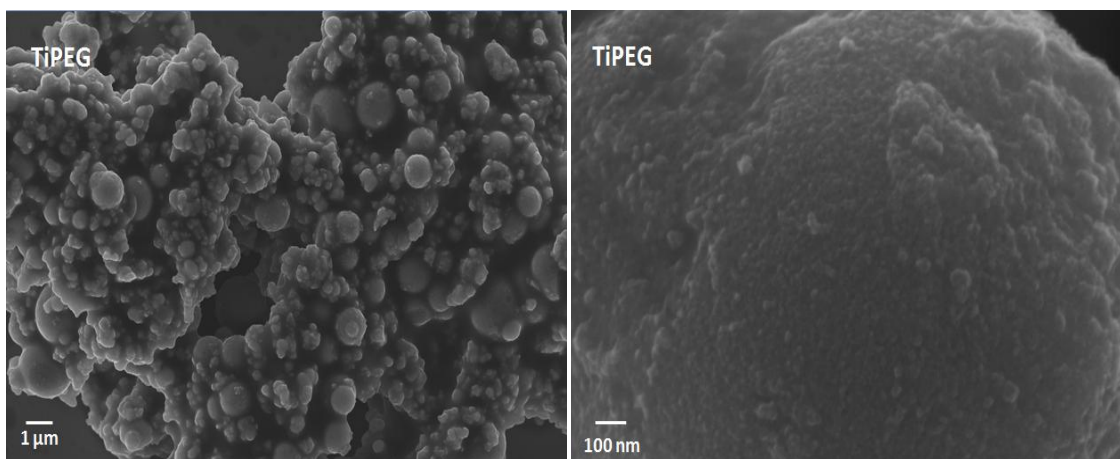
(a)



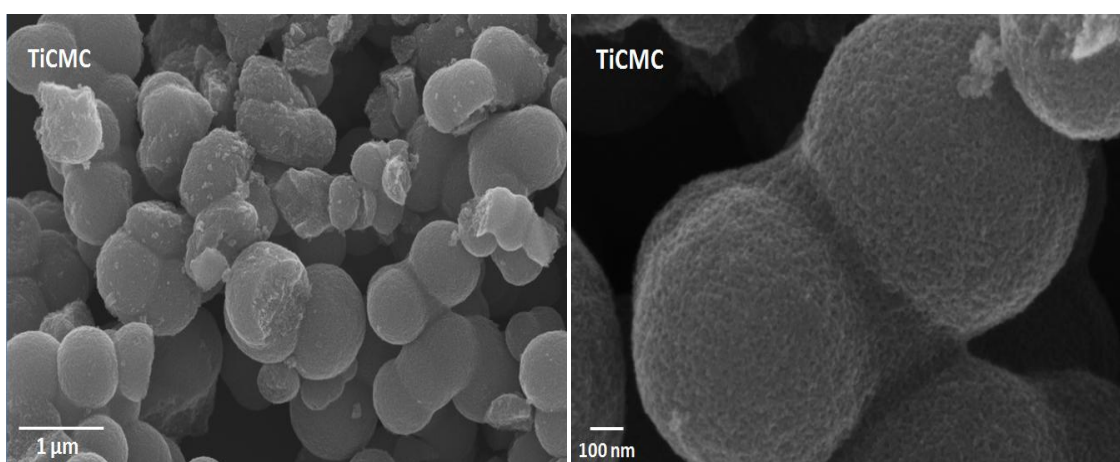
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 20 – Imagens de FE-MEV das amostras de TiO_2 sintetizadas pelo SMO com tempo de 1 minuto: a) sem direcionador, b) CTAB, c) SDS d) PEG 2000 e e) CMC.

As análises de FE-MEV, ilustradas nas Figuras 20a, para a amostra de TiSD apresentaram partículas aglomeradas sem forma definida, sendo que esses aglomerados possuem diâmetro médio em torno de $0,5 \mu\text{m}$. Observa-se que as partículas são esféricas com diâmetro médio entre 10 – 15 nm confirmando a análise feita no BET (tabela 7). A amostra TiCTAB (figura 20b) apresentou partículas com morfologia aproximadamente esférica com diâmetro médio em torno de $1 \mu\text{m}$, as partículas também apresentaram diâmetros médio entre 10 – 15 nm. Pode ser observado, na figura 20c, que utilizando SDS ocorre a formação de microplacas formadas pela sinterização de nanoplacas com diâmetro médio entre 10 – 25 nm mostrando uma forte atuação do direcionador na

síntese. A síntese utilizando PEG apresentou alto grau de sinterização com a coalescência das microesferas com tamanho das partículas de 1 μm . As amostras TiCMC formaram microesferas com morfologia bem definida e diâmetro médio de 0,5 μm . Em algumas regiões pode ser vista a coalescência entre as microesferas e uma superfície mais rugosa.

Nota-se que o uso do direcionador para a síntese do TiO_2 pelo método solvotermal assistido por micro-ondas é bem sucedido e tem influência forte nas propriedades de longo e curto alcance. A seguir foi feito um estudo das propriedades fotocatalíticas dos catalisadores com tempo de 1 minuto na fotodegradação do remazol amarelo ouro.

4.2 TiO_2 aplicado na descoloração de soluções contendo azo-corantes.

4.2.1 Fotodegradação do azo-corante

Foram realizados ensaios para verificar a absorção na região do UV-Vis do corante remazol amarelo ouro. A absorção máxima localiza-se em 411 nm proveniente de bandas de absorção dos grupos azo. As análises espectroscópicas demonstraram que o procedimento de fotodegradação na presença do TiO_2 causa significativa diminuição nas bandas de absorção do RNL com o tempo de fotodegradação (1, 2 e 4 h) conforme mostra a Figura 21.

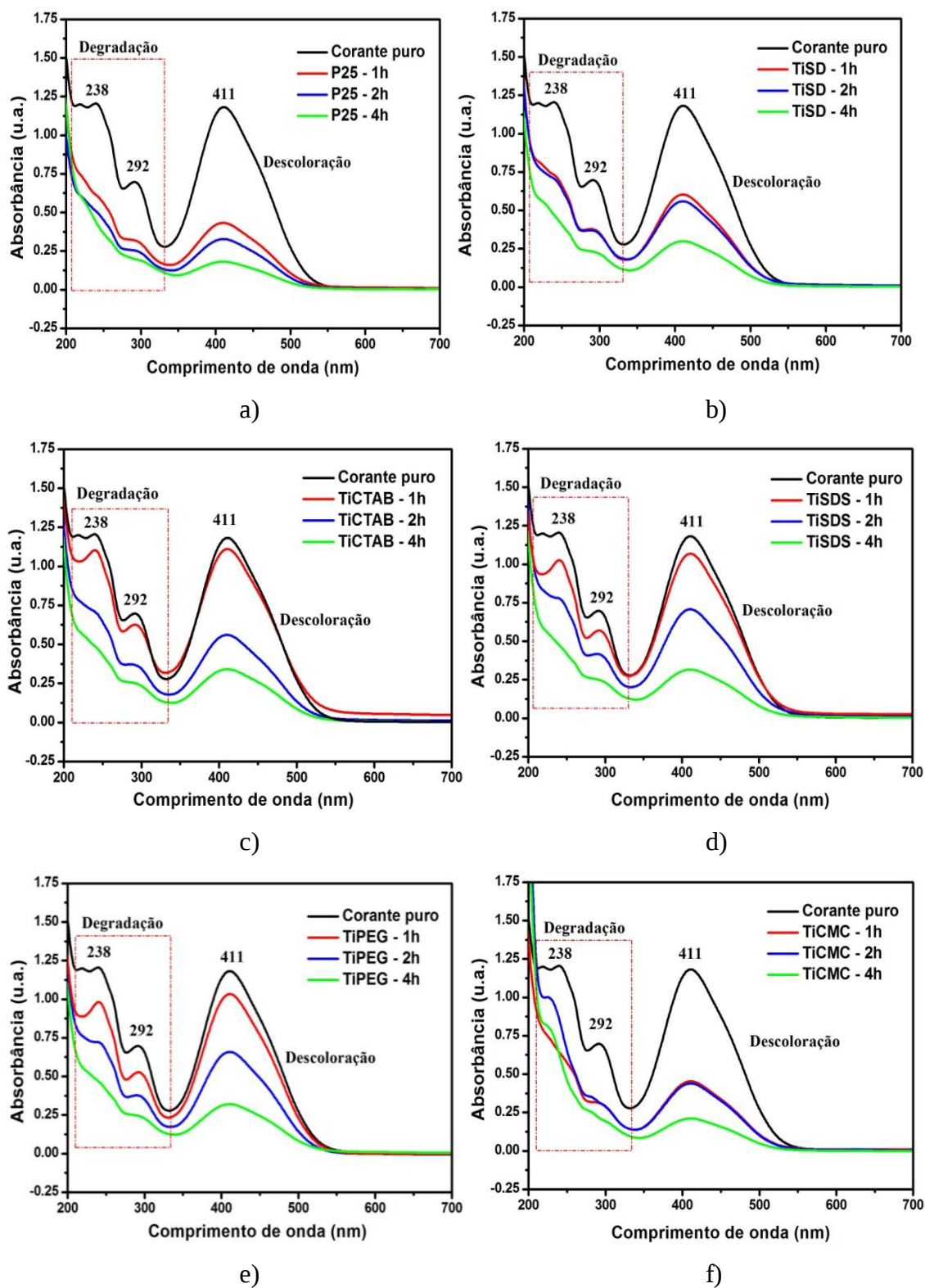


Figura 21 – Espectros de UV-Vis das soluções antes e após os testes de fotodegradação. a) P25, b) sem direcionador c) CTAB, d) SDS, e) PEG 2000, f) CMC.

A cor de um corante azo é o resultado da interação entre um grupo azo ($-N=N-$) e espécies aromáticas: o corante transporta um grupo aceitador que é um núcleo aromático frequentemente contendo um grupo cromóforo, e um grupo doador que pode ser cadeias alquílicas ou grupos OH ^[155]. A diminuição na absorção da banda em 411 nm indica uma descoloração rápida do corante azo que é o local mais propício à oxidação. A diminuição da intensidade de absorção dessa banda durante a irradiação também expressa a perda de conjugação, especialmente a clivagem perto da ligação azo da molécula orgânica. A banda em 292 nm pode ser atribuída à transição $\pi-\pi^*$ relacionado com o anel aromático ligado ao grupo $-N=N-$. A diminuição da absorbância nessa região e em 238 nm indica uma degradação por parte dos grupos aromáticos do corante ^[156].

Segundo Tryba et. al. ^[157], o grupo mais acessível nestes corantes é o grupo NH, o qual resulta de um equilíbrio entre as formas tautoméricas em que um átomo de H é trocado entre O e N. A abstração do átomo de H (realizada por um átomo de oxigênio, sob a forma de azo e por um grupo azoto na forma hidrazona) por radicais OH[•] é a principal via de degradação destes corantes. O radical hidroxila é um eletrófilo, e as propriedades eletrônicas dos grupos auxiliares afetam a densidade eletrônica do núcleo aromático e do átomo β nitrogênio da ligação azo ^[158-161]. Outro fato é que a presença de grupos sulfônicos em uma molécula faz com que ela seja apenas muito ligeiramente menos sensível à oxidação ^[162]. Com efeito, moléculas com uma ou duas funções sulfônicas têm quase a mesma reatividade com relação à oxidação por radicais hidroxila.

Analisando a Figura 21 pode-se observar que as amostras utilizando P25, TiSD e TiCMC apresentaram um grau de degradação e descoloração maiores do que as amostras sintetizadas na presença de CTAB, SDS, PEG e com tempos de 1 e 2 h. Já a reação com 4 h apresentou alta taxa de degradação para todos os fotocatalisadores. A Figura 22 apresenta os resultados de descoloração das amostras, com base na banda em 411 nm, referente ao grupo azo ($-N=N-$).

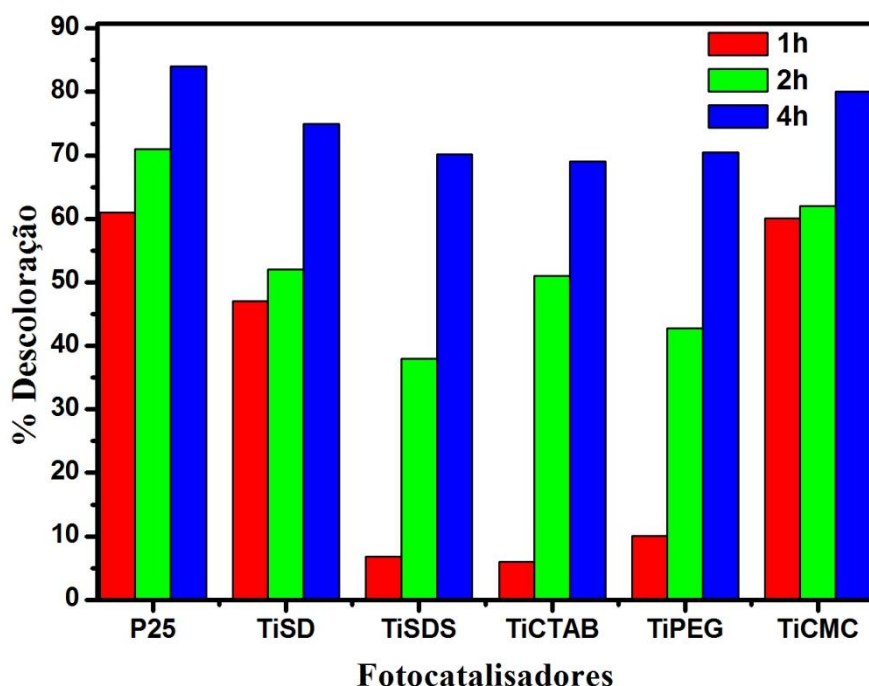


Figura 22 – Resultados de descoloração referente a banda em 411 nm do grupo azo (-N=N-)

Os fotocatalisadores TiCTAB, TiSDS e TIPEG apresentaram um menor percentual de descoloração quando comparado ao P25, TiSD e TiCMC. Isso pode ter sido influenciado por vários fatores como: menor grau de sinterização das amostras TiSD e TiCMC, que pode ter levado a uma maior facilidade na adsorção, ou ainda maior ordem a curto alcance, conforme apresentado pelos valores de FWHM dos modos E_g dessas amostras.

Apesar dos fotocatalisadores sintetizados pelo método de micro-ondas terem uma maior área superficial, distribuição uniforme de partículas com dimensões da ordem de 10-13 nm, a amostra P25 apresentou maior atividade fotocatalítica. Esse fato pode ser devido à presença de rutilo nessa última que, por possuir *bandgap* um pouco menor que o anatase, pode estar funcionando como receptor de elétrons diminuindo a taxa de recombinação da estrutura anatase acarretando em uma maior atividade fotocatalítica ^[163].

Existem dois prováveis mecanismos de fotodegradação para esse sistema: o mecanismo direto que pode ser explicado com base na produção de elétrons e buracos pela fotoexcitação do catalisador, a molécula do corante adsorve diretamente sobre a superfície do catalisador, para formar um estado reativo onde ocorrerá a oxidação direta

do corante. Alguns trabalhos sobre esse mecanismo direto estão descritos na literatura [164,165]. Já o mecanismo indireto está relacionado com a produção de pares *elétron-buraco* onde são fotogerados na superfície do catalisador. O buraco atrai moléculas de água que conduzem à formação de radicais $\text{HO}^\bullet$ H^+ e os elétrons permitem a formação de H_2O_2 que se decompõem em radicais $\text{OH}^\bullet$ por meio da sua reação com o oxigênio fornecido no meio. Finalmente, os radicais formados durante este mecanismo é responsável pela oxidação da molécula orgânica [166].

4.2.2 Cinética de adsorção

A Figura 23 expressa a quantidade de corante adsorvida em função do tempo de contato, para diferentes concentrações iniciais do corante. A quantidade de corante adsorvido (q) (mg/g) foi obtida a partir de um balanço de massa que segue a equação 32.

$$q = \frac{(C_0 - C)V}{W} \quad \text{Eq. (32)}$$

Em que: 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 W é a quantidade de catalisador adicionada (g). A figura 23 mostra um estudo de adsorção em função do tempo em diferentes concentrações iniciais da solução para os fotocatalisadores TiSD e TiCMC que apresentaram maior eficiência fotocatalítica.

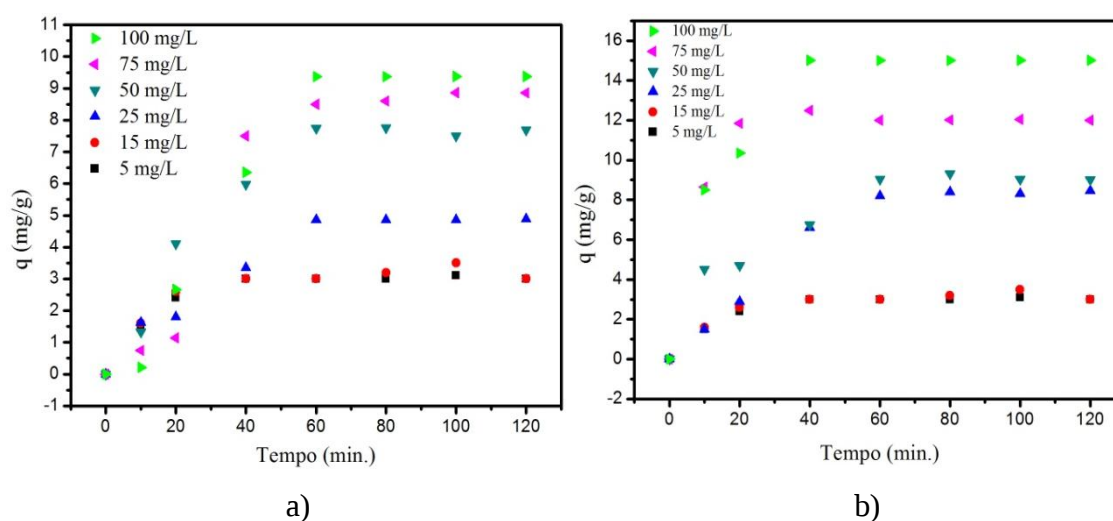


Figura 23 - Cinética de adsorção do RNL sobre TiO_2 para diferentes concentrações iniciais de corante: a) TiSD e b) TiCMC.

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 do corante na solução, chegando à saturação para a amostra utilizando TiSD próximo de 60 minutos e utilizando TiCMC próximo de 40 minutos. 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.

4.2.4 Modelos cinéticos

No presente estudo, a aplicabilidade dos modelos cinéticos citados foi testada para a adsorção do corante RNL sobre partículas de dióxido de titânio. O melhor modelo foi selecionado com base na regressão linear utilizando o coeficiente de correlação como pode ser visto nas figuras 24 e 25.

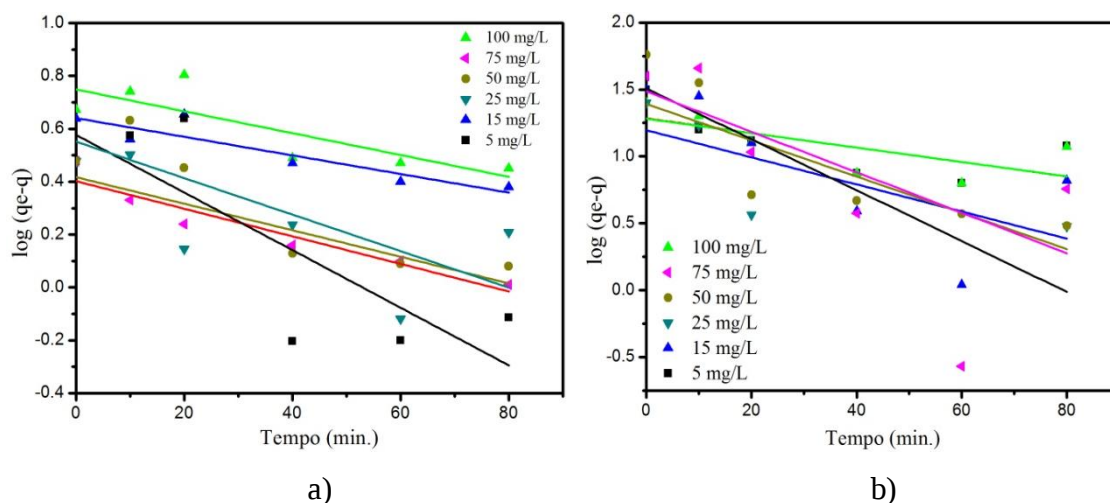


Figura 24 - Cinética para o modelo de pseudo-primeira ordem: a) TiSD; b) TiCMC.

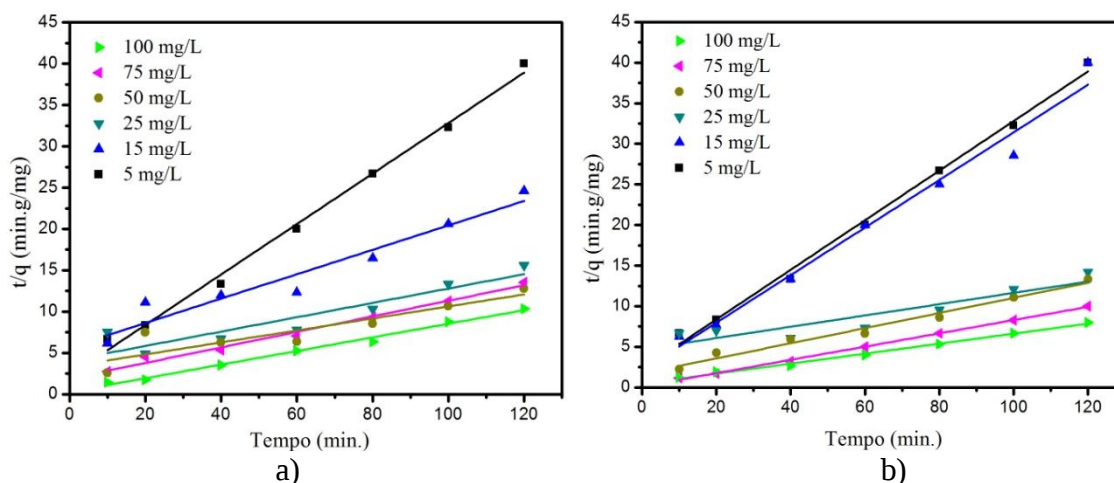


Figura 25 - Cinética para o modelo de pseudo-segunda ordem: a) TiSD; b) TiCMC.

Pode-se verificar pelos coeficientes de correlação (R^2) que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem é o que mais se aproxima dos dados experimentais para esses sistemas e a constante k_2 tende a diminuir com o aumento da concentração do corante.

A tabela 8 mostra as constantes cinéticas e os coeficientes de correlação para os dois modelos.

Tabela 8 – Constantes do ajuste dos modelos cinéticos de pseudo 1ª e 2ª ordem.

Fotocatalisador		TiSD				
Ci (mg/L)	5	15	25	50	75	100
k ₁ (min. ⁻¹)	1,70	0,92	1,30	0,94	1,31	126
R ₁ ²	0,61	0,90	0,80	0,31	0,59	0,73
k ₂ (g/mg.min.)	0,049	0,170	5,84x10 ⁻³	4,1x10 ⁻³	7,28x10 ⁻³	3,3x10 ⁻³
R ₂ ²	0,99	0,99	0,92	0,82	0,99	0,89
h (mg/g.min.)	0,41	0,34	0,177	0,24	0,52	0,28
q _{ecal.} (mg/g)	2,2	5,3	5,7	9,2	11,8	12,0
q _{eexp.}	3,0	4,5	5,5	7,7	8,5	8,2
Fotocatalisador		TiCMC				
Ci (mg/L)	5	15	25	50	75	100
k ₁ (min. ⁻¹)	2,94	2,94	2,74	3,20	3,45	3,40
R ₁ ²	0,33	0,38	0,41	0,45	0,39	0,64
k ₂ (g/mg.min.)	4,20	4,34	3,78x10 ⁻²	1,9x10 ⁻³	6,80x10 ⁻³	9,45x10 ⁻³
R ₂ ²	0,81	0,97	0,99	0,99	0,97	0,99
h (mg/g.min.)	37,0	47,2	9,0	0,20	0,58	2,2
q _{ecal.} (mg/g)	3,3	5,5	12	14,5	16,6	14,3
q _{eexp.}	3,3	5,5	8,3	12,1	12,3	12,1

A constante k_2 foi utilizada para calcular a taxa inicial de adsorção (h), em um tempo tendendo a zero. Pode ser observado que há uma diminuição da taxa de adsorção com aumento da concentração do RNL, observa-se que os valores de $q_{\text{calculado}}$ comparados com os $q_{\text{experimental}}$ estão de acordo, o que mostra a eficiência desse modelo para esse sistema.

4.2.3 Isotermas de adsorção

As isotermas de equilíbrio da adsorção do RNL sobre os fotocatalisadores TiSD e TiCMC estão apresentadas na figura 26.

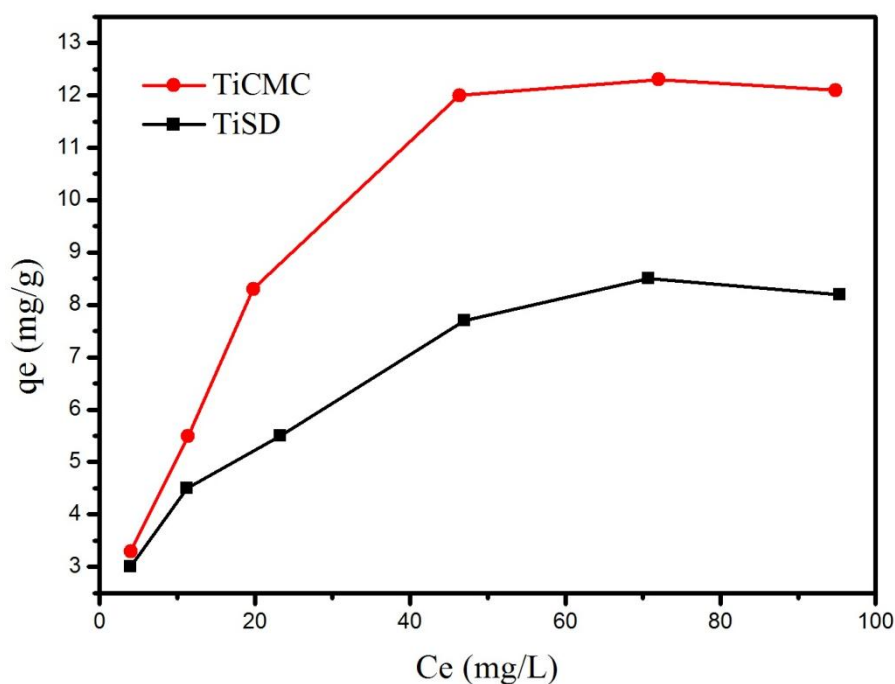


Figura 26 - Isotermas de equilíbrio da adsorção do RNL sobre os fotocatalisadores TiSD e TiCMC.

Analisando as isotermas de equilíbrio pode-se observar que os fotocatalisadores atingem a capacidade de adsorção máxima numa concentração de aproximadamente $46,4 \text{ mg L}^{-1}$, o TiSD apresentou $Q_{0\text{exp}} = 7,7 \text{ mg g}^{-1}$ e o TiCMC em torno de $Q_{0\text{exp}} = 12 \text{ mg g}^{-1}$ esses dados estão de acordo com os dados experimentais apresentados na tabela 9.

A isoterma de Langmuir foi obtida a partir da relação entre os valores de C_e/q_e em função de C_e , a partir da qual determinou-se os valores de Q_o e K_L , apresentados na Tabela 9. As isotermas estão apresentadas na Figura 27.

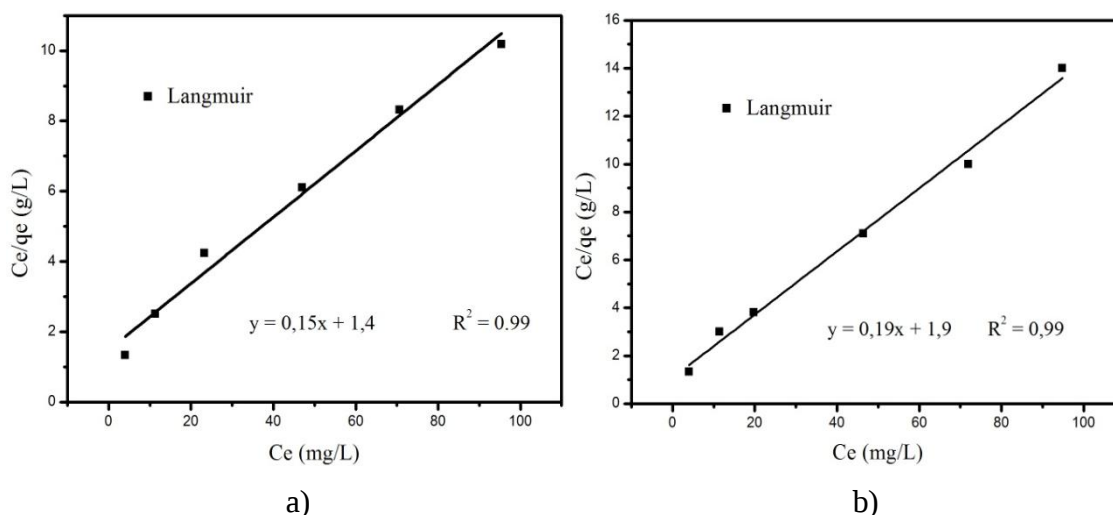


Figura 27 - Isotermas linearizadas pelo modelo de Langmuir para adsorção do corante sobre TiO_2 : a) utilizando TiSD e b) utilizando TiCMC.

A isoterma de Freundlich foi utilizada para determinar o valor de K_F (mg/g) e a intensidade de adsorção, $1/n$ (L/g). A isoterma de Freundlich está apresentada na Figura 28.

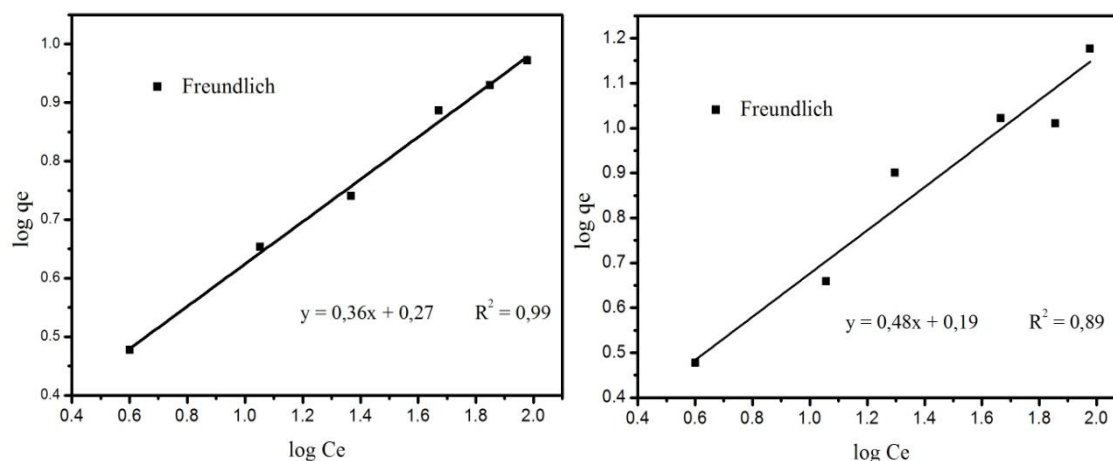


Figura 28- Isotermas linearizadas pelo modelo de Freundlich para adsorção do corante sobre TiO_2 : a) TiSD e b) TiCMC.

Os dados experimentais apresentados na figura 27 e na Tabela 9 apresentaram altos valores para os coeficientes de correlação (R^2) para o modelo de Langmuir. Já o

modelo de Freundlich apresentou valores mais baixos de R^2 para a adsorção do RNL sobre TiCMC mostrando que esse modelo não ajusta para esse sistema.

Tabela 9 - Constantes resultantes dos dados experimentais aos modelos de Langmuir e Freundlich.

Parâmetros	Fotocatalisador	Q_0 (mg/g)	Q_{0exp} (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2
<i>Isoterma</i>	TiSD	5,26	7,7	0,10	0,99
<i>Langmuir</i>	TiCMC	6,67	12,0	0,10	0,99
Parâmetros	Fotocatalisador	K_F (mg/g)	n (L/g)		R^2
<i>Isoterma</i>	TiSD	1,3	2,7		0,99
<i>Freundlich</i>	TiCMC	1,2	2,0		0,89

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 . Os valores calculados R_L em diferentes concentrações iniciais de corante são apresentados na Figura 29. 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 com a superfície do material. Esses dados confirmam que o sistema *adsorbato-adsorvente* é favorecido no âmbito das condições utilizadas neste trabalho.

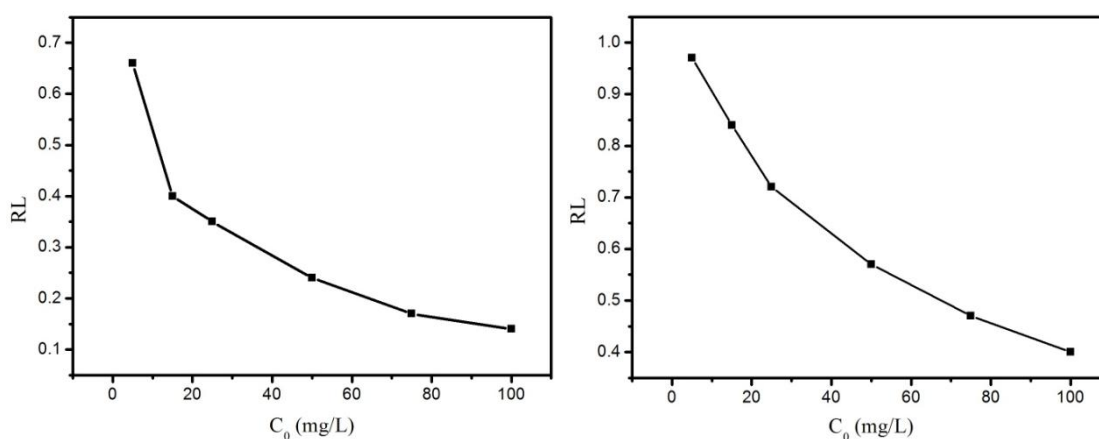
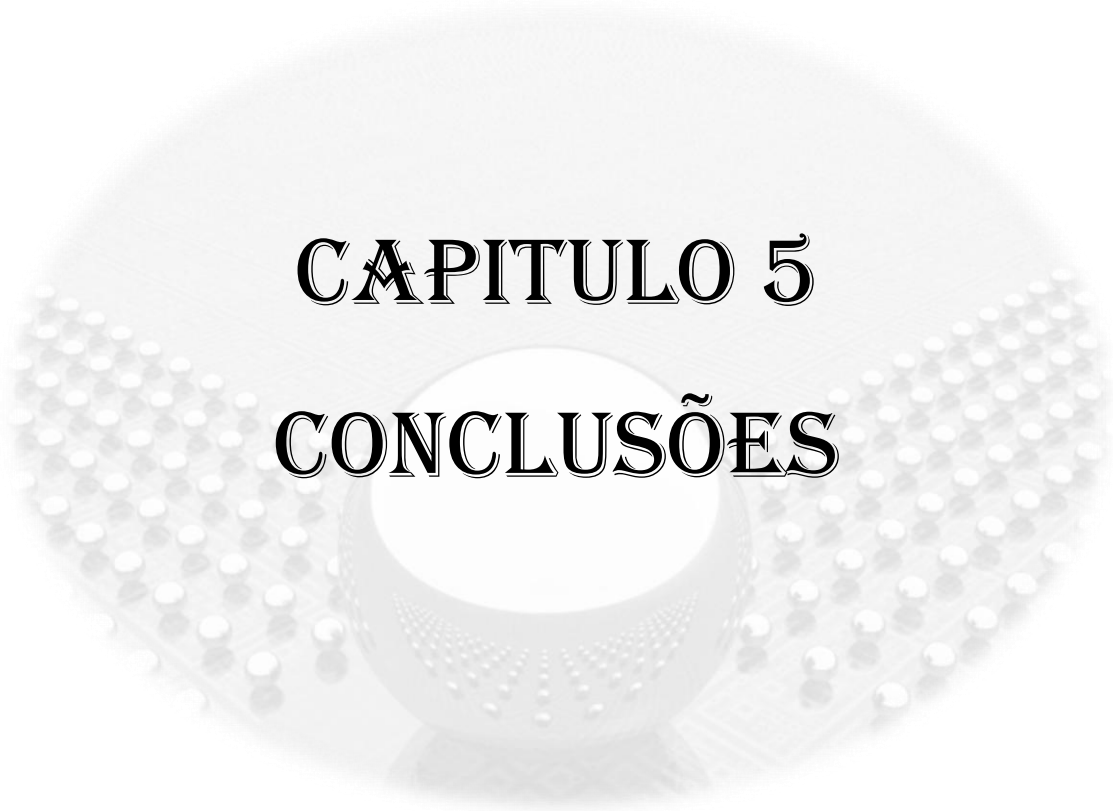


Figura 29 - Gráfico R_L em função das Concentrações iniciais do corante: a) utilizando TiSD e b) utilizando TiCMC.

A análise das isotermas de adsorção considerando o modelo de Langmuir mostram que os processos de adsorção do corante remazol amarelo ouro nas amostras

TiSD e TiCMC é favorável ocorrendo uma quimissorção, com formação de monocamada, sendo que os fotocatalisadores apresentam sítios homogêneos. Os dados obtidos a partir das isothermas indicaram, também, que os dois fotocatalisadores apresentaram capacidade de adsorção próximos com cerca de $5,26 \text{ mg g}^{-1}$ para o TiSD e $6,67 \text{ mg g}^{-1}$ para o TiCMC.

Esses dados indicam que o mecanismo fotocatalítico pode se dar de modo direto, ou seja, a transferência do elétron ocorre do fotocatalisador diretamente para o corante. O método indireto também pode estar presente.



CAPITULO 5

CONCLUSÕES

5 CONCLUSÕES

O método solvotérmico com aquecimento por micro-ondas foi utilizado com sucesso na síntese de dióxido de titânio.

Os resultados demonstraram que o tempo reacional tem pouca influência sobre a fase do material, o tempo teve influência significativa sobre a área superficial quando se trabalhou em condições de tempo mais baixo. Com relação ao tamanho de cristalito, foi observado uma pequena tendência no seu crescimento em função do tempo.

Uma importante vantagem desta rota de síntese é que permite a obtenção do TiO_2 na fase anatase, e foi obtida em todos os tempos indicados, com compressão da célula unitária, todas as amostras sintetizadas pelo método SMO apresentaram áreas superficiais superiores ao P25 e tamanho médio de partícula entre 10-23 nm.

Pode-se observar que o uso de direcionadores na síntese provoca alterações nas propriedades do TiO_2 principalmente a nível morfológico.

Todos os fotocatalisadores apresentaram alta eficiência fotocatalítica sobre o corante remazol amarelo ouro, sendo o TiSD e TiCMC que obtiveram maiores rendimentos com cerca de 75 e 81% de descoloração contra 84% do P25.

Os resultados fotocatalíticos da amostra TiSD está bem próximo do comercial, e o TiCMC apresenta a mesma eficiência do P25 dentro do erro experimental, logo as condições de preparo dos fotocatalisadores nessa síntese são mais favoráveis em termos de rapidez, simplicidade e custo.

Uma avaliação de adsorção do corante utilizando TiO_2 como catalisador mostrou que o melhor ajuste dos dados foi descrito para o modelo de pseudo segunda ordem e que os fotocatalisadores TiSD e TiCMC apresentaram alta capacidade de adsorção do azo-corante.

Este estudo de fotocatalise heterogênea mostrou que a concentração inicial de corante influencia na taxa de adsorção, e que a variação dessa concentração não tem efeito nenhum sobre o tempo de equilíbrio, o fator R_L mostra que a adsorção do corante é favorável para todas as concentrações utilizadas nesse estudo.

5.1 Sugestões para trabalhos futuros

Para dar continuidade a este trabalho sugere-se que:

- ❖ Realizar análises de carbono total para as amostras utilizando P25, TiSD e TiCMC;
- ❖ Realizar análises de IV e RMN das soluções do corante após o processo fotocatalítico para avaliar qualitativamente os subprodutos da reação;
- ❖ Realizar um estudo para a recuperação do catalisador após o processo de fotocatalise heterogênea;
- ❖ Avaliar o grau de recombinação do fotocatalisador utilizando na reação um acceptor de elétrons;
- ❖ Quantificar os produtos da reação de fotodegradação do RNL utilizando métodos cromatográficos;
- ❖ Realizar testes para verificar o grau de toxicidade dos produtos da reação;
- ❖ Realizar ensaios fotocatalíticos para verificar o ciclo de vida do fotocatalisador.



CAPITULO 6

BIBLIOGRAFIA

6. BIBLIOGRAFIA

- [1]. O'REGAN, B. AND GRÄTZEL, M., A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, 353, 737–740, 1991.
- [2]. WATANABE, T., HAYASHI, H. AND IMAI, H., low-temperature preparation of dye sensitized solar cells through crystal growth of anatase titania in aqueous solutions. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 90, 640–648, 2006.
- [3] IVAN P. PARKIN AND ROBERT G. PALGRAVE; Self-cleaning coatings. J. *Materials Chemistry*, 15, 1689-1695, 2005.
- [4] KRISHNAMURTHY PRASAD, D.V. PINJARI, A.B. PANDIT, S.T. MHASKE, Phase transformation of nanostructured titanium dioxide from anatase-to-rutile via combined ultrasound assisted sol–gel technique. *Ultrasonics Sonochemistry*, 17, 409 – 415, 2010.
- [5] YAN YU, JIAN WANG, J.F. PARR, Preparation and properties of TiO₂/fumed silica composite photocatalytic materials. *Procedia Engineering*, 27, 448 – 456, 2012.
- [6] GUILLAUME MOURET, et. al, Production of Al₂O₃–TiO₂ catalyst supports with controlled properties using a co-precipitation process. *Powder Technology*, 190, 84–88, 2009.
- [7] W. BAUER & G. TOMANDL, Preparation of Spherical TiO₂ Particles by an Emulsion Method using TiCl₄. *Ceramics International*, 20, 189-193, 1994.
- [8] SAWANTA S. MALI, et.al, Nanocoral architecture of TiO₂ by hydrothermal process: Synthesis and characterization. *Applied Surface Science*, 257 9737– 9746, 2011.
- [9] SARA BALDASSARI, et.al, Microwave-hydrothermal process for the synthesis of rutile. *Materials Research Bulletin*, 40, 2014–2020, 2005.

- [10] S.A. BORKAR, S.R. DHARWADKAR, Effect of microwave processing on polymorphic transformation of TiO₂. *Ceramics International*, 30, 509–514, 2004.
- [11] XINGTAO JIA, et. al, Microwave-assisted synthesis of anatase TiO₂ nanorods with mesopores. *Nanotechnology*, 18, 075-602, 2007.
- [12] HONG-WEN WANG, et. al, Rapid Formation of Active Mesoporous TiO₂ Photocatalysts via Micelle in a Microwave Hydrothermal Process. *Journal of the American Ceramic Society*, 89, 3388–3392, 2006.
- [13] JUDY N. HARTA, et. al, A comparison of microwave and conventional heat treatments of nanocrystalline TiO₂. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 91, 6–16, 2007.
- [14] SUNG WOO OH, SANG-HO PARK, YANG-KOOK SUN, Hydrothermal synthesis of nano-sized anatase TiO₂ powders for lithium secondary anode materials. *Journal of Power Sources*, 161, 1314–1318, 2006.
- [15] ZHIQIN CHEN, WENKUI LI, WEIJUN ZENG, MINGSHENG LI, JUNHUAI XIANG, ZEHUA ZHOU, JUNLIN HUANG, Microwave hydrothermal synthesis of nanocrystalline rutile. *Materials Letters*, 62, 4343–4344, 2008.
- [16] A. VADIVEL MURUGAN, VIOLET SAMUEL, V. RAVI, Synthesis of nanocrystalline anatase TiO₂ by microwave hydrothermal method. *Materials Letters*, 60, 479–480, 2006.
- [17] LEE et al, Microwave hydrothermal versus conventional hydrothermal preparation of Ni- and Zn-ferrite powders, *Journal of Alloys and Compounds*, 325-276, 2001.
- [18]. JIA, B., GAO, L., Synthesis and characterization of single crystalline PbO nanorods via a facile hydrothermal method, *Materials Chemistry and Physics*, 100-351, 2006.

- [19] KOMARNENI, S. et al, Synthesis of ZnO with and without microwaves, *Material Research Bulletin*, 35-1843, 2000.
- [20] DEM'YANETS, L. N. LYUTIN, V. I., Status of hydrothermal growth of bulk ZnO: Latest issues and advantages, *Journal of Crystal Growth*, 310-993, 2008.
- [21] FLIFLET, A. W. et al. A study of millimeter-wave sintering of fine-grained alumina compacts, *IEEE Transactions on Plasma Science*, 28-924, 2000.
- [22] KHOLLAM et al, Microwave hydrothermal preparation of submicron-sized spherical magnetite (Fe₃O₄) powders, *Materials Letters*, 56-571, 2002.
- [23] U. DIEBOLD, The Surface Science of Titanium Dioxide, *Surface Science*, 48, 53 – 229, 2003.
- [24] BIN ZHAO, LIN LIN AND DANNONG HE, Phase and morphological transitions of titania/titanate nanostructures from an acid to an alkali hydrothermal environment, *Journal of Materials Chemistry A*, 1, 1659, 2013.
- [25] HANBIN LEE, et. al, Control of Particle Characteristics in the Preparation of TiO₂ Nano Particles Assisted by Microwave. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 33, 5-1699, 2012.
- [26] JINGJING DU, et. al, Hydrothermal synthesis of porous TiO₂ microspheres and their photocatalytic degradation of gaseous benzene. *Chemical Engineering Journal*, 170, 53–58, 2011.
- [27] LIN CHEN, et. al, Facile hydrothermal synthesis of single crystalline TiOF₂ nanocubes and their phase transitions to TiO₂ hollow nanocages as anode materials for lithium-ion battery. *Electrochimica Acta*, 62, 408– 415, 2012.
- [28] EIJI HOSONO, et. al, One-Step Synthesis of Nano–Micro Chestnut TiO₂ with Rutile Nanopins on the Microanatase Octahedron. *Acsnano*, 10, 70-136, 2007.

- [29] HONGBO LI A, et. al, Synthesis and luminescent properties of $\text{TiO}_2\text{:Eu}^{3+}$ nanotubes. *Powder Technology*, 212, 372–377, 2011.
- [30] SHANXIA LUO, FUMIN WANG, ZHANSHENG SHI, FENG XIN, Preparation of highly active photocatalyst anatase TiO_2 by mixed template method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 52, 1–7, 2009.
- [31] HONG-WEN WANG, et. Al, Rapid Formation of Active Mesoporous TiO_2 Photocatalysts via Micelle in a Microwave Hydrothermal Process. *Journal of the American Ceramic Society*, 89, 3388–3392, 2006.
- [32] GUANG ZHU, LIKUN PAN, TAO XU, ZHUO SUN. Microwave assisted chemical bath deposition of CdS on TiO_2 film for quantum dot-sensitized solar cells. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 659, 205–208, 2011.
- [33] M. SELVAKUMARA, D. KRISHNA BHAT. Microwave synthesized nanostructured TiO_2 -activated carbon composite electrodes for supercapacitor. *Applied Surface Science*. (2012), <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.09.036>.
- [34] MI JUNG CHOI, et. al, Fluorescent TiO_2 powders prepared using a new perylene diimide dye: Applications in latent finger mark detection. *Forensic Science International*, 173, 154–160, 2007.
- [35] L. CUI, K.N. HUI, K.S. HUI, S.K. LEE, W. ZHOU, Z.P. WAN, CHI-NHAN HA THUC, Facile microwave-assisted hydrothermal synthesis of TiO_2 nanotubes. *Materials Letters*, 75, 175–178, 2012.
- [36] S.A. BORKAR, S.R. DHARWADKAR, Effect of microwave processing on polymorphic transformation of TiO_2 . *Ceramics International*, 30, 509–514, 2004.
- [37] GUOZHONG CAO, DAWEI LIU, Template-based synthesis of nanorod, nanowire, and nanotube arrays, *Advances in Colloid and Interface Science*, 136, 45–64, 2008.

- [38] POCKELS, A., Surface Tension, *Nature*, 43, 437-439, 1891.
- [39] CHEN, XIAODONG et. al, Lifeng "Langmuir–Blodgett Patterning: A Bottom–Up Way to Build Mesostuctures over Large Areas". *Accounts of Chemical Research*, 40, 393–401. doi:10.1021/ar600019r. PMID 17441679.
- [40] KRESGE, C. T.; LEONOWICZ, M. E.; ROTH, W. J.; VARTULLI, J. C.; BECK, J. S. Ordered mesoporous molecular-sieves synthesized by a liquidcrystal template mechanism, *Nature*, 359-710, 1992.
- [41] TOLLES, W.M., Self-assembled materials, *MRS Bulletin*, 10, 25-36, 2000.
- [42] RUIQIN TAN, et. al, Hydrothermal preparation of mesoporous TiO₂ powder from Ti(SO₄)₂ with poly(ethylene glycol) as template. *Journal of Materials Science*, 38, 3973 – 3978, 2003.
- [43] WANG FUMIN, et. al, Morphology Control of Anatase TiO₂ by Surfactant-assisted Hydrothermal Method. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 15, 754-759, 2007.
- [44] CHUNYAN SU, CHANGLU SHAO, YICHUN LIU, Synthesis of heteroarchitectures of PbS nanostructures well-erected on electrospun TiO₂ nanofibers. *Journal of Colloid and Interface Science*, 346, 324–329, 2010.
- [45] M.N. AN'AMT, S. RADIMAN, et. al, Sol–gel hydrothermal synthesis of bismuth–TiO₂ nanocubes for dye-sensitized solar cell. *Ceramics International*, 36, 2215–2220, 2010.
- [46] SHANXIA LUO FUMIN, WANG ZHANSHENG SHI, FENG XIN, Preparation of highly active photocatalyst anatase TiO₂ by mixed template method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 52, 1–7, 2009.
- [47] SHANXIN XIONG, QI WANG, HESHENG XIA, Template synthesis of polyaniline/TiO₂ bilayer microtubes. *Synthetic Metals*, 146, 37–42, 2004.

- [48] K. UBONCHONLAKATEA, L. SIKONGA, F. SAITO, Photocatalytic disinfection of P.aeruginosa bacterial Ag-doped TiO₂ film, *Procedia Engineering*, 32, 656 – 662 1877-7058, 2012.
- [49] JIANXIA JIAO, QUN XUB, LIMIN LI, Porous TiO₂/SiO₂ composite prepared using PEG as template direction reagent with assistance of supercritical CO₂. *Journal of Colloid and Interface Science*, 316, 596–603, 2007.
- [50] H.L. LUO, J. SHENG, Y.Z. WAN, Preparation and characterization of TiO₂/polystyrene core–shell nanospheres via microwave-assisted emulsion polymerization. *Materials Letters*, 62, 37–40, 2008.
- [51] OC HEE HAN, et. al, Selective Synthesis of Lamellar Titania with Carboxylate Precursor and Characterization by Solid-State NMR. *Chemistry Materials*, 19, 3615-3623, 2007.
- [52] HAFEDH KOCHKAR, MOHAMED TRIKI, AND ABDELHAMID GHORBEL, Preparation of stable mesoporous titanium oxides nanomaterials using soluble starch. *Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts E.M. Gaigneaux*. Volume 162, 1-1048, 2006.
- [53] LIN CHENA, et. al., Facile hydrothermal synthesis of single crystalline TiO₂ nanocubes and their phase transitions to TiO₂ hollow nanocages as anode materials for lithium-ion battery. *Electrochimica Acta*, 62, 408– 415, 2012.
- [54] LI CONG-JUA, XU GUO-RONG, Influence of ammonia on the morphologies and enhanced photocatalytic activity of TiO₂ micro/nanospheres. *Applied Surface Science*, 257, 4951–4955, 2011.
- [55] SHUXI DAI, et. al, Preparation of Highly Crystalline TiO₂ Nanostructures by Acid-assisted Hydrothermal Treatment of Hexagonal-structured Nanocrystalline Titania/cetyltrimethylammonium Bromide Nanoskeleton. Key Laboratory for Special

Functional Materials of Ministry of Education, Henan University Kaifeng 475004, *People's Republic of China*.

[56] SHIRIN EFTEKHARZADEH AND SAMUEL I. Stupp, Textured Materials Templated from Self-Assembling Media. *Chemistry Materials*, 9, 2059 -2065, 1997.

[57] JULIA H. DING AND DOUGLAS L. GIN, Catalytic Pd Nanoparticles Synthesized Using a Lyotropic Liquid Crystal Polymer Template. *Chemistry Materials*, 12, 22 -24, 2000.

[58] GI-RA YI, JUN HYUK MOON, AND SEUNG-MAN YANG, Ordered Macroporous Particles by Colloidal Templating. *Chemistry Materials*, 13, 2613 - 2618, 2001.

[59] WISE LE, MURPHY, D'ADDIECCO AA. Chlorite holocellulose, its fractionation and bearing on summative wood analysis and on studies on hemicelluloses. *Paper Trade Journal*. 122, 35–43, 1946.

[60] MURRAY CB, KAGAN CR, BAWENDI MG. Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close packed nanocrystal assemblies. *Annual Review of Materials Science*. 30,545 – 610, 2000.

[61] ZHI C, BANDO Y, SHEN G, TANG C, GOLBERG D. Boron nitride nanotubes: nanoparticles functionalization and junction fabrication. *Journal for Nanoscience and Nanotechnology*, 7, 530 – 4, 2007.

[62] JIANG Y. *Forced hydrolysis and chemical co-precipitation*. In: Wang ZL, Liu Y, Zhang Z, editors. Handbook of nanophase and nanostructured materials. **New York: Kluwer Academic**, 485– 520, 1975.

[63] BURDA C, CHEN X, NARAYANAN R, EL-SAYED MA. Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes. *Chemistry Review*. 1025, 102 – 105, 2005.

- [64] MURRAY CB, KAGAN CR, BAWENDI MG. Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close packed nanocrystal assemblies. *Annual Review of Materials Science*, 30, 545–610, 2000.
- [65] A.R. KHATAEEA, M.N. PONSB, O. ZAHRA, Photocatalytic degradation of three azo dyes using immobilized TiO₂ nanoparticles on glass plates activated by UV light irradiation: Influence of dye molecular structure. *Journal of Hazardous Materials*, 168, 451–457, 2009.
- [66] SOTTORIVA, P. R. S. *Degradação de corantes reativos utilizando-se processos oxidativos avançados*. Curitiba, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPA, 2002. Dissertação de mestrado.
- [67] ALCÂNTARA, M. R.; DALTIM, D. “A química do processo têxtil”. *Química Nova*, 19, 320 – 330, 1996.
- [68] GUARATINI, C. C. I., ZANONI, M. V. “Corantes têxteis”. *Química Nova*, 23, 71-78, 2000.
- [69] PENG X, WICKHAM J, ALIVISATOS AP. Kinetics of II–VI and III–V colloidal semiconductor nanocrystal growth: focusing of size distributions. *Journal of the American Chemical Society*. 120, 5343–4, 1998.
- [70] PINHEIRO, H. M.; TOURAUD, E.; THOMAS, O. “Aromatic amines from azo dye reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters”. *Dyes and Pigments*, 61, 121-139, 2004.
- [71] disponível em
http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S010040422006000500018&script=sci_arttext
acesso em 01/11/12 as 15:48h.
- [72] HANCOCK, F. E. “Catalytic strategies for industrial water re-use”. *Catalysis Today*, 53, 3-9, 1999.

- [73] GULYAS, H. "Processes for the removal of recalcitrant organics from industrial wastewaters". *Water Science Technology*, 36, 9-16, 1997.
- [74] N. DANESHVAR, et. al, Decolorization of C.I. Acid Yellow 23 solution by electrocoagulation process: investigation of operational parameters and evaluation of specific electrical energy consumption (SEEC), *Journal of Hazardous Materials*. 148, 566–572, 2007.
- [75] A. ALINSAFI, M. KHEMIS, M.N. PONS, J.P. LECLERC, A. YAACOUBI, A. BENHAMMOU, A. NEJMEDDINE, Electro-coagulation of reactive textile dyes and textile wastewater, *Chemical Engineering and Processing*. 44, 461–470, 2005.
- [76] N. DANESHVAR, S. ABER, A. KHANI, A.R. KHATAEE, Study of imidaclopride removal from aqueous solution by adsorption onto granular activated carbon using an on-line spectrophotometric analysis system, *Journal of Hazardous Materials*, 144, 47–51, 2007.
- [77] CHIA-YUN CHEN A, MENG-CHENG CHENG B, ARH-HWANG CHEN, Photocatalytic decolorization of Remazol Black 5 and Remazol Brilliant Orange 3R by mesoporous TiO₂. *Journal of Environmental Management*, 102, 125-133, 2012.
- [78] S. MAHENDRA KUMAR, et. al, Photocatalytic Activity of Microwave Plasma-Synthesized TiO₂ Nanopowder. *Plasma Chemistry Plasma Process*, 30, 461–470, 2010.
- [79] K. HATHAISAMITA, W. SUTHAA, P. KAMRUANGA, S. PUDWATB, S. TEEKASAP, Decolorization of Cationic Yellow X-Gl 200% from Textile Dyes by TiO₂ Films-Coated Rotor. *Procedia Engineering*, 32, 800 – 806, 2012.
- [80] SOUMIT S. MANDAL, ANINDA J. BHATTACHARYYA, Titania nanowires as substrates for sensing and photocatalysis of common textile industry effluents. *Talanta*, 82, 876–884, 2010.

- [81] SORAYA MORENO PALÁCIO, *Aplicação do processo de eletrocoagulação seguido por degradação fotocatalítica utilizando TiO₂ no tratamento de efluente têxtil*. Maringá, Programa de Pós-Graduação em Química, UEM, 2009. Tese de Doutorado.
- [82] MALATO, S.et. al, Effect of operating parameters on the testing of new industrial titania catalysts at solar pilot plant scale. ***Applied Catalysis B***, 42, 249-357, 2003.
- [83] I.K. KONSTANTINOU, T.A. ALBANIS, TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. A review, ***Applied Catalysis B: Environmental*** . 49, 1–14, 2004.
- [84] M. MURUGANANDHAM, M. SWAMINATHAN, Solar photocatalytic degradation of a reactive azo dye in TiO₂-suspension, Sol. ***Energy Materials Solar Cells***, 81, 439–457, 2004.
- [85] M. MURUGANANDHAM, M. SWAMINATHAN, Photocatalytic decolorization and degradation of Reactive Orange 4 by TiO₂-UV process, ***Dyes Pigments***. 68, 133–142, 2006.
- [86] W.Z. TANG, H. AN, Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of acid blue 40 by TiO₂/UV in aqueous solution, ***Chemosphere***, 31, 4171–4183, 1995.
- [87] W.Z. TANG, H. AN, UV/TiO₂ photocatalytic oxidation of commercial dyes in aqueous solutions, ***Chemosphere***, 31, 4157–4170, 1995.
- [88] T. VELEGRAKI, et. al., Photocatalytic and sonolytic oxidation of acid orange 7 in aqueous solution ***Applied Catalysis B: Environmental*** , 62, 159–168, 2006.
- [89] S. MERİÇ, H. SELCUK, M. GALLO, V. BELGIORNO, Decolourisation and detoxifying of Remazol Red dye and its mixture using Fenton's reagent, ***Desalination*** 173, 239–248, 2005.

- [90] M. ABU TARIQ, M. FAISAL, M. SAQUIB, M. MUNEER, Heterogeneous photocatalytic degradation of an anthraquinone and a triphenylmethane dye derivative in aqueous suspensions of semiconductor, *Dyes Pigments*. 76, 358–365, 2008.
- [91] S. KAUR, V. SINGH, TiO₂ mediated photocatalytic degradation studies of Reactive Red 198 by UV irradiation, *Journal of Hazardous Materials*. 141, 230–236, 2007.
- [92] I. ARSLAN, I.A. BALCIOGLU, D.W. BAHNEMANN, Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A processes, *Water Research*. 36, 1143–1154, 2002.
- [93] I. ARSLAN, I.A. BALCIOGLU, D.W. BAHNEMANN, Advanced chemical oxidation of reactive dyes in simulated dyehouse effluents by ferrioxalate-Fenton/UV-A and TiO₂/UV-A processes, *Dyes Pigments*. 47, 207–218, 2000.
- [94] I. ARSLAN, I.A. BALCIOGLU, T. TUHKANEN, Advanced oxidation of synthetic dyehouse effluent by O₃, H₂O₂/O₃ and H₂O₂/UV processes, *Environmental Technology*. 20, 921–932, 1999.
- [95] C. GALINDO, P. JACQUES, A. KALT, Photodegradation of the aminoazobenzene acid orange 52 by three advanced oxidation processes: UV/H₂O₂, UV/ TiO₂ and VIS/ TiO₂. Comparative mechanistic and kinetic investigations, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 130, 35–47, 2000.
- [96] K. NTAMPEGLIOTIS, A. RIGA, V. KARAYANNIS, V. BONTOZOGLOU, G. PAPAPOLYMEROU, Decolorization kinetics of Procion H-exl dyes from textile dyeing using Fentonlike reactions, *Journal of Hazardous Materials*. 136, 75–84, 2006.
- [97] WATANABE, T. et al. Photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of titanium dioxide coated glass. *Thin Solid Films*, 351, 1999.

- [98] SANTOS, F. P. *Desenvolvimento de cerâmicas de dióxido de titânio para utilização como biomaterial*, Guaratinguetá, programa de pós-graduação em Engenharia Mecânica, Unesp, 2002, Tese de Doutorado, 131p.
- [99] M.A. RAUF, S. SALMAN ASHRAF, Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. ***Chemical Engineering Journal***, 151, 10–18, 2009.
- [100] SOBANA, N., MURUGANADHAM, M., SWAMINATHAN, M. Nano-Ag particles doped TiO₂ for efficient photodegradation of direct azo dyes. ***Journal of Molecular Catalysis A:Chemical***, 258, 124-132, 2006.
- [101] JUNWEI ZHANG, DAFANG FU, HAIYING GAO, LIN DENG; Mechanism of enhanced photocatalysis of TiO₂ by Fe³⁺ in suspensions. ***Applied Surface Science***, 258, 1294– 1299, 2011.
- [102] ANDREA FOLLI, et. al, TiO₂ Photocatalysis in cementitious systems: Insights into self-cleaning and depollution chemistry. ***Cement and Concrete Research***, 42, 539-548, 2012.
- [103] YUTANG LIU, et. al, Enhanced photocatalysis on TiO₂ nanotube arrays modified with molecularly imprinted TiO₂ thin film. ***Journal of Hazardous Materials***, 182, 912-918, 2010.
- [104] YUNING JIN, et. Al, Photocatalysis-enhanced electrosorption process for degradation of high-concentration dye wastewater on TiO₂/carbon aerogel. ***Chemical Engineering Journal***, 168, 1248-1255, 2011.
- [105] BHATTACHARYYA, K. G.; SHARMA, A. Adsorption of Pb(II) from aqueous solution by Azadirachta indica (Neem) leaf powder. ***Journal of Hazardous Materials***, 113, 97- 109, 2004.

- [106] KU, Y.; LEU, R.; LEE, K. C. "Decomposition of 2-chlorophenol in aqueous solution by UV irradiation with the presence of titanium dioxide". *Water Research*, 30, 2569 – 2578, 1996.
- [107] A.R. KHATAEEA,B,1, M.N. PONSB, O. ZAHRAA; Photocatalytic degradation of three azo dyes using immobilized TiO₂ nanoparticles on glass plates activated by UV light irradiation: Influence of dye molecular structure. *Journal of Hazardous Materials*, 168, 451–457, 2009.
- [108] K. SOUTSAS, et.al, Decolorization and degradation of reactive azo dyes via heterogeneous photocatalytic processes. *Desalination*, 250, 345–350, 2010.
- [109] NATALI F. et. al, Removal of remazol black B textile dye from aqueous solution by adsorption. *Desalination*, 269, 92–103, 2011.
- [110] UMME KALSOOM, et. al, Degradation and kinetics of H₂O₂ assisted photochemical oxidation of Remazol Turquoise Blue. *Chemical Engineering Journal*, 200–202, 373–379, 2012.
- [111] SHEKHAR B. et. al, Biochemical degradation pathway of textile dye Remazol red and subsequent toxicological evaluation by cytotoxicity, genotoxicity and oxidative stress studies; *International Biodeterioration & Biodegradation*, 65, 733-743, 2011.
- [112] C.C.WANG, C.K. LEE, M.D. LYU, L.C. JUANG, Photocatalytic degradation of C.I. BasicViolet 10 using TiO₂ catalysts supported by Y zeolite: an investigation of the effects of operational parameters, *Dyes and Pigments*, 76, 817–824, 2008.
- [113] L.C. MACEDO, D.A.M. ZAIA, G.J. MOORE, H. DE SANTANA, Degradation of leather dye on TiO₂: a study of applied experimental parameters on photoelectrocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 185, 86–93, 2007.

- [114] XIAO JUN SHEN, BAOZHU TIAN, JINLONG ZHANG, Tailored preparation of titania with controllable phases of anatase and brookite by an alkalescent hydrothermal route. *Catalysis Today*, 201, 151– 158, 2013.
- [115] M.A. BEHNAJADY, N.MODIRSHAHLA, M. SHOKRI, Photodestruction of acid orange 7 (AO7) in aqueous solutions by UV/H₂O₂: influence of operational parameters, *Chemosphere*, 55, 129–134, 2005.
- [116] M. QAMAR, M. SAQUIB, M. MUNEEER, Photocatalytic degradation of two selected dye derivatives: chromotrope 2B and amido black 10B in aqueous suspensions of titanium dioxide, *Dyes and Pigments*, 65, 1–9, 2005.
- [117] E. EVGENIDOU, K. FYTIANOS, I. POULIOS, *Applied Catalysis B: Environment*, 59, 81, 2005.
- [118] M. CANLE, L.J.A. SANTABALLA, E. VULLIET, On the mechanism of TiO₂-photocatalysed degradation of aniline derivatives, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 175, 192–200, 2005.
- [119] L. LHOMME, S. BROSILLON, D. WOLBERT, J. DUSSAUD, Photocatalytic degradation of a phenylurea, chlortoluron, in water using an industrial titanium dioxide coated media, *Applied Catalysis B: Environmental*, 61, 227–235, 2005.
- [120] D. CHATTERJEE, S. DASGUPTA, Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 6, 186–205, 2005.
- [121] WOLD, A. “Photocatalytic properties of TiO₂”. *Chemistry of Materials*, 5, 280-283, 1993.
- [122] VOHRA, M. S., DAVIS, A. P. “Photocatalytic oxidation : the process and its practical applications”. Proceedings of the twenty-fifth Mid-Atlantic Industrial Waste Conference. Edited by Allen P. Davis - University of Maryland, 1993.

- [123] SKOOG. et al. Fundamentos de Química Analítica. 8 ed. Editora Thomson pioneira. Rio de janeiro: 2005.
- [124] NETZ, P. A.; ORTEGA, G. G. Fundamentos de Físico-Química - Uma abordagem conceitual para as *ciências farmacêuticas*. Porto Alegre: Artmed, 2002.
- [125] GERÇEL, O.; OZCAN, A.; OZCAN, A.S.; GERÇEL, H.F., Preparation of activated carbon from a renewable bio-plant of Euphorbia Rigida by H₂SO₄ activation and its adsorption behavior in aqueous solutions, *Applied surface Science*, 253, 4843, 2007.
- [126] THINAKARAN, et. al, Equilibrium an kinetic studies on the removal of Acid Red 114 from aqueous solutions using activated carbons prepared from seed shells, *Journal of Hazardous Materials*, 158, 142, 2008
- [127] KALAVATHY, M. H., KARTHIKEYAN, T., RAJGOPAL, S., MIRANDA, L. R., Kinetic and isotherm studies of Cu (II) adsorption onto H₃PO₄ – activated rubber wood sawdust, *Journal of Colloid and Interface Science*, 292, 354, 2005.
- [128] NAMASAVAYAM, C.; SANGEETHA, D., Aplication of coconut coir pith for the removal of sulfate and other anions from water, *Desalination*, 219, 1, 2008.
- [129] DAIFULLAH, A.A.M.; YAKOUT, S.M.; ELREEFY, S.A., Adsorption of fluoride in aqueous solutions using KMnO₄⁻ modified activated carbon derived from steam pyrolysis of rice straw, *Journal of Hazardous Materials*, 147, 633, 2007.
- [130] CHOONG, S.Y.T; WONG, T.N.; CHUAH, T.G.; IDRIS, A. Filme-pore-concentrationdependent surface diffusion model for the adsorption of dye onto palm kernel shell activated carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*, 301, 436-440, 2006.
- [131] 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*, 286, 96, 2005.

- [132] S. F. VILLANUEVA, S.S. MARTINEZ, TiO₂-assisted degradation of acid orange 7 textile dye under solar light, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 91,1492–1495, 2007.
- [133] M.Y. GHALY, J.Y. FARAH, A.M. FATHY, Enhancement of decoloration rate and COD removal from dyes containing wastewater by the addition of hydrogen peroxide under solar photocatalytic oxidation, *Desalination*. 217, 74–84, 2007.
- [134] C. HU, J.C. YU, Z. HAO, P.K. WONG, Photocatalytic degradation of triazinecontaining azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions, *Applied Catalysis B: Environmental*. 42, 47–55, 2003.
- [135] W. BARAN, A. MAKOWSKI, W. WARDAS, The effect of UV radiation absorption of cationic and anionic dye solutions on their photocatalytic degradation in the presence TiO₂, *Dyes and Pigments*, 76, 226–230, 2008.
- [136] F. ABDULLAH, *Comparison of efficiency of an advanced oxidation process for degrading major classes of dyes*, M.Sc. thesis, submitted to UAEU, 2007.
- [137] CHIA-YUN CHEN, MENG-CHENG CHENG, ARH-HWANG CHEN. Photocatalytic decolorization of Remazol Black 5 and Remazol Brilliant Orange 3R by mesoporous TiO₂, *Journal of Environmental Management*. 102 125 - 133, 2012.
- [138] BRUNAUER, S., EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60, 2, 309-319, 1938.
- [139] CLAUSEN, L.; FABRICIUS, I. BET Measurements: Outgassing of Minerals. *Journal of Colloid and Interface Science*, 227, 1, 7-15, 2000.
- [140] S.A. BORKAR, S.R. DHARWADKAR; Effect of microwave processing on polymorphic transformation of TiO₂. *Ceramics International*, 30, 509–514, 2004.

- [141] I. NAKAMURA, et. al, Role of oxygen vacancy in the plasma-treated TiO₂ photocatalyst with visible light activity for NO removal, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 161, 205-212, 2000
- [142] HOFFMAN, M. R., S. T. MARTIN, W. CHOI, AND D. W. BAHEMAN. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chemistry Review*, 95, 69 – 96, 1995.
- [143] RUN LONG, YING DAI, BAIBIAO HUANG; Structural and electronic properties of iodine-doped anatase and rutile TiO₂. *Computational Materials Science*, 45, 223-228, 2009.
- [144] M. HORPRATHUM, P. EIAMCHAI, P. CHINDAUDOM, A. POKAIPISITB, P. LIMSUWAN, *Processing Engineering* . 32, 676 – 682, 2012.
- [145] M. LANDMANN, E. RAULS, W. G. SCHMIDT, *Journal of Physics: Condensed Matter*. 24, 195-503, 2012.
- [146] ÜMIT ÖZLEM AKKAYA ARIER, FATMA ZEHRA TEPEHAN; Influence of heat treatment on the particle size of nanobrookite TiO₂ thin films produced by sol–gel method. *Surface & Coatings Technology*, 206, 37–42, 2011.
- [147] A. R. ALBUQUERQUE, et. al, DFT Study with Inclusion of the Grimme Potential on Anatase TiO₂: Structure, Electronic, and Vibrational Analyses, *Journal of Physics and Chemistry A*. 116 11731–11735, 2012.
- [148] XU JF, JI W, SHEN ZX, LI WS, TANG SH, YE XR, JIA DZ, XIN XQ. Raman spectra of CuO nanocrystals, *Journal Raman Spectroscopy*. 30: 413, 1999.
- [149] TIONG KK, AMIRTHARAJ PM, POLLAK FH, ASPNES DE. Raman scattering from In_xGa_{1-x}As/GaAs strained-layer superlattices, *Applied Physics Letters*, 44: 122, 1984.

- [150] GOU BC, LIU ZX, CUI QL, YANG HB, ZHAO YN, ZOU GT. ***High Pressure Research***. 1: 185, 1989.
- [151] SHARMA, S. K., MAMMONE, J. F. AND NICOL, M. F., Ring configurations in vitreous silica - a Raman spectroscopic investigation, ***Nature***. 292, 140-141, 1981.
- [152] ROBERT M. SILVERSTEIN, FRANCIS X. WEBSTER, DAVID J. KIEMLE, *Spectrometric Identification of Organic compounds*, 7^a edition, State University of New York, College of Environmental Science and Forestry.
- [153] LI LI, et.al, Synthesis of anatase TiO₂ nanowires by modifying TiO₂ nanoparticles using the microwave heating method. ***Applied Surface Science***, 257, 8006–8012, 2011.
- [154] MAURIZIO ADDAMO, et. al, Inorganic gels as precursors of TiO₂ photocatalysts prepared by low temperature microwave or thermal treatment. ***Applied Catalysis B: Environmental***, 84, 742–748, 2008.
- [155] C. GALINDO, P. JACQUES, A. KALT, Photooxidation of the phenylazonaphthol AO20 on TiO₂: kinetic and mechanistic investigations, ***Chemosphere***, 45, 997–1005, 2001.
- [156] N.H. INCE, M.I. STEFAN, J.R. BOLTON, UV/H₂O₂ degradation and toxicity reduction of textile dyes: remazol black-B, a case study, ***Journal of Advanced Oxidation Technologies***. 2, 442–448, 1997.
- [157] B. TRYBA, Immobilization of TiO₂ and Fe–C–TiO₂ photocatalysts on the cotton material for application in a flow photocatalytic reactor for decomposition of phenol in water, ***Journal of Hazardous Materials***. 151, 623–627, 2008.
- [158] H. HUANG, G. HUANG, H. CHEN, Y. LEE, Immobilization of TiO₂ nanoparticles on Fe-filled carbon nanocapsules for photocatalytic applications, ***Thin Solid Films***, 515, 1033–1037, 2006.

- [159] B. NEPPOLIAN, et. al, Solar/UVinduced photocatalytic degradation of three commercial textile dyes, *Journal of Hazardous Materials*. 89, 303–317, 2002.
- [160] Millennium Inorganic Chemicals, Certificated Analysis, PC 500 Lot No. 6293000124, 2007.
- [161] O. ZAHRAA, C. DORION, S.M. OULD-MAME, M. BOUCHY, Titanium dioxide deposit films for photocatalytic studies of water pollutants, *Journal of Advanced Oxidation Technologies*. 4, 40–46, 1999.
- [162] H. LACHHEB, et. al, Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania, *Applied Catalysis B: Environmental*. 39, 75–90, 2002.
- [163] JASON HUBERTY, HUIFANG XU, Kinetics study on phase transformation from titania polymorph brookite to rutile. *Journal of Solid State Chemistry*, 181, 508–514, 2008.
- [164] C.G. DA SILVA, J.L. FARIA, Photochemical and photocatalytic degradation of an azo dye in aqueous solution by UV irradiation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 155 133 – 143, 2003.
- [165] S. SERPONE, V. EMELIE, Suggested terms and definitions in photocatalysis and radiocatalysis, *International Journal of Photoenergy*. 4, 91–131, 2002.
- [166] B. YUE, Y. ZHOU, J. XU, Z. WU, X. ZHANG, Y. ZOU, S. JIN, Photocatalytic degradation of aqueous 4-chlorophenol by silica-immobilized polyoxometalates, *Environmental Science and Technology*. 36, 1325 – 1329, 2002.