



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA  
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA  
CENTRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL**

**WAGNER MOREIRA DE ALMEIDA**

**SÍNTESE E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DO  $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  NA  
DEGRADAÇÃO DE CORANTE**

**CAMPINA GRANDE-PB**

**2012**

**WAGNER MOREIRA DE ALMEIDA**

**SÍNTESE E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DO  $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  NA  
DEGRADAÇÃO DE CORANTE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental do Centro de Ciência e Tecnologia da UEPB, em cumprimento aos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental.

**ORIENTADOR: Dr. WILTON SILVA LOPES**

**CO-ORIENTADOR: Dr. ALDRE JORGE MORAIS BARROS**

**CAMPINA GRANDE  
2012**

É expressamente proibida a comercialização deste documento, tanto na sua forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano da dissertação.

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL-UEPB

A447s Almeida, Wágner Moreira de.  
Síntese e avaliação da atividade fotocatalítica do  $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  na degradação de corante [manuscrito] / Wágner Moreira de Almeida. – 2012.  
76 f. : il. color.

Digitado  
Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental), Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Estadual da Paraíba, 2012.

“Orientação: Prof. Dr. Wilton Silva Lopes, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental”  
“Co-Orientação: Prof. Dr. Aldre Jorge Morais Barros, Universidade Federal de Campina Grande”

1. Dióxido de titânio. 2. Fotocatálise. 3. Química Industrial. I. Título.

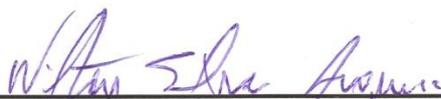
21. ed. CDD 660

WAGNER MOREIRA DE ALMEIDA

SÍNTESE E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DO  $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$   
NA DEGRADAÇÃO DE CORANTE

Aprovado em 31 de Agosto de 2012

BANCA EXAMINADORA:



---

**Prof<sup>o</sup> Dr. WILTON SILVA LOPES**

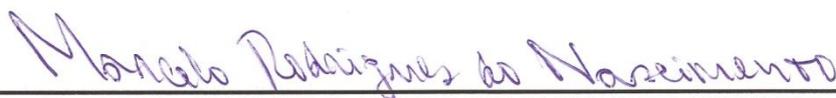
(Orientador – Universidade Estadual da Paraíba)



---

**Prof<sup>o</sup> Dr. ALDRE JORGE MORAIS BARROS**

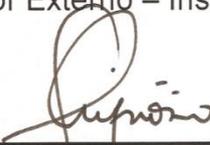
(Co-orientador – Universidade Federal de Campina Grande)



---

**Prof<sup>o</sup> Dr. MARCELO RODRIGUES DO NASCIMENTO**

(Examinador Externo – Instituto Federal da Paraíba)



---

**Prof<sup>o</sup> Dr. FRANCISCO SÁVIO MENDES SINFRÔNIO**

(Examinador Externo – Universidade Federal do Maranhão)

## **DEDICATÓRIA**

À Deus,  
Aos meus pais Gabriel Lúcio e Daura Moreira,  
As minhas irmãs Gabrieli e Isabelly,  
A minha sobrinha Emily Vitória  
e a minha esposa Juliana Paredes Almeida.

## AGRADECIMENTOS

À Deus, por me fazer superar os obstáculos que surgiram na minha vida, com suas bênçãos e abundância de graças.

Em especial aos meus pais, Gabriel Lúcio e Daura Moreira, as minhas irmãs, Gabrieli e Isabelly, a minha sobrinha, Emily Vitória, e aos meus avôs, Júlio, Isabel, Juvita e José (*in memoriam*), por sempre estarem ao meu lado protegendo, e dando incentivo nas minhas escolhas. Obrigado por me ajudarem a ser uma pessoa determinada e que não se abala com os obstáculos da vida.

Aos meus tios (as), primos (as), ao meu cunhado José Paes, a minha sogra Auxiliadora e a João Manoel, por estarem me apoiando nas minhas decisões.

A pessoa que surgiu na minha vida de forma grandiosamente especial, sendo responsável por grande parte do meu sucesso acadêmico e pessoal, minha esposa, Juliana Paredes Almeida, meu amor, amiga e companheira em todos os momentos.

Aos amigos conquistados em Campina Grande (PB), por todo o apoio, sobretudo pela amizade nos momentos mais difíceis.

Ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, por todo o conhecimento repassado através de seus professores. Obrigado pela ajuda, auxiliando sempre que necessário.

Ao CNPQ pelo apoio financeiro.

Ao orientador Wilton Silva Lopes, deixo um agradecimento especial pela tamanha excelência profissional, amizade, e ensinamentos que contribuíram para a finalização desta pesquisa.

Ao meu co-orientador Aldre Jorge, pelo incentivo e confiança em mim depositado.

Aos Professores Marcelo Rodrigues do Nascimento e Francisco Sávio Mendes Sinfronio, por aceitarem participar desta banca de dissertação.

Aos grandes mestres da educação, que passaram por minha vida enriquecendo o meu processo de formação, e com especial gratidão e admiração aos professores Valderi Duarte Leite, Fernando Fernandes Vieira e Antonio Augusto Pereira de Sousa.

Minha gratidão a todos.

“Nós devemos ser a mudança que desejamos para o mundo”.

**(Mahatma Gandhi)**

## RESUMO

O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) possui importantes propriedades catalíticas, eletrônicas, sendo utilizado na produção de capacitores, pigmentos, células solares e na degradação de poluentes orgânicos. No presente trabalho, foi realizado a síntese de catalisadores de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2$  dopado com prata metálica a diferentes concentrações e temperaturas de calcinação, a partir do método dos precursores poliméricos, que proporciona um controle preciso da estequiometria e uma maior reprodutibilidade, para avaliar a atividade fotocatalítica na degradação do corante *Índigo Blue* sob radiação artificial visível. As amostras de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Ag/TiO}_2$  foram analisados por espectroscopia de infravermelho, termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA). Foi realizado também o estudo da influência da temperatura de calcinação e porcentagem do dopante prata na evolução das fases cristalinas (anatase e rutilo), por meio de difração de raios X (DRX). Na cinética de degradação do corante *índigo blue* verificou-se, com relação aos valores da constante cinética aparente ( $k_{ap}$ ), que a amostra de  $\text{Ag}_{0,50}/\text{TiO}_2$  (700 °C), apresentou maior eficiência de degradação na atividade fotocatalítica, a luz visível, o que é consistente com os resultados de DRX.

**Palavras-chave:** Dióxido de titânio; método dos precursores poliméricos; corante *índigo blue*.

## ABSTRACT

Titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) shows significant catalytic, optical and electronic properties, being used as constitutional material to capacitors, pigments and solar cells, as well as, applied as catalyst for photodegradation of organic matter. Thus, this work aims to obtain  $\text{TiO}_2$  and Ag-doped  $\text{TiO}_2$  particles, under several calcinations temperatures and with different silver content, by means of the Polymeric Precursor Method. Also, evaluate its photocatalytic activities during the photooxidation of indigo blue dye. Therefore, all samples were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetry analysis (TGA) and differential thermal analysis (DTA). Besides, the influence thermal treatment and the dopant metal over both oxides structures were investigated by X-ray diffraction (XRD). In general, the apparent kinetic constant suggests that  $\text{TiO}_2/(0.50\%)\text{Ag}$  (700 °C) sample leads to higher conversion of the dye, even under visible light irradiation.

**Keywords:** Titanium dioxide; polymeric precursors method; indigo blue dye.

## LISTA DE FIGURAS

<b>FIGURA 1:</b> Mecanismo de formação do par elétron-lacuna em uma partícula do catalisador $\text{TiO}_2$ com a presença de contaminantes (C) na água.....	19
<b>FIGURA 2:</b> Célula unitária para anatase (a) e rutilo (b) onde os círculos negros representam oxigênio e os da cor cinza representam o titânio.....	21
<b>FIGURA 3:</b> Esquema da estrutura das bandas do $\text{TiO}_2$ e $\text{TiO}_2$ dopado com íon-metal.....	23
<b>FIGURA 4:</b> Reações orgânicas da preparação do precursor polimérico.....	29
<b>FIGURA 5:</b> Estrutura química do corante <i>índigo blue</i> .....	31
<b>FIGURA 6:</b> Reação de redução química do <i>índigo blue</i> a <i>leucoíndigo</i> pelo hidrossulfito de sódio.....	19
<b>FIGURA 7:</b> Representação da oxidação química do <i>leucoíndigo</i> a <i>índigo blue</i> na presença de oxigênio.....	32
<b>FIGURA 8:</b> Fluxograma da síntese do citrato de titânio.....	35
<b>FIGURA 9:</b> Fluxograma da síntese do $\text{TiO}_2$ ou $\text{Ag/TiO}_2$ pelo método dos precursores poliméricos.....	36
<b>FIGURA 10:</b> Reator Fotocatalítico .....	39
<b>FIGURA 11:</b> Curvas TGA/DTA dos catalisadores $\text{TiO}_2$ calcinados a 600 °C.....	42
<b>FIGURA 12:</b> Curvas TGA/DTA dos catalisadores $\text{TiO}_2$ calcinados a 700 °C.....	43
<b>FIGURA 13:</b> Curvas TGA/DTA dos catalisadores $\text{TiO}_2$ calcinados a 800 °C.....	43
<b>FIGURA 14:</b> Difrátogramas de Raios X dos catalisadores $\text{TiO}_2$ calcinados a 600 °C.....	46
<b>FIGURA 15:</b> Difrátogramas de Raios X dos catalisadores $\text{TiO}_2$ calcinados a 700 °C.....	46
<b>FIGURA 16:</b> Difrátogramas de Raios X dos catalisadores $\text{TiO}_2$ calcinados a 800 °C.....	48
<b>FIGURA 17:</b> Espectros de transmitância na região do infravermelho dos catalisadores $\text{TiO}_2$ calcinado a 600 °C .....	48
<b>FIGURA 18:</b> Espectros de transmitância na região do infravermelho dos catalisadores $\text{TiO}_2$ calcinado a 700 °C .....	48
<b>FIGURA 19:</b> Espectros de transmitância na região do infravermelho dos catalisadores $\text{TiO}_2$ calcinado a 800 °C .....	49

<b>FIGURA 20:</b> Curva de absorção máxima do corante <i>Índigo Blue</i> .....	50
<b>FIGURA 21:</b> Adorção do corante <i>Índigo Blue</i> na superfície dos catalisadores TiO <sub>2</sub> ..	51
<b>FIGURA 22:</b> Adorção do corante <i>Índigo Blue</i> na superfície dos catalisadores Ag <sub>0,25%</sub> /TiO <sub>2</sub> .....	51
<b>FIGURA 23:</b> Adorção do corante <i>Índigo Blue</i> na superfície dos catalisadores Ag <sub>0,50%</sub> /TiO <sub>2</sub> .....	51
<b>FIGURA 24:</b> Degradação do corante <i>Índigo Blue</i> com o TiO <sub>2</sub> a 600, 700 e 800 °C..	52
<b>FIGURA 25:</b> Degradação do corante <i>Índigo Blue</i> com o Ag <sub>0,25%</sub> /TiO <sub>2</sub> a 600, 700 e 800 °C .....	53
<b>FIGURA 26:</b> Degradação do corante <i>Índigo Blue</i> com o Ag <sub>0,50%</sub> /TiO <sub>2</sub> a 600, 700 e 800 °C.....	53
<b>FIGURA 27:</b> Perfil da concentração do corante <i>Índigo Blue</i> com o uso dos catalisadores TiO <sub>2</sub> . .....	55
<b>FIGURA 28:</b> Linearização do perfil da concentração do corante <i>Índigo Blue</i> com o uso dos catalisadores TiO <sub>2</sub> .....	55
<b>FIGURA 29:</b> Perfil da concentração do corante <i>Índigo Blue</i> com o uso dos catalisadores Ag <sub>0,25%</sub> /TiO <sub>2</sub> .....	56
<b>FIGURA 30:</b> Linearização do perfil da concentração do corante <i>Índigo Blue</i> com o uso dos catalisadores Ag <sub>0,25%</sub> /TiO <sub>2</sub> .....	56
<b>FIGURA 31:</b> Perfil da concentração do corante <i>Índigo Blue</i> com o uso dos catalisadores Ag <sub>0,50%</sub> /TiO <sub>2</sub> .....	57
<b>FIGURA 32:</b> Linearização do perfil da concentração do corante <i>Índigo Blue</i> com o uso dos catalisadores Ag <sub>0,50%</sub> /TiO <sub>2</sub> .....	58
<b>FIGURA 33:</b> Perfil da concentração do corante <i>Índigo Blue</i> com o uso dos catalisadores TiO <sub>2</sub> (600 °C) .....	59
<b>FIGURA 34:</b> Linearização do perfil da concentração do corante <i>Índigo Blue</i> com o uso dos catalisadores TiO <sub>2</sub> (600 °C) .....	59
<b>FIGURA 35:</b> Perfil da concentração do corante <i>Índigo Blue</i> com o uso dos catalisadores TiO <sub>2</sub> (700 °C) .....	60
<b>FIGURA 36:</b> Linearização do perfil da concentração do corante <i>Índigo Blue</i> com o uso dos catalisadores TiO <sub>2</sub> (700 °C) .....	61
<b>FIGURA 37:</b> Perfil da concentração do corante <i>Índigo Blue</i> com o uso dos catalisadores TiO <sub>2</sub> (800 °C) .....	62
<b>FIGURA 38:</b> Linearização do perfil da concentração do corante <i>Índigo Blue</i> com o uso dos catalisadores TiO <sub>2</sub> (800 °C) .....	62
<b>FIGURA 39:</b> Superfície de resposta para a degradação do corante <i>Índigo blue</i> .....	63

<b>FIGURA 40:</b> Gráfico de contorno representando a superfície de resposta para a degradação do corante <i>Índigo blue</i> . .....	64
<b>FIGURA 41:</b> Efeito da interação dos fatores, temperatura de calcinação e porcentagem do dopante, na degradação fotocatalítica do corante <i>Índigo blue</i> .....	64
<b>FIGURA 42:</b> Tendência de distribuição normal dos dados da constante da concentração final do corante <i>Índigo blue</i> .....	76

## LISTA DE TABELAS

<b>TABELA 1:</b> Influência da temperatura de calcinação sobre a degradação fotocatalítica de vários contaminantes orgânicos.....	22
<b>TABELA 2:</b> Influência da dosagem do catalisador utilizado na degradação fotocatalítica de vários compostos orgânicos.....	22
<b>TABELA 3:</b> Influência da porcentagem do dopante no catalisador.....	24
<b>TABELA 4:</b> Estudos sobre a degradação fotocatalítica de corantes em efluentes na presença de TiO <sub>2</sub> como catalisador.....	26
<b>TABELA 5:</b> Fatores e níveis do planejamento experimental 3 <sup>2</sup> .....	33
<b>TABELA 6:</b> Geratriz do planejamento experimental 3 <sup>2</sup> .....	34
<b>TABELA 7:</b> Reagentes utilizados na síntese dos catalisadores.....	34
<b>TABELA 8:</b> Dados obtidos a partir da análise das curvas de TGA/DTA.....	44
<b>TABELA 9:</b> Teste de variância ANOVA de fator duplo aplicado à temperatura de calcinação e porcentagem do dopante no processo de degradação do corante <i>Índigo blue</i> .....	63

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	15
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	17
2.1 OBJETIVO GERAL .....	17
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	17
<b>3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	18
3.1 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.....	18
3.2 CATALISADORES .....	20
3.2.1 Temperatura de Calcinação .....	21
3.2.2 Dosagem do Catalisador.....	22
3.3 DOPAGEM DO DIÓXIDO DE TITÂNIO.....	23
3.3.1 Concentração do Dopante no Catalisador.....	24
3.4 DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE POLUENTES ORGÂNICOS UTILIZANDO O DIÓXIDO DE TITÂNIO.....	25
3.5 MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS .....	27
3.6 CORANTES TÊXTEIS.....	30
3.6.1 Corantes Indigóides.....	31
<b>4. MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	33
4.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	33
4.2 MÉTODO DE PREPARAÇÃO DO CATALISADOR .....	34
4.2.1 Preparação do Citrato de Titânio.....	34
4.2.2 Preparação das Resinas .....	35
4.2.3 Síntese dos Catalisadores.....	36
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	37
4.3.1 Análise Termogravimétrica.....	37
4.3.2 Difração de Raios X (DRX).....	37
4.3.3 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho .....	38
4.4 REATOR FOTOCATALÍTICO .....	38

4.5	METODOLOGIA ANALÍTICA .....	39
4.5.1	Medição de pH .....	39
4.5.2	Espectrofotometria .....	39
4.5.3	Estabilização das Lâmpadas.....	40
4.6	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	40
4.6.1	Preparação do Corante .....	40
4.6.2	Atividade Fotocatalítica .....	41
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>42</b>
5.1	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA .....	42
5.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X .....	45
5.3	ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO .....	48
5.4	ABSORBÂNCIA DO CORANTE <i>ÍNDIGO BLUE</i> .....	50
5.5	DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE ADSORÇÃO .....	50
5.6	ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA .....	52
5.7	CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE <i>ÍNDIGO BLUE</i> .....	54
5.7.1	Efeito da Temperatura de Calcinação do Catalisador .....	54
5.7.1.1	Catalisador TiO <sub>2</sub> .....	54
5.7.1.2	Catalisador Ag <sub>0,25%</sub> /TiO <sub>2</sub> .....	56
5.7.1.3	Catalisador Ag <sub>0,50%</sub> /TiO <sub>2</sub> .....	57
5.7.2	Efeito da Porcentagem do Dopante no Catalisador .....	58
5.7.2.1	Catalisador TiO <sub>2</sub> (600 °C).....	58
5.7.2.2	Catalisador TiO <sub>2</sub> (700 °C).....	60
5.7.2.3	Catalisador TiO <sub>2</sub> (800 °C).....	61
5.8	TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS .....	63
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>65</b>
<b>7.</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>66</b>
	REFERÊNCIAS.....	67
	APÊNDICE A .....	76

## 1 INTRODUÇÃO

A água é um bem raro e precioso, em que apenas uma parte infinitesimal (aproximadamente 0,03%) de suas reservas na terra constitui o recurso que está disponível para as atividades humanas. Com o crescimento da população mundial e das indústrias, a demanda de água doce torna-se maior que a oferta disponível (ALLEGRE, *et al.*, 2006).

Nas últimas décadas tem havido uma preocupação crescente sobre a poluição do meio ambiente aquático. Uma das principais fontes de contaminação da água foi identificada nas indústrias têxteis, uma vez que 15% dos corantes utilizados durante a produção são libertados como resíduos no solo ou em água de rios (MANDAL e BHATTACHARYYA, 2010).

Embora a indústria têxtil desempenhe um papel importante na economia mundial, bem como em nossa vida diária, efluentes têxteis contribuem para a deterioração do corpo aquático, devido o elevado consumo de água e pela composição de seus efluentes (TEHRANI-BAGHA; MAHMOODI e MENGER, 2010).

Efluentes têxteis geralmente contêm substâncias carcinogênicas, mutagênicas ou tóxicas para vários organismos e, portanto não podem ser diretamente lançados no meio ambiente (ONAT *et al.*, 2010; MATHUR e BHATNAGAR, 2007).

Apesar dos efluentes têxteis apresentarem baixa concentração de corantes, seus danos são altamente visíveis e indesejáveis. O lançamento de tais efluentes têxteis no ecossistema é uma fonte de poluição estética, bem como contribuem para o processo de eutrofização e perturbações na vida aquática (KURADE, *et al.* 2012).

A eliminação desses produtos tem levado os pesquisadores a buscarem novas técnicas e ferramentas mais poderosas para diminuir ou eliminar a toxicidade destes efluentes, sempre levando em consideração as regulamentações e legislações voltadas à proteção ambiental.

Uma alternativa para a degradação dos corantes são os processos oxidativos avançados (POA), pois promovem a geração de radicais hidroxilas importantes nos processos de fotocatalise heterogênea (degradação ou mineralização) de substâncias orgânicas (KHATAEE e KASIRI, 2010).

O uso do catalisador dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) para a degradação de poluentes orgânicos tem sido amplamente estudado. No entanto, o  $\text{TiO}_2$  apresenta elevada energia de *bandgap* sendo necessário a absorção de luz na faixa UV para a sua ativação. A maneira eficaz de ampliar a faixa de absorção do  $\text{TiO}_2$  para a região visível do espectro eletromagnético pode ser atingida pela dopagem com metais de transição (DEVI; MURTHY e KUMAR, 2010). Nesta perspectiva, o presente trabalho centra-se na síntese de  $\text{TiO}_2$  puro e dopado com prata, pelo método dos precursores poliméricos (PECHINI, 1967), para utilização na degradação do corante *índigo blue*.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar e avaliar a atividade fotocatalítica do dióxido de titânio dopado com prata no processo de degradação do corante *índigo blue*.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar o dióxido de titânio puro e dopado com a prata a diferentes concentrações e temperaturas de calcinação;
- Caracterizar os catalisadores obtidos através das técnicas de Difração de Raios X (DRX), análise Termogravimétrica (TG) e Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho;
- Avaliar a atividade fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$  na degradação do corante *Índigo Blue* sob radiação artificial visível.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

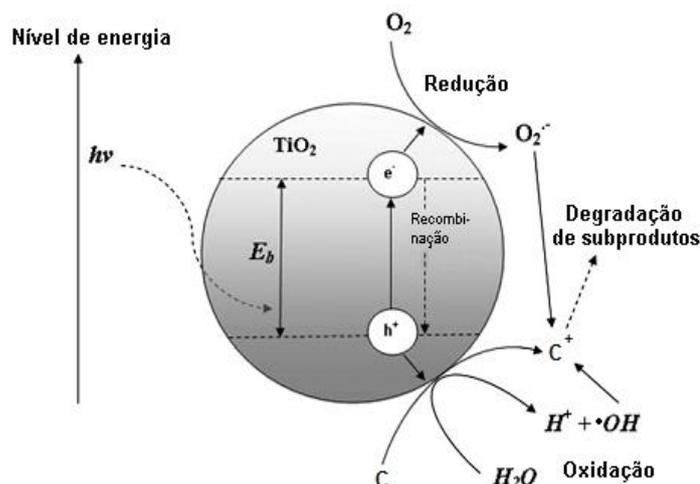
#### 3.1 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Uma alternativa de implantação do processo de oxidação em pequenas unidades de tratamento descentralizado de efluente é a fotocatalise heterogênea com dióxido de titânio. Este processo é um dos chamados processos oxidativos avançados (POA), cuja eficácia se baseia em grande parte no potencial de oxidação do radical hidroxila (ESPINOZA *et al.*, 2011).

Segundo Gaya e Abdullah (2008), a reação fotocatalítica ocorre quando o catalisador é exposto a fótons de luz com energia igual ou superior ao *gap* de energia entre as bandas de valência ( $B_V$ ) e bandas de condução ( $B_C$ ). Quando a energia de *gap* é ultrapassada, tem-se a formação de pares elétrons-lacunas ( $e^-/h^+$ ) no material. Em geral, os  $h^+$  reagem com a molécula de  $H_2O$  adsorvida à superfície do catalisador para formar radicais hidroxila ( $\bullet OH$ ), aptos a promoverem reação de oxidação (KO *et al.*, 2009).

A absorção de fótons com energia menor que a de *gap*, ou com comprimentos de onda mais longos, geralmente provoca dissipação de energia sob a forma de calor. A iluminação da superfície de catalisadores, com energia suficiente, leva à formação de uma lacuna positiva na banda de valência ( $h^+$ ) $_{BV}$ . Esta lacuna induz a captura de elétron da hidroxila, formando o radical hidroxila ( $\bullet OH$ ). Este radical, por sua vez, captura o elétron da molécula eletrodoadora, que poderá sofrer cisão em fragmentos cada vez menores, o que poderá levar à geração de subprodutos (AHMED *et al.*, 2011).

De modo semelhante, o elétron da banda de condução ( $e^-$ ) $_{BC}$  também induz a formação de radicais, como o radical superóxido ( $\bullet O_2^-$ ), reagindo com o  $O_2$  do meio, por exemplo. Este radical pode transferir o elétron excedente a moléculas eletrorreceptoras, que também sofrem cisões, até que esse elétron excedente seja recebido por uma espécie eletro-deficiente (AHMED *et al.*, 2011) (Figura 1).



**FIGURA 1:** Mecanismo de formação do par elétron-lacuna na partícula do catalisador  $\text{TiO}_2$  com a presença de contaminantes (C) na água.  
Fonte: Adaptado de CHONG, *et al.*, 2010.

Segundo Akpan e Hameed (2009) as reações relevantes na superfície de catalisador causando a degradação de corantes podem ser expressas conforme as Equações (1-8):



A geração de radicais hidroxilas pelo processo de oxidação fotocatalítica é demonstrada nas etapas anteriores. Na degradação de poluentes orgânicos, os radicais hidroxilas em presença de oxigênio podem impedir a recombinação do par elétron-lacuna. Os ataques do  $\cdot\text{OH}$  aos compostos orgânicos resultam em várias reações intermediárias, dependendo da natureza destes compostos. Os intermediários resultantes continuam a reagir com o  $\cdot\text{OH}$  para produzir os produtos da degradação final, como  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  (AHMED *et al.*, 2011).

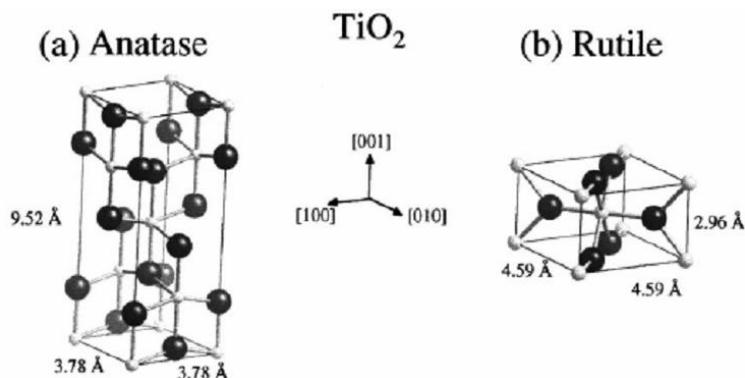
### 3.2 CATALISADORES

O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) tem sido muito utilizado em revestimentos, tintas, plásticos e papeis, devido as suas propriedades óticas, tais como: alto índice de refração e brancura. Desde a sua descoberta em 1972, o  $\text{TiO}_2$  nanocristalino tem sido estudado como agente de decomposição de poluentes orgânicos, por processos de fotocatalise (OCHUMA *et al.* 2007).

O processo de oxidação por fotocatalise heterogênea, empregando catalisadores de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ , entre outros, e luz ultravioleta tem demonstrado resultados promissores para a conversão de poluentes orgânicos persistentes, produzindo substâncias mais biodegradáveis e menos tóxicas. A atividade fotocatalítica do catalisador  $\text{TiO}_2$  depende da superfície e de suas características estruturais, tais como: composição de cristal, área superficial, distribuição granulométrica, porosidade, banda *gap* e da densidade eletrônica (GAYA e ABDULLAH, 2008). O tamanho das partículas é de fundamental importância em catálise heterogênea, pois está diretamente relacionada à eficiência do catalisador, através da definição de sua área de superfície específica (AHMED *et al.*, 2011).

O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) é um dos catalisadores mais eficientes em muitas aplicações ambientais (KO *et al.*, 2009; GAYA e ABDULLAH, 2008), devido à sua alta atividade catalítica, fotossensibilidade, baixo custo, não toxicidade e estabilidade física e química. Devido a essas propriedades inerentes, o  $\text{TiO}_2$  é o mais adequado para a conversão e mineralização completa dos poluentes orgânicos no solo, na água e no ar (KHAN e KIM, 2009).

De modo geral, o  $\text{TiO}_2$  existe em três polimorfos, a saber: anatase, rutilo (Figura 2) e brookita. Dentre estas a anatase e rutilo apresentam simetria tetragonal, sendo a anatase uma estrutura tetragonal de corpo centrado, e a rutilo tetragonal simples. A fase anatase recebe maior atenção como catalisadores, sensores de gás, células solares e dispositivos eletroquímicos, devido às suas excelentes propriedades fotocatalíticas. Já a fase rutilo, tem encontrado aplicações em capacitores, filtros, circuitos de potência e temperatura de condensadores de compensação, devido à sua alta constante dielétrica (HUSSAIN; KHAN e HUSSAIN, 2009; CHANG, *et al.*, 2008).



**FIGURA 2:** Célula unitária para anatase (a) e rutilo (b) onde os círculos negros representam oxigênio e os da cor cinza representam o titânio.  
Fonte: VIEIRA, 2007.

A radiação requerida pelo dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) em processo fotocatalítico, está limitada à fração ultravioleta (UV) do espectro eletromagnético, devido a sua grande energia de *gap* (3,0 e 3,2 eV, para o rutilo e anatase, respectivamente). Devido apenas uma pequena fração da luz solar corresponder a tal região, uma estratégia importante é sensibilizar o  $\text{TiO}_2$  à luz visível, permitindo uma potencial utilização de até 40% da energia solar (GAYA e ABDULLAH, 2008; KO; BANERJEE e SANKAR, 2011).

### 3.2.1 Temperatura de Calcinação

Uma variedade de técnicas tem sido empregada para preparar pós de  $\text{TiO}_2$  para fins catalíticos, incluindo o método Sol Gel que é considerado como uma alternativa promissora, devido à sua versatilidade de processamento e homogeneidade a nível molecular.

A estrutura e o tamanho dos cristalitos do  $\text{TiO}_2$  depende significativamente da temperatura de calcinação, pois em altas temperaturas verifica-se a transição da fase anatase para a rutilo e os cristalitos adquirem maiores dimensões em relação as partículas originais, devido o processo de desidratação (AHMED, *et al.*, 2011). Na Tabela 1 é apresentada a influência da temperatura de calcinação sobre a degradação fotocatalítica de vários contaminantes orgânicos.

**Tabela 1:** Influência da temperatura de calcinação sobre a degradação fotocatalítica de vários contaminantes orgânicos.

Poluente	Fonte de Luz	Catalisador	Temperatura de Calcinação (°C)	Temperatura Ideal de Calcinação (°C)	Referências
Ometoato	UV	TiO <sub>2</sub>	350 – 650	550	ZHAO <i>et al.</i> 2009 <sup>b</sup>
Metamidofós	UV	Re – TiO <sub>2</sub>	400 – 800	700	ZHANG <i>et al.</i> , 2009
Fenol	UV	TiO <sub>2</sub>	400 – 900	800	TIAN <i>et al.</i> 2009
4-Clorofenol	UV	Zr – TiO <sub>2</sub>	105 – 1100	900	LUKAC <i>et al.</i> 2007
xRodamina B	Solar	C – TiO <sub>2</sub>	300 – 800	700	WANG J <i>et al.</i> 2008a

### 3.2.2 Dosagem do Catalisador

Diversos estudos têm indicado que a taxa de degradação fotocatalítica aumenta inicialmente em alta dosagem do catalisador e depois diminui seus valores, devido ao espalhamento de luz e aos efeitos de triagem. A tendência à aglomeração (interação partícula-partícula) também aumenta com a elevada concentração de sólidos, resultando na redução da área de superfície do catalisador disponível para a absorção de luz (AHMED *et al.*, 2011). Na tabela 2 é apresentada a influência da dosagem do catalisador utilizado na degradação fotocatalítica de vários compostos orgânicos.

**Tabela 2:** Influência da dosagem do catalisador utilizado na degradação fotocatalítica de vários compostos orgânicos.

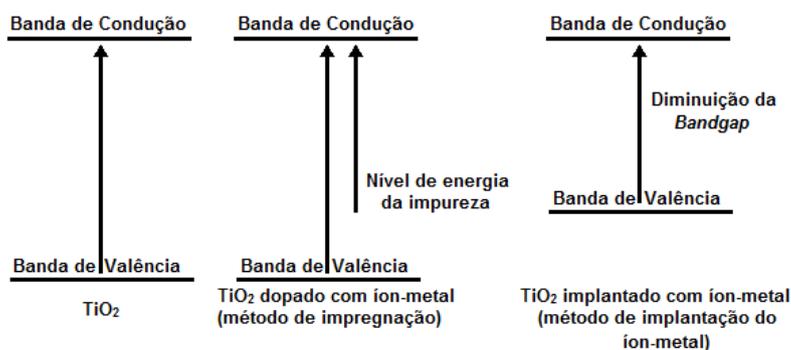
Poluente	Fonte de Luz	Catalisador	Dosagem do catalisador (g.L <sup>-1</sup> )	Dosagem Ideal (g.L <sup>-1</sup> )	Referências
Glifosato	UV	TiO <sub>2</sub>	1,0 – 9,0	6,0	SHIFU e YUNZHANG, 2007
Thiram	Solar	TiO <sub>2</sub>	0 – 0,3	0,20	KANECO <i>et al.</i> 2009

**Continuação da Tabela 2:** Influência da dosagem do catalisador utilizado na degradação fotocatalítica de vários compostos orgânicos.

Poluente	Fonte de Luz	Catalisador	Dosagem do catalisador (g.L <sup>-1</sup> )	Dosagem Ideal (g.L <sup>-1</sup> )	Referências
Forato	UV	TiO <sub>2</sub>	0,1 – 1,0	0,5	WU <i>et al.</i> 2009
Fenol	UV/ Visível	Fe <sup>+3</sup> – TiO <sub>2</sub>	0,4 – 1,0	0,5	NAHAR; HASEGAWA e KAGAYA, 2006
Metamidofós	UV	Re – TiO <sub>2</sub>	2 – 12	1,0	ZHANG <i>et al.</i> 2009
Alaranjado de Metila	Solar	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> – TiO <sub>2</sub>	0 – 2,5	2,5	PARIDA <i>et al.</i> 2008
Carbendazim	UV	TiO <sub>2</sub>	0 – 0,09	0,07	SAIEN e KHEZRANJOO, 2008

### 3.3 DOPAGEM DO DIÓXIDO DE TITÂNIO

A atividade fotocatalítica do TiO<sub>2</sub> pode ser aumentada ou diminuída pela presença de dopantes metálicos (Ag, Au, Pt e Pd) (WANG *et al.* 2008b) (Figura 3), da natureza do reagente, bem como do processo de obtenção do catalisador. (AL-MAZROAI *et al.*, 2007).



**FIGURA 3:** Esquema da estrutura das bandas do TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub> dopado com íon-metal.  
Fonte: Adaptado de MALATO *et al.*, 2009.

Vários esforços foram feitos para melhorar a atividade do catalisador  $\text{TiO}_2$  em presença de luz visível e várias técnicas são conhecidas por aumentar a sensibilidade à luz visível. Há muito interesse em usar o  $\text{TiO}_2$  dopado com o metal Ag, por causa de sua alta eficiência, baixo custo em comparação com outros metais nobres, propriedades antimicrobianas (SHARMA; YNGARD e LIN, 2009) e alta reatividade a adsorção de oxigênio (LIU *et al.*, 2004).

### 3.3.1 Concentração do Dopante no Catalisador

O sucesso da dopagem do  $\text{TiO}_2$  pode resultar em aumento da eficácia do catalisador no sistema, sendo utilizado para tanto o  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pd}^{2+}$  (LIQIANG *et al.*, 2006),  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$  e  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{Pt}^{6+}$  (KATSUMATA *et al.* 2009). Na qual a fotoatividade do  $\text{TiO}_2$  depende significativamente da natureza do íon dopante, da concentração deste e do método utilizado na síntese do catalisador (AHMED *et al.*, 2011). Na Tabela 3 é apresentada a influência da concentração do dopante no catalisador.

**Tabela 3:** Influência da porcentagem do dopante no catalisador.

Poluente	Fonte de Luz	Catalisador	Dopante (%)	Dosagem Ideal (%)	Referências
Diuron	UV	Pt – $\text{TiO}_2$	0 – 2,0	0,2	KATSUMATA <i>et al.</i> 2009
4-Clorofenol	Visível	N – $\text{TiO}_2$	0,21 – 0,45	0,45	SUN <i>et al.</i> 2009
Clopirlalde	Visível	$\text{Fe}^{+3}$ – $\text{TiO}_2$	0,13 – 1,48	1,27	SOJIC <i>et al.</i> 2010
Mecoprope, MCPP	Visível	$\text{Fe}^{+3}$ – $\text{TiO}_2$	0,13 – 1,48	0,13	SOJIC <i>et al.</i> 2010
Oryzalin	Solar	Th – $\text{TiO}_2$	0 – 0,1	0,06	DEVI e MURTHY, 2009
Acetamipride	UV	Ag – $\text{TiO}_2$	0,1 – 0,12	0,75	CAO <i>et al.</i> 2008

A prata metálica possui nível de energia de Fermi logo abaixo da banda de condução (MO *et al.*, 2009). Assim, após a absorção de luz e separação de carga, o elétron da banda de condução pode ser efetivamente fixado pela prata, enquanto

que a lacuna ( $h^+$ ) oxida a água e forma radicais hidroxilas, sem a ameaça de recombinação, aumentando a eficiência fotocatalítica (LINSEBIGLER; GUANGQUAN e YATES, 1995). Há uma quantidade ideal de prata para que esta funcione como captor de elétrons, pois a mesma em excesso poderá cobrir o dióxido de titânio e impedir a absorção de luz.

### 3.4 DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE POLUENTES ORGÂNICOS UTILIZANDO O DIÓXIDO DE TITÂNIO

Existem mais de 100.000 tipos de corantes comercialmente disponíveis, e mais de  $7 \times 10^5$  toneladas de corantes são produzidos anualmente (MANIKANDAN *et al.*, 2009), estes por sua vez desempenham função importante em vários ramos da indústria têxtil; os corantes utilizados nesta indústria são frequentemente sintéticos. Os corantes sintéticos tornaram-se poluentes da água doce e normalmente são encontrados em quantidades traço em efluentes industriais, devido à sua boa solubilidade em água (TEH e MOHAMED, 2011).

Além da indústria têxtil, a de curtimento de couro, de papel, tecnologia de alimentos, colorações para cabelos, entre outras, também contribuem para a presença de corantes em efluentes (TEH e MOHAMED, 2011). Cerca de 5 a 20 % do corante é perdido no processo de tingimento. Se essa perda for descartada diretamente no meio ambiente, poderá gerar sérios problemas nos processos biológicos aquáticos (PASCHOAL e TREMILIOSI FILHO, 2005).

Vários estudos vêm sendo realizados na busca por processos seguros para purificar águas contaminadas, através da mineralização completa dos contaminantes orgânicos de forma a reduzir os impactos no meio ambiente (HILAL *et al.*, 2010). A técnica mais simples consiste em misturar catalisadores, adequados, em pó na água contaminada e expor o sistema sob luz solar. Diferentes sistemas catalíticos foram sugeridos, porém, devido à sua estabilidade química, a natureza robusta, não toxicidade e de baixo custo, o  $TiO_2$  é um dos melhores catalisadores no processo de degradação (ZYOUD *et al.*, 2011).

Na Tabela 4 são apresentados estudos realizados sobre degradação fotocatalítica de corantes em efluentes na presença de  $TiO_2$  como catalisador.

**Tabela 4:** Estudos sobre a degradação fotocatalítica de corantes em efluentes na presença de TiO<sub>2</sub> como catalisador.

Composto degradado	Catalisador utilizado	Parâmetro estudado	Comentários	Referências
C.I. Violeta Básica 10	TiO <sub>2</sub> dopado com zeólito Y	Temperatura de calcinação, pH, concentração inicial do corante e a concentração do catalisador	<ul style="list-style-type: none"> <li>A degradação fotocatalítica do TiO<sub>2</sub> dopado com zeólito Y, foi de primeira ordem;</li> <li>O desempenho fotocatalítico ideal, TiO<sub>2</sub> (20 %), foi alcançado com alta temperatura de calcinação (600 °C), pH alcalino (9-10), concentração do catalisador de 5,333 ppm e a concentração inicial do corante de 10 ppm.</li> </ul>	WANG <i>et al.</i> , 2008a
Verde Malaquita (VM)	TiO <sub>2</sub> Degussa P-25	Quantidade de TiO <sub>2</sub> e pH	<ul style="list-style-type: none"> <li>99,9 % de VM foi degradado com a adição de 0,5 g.L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub>;</li> <li>A taxa de fotodegradação do VM aumentou com o aumento do pH, como pH superior a pH<sub>CPZ</sub> (CPZ = Carga pontual zero).</li> </ul>	CHEN <i>et al.</i> , 2007
Vermelho Reativo 195 (VR 195)	Nanopartículas de TiO <sub>2</sub>	pH inicial, concentração do corante e a concentração do adsorvente	<ul style="list-style-type: none"> <li>O pH ideal desorção = 3. O pH ácido promove a atração eletrostática entre a superfície de carga positiva adsorvente e o corante aniônico;</li> <li>O percentual de remoção da cor diminuiu com o aumento da concentração inicial do corante, enquanto a quantidade de corante adsorvida por unidade de massa adsorvente aumentou;</li> <li>O rendimento de adsorção de corante aumentou com o aumento da dose adsorvente.</li> </ul>	BELESSI <i>et al.</i> , 2009
Rodamina Solução B	TiO <sub>2</sub> Degussa P-25 modificado por pós-tratamento com ácido fosforoso	Os efeitos da modificação da superfície sobre a estabilidade térmica do TiO <sub>2</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>A modificação anatase do TiO<sub>2</sub> tem melhorado a estabilidade térmica e área de superfície. Isso ocorre porque o PO<sub>4</sub><sup>3+</sup>, grupos de ácidos de fósforo, inibe a difusão em massa de superfície e gera agregação entre as partículas do TiO<sub>2</sub>, durante o tratamento térmico.</li> <li>A anatase melhora a estabilidade térmica e maiores áreas de superfície são benéficas para a inibição foto-induzido, responsável pela recombinação.</li> </ul>	QIN <i>et al.</i> , 2009
Azul de Bromofenol	TiO <sub>2</sub> Degussa P-25	pH, concentração do catalisador, tipos de TiO <sub>2</sub> e efeito dos aceptores de elétrons	<ul style="list-style-type: none"> <li>O catalisador degussa P-25 apresentou melhor fotocatalise que os outros TiO<sub>2</sub>, ou seja, UV100 Hombikat, PC500, e TiO<sub>2</sub> obtidos por Produtos Travancore Titanium.</li> <li>Aceptores de elétrons (peróxido de hidrogênio, bromato de potássio e persulfato de amônio) aumentaram a taxa de degradação do poluente devido à sua capacidade de melhorar a formação de radicais hidroxila e suprimir a recombinação do par elétron-lacuna.</li> </ul>	HAQUE e MUNNER 2007

Verifica-se que o TiO<sub>2</sub> é capaz de degradar vários tipos de corantes, em presença de luz, variando alguns fatores que afetam a eficiência da fotocatalise, tais como: intensidade de luz, concentração do catalisador, pH, concentração do corante e presença de aceptores de elétrons.

O aumento da concentração de poluentes, proporciona que mais moléculas de tal composto sejam adsorvidas na superfície do catalisador. Portanto, as espécies reativas ( $\bullet\text{OH}$  e  $\bullet\text{O}_2^-$ ) necessárias para a degradação dos poluentes também aumentam. No entanto, a formação de  $\bullet\text{OH}$  e  $\bullet\text{O}_2^-$  sobre a superfície do

catalisador permanece constante para uma dada intensidade de luz, quantidade do catalisador e a duração da irradiação. Por isso, os radicais  $\bullet\text{OH}$  disponíveis são inadequados para a degradação de poluentes em concentrações muito elevadas. Conseqüentemente, a taxa de degradação de poluentes diminui com o aumento da concentração deste (BAHNEMANN; MUNEER e HAQUE, 2007).

Em contraste, a baixas concentrações, o número de sítios ativos no catalisador não é um fator limitante e a taxa de degradação é proporcional à concentração de substrato, podendo ser expressa por cinética de pseudo-primeira ordem (HERRMANN, 1999). Na equação 9 é apresentada a relação entre a concentração residual do poluente (C) e a concentração inicial do poluente em solução aquosa ( $C_0$ ) no tempo (t) de reação, em que " $K_{obs}$ " é a taxa de reação aparente constante.

$$\ln \frac{C}{C_0} = k_{obs}t \quad (\text{Eq. 9})$$

Priya e Madras (2006) examinaram o efeito da concentração inicial (10-76 ppm) sobre a degradação fotocatalítica de 2,4-dinitrofenol, em presença de  $\text{TiO}_2$ -P25, sintetizado pelo método de combustão. A maior degradação foi observada em 76 ppm. Tendência semelhante foi relatada na degradação fotocatalítica do 2,4-DNP (VORA, *et al.*, 2009), estando em acordo com o modelo proposto por Langmuir-Hinshelwood (TURCHI e OLLIS, 1990).

### 3.5 MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS

Nos últimos anos os métodos de obtenção de óxidos inorgânicos por síntese, são baseados em soluções aquosas que mostram promissores por não serem agressivos ao meio ambiente e consumirem menos energia quando comparado às técnicas convencionais de reações em estado sólido (JUNLIANG *et al.*, 2009).

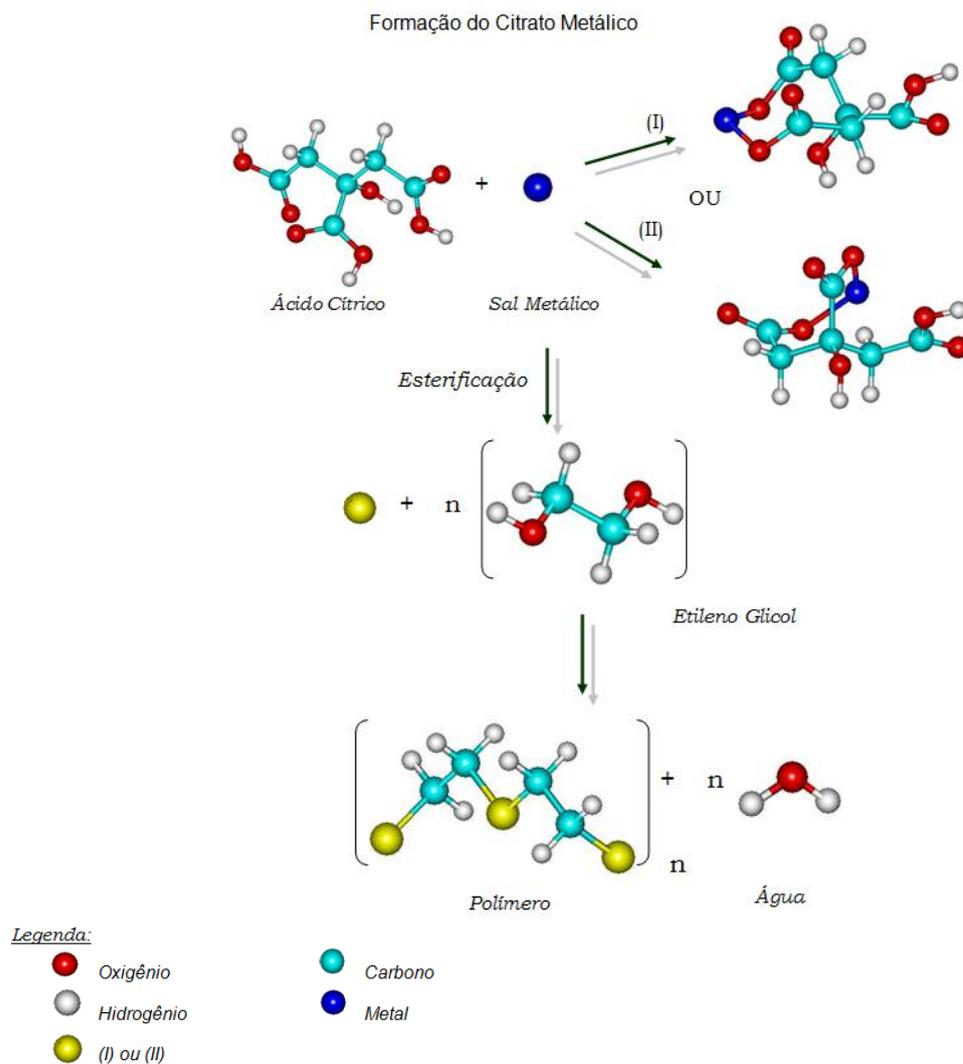
O método Pechini, baseado no sistema sol gel, se destaca por permitir o controle estequiométrico, morfologia das partículas e/ou aglomerados. Este método consiste na formação da rede polimérica a partir do poliálcool e poliácido carboxílico,

com cátions metálicos distribuídos de forma homogênea por toda a rede. Quando a rede polimérica é calcinada, resulta em pó cerâmico de alta qualidade, quando comparado àqueles sintetizados por reação no estado sólido (PECHINI, 1967).

O método Pechini visa reduzir a individualidade dos diferentes íons metálicos, a partir de uma vizinhança estável dos complexos metálicos (PECHINI, 1967). Para tanto, no crescimento do sistema polimérico, o complexo metálico é imobilizado na rede semi-rígida do polímero orgânico, impedindo assim, a segregação de metais e garantindo, deste modo, a homogeneidade da composição. Já com a calcinação em atmosfera ambiente, ocorre a quebra do polímero, e conseqüentemente, a formação de cristalitos de óxidos mistos (NASCIMENTO, 2007).

Vale ressaltar que vários íons metálicos formam complexos estáveis com o ácido cítrico, haja vista que este contém três grupos de ácidos carboxílicos e um grupo alcoólico em uma molécula. A habilidade do ácido cítrico em solubilizar a extensa faixa de íons metálicos em uma mistura de etileno glicol e água é de suma importância, especialmente, para sistemas envolvendo cátions suscetíveis à hidrólise, formando precipitados insolúveis em água. A ideia principal do método é manter a mesma estequiometria dos íons metálicos na resina polimérica transparente, desde a solução inicial até o produto que se deseja obter. A distribuição destes íons metálicos na resina polimérica tem que ser completamente uniforme, de forma que, quando se rompe a rede orgânica por calcinação, a aproximadamente 300 °C se obtenha uma distribuição homogênea destes íons metálicos (NASCIMENTO, 2007).

De acordo com Galvão (2010), a primeira etapa do processo envolve a preparação de complexos de metal quelato estáveis, tais como a dissolução de sais metálicos em uma mistura de ácidos orgânicos  $\alpha$ -hidroxicarboxílicos, como ácido cítrico, láctico ou tartárico, sendo solúvel e estável em combinação com álcool monohidroxílico, como etileno glicol e água. Quando o etileno glicol é adicionado aos quelatos, sob agitação e aquecimento entre 75 a 120 °C ocorre a formação do éster devido à condensação entre o álcool e o quelato ácido, o qual geralmente é convertido depois de calcinado. Com a remoção da água por evaporação, não ocorre a cristalização, em vez disso surge o gel polimérico ou resina polimérica (Figura 4).



**FIGURA 4:** Reações orgânicas da preparação do precursor polimérico.  
Fonte: NASCIMENTO, 2007.

A forma e o tamanho das partículas produzidas pelo método Pechini são determinados, principalmente, pela morfologia do precursor polimérico (material semi-carbonizado devido à combustão). Portanto, precursores com alta porosidade e fragilidade são preferidos para produção de óxidos mistos e finos.

Segundo Lazarevic *et al.*, (2009) o método Pechini apresenta as seguintes vantagens e desvantagens em relação às demais técnicas:

- Vantagens:

- ✓ Homogeneidade química dos multicomponentes em escala atômica;
- ✓ Controle direto e preciso da estequiometria de sistemas complexos em temperaturas relativamente baixas;

- ✓ Pós-cerâmicos com partículas muito finas e simplicidade de processamento;
- ✓ Flexibilidade, podendo ser empregado na obtenção de diversos óxidos, com diferentes estruturas por simples ajuste de variáveis.
  - Desvantagem:
    - ✓ Apresenta elevada quantidade de perda de massa, levando a baixo rendimento e/ou formação de fortes aglomerados durante a calcinação, pois a decomposição do material orgânico durante a calcinação pode produzir aquecimento adicional, devido à combustão, levando à formação de aglomerados parcialmente sintetizados. Geralmente temperaturas de pelo menos 300 °C são necessárias e alguns agentes quelantes requerem temperaturas mais elevadas para maior controle do tamanho das partículas.

### 3.6 CORANTES TÊXTEIS

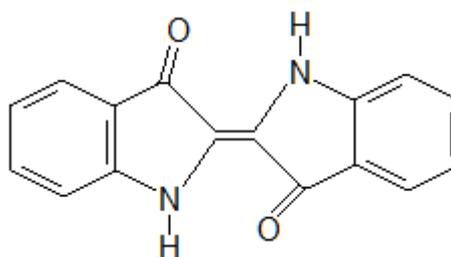
Os corantes são divididos em dois grandes grupos: os naturais e os sintéticos, existindo diversas maneiras para classificá-los, por exemplo, de acordo com a sua constituição química, sua aplicação, solidez em geral, tipo de excitação eletrônica quando exposto à luz, dentre outros.

Os corantes à cuba (ou corantes vat), com poucas exceções, são subdivididos em dois grupos: os indigóides e os antraquinônicos. Todos eles possuem como características básicas, a presença de um grupo cetônico (C=O), a insolubilidade em água e solubilização em clorofórmio, nitrobenzeno ou ácido sulfúrico concentrado. Ademais, a solubilização destes corantes pode ocorrer pela redução em solução alcalino-redutora, na qual o produto obtido recebe o nome de LEUCO. O grupo cetônico adquire a forma reduzida (C-OH), solúvel em água, e o corante passa a ter afinidade química com a fibra celulósica. O corante original, insolúvel, é recuperado por uma oxidação posterior (BASTIAN, 2009).

### 3.6.1 Corantes Indigóides

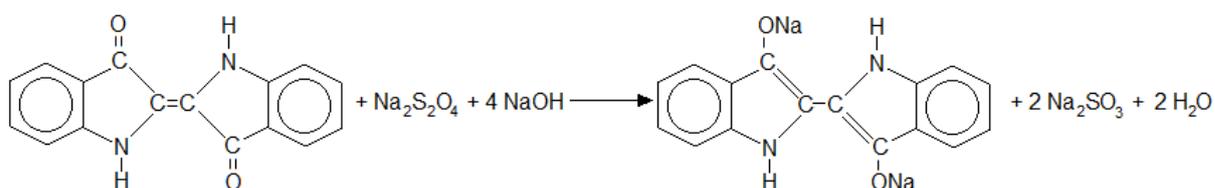
Os corantes indigóides são considerados os mais antigos do mundo, pois foram utilizados por mais de cinco mil anos para o tingimento de lã, linho e algodão. Sua redução contava com a fermentação microbiana em um tanque contendo plantas ricas em pigmentos de tom azulado, sendo a principal delas a *indigofera suffruticosa*, e outros materiais promotores do crescimento bacteriano (HUNGER e HERBST, 2003).

No século XIX o advento de produtos químicos sintéticos, incluindo a introdução do *índigo blue* sintéticos ( $C_{16}H_{10}N_2O_2$ ) para o mercado em 1897, produzindo a partir do ácido cloro acético e da anilina, levou as indústrias de corante índigo a adotarem redutores químicos em seus processos industriais. A estrutura química do *índigo* pode ser observada na Figura 5 (DOGAN e TURKDEMIR, 2005).



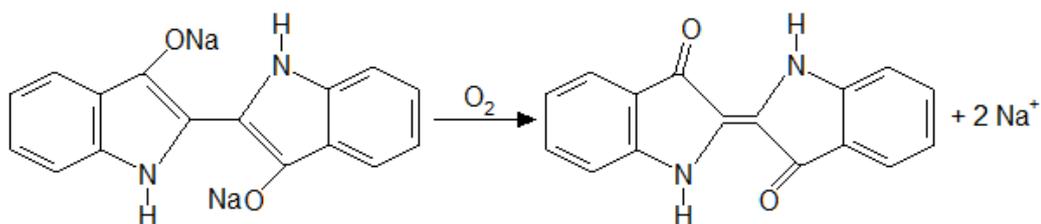
**FIGURA 5:** Estrutura química do corante *índigo blue*.  
Fonte: DOGAN e TURKDEMIR, 2005.

Diferentes métodos químicos foram explorados para a redução do *índigo* até que um deles, o método de cuba hidrossulfito, tornou-se padrão na indústria. O *índigo blue* (azul) é reduzido à forma *leucoíndigo* (verde) que, por sua vez, é fixado na fibra pela reoxidação com o ar, regenerando a forma original do corante (azul) sobre a fibra (Figura 6) (PASCHOAL e TREMILIOSI FILHO, 2005).



**FIGURA 6:** Reação de redução química do *índigo blue* a *leucoíndigo* pelo hidrossulfito de sódio.  
Fonte: PASCHOAL e TREMILIOSI FILHO, 2005.

O hidrossulfito de sódio é utilizado industrialmente como agente redutor do *índigo*, no processo de tingimento, assim como, prontamente mantém um potencial redox para assegurar que o corante esteja na forma *leucoíndigo*. Porém, o hidrossulfito de sódio é facilmente oxidado pelo oxigênio atmosférico (Figura 7) e a sua estabilidade, em solução aquosa alcalina, diminui rapidamente com o aumento da temperatura, mesmo na ausência de oxigênio. Por isso é necessário utilizar um excesso de tal produto (até 70% do total necessário), podendo conduzir a uma redução excessiva e destruição do corante (BLACKBURN, BECHTOLD e JOHN, 2009).



**FIGURA 7:** Representação da oxidação química do *leucoíndigo* a *índigo blue* na presença de oxigênio.

Fonte: PASCHOAL e TREMILIOSI FILHO, 2005.

A geração de produtos não regeneráveis de oxidação a partir do processo de redução de hidrossulfito de sódio provoca vários problemas na eliminação do banho de tingimento e da água de lavagem, pois o hidrossulfito de sódio é finalmente oxidado em sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), sulfitos ( $\text{SO}_3^{2-}$ ) e tiosulfatos ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ), cuja liberação pode ter efeitos ambientais prejudiciais. Estas preocupações ambientais levaram as indústrias de tingimento com o *índigo* a suspenderem o uso hidrossulfito de sódio e adotarem tecnologias mais limpas que envolvam hidrogenação catalítica e métodos eletroquímicos (BLACKBURN, BECHTOLD e JOHN, 2009).

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho experimental foi realizado na Estação Experimental de Tratamentos Biológicos de Esgoto Sanitário (EXTRABES) da Universidade Estadual da Paraíba, em Campina Grande – PB.

Neste trabalho, partículas de  $\text{TiO}_2$  foram preparados pelo método precursores poliméricos, utilizando condições distintas: diferentes temperaturas de calcinação e diferentes porcentagens do dopante prata. Foi estudada a composição de cada tipo de catalisador obtido, juntamente com atividades fotocatalítica na degradação do corante têxtil *Índigo Blue*.

### 4.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Para aperfeiçoar o processo da fotocatalise heterogênea, na degradação de corante, foi realizado o planejamento fatorial  $3^2$ , contendo dois fatores: porcentagem da prata no catalisador e a variação da temperatura de calcinação. Ademais foram analisados a três níveis, obtendo assim nove experimentos, que foram realizados em triplicatas, totalizando 27 experimentos.

O planejamento experimental, o tratamento estatístico dos dados e a construção de superfícies de respostas foram realizados com o auxílio do software estatístico Minitab 15<sup>R</sup>.

Na Tabela 5 são apresentados os fatores e os níveis do planejamento experimental  $3^2$ .

**Tabela 5:** Fatores e níveis do planejamento experimental  $3^2$ .

FATORES	Níveis		
Porcentagem da prata no catalisador (%)	0,0	0,25	0,50
Temperatura de calcinação do catalisador (°C)	600	700	800

Na Tabela 6 são apresentados os dados da geratriz do planejamento experimental  $3^2$  para a degradação do corante *Índigo blue*.

**Tabela 6:** Geratriz do planejamento experimental  $3^2$ .

Experimento	Temperaturas de calcinação do catalisador (°C)	Porcentagem da prata no catalisador (%)
E <sub>1</sub>	600	0,0
E <sub>2</sub>	700	0,0
E <sub>3</sub>	800	0,0
E <sub>4</sub>	600	0,25
E <sub>5</sub>	700	0,25
E <sub>6</sub>	800	0,25
E <sub>7</sub>	600	0,50
E <sub>8</sub>	700	0,50
E <sub>9</sub>	800	0,50

## 4.2 MÉTODO DE PREPARAÇÃO DO CATALISADOR

Os reagentes utilizados para a síntese do TiO<sub>2</sub> e do Ag/TiO<sub>2</sub>, bem como suas fórmulas e fornecedores estão descritos na Tabela 7.

**Tabela 7:** Reagentes utilizados na síntese dos catalisadores.

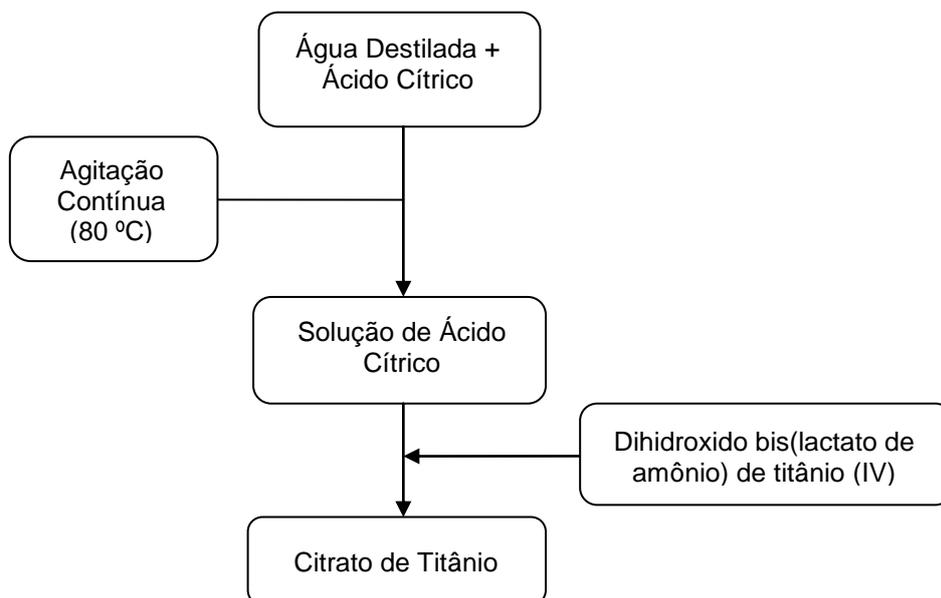
Reagente	Fórmula Química	Pureza (%)	Fornecedor
Dihidroxido bis(lactato de amônio) de titânio(IV)	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Ti	-	Sigma
Ácido cítrico	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	99,5	Vetec
Etilenoglicol	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	99,5	Vetec
Nitrato de prata	AgNO <sub>3</sub>	99,8	Cennabras

### 4.2.1 Preparação do Citrato de Titânio

O ácido cítrico foi dissolvido em água, sob agitação constante, e aquecido a aproximadamente 80 °C. Após a solubilização do ácido cítrico, foi adicionado

lentamente o dihidróxido bis (lactato de amônio) de titânio (IV) sob constante agitação mecânica constante e aquecimento.

Uma relação de 3 mols de ácido cítrico para 1 mol de  $Ti^{4+}$  foi usada para garantir que todo metal participe da formação do citrato de titânio. A quantidade de titânio foi gravimetricamente determinada como  $TiO_2$ . Na Figura 8 são apresentadas as etapas da síntese do citrato de titânio.



**FIGURA 8:** Fluxograma da síntese do citrato de titânio.

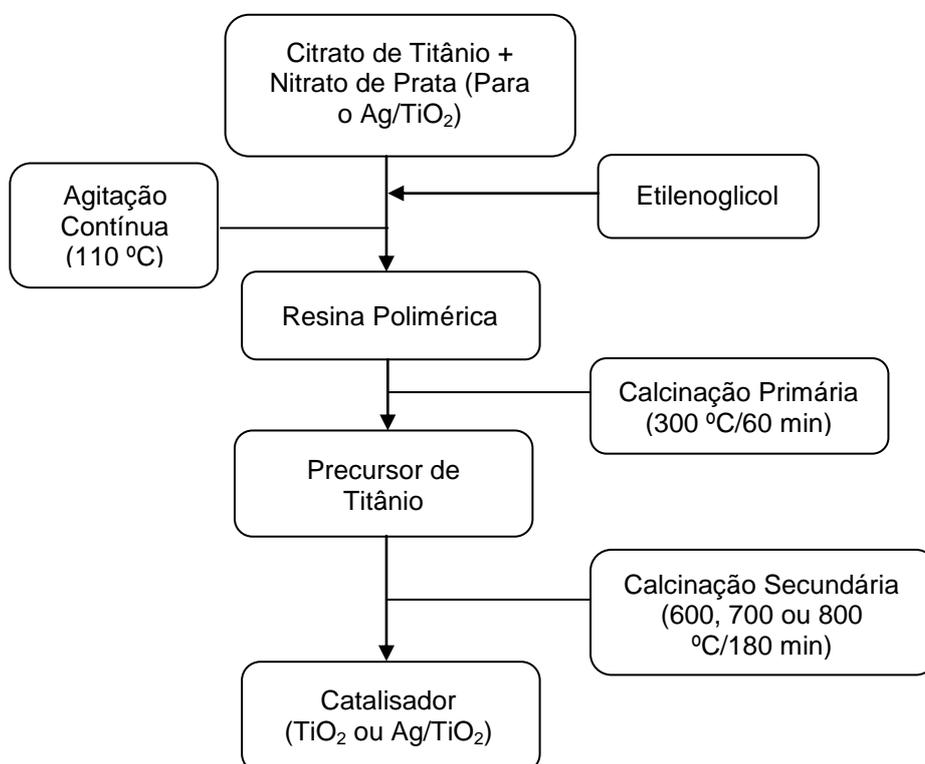
#### 4.2.2 Preparação das Resinas

As resinas foram preparadas sob agitação e aquecimento constante, a uma temperatura de aproximadamente 110 °C. Adicionando-se ao citrato de titânio, o nitrato de prata, para o  $TiO_2$  dopado com a prata, e por último o etilenoglicol. A relação em massa entre o ácido cítrico e o etilenoglicol foi de 60:40. O fluxograma está apresentado na Figura 9.

### 4.2.3 Síntese dos Catalisadores

Para a obtenção dos catalisadores, as resinas foram calcinadas a 300 °C por 60 min, em forno tipo mufla, a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>. Durante este tratamento térmico ocorreu à degradação parcial do polímero, na qual o material resultante foi denominado de precursor. Os precursores foram desagregados em almofariz e pistilo de ágata.

Posteriormente, calcinaram-se os precursores nas temperaturas de 600, 700 ou 800 °C, respectivamente, por 180 min em forno tipo mufla a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup> (Figura 9).



**FIGURA 9:** Fluxograma da síntese do TiO<sub>2</sub> ou Ag/TiO<sub>2</sub> pelo método dos precursores poliméricos.

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Os catalisadores obtidos pelo método dos precursores poliméricos foram caracterizados utilizando as técnicas de termogravimetria (TG), análise térmica diferencial (DTA), difração de raios X (DRX) e espectroscopia vibracional na região do infravermelho.

As propriedades estruturais dos materiais, monitoradas em função da temperatura, da determinação dos parâmetros cristalográficos e das fases cristalográficas anatase e rutilo, foram estudadas devido à importância de se compreender e melhorar as propriedades dos catalisadores desenvolvidos.

Os ensaios térmicos e cristalográficos foram realizadas no laboratório de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG); ao passo que a análise de espectroscopia vibracional na região do infravermelho foi realizada no laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM), da Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

#### 4.3.1 Análise Termogravimétrica

As curvas termogravimétricas foram obtidas em uma termobalança, modelo SHIMADZU TGA-50, em atmosfera de ar sintético com cadinho de alumina, fluxo de 50 mL.min<sup>-1</sup> e razão de aquecimento de 20 °C.min<sup>-1</sup>, na faixa de temperatura que varia da ambiente até 1000 °C.

#### 4.3.2 Difração de Raios X (DRX)

As amostras dos catalisadores foram caracterizadas estruturalmente com o auxílio de um difratômetro de raios X SHIMADZU (modelo XRD 6000), utilizando-se fonte de radiação monocromática Cu-K $\alpha$  de  $\lambda=1,54^\circ$ , com tensão de 40 kV e uma

corrente de 30 mA. As medidas varreram a faixa de 20 e 80° (2 $\theta$ ), com passo de 0,02°.

Para identificação das fases cristalográficas utilizou-se o programa (Pmgr) da Shimadzu e banco de dados JCPDF (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

#### 4.3.3 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Os modos vibracionais nas amostras, na região do infravermelho, foram obtidas entre 4000 e 400 cm<sup>-1</sup>. As amostras foram compactadas em forma de pastilhas com a adição de KBr e analisadas em um espectrofotômetro marca Bomem, modelo MB –102.

#### 4.4 REATOR FOTOCATALÍTICO

A atividade fotocatalítica do dióxido de titânio fonte a degradação do corante *índigo blue*, sob radiação artificial visível, foi medida em um reator fotocatalítico constituído por uma câmara de madeira com 1,0x0,65x0,60 m (Figura 10).

No interior do reator foram acopladas dez lâmpadas fluorescentes *LB*, do tipo FL T8 de 20 W e cor de 6500 K, que emitirão luz visível. Além disso, no interior da câmara foram inseridos três agitadores magnéticos, FISATOM, modelo 751, que sobre estes foram postos três béqueres de 1L, a distância fixa de 0,11 m das lâmpadas fluorescentes.



**FIGURA 10:** Reator fotocatalítico.

#### 4.5 METODOLOGIAS ANALÍTICAS

Para a obtenção de dados confiáveis, realizaram-se experimentos em triplicatas, mantendo-se fixos os seguintes parâmetros: concentração do catalisador em  $0,25 \text{ g.L}^{-1}$ , pH do corante em 7,00 e concentração inicial do corante a  $25 \text{ mg.L}^{-1}$  a temperatura ambiente.

##### 4.5.1 Medição do pH

O pH do corante *índigo blue* foi medido usando-se um eletrodo combinado de vidro e prata/cloreto de prata, em um potenciômetro (Tecnal Tec-3MP), conforme indicado pelo *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005).

#### 4.5.2 Espectrofotometria

As medidas de absorvância do corante foram realizadas em um espectrofotômetro COLEMAN, modelo 35-D, com precisão fotométrica de aproximadamente 2,0%T, utilizando-se cubeta de quartzo para o experimento.

#### 4.5.3 Estabilização das Lâmpadas

Antes de iniciar cada ensaio, a lâmpada foi pré-aquecida por 30 min para obter uma intensidade de luz constante. O tempo necessário para estabilização da lâmpada foi determinado por um radiômetro digital modelo VLX-09811 (série) da *Cole-Parmer Instruments*.

### 4.6 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

#### 4.6.1 Preparação do Corante

O corante utilizado na atividade fotocatalítica foi o *índigo blue* sintético SIGMA, reduzido com ácido sulfúrico concentrado e preparado na concentração de 25 mg.L<sup>-1</sup>. O pH 7,0 foi ajustado usando solução de hidróxido de sódio (NaOH). Determinou-se o pico de absorção máximo do corante na faixa de comprimento de onda ( $\lambda$ ) de 400 a 700 nm em um espectrofotômetro COLEMAN e modelo 35-D, determinando-se o comprimento de onda no qual ocorrerá a máxima absorção pelo corante.

#### 4.6.2 Atividade Fotocatalítica

Foi adicionado em cada béquer 0,5 L da solução do corante, a  $25 \text{ mg.L}^{-1}$ , seguida de 0,25 g do catalisador. Tal mistura foi mantida no escuro (sem a irradiação visível) sob agitação magnética, para promover uma completa homogeneização do catalisador em suspensão, por 90 min.

Retirou-se, posteriormente, uma alíquota de 10 mL em intervalos de 15 min por período de 120 minutos, e esta foi submetida ao processo de centrifugação a uma velocidade de 3.000 rpm, por 10 minutos. Decorrido o tempo de centrifugação, a absorbância da solução resultante do *Índigo Blue* foi medida por espectrofotometria. Verificou-se que o tempo de 45 min foi suficiente para que o equilíbrio referente à adsorção das moléculas orgânicas pelo catalisador fosse atingido.

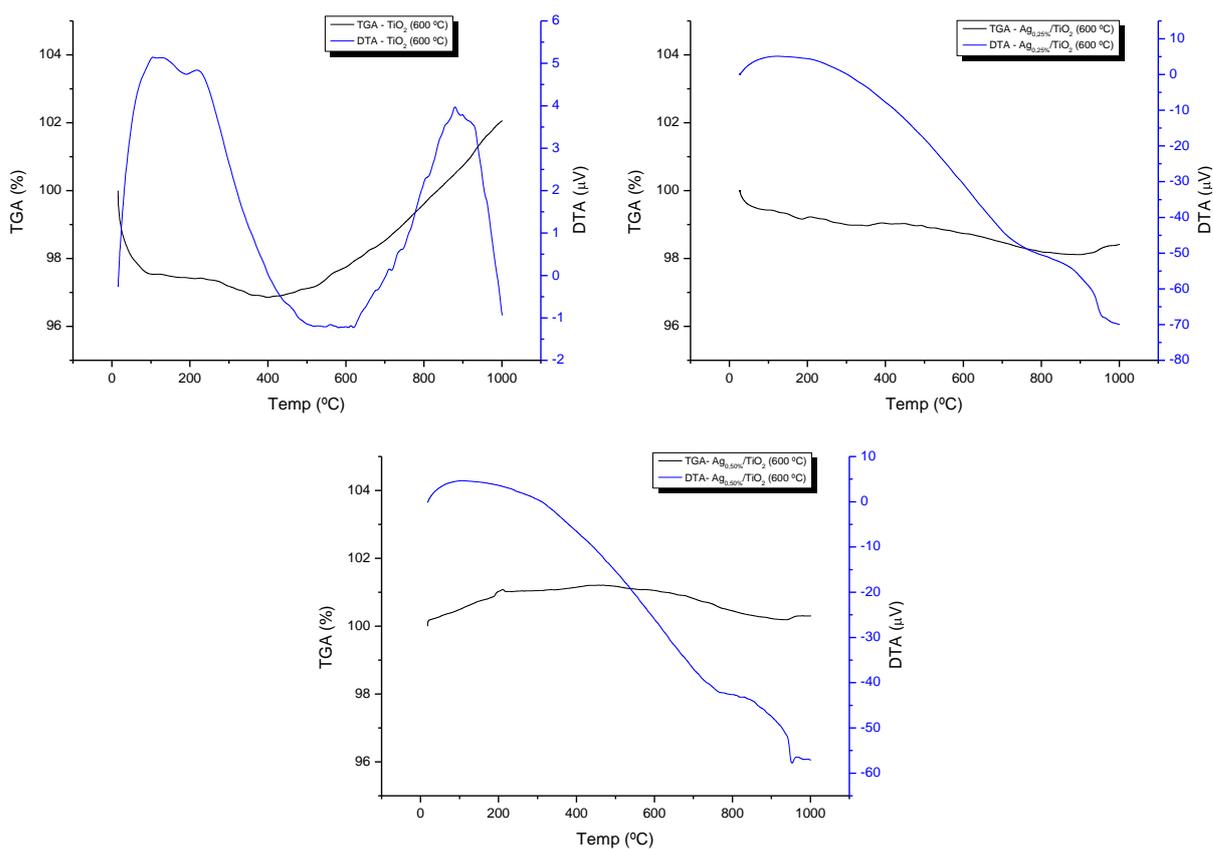
O teste de adsorção foi importante para garantir que, ao ser iniciada a reação, através do acionamento das lâmpadas, esteja-se acompanhando o desaparecimento do *índigo blue* por degradação fotocatalítica, sem a influência da adsorção.

Após atingir o tempo de adsorção as lâmpadas foram ligadas, iniciando assim, os testes de fotoreação, mantendo o mesmo procedimento citado anteriormente.

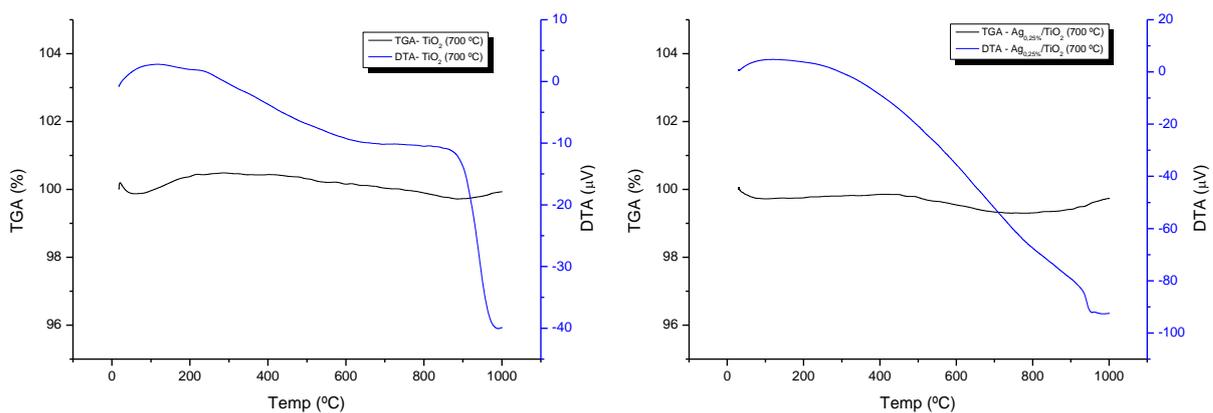
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Nas Figuras 11 a 13, pode-se observar a variação de massa e temperatura nas amostras de  $\text{TiO}_2$ , em função da temperatura.



**FIGURA 11:** Curvas TGA/DTA dos catalisadores  $\text{TiO}_2$  calcinados a 600 °C.



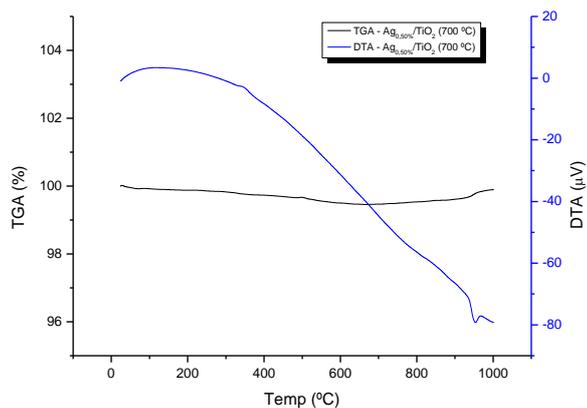


FIGURA 12: Curvas TGA/DTA dos catalisadores  $\text{TiO}_2$  calcinados a 700 °C.

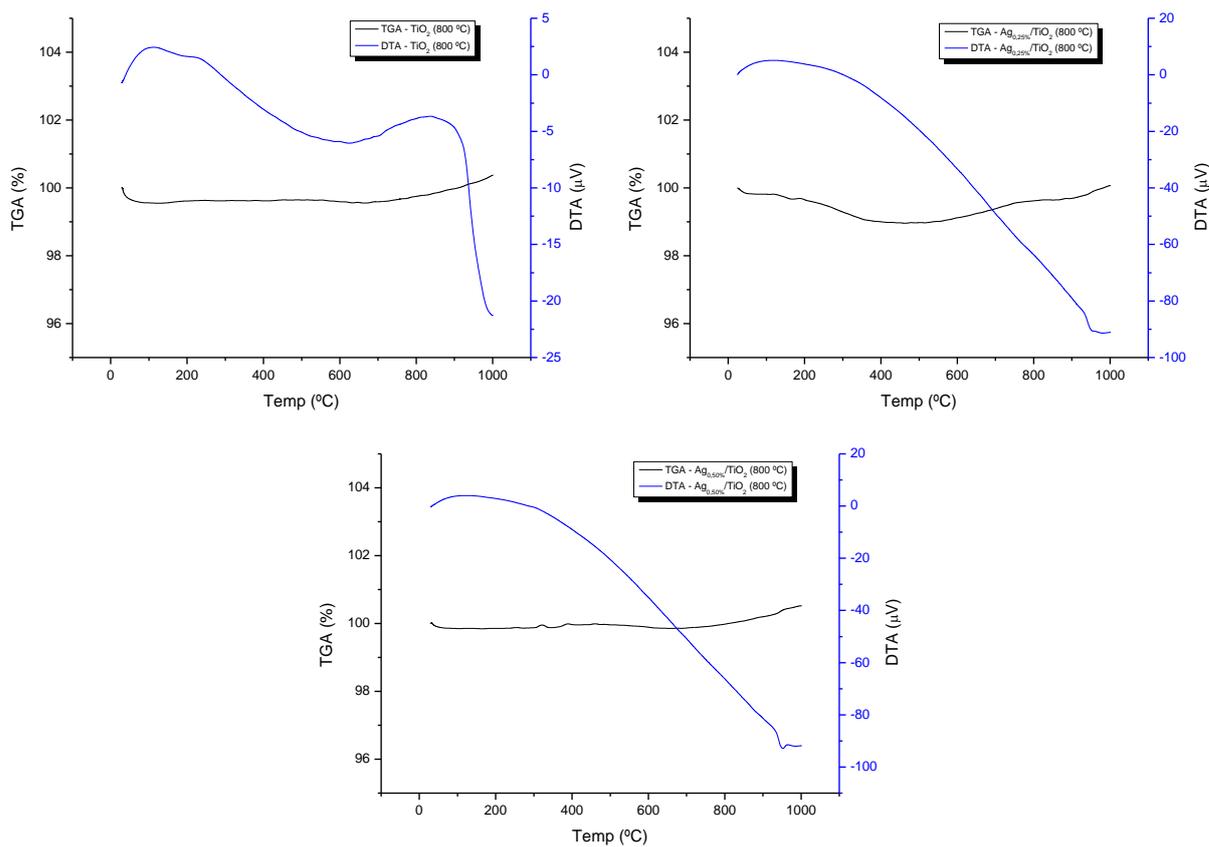


FIGURA 13: Curvas TGA/DTA dos catalisadores  $\text{TiO}_2$  calcinados a 800 °C.

Os principais eventos de variação de massa e temperatura dos catalisadores  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$ , estão descritos na Tabela 8.

**Tabela 8:** Dados obtidos a partir da análise das curvas TGA/DTA.

AMOSTRAS	TGA			DTA	
	EVENTO		VARIAÇÃO DE MASSA	T <sub>pico</sub> (°C)	ΔH (kJ.g <sup>-1</sup> )
	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	(%)		
TiO <sub>2</sub> (0% Ag) – 600 °C	16,58	431,60	-2,226	104,21	2,50
	431,60	998,50	4,898	880,09	1,51
TiO <sub>2</sub> (0,25% Ag) – 600 °C	26,43	337,22	-0,997	128,64	1,31
	337,22	439,08	0,037	337,22	0,02
	439,08	903,53	-0,086	439,66	-1,84
TiO <sub>2</sub> (0,50% Ag) – 600 °C	903,53	999,56	0,295	903,60	-0,15
	17,68	469,39	1,146	107,80	2,48
	469,39	932,85	-0,991	469,46	-1,20
TiO <sub>2</sub> (0,50% Ag) – 600 °C	932,85	999,81	0,093	956,74	-0,13
	21,69	67,51	-0,162	67,49	0,01
	67,51	298,94	0,566	113,43	0,24
TiO <sub>2</sub> (0% Ag) – 700 °C	298,94	895,78	-0,728	299,02	-0,83
	895,78	993,83	0,162	992,61	-0,27
	30,80	110,87	-0,237	30,92	0,02
TiO <sub>2</sub> (0,25% Ag) – 700 °C	110,87	427,68	0,105	116,82	0,66
	427,68	792,64	-0,553	427,70	0,19
	792,64	999,78	0,421	949,96	-0,13
TiO <sub>2</sub> (0,50% Ag) – 700 °C	26,26	676,40	-0,547	116,98	2,64
	676,40	986,58	0,413	951,04	-0,03
TiO <sub>2</sub> (0% Ag) – 800 °C	29,09	103,98	-0,405	103,42	0,00
	103,98	516,17	0,081	116,83	0,13
	516,17	649,70	-0,081	628,11	-0,02
	649,70	995,13	0,756	838,03	1,97
TiO <sub>2</sub> (0,25% Ag) – 800 °C	26,70	508,30	-0,843	121,55	2,83
	508,30	998,66	0,896	984,55	-0,70

**Continuação da Tabela 8:** Dados obtidos a partir da análise das curvas TGA/DTA.

AMOSTRAS	TGA			DTA	
	EVENTO		VARIAÇÃO DE MASSA	T <sub>pico</sub> (°C)	ΔH (kJ.g <sup>-1</sup> )
	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	(%)		
TiO <sub>2</sub> (0,50% Ag) – 800 °C	29,15	283,45	-0,118	124,25	0,37
	283,45	347,89	0,020	283,16	0,01
	347,89	682,89	-0,039	347,52	0,36
	682,89	999,89	0,650	949,29	-0,53

De acordo com a Tabela 8, não ocorre variação significativa de perda de massa durante o processo de aquecimento programado.

Observa-se que em todas as amostras, a partir de 560 °C, nenhuma perda de massa é observada. Isso significa que TiO<sub>2</sub> obtido é livre de resíduos voláteis quando os produtos são aquecidos até esse patamar, conforme verificado por Silva Filho (2007).

Ressalta-se que as pequenas variações de aumento/diminuição de massa em todas as amostras analisadas, devem-se às entradas/saídas de alguns gases adsorvidos na superfície dos pós, decorrentes da reorganização estrutural dos cristais, constante, com o aumento da temperatura, fato este demonstrado pelas variações de energia apresentados na análise DTA (SURESH, 1998).

As curvas DTA apresentam picos exotérmicos, com exceção da amostra de TiO<sub>2</sub> (600 °C) (Figura 9), indicando a liberação de energia, seja por oxidação ou por outra reação de decomposição. Contudo, verificam-se que todas as amostras de catalisadores apresentam picos endotérmicos, geralmente associados a transições de fase (MOTHÉ e AZEVEDO, 2002).

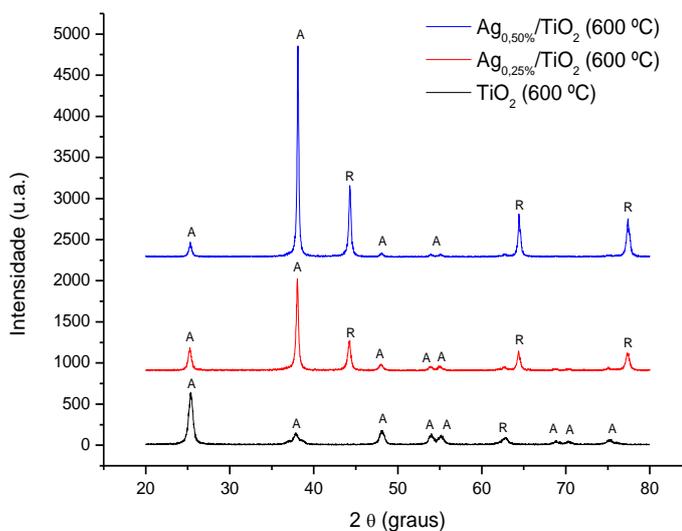
## 5.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Analisando os difratogramas de raios X (Figuras 14 - 16), pode-se verificar as fases anatase e rutilo para as amostras de TiO<sub>2</sub>, sem dopante e dopado com o metal

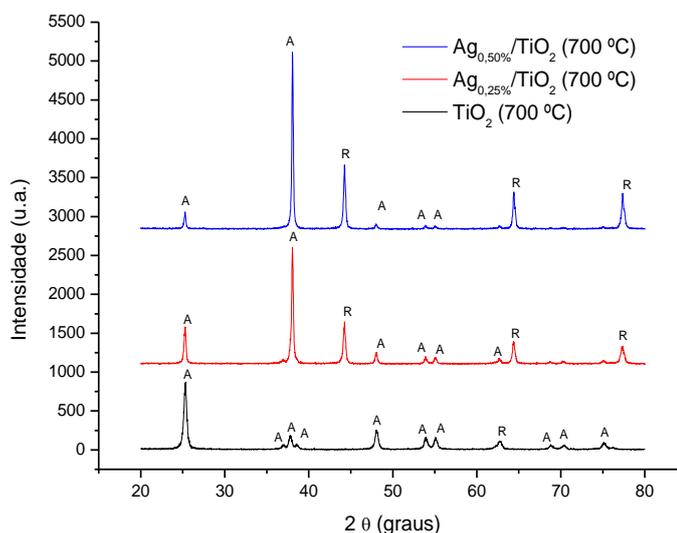
prata a 0,25 e 0,50%, a diferentes temperaturas de calcinação. Os difratogramas analisados indicam que as fases presentes são anatase (A) e rutilo (R), sendo a primeira é menos densa em relação à segunda. A estrutura rutilo é a fase mais estável para o  $\text{TiO}_2$  sendo desejado para aplicações em temperaturas acima de  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  (VIEIRA, 2007).

A identificação das fases, bem como dados referentes a elas, foi extraída das fichas JCPDS 00-021-1272 para a fase anatase e 00-021-1276 para a fase rutilo.

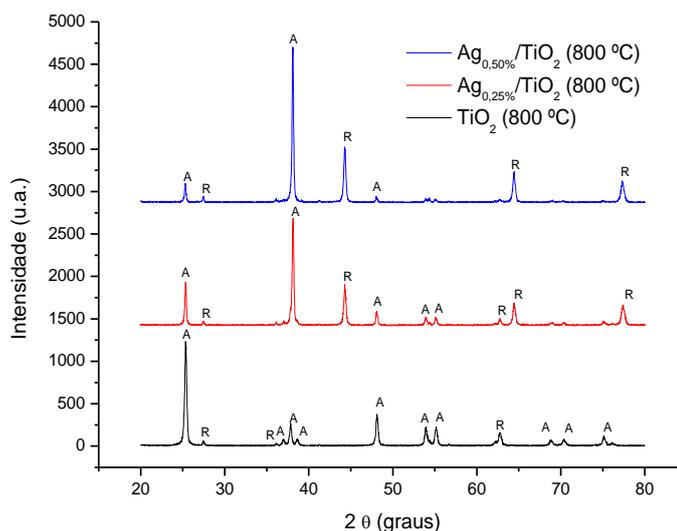
Para as amostras de  $\text{TiO}_2$  sem dopante, na temperatura de  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , há coexistência das duas fases. Com a adição da prata, como dopante, observa-se a coexistência das mesmas fases. Entretanto, verifica-se o aumento da fase rutilo para o  $\text{TiO}_2$  dopado com 0,50% de Ag.



**FIGURA 14:** Difratogramas de raios X dos catalisadores  $\text{TiO}_2$  calcinados a  $600\text{ }^\circ\text{C}$ .



**FIGURA 15:** Difratogramas de raios X dos catalisadores  $\text{TiO}_2$  calcinados a  $700\text{ }^\circ\text{C}$ .



**FIGURA 16:** Difratomogramas de raios X dos catalisadores  $\text{TiO}_2$  calcinados a 800 °C.

Analisando as Figuras 14 a 16 observa-se que a porcentagem da fase rutilo aumenta com aumento da temperatura e para a fase anatase é observado o comportamento inverso, devido à tendência do  $\text{TiO}_2$  se manter na sua forma mais estável (rutilo). O aparecimento de picos de difração 44,3, 64,4 e 77,4, nas amostras de  $\text{TiO}_2$  dopado, são correspondentes a formação da fase de  $\text{Ag}_2\text{O}$  de acordo com a ficha JCPDS 04-0783.

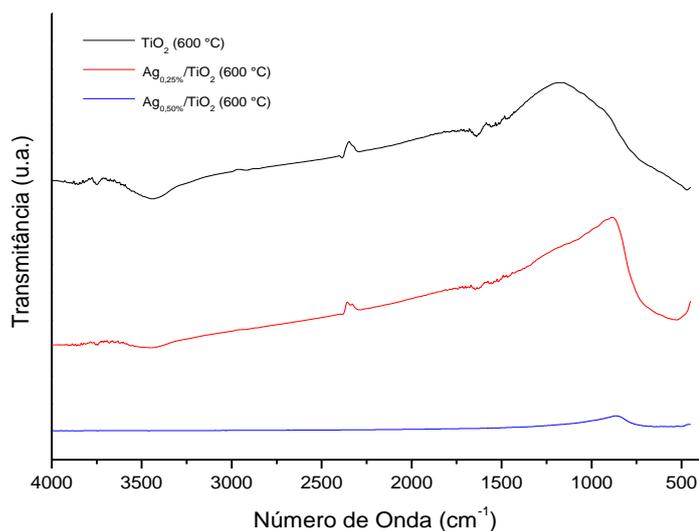
Observa-se uma evolução da fase rutilo ocasionado pela interferência do íon dopante ( $\text{Ag}^+$ ) na matriz, contudo prevaleceu a fase anatase. Isto sugere que a prata foi possivelmente dispersa sobre a superfície de  $\text{TiO}_2$  e parcialmente dopado no reticulado do  $\text{TiO}_2$  (HAN *et al.*, 2012; SRIWONG *et al.*, 2012).

De acordo com Matteucci (2006) a reação de transição de fase é fortemente afetada pela presença dos íons dopantes, pois estes proporcionaram aumento da concentração de vacâncias de oxigênio, pela temperatura de calcinação.

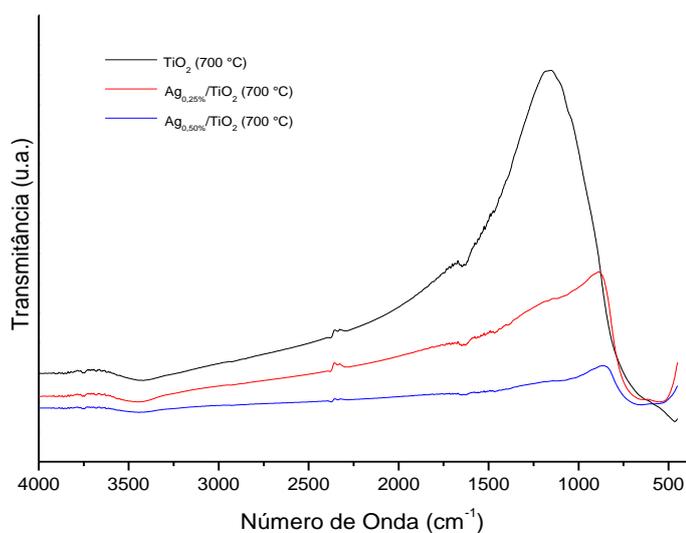
Neste trabalho, as amostras de  $\text{TiO}_2$  sem dopante, sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos, apresentaram somente a fase anatase em 600 e 700 °C. Já a fase rutilo aparece a 800 °C, conforme relatado em trabalhos anteriores (CASALI, 2001; ZENATTI, 2001). Observa-se que a adição da prata acelera o aparecimento da fase rutilo, isto porque a dopagem gera vacâncias de oxigênio que favorece a transição de fase, conforme observado em outras pesquisas (ASHKARRAN *et al.*, 2011; UBONCHONLAKATE, SIKONG e SAITO, 2012).

### 5.3 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

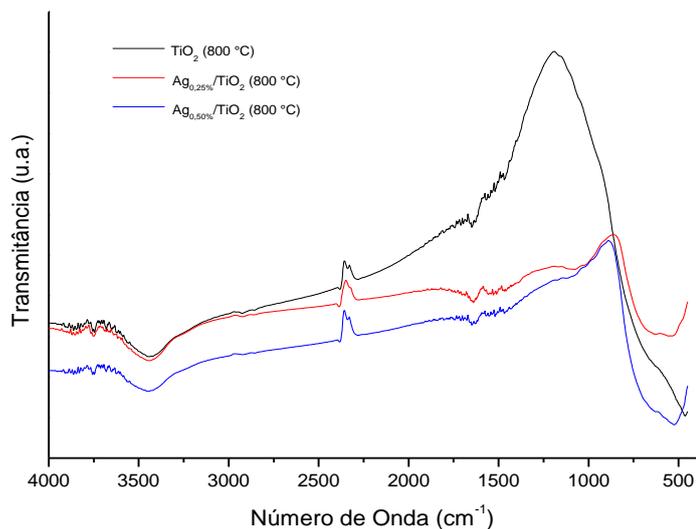
As análises espectroscópicas na região do infravermelho foram realizadas nas amostras de  $\text{TiO}_2$  dopado com 0, 0,25 e 0,50% de Ag, calcinados nas temperaturas de 600, 700 e 800 °C. Os espectros de infravermelho, obtidos nesta pesquisa são apresentados nas Figuras 17 a 19.



**Figura 17:** Espectros de transmitância na região do infravermelho dos catalisadores  $\text{TiO}_2$  calcinados a 600 °C.



**Figura 18:** Espectros de transmitância na região do infravermelho dos catalisadores  $\text{TiO}_2$  calcinados a 700 °C.



**Figura 19:** Espectros de transmitância na região do infravermelho dos catalisadores  $\text{TiO}_2$  calcinados a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ .

Analisando as Figuras 17 a 19 observa-se nos espectros obtidos uma banda em torno de  $1630\text{ cm}^{-1}$  indicando a presença de moléculas de água adsorvida na superfície dos pós. O grupo hidróxido (O-H vibrações de estiramento assimétrica e simétrica) exibiu picos de absorção em cerca de  $3425\text{ cm}^{-1}$ , o qual se distingue do grupo H-O-H (PARK *et al.*, 2011; ZHOU *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2012).

Em torno de  $1100\text{ cm}^{-1}$  os pós de  $\text{TiO}_2$ , calcinados a  $600$ ,  $700$  e  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , apresentam estiramentos relacionados à presença de hidroxilas. Os pós de  $\text{TiO}_2$  (0,25 e 0,50% Ag) apresentaram mudança da sua transmitância vibracionais entre  $1100$  à  $860\text{ cm}^{-1}$ , decorrente da adição da prata como dopante (BRACONNIER *et al.*, 2009).

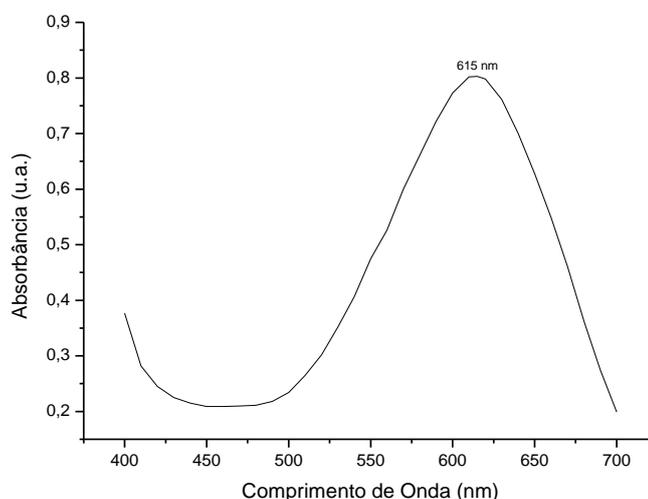
Ausência de bandas no espectro de infravermelho na região de  $1300$ - $1700\text{ cm}^{-1}$  é uma evidência que a superfície das amostras dos pós não contém moléculas adsorvidas de  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{CO}$  (VIEIRA, 2007).

Segundo Yu *et al.* (2006) os modos normais do  $\text{TiO}_2$  surge como bandas largas, alusivas aos modos do estiramento Ti-O ( $550 - 653\text{ cm}^{-1}$ ) e Ti-O -Ti ( $436 - 495\text{ cm}^{-1}$ ).

Observa-se que o aumento da temperatura de calcinação promoveu a obtenção de bandas vibracionais com maior definição. Essa mudança pode estar relacionada à transição de fase de anatase para rutilo, que é uma estrutura mais ordenada (CHOI, *et al.* 2007; PARK, *et al.* 2011).

#### 5.4 ABSORBÂNCIA DO CORANTE ÍNDIGO BLUE

O pico de absorção máximo do corante *índigo blue*, apresentou a absorbância máxima em 615 nm, de acordo com os dados apresentados na Figura 20.



**FIGURA 20:** Curva de absorção máxima do corante *índigo blue*.

#### 5.5 DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE ADSORÇÃO

Os testes de adsorção na ausência de luz foram realizados para determinar o tempo mínimo de contato entre o corante *índigo blue* e o catalisador, para que fosse atingido o equilíbrio entre a adsorção e a dessorção na superfície do catalisador, sob pH 7. Tais testes são importantes para garantir que, ao ser iniciada a reação, esteja-se acompanhando o desaparecimento do corante através de sua degradação fotocatalítica, sem a influência da adsorção. Os resultados destes testes estão apresentados nas Figuras 21 a 23.

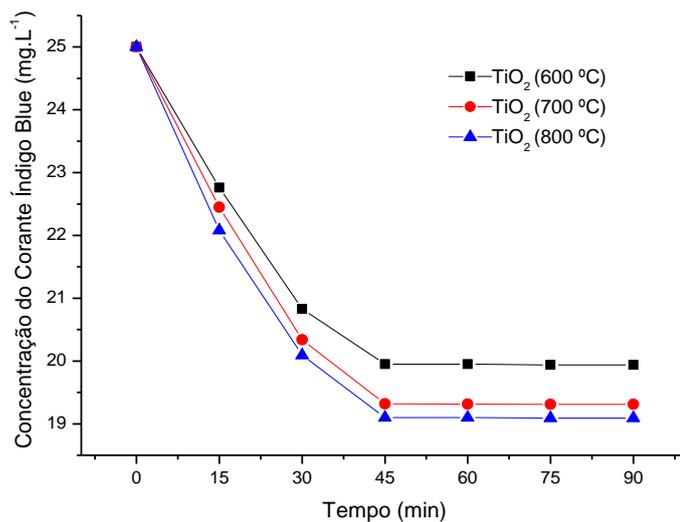


FIGURA 21: Adsorção do corante *índigo blue* na superfície dos catalisadores TiO<sub>2</sub>.

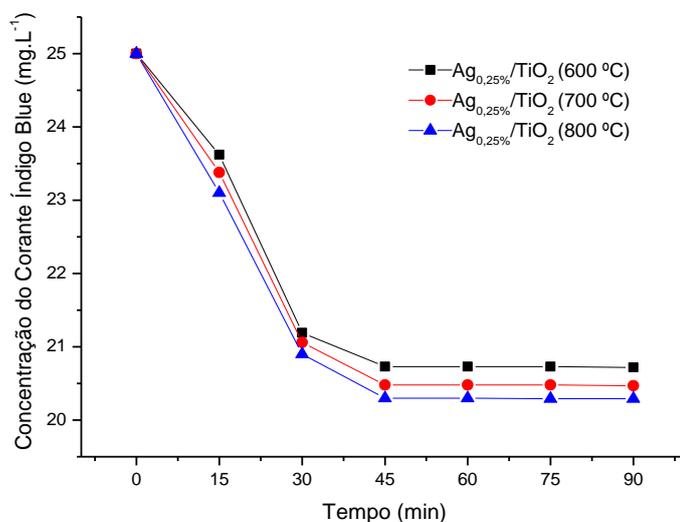


FIGURA 22: Adsorção do corante *índigo blue* na superfície dos catalisadores Ag<sub>0,25%</sub>/TiO<sub>2</sub>.

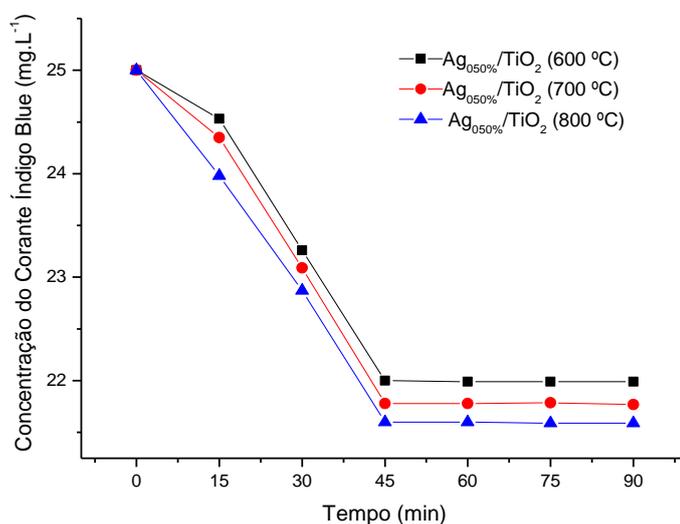
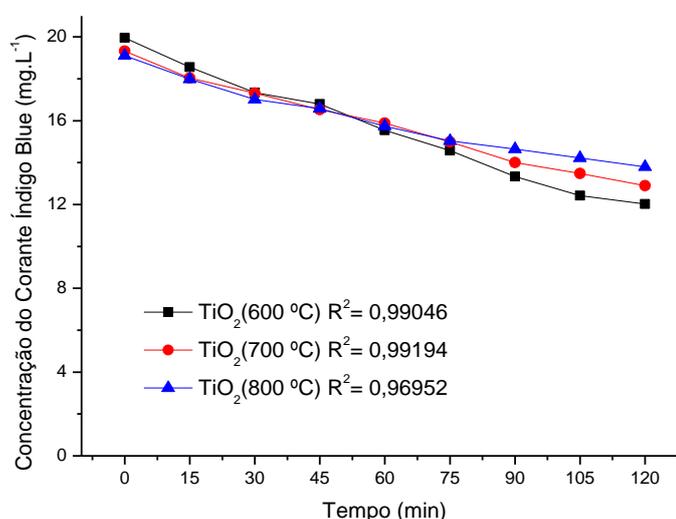


FIGURA 23: Adsorção do corante *índigo blue* na superfície dos catalisadores Ag<sub>0,50%</sub>/TiO<sub>2</sub>.

Observa-se nas Figuras 21 a 23 que o corante *índigo blue* é adsorvido a superfície dos catalisadores e o equilíbrio de adsorção e dessorção foi alcançado em 45 min. Assim sendo, em todos os experimentos, a solução de corante passou a ser mantida no escuro, sob agitação, por 45 min. Decorrido este tempo, a concentração de equilíbrio da solução de corante foi determinada e tomada como sendo a concentração inicial do mesmo para o início da atividade fotocatalítica.

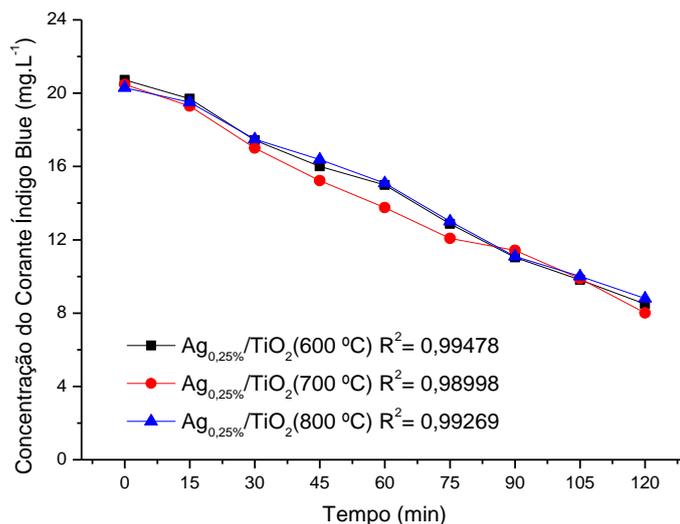
## 5.6 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

Nas Figuras 24 a 26 são apresentados os perfis das concentrações do corante *índigo blue* ao longo da reação de degradação.



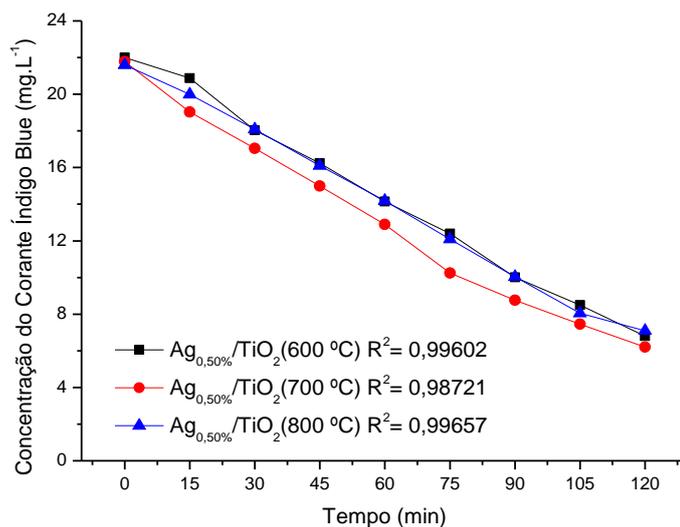
**FIGURA 24:** Degradação do corante *índigo blue* com o TiO<sub>2</sub> a 600, 700 e 800 °C.

Analisando os resultados da Figura 24, observa-se que houve um decréscimo linear na eficiência de remoção da concentração do corante *índigo blue* com o aumento da temperatura de calcinação para o TiO<sub>2</sub>, de 39,75, 33,23 e 27,75% nas temperaturas de calcinação de 600, 700 e 800°C, respectivamente, o que pode ser explicado pelo surgimento da fase rutilo, com o aumento da temperatura de calcinação.



**FIGURA 25:** Degradação do corante *índigo blue* com o  $\text{Ag}_{0,25\%}/\text{TiO}_2$  a 600, 700 e 800 °C.

Analisando os dados da Figura 25, observa-se que o  $\text{Ag}_{0,25\%}/\text{TiO}_2$  (700 °C) apresentou maior eficiência de remoção da concentração do corante *índigo blue* (60,89%), seguido dos  $\text{Ag}_{0,25\%}/\text{TiO}_2$  (600 e 800 °C) com 59,00 e 56,65%, respectivamente.



**FIGURA 26:** Degradação do corante *índigo blue* com o  $\text{Ag}_{0,50\%}/\text{TiO}_2$  a 600, 700 e 800 °C.

Analisando os dados da Figura 26, observa-se que o  $\text{Ag}_{0,50\%}/\text{TiO}_2$  (700 °C) apresentou maior eficiência de remoção da concentração do corante *índigo blue* (71,53%), seguido dos  $\text{Ag}_{0,50\%}/\text{TiO}_2$  (600 e 800 °C) com 69,09 e 67,13%, respectivamente.

## 5.7 CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE *ÍNDIGO BLUE*

A variável utilizada para a avaliação da dessorção do corante *índigo blue* foi à velocidade da reação de pseudo-primeira ordem,  $k_{ap}$  ( $\text{min}^{-1}$ ), ao qual o valor de  $k_{ap}$  foi calculado por:

$$\frac{dC}{dt} = kK C_A = k_{ap} C_A \quad (\text{Eq. 10})$$

Integrando a equação 10, tem-se:

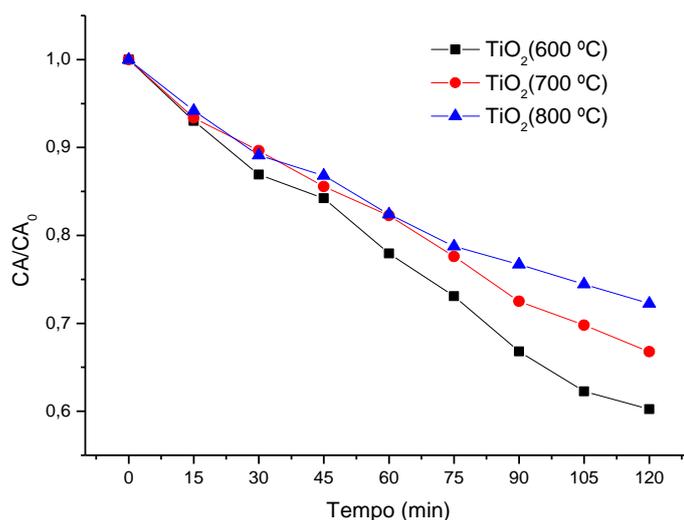
$$\ln\left(\frac{C_{A0}}{C_A}\right) = k_{ap} \cdot t \quad (\text{Eq. 11})$$

De acordo com a equação 11 tem-se que  $C_A$  representa a concentração do corante em um determinado tempo “ $t$ ” qualquer, onde  $t$  está expresso em minutos. Em relação a  $C_{A0}$  este representa à concentração do corante no  $t$  igual a zero. A partir desta relação foram construídos gráficos de  $\ln(C_{A0}/C_A)$  em função do tempo, onde tem-se o valor de  $k_{ap}$  a partir do coeficiente angular da reta. A veracidade da aproximação da cinética de pseudo-primeira ordem é verificada pelo coeficiente de correlação das retas (AO *et al.*, 2008).

### 5.7.1 Efeito da Temperatura de Calcinação do Catalisador

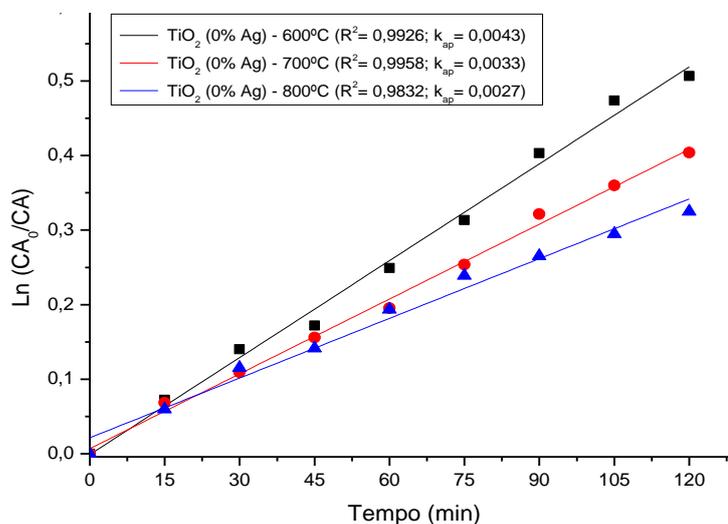
#### 5.7.1.1 Catalisador $\text{TiO}_2$

Na Figura 27 é apresentado o perfil da concentração do corante no decorrer da reação de degradação, com o uso dos catalisadores  $\text{TiO}_2$ .



**FIGURA 27:** Perfil da concentração do corante *índigo blue* com o uso dos catalisadores  $\text{TiO}_2$ .

A linearização da curva da Figura 27 é apresentada na Figura 28 que relacionou o  $\ln(C_{A0}/C_A)$  com o tempo de reação.

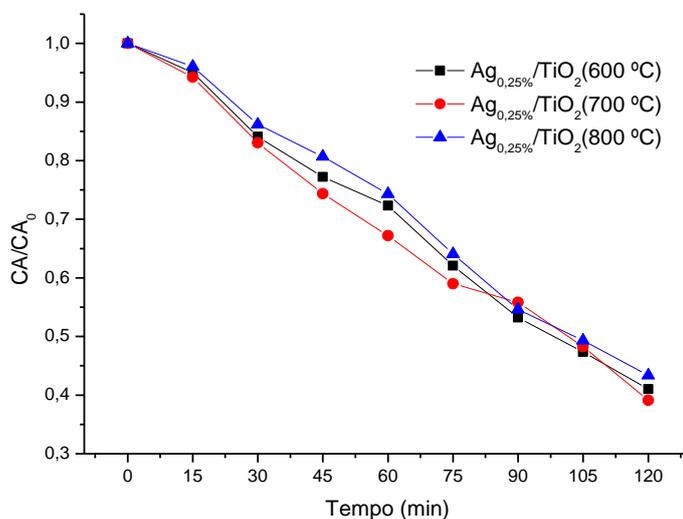


**FIGURA 28:** Linearização do perfil da concentração do corante *índigo blue* com o uso dos catalisadores  $\text{TiO}_2$ .

Analisando os dados da Figura 28, observa-se que os coeficientes de correlação dos catalisadores  $\text{TiO}_2$  calcinados a 600, 700 e 800 °C são respectivamente: 0,9926, 0,9958 e 0,9832, confirmando que a reação de degradação do corante *índigo blue* aproxima-se de cinética de pseudo-primeira ordem. Observa-se que os valores da constante cinética aparente ( $k_{ap}$ ), para os catalisadores  $\text{TiO}_2$ , diminuem com o aumento da temperatura de calcinação, indicando que o  $\text{TiO}_2$  calcinado a 600 °C apresenta velocidade de degradação maior em relação aos catalisadores  $\text{TiO}_2$  calcinados a 700 e 800 °C.

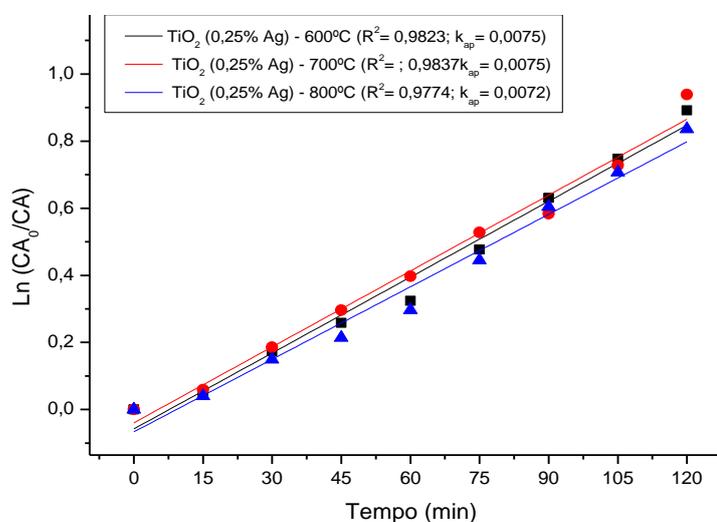
### 5.7.1.2 Catalisador $\text{Ag}_{0,25\%}/\text{TiO}_2$

Na Figura 29 é apresentado o perfil da concentração do corante no decorrer da reação de degradação, com o uso dos catalisadores  $\text{Ag}_{0,25\%}/\text{TiO}_2$ .



**FIGURA 29:** Perfil da concentração do corante *índigo blue* com o uso dos catalisadores  $\text{Ag}_{0,25\%}/\text{TiO}_2$ .

A linearização da curva da Figura 29 é apresentada na Figura 30 que relacionou o  $\ln(C_{A0}/C_A)$  com o tempo de reação.

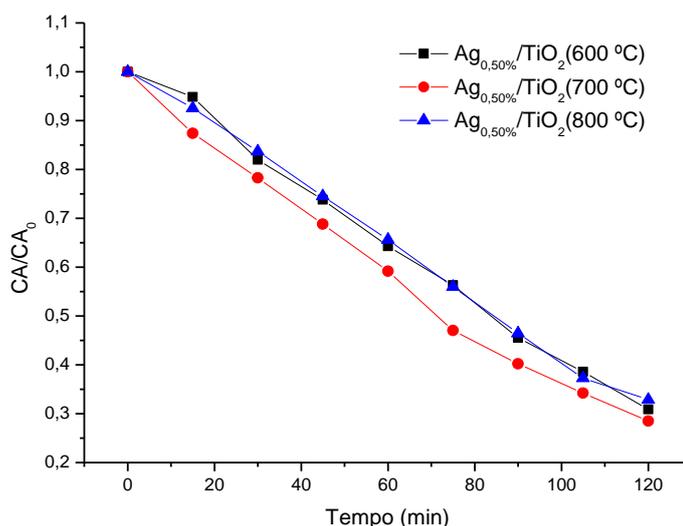


**FIGURA 30:** Linearização do perfil da concentração do corante *índigo blue* com o uso dos catalisadores  $\text{Ag}_{0,25\%}/\text{TiO}_2$ .

Conforme os dados apresentados na Figura 30, os coeficientes de correlação dos catalisadores  $\text{Ag}_{0,25\%}/\text{TiO}_2$  calcinados a 600, 700 e 800 °C são respectivamente 0,9823, 0,9837 e 0,9774, novamente sugerindo que a reação de degradação do corante *índigo blue* segue uma de cinética de pseudo-primeira ordem. Observa-se que os valores da constante cinética aparente ( $k_{ap}$ ), para os catalisadores  $\text{Ag}_{0,25\%}/\text{TiO}_2$ , calcinados a 600, 700 e 800 °C, são 0,0075, 0,0075 e 0,0072 respectivamente. O  $\text{Ag}_{0,25\%}/\text{TiO}_2$  calcinado a 600 e a 700 °C apresentam velocidade de degradação na reação fotocatalítica.

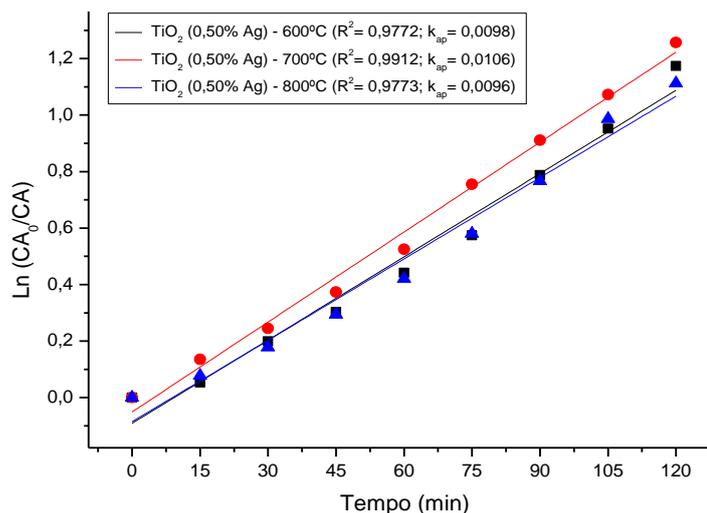
### 5.7.1.3 Catalisador $\text{Ag}_{0,50\%}/\text{TiO}_2$

Na Figura 31 é apresentado o perfil da concentração do corante no decorrer da reação de degradação, com o uso dos catalisadores  $\text{Ag}_{0,50\%}/\text{TiO}_2$ .



**FIGURA 31:** Perfil da concentração do corante *índigo blue* com o uso dos catalisadores  $\text{Ag}_{0,50\%}/\text{TiO}_2$ .

A linearização da curva da Figura 31 é apresentada na Figura 32 que relacionou o  $\ln(C_{A0}/C_A)$  com o tempo de reação.



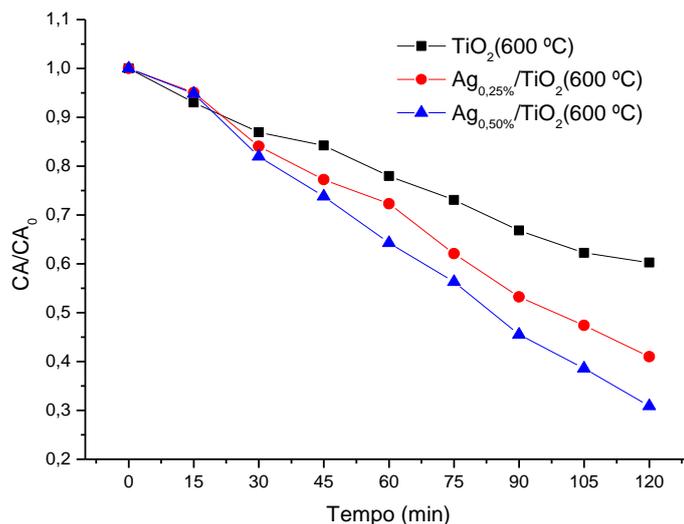
**FIGURA 32:** Linearização do perfil da concentração do corante *índigo blue* com o uso dos catalisadores  $\text{Ag}_{0,50\%}/\text{TiO}_2$ .

Na Figura 32 os coeficientes de correlação dos catalisadores  $\text{Ag}_{0,50\%}/\text{TiO}_2$  calcinados a 600, 700 e 800 °C são respectivamente: 0,9772, 0,9912 e 0,9773. Observa-se que os valores da constante cinética aparente ( $k_{ap}$ ), para os catalisadores  $\text{Ag}_{0,50\%}/\text{TiO}_2$ , (600, 700 e 800 °C), são 0,0098, 0,0106 e 0,0096, respectivamente, indicando que o  $\text{Ag}_{0,50\%}/\text{TiO}_2$  (700 °C) apresenta velocidade de degradação maior em relação aos catalisadores  $\text{Ag}_{0,50\%}/\text{TiO}_2$  (600 e 800 °C).

## 5.7.2 Efeito da Porcentagem do Dopante no Catalisador

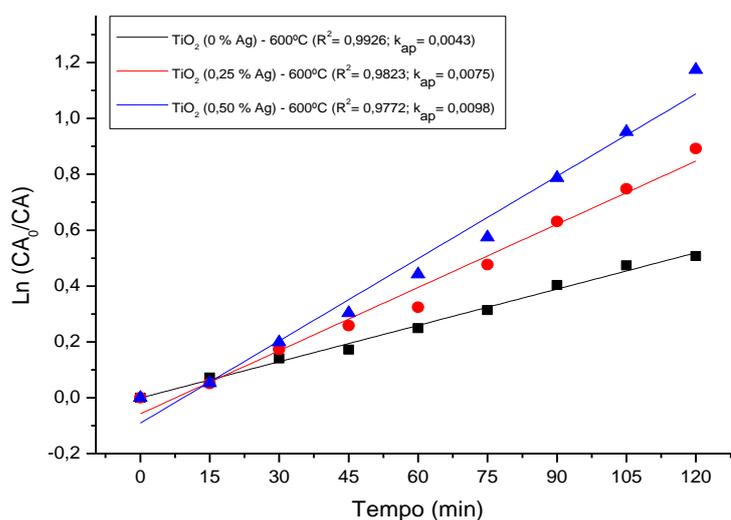
### 5.7.2.1 Catalisador $\text{TiO}_2$ (600 °C)

Na Figura 33 é apresentado o perfil da concentração do corante no decorrer da reação de degradação, com o uso dos catalisadores  $\text{TiO}_2$  calcinado a 600 °C.



**FIGURA 33:** Perfil da concentração do corante *índigo blue* com o uso dos catalisadores  $TiO_2$  (600 °C).

A linearização da curva da Figura 33 é apresentada na Figura 34 que relacionou o  $\ln(C_{A0}/C_A)$  com o tempo de reação.



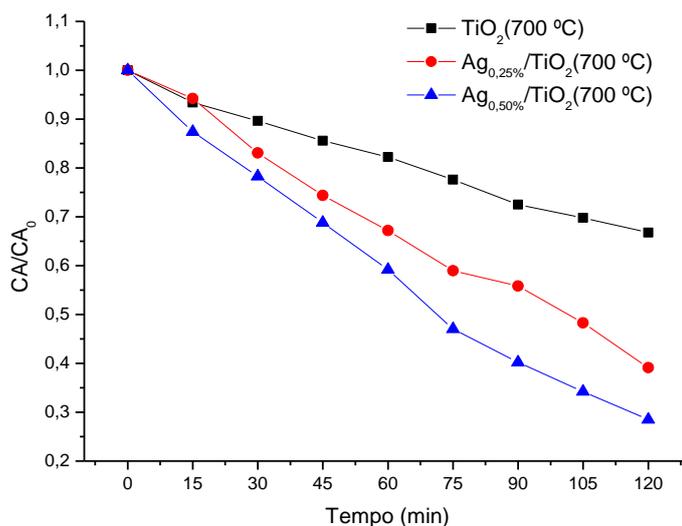
**FIGURA 34:** Linearização do perfil da concentração do corante *índigo blue* com o uso dos catalisadores  $TiO_2$  (600 °C).

De acordo com os dados apresentados na Figura 34, os coeficientes de correlação dos catalisadores  $TiO_2$  (600 °C) dopados a 0, 0,25 e 0,50% de Ag são respectivamente: 0,9926, 0,9823 e 0,9772, sugerindo a cinética de pseudo-primeira ordem. Observa-se que os valores da constante cinética aparente ( $k_{ap}$ ), para os catalisadores  $TiO_2$  (600 °C) dopados a 0, 0,25 e 0,50% de Ag, indica que o

$\text{Ag}_{0,50\%}/\text{TiO}_2$  (600 °C) apresenta velocidade de degradação maior em relação aos catalisadores  $\text{TiO}_2$  (600 °C) e dopados a 0, 0,25% de Ag.

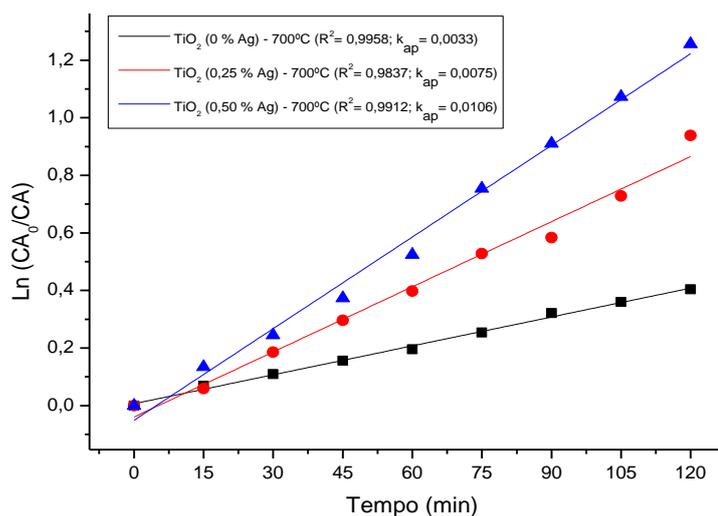
### 5.7.2.2 Catalisador $\text{TiO}_2$ (700 °C)

Na Figura 35 é apresentado o perfil da concentração do corante no decorrer da reação de degradação, com o uso dos catalisadores  $\text{TiO}_2$  calcinado a 700 °C.



**FIGURA 35:** Perfil da concentração do corante *índigo blue* com o uso dos catalisadores  $\text{TiO}_2$  (700 °C).

A linearização da curva da Figura 35 é apresentada na Figura 36 que relacionou o  $\ln(C_{A0}/C_A)$  com o tempo de reação.

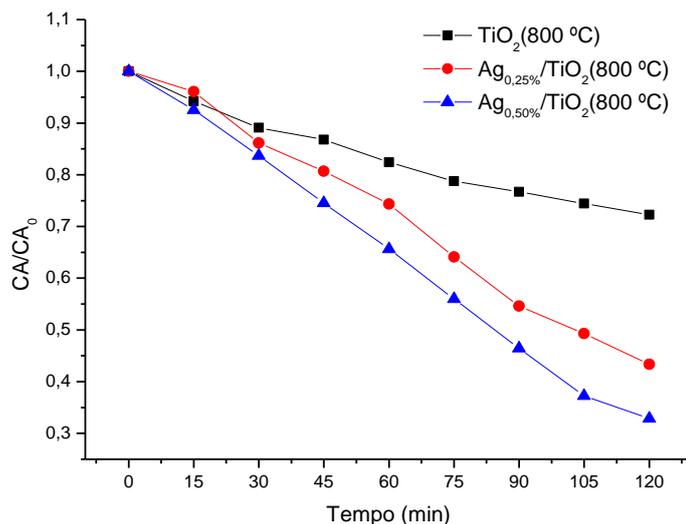


**FIGURA 36:** Linearização do perfil da concentração do corante *índigo blue* com o uso dos catalisadores  $\text{TiO}_2$  (700 °C).

De acordo com os dados apresentados na Figura 36, observa-se que os coeficientes de correlação dos catalisadores  $\text{TiO}_2$  (700 °C) dopados com Ag são de: 0,9958 (0%), 0,9837(0,25%) e 0,9912(0,50%), sugerindo novamente uma cinética de pseudo-primeira ordem. Observa-se que os valores da constante cinética aparente ( $k_{ap}$ ), para os catalisadores  $\text{TiO}_2$  (700 °C) dopados a 0, 0,25 e 0,50% de Ag, é diretamente proporcional ao percentual de dopante no catalisador, indicando que o  $\text{Ag}_{0,50\%}/\text{TiO}_2$  (700 °C) apresenta velocidade de degradação maior em relação aos catalisadores  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Ag}_{0,25\%}/\text{TiO}_2$  (700 °C).

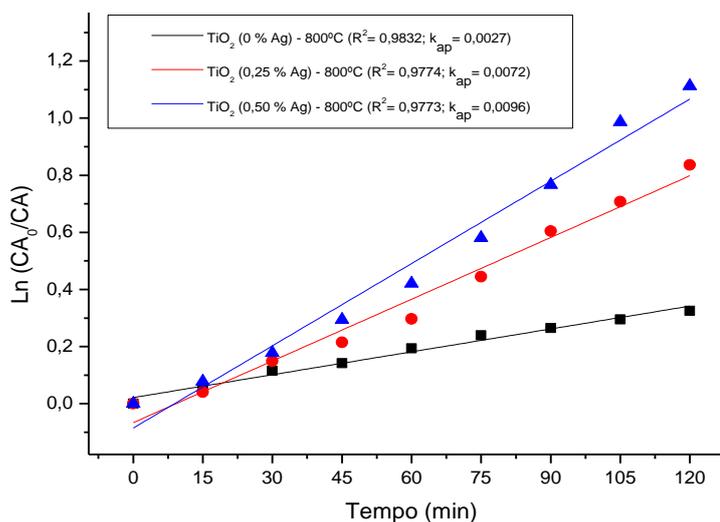
### 5.7.2.3 Catalisador $\text{TiO}_2$ (800 °C)

Na Figura 37 é apresentado o perfil da concentração do corante no decorrer da reação de degradação, com o uso dos catalisadores  $\text{TiO}_2$  (800 °C).



**FIGURA 37:** Perfil da concentração do corante *índigo blue* com o uso dos catalisadores  $TiO_2$  (800 °C).

A linearização da curva da Figura 37 é apresentada na Figura 38 que relacionou o  $\ln(C_{A0}/C_A)$  com o tempo de reação.



**FIGURA 38:** Linearização do perfil da concentração do corante *índigo blue* com o uso dos catalisadores  $TiO_2$  (800 °C).

De acordo com os dados apresentados na Figura 38, observa-se que os coeficientes de correlação dos catalisadores  $Ag/TiO_2$  (800 °C) são: 0,9832 (0%), 0,9774 (0,25%) e 0,9773 (0,50%), conforme cinética de pseudo-primeira ordem. Já os valores da constante cinética aparente ( $k_{ap}$ ), são proporcionais ao percentual de dopante.

## 5.8 TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS

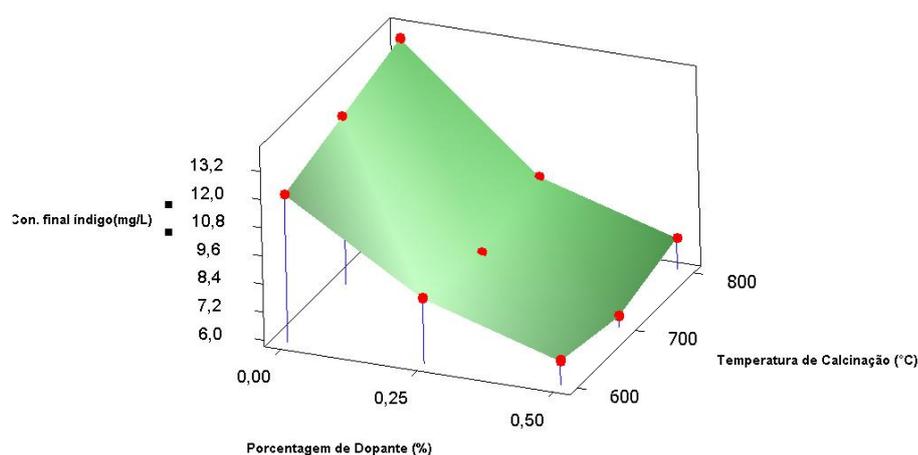
Na Tabela 9 é apresentado o teste de variância ANOVA, a um nível de confiança de 95%, para os valores da degradação do corante *índigo blue*.

**TABELA 9:** Teste de variância ANOVA de fator duplo aplicado à temperatura de calcinação e porcentagem do dopante no processo de degradação do corante *índigo blue*.

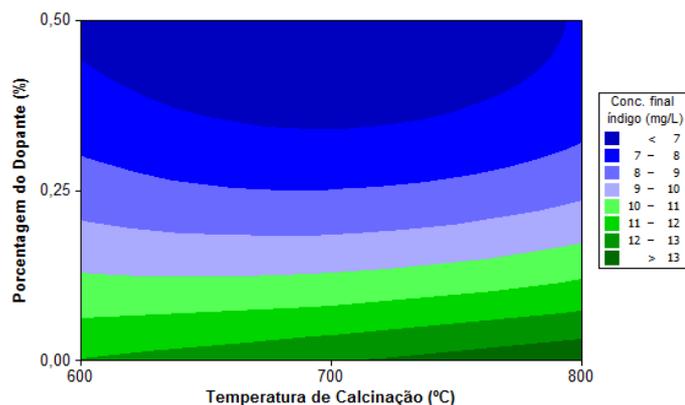
Fonte da variação	DF	SS	MS	F
Temperatura de Calcinação (°C)	2	4,114	2,0571	4207,66
Porcentagem do Dopante (%)	2	184,982	92,4908	189185,80
Interação	4	2,678	0,6696	1369,56
Erro	18	0,009	0,0005	-
Total	26	191,783	-	-

Analisando os dados na Tabela 9, verifica-se que os resultados apresentaram diferença significativa entre os fatores de temperatura de calcinação (°C) e porcentagem do dopante (%), uma vez que os valores de “P” foram inferiores ao nível de significância de 0,05.

A Figura 42 (APÊNDICE A) indica que os dados têm tendência aproximadamente normal, sendo então adequada a análise através do método de superfície de resposta (Figura 39) e pela curva de contorno, na degradação do corante *índigo blue* (Figura 40).

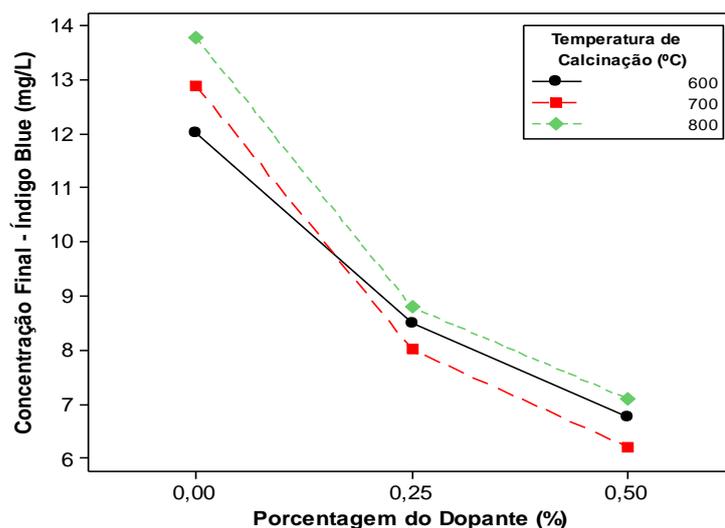


**FIGURA 39:** Superfície de resposta para a degradação do corante *índigo blue*.



**FIGURA 40:** Gráfico de contorno representando a superfície de resposta para a degradação do corante *índigo blue*.

Analisando as Figuras 39 e 40, observa-se que à medida que ocorre o aumento na porcentagem do dopante no catalisador, ocorre também o aumento na eficiência de degradação do corante *índigo blue*, como indicado pelo decréscimo na concentração final. Percebe-se também que o catalisador  $Ag_{0,50\%}/TiO_2$  (700 °C), apresenta maior eficiência de degradação do corante *índigo blue* (Figura 41).



**FIGURA 41:** Efeito da interação dos fatores, temperatura de calcinação e porcentagem do dopante, na degradação fotocatalítica do corante *índigo blue*.

## 6 CONCLUSÕES

Conclui-se que:

- Nas análises termogravimétricas não foram detectados variações significativa de perda de massa durante todo o processo;
- De acordo com os resultados de difração de raios X, observa-se picos alusivos a presença do dopante prata e que a porcentagem da fase rutilo é proporcional ao aumento da temperatura de calcinação, devido à tendência do  $\text{TiO}_2$  se manter na sua forma mais estável (rutilo). Verifica-se a evolução da fase rutilo ocasionado pela interferência do íon dopante ( $\text{Ag}^+$ ) na matriz, sugerindo-se que a prata foi possivelmente dispersa sobre a superfície de  $\text{TiO}_2$  e parcialmente dopado no reticulado do  $\text{TiO}_2$ , o que é explicado pela dificuldade em se adicionar o  $\text{Ag}^+$  no retículo do  $\text{TiO}_2$ , devido o  $\text{Ag}^+$  apresentar raio maior que o  $\text{TiO}_2$ , ou pela quantidade do dopante utilizado ter sido alta;
- Na atividade fotocatalítica, pode ser visto que as amostras  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  apresentaram atividades fotocatalíticas mais elevadas do que a amostra de  $\text{TiO}_2$  sem dopante, sob a luz visível, indicando que  $\text{TiO}_2$  dopado com a prata é promotor eletrônico fotocatalítico;
- Na cinética de degradação do corante *índigo blue* verificou-se, em relação aos valores da constante cinética aparente ( $k_{ap}$ ), que a amostra de  $\text{Ag}_{0,50\%}/\text{TiO}_2$  (700 °C), apresentou atividade fotocatalítica mais elevada, a luz visível.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para dar continuidade a este trabalho, sugere-se:

- Identificar os compostos intermediários que se formam após a realização da atividade fotocatalítica; por UV-vis, colorimetria para  $\text{TiO}_2$  dopado; BET; MEV/Eds;
- Investigar níveis menores de Ag (0,05%);
- Avaliar a concentração do catalisador na atividade fotocatalítica;
- Verificar a variação da energia de *gap* em função do íon dopante.

## REFERÊNCIAS

AHMED, S.; RASUL, M. G.; BROWN, R.; HASHIB, M. A. **Influence of Parameters on the Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Pesticides and Phenolic Contaminants in Wastewater: A Short Review.** Journal of Environmental Management. v. 92, p. 311-330, 2011.

AKPAN, U. G.; HAMEED, B. H. **Parameters Affecting the Photocatalytic Degradation of Dyes Using TiO<sub>2</sub>-based Photocatalysts: A Review.** Journal of Hazardous Materials. v. 170, p. 520–529, 2009.

ALLEGRE C.; MOULIN, P.; MAISSEU, M. e CHARBIT, F. **Treatment and Reuse of Reactive Dyeing Effluents.** J. Membr. Science, v. 269, p. 15–34, 2006.

AL-MAZROAI, L. S.; BOWKER, M.; DAVIES, P.; DICKINSON, A. **The Photocatalytic Reforming of Methanol.** Catalysis Today, v.122, p. 46–50, 2007.

AO, Y.H.; XU, J. J.; FU, D.G.; YUAN, C.W. **A simple route for the preparation of anatase titania-coated magnetic porous carbons with enhanced photocatalytic activity.** Carbon. v. 46, p. 596–603, 2008.

APHA - **American Public Health Association Standard Methods for Examination of Water and Wastewater**, 19. WASHINGTON: APHA, AWWA, WPCF, 2005.

ASHKARRAN, A. A.; AGHIGH, S. M; KAVIANIPOUR, M; FARAHANI, N. J. **Visible light photo-and bioactivity of Ag/TiO<sub>2</sub> nanocomposite with various silver contents.** Current Applied Physics. v. 11, p. 1048-1055, 2011.

BAHNEMANN, W.; MUNEER, M.; HAQUE, M. M. **Titanium Dioxide-Mediated Photocatalysed Degradation of Few Selected Organic Pollutants in Aqueous Suspensions.** Catalysis Today. v. 124, p. 133–148, 2007.

BASTIAN, E. Y. O. **Guia Técnico Ambiental da Indústria Têxtil.** São Paulo: CETESB: SINDITÊXTIL, 2009.

BELESSI, V., G. ROMANOS, N.; BOUKOS, D.; LAMBROPOULOU, C.; TRAPALIS, J. **Removal of Reactive Red 195 from Aqueous Solutions by Adsorption on the Surface of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles.** Journal of Hazardous Materials. v. 170, p. 836-844, 2009.

BLACKBURN, R. S.; BECHTOLD, T.; e JOHN, P. **The Development of Indigo Reduction Methods and Pre-Reduced Indigo Products.** Coloration Technology. doi: 10.1111/j.1478-4408.00197.x, 2009.

BRACONNIER, B.; PÁEZ, C. A.; LAMBERT, S.; ALIÉ, C.; HENRIST, P.; CATHERINE, D.; PIRARD, J. P.; CLOOTS, R.; HEINRICH, B. **Ag-and SiO<sub>2</sub>-doped Porous TiO<sub>2</sub> with Enhanced Thermal Stability**. *Microporous and Mesoporous Materials*. v. 122, p. 247–254, 2009.

CAO, Y.; TAN, H.; SHI, T.; TANG, T.; LI, J. **Preparation of Ag-Doped TiO<sub>2</sub> Nano Particles of Photocatalytic Degradation of Acetamiprid in Water**. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. v. 83, p. 546-552, 2008.

CASALI, G. P. **Pigmentos de TiO<sub>2</sub> Dopado com Metais de Transição Cromo e Manganês**. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química, UFSCar, 2001.

CHANG, C. C.; CHEN, J. Y.; HSU, T. L.; LIN, C. K.; CHAU, C. C. **Photocatalytic Properties of Porous TiO<sub>2</sub>/Ag thin Films**. *Thin Solid Films*. v. 516, p. 1743–1747, 2008.

CHEN, C. C.; LU, C. S.; CHUNG, Y. C.; JAN, J. L. **UV Light Induced Photodegradation of Malachite Green on TiO<sub>2</sub> Nanoparticles**. *Journal of Hazardous Materials*. v. 141, p. 520-528, 2007.

CHONG, M. N.; JIN, B. CHOW, C. W. K.; SAINT, C. **Recent Developments in Photocatalytic Water Treatment Technology: A Review**. *Water Research*. v. 44, p. 2997-3027, 2010.

CHOI, J. K.; KIM, Y. W.; KOH, J. H.; MAYES, A. M.; KIM, J. H. **Synthesis and Characterization of Nanocomposite Films Consisting of Vanadium Oxide and Microphase-separated Graft Copolymer**. *Macromolecular Research*. v. 15, n. 6, p. 553-559, 2007.

DEVI, L. G.; MURTHY, B. N. **Structural Characterization of Th-Doped TiO<sub>2</sub> Photocatalyst and its Extension of Response to Solar Light for Photocatalytic Oxidation of Oryzalin Pesticide: A Comparative Study**. *Central European Journal of Chemistry*. v. 7, p. 118-129, 2009.

DEVI, L. G.; MURTHY, B. N.; KUMAR, S. G. **Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> Doped with Zn<sup>2+</sup> and V<sup>5+</sup> Transition Metal Ions: Influence of Crystallite Size and Dopant Electronic Configuration on Photocatalytic Activity**. *Materials Science and Engineering B*. v. 166, p. 1–6, 2010.

DOGAN, D.; TURKDEMIR, H. **Electrochemical Oxidation of Textile Dye Indigo**. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. v. 80, p. 916-923, 2005.

ESPINOZA, L. A. T.; HASEBORG, E. T.; WEBER, M.; KARLE, E.; PESCHKE, R.; FRIMMEL, F. H. **Effect of Selected Metal Ions on the Photocatalytic Degradation of Bog Lake Water Natural Organic Matter**. *Water Research*. v. 45, p. 1039-1048, 2011.

GALVÃO, S. B. **Obtenção de Nanopartículas de Hexaferrita de Bário pelo Método Pechini**. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte - RN, p. 98, 2010.

GAYA, U. I.; ABDULLAH, A. H. **Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants over Titanium Dioxide: A Review of Fundamentals, Progress and Problems**. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. v. 9, p. 1–12, 2008.

HAQUE, M. M.; MUNEEER, M. **TiO<sub>2</sub>-Mediated Photocatalytic Degradation of a Textile Dye Derivative, Bromothymol Blue, in Aqueous Suspensions**. Dyes and Pigments. v. 75, p. 443-448, 2007.

HAN, Z; ZHANG, J; YU, Y; CAO, W. **A new anode material of silver photo-deposition on TiO<sub>2</sub> in DSSC**. Materials Letters. v. 70, p. 193–196, 2012.

HERRMANN, J. M. **Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals and Applications to the Removal of Various Types of Aqueous Pollutants**. Catalysis Today. v. 53, p. 115-129, 1999.

HILAL, H. S.; AL-NOUR, G. Y. M.; ZYOUD, A.; HELAL, M. H.; SAADEDDIN, I. **Pristine and Supported ZnO Catalysts for Phenazopyridine Degradation With Direct Solar Light**. Solid State Sci. v. 12, p. 578-586, 2010.

HOFFMANN, M. MARTIN, S.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. **Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis**. Chemical Reviews. v. 95, n.1, p. 69-96, 1995. Não foi citado

HUNGER, K.; HERBST, W. **Industrial Organic Pigments Production**. Properties, Applications. Completely Revised Edition. ISBN 3-527-30576-9, 2003.

HUSSAIN, S. T.; KHAN, K.; HUSSAIN, R. **Size Control Synthesis of Sulfur Doped Titanium Dioxide (Anatase) Nano-Particles, its Optical Property and its Photo Catalytic Reactivity for CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O Conversion and Phenol Degradation**. Journal of Natural Gas Chemistry. v. 18, p. 383–391, 2009.

JUNLIANG, L. ZHANG, W. CUIJING, G. YANWEI, Z. **Synthesis and Magnetic Properties of Quase-Single Domain M-Type Barium Hexaferrite Powders Via Sol-Gel Auto-Combustion: Effects of Ph and the Ratio of Citric Acid to Metal Ions (CA/M)**. Journal of alloys and Compounds. v. 479, p. 863–869, 2009.

KANECO, S., ITOH, K., KATSUMATA, H., SUZUKI, T.; OHTA, K. **Titanium Dioxide Mediated Solar Photocatalytic Degradation of Thiram in Aqueous Solution: Kinetics and Mineralization**. Chemical Engineering Journal. v. 148, p. 50-56, 2009.

KATSUMATA, H.; SADA, M.; NAKAOKA, Y.; KANECO, S.; SUZIKI, T. **Photocatalytic Degradation of Diuron in Aqueous Solution by Platinized TiO<sub>2</sub>**. *Journal of Hazardous Materials*. v. 171, p. 1081–1087, 2009.

KHAN, R.; KIM, T. J. **Preparation and Application of Visible-Light-Responsive Ni-Doped and SnO<sub>2</sub>-Coupled TiO<sub>2</sub> Nanocomposite Photocatalysts**. *Journal of Hazardous Materials*. v. 163, p. 1179–1184, 2009.

KHATAEE, A. R.; KASIRI, M. B. **Photocatalytic Degradation of Organic Dyes in the Presence of Nanostructured Titanium Dioxide: Influence of the Chemical Structure of Dyes**. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. v. 328, p. 8–26, 2010.

KO, S.; FLEMING, P.D.; JOYCE, M.; ARI-GUR, P. **High Performance Nano-Titania Photocatalytic Paper Composite. Part II: Preparation and Characterization of Natural Zeolite-Based Nano-Titania Composite Sheets and Study of their Photocatalytic Activity**. *Materials Science and Engineering B*. v. 164, p. 135–139, 2009.

KO, S.; BANERJEE, C. K.; SANKAR, J. **Photochemical Synthesis and Photocatalytic Activity in Simulated Solar Light of Nanosized Ag Doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Composite**. *Composites: Part B*. v. 42, p. 579–583, 2011.

KURADE, M. B.; WAGHMODE, T. R.; KAGALKAR, A. N. e GOVINDWAR, S. P. **Decolorization of Textile Industry Effluent Containing Disperse Dye Scarlet RR by a Newly Developed Bacterial-Yeast Consortium BL-GG**. *Chemical Engineering Journal*. v. 184, p. 33–41, 2012.

LAZAREVIC, Z. Z.; VITJATOVIC, M.; DOHCEVI-MITROVIC, Z.; ROMCEVIE, N. Z.; ROMCEVIC, M. J.; PAUNOVIC, N.; STOJANOVIC, B. D. **The characterization of the barium titanate cerac powders prepared by the Pechini type reaction route and Mechanically assisted synthesis**. *Journal of the European Ceramic Society*. v. 30, p. 623-628, 2009.

LINSEBIGLER, A. L.; GUANGQUAN L.; YATES, J. T. **Photocatalysis on Tion Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results**. *Chem. Rev.* v. 95, p. 735-758, 1995.

LIQIANG, J.; DEJUN, W.; BAIQI, W. SHIDAN, L.; BAIFU, X.; HONGGANG, F. JIAZHONG, S. **Effects of Noble Metal Modification on Surface Oxygen Composition, Charge Separation and Photocatalytic Activity of ZnO Nanoparticles**. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. v. 244, p. 193–200, 2006.

LIU, S. X.; QU, Z. P.; HAN, X. W. SUN, C.L. **A Mechanism for Enhanced Photocatalytic Activity of Silver-Loaded Titanium Dioxide.** *Catalysis Today*. v. 93–95, p. 877–884, 2004.

LUKAC, J.; KLEMENTORA, M.; BEZDICKA, P.; BAKARDJIEVA, S.; SUBRT, J.; SZATMAY, L.; BASTL, Z.; JIRKOVSKY, J. **Influence of Zr and TiO<sub>2</sub> Doping Ion on Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol.** *Applied Catalysis B: Environmental*. v. 74, p. 83-91, 2007.

MALATO, S.; FERNÁNDEZ, I. P.; MALDONADO, M. I.; BLANCO, J.; GERNJAK, W. **Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends.** *Catal. Today*. v.147, p.1-59, 2009.

MANDAL, S. S.; BHATTACHARYYA, A. J. **Titania Nanowires as Substrates for Sensing and Photocatalysis of Common Textile Industry Effluents.** *Talanta*. v. 82, p. 876–884, 2010.

MANIKANDAN B.; RAMAMURTHI V.; KARTHIKEYAN R.; SUNDARARAMAN T. R. **Bioleaching of Textile Dye Effluent Using Mixed Culture Through an Immobilized Packed Bed Bio Reactor (IPBBR).** *Modern Applied Science*. v. 3, p.131–135, 2009.

MATHUR, N.; BHATNAGAR, P. **Mutagenicity Assessment of Textile Dyes from Sanganer (Rajasthan).** *J. Environ. Biol*. v. 28, p. 123–126, 2007.

MATTEUCCI, F. **The Role of Counterions (Mo, Nb, Sb e W) in Cr-, Mn-,Ni- and Vn-doped Rutile Ceramics Pigments part 1.Crystal Structure and Phase Transformations.** *Ceramics International*. v. 32, p. 393, 2006.

MO, J.; ZHANG, Y.; XU, Q.; LAMSON, J. J.; ZHAO, R. **Photocatalytic Purification of Volatile Organic Compounds in Indoor Air: A Literature Review.** *Atmospheric Environment*. v. 43, p. 2229-2246, 2009.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise Térmica de Materiais.** São Paulo: iEditora, 2002.

NAHAR, M. S.; HASEGAWA, K.; KAGAYA, S. **Photocatalytic Degradation of Phenol by Visible Light-Responsive Iron-Doped TiO<sub>2</sub> and Spontaneous Sedimentation of the Tio<sub>2</sub> Particles.** *Chemosphere*. v. 65, p. 1976-1983, 2006.

NASCIMENTO, M. R. **Síntese e Caracterização Catalítica do Sistema Sr<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>SrO<sub>3</sub>.** Programa de Pós-Graduação em Química. Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba - PB, p. 172, 2007.

OCHUMA, I. J.; FISHWICK, R. P.; WOOD, J.; WINTERBOTTOM, J. M. **Photocatalytic Oxidation of 2,4,6-Trichlorophenol in Water Using a Cocurrent Downflow Contactor Reactor (CDCR)**. *Journal of Hazardous Materials*. v. 144, p. 627-633, 2007.

OLLIS, D. F. **Solar Assisted Photocatalysis for Water Purification, Issues, Data, Questions**. In: *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*, Pelizzetti, E., Schiavello, M. (Editors), Kluwer Academic, Dordrecht, The Netherlands, p. 593-622, 1991. Não foi citado

ONAT, T.; GÜMÜSDERE, H.; GÜVENC, A.; DÖNMEZ, G.; MEHMETOGLU, Ü. **Decolorization of Textile Azo Dyes by Ultrasonication and Microbial Removal**. *Desalination*. v. 255, p.154–158, 2010.

PARIDA, K. M.; SAHU, N.; BISWAL, N. R.; NAIK, B.; PRADHAN, A. C. **Preparation, Characterization, and Photocatalytic Activity of Sulfate-Modified Titania for Degradation of Methyl Orange Under Visible Light**. *Journal of Colloid and Interface Science*. v. 318, p. 231-237, 2008.

PARK, J. T.; KOH, J. H.; SEO, J. A.; CHO, Y. S.; KIM, J. H. **Synthesis and Characterization of TiO<sub>2</sub>/Ag/polymer Ternary Nanoparticles via Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization**. *Applied Surface Science*. v. 257, p. 8301–8306, 2011.

PASCHOAL, F. M. M. e TREMILIOSI FILHO, G. **Aplicação da Tecnologia de Eletrofloculação na Recuperação do Corante *Índigo Blue* a Partir de Efluentes Industriais**. *Química Nova*, Vol. 28, No. 5, 766-772, 2005.

PECHINI, M. P. **Method of Preparing Lead and Alkaline Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same to Form a Capacitor**. US Patent 3330697, 1967.

PRIYA, M. H.; MADRAS, G. **Photocatalytic Degradation of Nitrobenzenes with Combustion Synthesized Nano-TiO<sub>2</sub>**. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. v. 178, p. 1-7, 2006.

QIN, X.; JING, L.; TIAN, G.; QU, Y.; FENG, Y. **Enhanced Photocatalytic Activity for Degrading Rhodamine B Solution of Commercial Degussa P25 TiO<sub>2</sub> and its Mechanisms**. *Journal of Hazardous Materials*. v. 172, p. 1168-1174, 2009.

SAIEN, J.; KHEZRIANJOO, S. **Degradation of the Fungicide Carbendazim in Aqueous Solutions with UV/TiO<sub>2</sub> Process: Optimization, Kinetics and Toxicity Studies**. *Journal of Hazardous Materials*. v. 157, p. 269-276, 2008.

SHARMA, V. K.; YNGARD, R. A.; LIN, Y. **Silver Nanoparticles: Green Synthesis and their Antimicrobial Activities**. *Advances in Colloid and Interface Science*. v. 145, p. 83–96, 2009.

SHIFU, C.; YUNZHANG, L. **Study on the Photocatalytic Degradation of Glyphosate by TiO<sub>2</sub> Photocatalyst**. *Chemosphere*. v. 67, p. 1010-1017, 2007.

SILVA FILHO, R. B. **Estudo de caracterização de Rotas de Síntese de Dióxido de Titânio**. Universidade de São Paulo, Instituto de Química, 2007.

SOJIC, D. V.; DESPOTOVIC, V. N.; ABAZOVIC, N. D.; MIRJANA, I.; COMOR, M. I.; ABRAMOVIC, B. F. **Photocatalytic Degradation of Selected Herbicides in Aqueous Suspensions of Doped Titania Under Visible Light Irradiation**. *Journal of Hazardous Materials*. v. 179, p. 49-56, 2010.

SRIWONG, C.; WONGNAWA, S.; PATARAPAIBOOLCHAI, O. **Rubber sheet strewn with TiO<sub>2</sub> particles: Photocatalytic activity and recyclability**. *Journal of Environmental Sciences*. v. 24, p. 464–472, 2012.

SUN, H.; BAI, Y.; LIU, H.; JIN, W.; XU, N. **Photocatalytic Decomposition Of 4-Chlorophenol Over an Efficient N-Doped TiO<sub>2</sub> Under Sunlight Irradiation**. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. v. 201, p. 15-22, 2009.

SURESH, C. **Anatase to Rutile Transformation in Sol-Gel Titania by Modification of Precursor**. *Polyhedron*, v. 31, p. 17-31, 1998.

TEH, C. M.; MOHAMED, A. R. **Roles of Titanium Dioxide and Ion-Doped Titanium Dioxide on Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants (Phenolic Compounds and Dyes) in Aqueous Solutions: A Review**. *Journal of Alloys and Compounds*. v. 509, p. 1648–1660, 2011.

TEHRANI-BAGHA, A.; MAHMOODI, N. e MENGER, F. **Degradation of A Persistent Organic Dye from Colored Textile Wastewater by Zonation**. *Desalination*. v. 260, p.34–38, 2010.

TIAN, G.; FU, H.; JING, L.; TIAN, C. **Synthesis and Photocatalytic Activity of Stable Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> with High Crystallinity and Large Surface Area**. *Journal of Hazardous Materials*. v. 161, p. 1122-1130, 2009.

TURCHI, C. S.; OLLIS, D. F. **Photocatalytic degradation of organic water contaminant mechanisms involving hydroxyl radical attack**. *Journal of Catalysis*. v. 122, p. 178-192, 1990.

UBONCHONLAKATE, K.; SIKONG, L.; SAITO, F. **Photocatalytic disinfection of P.aeruginosa bacterial Ag-doped TiO<sub>2</sub> film**. *Procedia Engineering*. v. 32, p. 656–662, 2012.

VIEIRA, F. T. G. **Influência dos Contra-íons (Antimônio ou Molibdênio) em Pigmentos à Base de TiO<sub>2</sub>: Cr**. Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação em Química, 2007.

VORA, J. J.; CHAUHAN, S. K.; PARMAR, K. C.; VASAVA, S. B.; SHARMA, S.; BHUTADIYA, L. S. **Kinetic Study of Application of ZnO as a Photocatalyst In Heterogeneous Medium**. *E-Journal of Chemistry*. v. 6, (2), p. 531-536, 2009.

WANG, J.; LI, R.; ZHANG, Z.; SUN, W.; XIE, Y.; XU, R.; XING, Z.; ZHANG, X. **Solar Photocatalytic Degradation of Dye Wastewater in the Presence of Heat-Treated Anatase TiO<sub>2</sub> Powder**. *AIChE, Environmental Progress*. v. 27, p. 242-249, 2008a.

WANG, W.; ZANG, J.; CHEN, F.; HE, D.; ANPO, M. **Preparation And Photocatalytic Properties of Fe<sup>3+</sup> Doped Ag TiO<sub>2</sub> Core–Shell Nanoparticles**. *Journal of Colloid and Interface Science*. v. 323, p. 182–186, 2008b.

WANG, G.; XU, L.; ZHANG, J.; YIN, T.; HAN, D. **Enhanced Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> Powders (P25) via Calcination Treatment**. *International Journal of Photoenergy*. Article ID 265760, 9 pages doi:10.1155/2012/265760, 2012.

WU, R. J.; CHEN, C. C.; LU, C. S.; HSU, P. Y.; CHEN, M. H. **Phorate Degradation by TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Parameter and Reaction Pathway Investigations**. *Desalination*. doi:10.1016/j.desal.2009.03.026, 2009.

YU, J. G.; SU, Y. R.; CHENG, B.; ZHOU, M. **Effects of pH on the microstructures and Photocatalytic Activity of Mesoporous Nanocrystalline Titania Powders Prepared via Hydrothermal Method**. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. v. 258, n. 1-2, p. 104–112, 2006.

ZENATTI, A. **Síntese e Caracterizações de Compostos de Dióxido de Titânio e Titanatos e suas Propriedades**. São Carlos, Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais/EESC/IFSC/IQSC, 2001.

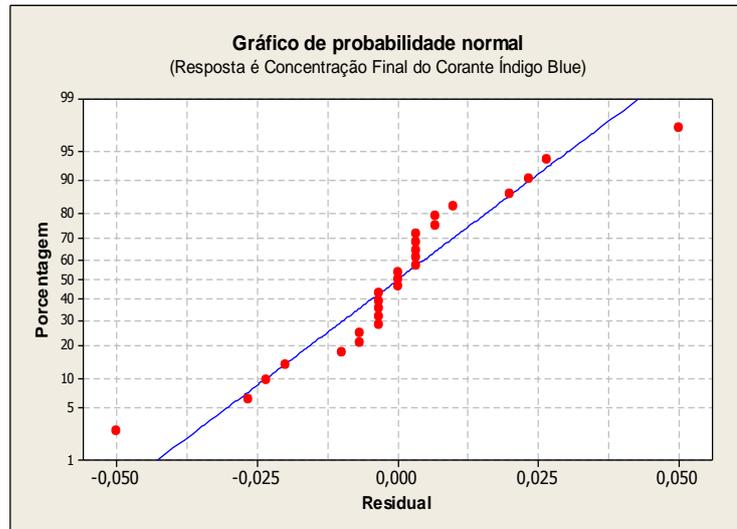
ZHANG, L.; YAN, F.; SU, M.; HAN, G.; KANG, P. **A Study on the Degradation of Methamidophos in the Presence of Nano-TiO<sub>2</sub> Catalyst Doped with Re**. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. v. 54, p. 1210-1216, 2009.

ZHAO, D.; WANG, J.; ZHANG, Z.; ZHAO, X.; ZHANG, J. **TiO<sub>2</sub>/NaY Composite as Photocatalyst for Degradation of Omethoate**. *Chemistry Research in Chinese Universities*. v. 25, p. 543-549, 2009b.

ZHOU, X. T.; JI, H. B.; HUANG, X. J. **Photocatalytic Degradation of Methyl Orange over Metalloporphyrins Supported on TiO<sub>2</sub> Degussa P25**. *Molecules*. v.17, p.1149-1158, doi:10.3390/molecules17021149, 2012.

ZYOUNG A.; ZAATAR, N.; SAADEDDIN, I.; HELAL, M. H.; CAMPET, G.; HAKIM, M.; PARK, D.; HILAL, H. S. **Alternative Natural Dyes in Water Purification: Anthocyanin as TiO<sub>2</sub>-Sensitizer In Methyl Orange Photo-Degradation**. *Solid State Sciences*. v. 13, p. 1268-1275, 2011.

## APÊNDICE A



**FIGURA 42:** Tendência de distribuição normal dos dados da constante da concentração final do corante *índigo blue*.