



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**JEFFERSON SANTOS DA SILVA**

**REDUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE Hg (II) E REMOÇÃO DE  
CORANTES EM ÁGUAS RESIDUAIS**

Salvador  
2012

**JEFFERSON SANTOS DA SILVA**

**REDUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE Hg (II) E REMOÇÃO DE  
CORANTES EM ÁGUAS RESIDUAIS**

Dissertação submetida ao programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Heloysa Martins  
Carvalho Andrade

Salvador  
2012

Sistema de Bibliotecas/IQ - UFBA

Silva, Jefferson Santos da  
Redução fotocatalítica de Hg (II) e remoção de corantes em águas residuais / Jefferson Santos da Silva. - 2012.  
98 f. : il.

Orientador: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Heloysa Martins Carvalho Andrade .  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Salvador, 2012.

1. Fotocatalise. 2. Catalise. 3. Mercúrio . 4 Corantes. 5 Águas residuais. I. Andrade, Heloysa Martins Carvalho. II. Universidade Federal da Bahia. Instituto de Química. III. Título.

CDD – 541.395

CDU – 544.526.5

**Aos meus pais, Ademar José e Maria de Lourdes pela melhor educação e pelos ensinamentos que levarei comigo por toda vida.**

## AGRADECIMENTOS

Agradeço à Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Heloysa Martins Carvalho Andrade, pela paciência, orientação e preocupação de nos nortear para o melhor caminho.

Ao Prof. Dr. Artur José Santos Mascarenhas pela amizade e pela disponibilidade em ajudar.

Aos amigos do Laboratório de Catálise e Materiais (LABCAT): Raildo, Camila, Camilinha, Daniel, Allison, Marina, Fernanda, Ingrid, Ed, Fábio, Paulo, Renan, Maurício, Maria Fernanda, Pedro, Isadora, José Vieira, Kleber, Estelle, Murilo, Ana Paula, Milena, Carol e em especial a Jéssica e a Lívia pela ajuda em algumas etapas da parte experimental deste trabalho.

À Pollyana Ribeiro e à Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ana Cristina Costa pela disponibilização dos catalisadores.

À Laiana e ao Prof. Dr. Sérgio Costa Ferreira do Grupo de Pesquisa em Química e Quimiometria pelas análises de espectroscopia de absorção atômica.

À Raimundo e ao Prof. Dr. Silvio do Desterro Cunha do Grupo de Pesquisa em Síntese Química e Bioatividade Molecular pelas análises de espectroscopia na região do infravermelho.

À Geisiane pela disposição para a realização das análises de difração de raios-X.

Aos meus familiares e amigos que me ajudaram e me incentivaram de alguma forma.

A DEUS por mais esta conquista.

Silva, Jefferson Santos da. Redução Fotocatalítica de Hg(II) e Remoção de corantes em águas residuais. 98f. il. 2012. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da Bahia. Instituto de Química, Salvador, 2012.

## RESUMO

A fotocatalise heterogênea tem sido apontada como uma alternativa efetiva para o tratamento de efluentes industriais de difícil degradação, a fim de minimizar o impacto ambiental associado ao seu descarte ineficiente. Neste trabalho foi avaliada a atividade de catalisadores  $\text{TiO}_2$ , sintetizados pelo método Pechini variando-se a razão molar (ácido cítrico)/(cátion metálico) de 2:1 (P21), 3:1 (P31), 4:1 (P41) e 5:1 (P51) em três sistemas fotocatalíticos: fotodegradação do azo-corante alaranjado de metila (CI Acid Orange 52) em solução aquosa, fotorredução do íon mercúrio (II) em solução aquosa, separadamente, e no sistema binário fotodegradação do alaranjado de metila/ fotorredução do mercúrio (II). Dentre as reações fotocatalíticas envolvendo o sistema contendo solução aquosa de alaranjado de metila, foi observada a alta eficiência do catalisador P21 na descoloração total da solução em 90 minutos, provavelmente devido à formação da fase anatásio pura. Além disso, os resultados mostraram que o corante pode ser degradado por fotocatalise sem a dissolução de  $\text{O}_2$  e que o catalisador P21 possuiu bom desempenho no estudo da desativação ao manter o mesmo comportamento em três ciclos reacionais de 240 minutos. Foi observado também, uma representativa degradação da molécula do azo-corante atingindo Demanda Química de Oxigênio (DQO)  $< 40 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$  em 90 minutos de reação. No estudo da atividade fotocatalítica dos catalisadores na fotorredução do mercúrio (II) foi observada a maior atividade cinética do catalisador P21 demonstrada pela significativa diminuição da concentração do mercúrio em 10 minutos de reação. A maior capacidade de adsorção deste corante pode ter influenciado neste resultado. Foi avaliada a variação de alguns parâmetros reacionais nas reações tais como: pH (4 ou 7), concentração inicial do cátion  $\text{Hg}^{+2}$  (10, 20 ou  $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) e concentração do catalisador (1 ou  $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) utilizando os catalisadores P21 e P51. Os resultados mostraram que o conjunto de parâmetros que proporcionou a maior taxa de redução foi: pH 7, concentração inicial  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  e  $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  de catalisador. Neste teste, foi possível a redução da concentração de mercúrio (II) para valores menores do que os aceitos pela maioria das instituições de regulamentação ambiental. Foi realizado, também, o estudo do efeito da adição de três compostos orgânicos (etanol, ácido oxálico e ácido cítrico) e NaCl nos sistemas reacionais com os catalisadores P21 e P51 e com a variação do pH (4 ou 7). Foi observado que as taxas de adsorção foram maiores nas soluções com pH 7 o que, de forma geral, influenciou diretamente na maior taxa de fotorredução destes sistemas. Por fim, nos sistemas fotocatalíticos binários (alaranjado de metila/ $\text{Hg}^{+2}$ ) foi possível observar que a presença de íons metálicos diminui a taxa de descoloração do corante, provavelmente, devido à desativação do catalisador provocada pela deposição de mercúrio metálico na superfície do catalisador.

**Palavras-chave:** redução fotocatalítica, mercúrio, remoção de corantes.

Silva, Jefferson Santos da. Photocatalytic reduction of Hg(II) and removal of coloring substances in waste water. 98 pp. ill. 2012. Master Dissertação – Universidade Federal da Bahia. Instituto de Química, Salvador, 2012.

## ABSTRACT

Heterogeneous Photocatalysis has been considered an effective alternative for the treatment of industrial wastewater, in order to minimize the environmental impact associated with inefficient disposal. In this study, the activity of TiO<sub>2</sub> catalysts synthesized by the Pechini method varying the (citric acid)/(metal cation) molar ratio of 2:1 (P21), 3:1 (P31), 4:1 (P41) and 5:1 (P51) were evaluated in three photocatalytic systems: photodegradation of methyl orange azo-dye (CI Acid Orange 52), photoreduction of ion mercury (II), both separately, and in binary system photodegradation of methyl orange/ photoreduction mercury (II). The total discoloration of the effluent solution after 90 minutes reaction demonstrated the high activity of the P21 catalyst, probably due the presence of a single anatase phase. Furthermore, experimental results showed that the dye can be degraded by photocatalysis without the dissolution of additional O<sub>2</sub>, although the decrease in lamp power did not allow the complete discoloration of the solution after 240 minutes. It was also shown that P21 was not deactivated, maintaining nearly the same behavior in three reaction cycles of 240 minutes. A representative degradation of azo-dye molecule was observed through the reduction about 40% of a Chemical Oxygen Demand (COD) in 90 minutes. In the study of photocatalytic activity of the synthesized materials in photoreduction of mercury (II), the highest activity was also observed for catalyst P21, achieving significantly a decrease of mercury concentration after 10 minutes of reaction. The higher adsorption capacity of P21 can be influenced in this result. Different reaction parameters were evaluated, such as pH (7 or 4), initial concentration of solution (10, 20 or 40 mg.L<sup>-1</sup>) and catalyst loading (1 or 2 g.L<sup>-1</sup>) using P21 and P51. The results showed that the parameters providing the largest reduction rate were: pH 7, initial concentration 10 mg.L<sup>-1</sup> and 1 g.L<sup>-1</sup> of catalyst loading. In these reactions, it was possible to reduce the concentration of mercury (II) to values lower than 200 ppb, compatible with most environmental regulation for liquid waste disposal. The effect of the addition of three organic compounds (ethanol, oxalic acid and citric acid) and NaCl in the reaction with the P21 and P51 systems was investigated and of the change in pH (4 or 7). The adsorption rates were higher from solutions at pH 7. Finally, in the photocatalytic binary systems (methyl orange/Hg<sup>+2</sup>) it was observed that the presence of metal ions decreased the rate of discoloration, probably due to catalyst deactivation caused by the deposition of metallic mercury in the surface of the catalyst.

Keywords: photocatalytic reduction, mercury, removal of dyes

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Esquema representando o processo fotocatalítico.....	17
Figura 2. Principais estruturas para o TiO <sub>2</sub> : anatásio (esquerda) e rutilo (direita).....	20
Figura 3. Estapas do método Pechini: a) quelação e b) poliesterificação.....	24
Figura 4. Exemplos de corantes azo: (a) preto remazol B e (b) alaranjado remazol .....	26
Figura 5. Mecanismo de degradação do corante alaranjado de metila .....	27
Figura 6. Crianças envenenadas por mercúrio (Mal de Minamata). .....	35
Figura 7. Representação do ciclo biogeoquímico do Hg (Bisinoti e Jardim, 2004). .....	36
Figura 8. Posição dos potenciais redox de vários pares metálicos relacionados com os níveis de energia das bandas de condução e valência do TiO <sub>2</sub> Degussa P25 à pH 0 (Litter, 1999). .....	37
Figura 9. caracterizações preliminares.....	42
Figura 10. Estrutura molecular do azo-corante alaranjado de metila (Acid Orange 52).....	43
Figura 11. Fotos tiradas do sistema fotocatalítico. ....	44
Figura 12. FTIR dos catalisadores .....	50
Figura 13. Espectros de reflectância difusa. ....	51
Figura 14. TPR das amostras: a) P21; b) P31; c) P41 e d) P51.....	52
Figura 15. Curvas de descoloração fotocatalítica para o corante alaranjado de metila. ....	53
Figura 16. Relação entre porcentagem de descoloração e as propriedades texturais e estruturais das amostras.....	54
Figura 17. Curvas cinéticas da fotodegradação (DQO) e da fotodescoloração do alaranjado de metila sobre o catalisador P21.....	55
Figura 18. Cinética de pseudo-primeira ordem para a fotodescoloração e fotodegradação do alaranjado de metila.....	56
Figura 19. Efeito da vazão de oxigênio sobre a atividade fotocatalítica do catalisador P21. ....	57
Figura 20. Efeito da potência da radiação sobre a atividade catalítica do catalisador P21... ..	58
Figura 21. Descoloração do alaranjado de metila sobre o catalisador P21 com diferentes concentrações de NaCl.....	58
Figura 22. Teste de desativação do catalisador P21.....	59
Figura 23. Porcentagem de remoção de Hg(II) por adsorção no escuro: a) P21; b) P51. ....	60
Figura 24. Porcentagem de remoção de Hg(II) em 30 minutos de adsorção com adição de: a) etanol 100ppm; b) ácido acético; c) ácido oxálico 100ppm e d) NaCl 3,4%. ....	62
Figura 25. Curva catalítica da fotorredução catalítica de Hg <sup>+2</sup> (40 mg.L <sup>-1</sup> ). Concentrações determinadas pelo método KI. ....	63
Figura 26. Cinética de pseudo-primeira ordem para a fotorredução Hg (II).....	63
Figura 27. DRX pós-teste.....	68



Figura 28. Efeito da adição de NaCl 3,4%. .....	71
Figura 29. Efeito da adição de NaCl na fotorredução do Hg(II) sobre o catalisador P21. ....	72
Figura 30. Efeito do pH na remoção de Hg (II) por fotocatalise heterogênea. Condições: teor de catalisador: 1 g.L <sup>-1</sup> em 180 minutos de reação. ....	74
Figura 31. Curvas cinéticas da fotodescoloração do alaranjado de metila com Hg <sup>+2</sup> . Condições: teor de catalisador: 1g.L <sup>-1</sup> , Concentrações iniciais do alaranjado de metila e do Hg (II): 40 mg.L <sup>-1</sup> e pH 7. ....	76
Figura 32. Espectros de absorção das alíquotas retiradas na fotodescoloração do alaranjado de metila sobre: a) P21; b) P51. ....	77

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Sistemas Aplicados nos POAs.....	166
Tabela 2. Relação entre a forma química, propriedades características e aplicações do mercúrio (Micaroni <i>et al.</i> , 2000). .....	333
Tabela 3. Caracterizações preliminares.....	41
Tabela 4. Eg dos catalisadores obtidos através de DRS.....	51
Tabela 5. Eficiência Fotônica relativa dos sistemas fotocatalíticos.....	54
Tabela 6. Descoloração (%), constante de velocidade aparente e o coeficiente de correlação da fotodescoloração e fotodegradação do alaranjado de metila. ....	56
Tabela 7. Valores de $K_a$ e $pK_a$ das substâncias orgânicas. ....	63
Tabela 8. Redução (%) e constante de velocidade aparente da fotorredução do Hg (II). ....	64
Tabela 9. Remoção de Hg(II) por fotocatalise heterogênea. Condições: Concentração inicial da solução: $40 \text{ mg.L}^{-1}$ , pH 4, teor de catalisador: $1 \text{ g.L}^{-1}$ em 180 minutos de reação. ....	64
Tabela 10. Quantificação de mercúrio total nas amostras pós-teste por EDX.....	69
Tabela 11. Efeito da adição de compostos orgânicos na remoção de Hg(II) por fotocatalise heterogênea. Condições: Concentração inicial da solução: $40 \text{ mg.L}^{-1}$ , pH 4, teor de catalisador: $1 \text{ g.L}^{-1}$ em 180 minutos de reação. ....	70
Tabela 12. Efeito da concentração inicial na remoção de Hg (II) por fotocatalise heterogênea. Condições: pH 4, teor de catalisador: $1 \text{ g.L}^{-1}$ em 180 minutos de reação. ....	73
Tabela 13. Efeito do teor de catalisador no meio reacional na remoção de Hg (II) por fotocatalise heterogênea. Condições: pH 4, concentração inicial: $40 \text{ mg.L}^{-1}$ em 180 minutos de reação.....	75
Tabela 14. Efeito da concentração inicial na remoção de Hg(II) por fotocatalise heterogênea. Condições: pH 4, concentração inicial: $40 \text{ mg.L}^{-1}$ em 180 minutos de reação. ....	78

## LISTAS DE SÍMBOLOS, ABREVIATURAS E SIGLAS

BC	Banda de condução
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Barret, Joyner e Halenda
BV	Banda de valência
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DQO	Demanda química de oxigênio
DRS	Espectroscopia por reflectância difusa
DRX	Difratometria de raios-X
DTG	Termogravimetria derivativa
$e^-/h^+$	Par elétron/lacuna
EPA	Environmental Protection Agency
EPR	Espectroscopia de ressonância paramagnética
eV	Elétronvolt
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
$K_a$	Constante de acidez
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
pH	Potencial hidrogeniônico
POA	Processo oxidativo avançado
ppb	Partes por bilhão
ppm	Partes por milhão
PZC	Ponto de carga zero
$S_{BET}$	Área superficial específica calculada pelo método BET
SC	Semicondutor
TCD	Detector de condutividade térmica
TPR	Redução termoprogramada
UV	Ultravioleta

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>15</b>
1.1 APRESENTAÇÃO.....	15
1.2 OBJETIVOS.....	19
1.2.1 <i>Objetivo geral</i> .....	19
1.2.2 <i>Objetivos específicos</i> .....	19
<b>2 REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>20</b>
2.1 <i>ESTRUTURA, SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO TiO<sub>2</sub></i> .....	20
2.1.1 <i>Estruturas cristalinas do dióxido de titânio</i> .....	20
2.1.2 <i>Propriedades fotocatalíticas do TiO<sub>2</sub></i> .....	21
2.1.3 <i>Métodos dos precursores poliméricos (PECHINI)</i> .....	23
2.2 <i>DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE CORANTES</i> .....	25
2.2.1 <i>Uso de corantes da indústria têxtil</i> .....	25
2.2.2 <i>Fatores que influenciam a degradação fotocatalítica</i> .....	28
2.2.2.1 <i>Efeito da concentração inicial de corante</i> .....	28
2.2.2.2 <i>Efeito da quantidade de TiO<sub>2</sub></i> .....	28
2.2.2.3 <i>Efeito do pH</i> .....	29
2.2.2.4 <i>Efeito da intensidade de radiação</i> .....	30
2.2.2.5 <i>Efeito de oxidantes adicionais</i> .....	30
2.3 <i>REDUÇÃO FOTOCATALÍTICA DO HG (II)</i> .....	31
2.3.1 <i>O mercúrio (Hg)</i> .....	32
2.3.2 <i>Ciclo biogeoquímico do mercúrio</i> .....	35
2.3.3 <i>Fotorredução catalítica de íons metálicos</i> .....	37
2.3.3.1 <i>Considerações termodinâmicas</i> .....	37
2.3.3.2 <i>Estado da arte</i> .....	37
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>40</b>
3.1 REAGENTES.....	40
3.2 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES.....	40
3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	41
3.3.1 <i>Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i> .....	41
3.3.2 <i>Espectroscopia por reflectância difusa na região do ultravioleta/visível (DRS)</i> 41	41
3.3.3 <i>Redução termoprogramada de H<sub>2</sub> (TPR-H<sub>2</sub>)</i> .....	42
3.3.4 <i>Ponto de carga zero (PZC)</i> .....	42
3.3.5 <i>Análise elementar por energia dispersiva de raios-X (EDX)</i> .....	43
3.4 <i>REMOÇÃO FOTOCATALÍTICA DE CORANTES</i> .....	43

<b>3.4.1 Preparação das soluções e curva analítica .....</b>	<b>43</b>
<b>3.4.2 Teste fotocatalítico.....</b>	<b>44</b>
<b>3.4.3 Demanda química de oxigênio (DQO) .....</b>	<b>44</b>
3.4.3.1 Preparo das soluções.....	45
3.4.3.2 Preparação da curva de calibração .....	45
3.4.3.3 Amostragem .....	45
3.4.4 Eficiência fotônica relativa( $\zeta_R$ ) .....	46
<b>3.5. REDUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE Hg<sup>+2</sup> .....</b>	<b>46</b>
<b>3.5.1 Teste de adsorção.....</b>	<b>46</b>
<b>3.5.2 Teste fotocatalítico.....</b>	<b>47</b>
3.5.2.1 Avaliação da atividade dos fotocatalisadores.....	47
3.5.2.2 Determinação da concentração de mercúrio final por espectroscopia de absorção atômica de vapor a frio (CV-AAS).....	47
3.5.2.3 Efeito da adição de compostos orgânicos de sacrifício e nacl, concentração inicial, teor de catalisador e pH .....	48
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>50</b>
<b>4.1 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES .....</b>	<b>50</b>
<b>4.1.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....</b>	<b>50</b>
<b>4.1.2 Espectroscopia por reflectância difusa na região do ultravioleta e visível (DRS).....</b>	<b>50</b>
<b>4.1.3 Redução termoprogramada de H<sub>2</sub> (TPR-H<sub>2</sub>).....</b>	<b>51</b>
<b>4.2 REMOÇÃO FOTOCATALÍTICA DE CORANTES .....</b>	<b>52</b>
<b>4.2.1 Fotodescoloração e fotodegradação.....</b>	<b>53</b>
<b>4.2.2 Estudo cinético.....</b>	<b>55</b>
<b>4.2.3 Efeito da vazão de oxigênio .....</b>	<b>56</b>
<b>4.2.4 Efeito da potência da lâmpada UV.....</b>	<b>57</b>
<b>4.2.5 Efeito da adição de cloreto de sódio .....</b>	<b>58</b>
<b>4.2.6 Teste de desativação dos catalisadores .....</b>	<b>59</b>
<b>4.3 REDUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE Hg<sup>+2</sup>.....</b>	<b>60</b>
<b>4.3.1 Teste de adsorção .....</b>	<b>60</b>
<b>4.3.2. Teste catalítico .....</b>	<b>62</b>
4.3.2.1 Avaliação da atividade dos catalisadores.....	62
4.3.2.2 Efeito da adição de moléculas orgânicas .....	69
4.3.2.3 Efeito da adição de eletrólito NaCl .....	70
4.3.2.4 Efeito da concentração inicial de Hg (II) .....	72
4.3.2.5 Efeito do pH.....	73
4.3.2.6 Efeito do teor de TiO <sub>2</sub> .....	75
4.4 Estudo da fotodescoloração do alaranjado de metila com Hg <sup>+2</sup> no meio reacional.....	76
<b>5 CONCLUSÕES.....</b>	<b>79</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>81</b>

“Se pude ver mais longe é porque estava apoiado nos ombros de gigantes”

(ISAAC NEWTON)

## 1 INTRODUÇÃO

### 1.1 APRESENTAÇÃO

O expressivo aumento do contingente da população mundial se deu devido à melhoria nas condições da qualidade de vida humana, associada principalmente à revolução industrial. O surgimento deste novo cenário socioeconômico resultou em um ciclo envolvendo o aumento do poder de compra e a demanda cada vez maior de produtos industrializados.

No entanto, o consumo desenfreado e a pouca preocupação em relação a questões ambientais, associados com o aparecimento das aglomerações urbanas, favoreceram a geração de quantidades exorbitantes de resíduos.

O descarte inapropriado desses resíduos, independentemente de sua característica física (sólido, líquido ou gasoso), química (orgânico ou inorgânico) ou origem (urbana, industrial, hospitalar, radioativo ou agrícola) pode ocasionar grande impacto no meio ambiente em variados níveis.

Deste modo, o cuidado no descarte de resíduos industriais torna-se um assunto preocupante e merece destaque devido à fiscalização ineficiente dos órgãos responsáveis e, principalmente, por estes geralmente possuem características tóxicas, baixa biodegradabilidade e propriedades que tornam possível sua interação com água (rápida contaminação de afluentes aquáticos).

Com o intuito de atender à problemática, o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) mediante a Resolução 357, seguindo o panorama internacional, estabeleceu que o efluente industrial final deve se enquadrar em vários pré-requisitos como ter caráter redox indiferente, ser límpido e incolor e ter pH em torno de 7 (CONAMA, 2005).

A partir disso, várias técnicas de eliminação de poluentes baseadas em processos físicos, químicos e/ou biológicos foram desenvolvidas para a diminuição da toxicidade dos efluentes aquáticos.

Dentre os métodos de tratamento de rejeitos orgânicos conhecidos, é crescente o interesse naqueles que se baseiam nos Processos Oxidativos Avançados (POAs), que envolvem a geração de radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), um forte oxidante ( $\varepsilon^0 = 2,8 \text{ V}$ ) que promove reações de degradação nas moléculas orgânicas

(Augugliaro, 2006). Quanto maior a taxa de geração destes radicais, maior será o poder oxidante do sistema.

Em suma, os POAs apresentam maior eficiência em relação às técnicas baseadas em processos físicos, pois podem ser capazes de destruir completamente a molécula do poluente transformando-a em água e CO<sub>2</sub>, ao passo que, métodos físicos, como a adsorção sobre carvão ativado, se limitam à remoção do poluente de uma fase (efluente) para outra (superfície do adsorvente). Além disso, são mais rápidos, seguros e de fácil manipulação quando comparados aos processos biológicos.

A Tabela 1 apresenta os principais sistemas aplicados nos POAs divididos de acordo com a utilização ou não de radiação e quanto à homogeneidade do sistema.

Tabela 1. Sistemas Aplicados nos POAs

<b>Sistemas homogêneos</b>		<b>Sistemas heterogêneos</b>	
Com irradiação	Sem irradiação	Com irradiação	Sem irradiação
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	O <sub>3</sub> /HO <sup>-</sup>	SC/UV	Eletrofenton
O <sub>3</sub> /UV	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	SC/UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Eletoquímico
Ultrassom	Fe <sup>+2</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fotoeletroquímico	
Fe <sup>+2</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV			

O termo fotocatalise foi introduzido na literatura científica em 1930. Desde então representa a divisão da química que estuda as reações catalíticas que ocorrem sob o efeito da luz (Moreira, 2006).

O aumento no interesse acerca da fotocatalise heterogênea ocorreu a partir da década de 70, devido aos primeiros estudos focados na utilização de eletrodos de TiO<sub>2</sub> e energia solar para a produção de hidrogênio como combustível limpo a partir da água (Fujishima, 2007). No entanto, atualmente, a fotocatalise heterogênea vem se consolidando como uma alternativa eficaz para a oxidação de moléculas orgânicas e redução de compostos inorgânicos o que lhe conferiu grande destaque dentre os POAs existentes.

A fotocatalise heterogênea é baseada na irradiação de um fotocatalisador, um semicondutor inorgânico, no qual lacunas são geradas em sua banda de valência (BV) enquanto elétrons são promovidos para a banda de condução (BC), levando à



formação de sítios ativos capazes de promover reações de oxidação e redução na interface sólido/líquido.

Geralmente, as lacunas oxidam a água para formar radicais hidroxil ( $\text{HO}\cdot$ ) de alto poder oxidante, que são os responsáveis pela degradação de compostos orgânicos, ou podem ser combinadas com elétrons das espécies doadoras promovendo sua oxidação.

Similarmente, os elétrons foto gerados podem ser transferidos para espécies aceptoras de elétrons como, por exemplo, o oxigênio dissolvido na água, gerando o radical superóxido  $\text{O}_2\cdot^-$ , ou íons metálicos. Este íon metálico pode ser reduzido a menores estados de valência e serem depositados na superfície do catalisador. O processo de transferência de elétrons será mais eficiente se as espécies (doadoras e aceptoras de elétrons) estiverem pré-adsorvidas na superfície. Este processo é representado na Figura 1.

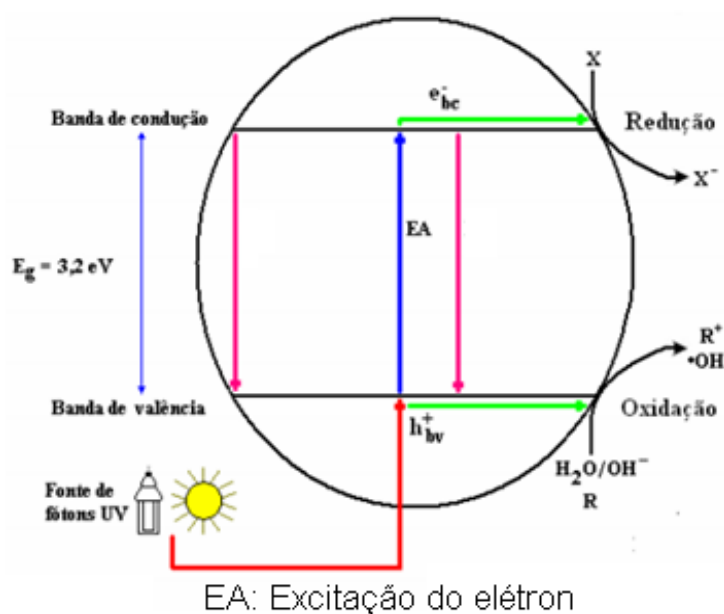
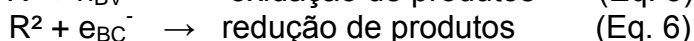
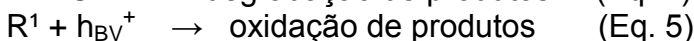
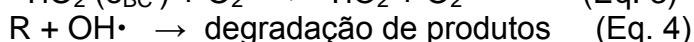
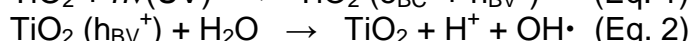
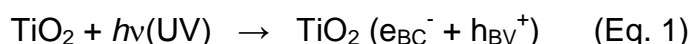


Figura 1. Esquema representando o processo fotocatalítico



Dentre os catalisadores utilizados para este fim destacam-se os óxidos e sulfetos de metal de transição, como o  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdS}$ . No entanto, vários outros materiais, como hidrotalcitas e argilas catiônicas (Fatimah et al., 2011), materiais organizados por estrutura espinélio, filmes, membranas, polioxometalatos (Troupis et al., 2003), titanatos lamelares (Stewart et al., 2011), tem sido incluídos nas pesquisas da área.

Porém, o  $\text{TiO}_2$  continua proporcionando o sistema fotocatalítico mais eficiente na oxidação de orgânicos e redução de metais pesados. A banda de valência do dióxido de titânio corresponde ao orbital 2s do oxigênio, enquanto a banda de condução corresponde ao orbital 3d do titânio. A absorção de fótons promove a energia necessária para saltar a banda proibida (*band gap*). Isso é equivalente ao movimento de elétrons de um orbital ligante para um orbital antiligante. O estado excitado do dióxido de titânio é relativamente estável, o que o torna um excelente fotocatalisador (Moreira, 2006).

Além disso, apresenta natureza atóxica, baixo custo, foto-estabilidade, estabilidade química em ampla faixa de pH e possibilidade de imobilização sobre sólidos.

Todas estas vantagens justificam a utilização do  $\text{TiO}_2$  como principal fotocatalisador em reações fotocatalíticas que envolvam a remediação de resíduos com alto potencial poluidor.

A maior parte dos estudos encontrados na literatura aberta é voltada ao tratamento de soluções de efluentes contendo apenas um poluente ou vários que possuam características químicas semelhantes. No entanto, sabe-se que efluentes industriais reais possuem uma constituição complexa, frequentemente contendo compostos inorgânicos (resíduos de metais pesados) e orgânicos (por exemplo, corantes)

Dessa forma, há a necessidade de um estudo que envolva a fotocatalise heterogênea de soluções que se aproximem das condições reais dos resíduos normalmente descartados.

## 1.2 OBJETIVOS

### 1.2.1 Objetivo geral

Este trabalho foi desenvolvido com o objetivo geral de avaliar a atividade fotocatalítica de amostras de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas pelo método Pechini nas reações de fotodegradação do corante alaranjado de metila e fotorredução do mercúrio (II).

### 1.2.2 Objetivos específicos

O Objetivo geral se desdobrou nos objetivos específicos a seguir:

- Verificar o efeito de parâmetros reacionais, tais como: ausência ou presença de oxigênio molecular em diferentes vazões, potência da lâmpada e presença de NaCl na reação de fotodescoloração do alaranjado de metila.

- Realizar um estudo detalhado da adsorção, como pré-etapa para a fotorredução de íon mercúrio (II).

- Avaliar a adição de substâncias orgânicas aceptoras de elétrons e NaCl na adsorção e fotorredução do mercúrio (II).

- Verificar o efeito dos seguintes parâmetros reacionais na reação de fotorredução do mercúrio (II) em solução: pH, concentração inicial e concentração do catalisador.

- Avaliar o comportamento reacional do sistema fotocatalítico binário fotodescoloração do alaranjado de metila/ fotorredução do mercúrio (II).

Com base nos objetivos específicos acima pontuados, esta dissertação foi construída com os seguintes capítulos: 1- Introdução; 2 – Revisão da Literatura; 3 – Materiais e Métodos; 4 – Resultados e Discussão (4.1 O catalisador, 4.2 Remoção fotocatalítica de corantes e 4.3 Redução Fotocatalítica de  $\text{Hg}^{+2}$ ) e 5 – Conclusões.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 ESTRUTURA, SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO TiO<sub>2</sub>

#### 2.1.1 Estruturas cristalinas do dióxido de titânio

O dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) é encontrado em três fases cristalográficas: anatásio, rutilo e brookita. Sendo as duas primeiras, mais amplamente estudadas, mostradas na Figura 2. Estas duas estruturas podem ser descritas como cadeias de octaedros TiO<sub>6</sub> distorcidos tetragonalmente, onde cada íon Ti<sup>4+</sup> está cercado por seis íons O<sup>2-</sup> (Chen e Mao, 2007).

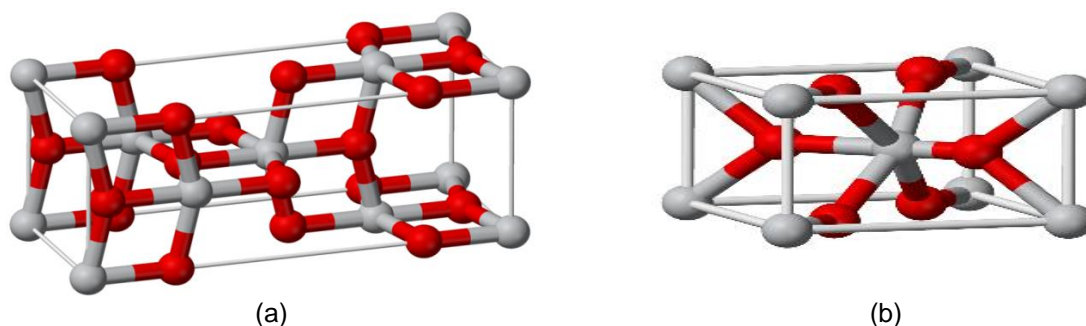


Figura 2. Principais estruturas para o TiO<sub>2</sub>: (a) anatásio e (b) rutilo.

Os cristais das duas estruturas se diferem pelo padrão de montagem das cadeias de octaedros. Na estrutura rutilo, cada octaedro está em contato com 10 octaedros vizinhos, enquanto que, na estrutura anatásio, cada octaedro está em contato com oito vizinhos. Além disso, as distâncias Ti-Ti no anatásio são maiores, enquanto que as distâncias Ti-O são mais curtas. Estas diferenças nas estruturas de rede causam diferentes estruturas eletrônicas e densidades de massa.

Embora a fase rutilo apresente maior estabilidade térmica, a fase anatásio ganhou destaque nos últimos anos devido a sua maior eficiência em processos fotocatalíticos voltados a degradação de poluentes orgânicos ou redução de metais pesados (Ronconi et al., 2008; Carreon et al., 2011).

A razão do melhor desempenho da fase anatásio em relação a rutilo em processos fotocatalíticos ainda não está consolidada. No entanto, presume-se que tal comportamento esteja relacionado com alguns fatores: i) a fase rutilo não ser capaz de adsorver O<sub>2</sub>, que é importante na captura do elétron da banda de

condução (BC), reduzindo a taxa de recombinação do par elétron/lacuna; e ii) a forma anatásio apresenta maior rendimento quântico, o que favorece grande densidade de sítios ativos na superfície (Litter, 1999; Fox, 1993; Herman, 1999).

No entanto, apesar da preferência na utilização de materiais que possuam uma quantidade total ou majoritária dos cristais da estrutura anatásio, é bastante conhecida e comprovada na literatura a alta fotoatividade da titânia comercial Degussa P25 que possui 25% da fase rutilo em sua estrutura.

Devido a isso, Hurum et al., 2003, propôs um modelo para o entendimento da alta atividade deste fotocatalisador em processos envolvendo irradiação na região do visível, utilizando-se a técnica de espectroscopia de ressonância paramagnética (EPR).

Os resultados apresentados no trabalho sugerem que dentro da fase mista da titânia comercial Degussa P25 há uma morfologia de nanopartículas contendo pequenos cristais de rutilo entrelaçados com cristais anatásio. Os pontos de transição entre estas duas fases permitem a rápida transferência de elétrons do rutilo para o anatásio. Assim, o rutilo atua como uma “antena” para ampliar a fotoatividade na região do visível e o arranjo estrutural dos cristalitos de tamanhos similares do  $\text{TiO}_2$  cria "pontos quentes" catalíticos na interface rutilo/anatásio.

### **2.1.2 Propriedades fotocatalíticas do $\text{TiO}_2$**

Além do tipo da fase cristalina, outras propriedades podem conferir ao  $\text{TiO}_2$  melhor desempenho em sistemas fotocatalíticos. Sendo assim, dependendo do objetivo da pesquisa, pode-se desejar a utilização de materiais com funcionalidades específicas adquiridas a partir do método de síntese adequado (distribuição uniforme de tamanho de partícula, alta área superficial, nanocristalinidade, mesoporosidade, alta capacidade de adsorção) ou através de modificações de superfície ou propriedades bulk de materiais pré-existentes (imobilização, dispersão ou impregnação sobre suportes para formar compósitos estáveis, dopagem com metais, quelação superficial, mistura de semicondutores).

A obtenção de materiais nanoestruturados oferece várias vantagens em relação aos catalisadores comerciais (por exemplo, Degussa P25): a área superficial específica destes materiais e a razão superfície/volume aumentam drasticamente com o decréscimo do tamanho do material resultando em melhores propriedades redutoras dos elétrons fotogerados em meio fotocatalítico.

No que diz respeito à porosidade, a atividade fotocatalítica pode ser reduzida pela dificuldade de acesso de moléculas grandes do corante nos poros do catalisador o que diminui a capacidade de adsorção do efluente na superfície do catalisador.

Tem-se visto que a utilização de substâncias mesoporosas tem aumentado a eficiência das reações fotocatalíticas. No trabalho de Carreon e colaboradores (Carreon, 2011) foram preparadas partículas de titânias mesoporosas (amorfa ou cristalina) por automontagem induzida por evaporação para a degradação de corantes orgânicos. O fotocatalisador preparado apresentou melhor eficiência do que a titânia nanocristalina convencional para a degradação do alaranjado de metila, azul de metileno e vermelho de metila, porém ocasionou uma redução da taxa de degradação do corante rodamina 6G.

Alguns metais maximizam a atividade dos catalisadores a base de  $\text{TiO}_2$ . Quando as partículas de  $\text{TiO}_2$  são irradiadas, estes metais modificados fazem as partículas de  $\text{TiO}_2$  funcionar como ânodos transientes. A captura das lacunas ou elétrons pelo íon metálico impede a recombinação  $e^-/h^+$  e ajuda a manter a eletroneutralidade durante o processo fotocatalítico.

Lenzi e colaboradores (2011) adicionaram 2% em massa de Ag numa titânia comercial (marca não especificada) por impregnação e em outra a partir da tentativa de dispersão do metal nos precursores do  $\text{TiO}_2$  pelo método sol-gel, sendo ambas calcinadas a duas temperaturas (350 e 500°C). Os materiais foram testados na redução fotocatalítica do  $\text{Hg}^{+2}$  para  $\text{Hg}^0$  com radiação UV.

Os resultados mostraram que a presença da prata sobre a superfície do  $\text{TiO}_2$  diminuiu a energia de *band gap* e aumentou a taxa de fotorredução em todos os testes realizados na presença do catalisador comercial modificado com o metal.

No entanto, foi observado que a adição de  $\text{Ag}^+$  nos catalisadores preparados pelo método sol-gel não obteve resultados satisfatórios quando comparados aos seus correspondentes sem Ag. Os autores atribuíram este resultado à alta distribuição da prata no suporte, que é característica do método de síntese utilizado. Assim, a prata não é depositada sobre a superfície do  $\text{TiO}_2$  e forma um cluster cristalino.

Em escala de laboratório a maioria dos trabalhos tem sido realizada com catalisadores em suspensão o que exige sua posterior recuperação. A utilização de

compósitos, por outro lado, elimina a necessidade de separação do catalisador, mas geralmente resulta numa significativa redução da eficiência do tratamento.

Byrne e Mazyck, 2009, imobilizaram o  $\text{TiO}_2$  em matriz de sílica (denominados de STC) na fotorredução do mercúrio (II) a mercúrio (0). Em suma, os resultados foram equivalentes ou melhores do que os obtidos na presença do catalisador Degussa P25 na mesma reação. Mais detalhes desse estudo serão apresentados no tópico 2.3.3.2.

Recentemente, a utilização de fotocatalisadores de junção p-n tem-se tornado uma eficiente alternativa para a diminuição da recombinação elétron/lacuna em processos fotocatalíticos.

A junção p-n é formada na interface como uma região de carga quando semicondutores do tipo p (rico em lacunas) e tipo n (rico em elétrons) são acoplados, onde, no interior do campo elétrico é estabelecido um equilíbrio na difusão entre os elétrons e as lacunas que atuam como uma barreira para a recombinação entre eles.

Ku et al, 2011 estudaram o efeito da incorporação de NiO (um semicondutor tipo p) em  $\text{TiO}_2$  por sol-gel na redução fotocatalítica decromo hexavalente. O fotocatalisador acoplado sintetizado apresentou maior eficiência nas fotorreduções em relação ao  $\text{TiO}_2$  puro, indicando que a recombinação dos pares elétron/lacuna fotogerados foi retardada pelo campo elétrico interno causado pela região da junção p-n. Além disso, o acoplamento de NiO afeta no decréscimo do tamanho das partículas, outro fator importante no aumento da eficiência fotocatalítica.

Em suma, infere-se que a escolha das propriedades finais do catalisador deve estar diretamente relacionada com o sistema fotocatalítico de interesse, já que um conjunto de vários parâmetros reacionais afeta a atividade do fotocatalisador.

### **2.1.3 Métodos dos precursores poliméricos (Pechini)**

Além das propriedades já discutidas até aqui, sabe-se que a fase anatásio é termodinamicamente menos estável que a fase rutilo e sua formação é cineticamente favorecida a menores temperaturas. No entanto, métodos de síntese que envolvem baixas temperaturas tendem a formar materiais pouco cristalinos.

Principalmente por essas limitações, não é fácil sintetizar  $\text{TiO}_2$  que contenha todas as propriedades mais desejadas: material nanoparticulado, cristalino, com alta área superficial, estreita distribuição de partícula, anatásio, uniforme, de fácil regeneração, e que provoque baixa taxa de recombinação elétron/lacuna.

Um processo que muito contribuiu para o avanço da síntese de materiais homogêneos em escala atômica foi descrito em 1967 por Maggio P. Pechini, no qual descreve a rota de obtenção de cerâmicas por reações entre um ácido alfacarboxílico e um glicol (Galvão, 2009).

O método desenvolvido por Pechini tem sido amplamente utilizado na comunidade científica, inclusive para a obtenção de diversos tipos de filmes finos, cerâmicas supercondutoras entre outros. Porém, questões como: a escolha do agente quelante, faixas de pH no preparo da amostra e tratamentos térmicos ainda estão sendo discutidos (Amaral, 2007).

Dos diversos métodos de síntese química, o método Pechini se destaca por possibilitar a utilização de diferentes temperaturas e diferentes proporções de ácido cítrico e cátions metálicos, permitindo o controle da estequiometria e da morfologia das partículas e/ou aglomerados, para gerar produtos monofásicos e nanométricos (Pechini, 1967).

Há duas reações químicas básicas envolvidas no processo Pechini: a formação de um complexo quelato entre um ácido carboxílico (Figura 3), o agente quelante, e o centro metálico, seguida da sua poliesterificação com o excesso de um poliálcool. Ácido cítrico e etilenoglicol, respectivamente, são os reagentes mais empregados para estes fins (Xu et al., 2005).

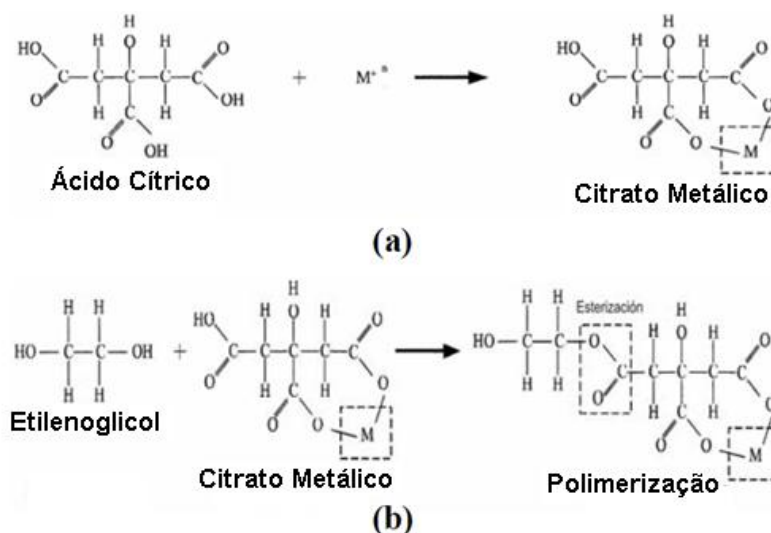


Figura 3. Etapas do método Pechini: a) quelação e b) poliesterificação.

A presença do grupo hidróxido  $\alpha$  do ácido carboxílico, no ácido cítrico, é muito importante porque permite a completa reação do íon metálico com o grupo ácido.



Caso a reação não ocorresse totalmente, o metal que não reagiu precipitaria, ocasionando sua segregação no sistema. A decomposição desta resina, comumente amorfa, se realiza calcinando-a a temperaturas inferiores a 350°C.

A possibilidade de preparação de complexos de boa homogeneidade em nível molecular, controle estequiométrico, baixo custo, obtenção de pós com alta pureza e a utilização de menores temperaturas em relação ao método convencional de mistura de óxidos, consistem nas principais vantagens do uso deste método (Costa, 2007).

## 2.2 DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE CORANTES

A manufatura dos tecidos é uma das mais velhas tecnologias do homem. O seu progressivo desenvolvimento, intensificado no século XVIII, transformou o setor têxtil num dos mais influentes na industrialização dos países mais desenvolvidos da época, especialmente da Inglaterra (Rezende, 2008).

No Brasil, a industrialização começou a partir de 1808 com a chegada da família real portuguesa, embora de maneira parca. Somente no início do Segundo Reinado, a indústria têxtil obteve incentivos fiscais, e as matérias-primas necessárias receberam isenção das taxas alfandegárias (Gomes, 2010).

Em 1864, o setor secundário da economia brasileira já havia se modificado, por influência de uma razoável cultura algodoeira, mão-de-obra abundante e um mercado consumidor em crescimento. Nesta época, já estariam funcionando no Brasil 20 fábricas, com cerca de 15.000 fusos e 385 teares (www.fashionbubbles.com, 2006).

Dados recentes evidenciam que a cadeia produtiva têxtil do Brasil é constituída por 30.000 empresas entre fiações, tecelagens, malharias, estamparias, tinturarias e confecções, que geram 1,6 milhões de empregos formais e informais (Rocha, 2007). Isso constitui num potencial poluidor equivalente ao volume de resíduos gerados por aproximadamente 210 milhões pessoas.

### 2.2.1 Uso de corantes da indústria têxtil

A etapa de tingimento é uma das mais importantes dentro do processo produtivo têxtil. Para atender a demanda, são disponibilizados mais de 10.000 corantes, pigmentos e branqueadores ópticos (Pereira et al., 2005).

Dos corantes disponíveis no mercado, aproximadamente 50-70% são compostos do tipo azo (exemplos na Figura 4), que possuem uma ou mais ligações -N=N- em sua estrutura (Vandeviveri et al., 1998).

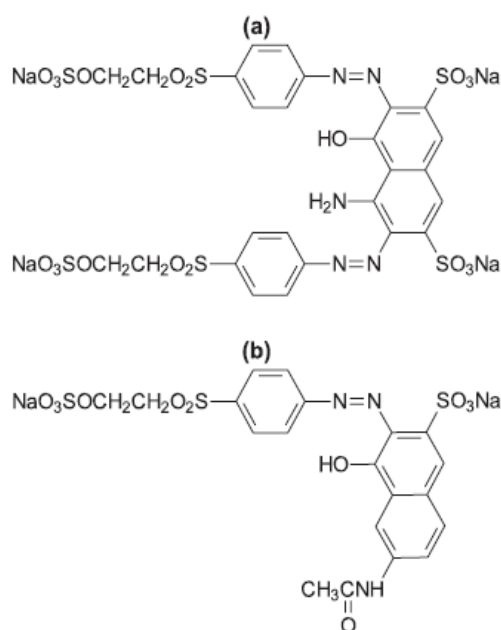


Figura 4. Exemplos de corantes azo: (a) preto remazol B e (b) alaranjado remazol (Catanho et al., 2006)

Muitos desses corantes possuem efeito cancerígeno e são poluentes de alto impacto ambiental. A contaminação se dá principalmente devido a perda de cerca de 10-30% do corante que não se fixa nas fibras durante o processo de tingimento sendo descartado como efluente nos corpos d'água (Guaratini e Zanoni, 2000). Devido a isso, a sua remoção tem sido uma questão de considerável interesse.

As técnicas tradicionalmente utilizadas envolvem, principalmente, processos físicos (adsorção em carvão ativado, ultrafiltração, osmose reversa, coagulação química, etc) (Galindo et al., 2001). No entanto, essas técnicas propiciam apenas transferência de fase, ou seja, não destroem o poluente, o que causa poluição secundária e necessidade de regeneração do material adsorvente.

Em contrapartida, a fotocatalise heterogênea surgiu como uma alternativa eficiente para a degradação completa de corantes têxteis. Com uma pesquisa na

base de dados Web of Knowledge foram detectados 156 resultados nos últimos 10 anos utilizando os termos “photodegradation” e “dye”.

A descoloração consiste no parâmetro mais utilizado para o monitoramento do processo de fotodecomposição de corantes industriais (Guo et al., 2001; Selvin et al., 2010; Jadhav et al., 2011), porém ela está associada apenas à ruptura do grupo azo (-N=N-), ou seja, a completa descoloração do corante não garante o seu descarte aceitável em afluentes aquáticos.

Isso se dá, pois, geralmente, os corantes são moléculas complexas que variavelmente apresentam anéis aromáticos e diferentes grupos inorgânicos (Chen et al., 2011). Em meio fotocatalítico, a quebra das ligações geram intermediários que podem apresentar maior toxicidade do que o seu corante de origem (Konstantinou e Albanis, 2004).

Na Figura 5 é apresentado um esquema do mecanismo da fotodegradação do corante azo alaranjado de metila.

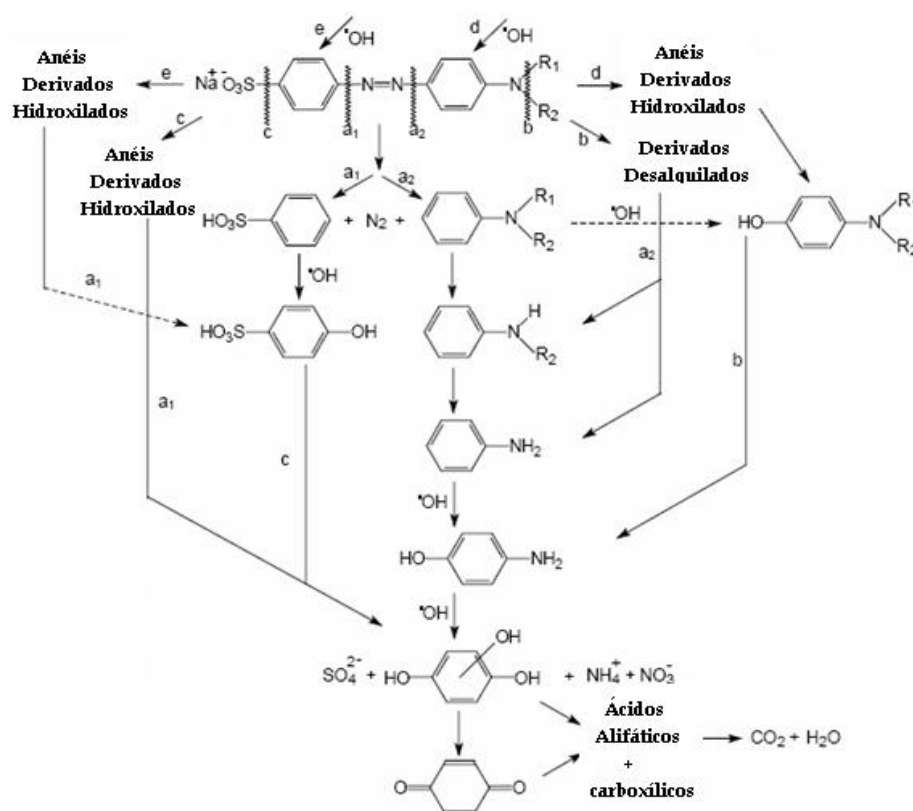


Figura 5. Mecanismo de degradação do corante alaranjado de metila

Mais de 18 intermediários foram identificados incluindo anilina, *N,N*-dimetil anilina, hidroxianilinas, hidroxianálogos do corante alaranjado de metila, fenóis,

quinona, ácido benzenosulfônico, análogos dimetilados do corante alaranjado de metila, e vários ácidos carboxílicos e alifáticos (Konstantinou e Albanis, 2004).

Em outras palavras, deve-se distinguir os conceitos de taxa de fotodescoloração e taxa de fotodegradação, sendo que, apenas a partir da segunda pode-se monitorar a taxa de mineralização do corante.

Nesta dissertação, o termo “fotodegradação” será usada globalmente para distinguir a decomposição de espécies orgânicas por fotocatalise heterogênea. Em alguns casos, os termos “fotodecomposição” e “foto-oxidação” também poderão ser usados. Nos casos em que a mineralização completa do corante não foi avaliada, o termo “fotodescoloração” será usado.

## **2.2.2 Fatores que influenciam a degradação fotocatalítica**

### *2.2.2.1 Efeito da concentração inicial de corante*

De acordo com a literatura, a taxa de degradação aumenta com o aumento de concentração do corante até um determinado nível, quando exhibe um comportamento de saturação (Saqib e Muneer, 2003).

A taxa de degradação é relacionada com a probabilidade de formação de radicais  $\text{OH}\cdot$  na superfície do catalisador, que por sua vez estarão disponíveis para a reação com as moléculas do corante. A fotodegradação é favorecida com o aumento da concentração inicial do corante, pois, um maior número de moléculas estarão disponíveis para que haja a reação com as espécies oxidantes (Konstantinou e Albanis, 2005).

Porém, a eficiência da degradação pode diminuir após o gradual aumento da concentração do corante. Isso pode ser explicado por três motivos:

- a) o excedente número de moléculas do corante por unidade de sítios ativos, opondo-se ao comportamento discutido anteriormente;
- b) a absorção de uma quantidade significativa de radiação pelas moléculas do corante, evitando que as espécies oxidantes sejam formadas na superfície do catalisador (Grzechulska e Morawski, 2002).
- c) uma maior concentração inicial produzirá maior concentração de espécies intermediários adsorvidas, que afetarão a velocidade global da reação.

### *2.2.2.2 Efeito da quantidade de $\text{TiO}_2$*

O efeito da quantidade de  $\text{TiO}_2$  também está relacionado com a disponibilidade de sítios catalíticos da superfície do material por moléculas do corante. Ou seja, o aumento da carga de catalisador dispõe ao meio um maior número de sítios ativos para a formação das espécies oxidantes e sua consequente reação com a molécula do substrato.

Uma quantidade ótima em geral é obtida, pois com o uso de altas dosagens do catalisador em suspensão, a opacidade da solução aumenta, devido ao espalhamento da luz, causando a redução da penetração da luz na solução. O aumento da concentração de catalisador no meio fotocatalítico também pode aumentar os efeitos de aglomeração e sedimentação das partículas de  $\text{TiO}_2$  (So et al., 2002).

### 2.2.2.3. Efeito do pH

O efeito do pH sobre a taxa de fotodegradação de corantes pode ser observado mediante dois pontos: a) considerando-se as interações dos grupos hidroxilas e hidroxônios com a superfície do catalisador (forças de adsorção) e, b) natureza catiônica ou aniônica do corante.

A influência da interação entre as espécies ionizadas  $\text{OH}^-$  e  $\text{H}^+$  e a superfície da titânia será discutida mais detalhadamente posteriormente. Resumindo, a fotocatalise heterogênea é dependente das propriedades sólido-líquido que, por sua vez, está relacionada com o chamado ponto de carga zero (PZC) do fotocatalisador (Zhan et al., 1997).

O PZC do  $\text{TiO}_2$  (Degussa P25) se encontra aproximadamente em pH 6,8 (Poulios, 1999). Assim, a superfície de  $\text{TiO}_2$  P25 é carregada positivamente, em meio ácido ( $\text{pH} < 6,8$ ), enquanto é carregada negativamente sob condições alcalinas ( $\text{pH} > 6,8$ ):



Em meio neutro ou básico, radicais hidroxila  $\cdot\text{OH}$  são gerados mais facilmente devido a maior presença de íons hidróxido. Assim, é notada o aumento da taxa de fotodegradação nessas condições de pH para a maioria dos corantes azo catiônicos disponíveis na literatura (Neppolian et al., 2002; So et al., 2002; Guillard et al., 2003).

No entanto, em processos na presença de corantes azóicos aniônicos, há uma repulsão coulombica entre a superfície carregada negativamente do fotocatalisador e os ânions hidróxido, o que pode provocar a diminuição da eficiência da fotoxidação.

O tamanho médio das partículas também é influenciado pelo pH do meio, e é aproximadamente constante em pH fora da faixa  $\text{pH} = 7$ . As partículas de tamanho médio 300 nm aumentam de tamanho por agregação em até 2-4  $\mu\text{m}$  quando a dispersão alcança o  $\text{pH} = \text{PZC}$  (Moreira, 2006).

#### 2.2.2.4. Efeito da intensidade de radiação

A velocidade das reações não depende da energia dos fótons incidentes e sim de sua intensidade. Somente a absorção de fótons com comprimento de onda suficiente e energias adequados para gerar o par elétron/lacuna (acima da energia de *band gap* do sólido) na superfície do catalisador podem resultar em reação.

A partir de seus estudos, Ollis e colaboradores (1991), relataram dois regimes de reações fotocatalíticas com respeito ao fluxo de fótons:

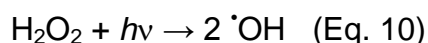
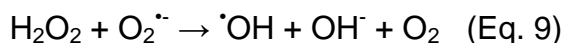
- a) em baixas intensidades de luz ( $0\text{-}20 \text{ mW/cm}^2$ ), a taxa de fotodegradação aumenta linearmente com o aumento da intensidade da luz (primeira ordem). Neste regime os pares elétrons/lacuna são consumidos mais rapidamente pelas reações químicas do que pelas reações de recombinação;
- b) em intensidades intermediárias, a taxa dependeria da raiz quadrada da intensidade da luz (ordem 0,5) onde a velocidade da recombinação é dominante;
- c) a elevadas intensidades de luz a taxa é independente da intensidade de luz.

A porcentagem de fotodegradação aumenta com aumento do tempo de irradiação.

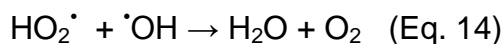
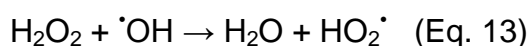
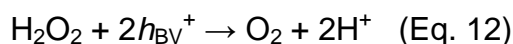
#### 2.2.2.5. Efeito de oxidantes adicionais

A adição de um aceptor ou doador de elétrons ao sistema fotocatalítico é uma alternativa eficiente de prevenir a recombinação elétron/lacuna. Usualmente, oxigênio molecular e peróxido de hidrogênio são usados como aceptores de elétrons nestas reações.

A adição de peróxido de hidrogênio aumenta a concentração de radicais  $\bullet\text{OH}$ , pela fotólise direta do  $\text{H}_2\text{O}_2$  pela radiação:



Contudo, aumentando as dosagens de  $\text{H}_2\text{O}_2$  acima da quantidade ótima, a taxa de degradação decresce lentamente. Este efeito negativo da alta concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  deve-se a formação de  $\text{HO}_2\cdot$ , que é significativamente menos reativo que o  $\cdot\text{OH}$  (Senthilkumaar et al., 2005):



Como  $h_{\text{BV}}^+$  e  $\text{OH}\cdot$  são oxidantes fortes, a oxidação fotocatalítica será inibida quando o nível de  $\text{H}_2\text{O}_2$  fica muito alto. Além disso,  $\text{H}_2\text{O}_2$  pode ser adsorvido nas partículas de  $\text{TiO}_2$  para modificar suas superfície e, subsequentemente, diminuir sua atividade catalítica (Taffarel, 2007).

### 2.3 REDUÇÃO FOTOCATALÍTICA DO Hg (II)

Assim como o exposto para os efluentes industriais orgânicos no capítulo anterior, alguns metais pesados são altamente tóxicos e não são compatíveis com a maioria dos tratamentos biológicos de efluentes existentes.

Em suma, o descarte inapropriado dos dois tipos de efluentes provoca muitos problemas ambientais semelhantes, tais como deterioração do corpo receptor; odor pronunciado; alteração de cor e de turbidez da água; redução do teor de oxigênio dissolvido; modificação da biota, bem como das condições de proliferação da mesma e da sobrevivência da fauna aquática superior (Aguiar *et al.*, 2002).

No entanto, a contaminação por metais pesados possui certos agravantes em relação à contaminação orgânica. Uma delas é a possível interconversão entre substâncias de natureza inorgânica (cátions), orgânica (compostos organometálicos)

e metálica, o que amplifica o poder de associação com diferentes ambientes químicos.

Essa interconversão é dependente, principalmente, das condições de pH, força iônica, temperatura, presença de ligantes, velocidade das correntezas e da atividade biológica. Por exemplo, uma diminuição na velocidade de fluxo favorece a sedimentação, enquanto um pH elevado e uma maior força iônica induzem a precipitação (Aguiar *et al.*, 2002).

Dessa forma, a avaliação real da qualidade da água apresenta algumas dificuldades, pois, avaliações sobre a quantidade de metal solúvel não levam em consideração a porcentagem de metal depositado ou precipitado e não corresponde obrigatoriamente às verdadeiras proporções de contaminação.

Outro agravante relacionado apenas à contaminação por metais pesados é que, ao serem lançados em afluentes aquáticos, mesmo em pequenas concentrações, seus cátions são constantemente armazenados, pelo fato de não pertencerem ao ciclo metabólico dos organismos vivos. Em consequência disso, sua concentração é significativamente aumentada nos tecidos dos seres vivos que integram a cadeia alimentar do ecossistema. Este efeito é denominado como Amplificação Biológica (Rupp, 1996).

Ao serem integrados ao organismo vivo, os metais pesados agem, principalmente, através de dois mecanismos: complexação com grupos funcionais de enzimas e combinação com as membranas celulares, o que perturba ou, até mesmo, impede completamente o transporte de elementos essenciais, tais como os íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  (Jordão *et al.* 1999)

### **2.3.1 O mercúrio (Hg)**

Em vários aspectos, o mercúrio é um elemento singular. À temperatura ambiente é líquido, pouco reativo (caráter nobre), possui um estado de oxidação (+1) bem definido e, em fase gasosa, é constituído por moléculas monoatômicas, como os gases nobres (Lee, 1999).

O mercúrio é usado em grandes quantidades, principalmente, em atividades de controle agrícola (pesticidas, fungicidas, herbicidas, inseticidas, bactericidas) e em vários usos industriais (indústria de cloro-álcalis, de tinturas, farmacêutica, eletrônica, de cosméticos, fabricação de termômetros, células eletrolíticas, materiais dentários, lâmpadas de vapor de mercúrio e produção de acetaldeído) e do



extrativismo do ouro, na forma de amálgamas (Gkika *et al.*, 2005; Micaroni *et al.*, 2000).

A Tabela 2 mostra a relação entre a forma química, propriedades características e aplicações do mercúrio.

Tabela 2. Relação entre a forma química, propriedades características e aplicações do mercúrio (Micaroni *et al.*, 2000).

<b>Forma Química</b>	<b>Propriedades características</b>	<b>Aplicações</b>
Metal	Líquido à temperatura ambiente, expansão volumétrica uniforme, em ampla faixa de temperatura, alta tensão superficial não aderência a superfícies vítreas. Baixa resistência elétrica e alta condutividade térmica. Alto potencial de oxidação em relação ao hidrogênio. Facilidade de formação de amálgamas com outros metais.	Aparelhos de medição de pressão e temperatura: termômetros, barômetros e manômetros.  Materiais elétricos e eletrônicos, agente resfriante. Operações eletroquímicas: indústrias de cloro e soda. Metalurgia, odontologia e processos extrativos (garimpo).
Compostos inorgânicos	Poder de assepsia por oxidação de matéria orgânica.	Inseticidas, bactericidas, fungicidas
Compostos orgânicos	Alta estereoespecificidade.	Catálise na indústria de polímeros sintéticos.

Estimativas apontam que 200.000 toneladas de mercúrio foram emitidas de forma antrópica entre os anos de 1980 e 2000, sendo que 95% deste total corresponde ao percentual de mercúrio em solo terrestre, 3% nas águas e 2% na atmosfera (Macaroni *et al.*, 2000).

Como este metal não tem função biológica, não existe nenhum mecanismo para eliminá-lo do organismo, os compostos de mercúrio exibem propriedades tóxicas em todas as suas formas químicas.

O vapor do mercúrio, se inalado, pode provocar vertigens, tremores, danos aos pulmões e ao cérebro. No laboratório o mercúrio deve ser recoberto com óleo ou tolueno e derramamentos acidentais desse metal deve ser tratados com enxofre, de modo a formar HgS (Clarkson *et al.*, 2003).

Compostos inorgânicos de mercúrio tais como HgCl<sub>2</sub>, Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e HgO, também são tóxicos quando ingeridos. Porém, os compostos organometálicos são ainda mais perigosos que os compostos inorgânicos. Eles agem sobre os tecidos dos rins,

destruindo a capacidade destes órgãos de remover do sangue produtos de eliminação, provocam paralisia, perda de visão, surdez, irritabilidade, depressão, loucura e morte, devido aos danos provocados no cérebro.

O primeiro caso em que se tem notícia aconteceu em 1863, quando dois químicos morreram enquanto realizavam pesquisas para determinar o número de oxidação do composto dimetilmercúrio. A publicidade em torno deste assunto foi grande, porém a comprovação da causa das mortes na classe médica somente ocorreu em 1940 (Lee, 1999).

No início do século, sais de mercúrio eram empregados na indústria de chapéus de feltro. A poeira afetava o sistema nervoso central dos operários, provocando tremores musculares, conhecidos na literatura inglesa como “tremores de chapeleiro” (hatter’s shakes). Isso levou á expressão “mad as hatter”, que pode ser traduzida para o português como “doido varrido” (Weiss, 1983).

Em duas ocasiões no Iraque, muitas mortes foram provocadas em 1956 e em 1960 quando sementes de milho tratadas com fungicidas a base de compostos organomercúricos, foram consumidas, em vez de serem utilizadas para fins agrícolas (Lee, 1999).

No entanto, o principal alerta sobre o perigo do mercúrio para a saúde humana aconteceu na década de 50, na bacia de Minamata – Japão. O problema foi causado a partir do descarte de despejos nas águas da baía de Minamata por uma das maiores indústrias do Japão, a Chisso Fertilizer Co. Ltd. (produtora de fertilizantes químicos, resinas sintéticas, plásticos e compostos químicos). Estes resíduos apresentavam alto teor de metilmercúrio (sub-produto do processo de produção do acetaldeído) (Bisinoti e Jardim, 2004).

Através da exposição humana por consumo de peixes e frutos do mar e por inalação de vapor de mercúrio, grande parte da população de Minamata foi contaminada com altos níveis de mercúrio (Byrne e Mazyck, 2009). Os contaminados passaram a apresentar os efeitos do “Mal ou doença de Minamata” que inclui disfunções neurológicas com efeitos drásticos principalmente em populações mais sensíveis, como por exemplo, crianças em desenvolvimento (Figura 6).



Figura 6. Crianças envenenadas por mercúrio (Mal de Minamata).

Em 1960, o nível de mercúrio próximo ao canal de drenagem da indústria apresentava um valor de 2010 mg/kg em peso seco. Nas pessoas que morreram da doença, foram detectados altos teores de mercúrio (22,0 a 70,5 mg/kg no fígado; 2,6 a 24,8 mg/kg no cérebro e 21,2 a 140,0 mg/kg nos rins). Ficou oficialmente reconhecido que 2.252 pessoas foram diretamente contaminadas pelo metilmercúrio, sendo que 1.043 óbitos ocorreram (Bisinoti e Jardim, 2004).

Diante da grande repercussão da tragédia de Minamata, governos e instituições de regulação ambiental adotaram níveis máximos de concentração de mercúrio altamente rigorosos para proteger a população do envenenamento por mercúrio.

O mercúrio passou a ser incluído na lista de poluentes prioritários da U.S. EPA com um limite máximo de 5 ppb em rios e águas naturais, enquanto na União Européia foi determinado um nível de concentração abaixo de 1 ppb na água mineral natural.

Sendo assim, para que estas baixíssimas concentrações possam ser atingidas, recomenda-se que resíduos indústrias só possam ser descartados com níveis inferiores a 100 ppb (USEPA, 2009).

### 2.3.2 Ciclo biogeoquímico do mercúrio

Existe um ciclo biogeoquímico genérico (Figura 7) no qual o metilmercúrio, dimetilmercúrio, compostos de  $Hg^{2+}$  e o  $Hg^0$  são interconvertidos nos sistemas

atmosféricos, aquáticos e terrestres. Uma pequena porção do  $\text{Hg}^0$  que atinge a atmosfera é convertida em espécies solúveis em água (provavelmente  $\text{Hg}^{2+}$ ), as quais podem ser reemitidas para a atmosfera como  $\text{Hg}^0$  ou depositadas no solo (Lenzi et al., 2011). O ciclo atmosférico envolve uma retenção do  $\text{Hg}^0$  na atmosfera por períodos longos; conseqüentemente, este composto pode ser transportado através de grandes distâncias. O sedimento do fundo dos oceanos é tido como o túmulo onde o mercúrio é depositado na forma insolúvel ( $\text{HgS}$ ).

As trocas de espécies inorgânicas para as formas metiladas são o primeiro passo nos processos aquáticos de bioacumulação. Considera-se que estes processos ocorram tanto na coluna de água quanto no sedimento (Micaroni et al., 2000).

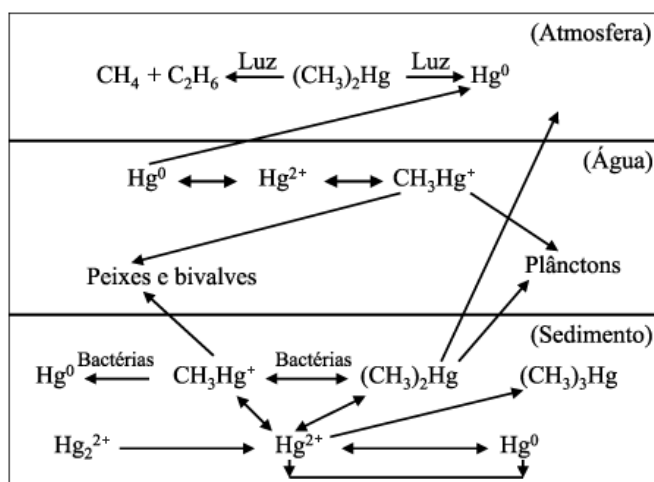


Figura 7. Representação do ciclo biogeoquímico do Hg (Bisinoti e Jardim, 2004).

Assume-se que as reações de metilação e desmetilação ocorram em todos os compartimentos ambientais, sendo que cada ecossistema atinge seu próprio estado de equilíbrio com respeito às espécies individuais de mercúrio. No entanto, devido à bioacumulação de metilmercúrio, a metilação prevalece sobre a desmetilação em ambientes aquáticos. Uma vez formado, o metilmercúrio entra na cadeia alimentar através da rápida difusão e forte ligação com as proteínas da biota aquática, atingindo sua concentração máxima em tecidos de peixes do topo da cadeia alimentar aquática devido à biomagnificação (Micaroni et al., 2000).

### 2.3.3 Fotorredução catalítica de íons metálicos

#### 2.3.3.1 Considerações termodinâmicas

A relação entre o nível dos pares redox do metal com os níveis das bandas de condução e valência pode ser considerado como o parâmetro mais importante para prever a possibilidade da transformação das espécies. A Figura 8 mostra os níveis redox dos pares e a capacidade termodinâmica do sistema fotocatalítico com  $\text{TiO}_2$  para reduzir ou oxidar a espécie correspondente.

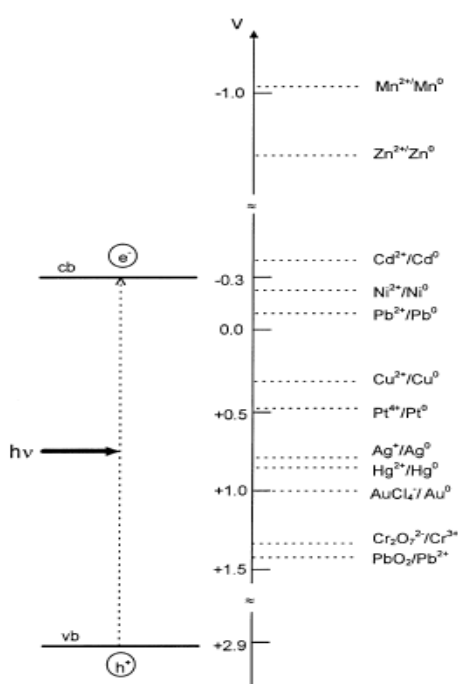


Figura 8. Posição dos potenciais redox de vários pares metálicos relacionados com os níveis de energia das bandas de condução e valência do  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 à pH 0 (Litter, 1999).

De acordo com a Figura 8, os metais podem ser separados em dois grupos: o primeiro com  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{As}^{5+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ , e  $\text{Au}^{3+}$ , que mostram uma forte tendência a sofrer redução fotocatalítica, e o segundo com  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , que mostram nenhuma ou pouca tendência para aceitar elétrons foto-gerados de  $\text{TiO}_2$  (Rajeshwar et al., 2002).

#### 2.3.3.2 Estado da arte

O número de artigos publicados visando a fotorredução catalítica de mercúrio (II) é relativamente pequeno.

Lopez-Muñoz e colaboradores (2011), estudaram a remoção fotocatalítica de Hg (II) sobre o TiO<sub>2</sub> comercial Degussa P25 e a influência do pH e da adição de compostos orgânicos de sacrifício (metanol, ácido fórmico e ácido oxálico) no processo.

Os resultados mostraram que a extensão da remoção dependeu diretamente do aumento do pH. Em pH 10, uma eficiente remoção de Hg(II) foi alcançada, mesmo na ausência de aditivos orgânicos. Porém, em condições ácidas, uma remoção significativa de Hg só foi alcançada com a adição dos aditivos.

Foi observado, também que, na ausência de aditivos, foram identificados como principais espécies reduzidas o Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (em meio ácido) e Hg<sup>0</sup> (em meio neutro/ alcalino) depositados sobre o TiO<sub>2</sub>. No entanto, a adição de aditivos orgânicos aumentou a redução fotocatalítica para Hg<sup>0</sup> em todas as condições de pH estudadas.

Botta et al., 2002, avaliaram a eficiência fotocatalítica do sistema UV/TiO<sub>2</sub> na redução de Hg (II) em soluções 0,5 mM de diferentes sais inorgânicos (Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Hg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> e HgCl<sub>2</sub>) em diferentes pH (3, 7 e 11) e na presença ou ausência de oxigênio.

As transformações mais rápidas ocorreram em pH 11 para todos os sais. Um bom rendimento de transformação foi observado para a solução de HgCl<sub>2</sub>, que se comportou de forma diferente dos outros sais, em pH 3/N<sub>2</sub> e em pH 7/N<sub>2</sub> ou O<sub>2</sub>. Em conversões maiores que 50%, foi observado a deposição de um sólido cinza claro no catalisador, identificado como misturas de Hg<sup>0</sup>, HgO ou Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Byrne e Mazyck, 2009 utilizaram compósitos de titânia-sílica (chamados de STC) para a remoção de mercúrio (II) em nível de traço (100 µg.L<sup>-1</sup>) por sistemas envolvendo apenas adsorção e adsorção combinada com fotocatalise com radiação UV.

Com o uso apenas da adsorção, os STCs foram capazes de alcançar cerca de 90% de remoção de mercúrio, comportamento compatível ao apresentado pelo catalisador comercial Degussa P25. Entretanto, com a utilização da fotocatalise heterogênea, observou-se que o sistema UV/STC proporcionou maior eficiência na fotorredução do Hg (II) a Hg<sup>0</sup> em relação ao UV/P25, provavelmente devido à maior área específica e menor tamanho de partícula.

Com o intuito de estender a absorção óptica do TiO<sub>2</sub> para a região do visível, Lenzi et al., (2011) realizaram o estudo da redução fotocatalítica de Hg (II) utilizando

catalisadores de  $\text{TiO}_2$  comercial e produzidos pelo método sol-gel e na presença de 2% em peso de prata na superfície do metal. Os resultados mostraram que a presença de Ag (I) sobre amostras de  $\text{TiO}_2$  de procedência comercial ou sintetizado por sol-gel diminuiu o *band gap* dos materiais e aumentou a fotoatividade das reações irradiadas por luz visível, atingindo 100% de redução em 180 minutos de reação nestas condições.

Kalhil et al., 2004 compararam a atividade fotocatalítica das titânias Hombikat UV100 e Degussa P25 na redução fotocatalítica do mercúrio (II). As reações foram realizadas na presença de suspensões de  $2 \text{ g.L}^{-1}$   $\text{TiO}_2$ , 100 ppm de solução de cloreto de mercúrio (II) e irradiada por uma lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão (UV-VIS) com potência de 100 W.

Os resultados mostraram que as reações foram mais eficientes na ausência de oxigênio e na presença de metanol 20% (v/v). A substituição do cloreto de mercúrio por seu correspondente nitrato também aumentou a taxa da reação. O catalisador  $\text{TiO}_2$  Hombikat UV100 proporcionou a formação de um sistema fotocatalítico mais eficiente que o Degussa P25, os autores atribuíram este resultado à maior área superficial específica do primeiro.

A redução fotocatalítica do Hg (II) sobre  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 e sob radiação UV com a variação dos parâmetros reacionais foi estudada por Wang et al., 2004. Os resultados mostraram que a extensão de Hg (II) fotocatalítico é melhorada com o aumento do pH da solução e massa do catalisador, diminuição da concentração de cloreto e na presença de uma concentração ótima de ácido fórmico de 5 mM com função de acceptor de elétrons.

Assim como no trabalho de Khalil, também foi feita a comparação entre a atividade fotocatalítica das titânias comerciais Degussa P25 e Hombikat UV100. Embora os resultados sejam favoráveis ao uso do Hombikat UV100 na presença de um teor de  $\text{TiO}_2$  de  $2 \text{ g.L}^{-1}$  e com intensidade luminosa de  $2,2 \text{ mW/cm}^2$ , o sistema fotocatalítico com o Degussa P25 apresentou maior eficiência em condições mais suaves como em menor carga de catalisador ( $0,1 \text{ g.L}^{-1}$ ) e menor intensidade da radiação ( $0,92 \text{ mW/cm}^2$ ). Este comportamento ocorre, pois, apesar de possuir maior valor de área superficial, o Hombikat UV100 apresenta maior grau de aglomeração das partículas.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 REAGENTES

A seguir são listados os reagentes utilizados nas diversas etapas realizadas durante a realização dos experimentos deste trabalho, tal como, suas respectivas procedências e pureza, quando necessário.

- Biftalato de Potássio ( $C_8H_5KO_4$ ) Vetec;
- Sulfato de prata ( $Ag_2SO_4$ ) Vetec;
- Ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ );
- Dicromato de Potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ) Vetec;
- Alaranjado de metila ( $C_{14}H_{14}N_3O_3SNa$ ) Merck;
- Cloreto de mercúrio ( $HgCl_2$ ) Merck;
- Ácido Oxálico ( $C_2H_2O_4$ ) Merck;
- Fenol 99% ( $C_6H_5OH$ ) Synth;
- Ácido Acético 99,7% ( $C_4O_2H$ ) Synth;
- Etanol ( $C_2H_6O$ );
- Iodeto de Potássio (KI) Quimis;
- Borohidreto de sódio ( $NaBH_4$ ) Merck;
- Cloreto de sódio (NaCl) Merck;
- Hidróxido de sódio (NaOH) Synth.

#### 3.2 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Os catalisadores utilizados foram preparados por Pollyana Caetano Ribeiro, sob orientação da Prof.<sup>a</sup> Ana Cristina Costa, no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC) da Universidade Federal de Campina Grande (Ribeiro, 2011).

As caracterizações preliminares dos catalisadores realizadas no âmbito desta instituição estão resumidas na Tabela 3. Maiores detalhamentos sobre o procedimento de preparo e os resultados de caracterização estão apresentados no



Apêndice 1. No Apêndice 2 é mostrado na íntegra o resumo estendido do trabalho apresentado no 16º Congresso Brasileiro de Catálise, o qual reporta o procedimento de obtenção dos catalisadores

Tabela 3. Caracterizações preliminares.

		Amostras		P21		P31		P41		P51	
		Fases*		A	R	A	R	A	R	A	R
DRX	Quant. Fases (%)	100	—	85	15	90	10	82	18		
	D <sub>c</sub> (nm)	17	—	29	44	30	75	33	80		
	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	52,14		49,11		84,03		36,90			
Análise textural	V <sub>P</sub> (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	0,076		0,065		0,028		0,056			
	R <sub>P</sub> (Å)	19,39		19,39		19,43		19,33			
	D <sub>BET</sub> ** (nm)	36,90		29,72		17,37		39,56			

\*A = anatásio e R = rutilo

\*\*Calculado a partir da área superficial BET.

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

#### 3.3.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR das amostras foram coletados em pastilhas de KBr 1%, usando um espectrômetro Shimadzu IRAffinity-1, entre 4000 e 400 nm<sup>-1</sup>, com resolução de 2 cm<sup>-1</sup> e 20 varreduras.

#### 3.3.2 Espectroscopia por reflectância difusa na região do ultravioleta/visível (DRS)

Para a determinação dos valores de energia de band gap (E<sub>g</sub>), utilizou-se um espectrofotômetro de reflectância difusa da marca Thermo, modelo Evolution 600, de duplo feixe, no intervalo de 190 a 900 nm realizando a análise sobre as amostras na forma de pó e utilizando BaSO<sub>4</sub> como referência.

Os valores das energias de *band gap* (E<sub>g</sub>) foram determinados através da equação 15.

$$\lambda = \frac{hc}{E_g} = \frac{1240}{E_g} \quad (\text{Eq. 15})$$

Onde:

$E_g$  = energia de *band gap*

$\lambda$  = comprimento de onda da luz (determinado pelo método da primeira derivada (Figura 9)).

$h$  = constante de Planck

$c$  = velocidade da luz

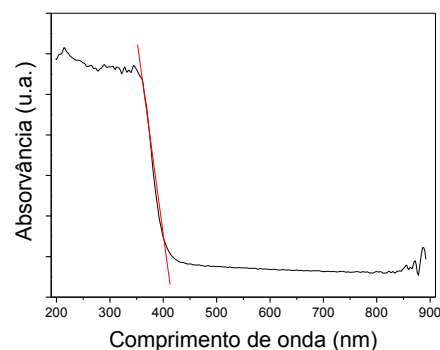


Figura 9. Determinação de  $\lambda$  pelo método da primeira derivada.

### 3.3.3 Redução termoprogramada de $H_2$ (TPR- $H_2$ )

Os experimentos foram conduzidos num equipamento ChemiSorb 2720, *Pulse Chemisorption System* Micromeritics, equipado com um detector de condutividade térmica (TCD), reator de quartzo e um sistema de alimentação de gases.

O procedimento consistiu de um pré-tratamento inicial da amostra, a  $350^\circ\text{C}$ , por 1h, sob fluxo de ar sintético ( $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ), com uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Esse tratamento foi feito para remover qualquer umidade e resíduos voláteis presentes na amostra, além de assegurar que o material esteja completamente oxidado, o que aumenta a confiança no resultado obtido durante o processo de redução. Após o pré-tratamento, a amostra foi resfriada e então submetida a uma vazão de  $25 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  da mistura redutora (10,08%  $H_2/\text{Ar}$  mol/mol), e aquecida até  $1000^\circ\text{C}$ , com uma taxa de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . O sinal correspondente ao consumo de hidrogênio, detectado no TCD foi processado no software ChemiSorb TPx.

### 3.3.4 Ponto de Carga Zero (PZC)

O procedimento para a determinação do PZC, adaptado do método descrito por Tagliaferro e colaboradores (2011), consistiu em misturar 10 mg dos catalisadores com 25 mL de solução aquosa sob diferentes condições de pH inicial (2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11 e 12) e determinar o pH após 24 horas de equilíbrio. As

soluções com pH em faixa ácida foram feitas a partir de diluições de HCl 1 mol.L<sup>-1</sup> e as de pH básico a partir de diluições da solução de NaOH 1 mol.L<sup>-1</sup>, já que ambos os reagentes possuem atividade próxima a sua concentração. O ponto e carga zero (PZC) foi definido como o pH da solução em equilíbrio com a superfície sólido no qual a carga elétrica líquida da superfície é nula.

### 3.3.5 Análise elementar por energia dispersiva de raios-X (EDX)

Com a finalidade de verificar o teor de mercúrio depositado nos catalisadores no pós-teste das reações de Redução Fotocatalítica de Hg<sup>+2</sup>, utilizou-se a técnica analítica espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDX). Para isso, foi utilizado um equipamento, EDX-720 Shimadzu, com fonte de radiação de ródio.

## 3.4 REMOÇÃO FOTOCATALÍTICA DE CORANTES

### 3.4.1 Preparação das soluções e curva analítica

As soluções do corante alaranjado de metila de 40 mg.L<sup>-1</sup> (Figura 9) foram preparadas pela diluição do reagente marca Merck em água deionizada em balões volumétricos de 1 L.

Foram utilizadas como padrões, para a determinação da curva analítica do espectrofotômetro, soluções aquosas do corante em estudo com concentrações variando entre 1,0 a 40,0 mg.L<sup>-1</sup> (sem nenhum processo prévio de purificação). Para esta análise, foi selecionado o comprimento de onda 416 nm correspondente ao pico de absorção referente à ligação -N=N- no azo corante.

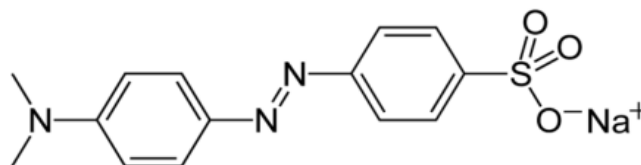


Figura 10. Estrutura molecular do azo-corante alaranjado de metila (Acid Orange 52).

### 3.4.2 Teste fotocatalítico

Primeiramente, realizou-se o estudo da atividade fotocatalítica das amostras de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas na reação da fotodegradação de uma solução do corante alaranjado de metila ( $40 \text{ mg L}^{-1}$ ), expondo-se 300 mL desta solução a uma fonte de radiação UV ( $\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$  e 125 W) de uma lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão imersa na solução sob agitação e na presença de um fluxo de  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de ar sintético (20% de  $\text{O}_2$ ). Em todos os experimentos, uma etapa de adsorção no escuro, durante 1 h, antecedeu o teste catalítico, usando 300 mg do catalisador na solução do corante. Para efeito de comparação, realizou-se um teste na ausência de catalisador seguindo os mesmos parâmetros reacionais. Durante a reação, alíquotas de 10 mL foram periodicamente retiradas, centrifugadas e analisadas no espectrofotômetro Shimadzu modelo UV-1650 PC, para o monitoramento da fotodescoloração, ou por medidas de DQO, para acompanhar a fotodegradação da solução do corante.

Além disso, foi investigada a influência da potência da lâmpada (100 e 125 W), da vazão de ar sintético 20%  $\text{O}_2$  no meio reacional (0, 50, e  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ), porcentagem de NaCl no meio reacional (3, 10 ou 30%) e a desativação pela reciclagem do catalisador após separação do mesmo da solução pós-reacional.



Figura 91. Fotos tiradas do sistema fotocatalítico.

### 3.4.3 Demanda química de oxigênio (DQO)

As análises de DQO foram realizadas com base no método colorimétrico de refluxo fechado 5220 D do Standard Methods.

#### 3.4.3.1 Preparo das soluções

- Solução Digestora: em 500 mL de água destilada foram adicionados 10,216 g de  $K_2Cr_2O_7$  grau padrão primário, previamente seco em estufa a 150 °C por 2 horas. A mistura foi solubilizada, adicionando lentamente 167 mL de  $H_2SO_4$ . Então, adicionou-se 33,3 g de  $HgSO_4$ , dissolveu-se à temperatura ambiente e diluiu-se a 1000 mL com água destilada.
- Solução Catalítica: adicionou-se lentamente o  $H_2SO_4$  concentrado em  $Ag_2SO_4$  numa razão m/m de 5,5 g de  $Ag_2SO_4$  por 1 kg de  $H_2SO_4$ .
- Solução Padrão de Biftalato de Potássio: pesou-se 0,8535 g do sal, dissolveu-se com água destilada e transferiu-se para um balão volumétrico, completando o volume da solução a 1000 mL. Esta solução equivale a uma DQO de 500 mg/L  $O_2$ .

#### 3.4.3.2 Preparação da curva de calibração

A partir da solução padrão de biftalato, equivalente a uma DQO de 1000  $mgO_2.L^{-1}$ , foram preparados padrões de diferentes concentrações (50-500  $mgO_2.L^{-1}$ ) para a construção da curva analítica.

Feito isso, foram retiradas alíquotas de 2,5 mL de cada solução padrão com diferentes concentrações, adicionando a cada uma, respectivamente, 1,5 mL de solução digestora e 3,5 mL da solução catalítica. Depois de fechados, foi feita a homogeneização do conteúdo dos tubos de ensaio, colocando-os em um digestor Modelo ECO8 da Velp Scientifica a 150°C por 2 horas para que ocorresse a reação.

Após a digestão, foi medida a absorbância em um espectrofotômetro em 600 nm, com o aparelho devidamente zerado pelo teste em branco, e, a partir dos valores obtidos, foi traçada a curva de calibração.

#### 3.4.3.3 Determinação da DQO

Para a determinação da DQO das alíquotas retiradas durante o teste de fotodegradação do corante alaranjado de metila, foi realizado o mesmo procedimento descrito anteriormente, substituindo-se a solução padrão de biftalato de potássio pelas alíquotas.

### 3.4.4 Eficiência fotônica relativa ( $\zeta_R$ )

Para a determinação da eficiência fotônica relativa utilizou-se o método descrito por Serpone (1997) que consiste na substituição do substrato a ser analisado por fenol, funcionando como actinômetro padrão secundário, repetindo-se todos os outros parâmetros reacionais: 40 mg L<sup>-1</sup> de fenol, fonte de radiação UV ( $\lambda_{\max}$ = 365 nm e 125 W) de uma lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão imersa na solução sob agitação, fluxo de 100 mL.min<sup>-1</sup> de ar sintético (20% de O<sub>2</sub>), teor de 1 g.L<sup>-1</sup> do catalisador P21, utilizado como referência.

O cálculo da eficiência fotônica relativa foi determinada como mostrado na Equação 16.

$$\zeta_r = \frac{\text{Taxa inicial do desaparecimento do substrato (30 min.)}}{\text{Taxa inicial do desaparecimento do fenol (30 min.)}} \quad (\text{Eq. 16})$$

## 3.5. REDUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE Hg<sup>+2</sup>

### 3.5.1 Teste de adsorção

O estudo da porcentagem de adsorção do Hg (II) na superfície dos catalisadores P21 e P51, respectivamente 100 e 82% da fase anatásio na estrutura, foi realizado colocando 25 mg dos catalisadores em contato com 25 mL da solução de cloreto de mercúrio 40 mg.L<sup>-1</sup> sob agitação à 1200 rpm em períodos de 5, 15, 30 e 60 minutos numa incubadora Shaker Marconi modelo MA420. O pH das soluções foram ajustados inicialmente para 4 ou 7 utilizando-se soluções 1M de NaOH ou HCl, quando necessário.

Após o período da agitação, as suspensões foram centrifugadas e separadas do sólido. A concentração de íons Hg(II) na solução após a adsorção foi determinada espectrofotometricamente pelo método de complexação do mercúrio (II) por iodeto aquoso em um espectrofotômetro Shimadzu modelo UV-1650 PC.

O ensaio do teor de mercúrio (II) presentes nas soluções pós-adsorção se deu a partir da adição de uma solução de iodeto de potássio na proporção v/v de 1:1. A principal espécie de mercúrio formada neste meio é o tetraiodomercurato, HgI<sub>4</sub><sup>2-</sup>, que apresenta um máximo de absorção característico em 323 nm ( $\epsilon = 2,34 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) (Clyde e Warner, 1978).

Para a quantificação da concentração de mercúrio (II), utilizou-se uma curva analítica anteriormente preparada a partir das intensidades de absorção do  $\text{HgI}_4^{2-}$ , após a adição de Klem soluções padrões de Hg(II) possuindo uma faixa de concentração entre 1 e 40  $\text{mg.L}^{-1}$ .

Para o estudo do efeito de matriz repetiu-se os experimentos realizados em 30 minutos de agitação com a adição de etanol 100 ppm, ácido acético 100 ppm, ácido oxálico 100 ppm, corante alaranjado de metila 40 ppm ou cloreto de sódio 3,4% (correspondente á concentração de água no mar).

### 3.5.2 Teste fotocatalítico

#### 3.5.2.1 Avaliação da atividade dos fotocatalisadores

Primeiramente, realizou-se o estudo da atividade fotocatalítica de todos os catalisadores produzidos na reação da fotorredução do íon  $\text{Hg}^{+2}$  (40  $\text{mg L}^{-1}$ ) expondo-se 200 mL de uma solução de cloreto de mercúrio em pH original (pH ~ 4) a uma fonte de radiação UV ( $\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$  e 125 W) por uma lâmpada de vapor de mercúrio imersa na solução sob agitação. Em todos os experimentos, realizou-se a etapa prévia de 30 min de adsorção no escuro de 1  $\text{g.L}^{-1}$  de catalisador na solução. Para efeito de comparação, realizou-se uma reação na ausência de catalisador seguindo os mesmos parâmetros reacionais.

Durante o período reacional foram retiradas alíquotas (5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90, 120 e 180 minutos), posteriormente centrifugadas e analisadas pelo método do iodeto para o monitoramento da fotorredução do mercúrio (II).

#### 3.5.2.2 Determinação da concentração de mercúrio final por Espectroscopia de Absorção Atômica de Vapor a Frio (CV-AAS)

A utilização do método iodeto é satisfatória para o estudo da atividade catalítica dos materiais preparados na fotorredução do mercúrio (II) através da plotagem das curvas  $(C/C_0)/t$ . Contudo, a técnica apresenta um limite de detecção de 1  $\text{mg.L}^{-1}$  que não permite sua acurácia na determinação de soluções com Hg(II) em nível de traço.

Por isso, concentrações de mercúrio foram medidas utilizando a Espectrometria de Absorção Atômica de Alta Resolução com Fonte Contínua e Geração de Vapor Frio (CV HR-CSAAS). O método aplicado na determinação de

mercúrio utiliza o espectrômetro CONTRAA 700 da Analytik Jena (GLE, Berlin, Alemanha) acoplado ao Modulo HS50 e apresenta um limite de detecção equivalente a  $0,05 \mu\text{g.L}^{-1}$ , o que permite a determinação de concentrações menores que as detectadas pelo método iodeto e, sendo assim, se torna mais compatível com a faixa de concentração mínima de Hg(II) exigidos nos efluentes industriais pelos órgãos reguladores.

A espectroscopia por absorção atômica com vapor a frio se popularizou devido à facilidade de operação, boa sensibilidade e baixo custo, quando comparadas a outras técnicas (Chilov, 1975). O procedimento realizado consiste na redução do mercúrio presente na solução resultante a mercúrio elementar pela solução de borohidreto de sódio, com posterior arraste do vapor formado para a cela de absorção postada no caminho ótico do equipamento de absorção atômica (Welz, 1985). O sinal de absorvância observado é proporcional à concentração do mercúrio na solução (Martiniano et al., 2008).

A análise se deu através da preparação prévia de uma curva analítica, em que foram analisadas as soluções padrões de mercúrio (II) após a adição de 2,5 mL de HCl  $6 \text{ mol L}^{-1}$  e água mili-Q até atingir o volume de 10 mL.

A amostragem foi realizada adicionando-se 2,5 mL de HCl  $6 \text{ mol.L}^{-1}$ , 0,01 mL de amostra e água mili-Q para avolumar para 10 mL. As leituras foram realizadas seguindo as condições: Hg: linha 253,6519 nm, altura do queimador (Burner Hight) : [mm] 15 e Corrente 13 A e gás de arraste: Argônio. Para geração de vapor frio de mercúrio e posterior medida no CV HR-CS AAS utilizou-se como redutor uma solução de tetrahidroborato de sódio 1% (m/v) estabilizada em solução de hidróxido de sódio 0,05% (m/v). Quatro mililitros desta solução foram injetadas dentro do frasco reacional durante o período de 6 segundos e os vapores gerados foram carregados para a célula de quartzo localizada no caminho ótico do espectrômetro com auxílio do gás carreador argônio.

### *3.5.2.3 Efeito da adição de compostos orgânicos de sacrifício e NaCl, concentração inicial, teor de catalisador e pH*

Nesta etapa do projeto, foram avaliadas as variações de alguns parâmetros reacionais importantes na taxa de fotorredução do mercúrio (II) utilizando os catalisadores P21 e P51 e após 180 minutos.



- Para avaliar o efeito da concentração de catalisador do meio reacional sobre a taxa de degradação foram realizados experimentos com concentrações iniciais de 1 e 2 g.L<sup>-1</sup> de catalisador.

- O efeito do pH inicial do meio reacional sobre a taxa da fotorredução foi avaliado, realizando-se experimentos com dois valores de pH: natural da solução de mercúrio (II) (aproximadamente 4,5) e 7,0 (pH próximo ao valor de PZC das amostras P21 e P51).

- O estudo do efeito da concentração inicial de mercúrio (II) sobre a taxa de fotorredução foi realizado a partir de experimentos envolvendo três concentrações diferentes: 10 mg.L<sup>-1</sup>, 20 mg.L<sup>-1</sup> e 40 mg.L<sup>-1</sup>.

- Para avaliar o efeito de trapeadores de elétrons no meio reacional sobre a taxa de fotorredução do mercúrio (II), foram realizados experimentos adicionando três compostos orgânicos: ácido acético, ácido oxálico e etanol.

- A partir da adição de NaCl 3,4% foi analisado o efeito da adição de íons inorgânicos na eficiência da reação de fotorredução de mercúrio (II) sobre os catalisadores P21 e P51. Além disso, foi avaliada a influência da quantidade de sal adicionado (1 ou 3,4%) em experimentos realizados com o material P21. Nesta análise, em específico, foram construídas as curvas da atividade catalítica retirando-se alíquotas de 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90, 120 e 180 minutos de reação.

Para que os resultados pudessem ser analisados de maneira global, os parâmetros não avaliados em cada estudo foram mantidos de acordo com as reações apresentadas no tópico 3.4.2.1, salvo algumas exceções em que o pH também foi variado.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

#### 4.1.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 11 ilustra o espectro vibracional na região do infravermelho dos catalisadores. Todas as amostras apresentaram espectros de absorção semelhantes, caracterizados por uma banda intensa em torno de  $512\text{ cm}^{-1}$ . Esta banda é confirmada como sendo característica de vibrações O-Ti-O na faixa de  $515\text{ cm}^{-1}$  e  $715\text{ cm}^{-1}$  por Tellez et al., (2004).

Resultados similares foram observados por Ochoa et al. (2009), quando obtiveram  $\text{TiO}_2$  sintetizado pelo método Pechini. Os espectros apresentaram regiões nos intervalos próximos de  $400$  e  $1000\text{ cm}^{-1}$ , bandas características que correspondem às ligações Ti-O na faixa de  $443\text{ cm}^{-1}$  e  $543\text{ cm}^{-1}$ .

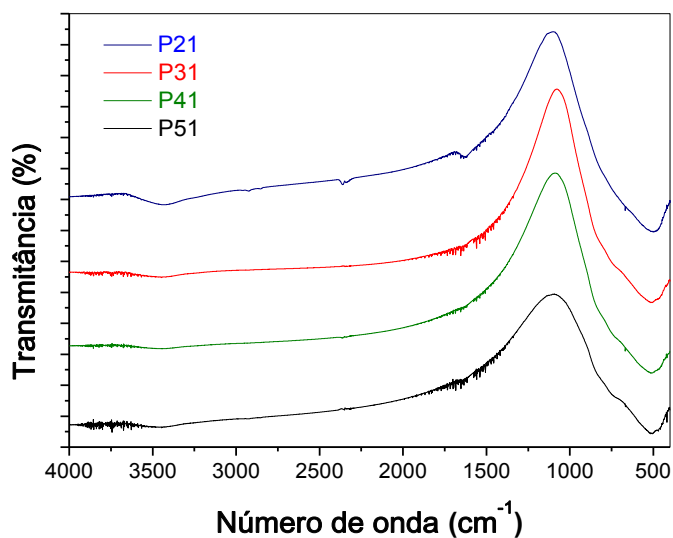


Figura 102. FTIR dos catalisadores

#### 4.1.2 Espectroscopia por reflectância difusa na região do ultravioleta e visível (DRS UV-vis)

Na Figura 12 são mostrados os espectros de reflectância difusa (DRS) dos diferentes catalisadores sintetizados, a partir dos quais foram estimadas as energias de band gap ( $E_g$ ).

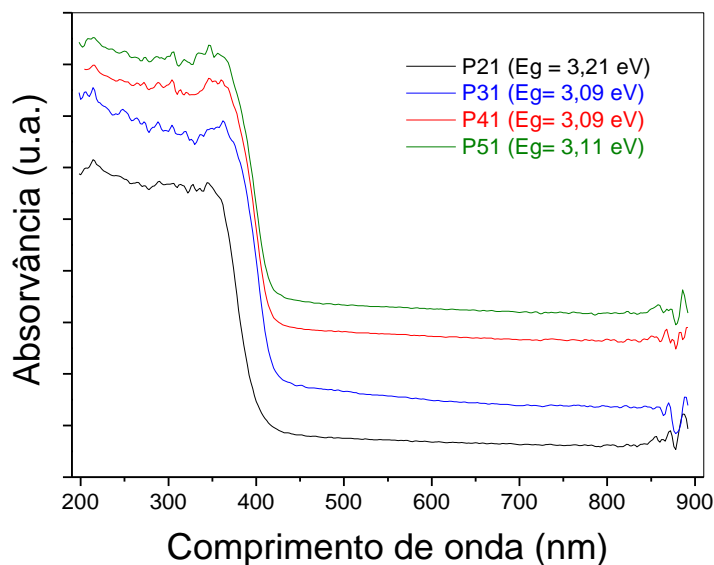


Figura 13. Espectros de reflectância difusa.

O catalisador P21 apresentou um espectro deslocado para regiões de menor comprimento de onda e maior energia, o que caracteriza uma maior capacidade de absorver radiação na região do ultravioleta. Por outro lado, os catalisadores P31, P41 e P51 apresentaram espectros de mesmo perfil, o que resultou em valores aproximados para a energia de *band gap* dos mesmos (Tabela 4).

Tabela 4.  $E_g$  dos catalisadores obtidos através de DRS.

Amostras	P21	P31	P41	P51
Energia de "band gap" (eV)	3,21	3,09	3,09	3,11

Os valores de  $E_g$  bastante próximos apresentados pelos catalisadores bifásicos anatásio/rutilo pode estar relacionado com os tamanhos de cristalitos próximos, referente a fase rutilo, dessas amostras.

Partículas menores, possuem menores distâncias para que elétrons e lacunas fotogerados que migrem sobre a superfície do catalisador e isto resulta numa diminuição na probabilidade de recombinação.

#### 4.1.3 Redução termoprogramada de $H_2$ (TPR- $H_2$ )

Na Figura 13, são mostrados os perfis de TPR dos catalisadores sintetizados pelo método Pechini.

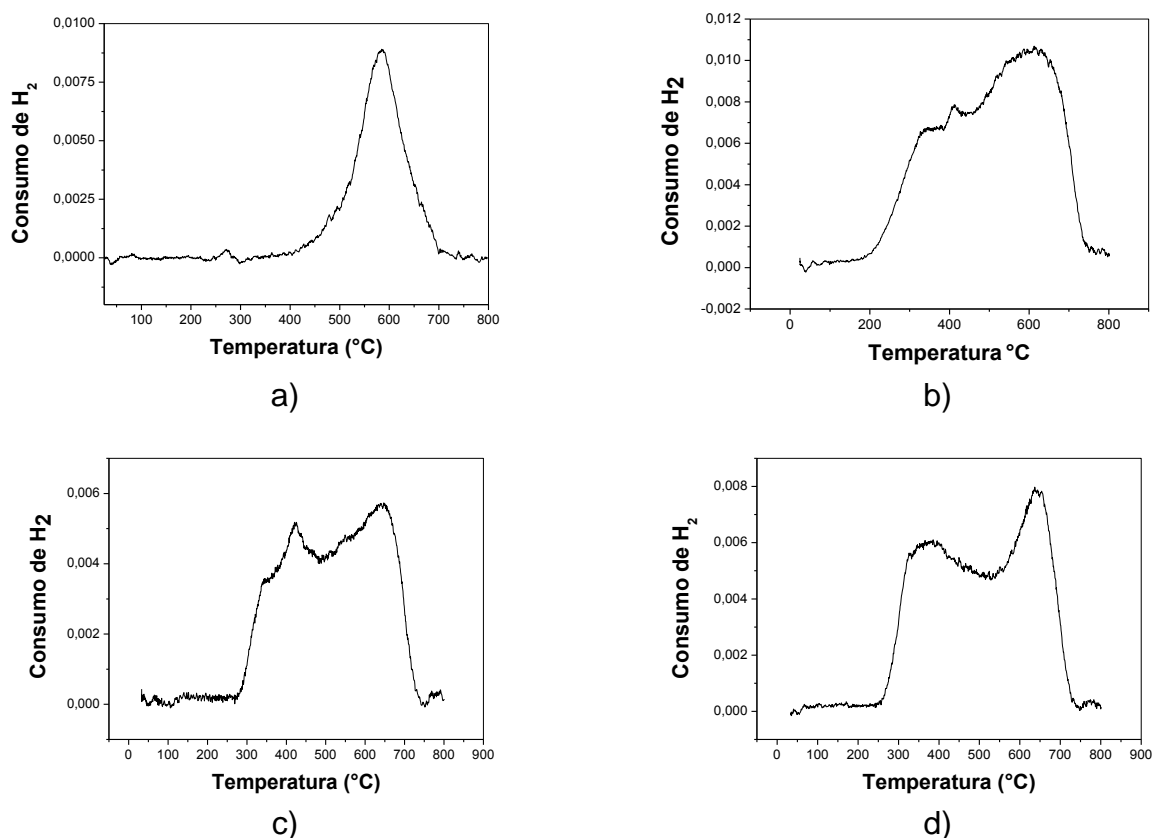


Figura 114. TPR das amostras: a) P21; b) P31; c) P41 e d) P51.

A primeira vista, nota-se a grande diferença entre os perfis de redução dos catalisadores bifásicos em relação ao catalisador P21 que apresentou um pronunciado consumo de hidrogênio numa faixa entre 550 e 600°C.

Dessa forma, os picos observados em menores temperaturas nos catalisadores P31, P41 e P51 podem ser atribuídos a reduções referentes à fase TiO<sub>2</sub> rutilo, ou seja, estas amostras possuem picos mais facilmente redutíveis.

Do ponto de vista da fotocatalise heterogênea, estes resultados podem ser relacionados com os valores de energia de *band gap* das amostras, uma vez que a redução consiste na captação de elétrons pela banda de condução do fotocatalisador (Figuras 1 e 8).

Assim, o maior valor de E<sub>g</sub> do catalisador P21 (Tabela 3) está de acordo com a maior dificuldade para que haja consumo de hidrogênio em baixas temperaturas neste catalisador.

## 4.2 REMOÇÃO FOTOCATALÍTICA DE CORANTES

### 4.2.1 Fotodescoloração e fotodegradação

A Figura 14 apresenta as curvas cinéticas ( $C/C_0 \times t$ ) para a fotodegradação do alaranjado de metila, na ausência e na presença dos catalisadores preparados.

De acordo com a Figura 14, observou-se 100% de descoloração na presença de todos os catalisadores, enquanto que sem catalisador, a solução não foi completamente descolorida durante os 240 minutos de reação. Isto pode estar relacionado ao comprimento de onda da radiação utilizada neste trabalho (365 nm) que corresponde aproximadamente à energia necessária para ativação do  $TiO_2$  anatásio.

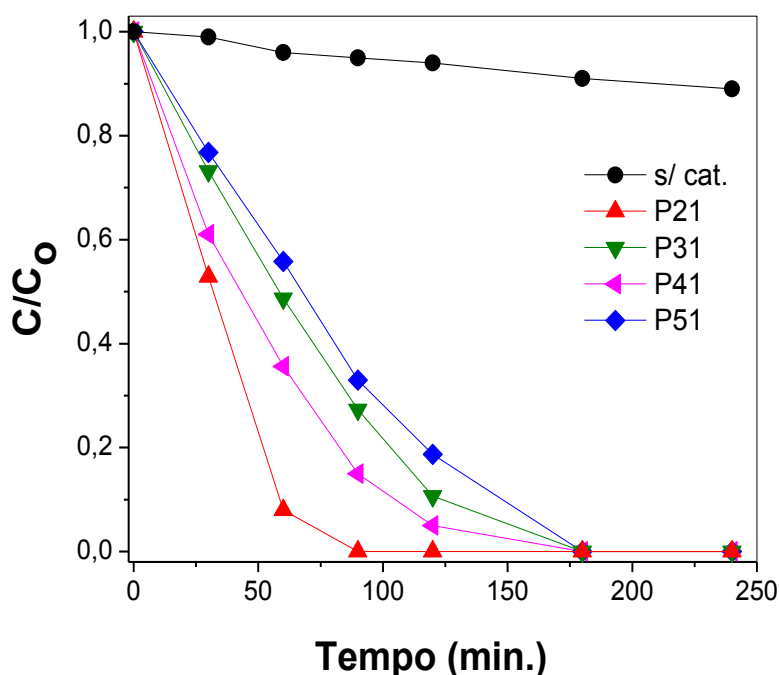


Figura 125. Curvas de descoloração fotocatalítica para o corante alaranjado de metila.

Os melhores resultados na reação, foram obtidos com o catalisador P21 ( $E_g = 3,21$  eV), que contém apenas a fase cristalina anatásio pura. Dentre os catalisadores que apresentam misturas das fases anatásio e rutilo, observou-se que a atividade fotocatalítica é proporcional ao teor da fase anatásio na amostra. Dessa forma, P41 com 90% de fase anatásio obteve melhor desempenho do que o catalisador P51 que possui a menor porcentagem desta fase (82%) e foi o menos ativo. Além disso, a

alta área superficial específica de P41 pode ter influenciado numa maior separação de cargas inibindo a recombinação elétron/ lacuna.

Assim, observou-se que o percentual de descoloração do corante foi afetado, em primeira instância, pela estrutura cristalina do catalisador e que as propriedades texturais dos catalisadores, como a área superficial específica, obteve influência significativa na atividade dos catalisadores que apresentaram a fase cristalina rutilo (Figura 15).

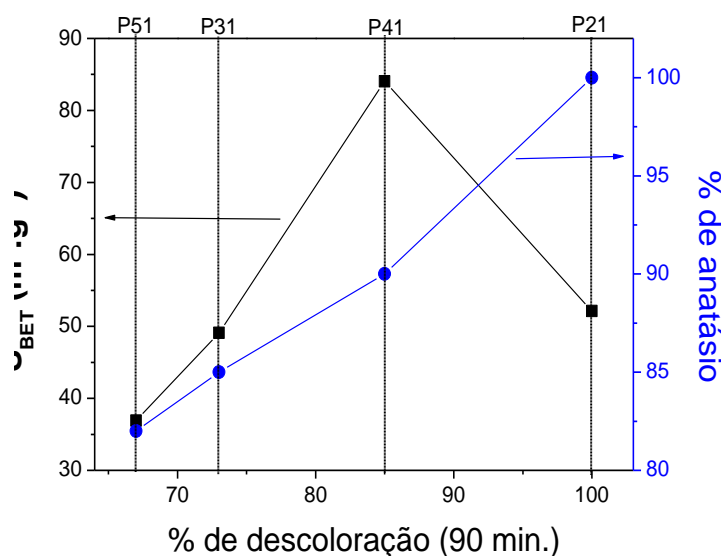


Figura 136. Relação entre porcentagem de descoloração e as propriedades texturais e estruturais das amostras.

Na Tabela 5, são apresentados os valores da eficiência fotônica relativa da descoloração do alaranjado de metila dos sistemas catalíticos na presença dos catalisadores estudados.

Tabela 5. Eficiência Fotônica relativa dos sistemas fotocatalíticos.

Catalisador	Eficiência Fotônica Relativa ( $\zeta_r$ )	%descoloração (30 min.)
P21	0,90	48%
P31	0,43	23%
P41	0,73	39%
P51	0,51	27%

De acordo com a tabela 5, todas as amostras apresentaram valores de eficiência fotônica abaixo de 1, o que sugere que, neste sistema, o substrato

alaranjado de metila é mais dificilmente removido que o fenol, provavelmente devido a sua estrutura mais complexa.

Análises correlacionando as eficiências fotônicas dos sistemas contendo os diferentes materiais seguem o percentual de descoloração em 30 minutos de reações. Essa relação direta se justifica, pois, o método de determinação utilizado não considera o número de fótons que são absorvidos na superfície do catalisador.

A Figura 16 apresenta a curva de fotodegradação através de DQO e a de fotodescoloração do corante utilizando o catalisador P21. A partir desses dados, presume-se que, embora a oxidação do material orgânico tenha acompanhado a descoloração do alaranjado de metila, a completa mineralização do corante não foi alcançada. No entanto, houve a redução de DQO de  $75 \text{ mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$  para  $33 \text{ mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$ .

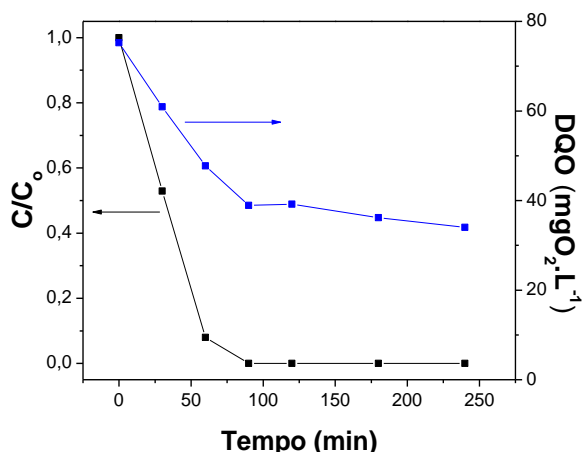


Figura 147. Curvas cinéticas da fotodegradação (DQO) e da fotodescoloração do alaranjado de metila sobre o catalisador P21.

#### 4.2.2 Estudo cinético

Geralmente, os processos de degradação fotocatalítica seguem o modelo cinético de pseudo-primeira ordem, verificada pela linearidade do gráfico  $\ln(C/C_0) = f(t)$  (22). A inclinação das curvas da Figura 17 forneceu os valores da constante de velocidade aparente  $k_{ap}$ , apresentados na Tabela 6.

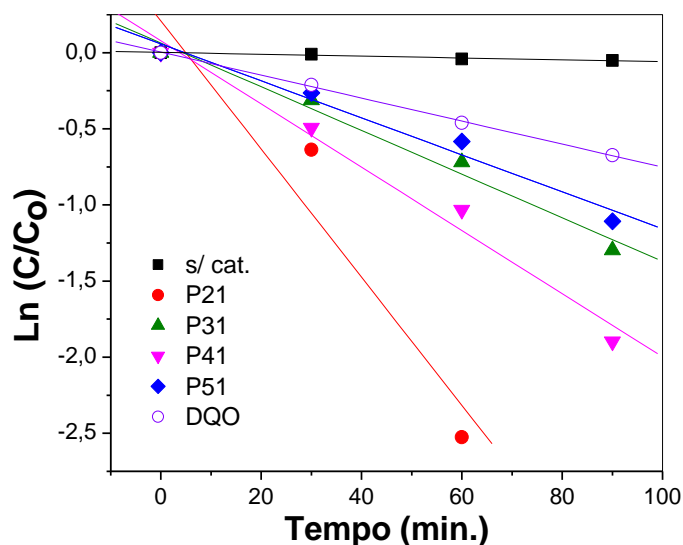


Figura 158. Cinética de pseudo-primeira ordem para a fotodescoloração e fotodegradação do alaranjado de metila.

Tabela 6. Descoloração (%), constante de velocidade aparente e o coeficiente de correlação da fotodescoloração e fotodegradação do alaranjado de metila.

Catalisador	Descoloração (% <sub>90 min</sub> )	$k_{ap}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$
-	05	0,00061	0,975
P21	100	0,04208	0,961
P21 (DQO)	49	0,00756	0,999
P31	73	0,01434	0,990
P41	85	0,02077	0,990
P51	67	0,01214	0,986

Mediante a Figura 18 e a Tabela 6 indica que o modelo de pseudo-primeira ordem descreve adequadamente a cinética de descoloração da solução de alaranjado de metila sobre todos os catalisadores e a cinética de fotodegradação na presença do catalisador P21. De acordo com a Tabela 5, o aumento na constante aparente de velocidade da fotodescoloração do alaranjado de metila em comparação com a reação na ausência de catalisador confirma a contribuição do catalisador para o processo global.

#### 4.2.3 Efeito da vazão de oxigênio

A Figura 19 mostra o efeito da vazão de oxigênio sobre a atividade fotocatalítica na fotodescoloração do alaranjado de metila.



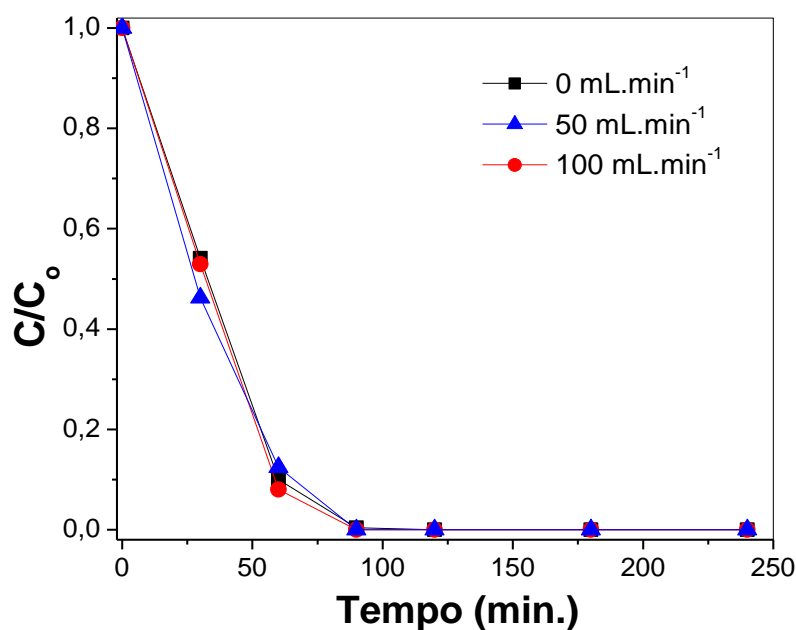


Figura 169. Efeito da vazão de oxigênio sobre a atividade fotocatalítica do catalisador P21.

Tal como o exposto na Figura 1, na página 4, o considerável poder redutor dos elétrons fotogerados permite a redução de metais, compostos orgânicos e do oxigênio dissolvido na suspensão. Em outras palavras, tais espécies apresentam a função de sequestradoras de elétrons, pois, ao serem reduzidas, impedem a recombinação do par elétron/lacuna.

Além disso, com a redução do oxigênio, radicais superóxidos  $O_2^{\cdot-}$  são formados. Estes radicais, assim como o radical hidroxila, apresentam alta reatividade com as moléculas do substrato orgânica e reforçam o poder oxidante do meio reacional.

Através da figura 18, percebe-se que as curvas de descoloração em função do tempo praticamente se sobrepõem, indicando que as taxas de descoloração são bem próximas. Isto indica que para este fotocatalisador, o oxigênio dissolvido na solução de corante é suficiente para promover o seu bom desempenho.

#### 4.2.4 Efeito da potência da lâmpada UV

Avaliando a Figura 20, pode-se observar que ao aumentar a potência da lâmpada, a taxa de fotodescoloração do corante também foi aumentada, já que mais espécies oxidantes são liberadas pelo fotocatalisador no meio reacional.

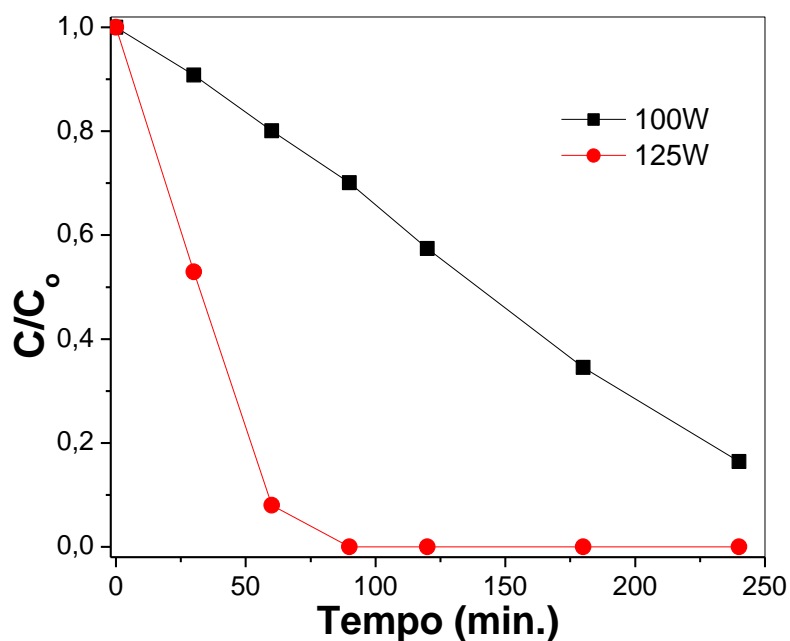


Figura 20. Efeito da potência da radiação sobre a atividade catalítica do catalisador P21.

#### 4.2.5 Efeito da adição de cloreto de sódio

A Figura 21 apresenta as curvas de fotodescoloração do alaranjado de metila na presença de cloreto de sódio dissolvido na solução reacional.

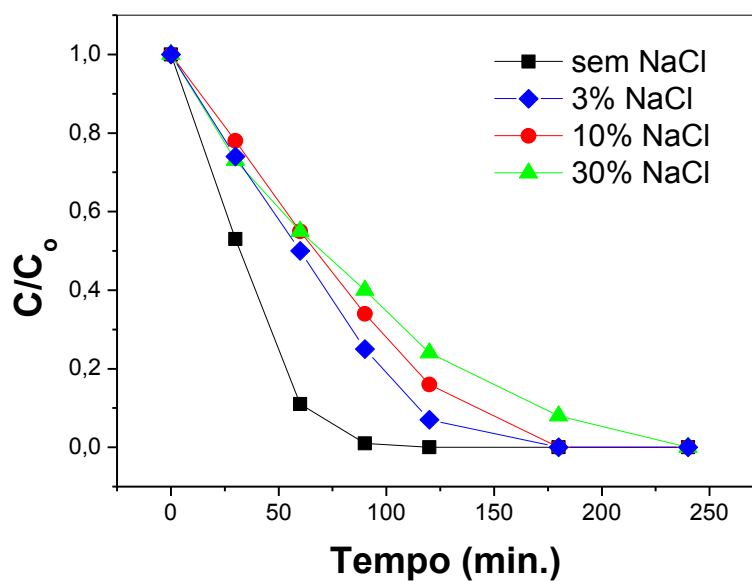


Figura 171. Descoloração do alaranjado de metila sobre o catalisador P21 com diferentes concentrações de NaCl.

De acordo com a Figura 21, foi possível observar que a adição de NaCl aumentou o tempo total de descoloração da solução e que este comportamento foi dependente da concentração de NaCl.

Estes dados se opõem aos resultados observados por Makita e Harata (2007) que observaram um melhoramento da atividade fotocatalítica do TiO<sub>2</sub> Degussa P25 na fotodescoloração da rodamina B na presença de 3,4% de NaCl. Os autores destacaram o comportamento à presença do cátion Na<sup>+</sup> como inibidor da recombinação elétron/lacuna e a presença do ânion Cl<sup>-</sup> na competição da adsorção com o poluente, o que provocaria o efeito contrário.

Para fins práticos, este estudo prediz a possível viabilidade da utilização do catalisador P21 na fotodecomposição de poluentes despejados em afluentes reais de águas salgadas como, por exemplo, a água do mar (~3,4% de salinidade), devido à completa fotodescolorização observado após 180 minutos de reação.

#### 4.2.6 Teste de desativação dos catalisadores

A desativação do catalisador P21 foi avaliada em 3 ciclos reacionais e, conforme apresentado na Figura 22, não há perda significativa de atividade entre os ciclos sucessivos, o que torna este material de potencial interesse para aplicações práticas.

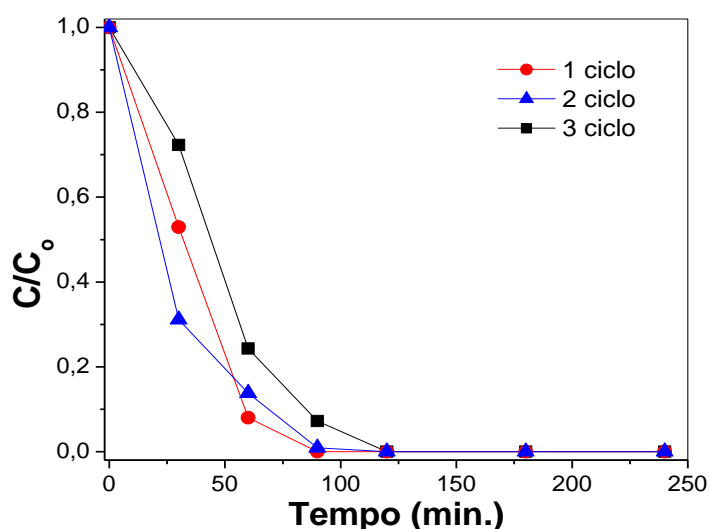


Figura 182. Teste de desativação do catalisador P21.

### 4.3 REDUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE Hg<sup>+2</sup>

#### 4.3.1 Teste de Adsorção

A seleção dos catalisadores P21 e P51 para o estudo de adsorção ocorreu pelo fato destes possuírem a maior (100%) e a menor (85%) porcentagem da fase cristalina anatásio, respectivamente, entre as amostras de TiO<sub>2</sub> preparadas pelo método de Pechini.

Quanto ao pH das soluções, foram selecionados o pH 4, o pH original da solução de HgCl<sub>2</sub> 40 mg.L<sup>-1</sup>, e o pH 7, próximo ao ponto de carga zero (PZC) das amostras, (7,02 e 6,95 para o P21 e P51, respectivamente).

Não houve mudança considerável na remoção do íon Hg (II) com o tempo de contato solução/adsorvente. O que sugere que o equilíbrio dessorção/adsorção é atingido rapidamente. Entretanto, os sistemas contendo o catalisador P21 e pH 7 apresentaram taxas de remoção de mercúrio (II) por adsorção significativamente maiores (Figura 23).

A maior eficiência do sistema possuindo o catalisador P21 pode ser devido a sua maior área superficial específica, um dos fatores que mais contribuem na determinação de um bom adsorvente (Ghasemi et al., 2011). Além disso, este catalisador possui tamanho de cristalito em escala nanométrica e maior volume de poro. Esses fatores juntos garantem a maior dispersão do sólido em solução e uma maior disponibilidade de sítios ativos para promover a adsorção.

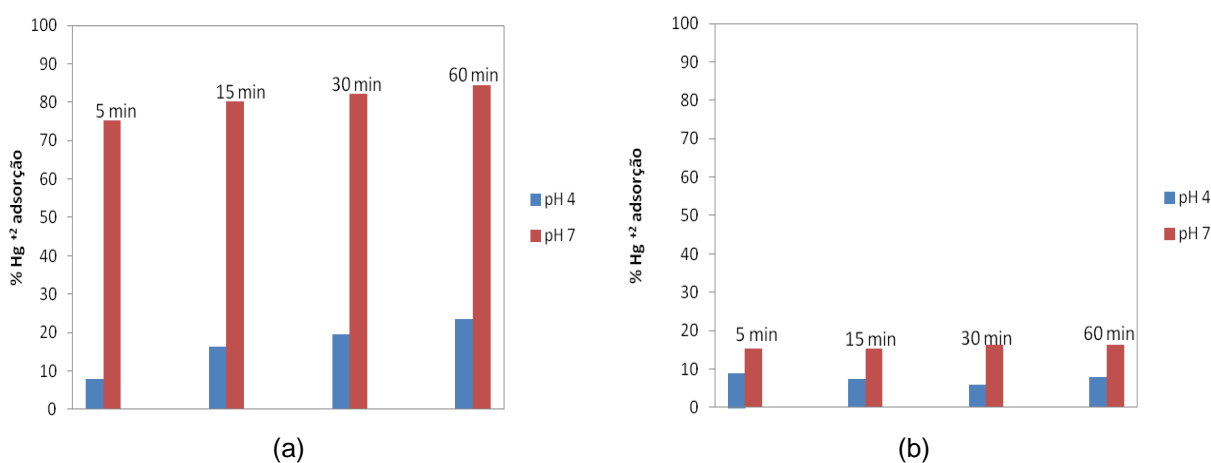
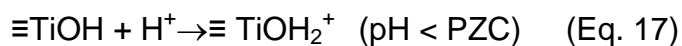


Figura 193. Porcentagem de remoção de Hg (II) por adsorção no escuro: a) P21; b) P51.

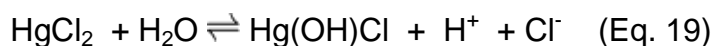
Em relação ao pH, observou-se uma certa inibição da adsorção em meio ácido. Esse comportamento pode ser explicado partindo-se de um ponto de vista bastante amplo em que se deve considerar a interferência de vários fenômenos físico-químicos na superfície do catalisador, na natureza da solução de mercúrio e na interação entre eles.

Em pH 4 (menor que o PZC das amostras), a superfície de  $\text{TiO}_2$  se torna positivamente carregada devido à formação de espécies superficiais do tipo  $\text{TiOH}_2^+$ , que conseqüentemente, repelem outras espécies de carga positiva, como por exemplo, íons  $\text{Hg}^{+2}$ . Por outro lado, em  $\text{pH} > \text{PZC}$ , o oposto ocorre através da atração exercida pelas espécies  $\text{TiO}^-$  superficiais formadas em meio básico (Botta et al., 2002):



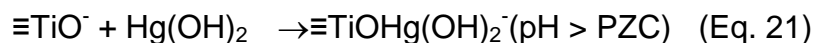
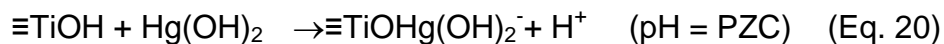
Em relação à natureza da solução do adsorbato, deve-se assumir a tendência do composto inorgânico em sofrer hidrólise.

Ainda segundo Botta *et al.* (2002), o sal  $\text{HgCl}_2$  possui uma pronunciada natureza covalente, o que, por sua vez, atribui baixo potencial de hidratação em meio aquoso. Dessa forma, nessas condições são encontradas apenas  $\text{HgCl}_2$  não dissociado e  $\text{Hg(OH)Cl}$  formado a partir da equação abaixo:



A equação apresentada acima pode ser evidenciada pelo baixo pH inicial da solução (aproximadamente 4,5), o que está de acordo com o aumento da concentração de  $\text{H}^+$ . Continuando este raciocínio, a formação da espécie  $\text{Hg(OH)Cl}$  pode ter sido responsável pela baixa taxa de adsorção sobre o  $\text{TiO}_2$  neste pH, só possível devido a interações fracas (van der Waals).

Com o aumento do pH para 7, a adição dos íons hidroxila favorecem a formação da espécie neutra  $\text{Hg(OH)}_2$ , que, por sua vez, possui maior poder de adsorção (López-Munõz, et al., 2011). Este comportamento pode ser descrito por:



Do mesmo modo, foi realizado o estudo de porcentagem de remoção do Hg (II) por adsorção da solução de  $\text{HgCl}_2$  adicionando-se  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  de compostos orgânicos (etanol, ácido acético e ácido oxálico) e NaCl 3,4%. Os resultados são apresentados na Figura 24.

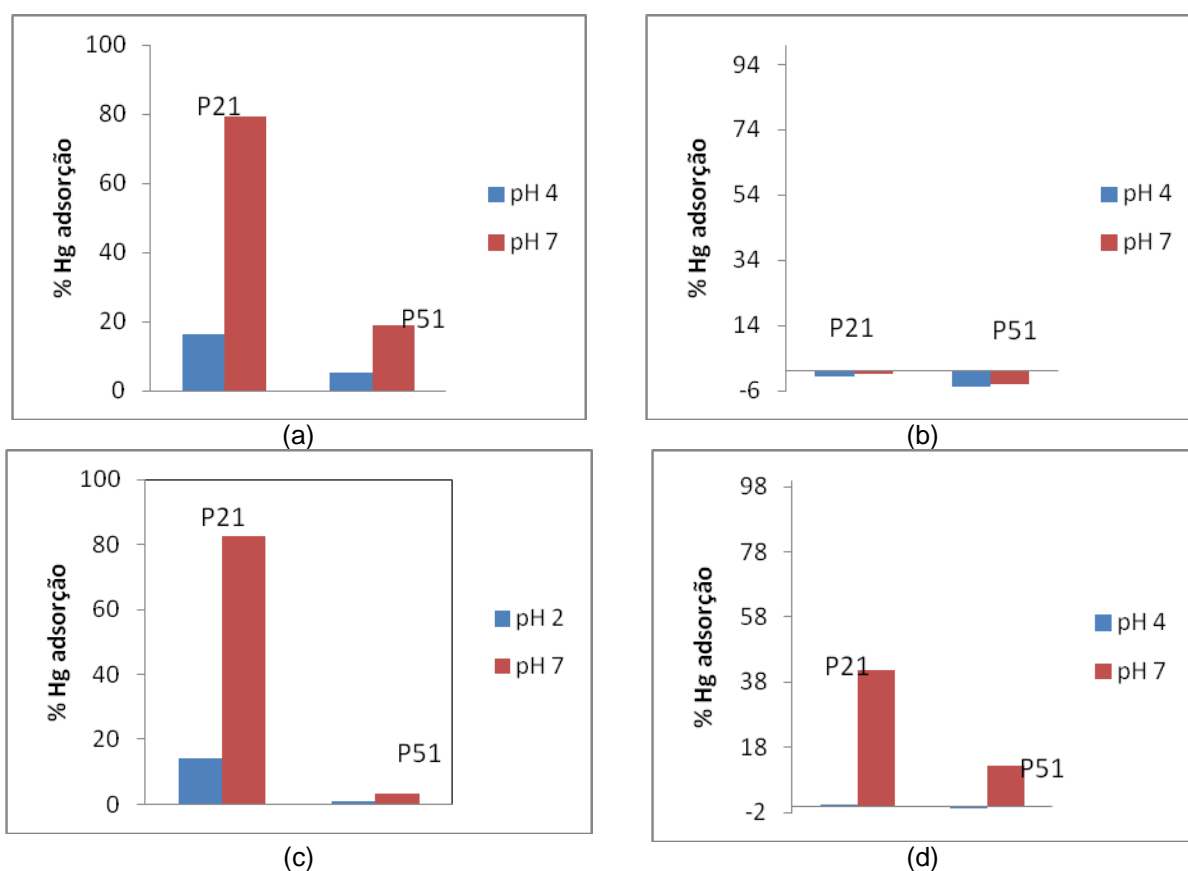


Figura 204. Porcentagem de remoção de Hg(II) em 30 minutos de adsorção com adição de: a) etanol 100ppm; b) ácido acético; c) ácido oxálico 100ppm e d) NaCl 3,4%.

De acordo com os resultados, notou-se que a adição dos compostos orgânicos etanol e ácido oxálico nos sistemas contendo o catalisador P21 e de etanol no sistema com o P51 não levou a mudanças significativas na taxa de remoção por adsorção em relação aos experimentos realizados sem adição de orgânicos.

Por outro lado, no sistema P51 com ácido oxálico, em ambos os valores de pH, foi observado uma redução na extensão da adsorção e ao final dos

experimentos com ácido acético observou-se que as concentrações finais de mercúrio (II) foram maiores que as concentrações iniciais sugerindo que o contato entre a solução/adsorvente nestas condições proporcionou o aumento da concentração de Hg(II) na solução. Contudo, esta última observação é absolutamente improvável.

Para a melhor análise destes resultados, levou-se em consideração a ionização dos orgânicos em meio aquoso e a possível formação de complexos estáveis dos mesmos com o centro metálico.

Do ponto de vista da ionização, sabe-se que todos os compostos orgânicos utilizados se comportam como ácidos fracos de Arrhenius em solução aquosa. Este comportamento pode ser detalhado a partir dos valores de  $K_a$  e  $pK_a$  dos orgânicos (Tabela 6).

Tabela 7. Valores de  $K_a$  e  $pK_a$  das substâncias orgânicas.

Substância	Valores de $K_a$	Valores de $pK_a$ (= $-\log K_a$ )
Etanol		16
Ácido Acético	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,75
Ácido Oxálico	$5,9 \cdot 10^{-2*}$	1,23

\* Correspondente a  $K_{a1}$ , primeira ionização.

O etanol e ácido acético, mesmo possuindo proporções moleculares semelhantes, apresentam acidez relativamente diferentes devido aos efeitos de ressonância e indutivos provocados pela presença do grupo carboxila na molécula do segundo. Este fato indica que em solução aquosa menos moléculas de etanol são ionizadas transferindo seus prótons para a água (Solomons, 2003).

Por outro lado, o ácido oxálico é um ácido orgânico poliprótico e possui duas constantes de ionização referentes às transferências consecutivas dos prótons de sua molécula. No entanto, podemos tratar um ácido poliprótico ou o sal de qualquer ânion derivado dele como a única em solução, ou seja, consideramos como ácidos fracos monoproticos. As protonações ocorrem, mas não afetam o pH significativamente e podem ser ignorados (Atkins e Jones, 1999).

A dissociação de compostos orgânicos pode permitir a formação de complexos com o centro metálico e esta complexação é dependente da quantidade de espécies dissociadas disponíveis e de fatores termodinâmicos favoráveis para que ocorra a quimissorção.

Neste sentido, espera-se a formação das seguintes espécies com a adsorção dos orgânicos utilizados neste trabalho: oxalato de mercúrio a partir das soluções contendo ácido oxálico e acetato de mercúrio a partir do ácido acético.

Segundo López-Muñoz, e colaboradores (2011), em presença de ácido oxálico há a formação de complexos ternários de superfície, que é consistente com a forte tendência de ácido oxálico a ser quimissorvido em titânia.

Já adição de ácido acético poderá envolver a formação de complexos mais estáveis que ao se quimissorverem fortemente na superfície do catalisador bloqueiam os sítios para a interação com o íon metálico.

A formação destas espécies com o ácido acético pode provocar um efeito hipercrômico no espectro de absorção o que pode explicar as taxas de adsorção negativas mostradas na Figura 24.

A baixa ionização do etanol em solução evita a complexação deste com o Hg. Neste caso, a adição de etanol à solução não modifica a taxa de adsorção dos íons Hg (II).

Em relação à adição de NaCl na solução de mercúrio (II), pode-se esperar dois efeitos importantes: O aumento da concentração do íon  $\text{Cl}^-$  adsorvidos preferencialmente por sítios catiônicos e a adição do íon  $\text{Na}^+$  que competirá com o  $\text{Hg}^{+2}$  por sítios aniônicos. Ambos os efeitos provocam a diminuição da taxa de adsorção de Hg(II) nos catalisadores P21 e P51 fazendo com que em pH 4 a adsorção chegue a 0% em ambos os catalisadores.

Vale ressaltar que a porcentagem de 3,4% para o NaCl foi escolhida, pois, esta é a porcentagem salina na água do mar.

### **4.3.2. Teste catalítico**

#### *4.3.2.1 Avaliação da atividade dos catalisadores*

A Figura 25 apresenta as curvas cinéticas da redução fotocatalítica de Hg (II) sobre catalisadores  $\text{TiO}_2$  produzidos pelo método Pechini.

À primeira vista, nota-se a grande eficiência do processo fotocatalítico em relação à reação realizada sem a adição do  $\text{TiO}_2$ .

Observa-se, também, o melhor desempenho do catalisador P21 em relação aos outros materiais, o qual apresentou mais de 90% de remoção de Hg (II) em menos de 10 minutos de reação.



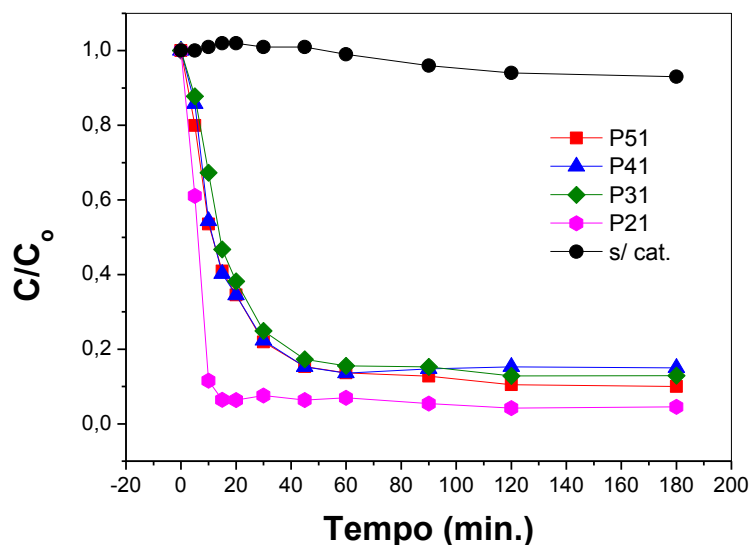


Figura 215. Curva catalítica da fotorredução catalítica de  $\text{Hg}^{+2}$  ( $40 \text{ mg.L}^{-1}$ ). Concentrações determinadas pelo método KI.

Por outro lado, os catalisadores baseados em misturas cristalinas de anatásio e rutilo (P31, P41 e P51) apresentaram comportamentos semelhantes determinados por uma apreciável fotorredução apenas após 1 hora de reação. O comportamento dos catalisadores frente aos primeiros minutos de reação é mais facilmente percebido com a análise do estudo cinético de pseudo-primeira ordem nos 20 minutos iniciais da reação (Figura 26, Tabela 8).

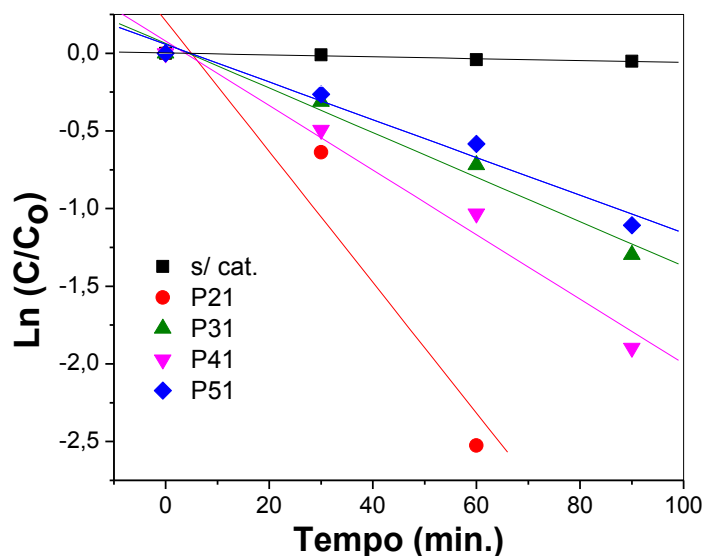


Figura 226. Cinética de pseudo-primeira ordem para a fotorredução Hg (II).

Tabela 8. Redução (%) e constante de velocidade aparente da fotorredução do Hg (II).

Catalisador	Fotorredução (% <sub>20 min</sub> )	k <sub>ap</sub> (min <sup>-1</sup> )
s/ cat.	00	0,0005
P21	94	0,1482
P31	61	0,0557
P41	65	0,0606
P51	59	0,0572

Considerando-se que o catalisador P21 não possui a maior área BET dentre todos os catalisadores estudados, infere-se que sua estrutura 100% anatásio novamente se caracterizou como um fator determinante para o sucesso do processo fotocatalítico.

Existe uma ampla contribuição da adsorção para este resultado, porém, é de fundamental importância lembrar que a adsorção física sozinha, embora tenha a capacidade de diminuir a concentração de Hg<sup>+2</sup> na solução, não permite a redução dos mesmos. Em suma, os efeitos da adsorção e fotocatalise heterogênea são complementares.

Como observado na Tabela 9, em nenhum dos sistemas estudados, incluindo o referente ao catalisador P21, pode-se observar a remoção do íon Hg<sup>+2</sup> a níveis seguros para descarte (< 200 ppb) após 3 horas de reação nas condições utilizadas nos experimentos. Fato também observado pela estabilização final em baixos valores de concentração observados na Figura 25.

Tabela 9. Remoção de Hg(II) por fotocatalise heterogênea. Condições: Concentração inicial da solução: 40mg.L<sup>-1</sup>, pH 4, teor de catalisador: 1g.L<sup>-1</sup> em 180 minutos de reação.

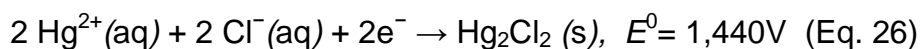
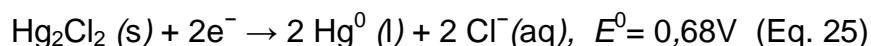
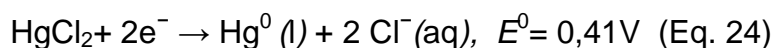
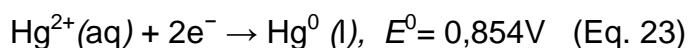
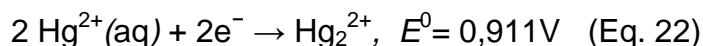
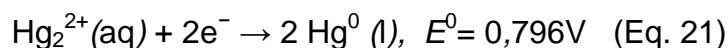
Catalisador	[Hg <sup>+2</sup> ] <sub>FINAL</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )*
P21	0,922
P31	3,337
P41	1,683
P51	0,385

\*Determinada por CV HR-CS AAS.

A estabilização das soluções ao final das reações pode ser explicada pela deposição do mercúrio metálico sobre as superfícies dos sólidos resultando no decréscimo da atividade catalítica (Dou, 2011).

Os resultados sugerem que, embora o catalisador P21 favoreça cineticamente a fotorredução do Hg (II) nos primeiros minutos da reação, após um período maior de reação, questões termodinâmicas garantem um maior deslocamento do equilíbrio para a formação das espécies mais reduzidas.

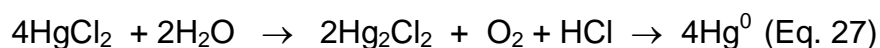
Tais distinções termodinâmicas são possíveis, pois, as diferentes propriedades estruturais e texturais das titânias utilizadas neste estudo podem conferir potenciais padrões diferentes para os elétrons da banda de condução dos semicondutores responsáveis pela redução do metal. Por sua vez, para que haja a redução, estes valores devem estar relacionados com os potenciais padrões das espécies de Hg em solução mostrados abaixo:



Com base nestes potenciais de redução,  $\text{Hg}^{2+}$  pode ser reduzido a  $\text{Hg}_2^{2+}$  (espécie presente no composto sólido calomelano) ou  $\text{Hg}^0$  e o  $\text{Hg}_2^{2+}$  reduzido a  $\text{Hg}^0$  pelas mesmas agentes redutores e com semelhantes forças motrizes.

Aliado a isso, deve-se lembrar, a partir de conclusões obtidas após análise dos perfis de TPR (Figura 14), que seria necessário maior energia para que o catalisador P21 100% anatásio capture elétrons proporcionando a redução.

Após o término da reação, observou-se que o  $\text{TiO}_2$  coletado apresentou uma coloração cinza escura, indicativo da deposição de mercúrio metálico. Botta et al., (2002), propuseram a seguinte reação global indicando os produtos da fotocatalise do  $\text{HgCl}_2$ :



As análises de DRX pós-teste foram realizadas com o intuito de se caracterizar o sólido depositado na titânia. Como se pode observar na Figura 27, mesmo com a baixa resolução dos difratogramas, todos os catalisadores

apresentaram um pico de difração relacionado ao padrão de  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , assim como nos trabalhos encontrados na literatura.

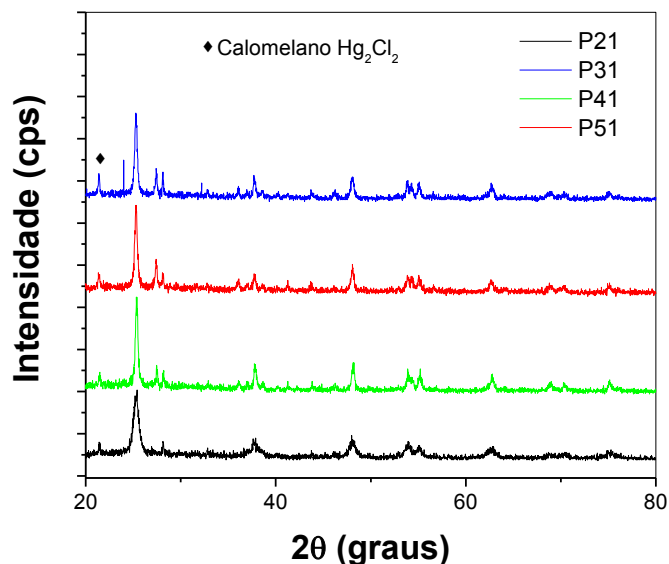
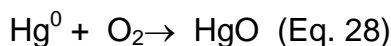


Figura 237. DRX pós-teste.

Não foram detectadas outras fases a partir da análise. Presume-se que os picos referentes ao  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  possam ter mascarado o aparecimento de  $\text{Hg}^0$  no DRX.

Outra alternativa para explicar tal fato pode estar de acordo com a mudança de coloração do sólido centrifugado, anteriormente cinza escuro, passando a ser cinza claro. Essa mudança pode ter ocorrido em função da possível oxidação do Hg metálico formando o composto  $\text{HgO}$ :



A partir da análise por EDX foi possível quantificar o mercúrio total depositado nas amostras após os testes fotocatalíticos (Tabela 10).

Tabela 10. Quantificação de mercúrio na composição total das amostras pós-teste por EDX.

Catalisador	Hg (%)*
P21	3,777
P31	3,337
P41	2,955
P51	4,439

\*Porcentagem em massa

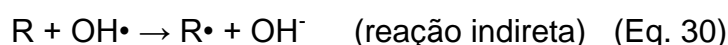
Através desta técnica não é possível a diferenciação entre o estado de oxidação das espécies de mercúrio existentes no sólido. No entanto, devido a razões relacionadas à solubilidade destas, assume-se que as espécies depositadas e adsorvidas tenham estados de oxidação (I) ou (0).

Pode-se observar uma relação entre os dados obtidos através das tabelas 8 e 9, principalmente aos dados referentes a amostra P51, catalisador relacionado com a menor concentração final de íons  $\text{Hg}^{+2}$  em solução e, conseqüentemente, com a maior quantidade de Hg total depositado sobre sua superfície. Os fatores responsáveis por estes resultados não são claramente entendidos (P51 possui a menor área BET, maior tamanho de cristalito e sua  $E_g$  (diretamente ligada ao limiar de energia de BC e BV) é um pouco maior que o P31 e o P41, porém, é bem menor do que o  $E_g$  do P21).

#### 4.3.2.2 Efeito da adição de moléculas orgânicas

É relatado na literatura que a adição de aditivos oxidáveis geralmente aumenta a eficiência dos processos de redução fotocatalítica e também, em alguns casos, para tornar viável a fotorredução de certos íons de metal que não podem ser reduzidos diretamente pelos elétrons da banda de condução (Ming, *et al.*, 2002; Skubal e Meshkov, 2002).

Os doadores orgânicos podem atuar como trapeadores de buracos foto gerados direta ou indiretamente, portanto, melhorar o rendimento quântico minimizando a recombinação de carga. Além de minimizar a recombinação dos pares ( $e^- / h^+$ ), ambos os processos podem gerar derivados radical ( $R\cdot$ ), com poder oxidante forte que pode injetar um elétron na banda de condução do semiconductor ou reagir com outras espécies adsorvidas na superfície de titânia (López-Muñoz *et al.*, 2011).



No entanto, de acordo com a Tabela 11, esse comportamento não foi claramente observado e o único orgânico que promoveu uma pequena melhora na eficiência de redução dos íons  $\text{Hg}^{+2}$  foi o etanol em presença do catalisador P21.

Tabela 11. Efeito da adição de compostos orgânicos na remoção de Hg(II) por fotocatalise heterogênea. Condições: Concentração inicial da solução:  $40\text{mg.L}^{-1}$ , pH 4, teor de catalisador:  $1\text{g.L}^{-1}$  em 180 minutos de reação.

Aditivo	[Hg <sup>+2</sup> ] <sub>FINAL</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	
	P21	P51
	0,922	0,385
Etanol 100 ppm	1,060	1,278
Ácido Acético 100 ppm	1,705	1,550
Ácido Oxálico 100 ppm	1,858	0,805

\*Determinada por CV HR-CS AAS.

Esta diminuição na taxa de fotorredução pode ter sido influenciada por uma possível foto-oxidação de Hg (0), que inibe a taxa global de redução de Hg(II) sob condições mais ácidas geradas pelo aumento da concentração de íon H<sup>+</sup> provocadas pela dissociação dos ácidos carboxílicos.

Isso explicaria porque apenas o etanol obteve uma melhora na eficiência da reação em presença do catalisador P21, já que sua acidez, como discutido anteriormente é bem menor do que a dos outros orgânicos.

Além disso, deve-se lembrar, a partir da Figura 24, que a adição de etanol à solução de mercúrio (II) não afetou em sua taxa de adsorção, diferentemente do que ocorreu com as outras moléculas orgânicas. Este comportamento sugere que moléculas que interajam com a superfície do fotocatalisador (ácido acético e ácido oxálico) interferem negativamente na eficiência da fotorredução, provavelmente devido a competição dos sítios ativos.

Deve-se considerar, adicionalmente, que as concentrações dos compostos orgânicos utilizados neste trabalho (100 ppm) foi consideravelmente menor do que as apresentadas em alguns trabalhos científicos (Kalhil et al., 2004). Dessa forma, maiores concentrações poderiam melhorar os resultados apresentados na Tabela 11.

#### 4.3.2.3 Efeito da adição de eletrólito NaCl

A Figura 28 apresenta o efeito da adição de 3,4% de NaCl, um eletrólito forte, nos sistemas reacionais contendo os catalisadores P21 e P51.

Os resultados estão de acordo com a literatura, que relatam que a diminuição da eficiência dos processos fotocatalíticos ao se adicionar sais inorgânicos. Segundo

Guillard et al. 2005, isso pode ser explicado pela formação de uma camada de sal inorgânico na superfície do  $\text{TiO}_2$  que inibe a aproximação dos sítios ativos do  $\text{TiO}_2$  com as moléculas do substrato, uma vez que, assim como na catálise convencional, a fotocatalise heterogênea ocorre na superfície do fotocatalisador e não na solução.

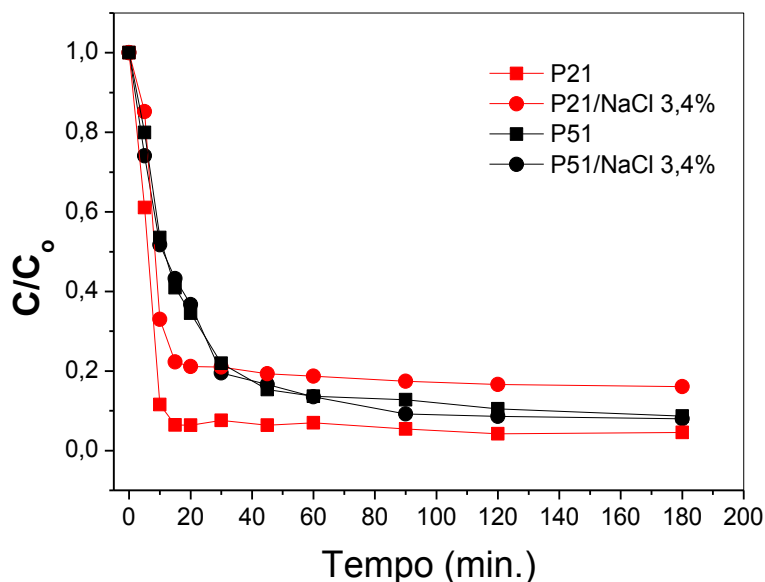


Figura 248. Efeito da adição de NaCl 3,4%.

Alguns fatores contribuem para a diminuição da taxa de redução ao se adicionar sais inorgânicos adicionais.

- a) Redução da luz absorvida pela superfície do catalisador. As moléculas do aditivo podem atuar como um filtro;
- b) Crescimento da taxa de recombinação elétron/ lacuna;
- c) Trapeamento dos radicais  $\text{OH}\cdot$  por outras espécies oxidativas;
- d) E a já citada diminuição na taxa de adsorção.

Foi observada também, que, o catalisador P21 apresentou maior sensibilidade à adição de NaCl ao sistema do que o catalisador P51.

Outro fator importante a ser considerado é que a concentração do NaCl que é bem maior que a concentração do  $\text{HgCl}_2$ , o que provoca um aumento drástico da concentração de íons cloreto na solução. No entanto, esta condição é importante, pois corresponde à salinidade da água do mar, onde há relatos de poluição importantes.

Para a avaliação deste efeito, propôs a avaliação do conteúdo de NaCl adicionado nas concentrações de 3,4, 1 e 0,3% (Figura 29).

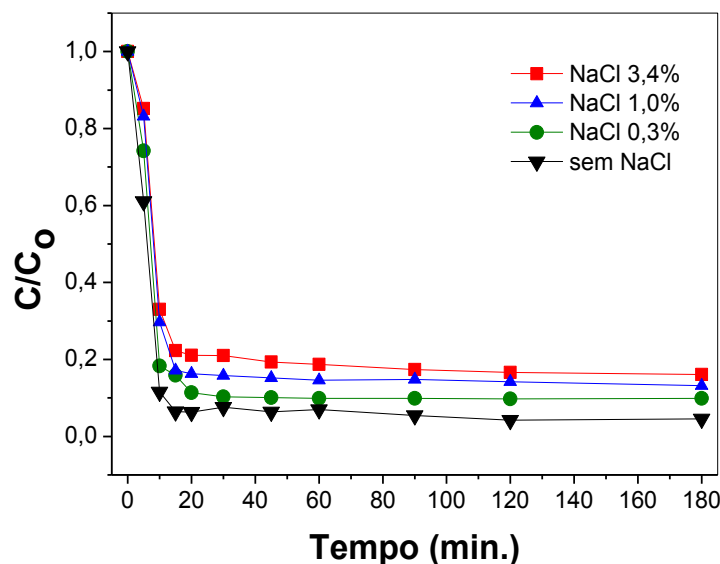


Figura 259. Efeito da adição de NaCl na fotorredução do Hg(II) sobre o catalisador P21.

A partir da Figura 29, percebe-se que a extensão da redução é claramente afetada pela concentração de NaCl no meio, diminuindo drasticamente com o aumento da concentração dos íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$ .

Em primeira instância, maiores concentrações de íons sódio e cloreto na taxa de redução fotocatalítica de Hg(II) pode resultar no bloqueio de sítios ativos da superfície sobre o  $\text{TiO}_2$ .

#### 4.3.2.4 Efeito da concentração inicial de Hg (II)

A partir dos resultados da tabela 12, observou-se que a remoção do íon mercúrio (II) aumentou com o aumento da concentração inicial da solução de  $\text{HgCl}_2$  de 10 para 20  $\text{mg.L}^{-1}$ , principalmente na presença do catalisador P51. No entanto, o progressivo aumento da concentração inicial de 20 para 40  $\text{mg.L}^{-1}$  acarretou no efeito contrário.

O aumento da taxa de redução inicial verificado em concentrações de 10 e 20  $\text{mg.L}^{-1}$  pode ser descrito com base nos efeitos de adsorção.

Fatimah e colaboradores (2011) observaram que a quantidade de metal adsorvido por unidade de massa de adsorvente aumenta com o acréscimo da concentração inicial de mercúrio (II). Os autores atribuíram os resultados a uma



maior força motriz para a transferência de carga em maiores concentrações dos íons metálicos. Quando a concentração do metal cresce, a probabilidade da adsorção na superfície cresce porque mais íons estão disponíveis por unidade de área da superfície.

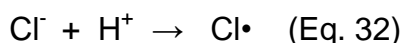
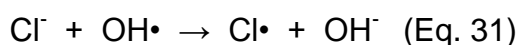
Tabela 32. Efeito da concentração inicial na remoção de Hg(II) por fotocatalise heterogênea. Condições: pH 4, teor de catalisador: 1 g.L<sup>-1</sup> em 180 minutos de reação.

[Hg <sup>+2</sup> ] <sub>INICIAL</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	[Hg <sup>+2</sup> ] <sub>FINAL</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	
	P21	P51
40	0,922	0,385
20	0,504	0,130
10	0,660	0,618

\*Determinada por CV HR-CS AAS.

Porém, persistindo-se no aumento da concentração do íon de mercúrio, haverá saturação da superfície, desencadeando no comportamento oposto: poucos sítios ativos disponíveis para a alta concentração de mercúrio. Este efeito é mais normalmente observado na literatura (Ghasemi et al., 2011; Byrne et al., 2009; Gkika et al., 2005).

Além do aumento da concentração de íons Hg<sup>+2</sup>, o aumento da quantidade de íons cloreto em solução também deve ser considerado. Quando em excesso, os íons cloretos podem inibir a fotorredução através da substituição preferencial da adsorção de íons Cl<sup>-</sup> em vez de íons OH<sup>-</sup>. Isto reduz o número de OH<sup>-</sup> disponíveis sobre a superfície do TiO<sub>2</sub> e provocaria a recombinação dos pares elétron/lacuna. Este efeito pode ser representado pelo seguinte mecanismo:



Além disso, com a maior concentração de cloreto, espécies como HgCl<sup>+</sup>, HgCl<sub>3</sub><sup>-</sup>, e HgCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> poderiam ser formadas (Dou et al., 2011).

#### 4.3.2.5 Efeito do pH

O pH da solução consiste num dos parâmetros mais importantes em processos fotocatalíticos, pois, está diretamente relacionado com fatores

importantes que determinam a extensão destes processos como o potencial dos elétrons da banda de condução e as propriedades da superfície do semiconductor.

A Figura 30 apresenta o estudo do efeito do pH na fotorredução do íon  $\text{Hg}^{+2}$  sobre os catalisadores P21 e P51.

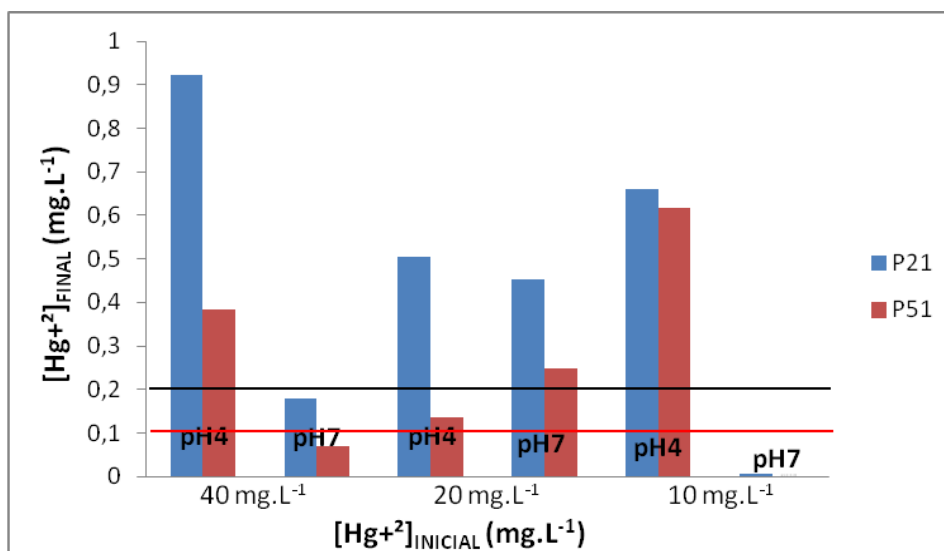


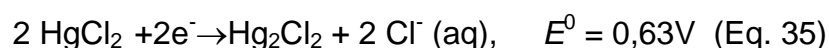
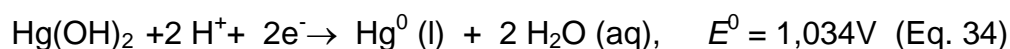
Figura 30. Efeito do pH na remoção de Hg (II) por fotocatalise heterogênea. Condições: teor de catalisador:  $1\text{g.L}^{-1}$  em 180 minutos de reação.

A partir dos resultados apresentados na Figura 30, observou-se que em todos os experimentos houve o aumento na taxa da redução com o aumento do pH.

Isso ocorre, pois, o potencial dos elétrons da banda de condução se desloca para potenciais mais catódicos por 59mV por unidade de pH (Wang et al., 2011; Botta et al., 2002; López-Muñoz et al., 2011):

$$E_{CB} = -0,05 - 0,059 \text{ pH (a } 25^{\circ}\text{C)} \quad (\text{Eq. 33})$$

Devido a isso, a força motriz para a redução de Hg (II) pelos elétrons da banda de condução, aumenta à medida que aumenta o pH (-0,315V a pH 4,5 e -0,463 a pH 7). Os potenciais padrões para a redução de  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  e  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  são:



Além disso, como já citado anteriormente, em pH mais ácidos a probabilidade de regeneração do Hg(II) aumenta a partir de processos de fotoadsorção/fotodessorção ou fotoadsorção/fotorredução seguida por re-oxidação por buracos da BV do TiO<sub>2</sub>.

A foto-oxidação do mercúrio (0) é termodinamicamente favorecido em pH mais ácido, porque o potencial da lacuna da banda de valência também se desloca para potenciais mais catódicos em pH crescente:

$$E_{VB} = 3,15 - 0,059 \text{ pH (a } 25^{\circ}\text{C)} \text{ (Eq. 38)}$$

Na Figura 30 foi traçada uma linha vermelha representando a concentração máxima aceitável para o descarte de efluentes contendo Hg<sup>+2</sup> (<100 ppb) segundo a norma da EPA de 2009. Nota-se que bons níveis de fotorredução foram obtidos nos sistemas P51/pH 7/40 mg.L<sup>-1</sup>, P21/pH 7/10 mg.L<sup>-1</sup> e P51/pH 7/10 mg.L<sup>-1</sup>, com grande destaque para os dois últimos, que proporcionaram alta eficiência na fotorredução ao atingir concentrações finais de Hg<sup>+2</sup> menores que 5 ppb.

Nota-se também que, ao se considerar a norma do CONAMA de 2005 (limite de concentração máxima abaixo de 200 ppb), indicada por uma linha preta na Figura 30, os sistemas P21/pH 7/40 mg.L<sup>-1</sup> e P51/pH 4/20 mg.L<sup>-1</sup> também proporcionam resultados satisfatórios.

Observa-se que os melhores resultados alcançados se deram a partir do controle combinado dos parâmetros reacionais pH e concentração inicial.

#### 4.3.2.6 Efeito do teor de TiO<sub>2</sub>

O efeito do teor de catalisador na fotorredução de Hg (II) foi estudado (Tabela 14).

Tabela 43. Efeito do teor de catalisador no meio reacional na remoção de Hg(II) por fotocatalise heterogênea. Condições: pH 4, conc. inicial: 40 mg.L<sup>-1</sup> em 180 minutos de reação.

Teor do catalisador	[Hg <sup>+2</sup> ] <sub>FINAL</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	
	P21	P51
1 g.L <sup>-1</sup>	0,922	0,385
2 g.L <sup>-1</sup>	1,385	0,922

\*Determinada por CV HR-CS AAS.

Espera-se que uma maior quantidade de catalisador aumenta a taxa da reação, pois, maior número de sítios ativos estará disponível para que haja as interações catalisador/ solução.

Por outro lado, a menor eficiência da reação em presença de  $2 \text{ g.L}^{-1}$  observadas na Tabela 13 pode ser explicada a partir de limitações difusionais provocadas pela agitação menos eficiente na presença de uma maior quantidade de catalisador e pelo maior espalhamento da luz incidente. O efeito de sombreamento dos grãos de catalisador na redução de fótons incidentes na superfície do catalisador e o efeito de aglomeração de colisões entre os grãos também podem explicar os resultados (Kalhil et al., 2002).

#### 4.4 Estudo da fotodescoloração do alaranjado de metila com $\text{Hg}^{+2}$ no meio reacional

A utilização de um sistema fotocatalítico com a função dupla de degradar compostos orgânicos e reduzir íons metálicos tóxicos é de grande interesse, pois, tais características estariam de acordo com propriedades necessárias para o tratamento de efluentes industriais mais complexos.

As Figuras 31 e 32 apresentam o efeito da presença de íons  $\text{Hg}^{+2}$  na fotodescoloração do corante alaranjado de metila.

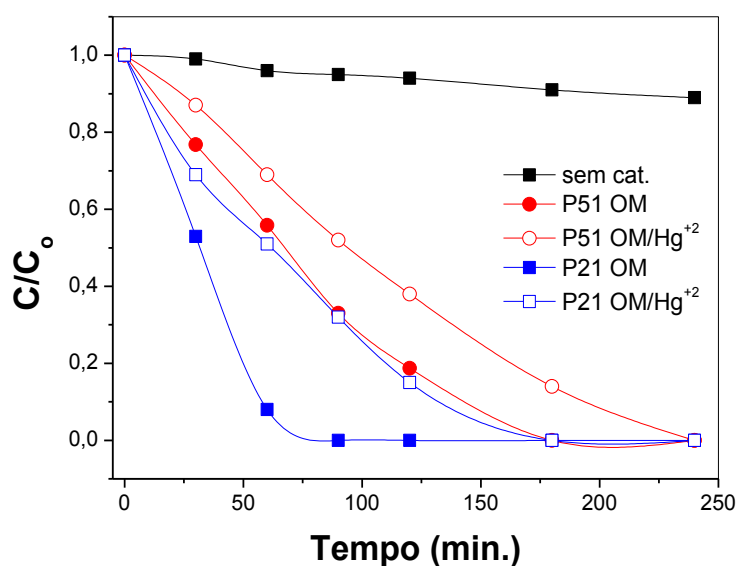


Figura 31. Curvas cinéticas da fotodescoloração do alaranjado de metila com  $\text{Hg}^{+2}$ . Condições: teor de catalisador:  $1 \text{ g.L}^{-1}$ , Concentrações iniciais do alaranjado de metila e do  $\text{Hg}(\text{II})$ :  $40 \text{ mg.L}^{-1}$  e pH 7.

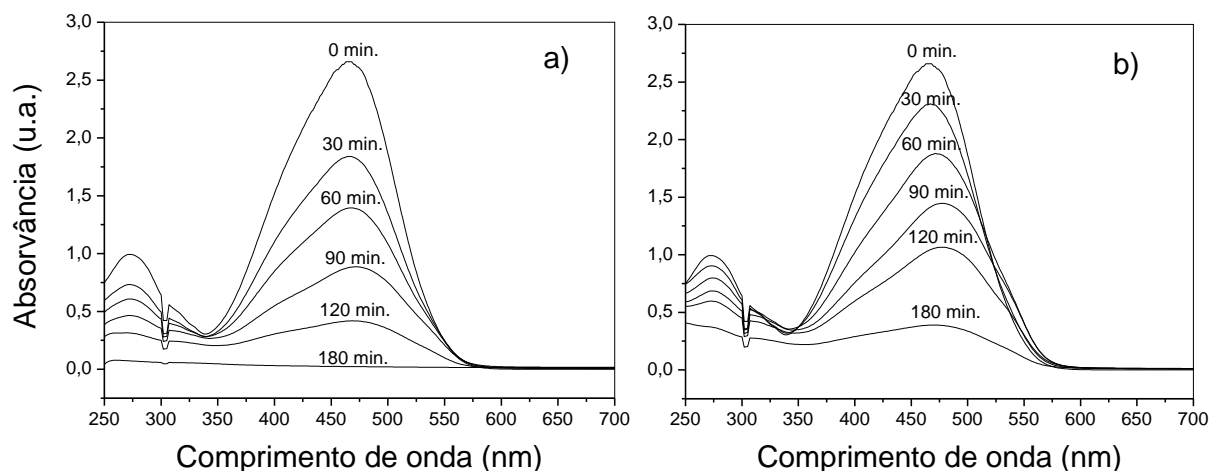


Figura 262. Espectros de absorção das alíquotas retiradas na fotodescoloração do alaranjado de metila sobre: a) P21; b) P51.

A partir dos resultados, observou-se uma diminuição na extensão da fotodescoloração da solução do corante com a adição de  $\text{Hg}^{+2}$  na presença de ambos os catalisadores.

Para a análise destes resultados pode-se considerar que as espécies formadas pela dissolução de  $\text{HgCl}_2$  atuam como eletrólitos. A presença de íons metálicos no meio reacional afeta sensivelmente a eficácia das reações fotocatalíticas e essa influência dos íons é fortemente dependente do tipo e da concentração do íon.

A variação da taxa de fotodegradação por adição de íons metálicos pode ser atribuída, em primeiro lugar, à capacidade que estes íons possuem de capturar os elétrons formados na superfície do catalisador, reduzindo a recombinação elétron/lacuna. A partir disso, espera-se que a adição de uma espécie capaz de ser reduzida pelos elétrons da banda de condução melhore a eficiência fotocatalítica do sistema.

No entanto, para que ocorra este efeito, um dos parâmetros mais importantes é que o potencial padrão da redução dos íons metálicos envolvidos seja mais positivo que o da banda de condução do semicondutor.

Os resultados obtidos neste estudo sugerem que a deposição do mercúrio metálico e calomelano na superfície do catalisador decorrente da fotorredução pode bloquear os sítios ativos que promovem a adsorção das moléculas do corante e a formação dos radicais hidroxila, responsáveis pela degradação do corante.

De acordo com a Tabela 14 a adição de corante também proporcionou um efeito negativo da redução do íon Hg (II).

Tabela 54. Efeito da concentração inicial na remoção de Hg(II) por fotocatalise heterogênea. Condições: pH 4, concentração inicial: 40 mg.L<sup>-1</sup> em 180 minutos de reação.

Catalisador	<b>[Hg<sup>+2</sup>]<sub>FINAL</sub> (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	
	<b>Sem MO</b>	<b>Com MO</b>
P21	0,922	3,404
P51	0,385	1,662

\*Determinada por CV HR-CS AAS.

Outro fato a ser destacado é que, embora em concentração menor, a perda de eficiência neste sistema foi maior do que nos sistemas em que compostos orgânicos e NaCl foram adicionados principalmente em presença do catalisador P21. Isto pode estar relacionado com a diminuição da incidência da radiação na superfície do catalisador provocada pela cor alaranjada intensa da solução do corante.

Embora, os dados apresentados não apresentem viabilidade suficiente (diminuição da concentração de mercúrio para valores menores que 100 ppb), os mesmos podem ser melhorados por modificações na superfície do catalisador, como por exemplo, a deposição de um metal com função de dopante, como discutido no item 2.1.2.

Além disso, o controle das propriedades luminosas também poderia apresentar melhoria da atividade do sistema. O mais simples deles, seria o aumento da intensidade da lâmpada.

## 5 CONCLUSÕES

Este trabalho demonstrou que os catalisadores  $\text{TiO}_2$  produzidos pelo método Pechini apresentaram boa atividade na fotodescoloração e fotodegradação do corante alaranjado de metila e na fotorredução de mercúrio (II).

Na remoção fotocatalítica do corante, a atividade foi associada ao teor da fase anatásio nas amostras, de modo que a amostra contendo a fase pura foi a mais ativa, o catalisador P21. Além disso, a área superficial específica pode ter influenciado o desempenho das amostras.

A potência da lâmpada afetou de modo significativo o desempenho dos catalisadores, mas a variação da vazão de  $\text{O}_2$  borbulhada na solução não causou mudanças significativas.

O catalisador P21, contendo apenas a fase anatásio, permaneceu praticamente estável em três ciclos reacionais de 240 minutos de reação. De acordo com a análise de DQO, as reações de fotodegradação e de fotodescoloração do corante seguem cinéticas diferentes. Nas condições em que a fotodescoloração foi máxima, a fotodegradação ainda foi incompleta, mas permite atingir limites estabelecidos em legislações estaduais.

O uso do catalisador P21 no sistema fotocatalítico, também proporcionou uma considerável descoloração do corante em presença de NaCl 3,4%, sugerindo a aplicabilidade do sistema na remediação de efluentes contendo água do mar e águas salobras.

No estudo da atividade fotocatalítica dos materiais sintetizados na fotorredução do mercúrio (II) também foi observada a maior atividade cinética do catalisador P21, conseguindo este diminuir significativamente a concentração do mercúrio em 10 minutos de reação. A maior capacidade de adsorção deste corante em pH 4 e 7 pode ter influenciado neste resultado.

No entanto, a partir da análise das concentrações finais de  $\text{Hg}^{+2}$  após os 180 minutos de reação, observou-se que os sistemas contendo o catalisador P51 obteve os melhores resultados.

Foi avaliada a variação de alguns parâmetros reacionais nas reações tais como: pH (7 ou 4), concentração inicial do cátion  $\text{Hg}^{+2}$  (40, 20 ou  $10\text{mg.L}^{-1}$ ) e concentração do catalisador (1 ou  $2\text{g.L}^{-1}$ ) utilizando os catalisadores P21

(cineticamente mais ativo) e P51 (termodinamicamente mais ativo). Os resultados mostraram que o conjunto de parâmetros que proporcionou a melhor taxa de redução (valores a baixo de 0,005 ppm) foi: pH 7, concentração inicial 10 mg.L<sup>-1</sup> e 1 g.L<sup>-1</sup> de catalisador.

Além deste, outros testes permitiram a redução da concentração de mercúrio (II) para valores menores do que os aceitos pela maioria das instituições de regulamentação ambiental (100 ppb). Estes resultados foram atingidos após ajuste dos parâmetros reacionais pH e concentração inicial, escolhidos como fatores determinantes para o sucesso dos experimentos.

Foi realizado, também, o estudo do efeito da adição de três compostos orgânicos (etanol, ácido oxálico e ácido cítrico) e NaCl nos sistemas reacionais com os catalisadores P21 e P51 e com a variação do pH (4 ou 7). Foi observado que as taxas de adsorção foram maiores nas soluções com pH 7 o que, de forma geral, influenciou diretamente numa ligeiramente maior taxa de fotorredução dos sistemas com ácido acético e ácido oxálico.

No entanto, a adição das moléculas orgânicas de sacrifício não influenciou significativamente no aumento da eficiência do processo, diferentemente do exposto na literatura. Estes resultados poderiam ser melhorados com o aumento da concentração da substância orgânica no meio reacional.

Por fim, nos sistemas fotocatalíticos binários (alaranjado de metila/Hg<sup>+2</sup>) foi possível observar que a presença de íons metálicos diminui a taxa de descoloração do corante, provavelmente, devido à desativação do catalisador provocada pela deposição de mercúrio metálico na superfície do catalisador. Alternativas eficazes para o aprimoramento desses sistemas seriam a deposição de um metal com função de dopante na superfície do TiO<sub>2</sub> ou o maior controle das propriedades luminosas do sistema.

Em suma, os catalisadores TiO<sub>2</sub> sintetizados pelo método Pechini se apresentam como materiais promissores em reações fotocatalíticas envolvendo degradação, redução, ou o conjunto dessas duas funções, mas são necessárias investigações mais profundas sobre os materiais, antes que eles possam ser utilizados para fins práticos.



## REFERÊNCIAS

- de Aguiar, M. P.; Novaes, A. C.; Guarino, A. W. *Química Nova*. 25 (2002), 1145-1154.
- Amaral, D. Dissertação de mestrado. Bauru. Universidade Estadual Paulista. 2007.
- Atkins, P.; Loretta, J. *Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente*. 2ed. Porto Alegre: Bookman, 2001.
- Augugliaro, A.; Litter, M.; Palmisano, L.; Soria, J. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 7 (2006), 127-144.
- Bisinoti, C. M.; Jardim, W. F. *Química Nova*. 4 (2002), 593-504.
- Botta, S. G.; Rodríguez, D. J.; Levy, A. G.; Litter, M. I. *Catalysis Today*. 76 (2002), 247-258.
- Byrne, H. E.; Mazyck, D. W. *Journal of Hazardous Materials*. 170 (2009), 915-919.
- Carreon, M. L.; Carreon, H. G.; Espio-Valencia, M.; Carreon, A. *Materials Chemistry and Physics* 125 (2011), 474-478.
- Castañeda, L.; Alons, J. C.; Ortiz, A.; Andrade, E.; Saniger, J.; Rañuelos, M. *Materials Chemistry and Physics*. 77 (2002), 938-944.
- Chen, X.; Mao, S. S. *Chemical Reviews*. 107 (2007), 2891–2959.
- Chilov, S.; *Talanta*. 22 (1975), 205-232.
- Clyde, D. D.; Warner, M. A. *Analyst*. 103 (1978), 648-651.

CONAMA (Conselho Nacional do meio Ambiente). Resolução Nº 357, de 17 de março de 2005. Brasília-BR, 2005.

Costa, A. C. F. M.; Vilar, M. A.; Lira, H. L.; Kiminami, R. H. G. A.; Gama, L. *Cerâmica*. 52 (2006),255-259.

Dou, B.; Dupont, V.; Pan, W.; Chen, B. *Chemical Engineering Journal*. 166 (2011), 631-638.

Eaton; A.; Clesceri, L.; Greenberg, A. *Standard Methods for Examination the water and wastewater*, Americam Public Health Associattion, Washington, 1995.

Fatimah, S.; Wang, S.; Wulandori, D. *Applied Clay Science*. 53 (2011), 487-495.

Fujishima, A.; Zheng. X. C. R. *Chimie* 9. (2006), 750-760.

Fashionbubbles. A história da indústria têxtil (2005). Disponível em:  
<http://www.fashionbubbles.com/historia-da-moda/historia-da-industria-textil-no-brasil-2/>. Acesso: 02 mar. 2012.

Galindo, C.; Jacques, P.; Kalt A. *Journal Photochemistry Photobiology. A: Chemistry*. 130 (2000), 35.

Galvão, B.; Timoteo, F. J.; Machado, T. G.; Souto, K. K. O.; Floreoto, N. T.; Paskocimas, C. A. *Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros – Foz do Iguaçu, PR – Outubro/2009*

Ghasemi, Z.; seif, A.; Ahmadi, T. S.; Zorgan, B.; Rashid, F. Rouzbahami, G. M.; *Advanced Powder Technology*. 23 (2011), 148-156.

Grzechulska, J.; Morawski, A.W. *Applied Catalysis B: Environmental*. 36 (2002), 45.

Gkika, E.; Troupis, A.; Hiskia, A.; Papaconstantinou, E. *Environmental Science Technology*. 39 (2005), 4242-4248.

Guaratini, C. C. I.; Zandoni, M. V. B. *Química Nova*. 23 (2000), 71-78.

Guillard, C.; Lachheb, H.; Houas, A.; Ksibi, M.; Elaloui E.; Hermann, J.M. *Journal Photochemistry Photobiology A: Chemistry*. 158 (2003), 27.

Guo, C.; Xu, J.; He, Y.; Zhang, Y.; Wang Y. *Applied Surface Science*, (2001), 3798-3803.

Herman, J. M. *Catalysis today*. 53 (1999), 115-129.

Herrmann, J. M.; Duchamp, C.; Karkmaz, M.; Hoai, B. T. *Journal of Hazardous Materials*. 146 (2007), 624–629.

Jadhav S.; Hankare, P.; Patil, R.; Sasiala, R. *Materials Letter*. 65 (2011), 371-373.

Jordão, C. P.; Silva, A. C.; Pereira, J. L.; Brune, W. *Química Nova* (1999).

Kalhil, L. B.; Raphael, M. W.; Mourad, W. E. *Applied Catalysis B: Environmental*. 36 (2002), 125-130.

Konstantinou, F. K.; Albanis, T. A. *Applied catalysis B*. 49 (2004), 1-14.

Ku, Y.; Liu, C.; Hou, W. *Journal of Molecular Catalysis B*. 49 (2011), 20-27.

Lee, J. D. *Química inorgânica não tão concisa*. São Paulo, SP: Edgard Blucher, 1999. 527 p.

Lenzi, G. G.; Fávero, C. V. B.; Colpini, L. M. S. Bernabe, H.; Baessa, M. L. Specchia, S.; Santos, O. A. A. 270 (2011), 241-247.

Litter, M.I. *Applied catalysis B: Environmental*. 23 (1999), 89-114.

López-Muñoz, M. J.; Aguado, J.; Arencibia, A.; Pascual, R. *Applied Catalysis B: Environmental*. 104 (2011), 220-228.

Micaroni, R.; Bueno, M.; Jardim, W. *Química Nova*. 234 (2000), 487-495.

Ming, Y.; Chenthamarakshan, C.; Rajeshwar, K. *Journal Photochemistry. Photobiology A: Chemistry*. 147 (2002), 199–204.

Moreira, R. in *Anais do 6º Encontro de Catálise Norte/Nordeste, Aracaju, 2006*, 119-146.

Neppolian, B.; Choi, H. C.; Sakthivel, S.; Arabindoo, B.; Murugesan, V. *Chemosphere*.46 (2002), 1173.

Pechini, M. P. U.S. Patent 3 330 697, 1967.

Pereira, W. S.; Freire, R. S. *Química Nova*, 28 (2005), 130-139.

Ochoa, Y.; Ortégón, Y.; Vargas, M.; Rodríguez. *Suplemento de la revista latinoamericana de metalurgia y materiales*. 3, (2009), 931-937.

de Oliveira, O. A. in *Química de coordenação: fundamentos e atualidade*, R. F. Farias, Ed.;Átomo, Campinas, 2005. 19-86.

Ollis, D. F.; Pelizzetti E.; Serpone, N. *Environmental Science Technology*.25 (1991),1522.

Rezende Filho, C. *História Econômica Geral*. 9. ed. São Paulo, SP: Contexto, 2008. 356 p.

Rocha, D. *A Indústria Têxtil Nacional (2007)*. Disponível em: <http://brasilatual.com.br/sistema/?p=786>. Acesso em: 02 mar. 2012.

Ronconi, C. M.; Ribeiro, C.; Bulhões, L. O. S.; Pereira, E. C. *Journal of Clays and Compounds*. 466 (2008), 435-438.

Rupp, M. T. C. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 1996.

Saquib, M.; Muneer, M. *Dyes Pigments*. 56 (2003), 37–49.

Selvin, R.; Hsu H.; Sabari N.; Mathew S. *Sci. Advanced. Materials*. 2 (2010), 58-63.

Senthilkumar, S.; Porkodi, P.; Vidyalakshmi, R. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 170 (2005), 225–232.

Serpone, N. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 104 (1997), 1-12.

da Silva, J. S.; Argolo, F.; Mascarenhas, A. J.; Andrade, H.; Ribeiro, P. C.; Costa, A. C. F. M.; Sasaki, M. *anais de eventos do 16º CBcat – Congresso Brasileiro de Catálise*, 2 a 6 de outubro de 2011, Campos do Jordão-SP.

So, C. M.; Cheng, M. Y.; Yu J.C.; Wong, P.K. *Chemosphere*. 46 (2002), 905.

Solomons, T. W. G. *Organic chemistry*. 8 th ed. New York: John Wiley & Sons, 2003.

Skubal, L. R.; Meshkov, N. K. *Journal of Photochemistry and Photobiology A; Chemical* 148 (2002) 211-214.

Stuart, T. A.; Nyman, M.; de Boer, M. P. *Applied Catalysis B*. 105 (2011), 69-76.

Tagliaferro, G. V.; Pereira, P. F.; Rodrigues L. Á.; da Silva, M. L. C. *Química Nova*. 34, (2011), 101-105.

Taffarel, S. R. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil, 2007.

Tellez, L. Rubio, F.; Pena-Alonso, R.; Rubio, J. Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. 43 (2004), 883-890.

Troupis, A.; Hiskia, A.; Papaconstantinou, E. New J. Chem. 25 (2001), 361-363.

Vandevivere, P. C.; Bianchi, R. Verstraete, W. Journal of Chemical Technology and Biotechnology. 72 (1998), 289–302.

Wang, X.; Pehkonen, S. O.; Ray, A. K. Eletrochimica Acta. 49 (2004) 1435-1444.

Welz, B. Atomic Absorption Spectrometry. 2 ed. Weinheim Vhc, 1985. p. 37.

Xu, Y.; Yuan, X.; Huang, G.; Long, H. Materials Chemistry and Physics. 90 (2005), 333–338.

## APÊNDICE 1

### **Preparação e caracterização dos catalisadores de $\text{TiO}_2$ pelo método Pechini**

São apresentados a seguir a síntese e caracterização preliminar dos catalisadores utilizados nesta dissertação realizada na Universidade Federal de Campina Grande por Pollyana Caetano Ribeiro, sob orientação da Prof.<sup>a</sup> Ana Cristina Costa.

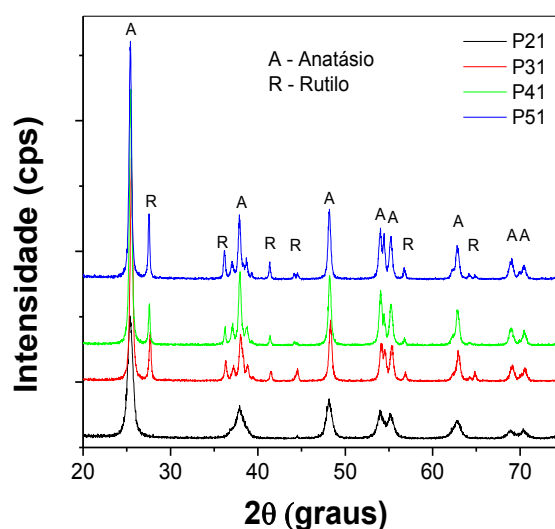
#### **1. Preparação dos catalisadores**

Foram sintetizadas cinco amostras de  $\text{TiO}_2$ , pelo método de Pechini (Pechini, 1967) de acordo com a relação molar (ácido cítrico)/(cátion metálico) de 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1, respectivamente denominadas como, P21, P31, P41 e P51. Para a obtenção das amostras, a primeira etapa consistiu na preparação do citrato de titânio, pela reação de ácido cítrico com isopropóxido de titânio. Os reagentes foram misturados, sob agitação constante, por 24 horas a  $80^\circ\text{C}$ , até a formação de um sistema homogêneo. Em seguida, etilenoglicol foi lentamente adicionado até obter a razão de 40/60% em massa, em relação ao ácido cítrico. Posteriormente, a mistura dos reagentes foi aquecida até  $104^\circ\text{C}$ , formando uma resina, a qual foi pirolisada a  $400^\circ\text{C}$ , durante 1h, com taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . O material pirolisado foi desaglomerado em almofariz de ágata, peneirado em malha ABNT nº 200 ( $74\ \mu\text{m}$ ) e calcinado a  $500^\circ\text{C}$  por uma hora, com taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

## 2. Caracterização dos catalisadores

### 2.1 Difratometria de Raios X (DRX)

A Figura 4 apresenta os difratogramas de raios X das amostras de  $\text{TiO}_2$  obtidas pelo método Pechini.



**Figura 4.** Difratogramas de raios-X das amostras de  $\text{TiO}_2$  calcinados a  $500^\circ\text{C}$  obtidos método Pechini.

De acordo com os difratogramas de raios-X (Figura 4), pode-se observar que todas as amostras apresentaram a formação da fase majoritária anatásio (ICSD 84-1286), e traços da fase secundária rutilo (ICSD 88-1172), exceto a amostra P21 que apresentou apenas a fase anatásio. Segundo a literatura, a fase rutilo é formada em altas temperaturas ( $\approx 1000^\circ\text{C}$ ), ao passo que a fase anatásio é formada em temperaturas mais brandas, cerca de  $450^\circ\text{C}$  (Eaton e Clesceri, 1995).

A Tabela 2 apresenta as quantidades das fases e o tamanho de cristalito ( $D_c$ ) das amostras de  $\text{TiO}_2$  obtidas pelo método Pechini, usando diferentes proporções entre ácido cítrico e o cátion metálico. Os valores dos tamanhos de cristalitos referem-se ao plano principal das famílias de planos cristalográficos (hkl).



**Tabela 2.** Quantidades de fases e o tamanho de cristalito ( $D_c$ ).

Amostras	P21		P31		P41		P51	
	A	R	A	R	A	R	A	R
Fases*	A	R	A	R	A	R	A	R
Quant. Fases (%)	100	—	85	15	90	10	82	18
$D_c$ (nm)	17	—	29	44	30	75	33	80

\*A = anatásio e R = rutilo

A amostra P21 apresentou tamanho de cristalito menor que 20 nm, evidenciando a formação da fase anatásio nanoparticulada. Além disso, o aumento da proporção entre o ácido cítrico e o cátion metálico levou, em geral, ao aumento do tamanho de cristalito da fase anatásio.

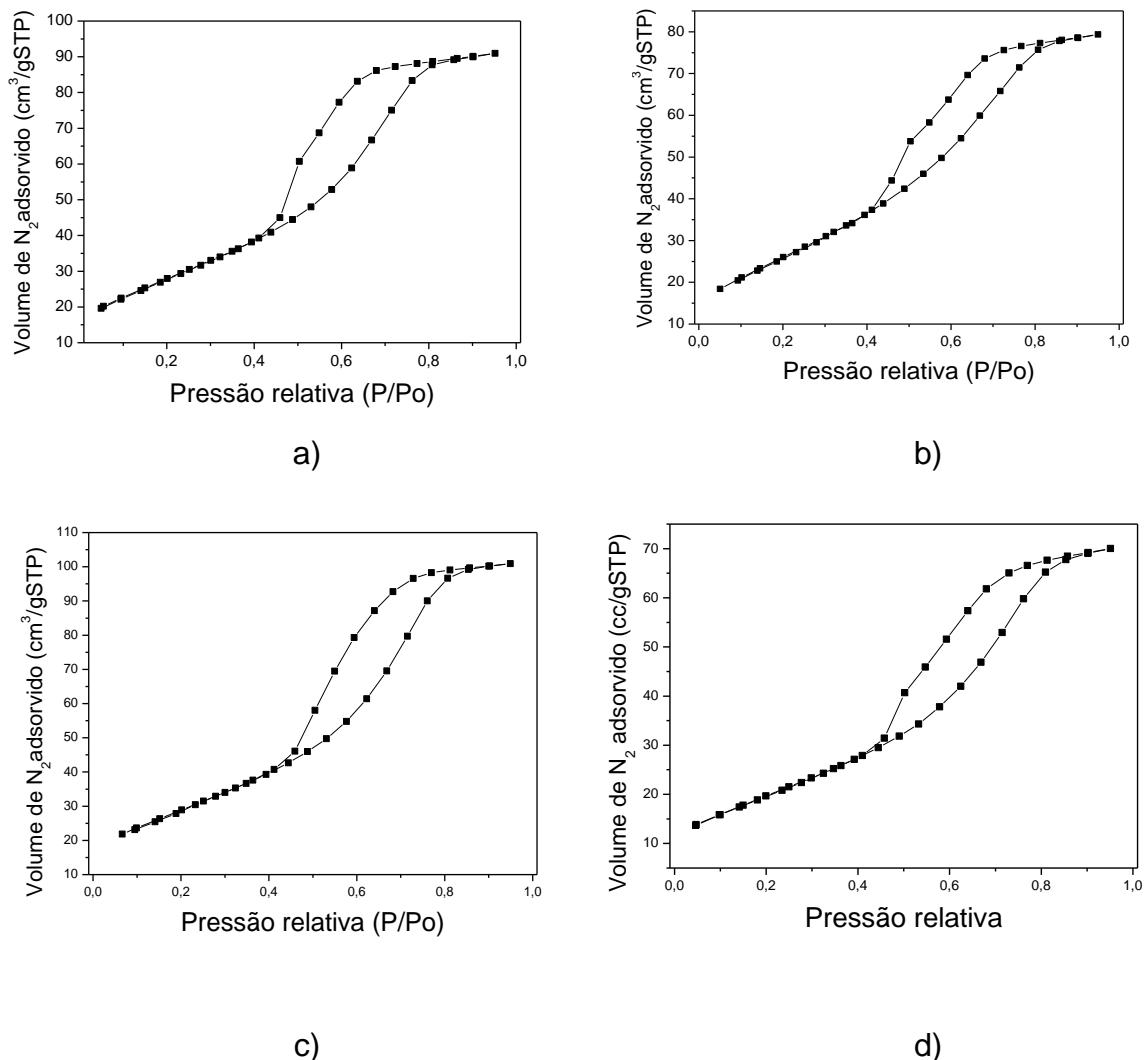
Pode-se observar mediante a Tabela 2, que nas amostras P31, P41 e P51, que apresentaram as fases anatásio e rutilo, a concentração da fase rutilo não ultrapassou 20%. A amostra P51 foi a que resultou na maior concentração da fase rutilo de 18% e foi a amostra cuja intensidade dos picos da fase rutilo foi mais intensa.

## 2.2 Análise textural por dessorção de $N_2$

Na Tabela 4 encontram-se os valores de área superficial ( $S_{BET}$ ), raio de poro ( $R_P$ ), volume de poro ( $V_P$ ) e tamanho de partícula ( $D_{BET}$ ) das amostras de  $TiO_2$  obtidas pelo método Pechini. Para o cálculo do tamanho de partícula a partir dos resultados de BET foi necessário calcular a densidade da mistura de fases de acordo com os resultados de quantificação de fases determinados pelo refinamento.

Comparando os resultados apresentados na Tabela 4 para as amostras P21 com P31 e P51, verifica-se que a área específica dessas amostras diminuiu com o aumento da proporção ácido cítrico/ cátion metálico, o que deve ter ocorrido devido o aumento da formação da fase rutilo, a qual possui estrutura cristalina tetragonal de empacotamento mais compacto, em que cada octaedro se encontra coordenado com 10 octaedros vizinhos, e a fase anatásio, no qual cada octaedro está coordenado com 8 octaedros vizinhos. Por outro lado, dentre os catalisadores

contendo a fase secundária rutilo, a maior área superficial específica determinada para a amostra P41 é consistente com o menor valor de  $D_{BET}$ , indicando um menor grau de aglomeração das partículas nesta amostra.



**Figura 6.** Isothermas de adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras de TiO<sub>2</sub> com diferentes proporções entre o ácido cítrico e o cátion metálico de (a) 2:1 (P21), (b) 3:1 (P31), (c) 4:1 (P41) e (d) 5:1 (P51) obtidas pelo método Pechini.

**Tabela 4.** Análise textural para as amostras de TiO<sub>2</sub> obtidos pelo método Pechini.

<b>Propriedades Texturais</b>	<b>Amostras</b>			
	<b>P21</b>	<b>P31</b>	<b>P41</b>	<b>P51</b>
S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	52,14	49,11	84,03	36,90
V <sub>P</sub> (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	0,076	0,065	0,028	0,056
R <sub>P</sub> (Å)	19,39	19,39	19,43	19,33
D <sub>BET</sub> * (nm)	36,90	29,72	17,37	39,56

\*Calculado a partir da área superficial BET.

## APÊNDICE 2



16º CBCat  
Congresso  
Brasileiro  
de Catalise



2 A 6 DE OUTUBRO DE 2011 - CAMPOS DO JORDÃO/ SP

## Fotodegradação do alaranjado de metila sobre TiO<sub>2</sub> mesoporoso sintetizado pelo método Pechini

Jefferson S. Silva<sup>1</sup>, Fábio Argolo<sup>1</sup>, Artur J. Mascarenhas<sup>1</sup>, Heloysa M. C. Andrade<sup>1,4</sup>, Pollyana C. Ribeiro<sup>2</sup>, Ana Cristina F. M. Costa<sup>2</sup>, Marcos Sasaki<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Laboratório de Catalise e Materiais, Departamento de Química Geral e Inorgânica, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, R. Barão de Jeremoabo, s/n, Campus de Ondina, 40170-280, Salvador – BA. [handrade@ufba.br](mailto:handrade@ufba.br)

<sup>2</sup>Departamento de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande, Caixa Postal 10034, CEP 58109-970, Campina Grande – PB.

<sup>3</sup>Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Campos do Pici, 60455-60, Fortaleza – CE, Brasil

### Resumo-Abstract

**RESUMO** – Neste trabalho foi avaliada a atividade de catalisadores TiO<sub>2</sub>, sintetizados pelo método Pechini variando-se a relação molar (ácido cítrico)/(cátion metálico) de 2:1 (P21), 3:1 (P31), 4:1 (P41) e 5:1 (P51), na fotodegradação do azo-corante alaranjado de metila (CI Acid Orange 52) em solução aquosa. A descoloração total do alaranjado de metila em 90 minutos demonstrou a alta eficiência do catalisador P21 provavelmente devido a formação da fase anatásio pura. Foram avaliadas as influências da vazão de O<sub>2</sub> e da potência da lâmpada na fotodegradação utilizando o catalisador P21. Os resultados experimentais mostraram que o corante pode ser degradado por fotocatalise sem a adição de O<sub>2</sub> ao meio reacional, porém a diminuição da potência da lâmpada não possibilitou a descoloração completa da solução em 240 minutos. Foi demonstrado, também, que o catalisador P21 possuiu bom desempenho no estudo da desativação ao manter praticamente o mesmo comportamento em três ciclos reacionais de 240 minutos. Por fim, foi observado uma representativa degradação da molécula do azo-corante atingindo Demanda Química de Oxigênio (DQO) < 40mgO<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup> em 90 minutos de reação.

*Palavras-chave:* fotocatalise heterogênea, alaranjado de metila, dióxido de titânio, método Pechini.

**ABSTRACT** – TiO<sub>2</sub> catalysts were synthesized by the Pechini method varying the (citric acid)/(metal cation) molar ratio of 2:1 (P21), 3:1 (P31), 4:1 (P41) and 5:1 (P51) and evaluated in the photodegradation of methyl orange azo-dye (CI Acid Orange 52). The total discoloration of the effluent solution after 90 minutes reaction demonstrated the high activity of the P21 catalyst, probably due to the presence of a single anatase phase. The influence of O<sub>2</sub> flow and lamp power on photodegradation using P21 was investigated. Experimental results showed the dye can be degraded by photocatalysis without the additional dissolution of O<sub>2</sub>, although the decrease in lamp power did not allow the complete discoloration of the solution after 240 minutes. It was also shown that the P21 was not deactivated, maintaining nearly the same behavior in three reaction cycles of 240 minutes. Finally, a representative degradation of azo-dye molecule was observed, reaching a chemical oxygen demand (COD) < 40mgO<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup> in 90 minutes.

*Keywords:* heterogenous photocatalysis, methyl orange, titanium dioxide, Pechini method

### Introdução

O crescente aumento do contingente da população mundial se deu associado à melhoria nas condições de qualidade de vida humana, causada principalmente pela revolução industrial. No entanto, a melhor qualidade de vida foi se traduzindo em consumo e, conseqüentemente, na geração de grandes quantidades de resíduos.

O descarte inadequado desses resíduos pode ocasionar grande impacto no meio ambiente. Neste quesito destaca-

se uma maior responsabilidade no descarte de rejeitos industriais, pois estes estão cada vez mais enriquecidos com poluentes orgânicos tóxicos, que possuem difícil degradação biológica e, geralmente, apresentam propriedades que tornam possível sua interação com água.

Dentre os métodos de tratamento de rejeitos conhecidos, é crescente o interesse naqueles que se baseiam nos Processos Oxidativos Avançados (POAs), que envolvem a geração de radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), um

forte oxidante ( $E^{\circ} = 2,8 \text{ V}$ ) que promove reações de degradação nas moléculas orgânicas (1). Quanto maior a eficiência na geração destes radicais, maior será o poder oxidante do sistema.

A fotocatalise heterogênea vem se consolidando como o POA de maior destaque nos últimos anos, devido a elevada eficiência observada na fotodegradação de vários poluentes orgânicos de difícil degradação química e biológica (2). Este processo é baseado na irradiação de um fotocatalisador, um semicondutor inorgânico, no qual lacunas são geradas em sua banda de valência (BV) enquanto elétrons são promovidos para a banda de condução (BC), levando a formação de sítios ativos capazes de promover reações de oxidação ( $\cdot\text{OH}$ ) e redução ( $e^-$ ).

Dentre os catalisadores mais utilizados para este fim, destaca-se o dióxido de titânio,  $\text{TiO}_2$ . A banda de valência do dióxido de titânio corresponde ao orbital  $2s$  do oxigênio, enquanto a banda de condução corresponde ao orbital  $3d$  do titânio. A absorção de fótons promove a energia necessária para saltar a banda proibida ou *band gap*. Isso é equivalente ao movimento de elétrons de um orbital ligante para um orbital antiligante. O estado excitado do dióxido de titânio é relativamente estável, o que o torna um excelente fotocatalisador (3).

O dióxido de titânio se apresenta em três diferentes formas cristalográficas: anatásio, rutilo e brookita, sendo a fase anatásio a mais eficiente em processos fotodegradativos. No entanto, a ativação desta fase requer alta energia, o que é conseguido pela irradiação de luz UV (4). Dessa forma, a escolha de um método de síntese apropriado contribui diretamente com a preferência de formação da fase anatásio sobre a fase rutilo.

Des diversos métodos de síntese química, o método Pechini se destaca por possibilitar a utilização de diferentes temperaturas e diferentes proporções de ácido cítrico e cations metálicos, permitindo o controle da estequiometria e da morfologia das partículas e/ou aglomerados, para gerar produtos monofásicos e nanométricos (5).

Ha duas reações químicas básicas envolvidas no processo Pechini: a formação de um complexo quelato entre um ácido carboxílico, o agente quelante, e o centro metálico, seguida da sua poliestерificação com o excesso de um polialcool. Ácido cítrico e etilenoglicol, respectivamente, são os reagentes mais empregados para estes fins (6).

Neste trabalho, o fotocatalisador  $\text{TiO}_2$  foi sintetizado pelo método Pechini, variando-se a relação molar (ácido cítrico)/(cation metálico) de 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1 e os materiais obtidos foram caracterizados e testados na reação de fotodegradação do corante alaranjado de metila (CI Acid Orange 52, Figura 1).

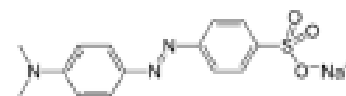


Figura 1. Estrutura molecular do aco-corante alaranjado de metila (Acid Orange 52).

## Experimental

### Preparação e caracterização dos catalisadores.

Foram sintetizadas cinco amostras de  $\text{TiO}_2$ , pelo método de Pechini (5) de acordo com a relação molar (ácido cítrico)/(cation metálico) de 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1 respectivamente denominadas como, P21, P31, P41 e P51. Para a obtenção das amostras, a primeira etapa consistiu na preparação do citrato de titânio, pela reação de ácido cítrico com isopropóxido de titânio. Os reagentes foram misturados, sob agitação constante, por 24 horas a  $80^\circ\text{C}$ , até a formação de um sistema homogêneo. Em seguida, etilenoglicol foi lentamente adicionado até obter a razão de 40/60% em massa, em relação ao ácido cítrico. Posteriormente, a mistura dos reagentes foi aquecida a  $104^\circ\text{C}$ , formando uma resina, a qual foi pirrolisada a  $400^\circ\text{C}$ , durante 1h, com taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . O material pirrolisado foi desaglomerado e almofariz de ágata, peneirado em malha ABNT n° 20 ( $74 \mu\text{m}$ ) e calcinado a  $500^\circ\text{C}$  por uma hora, com taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Os catalisadores foram caracterizados por difratometria de raios X em um difratômetro Shimadzu XRD 6000 por análise textural pelo método de adsorção de nitrogênio, usando um equipamento da Quantachrom NOVA 3200a. Para identificação das fases, foram utilizados o programa Pmgr da Shimadzu e o banco de dados JCPDF. O refinamento dos parâmetros estruturais foi feito pelo método Rietveld, usando o programa de série DBWS-9807 (7), para determinar a quantidade de cada fase presente nas amostras de  $\text{TiO}_2$ . O tamanho de cristalito para todos os planos cristalográficos foi obtido usando a equação de Scherrer.

### Teste catalítico.

Primeiramente, realizou-se o estudo da atividade catalítica de todas as amostras produzidas na reação de fotodegradação de uma solução do corante alaranjado de metila ( $40 \text{ mg L}^{-1}$ ), expondo-se 300 mL desta solução a uma fonte de radiação UV ( $\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$  e 125W) e uma lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão imersa na solução sob agitação e na presença de um fluxo de  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de ar sintético (20% de  $\text{O}_2$ ). Em todos os experimentos, uma etapa de adsorção no escuro, durante 1h, antecedeu o teste catalítico, usando 300mg de catalisador na solução do corante. Para efeito de comparação, realizou-se um teste na ausência de

catalisador seguindo os mesmos parâmetros reacionais. Durante a reação, alíquotas de 10 mL eram periodicamente retiradas, centrifugadas e analisadas no espectrofotômetro Shimadzu modelo UV-1650 PC, para o monitoramento da fotodescoloração, ou por medidas de DQO (8), para acompanhar a fotodegradação da solução do corante.

Além disso, foram investigadas as influências da potência da lâmpada; da vazão de  $O_2$  no meio reacional e a desativação pela reciclagem do catalisador.

## Resultados e Discussão

### Preparação e caracterização dos catalisadores.

A Figura 2 apresenta os difratogramas de raios X das amostras de  $TiO_2$  obtidas pelo método Pechini.

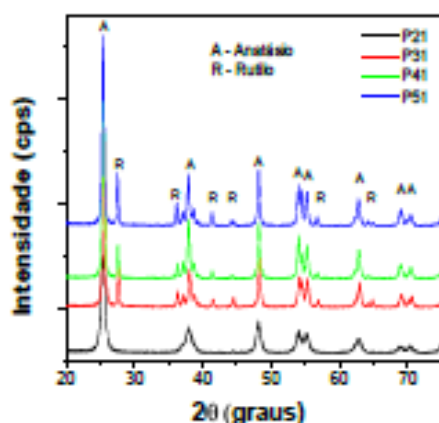


Figura 2. Difratogramas de raios-X das amostras de  $TiO_2$  calcinadas a  $500^\circ C$  obtidos método Pechini.

De acordo com os difratogramas de raios-X (Figura 2), pode-se observar que todas as amostras apresentaram a formação da fase majoritária anatásio (ICSD 84-1286), e traços da fase secundária rutilo (ICSD 88-1172), exceto a amostra P21 que apresentou apenas a fase anatásio. Segundo a literatura, a fase rutilo é formada em altas temperaturas ( $\approx 1000^\circ C$ ), ao passo que a fase anatásio é formada em temperaturas mais brandas, cerca de  $450^\circ C$  (9).

Observou-se que a formação da fase anatásio é favorecida em baixas razões ácido cítrico/titânio, ao passo que o aumento desta razão favorece a formação da fase rutilo em temperaturas inferiores às relatadas na literatura.

A molécula de ácido cítrico pode atuar como um ligante polidentado, pois possui um grupo  $\alpha$ -hidroxila, um grupo  $\alpha$ -carboxila e dois grupos  $\beta$ -carboxila, somando sete sítios doadores capazes de coordenar os íons metálicos. Isso proporciona condições favoráveis para a formação de vários tipos de coordenação com o

titânio (10). Sob o ponto de vista termodinâmico, o efeito quelato é determinado, principalmente, pelo aumento de entropia associada a formação de compostos polidentados. Isso ocorre porque, na reação de formação, cada ligante polidentado substitui pelo menos dois ligantes monodentados, aumentando o número de íons, de moléculas ou de radicais livres (11).

Desta forma, o aumento da concentração de ácido cítrico na preparação dos catalisadores P21 até P51 pode ter influenciado na formação de estruturas intermediárias capazes de favorecer a formação da fase rutilo numa temperatura mais baixa.

A Tabela 1 apresenta as quantidades das fases e o tamanho de cristalito ( $D_c$ ) das amostras de  $TiO_2$  obtidas pelo método Pechini, usando diferentes proporções entre ácido cítrico. Os valores dos tamanhos de cristalitos referem-se ao plano principal das famílias de planos cristalográficos (hkl).

Tabela 1. Quantidades de fases e o tamanho de cristalito ( $D_c$ ).

Amostras	P21		P31		P41		P51	
Fases*	A	R	A	R	A	R	A	R
Quant. Fases (%)	100	—	85	15	90	10	82	18
$D_c$ (nm)	17	—	29	44	30	75	33	80

\*A = anatásio e R = rutilo

A amostra P21 apresentou tamanho de cristalito menor que 20 nm, evidenciando a formação da fase anatásio nanoparticulada. Além disso, o aumento da proporção entre o ácido cítrico e o cátion metálico levou, em geral, ao aumento do tamanho de cristalito da fase anatásio.

Pode-se observar mediante a Tabela 1, que nas amostras P31, P41 e P51, que apresentaram as fases anatásio e rutilo, a concentração da fase rutilo não ultrapassou 20%. A amostra P51 foi a que resultou na maior concentração da fase rutilo de 18% e foi a amostra cuja intensidade dos picos da fase rutilo foi mais intensa.

Na Tabela 2 encontram-se os valores de área superficial ( $S_{BET}$ ), raio de poro ( $R_p$ ), volume de poro ( $V_p$ ) e tamanho de partícula ( $D_{BET}$ ) das amostras de  $TiO_2$  obtidas pelo método Pechini. Para o cálculo do tamanho de partícula a partir dos resultados de BET foi necessário calcular a densidade da mistura de fases de acordo com os resultados de quantificação de fases determinados pelo refinamento.

Comparando os resultados apresentados na Tabela 2 para as amostras P21 com P31 e P51, verifica-se que a área específica dessas amostras diminuiu com o aumento da proporção ácido cítrico/ cátion metálico, o que deve ter ocorrido devido o aumento da formação da fase rutilo, a qual possui estrutura cristalina tetragonal de empacotamento mais compacto, em que cada octaedro se



encontra coordenado com 10 octaedros vizinhos, e a fase anatásio, no qual cada octaedro está coordenado com 8 octaedros vizinhos. Por outro lado, dentre os catalisadores contendo a fase secundária rutilo, a maior área superficial específica determinada para a amostra P41 é consistente com o menor valor de  $D_{\text{DET}}$ , indicando um menor grau de aglomeração das partículas nesta amostra. As isotermas de adsorção-desorção de nitrogênio indicam que todas as amostras obtidas são mesoporosas, com poros em forma de garrafa e o raio médio de poro apresentou valores em torno de 19 Å.

Tabela 2. Análise textural para as amostras de  $\text{TiO}_2$  obtidos pelo método Pechini.

Propriedades Texturais	Amostras			
	P21	P31	P41	P51
$S_{\text{DET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	52,14	49,11	84,03	36,90
$V_p$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	0,076	0,065	0,028	0,056
$R_p$ (Å)	19,39	19,39	19,43	19,33
$D_{\text{DET}}^*$ (nm)	36,90	29,72	17,37	39,56

\*Calculado a partir da área superficial BET.

#### Teste catalítico

A Figura 3 apresenta as curvas cinéticas ( $C/C_0 \times t$ ) para a fotodegradação do alaranjado de metila, na ausência e na presença dos catalisadores preparados.

De acordo com a Figura 3, observou-se 100% de descoloração na presença de todos os catalisadores, enquanto que sem catalisador, a solução não foi completamente descolorida durante os 240 minutos de reação. Isto é devido ao comprimento de onda da radiação utilizada neste trabalho (365 nm) que corresponde aproximadamente à energia necessária para ativação do  $\text{TiO}_2$  (anatásio), cujo *band gap* é de 3,23 eV. Consequentemente, os melhores resultados na reação, foram obtidos com o catalisador P21, que contém apenas a fase cristalina anatásio pura.

A razão do melhor desempenho da fase anatásio em relação a rutilo em processos fotocatalíticos ainda não está consolidada. No entanto, presume-se que tal comportamento esteja relacionado com alguns fatores: i) a fase rutilo não ser capaz de adsorver  $\text{O}_2$ , que é importante na captura do elétron da BC, reduzindo a taxa de recombinação do par elétron-lacuna; ii) a energia de *bandgap* da forma anatásio (3,23 eV) é maior que a da forma rutilo (3,02 eV), contribuindo com a maior probabilidade da recombinação elétron/lacuna; e iii) a forma anatásio apresenta maior rendimento quântico, o que favorece grande densidade de sítios ativos na superfície (12-14).

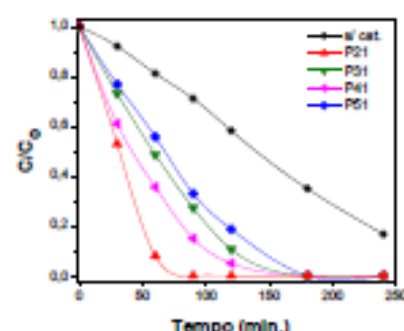


Figura 3. Curvas de degradação fotocatalítica para o corante alaranjado de metila.

Dentre os catalisadores que apresentam misturas das fases anatásio e rutilo, observou-se que a atividade fotocatalítica é proporcional ao teor da fase anatásio na amostra. Dessa forma, P41 com 90% de fase anatásio obteve melhor desempenho do que o catalisador P51 que possui a menor porcentagem desta fase (82%) e foi o menos ativo. Além disso, a alta área superficial específica de P41 pode ter influenciado numa maior separação de cargas inibindo a recombinação elétron/lacuna.

A descoloração consiste no parâmetro mais utilizado para o monitoramento do processo de fotodecomposição de corantes industriais (15-18), porém ela está associada principalmente à ruptura do grupo azo ( $-\text{N}=\text{N}-$ ). No entanto, a completa descoloração do corante não garante o seu descarte aceitável em afluentes aquáticos. Para isso, faz-se necessário a análise de DQO como forma de monitoramento da degradação e completa mineralização do corante.

Embora a resolução nacional CONAMA 357/2005 (19) não faça referência ao parâmetro DQO nos padrões de lançamento de efluentes líquidos, algumas legislações ambientais estaduais estabelecem limites máximos para este parâmetro numa faixa de 90 a 400  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  em função do volume descartado (20, 21).

A Figura 4 apresenta a curva de fotodegradação através de DQO e a de fotodescoloração do corante utilizando o catalisador P21. A partir desses dados, foi observado que, embora a oxidação do material orgânico tenha acompanhado a descoloração do alaranjado de metila, a completa mineralização do corante não foi alcançada. No entanto, houve a redução de DQO de 75  $\text{mg}\cdot\text{O}_2\cdot\text{L}^{-1}$  para 33  $\text{mg}\cdot\text{O}_2\cdot\text{L}^{-1}$ . A degradação do corante até limites aceitáveis garante a adequação do efluente às leis ambientais por torná-lo apropriado a ser lançado em corpos aquáticos receptores sem afetar o ecossistema.

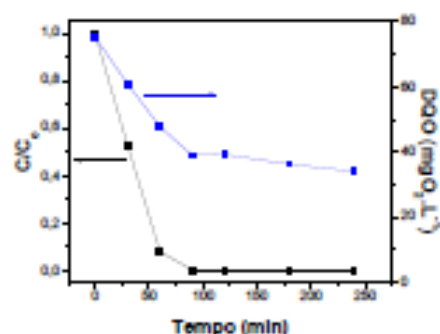


Figura 4. Curvas cinéticas da fotodegradação (DQO) e da fotodescoloração do alaranjado de metila.

Geralmente, os processos de degradação fotocatalítica seguem o modelo cinético de pseudo-primeira ordem, verificada pela linearidade do gráfico  $\ln(C/C_0) = f(t)$  (22). A inclinação das curvas da Figura 5 forneceu os valores da constante de velocidade aparente  $k_{ap}$  apresentados na Tabela 3.

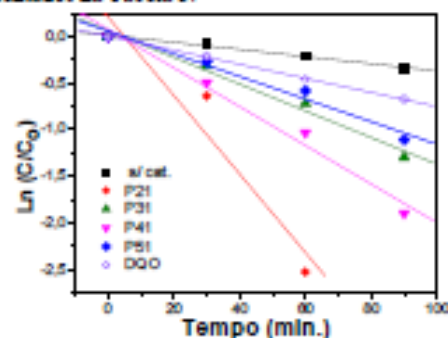


Figura 5. Cinética de pseudo-primeira ordem para a fotodescoloração e fotodegradação do alaranjado de metila.

Tabela 3. Descoloração (%), constante de velocidade aparente e o coeficiente de correlação da fotodescoloração e fotodegradação do alaranjado de metila.

Catalisador	Descoloração (% <sub>90 min</sub> )	$k_{ap}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$
-	29	0,00383	0,995
P21	100	0,04208	0,961
	49*	0,00756*	0,999*
P31	73	0,01434	0,990
P41	85	0,02077	0,990
P51	67	0,01214	0,986

\*Dados da fotodegradação na presença de P21.

A análise da Figura 5 e da Tabela 3 indica que o modelo de pseudo-primeira ordem descreve adequadamente a cinética de descoloração da solução de

alaranjado de metila, exceto na presença do catalisador P21. No entanto, para este catalisador a redução de DQO se ajusta adequadamente a este modelo, indicando que a fotodegradação sobre o anatásio segue uma cinética pseudo-primeira ordem. De acordo com a Tabela 3, o aumento na constante aparente de velocidade de fotodescoloração do alaranjado de metila em comparação com a reação na ausência de catalisador confirma a contribuição do catalisador para o processo global.

A Figura 6 mostra o efeito da vazão de oxigênio sobre a atividade fotocatalítica na fotodescoloração do alaranjado de metila. As curvas de descoloração em função do tempo praticamente se sobrepõem, indicando que as taxas de descoloração são bem próximas. Isso indica que para este fotocatalisador, o oxigênio dissolvido na solução de corante é suficiente para promover o bom desempenho.

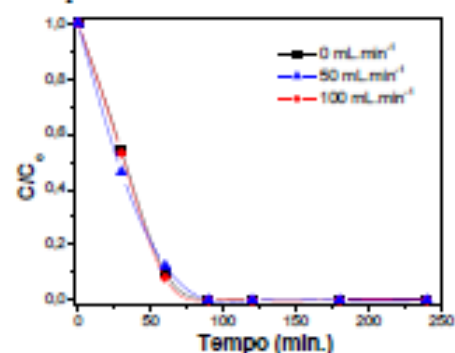


Figura 6. Efeito da vazão de oxigênio sobre a atividade fotocatalítica do catalisador P21.

Avaliando a Figura 7, pode-se observar que ao aumentar a potência da lâmpada, a taxa de fotodescoloração do corante também foi aumentada, pois que mais espécies oxidantes são liberadas pelo fotocatalisador no meio reacional.

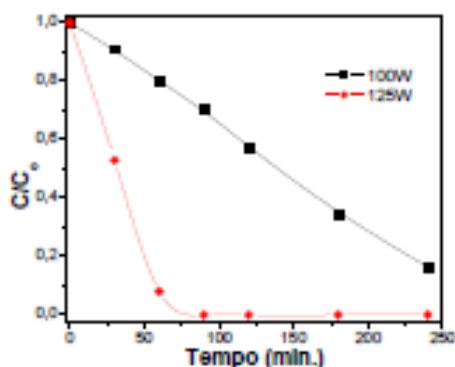


Figura 7. Efeito da potência da radiação no meio reacional.



A desativação do catalisador P21 foi avaliada em 3 ciclos reacionais e, conforme apresentado na Figura 8, não há perda significativa de atividade entre os ciclos sucessivos, o que torna este material de potencial interesse para aplicações práticas.

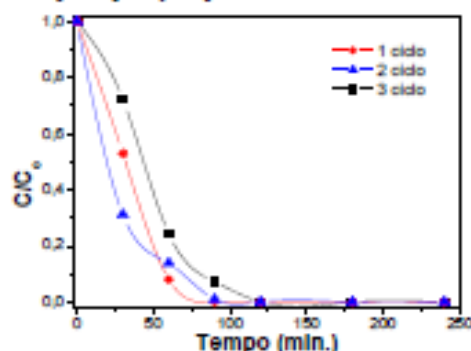


Figura 8. Teste de desativação do catalisador P21.

### Conclusões

Este trabalho demonstrou que os catalisadores  $\text{TiO}_2$  produzidos pelo método Pechini apresentaram alta atividade na fotodescoloração e fotodegradação do corante alaranjado de metila. Contudo, a atividade foi associada ao teor da fase anatásio nas amostras, de modo que a amostra contendo a fase pura foi a mais ativa. Além disso, a área superficial específica pode ter influenciado o desempenho das amostras.

A potência da lâmpada afetou de modo significativo o desempenho dos catalisadores, mas a variação da vazão de  $\text{O}_2$  borbulhada na solução não causou mudanças significativas.

O catalisador P21, contendo apenas a fase anatásio, permaneceu praticamente estável em três ciclos reacionais de 240 minutos. De acordo com a análise de DQO, as reações de fotodegradação e de fotodescoloração do corante seguem cinéticas diferentes. Nas condições em que a fotodescoloração é máxima, a fotodegradação ainda é incompleta, mas permite atingir limites estabelecidos em legislações estaduais.

### Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES e ao Conselho nacional de desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

### Referências

1. V. Augugliaro; M. Litter; L. Palmisano; J. Soria, *J. Photochem. Photobiol. C*. 2006, 7, 127-144.
2. J. M. Herrmann; C. Duchamp; M. Karkmaz; B. T. Hoai, *J. Hazard. Mater.* 2007, 146, 624-629.

3. R. Moreira in *Anais do 6º Encontro de Catalise Norte/Nordeste*, Aracaju, 2006, 119-146.
4. R. L. Zioli; W. F. Jardim. *Quim. Nova*. 1998, 21, 319-325.
5. M. P. Pechini, U.S. Patent 3 330 697, 1967.
6. Y. Xu; X. Yuan; G. Huang; H. Long, *Mater. Chem. Phys.* 2005, 90, 333-338.
7. H. M. Rietveld, *Acta Crystal.* 1967, 22, 151.
8. A. Eaton; L. Clesceri; A. Greenberg. *Standard Methods for Examination the water and wastewater*, American Public Health Association, Washington, 1995.
9. L. Castañeda; J. C. Alonso; A. Ortiz; E. Andrade; J. Saniger; M. Rafuelos, *Mater. Chem. Phys.* 2002, 77, 938-944.
10. L. Weuzhang; J. Li; X. Wang; J. Li, Q. Chen. *Appl. Surf. Sci.* 2010, 256, 7077-7082.
11. O. A. de Oliveira in *Química de coordenação: fundamentos e atualidade*, R. F. Farias, Ed.; Atomo, Campinas, 2005, 19-86.
12. M. Litter. *Appl. Catal. B*. 1999, 23, 89-114.
13. M. A. Fox, *Chem. Rev.* 1993, 93, 341-357.
14. J. M. Herman, *Catal. Today*. 1999, 53, 115-129.
15. C. Guo; J. Xu; Y. He, Y. Zhang, Y. Wang. *Appl. Surf. Sci.* 2001, 3798-3803.
16. R. Selvin; H. Hsu; N. Sabari; S. Mathew. *Sci. Adv. Mater.* 2010, 2, 58-63.
17. S. Jadhav, P. Hankare; R. Patil; R. Sasiala. *Mater. Lett.* 2011, 65, 371-373.
18. P. Cheng, C. Deng; M. Gu, W. Shangguan. *J. Mater. Sci.* 2007, 42, 9239-9244.
19. BRASIL, Resolução N° 357, de 17 de março de 2005. CONAMA (Conselho Nacional do meio Ambiente). Brasília, 2005.
20. MINAS GERAIS, Deliberação Normativa n° 10, de 16 de dezembro de 1986. COPAM (Conselho Permanente de Meio Ambiente). Belo Horizonte, 1987.
21. RIO GRANDE DO SUL, Resolução n° 128, de 24 de novembro de 2006. CONSEMA (Conselho Estadual de Meio Ambiente). Porto Alegre, 2006.
22. C. Sirtore; P. K. Altvater; A. M. de Freitas; P. P. Zamora in *Anais do 13º Congresso Brasileiro de Catalise*, For do Iguaçu, 2005, Vol. 2, 1020-1024.

