

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA

CAMILA JONIKAITIS ZANDONAI

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS DE TITÂNIO (IV) PURO  
E DOPADO COM ZIRCÔNIO PARA APLICAÇÃO TECNOLÓGICA EM  
FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

PATO BRANCO

2016

CAMILA JONIKAITIS ZANDONAI

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS DE TITÂNIO (IV) PURO  
E DOPADO COM ZIRCÔNIO PARA APLICAÇÃO TECNOLÓGICA EM  
FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação,  
como requisito parcial para a conclusão do Curso de  
Bacharelado em Química da Universidade  
Tecnológica Federal do Paraná - Campus Pato  
Branco.

Orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Elídia A.V. Ferri

Co-orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Liliam C. Angelo

PATO BRANCO

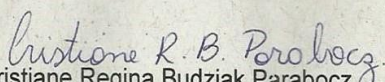
2016

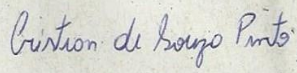
## TERMO DE APROVAÇÃO

O trabalho de diplomação intitulado **Síntese e caracterização de óxidos de titânio(IV) puro e dopado com zircônio para aplicação tecnológica em fotocatalise heterogênea**, foi considerado APROVADO de acordo com a ata da banca examinadora N° 14.2.2016-B de 2016.

Fizeram parte da banca os professores.

  
Elidia Aparecida Vetter Ferri

  
Cristiane Regina Budziak Parabocz

  
Cristian de Souza Pinto

## AGRADECIMENTOS

Inicialmente quero ressaltar que nenhuma batalha é vencida sozinha e durante todos estes anos de graduação algumas pessoas passaram e vivenciaram grandes emoções e sentimentos que fizeram parte integralmente desta caminhada.

Agradeço primeiramente a Deus, o qual permitiu que tudo isso acontecesse, que esteve presente nos momentos mais difíceis, confortando-me e dando forças para chegar até este momento.

Agradeço imensamente a minha mãe Marizete Jonikaitis, que me ensinou a ser uma mulher de força, sendo a prova viva de um ser humano íntegro, de coragem, responsável, amável e digno para encarar a vida. Sempre se manteve ao meu lado indicando o caminho correto a se seguir e muitas vezes passou horas e mais horas escutando meus dramas e lamentações de um dia ruim e no final sempre terminava dizendo calma, tudo vai dar certo! Pois é, e deu certo mesmo e é a você, minha mãe que dedico este trabalho.

Agradeço “in memoriam” a minha avó materna Edelmira A. Jonikaitis, que me cuidou, amou, e fez de mim uma pessoa humilde, amorosa e responsável com os seus ensinamentos. Sei que de onde estás, olha por mim e me fortalece para enfrentar os obstáculos da vida.

Em geral, agradeço todos os meus amigos e colegas que estiveram presente nesta trajetória me apoiando, auxiliando e disponibilizando sempre um ombro amigo para desabafos e crises de choro. Sou grata por toda amizade proporcionada nesta fase de minha vida. Particularmente, agradeço ao Cristian de Souza Pinto por toda paciência e colaboração neste trabalho, sua ajuda e conselhos nesse momento foram de grande importância.

O meu respeito e agradecimento aos estagiários e responsáveis pelo laboratório n002, e a Central de Análises por toda ajuda e atenção dedicados a mim, a fim de executar todos os experimentos e análises necessários para construção do presente trabalho.

Por fim, mas não menos importante, agradeço de coração todos os professores que dedicaram horas de ensino e foram incansáveis na arte de ensinar. Vocês professores, foram extremamente importantes em todas as fases de minha vida, obrigada pelo empenho e toda dedicação.

Em especial, agradeço a Profa. Dra. Elídia A. Vetter Ferri e a Profa. Dra. Liliam C. Angelo, que me auxiliaram neste trabalho, pelos seus ensinamentos,

conhecimentos que me serviram de base para elaboração deste trabalho.

Incondicionalmente, muito obrigada a todos vocês que me acompanharam e se fizeram presente de certa forma até o presente momento.



## RESUMO

ZANDONAI, Camila Jonikaitis. Síntese e caracterização de óxidos de titânio (iv) e zircônio para aplicação tecnológica em fotocatalise heterogênea. 2016. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Química), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2016.

Neste trabalho foram preparados dois diferentes materiais, o dióxido de titânio e dióxido de titânio dopado com zircônio por meio da síntese dos Precursores Poliméricos, qual vem sendo empregado na obtenção de diversos materiais. Este trabalho teve como objetivo, além da síntese e caracterização destes materiais, a aplicação tecnológica, dos mesmos, em fotocatalise heterogênea, afim de demonstrar as características fotocatalíticas de ambos materiais em reação de degradação do corante azul de metileno. Os materiais resultantes foram caracterizados por intermédio das técnicas de ATG-DTG-DTA, DRX e MEV. Os diferentes processos realizados neste trabalho, tiveram grande importância no desenvolvimento do mesmo. Pela análise (ATG-DTG-DTA) identificou-se as transições de fases das amostras e se determinou as melhores temperaturas de calcinação dos materiais, afim de se obter as fases cristalinas desejadas. As análises de DRX das amostras sintetizadas apresentaram duas fases distintas, anatase e rutilo, com proporções diferentes entre as temperaturas de 400 °C à 700 °C. Por meio da técnica de MEV, pode-se observar a morfologia do material, que apresentou aglomeração de partículas em forma de placas irregulares heterogêneas. Utilizando-se da técnica de UV-vis foi possível a quantificação das concentrações das soluções do corante azul de metileno submetidas ao processo de degradação por fotocatalise heterogênea, empregando como catalisadores os materiais obtidos no presente estudo, a fim de se avaliar a possível atividade fotocatalítica dos mesmos. Os materiais obtidos pelo método dos Precursores Poliméricos, tiveram sua atividade fotocatalítica comparada ao TiO<sub>2</sub> comercial (P25) e ambos demonstraram bons resultados na aplicação em fotocatalise heterogênea, promovendo a degradação de grande parte do corante que continha em solução.

**Palavra-chave:** Método dos Precursores Poliméricos, dióxido de titânio, fotocatalise heterogênea.

## ABSTRACT

Zandonai, Camila Jonikaitis. Synthesis and characterization of titanium oxides (iv) and zirconium for technological applications in heterogeneous photocatalysis. 2016. Work Completion of course (Bachelor of Chemistry), Technological University Federal of Parana. Pato Branco, 2016.

In this work two different materials were prepared through polymeric precursors synthesis, titanium dioxide and titanium dioxide doped with zirconium. In addition to the synthesis and characterization of these materials, the objective of this work was to apply these oxides in heterogeneous photocatalysis to demonstrate the photocatalytic characteristics of both materials in the degradation reaction of the methylene blue dye. The resulting materials were characterized using ATG-DTG-DTA, DRX and MEV spectroscopy techniques. The different processes performed were important in the development of this work. Through the (ATG-DTG-DTA) analysis the phase transitions of the samples were identified and the best calcination temperatures of the materials were determined. This allowed the obtaining of the desired crystalline phases. The DRX analysis of the synthesized samples presented two distinct phases, anatase and rutile, with varying proportions between the temperatures of 400 °C and 700 °C. The MEV technique allowed the observation of the morphology of the material. The oxides presented agglomeration of particles in the form of irregular heterogeneous plates. Using the technique of UV-vis it was possible to quantify the concentrations of the methylene blue dye solutions submitted to the heterogeneous photocatalysis degradation process, using as catalysts the materials obtained in the present study, in order to evaluate the possible photocatalytic activity of the same. The results were expressed in absorbance as a function of the reaction time. The materials obtained by the polymeric precursors method were compared with the TiO<sub>2</sub> commercial P25 catalyst, and both showed good results as catalysts for heterogeneous photocatalysis, promoting the degradation of much of the dye contained in solution.

**Keywords:** Polymeric Precursors Method, Titanium Dioxide, Heterogeneous Photocatalysis

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estruturas cristalinas para as três fases de TiO <sub>2</sub> , Anatase (A), Rutilo (B) e Bruquita (C). .....	17
Figura 2: Estrutura molecular do corante azul de metileno. ....	19
Figura 3: Esquema da reação do Método dos Precursores poliméricos. ...	21
Figura 4: Mecanismo simplificado para a fotoativação de um semicondutor. ....	23
Figura 5: Fluxograma simplificado do processo de síntese dos materiais de titânio (M1) e titânio com dopante zircônio (M2). ....	25
Figura 6: Reator fotoquímico (equipamento utilizado na aplicação da fotocatalise heterogênea). .....	26
Figura 7: As curvas ATG-DTG-DTA do material M1 de TiO <sub>2</sub> tratado a 300 °C por 2 horas. ....	30
Figura 8: As curvas ATG-DTG-DTA do material M2 de misto de TiO <sub>2</sub> - Zr tratado a 300 °C por 2 horas. ....	31
Figura 9: DRX para material M1 da amostra A calcinada em 400 °C, apresentando somente a fase anatase. ....	32
Figura 10: DRX para material M1 da amostra B calcinada em 500 °C, apresentando as fases anatase e rutilo. ....	33
Figura 11: DRX para o material M1 da amostra C calcinada em 550 °C, apresentando fase anatase e rutilo. ....	33
Figura 12: DRX para o material M1 da amostra D calcinada em 700 °C, apresentando fase rutilo. ....	34
Figura 13: Difratoograma de DRX para o material M1 das amostras B e C, calcinadas em 500 °C e 550 °C, apresentando em ambas fases anatase e rutilo. ....	35
Figura 14: Difratoograma de DRX para o material M2 (misto de TiO <sub>2</sub> -Zr), calcinada em 500 °C. ....	36
Figura 15: Difratoograma de DRX para o material de referência P25. ....	37
Figura 16: Imagem de MEV, obtidas do material M1 da amostra A, com temperatura de calcinação de 400 °C. ....	37
Figura 17: Imagem de MEV, obtidas do material M1 da amostra B, com temperatura de calcinação de 500 °C. ....	38
Figura 18: Imagem de MEV, obtidas do material M1 da amostra C, com temperatura de calcinação de 550 °C. ....	38
Figura 19: Imagem de MEV, obtidas do material M1 da amostra D, com temperatura de calcinação de 700 °C. ....	39
Figura 20: Espectro de absorção UV-Vis do azul de metileno com concentração de 10 ppm. ....	40
Figura 21: Gráfico da curva padrão de calibração do corante azul de metileno, com variação da concentração do corante x absorbância (Fonte: Autoria própria). ....	41
Figura 22: Estruturas formados em meio processo da fotocatalise do corante azul de metileno: (a) Azure B, (b) Azure (B), (c) Azure C e (d) Tionina. ....	42
Figura 23: Espectro de absorção UV-Vis da fotocatalise do azul de metileno do material M1 da amostra B (TiO <sub>2</sub> com temperatura de calcinação de 500 °C). ....	43



Figura 24: Espectro de absorção UV-Vis da fotocatalise do azul de metileno do material M1 da amostra C (TiO <sub>2</sub> com temperatura de calcinação de 550 °C). .....	43
Figura 25: Espectro de absorção UV-Vis da fotocatalise do azul de metileno do material M2, com temperatura de calcinação de 500 °C. ....	44
Figura 26: Espectro de absorção UV-Vis da fotocatalise do azul de metileno do TiO <sub>2</sub> comercial P25.....	44
Figura 27: Variação de concentração do corante em relação ao tempo de reação fotocatalítica para cada catalisador .....	45

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Relação dos precursores utilizados na síntese dos materiais M1 e M2. ...	24
Tabela 2: Dados da quantidade de solução para realização da curva de calibração do corante azul de metileno. ....	27

## LISTA DE ABREVIATURAS

DRX	Difratometria de Raios X
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
ATG-DTG-DTA	Análise Térmica Simultânea
M1	Material de dióxido de titânio puro sintetizado pelo Método dos Precursores Poliméricos
A	Amostra referente ao material de dióxido de titânio puro calcinado em temperatura de 400 °C
B	Amostra referente ao material de dióxido de titânio puro calcinado em temperatura de 500 °C
C	Amostra referente ao material de dióxido de titânio puro calcinado em temperatura de 550 °C
D	Amostra referente ao material de dióxido de titânio puro calcinado em temperatura de 700 °C
M2	Material de dióxido de titânio dopado com zircônio sintetizado pelo Método dos Precursores Poliméricos
P25	Material de referência de dióxido de titânio puro
TiO <sub>2</sub>	Dióxido de titânio

# SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	13
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	15
2.1 OBJETIVOS GERAIS .....	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	15
<b>3 REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>16</b>
3.1 DIÓXIDO DE TITÂNIO .....	16
3.2 DIÓXIDO DE ZIRCÔNIO .....	17
3.3 CORANTES TÊXTEIS .....	18
3.3.1 Corantes Reativos .....	19
3.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA's) .....	19
3.5 MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS .....	21
3.6 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA .....	22
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>24</b>
4.2 APLICAÇÃO EM FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA .....	26
4.3. CURVA DE CALIBRAÇÃO .....	27
4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAS OBTIDOS .....	27
4.4.1 Análise Térmica Simultânea (ATG-DTG-DTA) .....	28
4.4.2 Difratometria de Raios X (DRX) .....	28
4.4.3 Espectrometria no UV-Vis .....	29
4.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	29
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>30</b>
5.1 ANÁLISE TÉRMICA SIMULTÂNEA (ATG-DTG-DTA) .....	30
5.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X .....	32
5.3 MICROSCOPIA ELETÔNICA DE VARREDURA .....	37
5.4. CURVA DE CALIBRAÇÃO .....	40
5.5 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA NA DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO .....	41
<b>6 CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	<b>47</b>
<b>7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>49</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>50</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Em virtude do desenvolvimento tecnológico e crescimento populacional, o ramo industrial obteve um aumento desenfreado, colaborando principalmente com o aumento da produção industrial. Com a mesma proporção, os problemas ambientais como a poluição do solo, ar e água aumentaram conseqüentemente devido à grande formação de poluentes químicos derivados de diferentes atividades industriais, gerando grandes preocupações no âmbito natural (ROSEIRO; TAKAYANAGUI, 2004).

Devido ao aumento das atividades industriais, neste contexto, o setor têxtil vem despertando preocupações no meio ecológico, pois segundo Ducati (2011), só no Estado do Paraná, no Norte e Noroeste concentram cerca de 61% das indústrias têxteis. Estas são responsáveis pela geração de elevado volume de efluentes devido à grande quantidade de água utilizada em todos os processos de fabricação, desde a síntese destes corantes até o tingimento de um produto final. Não havendo um tratamento correto destes efluentes, pode ocorrer a formação de substâncias químicas de alto índice contaminante, podendo gerar a biodegradação do meio em que se é destinado o mesmo (CERVANTES; ZAIA; DE SANTANA, 2009).

Os corantes provêm da junção de compostos no qual sua estrutura é complexa e de difícil biodegradação e possuem alta ação poluidora no solo e águas. Quando misturados em águas residuais e tratados incorretamente, pode haver mudança no ecossistema, fazendo com que haja diminuição na limpidez de águas, dificuldade na passagem de raios solares, impedindo a fotossíntese de algas e plantas aquáticas e podendo também ocasionar aumento da degradação ambiental (SILVA, 2011).

A conscientização e os estudos científicos colaboraram para o desenvolvimento de novos tratamentos para efluentes. Nestas circunstâncias, surgiu os Processos Oxidativos Avançados (POA's), a qual se baseia na formação de radicais hidroxila (.OH) extremamente oxidantes (potencial de oxidação 2,8 V), que reagem de maneira lépido, promovendo a degradação de poluentes orgânicos, convertendo substâncias orgânicas para inorgânicas transformando-as em CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e íons inorgânicos. Os POA's destacam-se pelo seu processo, pois os poluentes são aniquilados e não apenas transferidos de fase como realizados em outros modelos de tratamentos (FERREIRA; DANIEL, 2004).

No princípio dos POA's, sobressai a fotocatalise heterogênea, a qual necessita da presença de um semicondutor, que é normalmente utilizado em estado sólido no processo de reações redox (FERREIRA; DANIEL, 2004). Entre os catalisadores mais utilizados, tais como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{FeO}_3$  e  $\text{BiO}_3$ , o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) ainda é o mais empregado na fotocatalise heterogênea devido suas características peculiares, tais como, baixo custo, não é tóxico, insolúvel em água, alta atividade fotoquímica e estabilidade química em uma ampla faixa de pH (MAILLARD; GUILLARD; PICHAT, 1994).

Apesar das vantagens do  $\text{TiO}_2$ , outras alternativas mais eficazes e de baixo custo têm sido buscadas, como a utilização do dióxido de zircônio ( $\text{ZrO}_2$ ). Esse material oferece eficiência superior em alguns casos quando comparado com o  $\text{TiO}_2$ . Modificadores, como por exemplo dopantes, podem contribuir positivamente nas propriedades do  $\text{TiO}_2$ , como na fase cristalina, morfologia, foto-atividade e conseqüentemente melhorar a capacidade de degradação de compostos orgânicos. Neste caso,  $\text{ZrO}_2$  que possui propriedades de alta troca iônica e atividade redox, é bastante utilizado em processos catalíticos como suporte, dopante ou até mesmo catalisador na degradação de corantes (SANTOS et al., 2011).

O  $\text{TiO}_2$  é comumente encontrado nas formas rutilo (tetragonal), anatase (tetragonal) e bruquita (ortorrômbica), sendo que as fases anatase e rutilo são de maior interesse para aplicação fotocatalítica (COSTA et al., 2006).

Na busca de semicondutores minerais para aplicação em degradação de corantes, pode se dizer que o catalisador de  $\text{TiO}_2$  surpreendeu em todos os aspectos. Nogueira e Jardim, (1998), reportaram em seu estudo sobre a eficiência de catalisadores, que o  $\text{TiO}_2$  se mostrou bastante eficaz, na fase anatase, em que demonstrou maior desempenho devido suas características cristalinas.

Em vista dos argumentos apresentados, a proposta inicial do referente trabalho de conclusão, é sintetizar óxidos de titânio (IV) e dopado com zircônio pelo método dos precursores poliméricos e caracterizá-los por diferentes técnicas, a fim de ser determinar as fases obtidas e aplicar o material final como catalisador para obtenção da degradação em corantes reativos têxteis e comparar qual material obteve melhor resultado.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVOS GERAIS

Este trabalho tem como objetivo principal sintetizar e caracterizar óxidos de titânio (IV) e dopado com zircônio (IV) por intermédio de diferentes técnicas de análises e aplicar o material final obtido como fotocatalisador na degradação do corante azul de metileno.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar o dióxido de titânio (IV) e dopado com zircônio (IV) por meio do método dos precursores poliméricos;
- Identificar as fases obtidas do material por Difractometria de Raios-X (DRX);
- Avaliar a morfologia dos materiais sintetizados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Caracterizar a estabilidade térmica dos precursores sintetizados através de Análises Térmica Simultânea (ATG, DTG, DTA);
- Verificar a atividade fotocatalítica dos materiais sintetizados na fotodegradação do corante têxtil azul de metileno.



### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 DIÓXIDO DE TITÂNIO

O titânio é um elemento químico litófilo, ou seja, é um metal de alta reatividade e possui intensa afinidade com o oxigênio. Sendo o nono elemento mais abundante da Terra, o titânio apresenta grande resistência à corrosão e usualmente aplicado em forma de óxido (ALMEIDA, 2014).

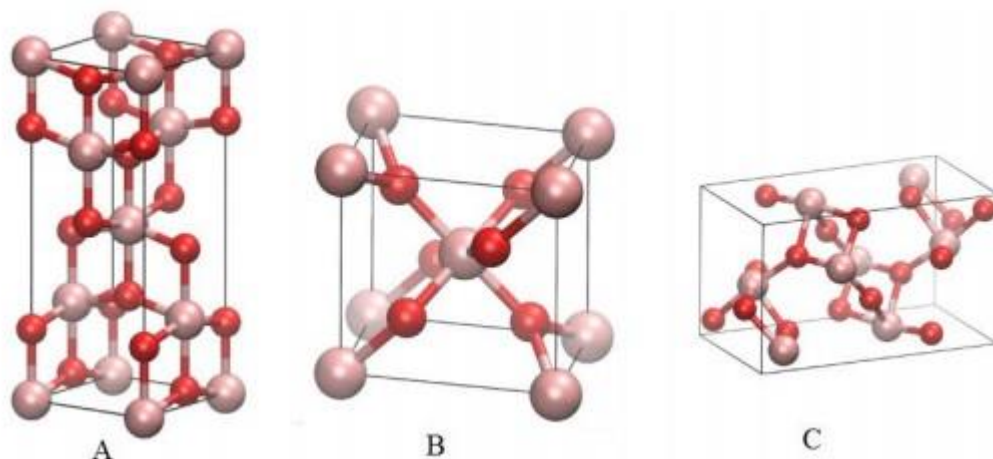
O  $\text{TiO}_2$  é um semicondutor utilizado frequentemente como catalisador em técnicas de fotocatalise por apresentar baixo custo, não toxicidade, não solúvel em água, estabilidade química em ampla faixa de pH e foto-estabilidade (CERVANTES; ZAIA; DE SANTANA, 2009). No entanto, existem dois fatores que dificultam a aplicação de  $\text{TiO}_2$ , os quais são: a recombinação do par elétron/lacuna e por o  $\text{TiO}_2$  ser ativado por radiação na região do UV (ALMEIDA, 2014).

Segundo Cohen (2004), o  $\text{TiO}_2$  foi empregado inicialmente em indústrias de tintas no início do ano de 1929 e atualmente este composto é utilizado amplamente no meio industrial de tintas, têxtil, cosméticos, entre outros. A ilmenita, rutilo, rutilo sintético, leucóxeno e anatase natural são matérias-primas empregadas na produção do  $\text{TiO}_2$  (ALMEIDA, 2014).

O  $\text{TiO}_2$  pode ser encontrado em três formas cristalinas: (anatase, rutilo e bruquita). A fase anatase possui estrutura cristalina tetragonal obtida em baixas temperaturas (450 °C), (COSTA et al., 2006), é a mais estável em escala nanométrica e muito aplicada em estudos de nanotecnologia (NERIS, 2014). O rutilo também possui estrutura cristalina tetragonal, contendo alta estabilidade em maiores temperaturas (> 1000 °C), já a fase bruquita possui estrutura cristalina ortorrômbica instável e de difícil identificação (COSTA et al., 2006). As três fases anteriormente citadas podem ser obtidas de minerais naturais ou até mesmo preparadas sinteticamente (SALEIRO et al., 2010).

O  $\text{TiO}_2$  apresenta estrutura composta por íons de  $\text{Ti}^{4+}$  no centro de um octaedro produzido por seis íons  $\text{O}^{2-}$ . A cada três titânios há um átomo de oxigênio relativo a três octaedros distintos. As estruturas da anatase e rutilo divergem-se a partir da deformação de octaedros constituídos pelos átomos de oxigênio, fazendo com que a

simetria nos sítios de titânio é  $D_{2d}$  para a anatase e  $D_{2h}$  para o rutilo. Cada célula de anatase possui quatro clusters de  $TiO_6$  havendo uma área de espaçamento entre os octaedros, e o rutilo contém dois clusters por cada célula, fazendo com que a estrutura cristalina anatase seja mais estendida e de volume superior comparada à estrutura do rutilo em que se encontra mais concentrada (NERIS, 2014). A figura 1 mostra as estruturas cristalinas das fases que pode se obter do  $TiO_2$ .



**Figura 1: Estruturas cristalinas para as três fases de  $TiO_2$ , Anatase (A), Rutilo (B) e Bruquita (C).**

Fonte: QUÍMICA; NERIS, 2014).

### 3.2 DIÓXIDO DE ZIRCÔNIO

O zircônio, descoberto por volta de 1789 por Klaproth, é um elemento de alto nível de abundância na terra. Possui grande resistência corrosiva, superando até mesmo o  $TiO_2$  e o mesmo é utilizado em diferentes meios comerciais, desde a indústria química até fabricação de ligas. O  $ZrO_2$  se destaca por possuir propriedades ácido e base fracos e também alto teor de troca iônica, fazendo com que este óxido seja um dos principais meios de utilização em reações catalíticas, para fim de degradação de efluentes (HANZL, 2009).

### 3.3 CORANTES TÊXTEIS

Os corantes já vinham sendo utilizados desde o tempo dos primórdios, os quais, eram extraídos de ramos, frutos, folhas, flores e também por substâncias de animais. As cores até metade do século XIX tinha como objetivo colorir os desenhos no interior de cavernas e também para auto pinturas corporais (TROMBINI; OBARA-DOI, 2012). Sua origem ainda é incerta, mas, há relatos de que no Egito, boa parte dos tecidos encontrados em múmias eram coloridos, ou seja, os corantes já eram utilizados para o tingimento de tecidos (DALLAGO; SMANIOTTO; OLIVEIRA, 2005).

Os corantes são compostos orgânicos intensamente coloridos, e também são capazes de transmitir cor por absorção seletiva da luz para inúmeros substratos (BELTRAME, 2006). De acordo com Guaratini e Zanoni (2000), em geral, os corantes têxteis são classificados por estrutura química ou pelo método em que são fixados à fibra. A fixação do corante na fibra é realizada em solução aquosa e pode haver interações do tipo ligação iônica, de Van der Waals, hidrogênio e covalente (SILVA, 2011).

Após a Primeira Guerra Mundial teve início a produção de corantes sintéticos no Brasil, de forma que hoje cerca de 60% da produção é referente ao Estado do Paraná. O setor industrial de corantes têxteis participa altamente no rendimento financeiro do país, disponibilizando uma margem de 5.000 empregos para a população brasileira. Devido ao elevado uso destes corantes, a responsabilidade com o meio ambiente aumenta e o trabalho de fiscalização se torna necessária para manter o equilíbrio e a proteção ambiental, mas a maioria destas empresas são de pequeno porte e acaba dificultando este trabalho (TROMBINI; OBARA-DOI, 2012). Além de agredir o meio ambiente, estes corantes possuem riscos de toxicológicos, de forma a ser maléfico a saúde humana dependendo de fatores como contato em excesso, ingestão oral, vias respiratórias, sensibilização da pele (SILVA FILHO et al, 2007).

O maior problema enfrentado referente ao meio ambiente e o setor industrial têxtil, destaca-se à remoção, ou melhor degradação dos resíduos gerados na síntese, processamento ou aplicação destes corantes, em que, nessas três principais etapas é perdido ao meio ambiente aproximadamente 15% da produção de corantes mundial (MURUGESAN et al, 2007).

### 3.3.1 Corantes Reativos

Os corantes reativos caracterizam-se por apresentar grupos cromóforos, responsáveis pela cor, e um grupo reativo, proveniente das reações químicas. São formados a partir da mistura de diferentes compostos, fazendo com que sua estrutura seja complexa e de difícil biodegradação, possuindo alta solubilidade em água (MARTINS, 2011).

Atualmente é uma das classes de corante mais utilizada por haver uma ligação covalente entre o corante e a fibra, fazendo com que a fixação da cor no tecido seja maior (GUARATINI; ZANONI, 2000). Este corante pode ser aplicado em vários tipos de fibras, no entanto, sua aplicação geral é na área de tingimento de fibras celulósicas, especificamente o algodão, pois o mesmo possui alta solubilidade, brilho excepcional, baixa afinidade com a celulose, fácil aplicação e baixo custo (BELTRAME, 2006).

Este trabalho tem ênfase no corante azul de metileno, o qual, será utilizado em solução aquosa para aplicação dos materiais obtidos por meio dos precursores poliméricos, a fim de se comparar a atividade fotocatalítica dos materiais. A Figura 2, representa a estrutura molecular do corante azul de metileno.

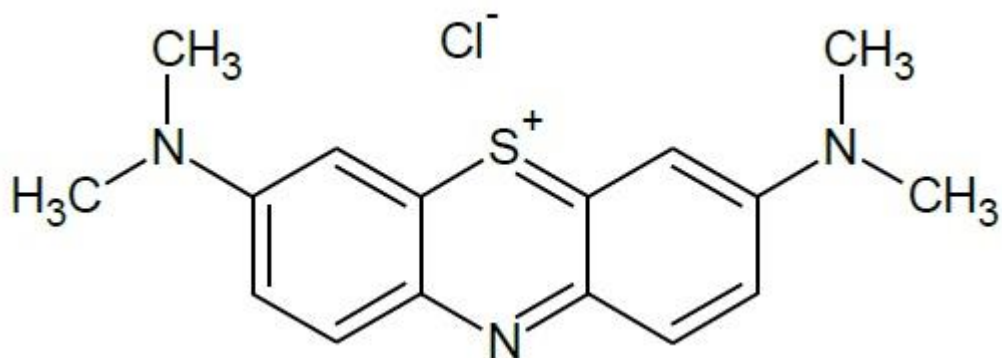


Figura 2: Estrutura molecular do corante azul de metileno.  
Fonte: OLIVEIRA; SARON, 2014.

### 3.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA's)

O desenvolvimento populacional e a urbanização de grandes centros

colaboraram com o crescimento desenfreado na área industrial, como por exemplo, indústrias têxteis, de tintas, couro, entre outras (CERVANTES; ZAIA; DE SANTANA, 2009).

A indústria têxtil baseia-se na transformação de fibras em fios, fios em tecidos, tingimento com a utilização de corantes têxteis, e a confecção obtendo o produto final. Este setor industrial é o maior poluidor de águas pelo fato de utilizar elevado nível de água durante os processos de fabricação e também é o maior gerador de efluentes, devido ao grande campo industrial, gerando um alto volume de efluentes, estes caracterizam-se por ser intensamente coloridos, proveniente de corantes que na etapa de tingimento não se fixam na fibra. Parte dos poluentes químicos gerados industrialmente não são tratados e armazenados corretamente, gerando uma grande preocupação ambiental, pois os corantes possuem estrutura de difícil biodegradação, ou seja, é um contaminante resistente e pode ocasionar degradação do meio se não controlado (SANTOS, 1997).

Contudo a conscientização e estudos científicos trazem consigo novos processos de tratamento de efluentes para que haja um controle do mesmo. Assim surgiu os POA's, em que se diferencia de outros processos oxidativos pelo fato de eliminar os compostos orgânicos e não apenas transferi-lo de fase. Seu funcionamento constitui-se da formação de radicais hidroxilas que possui alto valor oxidante, as quais são responsáveis pela degradação do poluente, convertendo-os em CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e íons inorgânicos. São processos não seletivos, ou seja, degrada diferentes compostos, independentemente da presença de outros e um baixo custo, facilitando sua utilização (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Os POA's divide-se em dois diferentes sistemas, os homogêneos e os heterogêneos, em que a formação de radicais hidroxila é gerada com ou sem inserção de luz ultravioleta. (NOGUEIRA; JARDIM, 1998). O sistema heterogêneo se distingue dos homogêneos por haver semicondutores que aceleram a velocidade da reação para que possa chegar ao ponto de equilíbrio sem modificação química e as reações que ocorrem neste processo são designadas como catalíticas. Já o sistema homogêneo não utiliza-se catalizadores e possui duas maneiras diferentes de degradação do poluente orgânico, a fotólise direta com ultravioleta (UV), em que, a luz é exclusivamente destruidora do poluente, ou também, por geração de radical hidroxila, o qual possui vida extremamente curta, elevado nível oxidativo, caracterizado como causador da oxidação dos poluentes orgânicos (TEIXEIRA;

JARDIM, 2004).

### 3.5 MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS

Para a obtenção dos pós catalisadores, utilizou-se do método dos precursores poliméricos, que é baseado na patente de Pechini (BRITO; GOUVÊA, 2010). A metodologia para a síntese dos materiais baseia-se na formação de quelantes entre os cátions metálicos diluídos em solução aquosa com ácidos carboxílicos e após a polimerização, por intermédio de uma reação de poliesterificação com poliálcoois resulta em polímeros com alta organização dos cátions (CARRENO et al., 2002). Por ser uma reação endotérmica, é necessário manter em aquecimento de aproximadamente 90 °C para que o processo de poliesterificação ocorra facilmente, pois tanto o ácido como o álcool são polifuncionais, logo, forma-se a resina polimérica, a qual, é pirolizada e o pó resultante é calcinado por diferentes temperaturas. Esse procedimento pode ser apresentado detalhadamente na Figura 3, que corresponde ao mecanismo simplificado da reação pelo método dos precursores poliméricos (NERIS, 2014).

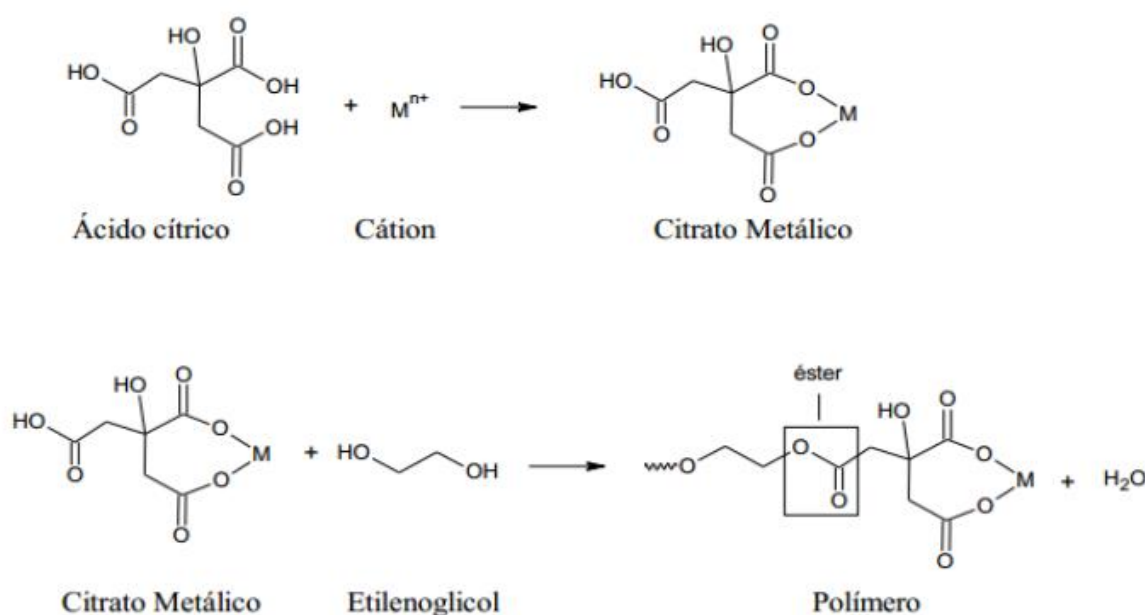


Figura 3: Esquema da reação do Método dos Precursores poliméricos.

Fonte: NERIS, 2014.

O método dos precursores poliméricos traz alguns privilégios, os quais são a maior interação entre os reagentes, temperaturas amenas para a realização do procedimento e alto índice de pureza do material obtido. Mas também existem algumas restrições referentes ao tamanho das partículas e morfologia da amostra sintetizada. Estas restrições provêm da baixa ordenação dos cátions formados, ou seja, os cátions ficam detidos na resina polimérica ocasionando uma grande desordem na estrutura das partículas (NERIS, 2014).

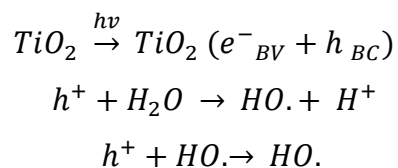
### 3.6 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

No POA's destaca-se a fotocatalise heterogênea, a qual se originou na década de 70, quando teve o início de pesquisas em células fotoeletroquímicas com intuito de transformar a energia solar em química (NOGUEIRA; JARDIM, 1998). No ano de 1972, os pesquisadores Fujishima e Honda formaram o hidrogênio e oxigênio a partir da oxidação da água em cessação do  $\text{TiO}_2$  irradiado em uma célula fotoeletroquímica. A partir de então, os processos fotocatalíticos se tornaram objeto de grande interesse para fins de pesquisa (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

O funcionamento da fotocatalise heterogênea tem como início a ativação do semicondutor por incidência de luz artificial ou até mesmo solar. O semicondutor frequentemente utilizado é o  $\text{TiO}_2$ , e o mesmo é caracterizado pela banda de valência (BV) que é responsável por reações de oxidação, e a banda de condução (BC) por reações de redução, entre as bandas existe uma área chamada de bandgap. Esta energia de bandgap refere-se a energia mínima suficiente para que o elétron se excite e salte de uma banda de menor para maior energia, ou seja, da BV para BC, resultando em um par elétron/lacuna ( $h^+$ ) na BV. A Figura 4 ilustra a fotoativação de um semicondutor. As lacunas geradas obtêm potenciais altamente positivos, medidos contra um eletrodo de calomelano saturado, este fator é vinculado ao catalisador e o pH utilizado, onde o potencial é bastante positivo para a formação das hidroxilas através da adsorção de moléculas de água na superfície do catalisador, demonstradas



nas equações abaixo (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).



Essas hidroxilas formadas são capazes de degradar compostos orgânicos (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

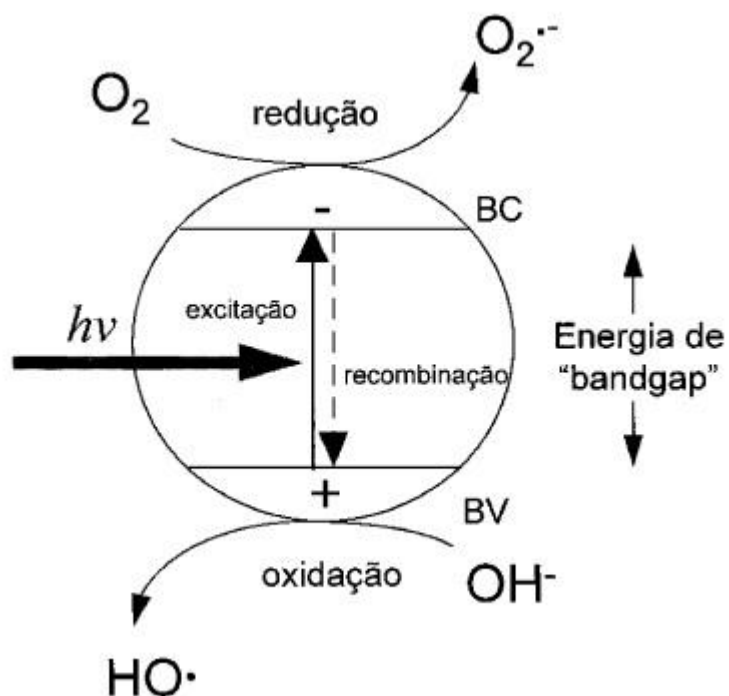


Figura 4: Mecanismo simplificado para a fotoativação de um semicondutor.  
Fonte: NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 SÍNTESE DO TiO<sub>2</sub>

Para a realização da síntese dos materiais por intermédio do método dos precursores poliméricos foi necessário a utilização de alguns reagentes precursores, os quais, são estabelecidos na Tabela 1.

**Tabela 1: Relação dos precursores utilizados na síntese dos materiais M1 e M2.**

Reagentes Precursores	Formula Química	Marca	Pureza
Ácido Cítrico	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> . H <sub>2</sub> O	Dinâmica	99 %
Etileno Glicol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	Proquímios	99,5 %
Butóxido de Titânio (IV)	C <sub>16</sub> H <sub>36</sub> O <sub>4</sub> Ti	Sigma Aldrich	97 %
Propóxido de Zircônio	C <sub>12</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub> Zr	Sigma Aldrich	70 % em etanol

Pelo método dos Precursores Poliméricos, foi realizado a síntese de dois materiais diferentes, M1 e M2, logo, para síntese do M1 a base de titânio (Ti), dissolveu-se 118,4 g de ácido cítrico em água a uma temperatura de 65 °C, posteriormente adicionou-se 44,2 mL de butóxido de titânio, formando o citrato metálico. Por fim, quando se obteve a homogeneização desta mistura, foi inserido 78,9 g de etilenoglicol, o qual, é responsável pela formação do polímero e manteve-se a temperatura em aproximadamente 80 °C, seguindo assim até a evaporação e a formação da resina, que possui características bastante viscosa e de coloração amarelada, estabelecendo-se uma proporção molar 1:3 Ti:Ác.cítrico.

Em seguida, no preparo do segundo material, M2, seguiu-se a mesma metodologia citada anteriormente, mas com apenas uma alteração, após a mistura do butóxido de titânio foi adicionado o propóxido de zircônio, ou seja, a segunda amostra tem como diferença um dopante, o zircônio, também a uma proporção 1:3 Ti:Ác.cítrico e uma porcentagem de 99% de Ti e 1% de Zr, em mol. Este também é bastante viscoso, mas possui uma coloração embranquecida. Esta modificação tem como

objetivo a comparação dos materiais, e observar qual possui melhor resultado como catalisador na fotocatalise heterogênea.

Em sequência as resinas obtidas foram levadas a uma mufla FDG, modelo Edgcon 3P, e submetidas a uma temperatura de 300 °C, em um período de 2 horas. Após o resfriamento, os materiais obtidos foram desaglomerados separadamente em almofariz de ágata com a ajuda de um pistilo e armazenados em recipiente seco para os posteriores testes, análises e caracterizações. Este material obtido caracteriza-se por ser rico em matéria orgânica, chamado de *puff*.

A Figura 5 a seguir representa um fluxograma simplificado do processo de síntese dos materiais obtidos.

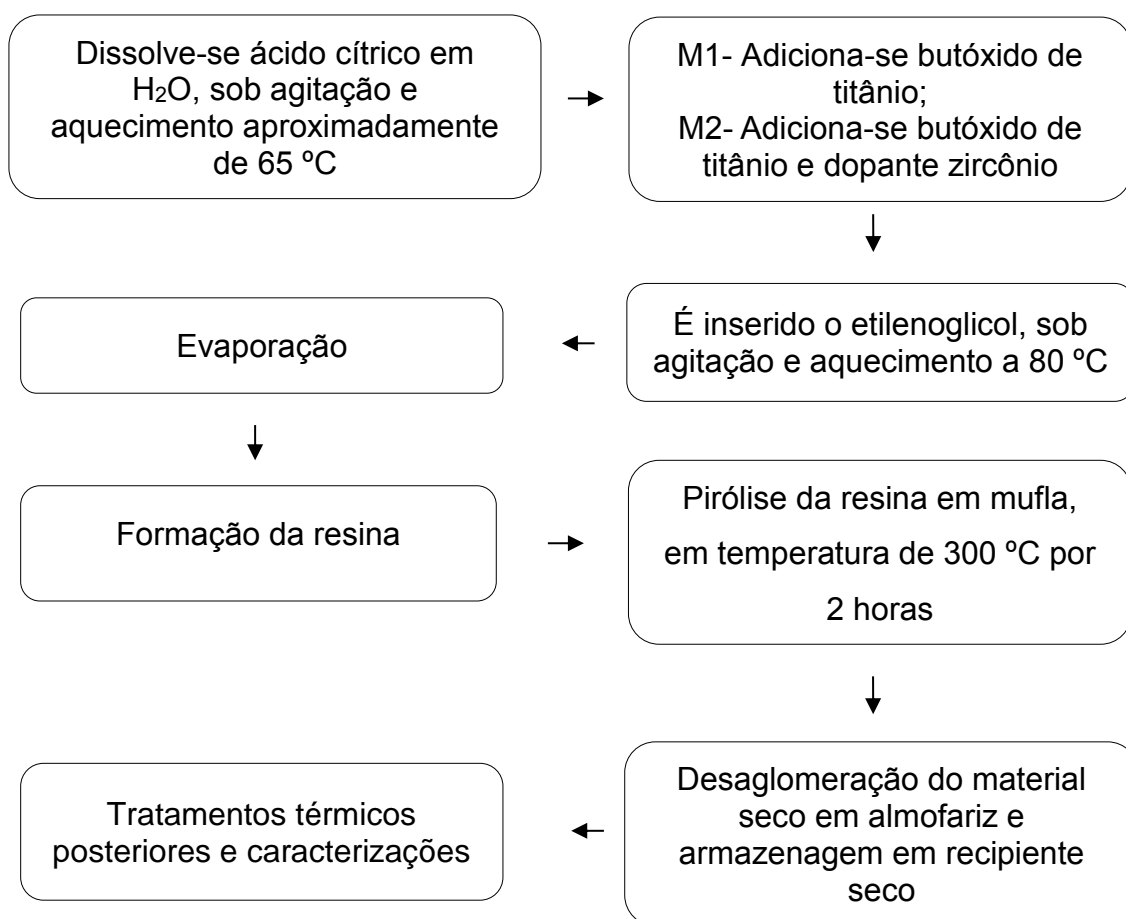


Figura 5: Fluxograma simplificado do processo de síntese dos materiais de titânio (M1) e titânio com dopante zircônio (M2).

## 4.2 APLICAÇÃO EM FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Para realização do procedimento de aplicação dos catalisadores dos materiais M1, M2 e P25, foi utilizado um reator fotocatalítico, o qual, é composto por um armário de madeira de cor preta, onde foi utilizada no seu interior um agitador magnético de forma a manter uma mistura uniforme no processo de reação, uma lâmpada de vapor de mercúrio como fonte de radiação para a reação de fotodegradação do corante azul de metileno da marca Nuclear em um béquer encamisado com um fluxo de água, o qual, se faz necessário para evitar o superaquecimento da solução durante o experimento. A lâmpada de vapor de mercúrio utilizada no processo foi de 125 watts (W) de 220 volts (V) e possui elevada taxa de aquecimento. O reator é demonstrado na Figura 6.



**Figura 6: Reator fotoquímico (equipamento utilizado na aplicação da fotocatalise heterogênea).**

Os ensaios foram realizados em triplicata, com um volume inicial de 160 mL da solução aquosa do corante azul de metileno e acrescentando o catalisador em uma

proporção de 1 g L<sup>-1</sup>. O tempo total de cada ensaio teve durabilidade de 30 min, com retirada de alíquotas a cada 3 min, utilizando-se uma seringa de 50 mL e posteriormente filtrado com a utilização de um filtro milipore de 0,45 micra e repassados para frascos de vidro e armazenados em local protegido de luz, pois com a inserção da luz pode ocorrer modificação nos resultados posteriores. Em sequência foi realizado a leitura de absorvância em um espectrofotômetro UV-Vis em um comprimento de onda de 400 a 800 nm para determinar a concentração das amostras.

### 4.3. CURVA DE CALIBRAÇÃO

Foi utilizado 10 mg L<sup>-1</sup> de azul de metileno como concentração inicial, seguida de diluições para constituição da curva de calibração. Com a variação de 0,2 ppm à 10 ppm e foram determinadas as absorvâncias para a variação de concentração estabelecidas. Utilizaram-se micropipetas de 100 µL e 1000 µL para preparar as 7 diluições conforme apresentado na Tabela 2.

**Tabela 2: Dados da quantidade de solução para realização da curva de calibração do corante azul de metileno.**

Solução	Água destilada	Concentração	Absorvância
0,1 mL	4,9 mL	0,2 ppm	0,043
0,35 mL	4,65 mL	0,7 ppm	0,137
1 mL	4 mL	2 ppm	0,369
2 mL	3 mL	4 ppm	0,661
3 mL	2 mL	6 ppm	0,920
4 mL	1 mL	8 ppm	1,219
5 mL	-	10 ppm	1,532

### 4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAS OBTIDOS

Na caracterização dos materiais M1 e M2, foi empregado quatro tipos de técnicas diferentes, a TGA, DRX e MEV. Cada método empregado neste trabalho, teve como objetivo a identificação das características dos materiais sintetizados. Para a caracterização da fotoatividade de cada material foi utilizado a técnica de UV-Vis, afim de determinar a absorbância decorrida dos ensaios da fotocatalise heterogênea.

#### 4.4.1 Análise Térmica Simultânea (ATG-DTG-DTA)

O presente trabalho utiliza-se desta técnica com o princípio de identificar as transições de fases do material empregado na análise, assim como, obter as características térmicas dos eventos. Do mesmo modo, esta análise contribui especificamente neste trabalho, para identificação das temperaturas, as quais, serão utilizadas no momento da calcinação, afim de se obter a fase cristalina de interesse para aplicação deste material na fotocatalise heterogênea. A Análise Térmica foi realizada por um analisador térmico simultâneo da marca TA Instruments, modelo Q-600.

#### 4.4.2 Difractometria de Raios X (DRX)

A fim de identificar as fases dos materiais obtidos, os mesmos foram submetidos a técnica de Difractometria de raios X, o qual, foi utilizado as amostras em forma de pó e realizadas as análises em um difratômetro de Raios X Rigaku, modelo MiniFlex600, utilizando fonte de radiação da lâmpada de cobre ( $\text{Cu K}\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$ ) operando com tensão de 40 KV e corrente de 15 mA, com varredura de  $4^\circ \text{ min}^{-1}$  e passo de  $0,02^\circ$ . A identificação e indexação das fases dos materiais analisados foram feitas por meio do software PDXL (*Integrated X-ray powder diffraction software*), que possui de um banco de dados ICDD (*International Center for Diffraction Data*).

#### 4.4.3 Espectrometria no UV-Vis

O processo de absorvência das soluções resultantes do processo de fotocatalise do corante azul de metileno foram monitoradas pela técnica de espectrometria no UV-Vis, realizada em um equipamento de espectrofotômetro UV-Vis da marca Thermo Scientific, modelo Genesys 10S (pertencente ao laboratório de pesquisa N009 da UTFPR), em modo varredura, em um intervalo de comprimento de onda de 400 a 800 nm, utilizando cubetas de vidro para a leitura das soluções. As quantificações das soluções degradadas foram feitas com a utilização de uma curva de calibração previamente preparada do corante azul de metileno.

#### 4.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura é um método de grande importância para a análise microestrutural dos materiais, pois segundo Maliska (2000), esta técnica permite compreender as relações microestruturais, como por exemplo, defeitos e propriedades de uma amostra sintetizada.

Com intenção de observar as características morfológicas dos materiais sintetizados foi utilizado a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em um microscópio Hitachi, modelo TM3000, o qual, também possibilitou inicialmente uma observação importante sobre a aglomeração das partículas, natureza policristalina e o tamanho do grão das amostras.



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 ANÁLISE TÉRMICA SIMULTÂNEA (ATG-DTG-DTA)

Após o processo de pirólise das resinas poliméricas precursoras, os materiais obtidos denominados “*puff*” foram submetidas a análise térmica simultânea (ATG-DTG-DTA), para verificação das temperaturas onde ocorrem os eventos térmicos no material e também as temperaturas onde os óxidos de interesse são formados.

A seguir, as curvas de análise térmica simultânea do material M1 e M2 obtidas por meio dessa análise são representadas nas Figuras 7 e 8.

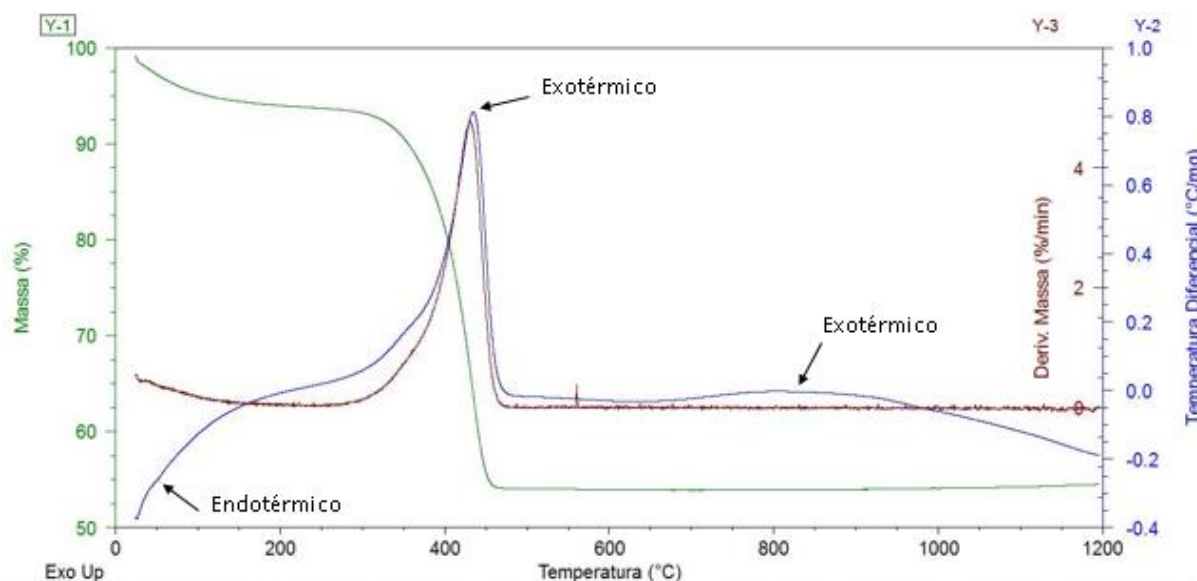
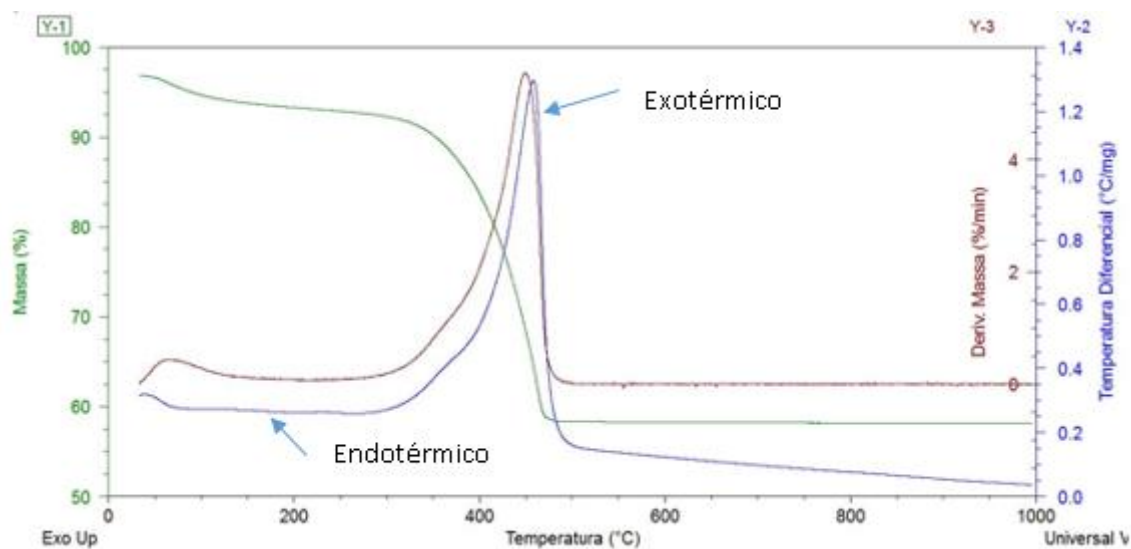


Figura 7: As curvas ATG-DTG-DTA do material M1 de TiO<sub>2</sub> tratado a 300 °C por 2 horas.



**Figura 8:** As curvas ATG-DTG-DTA do material M2 de misto de  $\text{TiO}_2$  - Zr tratado a 300 °C por 2 horas.

Para a Figura 7, este resultado comprova que uma calcinação a 480 °C é suficiente para garantir que o material não possua mais indicativos de matéria orgânica proveniente dos precursores e para o material M2, na Figura 8, este fator encontra-se em torno de 500 °C. A temperatura de calcinação é um fator de grande importância, para que possa garantir que o material possua as fases cristalinas desejadas para que posteriormente se obtenha um melhor resultado na aplicação do mesmo.

Nos termogramas obtidos a partir do material amorfo (puff) de  $\text{TiO}_2$  e dopado  $\text{TiO}_2$ -Zr, pode-se observar dois eventos térmicos bastante significativos entre 25 °C e 1000 °C. Primeiramente, na curva ATG observa-se na Figura 7 uma perda inicial de massa, em temperatura de 25 °C a 110 °C, correspondente a desidratação, ou seja, eliminação da água da amostra e o mesmo ocorre na Figura 8, mas em uma temperatura de 50 °C a 150 °C. Em aproximadamente 300 °C prolongando-se até 500 °C, ocorre uma perda de massa acentuada em ambos resultados, os quais, foram atribuídos a decomposição oxidativa da matéria orgânica, em que é eliminada na forma de CO,  $\text{CO}_2$ , carboxilas, carbonatos etc, havendo também, maior liberação de energia. A partir disso, não se observa variação de massa em função da temperatura, ocorrendo então a formação do óxido de titânio.

Os resultados analisados anteriormente, podem ser confirmados por intermédio da curva DTA, devido a ocorrência de um pico endotérmico registrado em uma mesma

faixa de temperatura observada para a primeira perda de massa da curva ATG para M1 e M2. Há também um pico significativo com característica exotérmica, que representa grande perda de massa, com um pico máximo em uma temperatura de 450 °C, o qual, relaciona-se como o ponto de maior transformação do material, referente a decomposição da matéria orgânica da mesma. Esta característica é válida para M1 e M2.

Na Figura 7, pode-se observar mais uma curva exotérmica com início em 660 °C até 975 °C aproximadamente, onde pode se dizer, que ocorre uma reorganização estrutural do material que pode ser atribuída a formação de nova fase cristalina cristalina sem que ocorra perda de massa.

## 5.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Com a análise dos difratogramas, é possível identificar as fases e estrutura cristalina presentes nas amostras, mediante a identificação dos picos característicos de cada fase. Para material M1, as figuras 9, 10, 11 e 12 representam os resultados de Difratometria de Raios X (DRX) para as amostras A, B, C e D respectivamente.

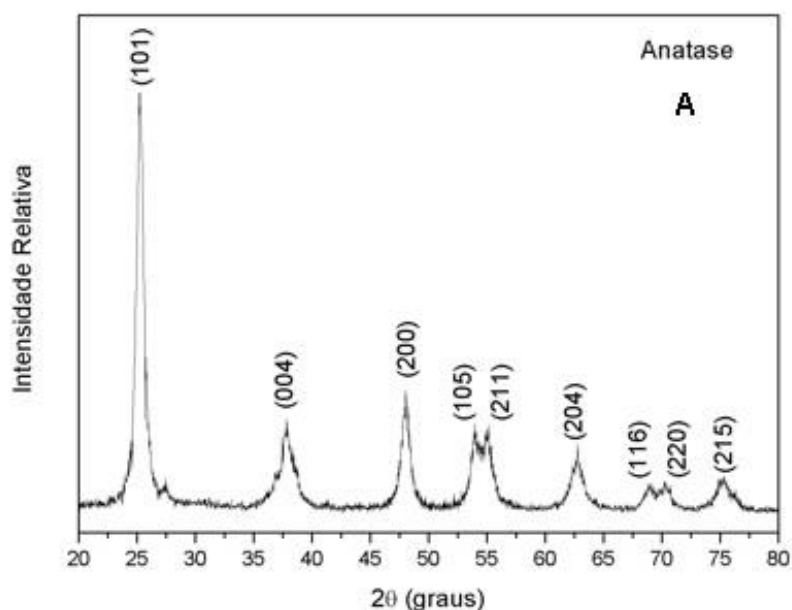


Figura 9: DRX para material M1 da amostra A calcinado em 400 °C, apresentando somente a fase anatase.

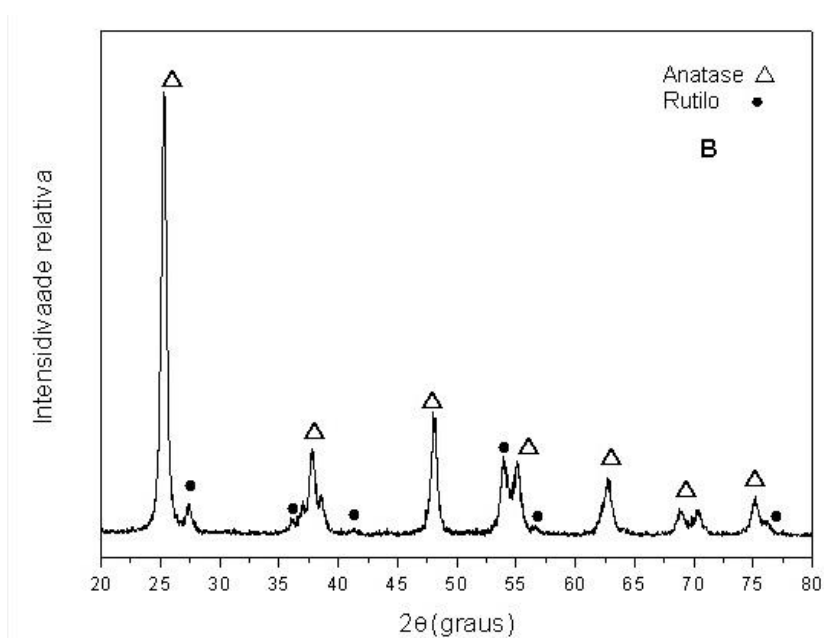


Figura 10: DRX para material M1 da amostra B calcinada em 500 °C, apresentando as fases anatase e rutilo.

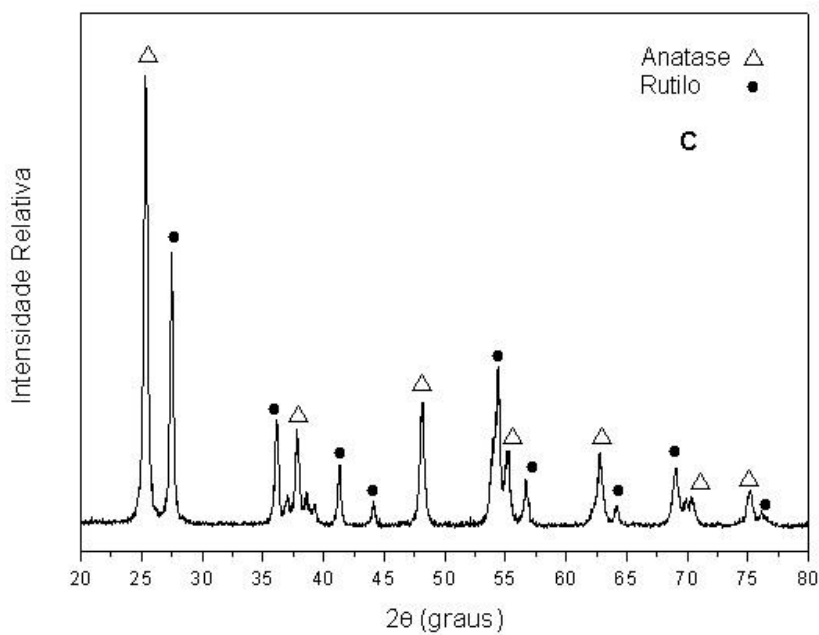


Figura 11: DRX para o material M1 da amostra C calcinada em 550 °C, apresentando fase anatase e rutilo.

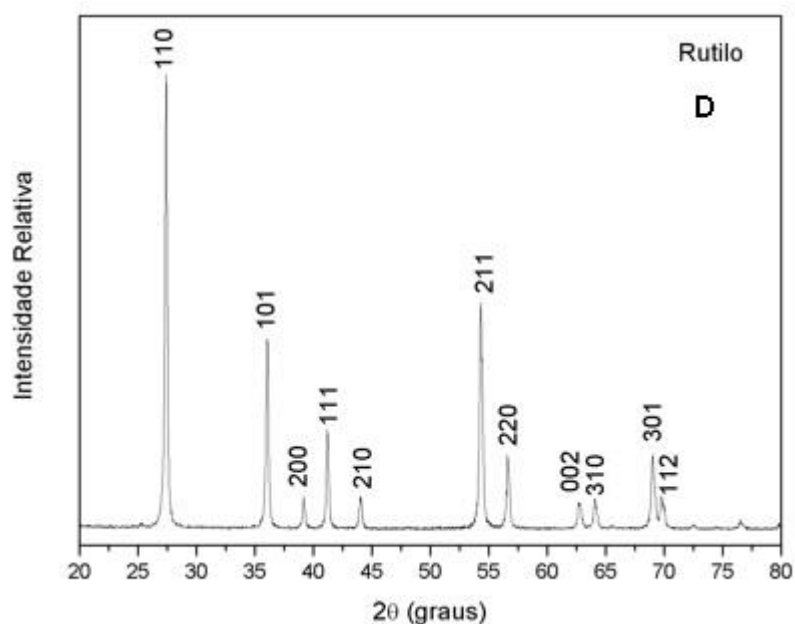


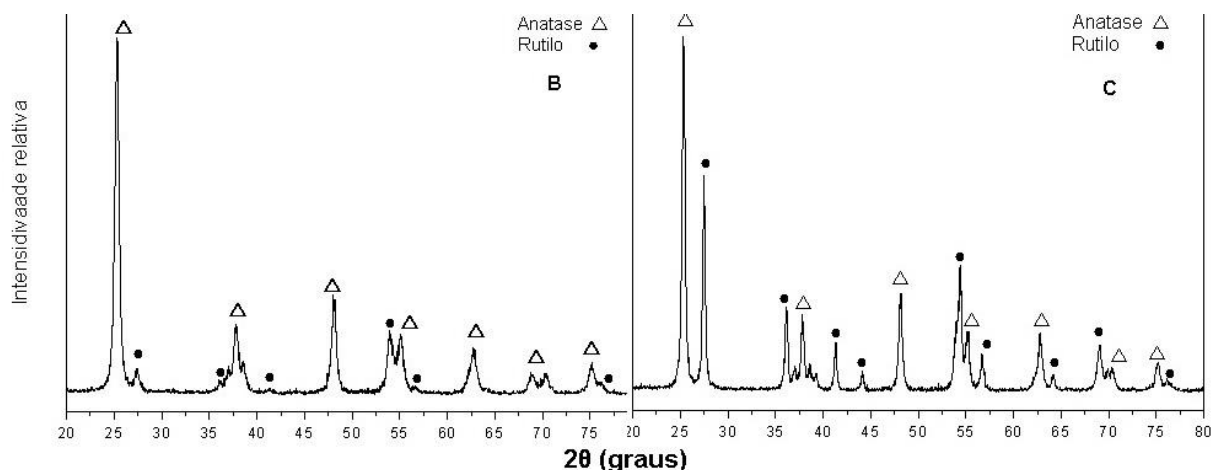
Figura 12: DRX para o material M1 da amostra D calcinada em 700 °C, apresentando fase rutilo.

Analisando os difratogramas dos materiais de  $\text{TiO}_2$  sintetizados e calcinados em quatro temperaturas diferentes, inicialmente observa-se a amostra A, representada pela Figura 9, em que a temperatura de calcinação foi de 400 °C, verifica-se então, que apenas uma fase cristalina foi caracterizada, a qual pode ser identificada pela fase anatase, indexada a ficha cristalográfica ICDD nº 01-084-1286, pertencente ao grupo espacial 141:I41/amd. Já na amostra B, Figura 10, com a calcinação em uma temperatura de 500 °C, obteve-se a fase anatase juntamente com a fase rutilo em uma pequena proporção, indexadas a ficha ICDD nº 00-021-1272 e grupo espacial 141:I41/amd, junto ao nº 01-083-2242 pertencente ao grupo espacial 136 : P42/mnm, respectivamente. Na amostra C, Figura 11, referente às fichas ICDD de nº 00-021-1272 e 01-089-0555, com o mesmo grupo espacial anteriormente citado, manteve-se as duas fases, anatase e rutilo, mas em uma proporção diferente a observada na amostra B anterior, constituindo uma proporção maior da fase rutilo e também houve uma mudança na temperatura de calcinação para 550 °C. Logo a amostra D, Figura 12, com uma temperatura mais elevada de 700 °C, constatou-se a fase rutilo, que geralmente ocorre em temperaturas de calcinação mais elevadas (ALMEIDA, 2014), com uma ficha ICDD nº 00-021-1276, do grupo espacial 136: P42/mnm.

As fases anatase e rutilo possuem características que instigam os

pesquisadores a trabalharem, a fim de investigar suas funções em aplicações fotocatalíticas. Segundo Costa (2006), quando se obtém uma fase com uma proporção de rutilo juntamente com a anatase, faz com que este material possua melhor resultado para operações fotocatalíticas. Com o intuito de realizar a aplicação destes materiais na fotocatalise heterogênea, o presente trabalho terá embasamento em apenas duas amostras referente ao material M1, as quais, serão as amostras B e C, em que, ambas tiveram as fases cristalinas anatase e rutilo presentes na composição do material.

A análise de DRX, mostrou que as amostras calcinadas entre as temperaturas de 500 °C (amostra B) e 550 °C (amostra C) possuem duas fases de interesse e de grande importância para este estudo, como representa a imagem dos difratogramas na Figura 13.



**Figura 13: Difratograma de DRX para o material M1 das amostras B e C, calcinadas em 500 °C e 550 °C, apresentando em ambas fases anatase e rutilo.**

Foi possível interpretar os difratogramas e visualizar facilmente as fases cristalinas presentes nos materiais. A fase anatase é uma das três formas minerais do  $\text{TiO}_2$ , a qual, é encontrada em formato de pequenos cristais bastante desenvolvidos e isolados. Quando ocorre a elevação da temperatura, a anatase transforma-se em rutilo de maneira irreversível, dessa forma pode-se observar as duas fases em um único material, pois quando se eleva a temperatura as fases entram em transição (SANSIVIERO; FARIA, 2014), mas este, pode variar devido a vários fatores, como a deformação estrutural, tamanho das partículas e por atmosfera de calcinação. A atividade fotocatalítica de um catalizador depende de alguns fatores como a estrutura, defeitos e impurezas, morfologia da superfície e interface, entre outros (NERIS, 2014).

Analisando-se os picos formados no DRX, as amostras da Figura 13 apresentam picos referente a fase anatase e rutilo. Na amostra B, observa-se que os picos referentes a fase rutilo são pouco intensos e a fase anatase aparece

em grande quantidade, já na amostra C, não ocorre muita mudança na fase anatase, mas o rutilo aparece com maior intensidade, representando maior proporção de rutilo na fase cristalina formada em 550 °C.

Para o material M2, misto de titânio-zircônio, também calcinado em uma temperatura de 500 °C obteve-se o DRX demonstrado na Figura 14. Pode-se observar um difratograma bastante semelhante com o da amostra M1, mudando apenas as proporções de anatase e rutilo e também há presença de uma fase de óxido de zircônio.

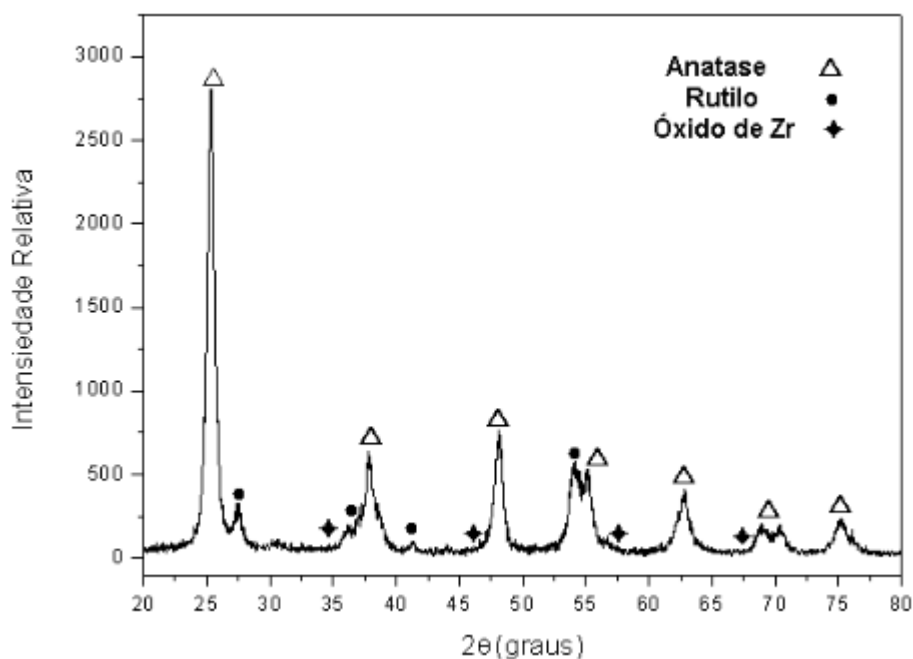


Figura 14: Difratograma de DRX para o material M2 (misto de  $\text{TiO}_2\text{-Zr}$ ), calcinado em 500 °C.

Comparando os resultados obtidos nos materiais M1 e M2 com o material de referência para este trabalho, o dióxido de titânio puro (P25), representado na Figura 15. Pode-se observar que os picos dados pela fase anatase possuíram uma grande semelhança para os três materiais analisados. Já os picos referentes a fase rutilo tiveram pequenas variações, que possivelmente são dadas pelo processo de síntese e diferença de temperatura de calcinação.



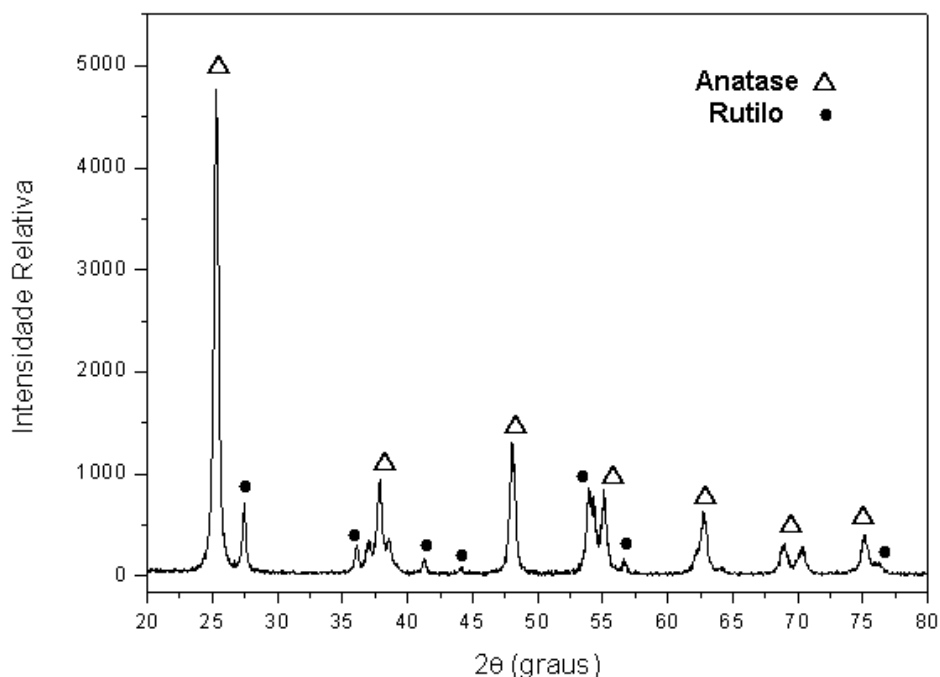


Figura 15: Difratoograma de DRX para o material de referência P25.

### 5.3 MICROSCOPIA ELETÔNICA DE VARREDURA

Com a finalidade de se obter as características morfológicas texturais e de tamanho de partículas, utilizou-se da técnica de MEV da amostra M1 obtida pelo método dos Precursores Poliméricos. Os resultados obtidos por intermédio desta técnica estão nas Figuras 16, 17, 18 e 19. Respectivamente as amostras A, B, C e D.

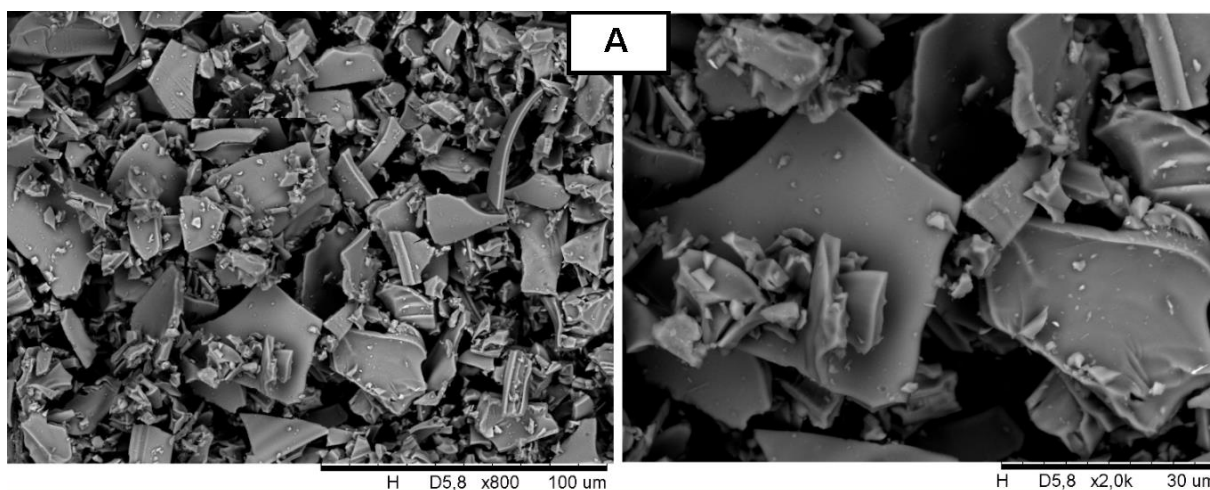
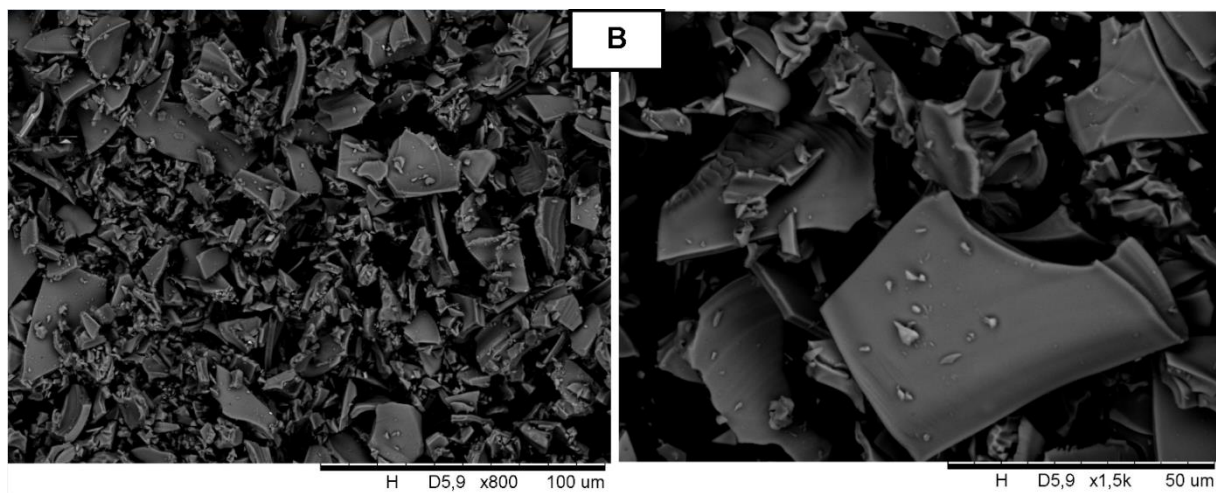
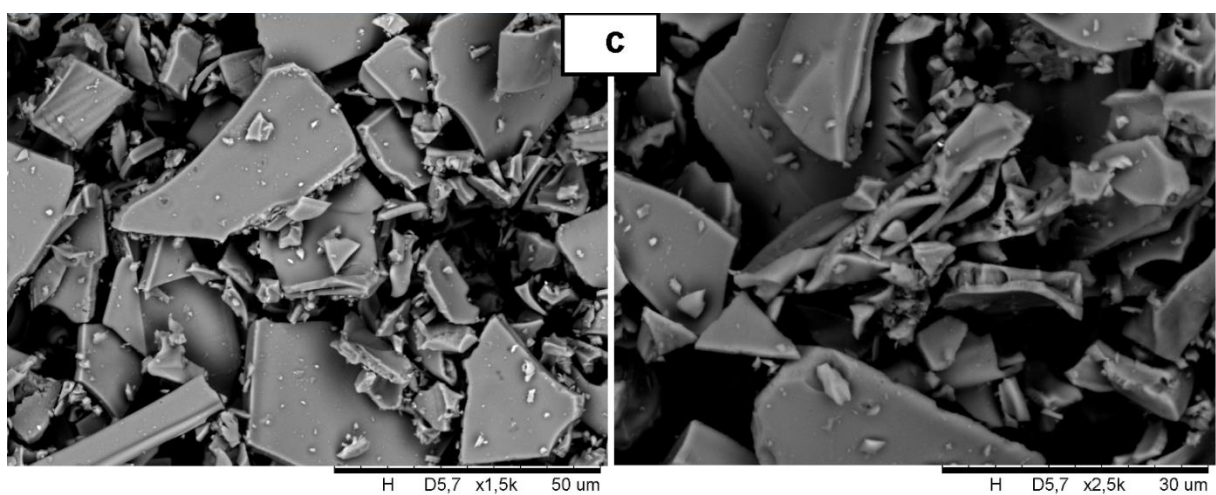


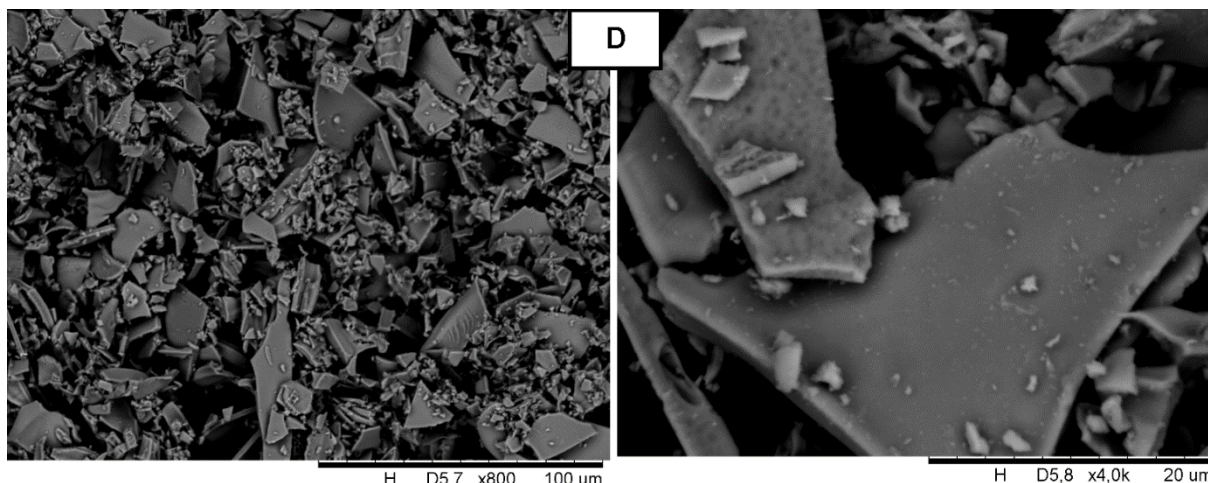
Figura 16: Imagem de MEV, obtidas do material M1 da amostra A, com temperatura de calcinação de 400 °C.



**Figura 17:** Imagem de MEV, obtidas do material M1 da amostra B, com temperatura de calcinação de 500 °C.



**Figura 18:** Imagem de MEV, obtidas do material M1 da amostra C, com temperatura de calcinação de 550 °C.



**Figura 19:** Imagem de MEV, obtidas do material M1 da amostra D, com temperatura de calcinação de 700 °C.

Destacando as relações entre os resultados micrográficos obtidos com os resultados encontrados na literatura, a morfologia das amostras de  $\text{TiO}_2$ , segundo o autor Ribeiro (2012), foram obtidas pelo método Pechini com relação de ácido cítrico/cátions metálicos de 4:1 e 6:1. Estes, resultaram em morfologias com características bastante semelhantes quando comparados com os materiais obtidos pelo método dos Precursores Poliméricos a uma proporção de ácido cítrico/cátions metálicos de 3:1 do presente trabalho. Ribeiro conclui que as micrografias são constituídas por agregados com aparência rígida, na forma de placas não regulares, mas compostas por partículas finas interligadas, justificando a presença de mesoporos nas amostras. Concluiu também que as diferenças de proporções utilizadas em relação ácido cítrico/cátions metálicos não alterou a morfologia dos materiais e observou que a amostra de proporção 4:1 bifásica (anatase e rutilo) apresentou melhor fotodegradação. Tendo como comparação o trabalho de Ribeiro, referente a morfologia das amostras de  $\text{TiO}_2$ , observa-se pelas Figuras anteriormente citadas, uma semelhança bastante característica entre os materiais do autor e os materiais obtidos neste trabalho, os quais, são constituídas por agregados com aparência mais rígida em forma de placas irregulares heterogêneas, porém compostas por partículas finas interligadas. Estes aglomerados formados foram obtidos em diferentes temperaturas de calcinação, a qual, não alterou a morfologia das amostras. Possuem formatos de partículas com características irregulares de aspecto liso, não uniformes e com elevada variação de tamanho. Formaram-se “cacos” de diferentes dimensões.

#### 5.4. CURVA DE CALIBRAÇÃO

Para a realização da curva padrão de calibração do azul de metileno, foram utilizadas as diluições já citadas anteriormente. Como demonstrado na Figura 21, o valor máximo da banda de absorção do corante encontra-se em um comprimento de onda de 665 nm, o qual, é originado pelos grupos cromóforos e que possui diversas duplas ligações conjugadas.

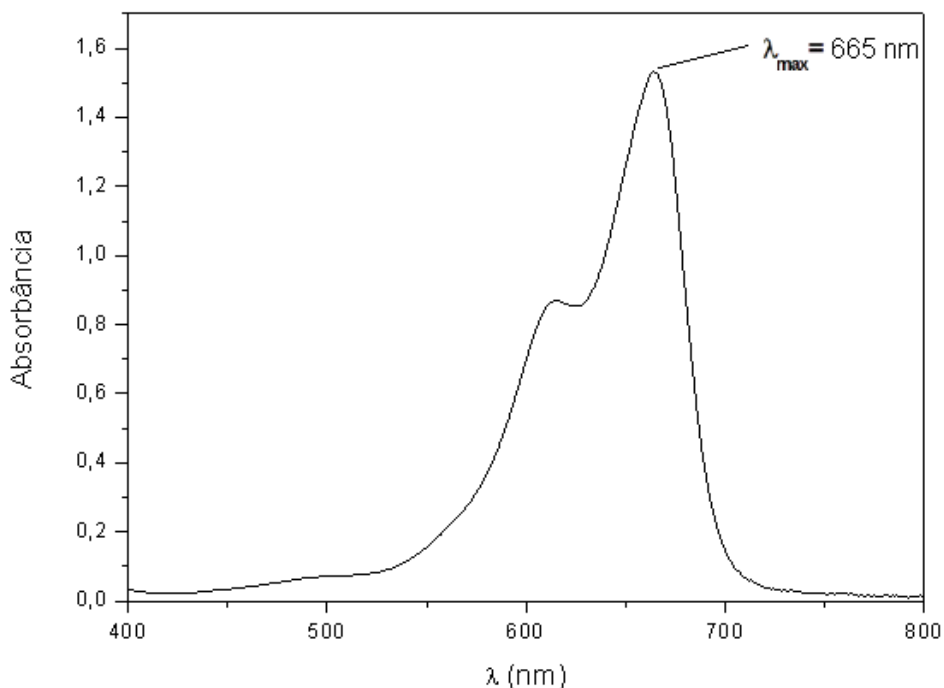


Figura 20: Espectro de absorção UV-Vis do azul de metileno com concentração de 10 ppm.

Para determinar a curva de calibração do azul de metileno, foi utilizado a interpolação dos dados de absorbância e concentração obtidos a partir das diluições. Na forma linear, os pontos obtidos das concentrações das soluções obtiveram o coeficiente de determinação ao quadrado ( $R^2$ ) igual a 0,9985 como mostra a Figura 22. Este valor é bastante próximo ao unitário, indicando uma boa aproximação dos pontos a equação linear. Após a obtenção da equação da curva, foi possível medir os valores das concentrações das soluções resultantes dos testes de fotocatalise

utilizando os materiais M1, M2 e P25.

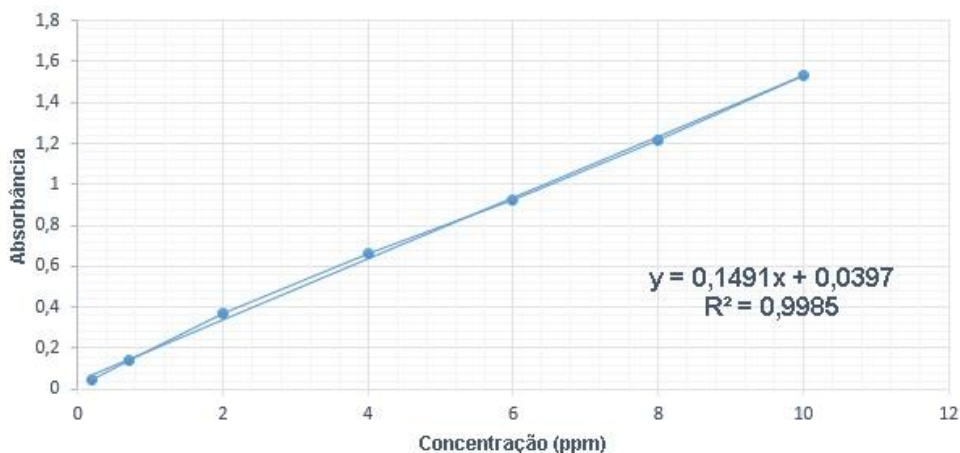


Figura 21: Gráfico da curva padrão de calibração do corante azul de metileno, com variação da concentração do corante x absorbância (Fonte: Autoria própria).

## 5.5 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA NA DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO

Com a técnica de espectrometria Uv-Vis, foi possível acompanhar a absorbância do corante azul de metileno em determinado comprimento de onda. Os dados utilizados para as varreduras espectrais do presente trabalho, foram todos obtidos em triplicata, após foi realizada uma média aritmética simples destes dados e posteriormente utilizou-se do programa OriginPro 8 para elaboração dos gráficos de absorbância versus comprimento de onda.

Ao observar as Figuras 23, 24, 25 e 26, percebe-se que os espectros de absorção possuem inicialmente o mesmo comportamento, apresentam a diminuição da banda característica do corante azul de metileno. Porém, ocorreu deslocamento da banda em 665 nm, pois houve a desmetilação da molécula, ou seja, há alteração do grupo cromóforo presente na estrutura química do corante, constituindo intermediários que possuem características de bandas máximas de absorção em comprimentos de onda inferiores (SERAFIM, et al, 2014).

A desmetilação acontece quando ocorre a oxidação da molécula do corante, por espécie reativa  $\bullet\text{OH}$ , ou seja, uma metila que está ligada ao nitrogênio ramificado

do anel é removida pelo radical (SERAFIM, et al, 2014). Estes radicais ( $\cdot\text{OH}$ ,  $\cdot\text{H}$ ,  $\cdot\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{ONOO}^-$ ) são responsáveis pela maior parte do rompimento das ligações dos grupos cromóforos (CREMA, 2015). Após a oxidação da molécula do azul de metileno, forma-se um intermediário Azure B (AB), ocorre mais uma perda de metila do mesmo lado formando Azure A (AA). Do outro lado da extremidade perde-se uma metila e forma o Azure C (AC), até que ocorre a perda da última metila e produz a Tionina (TH) (SERAFIM, et tal, 2014). Este processo é exemplificado na Figura 23.

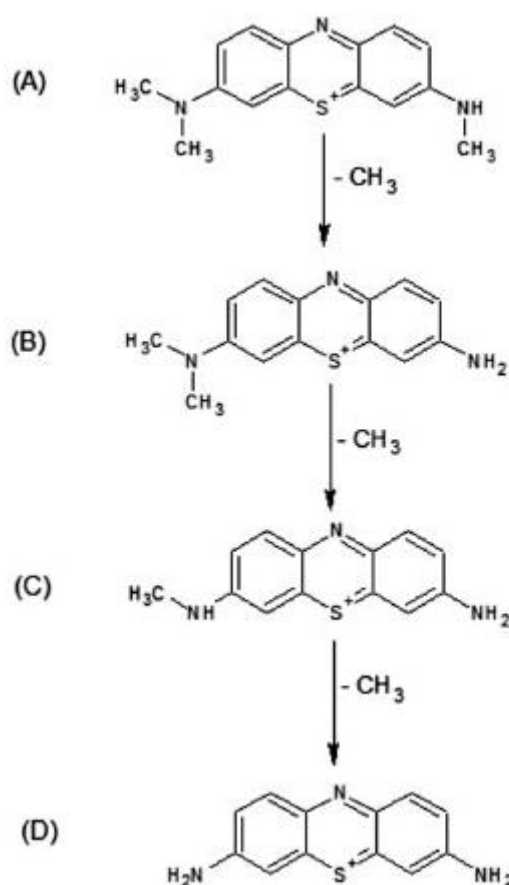


Figura 22: Estruturas formados em meio processo da fotocatalise do corante azul de metileno: (a) Azure B, (b) Azure (B), (c) Azure C e (d) Tionina.  
Fonte: SERAFIM, et tal, 2014.

Representando a varredura espectral dos materiais M1 (amostras B e C), M2 e P25, as Figuras 23, 24, 25 e 26 mostram a média dos resultados dos ensaios realizados na aplicação em fotocatalise heterogênea.



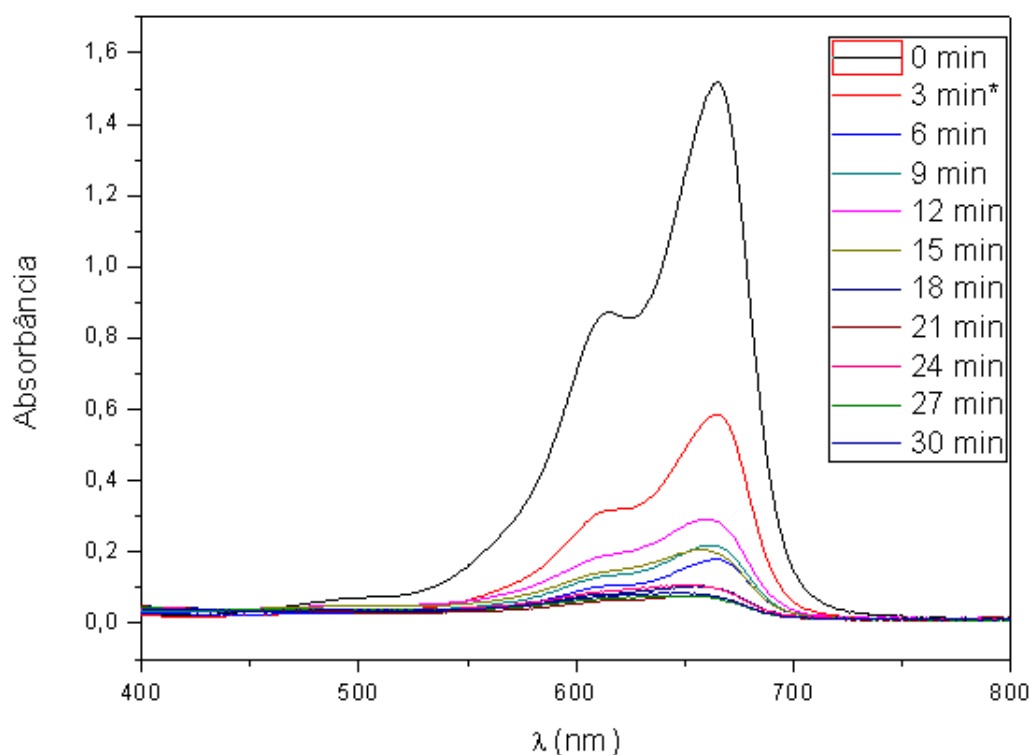


Figura 23: Espectro de absorção UV-Vis da fotocatalise do azul de metileno do material M1 da amostra B (TiO<sub>2</sub> com temperatura de calcinação de 500 °C).

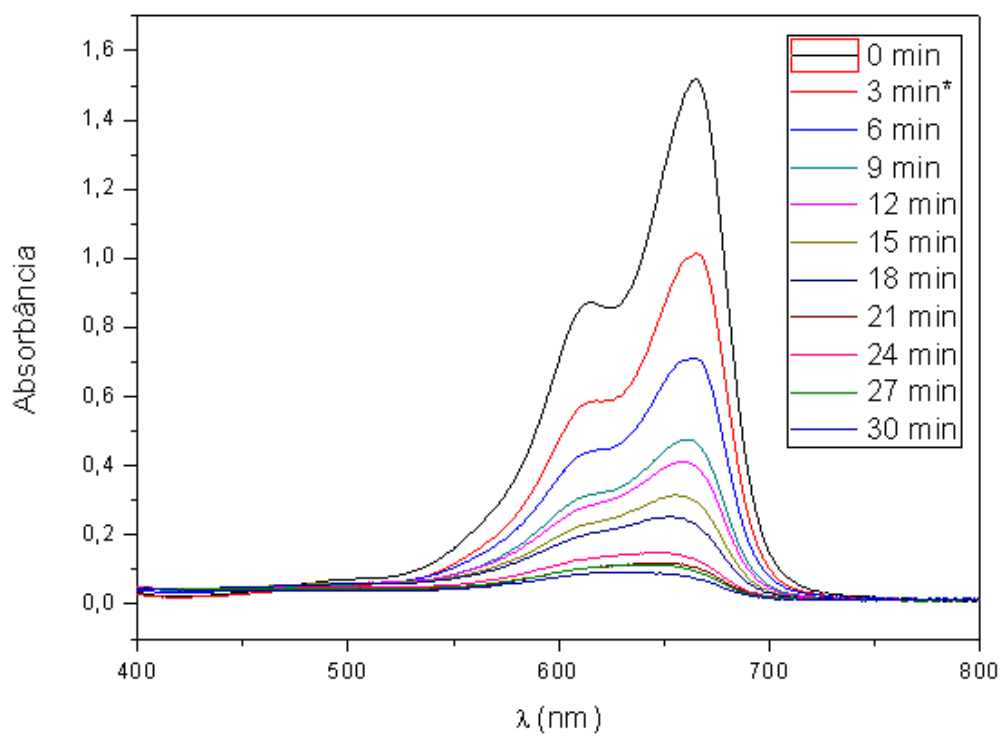


Figura 24: Espectro de absorção UV-Vis da fotocatalise do azul de metileno do material M1 da amostra C (TiO<sub>2</sub> com temperatura de calcinação de 550 °C).

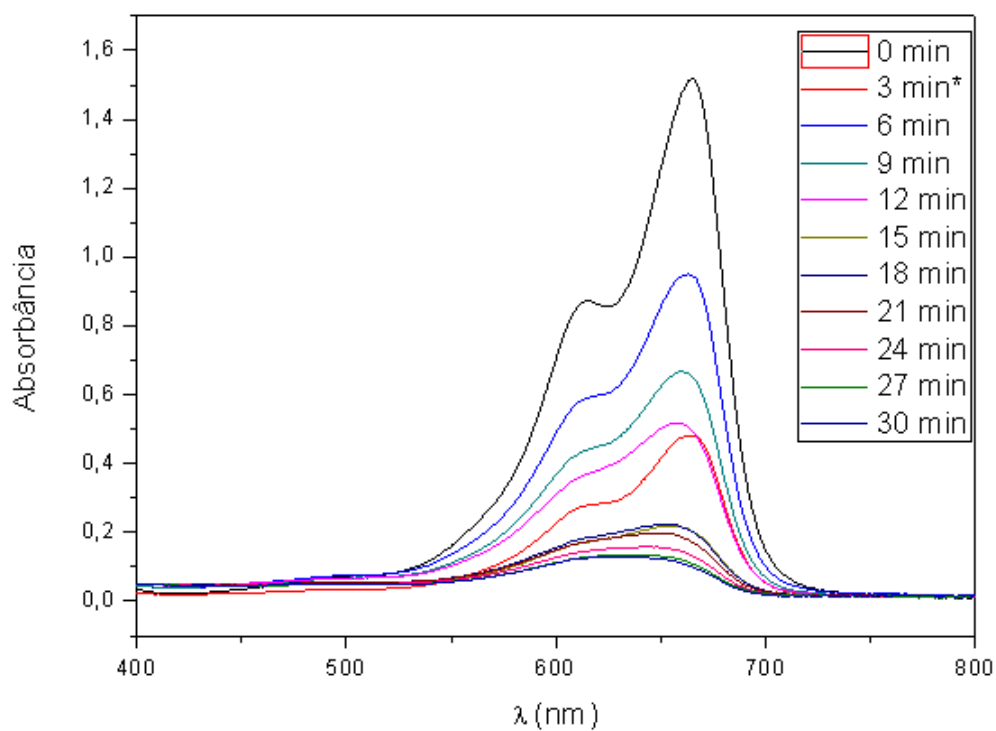


Figura 25: Espectro de absorção UV-Vis da fotocatalise do azul de metileno do material M2, com temperatura de calcinação de 500 °C.

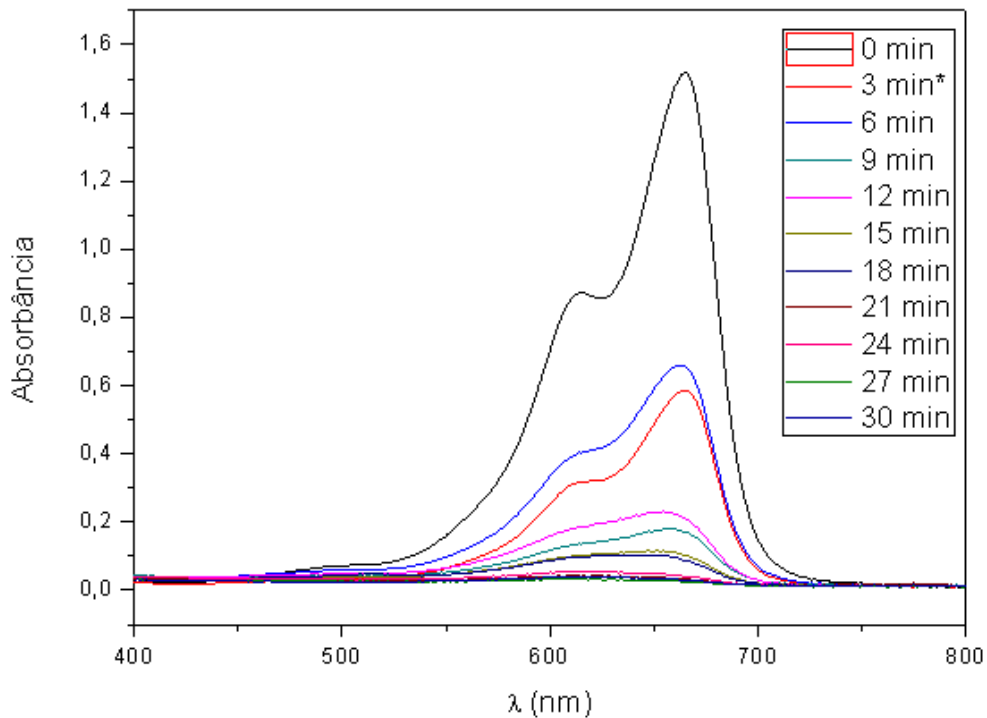
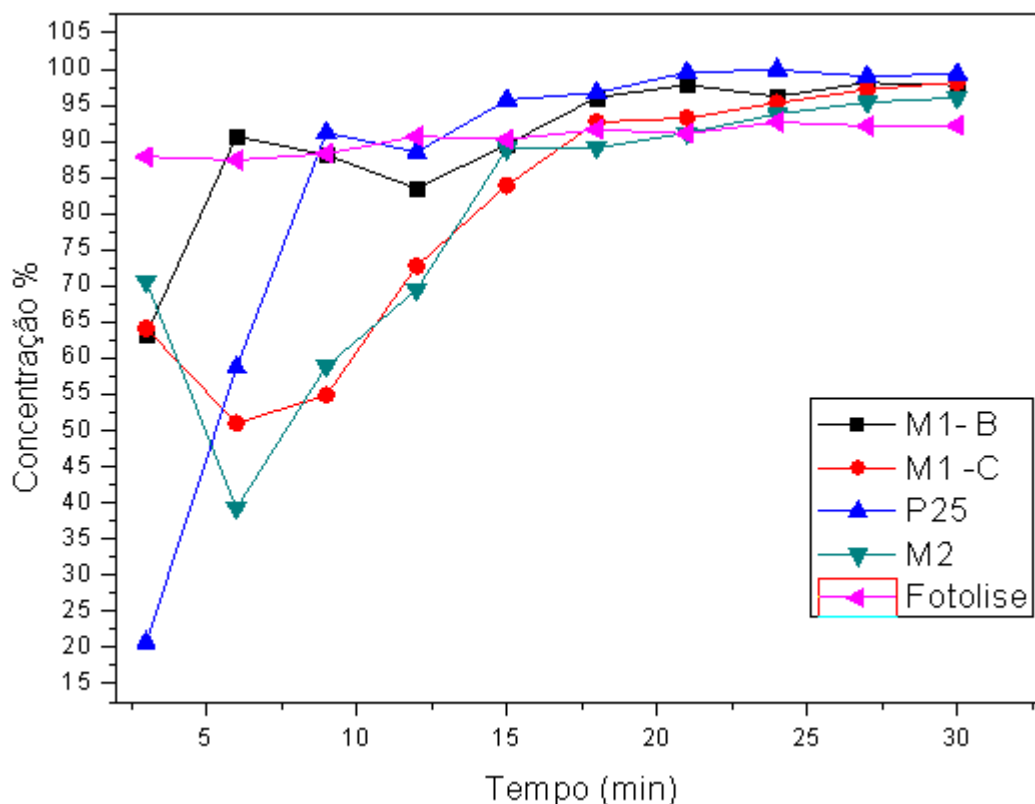


Figura 26: Espectro de absorção UV-Vis da fotocatalise do azul de metileno do  $\text{TiO}_2$  comercial P25.



Observando-se os resultados da aplicação dos materiais nas Figuras 23, 24, 25 e 26 pode-se dizer que se obteve um bom resultado experimental, os materiais obtiveram boa eficácia como catalisadores. A Figura 23, observa-se uma queda acentuada nos primeiros 3 min\*, o qual, era composto por apenas o catalisador sob agitação. Nos demais tempos foi inserido luz, e na sequência pode-se observar que os tempos em 6 e 9 min ficaram abaixo da curva do tempo de 12 min, este evento pode estar associado a efeitos de adsorção e dessorção do corante na solução pelo catalisador. Este processo se repete nas Figuras 25 e 26, mas em tempos diferentes. Já na Figura 24, tem-se uma degradação gradativa, podendo não ter ocorrido efeito de adsorção e dessorção.

Para melhor visualização dos resultados, foi realizado a transformação de absorbância para concentração em porcentagem de corante, com objetivo de identificar quanto degradou/removeu o corante azul de metileno da solução. A Figura 27 traz a comparação da atividade fotocatalítica dos materiais M1 (amostras B e C), M2 e P25.



**Figura 27: Variação de concentração do corante em relação ao tempo de reação fotocatalítica para cada catalisador**

Observando-se a Figura 27, pode-se constatar que a capacidade fotocatalítica de cada catalisador pode ser interpretada mais facilmente pela porcentagem de degradação em função do tempo. Inicialmente os materiais M1 (B) e P25 tiveram degradação do corante rapidamente nos primeiros minutos, até um ponto onde ocorre a adsorção do corante no meio e posteriormente continua dessorção até um ponto de maior degradação do mesmo. Já os materiais M1 (C) e M2 apresentaram bons resultados na absorvância nos primeiros 3 minutos\* (sem luz), possivelmente devido a processos de adsorção do corante sobre as partículas do catalisador, e em seguida ocorre desorção do corante no meio e após 12 min a degradação é constante até 30 min, logo, todos materiais tiveram a ocorrência de adsorção e dessorção do corante durante os ensaios.

O ensaio que representa a fotólise mostrou ser ineficaz na degradação do corante azul de metileno, pois ao observar seus pontos na Figura 27, observa-se que sua concentração permaneceu praticamente constante durante todo o experimento, logo, comparando os resultados obtidos com o material de referência (P25), pode-se dizer que o catalisador comercial P25 teve melhor degradação do corante, em seguida o material M1, referente as amostras B e C obtiveram degradação bastante parecidos. O material M2 também teve bom resultado na degradação, mas não foi tão eficaz quanto aos já citados anteriormente. E por último encontra-se a fotólise, a qual não se utiliza de catalisador pois o processo de degradação do corante ocorre apenas com a emissão de luz, explicando assim sua ineficiência nesta comparação.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com o desenvolvimento deste trabalho pode-se concluir que o Método dos Precursores Poliméricos se mostrou eficiente para a obtenção dos materiais catalisadores, os quais, obtiveram as fases anatase e rutilo, ambas desejáveis para que os materiais possuíssem boa atividade fotocatalítica. Este método apresenta uma alternativa simples, possuindo maior interação entre os reagentes, temperaturas amenas na realização do procedimento e alto índice de pureza do material obtido.

As análises de DRX das amostras, mostraram que além das fases anatase e rutilo obtidos separadamente em quatro diferentes temperaturas de calcinação, ocorreu também a formação de uma fase cristalina de anatase juntamente com o rutilo em menor proporção em duas amostras B e C do material M1, os quais, se diferenciavam apenas pela temperatura de calcinação.

Por intermédio do MEV, verificou-se que as amostras são constituídas por aglomerados em forma de placas irregulares de aspecto liso heterogêneas, com aparência rígida e grande variação de tamanhos. As partículas formadas foram obtidas em diferentes temperaturas de calcinação, o que, não modificou a morfologia das mesmas.

A partir da técnica de espectrometria UV-Vis, pode-se ter uma prévia noção de qual material possuiu melhor resultado na degradação do corante azul de metileno. Observando as variações de absorbância de cada material, conclui-se que os materiais analisados possuíram bons resultados quando comparado com o catalisador comercial P25. O material M1 referente a amostra B, apresentou degradação rápida dentro dos seis primeiros minutos, após ocorreu o processo de adsorção e dessorção mas logo em seguida seguiu-se a degradação do corante até completar 30 min de reação, obtendo-se uma diminuição significativa na absorbância, significando que o processo de degradação obteve sucesso. Já a amostra C dessorveu nos primeiros minutos e posteriormente iniciou a degradação. O material M2 também se mostrou eficaz no processo de fotocatalise, ocorrendo de forma bastante similar a amostra C do material M1.

Conclui-se por meio deste trabalho que os materiais sintetizados pelo método dos Precursores Poliméricos tiveram bons resultados, mas não obtiveram resultados

melhores que o catalisador comercial P25, no entanto o material M1 da amostra B teve um bom resultado, seguido da amostra B e por último o material M2.

## 7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão de continuação de pesquisa na área de síntese e caracterização de dióxidos de titânio, faz-se necessário caracterizar os materiais obtidos por outras técnicas, afim de obter maior detalhamento das características do mesmo, tais como, Refinamento por Rietveld, curva de adsorção de nitrogênio por BET, adsorção e dessorção de gás amônia e CO<sub>2</sub> em temperatura controlada para verificar sítios ácidos e básicos. Também depois da aplicação do material em fotocatalise heterogênea seria interessante o desenvolvimento cinético, ou seja, velocidade de reação e tempo de meia vida.

Sugere-se a realização de ensaios de fotocatalise heterogênea com o auxílio de O<sub>2</sub>, verificando o efeito do aumento da presença de oxigênio dissolvido na solução e também haver comparação dos valores das constantes de velocidade encontrados.

## REFERÊNCIAS

ALMEIDA, Maurício K. de. **Fotocatálise Heterogênea Aplicada Na Degradação Do Corante Rodamina-B Utilizando Nanopartículas De Dióxido De Titânio**. 2011. 97f. Dissertação (Mestre em Tecnologia Ambiental) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental, Santa Cruz do Sul, 2011.

BELTRAME, Leocádia. T. C. **Sistemas Microemulsionados Aplicados à Remoção da Cor de Efluentes Têxteis**. 2006. 184 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia, Natal, RN, 2006.

BRITO, S. L. M.; GOUVÊA, D. Caracterização Superficial de Nanopartículas BaTiO<sub>3</sub> Preparado Pelo Método dos Precursores Poliméricos. **Cerâmica 56**. São Paulo 228-236. 2010.

CARRENO, Neftalí L. V. et al. Síntese, Caracterização e Estudo das Propriedades Catalíticas e Magnéticas de Nanopartículas de Ni Dispersas em Matriz Mesoporosa de SiO<sub>2</sub>. **Química Nova**. São Carlos v. 25, n. 6, p. 935–942, mar. 2002.

CERVANTES, Thiago N. M.; ZAIA, Dimas A M.; SANTANA, Henrique. Estudo da fotocatalise heterogênea sobre Ti/TiO<sub>2</sub> na descoloração de corantes sintéticos. **Química Nova**. Londrina v. 32, n. 9, p. 2423–2428, out. 2009.

COHEN, M. H. Oxydation de Faibles Concentrations de Vapeurs Organiques (COV) par Photocatalyse Hétérogène. **Mémoire** (Maîtrise en génie chimique). Université de Montréal. Mémoire (Maîtrise en génie chimique). Universidade de Montréal, 2004.

COSTA, A. C. F. M. et al. Síntese e Caracterização de Nanopartículas de TiO<sub>2</sub>. **Cerâmica 52**, Campina Grande, v. 52, n. 324, p. 255–259, 2006. Disponível em <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0366-69132006000400007](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132006000400007)> Acesso em: 18 abr, 2016.

DALLAGO, Rogério M.; SMANIOTTO, Alessandra; OLIVEIRA, Luiz C. A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. **Química Nova**. Lavras-MG, v. 28, n. 3, p. 433–437, fev. 2005.

Ferreira Ivete V. L.; Daniel Luiz A. Fotocatálise Heterogênea com TiO<sub>2</sub> Aplicada ao Tratamento de Esgoto Sanitário Secundário. **SciELO**, São Carlos, v. 9, p. 335–342,

out. 2004. Disponível em <  
[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1413-41522004000400011](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-41522004000400011) >  
Acesso em: 18 abr. 2016.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, V. B. Fixação do Corante A forma de fixação da molécula do corante a essas fibras geralmente é feita em solução aquosa e pode envolver basicamente. **Química Nova**. Araraquara, SP, v. 23, n. 1, p. 71–78, mar. 2000.

HANZL, Eiwalt R. de. **Novas Rotas de Síntese de Óxido de Titânio e Mistos Titânio-Zircônio Mesoestruturados Via Método Sol-Gel por Template com Surfactantes**. 2009. 105 f. Dissertação (Química Inorgânica). Programa de Pós - Graduação em Química Inorgânica, São Paulo. Universidade de São Paulo, 2009. Disponível em: < <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/46/46134/tde-26042010-133048/pt-br.php>> Acesso em: 12 set, 2016.

MAILLARD-DUPUY, C.; GUILLARD, C.; PICHAT, P.; **NEW J. CHEM.** 1994, 18, 941.  
MALISKA, Ana M. **Microscopia Eletrônica de Varredura**. 97 f. Apostila. Univesidade Federal de Santa Catarina, 2000.

MARTINS, Leonardo M. de. **Estudo da Aplicação de Processos Oxidativos Avançados no Tratamento de Efluentes Têxteis Visando o seu Reúso**. 2011. 109 f. Dissertação (Mestrado) - Programa Regional de Pós-graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente, Teresina. Universidade Federal do Piauí, 2011. Disponível em:  
<<http://www.leg.ufpi.br/subsiteFiles/mestambiente/arquivos/files/DISSERTA%C3%87%C3%83O%20-%20LEONARDO%20MADEIRA.pdf>> Acesso em: 21 abr, 2016.

MURUGESAN, K.; NAM, et al. Decolorization of reactive dyes by a thermostable laccase produced by *Ganoderma lucidum* in solid-state culture. **Enzyme and Microbial Technology**, v.40, p. 1662-1672, 2007.

NERIS, Alex D. M. de. **Atividade fotocatalítica do TiO<sub>2</sub> e do sistema core-shell CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>TiO<sub>2</sub> obtidos pelo método Pechini modificado**. 2014. 85 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós - Graduação em Química da Universidade Federal de Paraíba, João Pessoa, 2014. Disponível em: <  
[http://www.quimica.ufpb.br/posgrad/dissertacoes/Dissertacao\\_Alex\\_M\\_Neri.pdf](http://www.quimica.ufpb.br/posgrad/dissertacoes/Dissertacao_Alex_M_Neri.pdf)>  
Acesso em: 20 abr, 2016.

NOGUEIRA, Raquel F. P.; JARDIM, Wilson F. A Fotocatálise Heterogênea E Sua Aplicação Ambiental. **Química Nova**. Campinas, v. 2, n. 1, p. 69–72, jul.1998.

OLIVEIRA, Ana P. M.; SARON, Alexandre. Fotocatálise Heterogênea com a Utilização de Luz Solar na Degradação do Azul de Metileno. Iniciação - Revista de Iniciação Científica, **Tecnológica e Artística**. São Paulo, Vol. 4 no 2, ago. 2014 Edição Temática em Sustentabilidade.

RIBEIRO, P. C. et al. Fotocatálise do Corante Vermelho de Metila com  $TiO_2$  Obtido pelo Método Pechini. **Matéria**, Campina Grande. v. 17, n. 2, pp. 988 – 996, abr. 2012.

SALEIRO, G. T. et al. Avaliação das Fases Cristalinas de Dióxido de Titânio Suportado em Cerâmica Vermelha. **Cerâmica 56**, Rio de Janeiro. v. 56, p. 162–167, 2010.

SANTOS, Silvanice A. L. et al. **Síntese e Caracterização de Pós de  $TiO_2$  Modificados com Silício e Zircônio Preparados Pelo Método Sol-Gel**. Naviraí, 2011.

SANTOS, Simone. Impacto Ambiental Causado pela Indústria Têxtil. **Encontro Nacional de Engenharia de Produção**. Florianópolis, Santa Catarina, v. 17, 1997.

SERAFIM, Jéssica A. et al. Vanadato de Bismuto Sintetizado por Combustão em Solução na Presença de Diferentes Combustíveis: Síntese, Caracterização e Estudo da Atividade Fotocatalítica. **Química Nova**. Londrina, vol. 37, no. 7, 1158-1164, jul. 2014.

SILVA FILHO, Heraldo Antunes; et al. Ensaio de Toxicidade e Remoção de Corantes Têxteis por Processo Biológico. II Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica. João Pessoa – PB – 2007.

SILVA, Maria C. **Degradação de Corantes e Remediação de Efluentes Têxteis por Extrato Bruto de Peroxidase de Nabo**. 2011.135 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Lavras, Lavras 2011.

TEIXEIRA, Cláudia P. D. A. B.; JARDIM, Wilson D. F. **Processos Oxidativos Avançados**. Caderno Temático. Campinas, v. 03, ago. 2004.