

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA**

CRISTIELEN RIZZON MASSAROLI

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE TiO_2 E APLICAÇÃO NA DEGRADAÇÃO
FOTOCATALÍTICA DO CORANTE AMARELO REATIVO BF-4G**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

PATO BRANCO

2019

CRISTIELEN RIZZON MASSAROLI

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE TiO₂ E APLICAÇÃO NA
DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO CORANTE AMARELO
REATIVO BF-4G**

Trabalho de Conclusão de Curso como
requisito parcial para a conclusão do
Curso Bacharelado em Química –
habilitação bacharelado da UTFPR –
Campus Pato Branco.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Brackmann.
Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Elídia
Aparecida Vetter Ferri.

PATO BRANCO

2019

TERMO DE APROVAÇÃO

O trabalho de diplomação intitulado síntese e caracterização de TiO_2 e aplicação na degradação fotocatalítica do corante amarelo reativo BF-4G foi considerado APROVADO de acordo com a ata da banca examinadora N° 5.1.2019-B de 2019.

Fizeram parte da banca os professores.

Rodrigo Brackmann

Orientador

Edilson da Silva Ferreira

Membro da Banca

Leandro Zatta

Membro da Banca

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Rosangela Rizzon e Paulo Cesar Begnini pelo apoio emocional, cuidado, amor e carinho durante o curso, que foram fundamentais para minha chegada até aqui.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, aos amigos e principalmente a minha família pelo apoio para a minha chegada ao fim desta caminhada.

Ao meus pais, Paulo Cesar Begnini e Rosangela Rizzon, a minha irmã Tainara Paula Begnini, meu cunhado Joelson Petroski e o grande amor da minha vida, minha sobrinha Maria Valentina por todo amor e carinho.

A minha melhor amiga Ana Caroline Silvestro, que esteve ao meu lado desde o início do curso, compartilhando sorrisos, alegrias, conselhos e muitos choros. Ao amigo que encontrei no decorrer do curso Marcelo Luis Kuhn Marchioro, por sua amizade, dedicação e muita paciência. Gostaria de agradecer pela força que os dois me deram, pois sem eles não teria chegado até aqui. Também gostaria de agradecer a minha amiga Débora Dahmer pelos abraços que me confortaram nos momentos difíceis.

E por fim, agradeço ao meu Professor orientador Doutor Rodrigo Brackmann, pelos ensinamentos e apoio que foram essenciais, gostaria de agradecer pela atenção e conselhos. E também a minha co-orientadora Doutora Elidia Aparecida Vetter Ferri, por todo conhecimento e ajuda que foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho e para minha formação.

E a todos os meus colegas e professores que de alguma forma contribuíram no decorrer destes anos.

EPÍGRAFE

“A menos que modifiquemos a nossa maneira de pensar, não seremos capazes de resolver os problemas causados pela forma como nos acostumamos a ver o mundo”.

Albert Einstein

RESUMO

MASSAROLI, Crístielen R. Síntese e caracterização de TiO_2 e aplicação na reação de degradação fotocatalítica do corante amarelo reativo BF-4G. 2019. 70 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Química), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2019.

O TiO_2 tem sido amplamente investigado para a remoção de poluentes dos mais diversos tipos de efluentes. Trata-se de um material que apresenta diversas estruturas cristalinas, reduzida toxicidade, baixo custo e estabilidade térmica e fotoquímica, com potencial para aplicação em fotocatalise heterogênea por possuir alta capacidade de degradação de poluentes em soluções aquosas. O TiO_2 é encontrado em três diferentes estruturas cristalinas: anatase, rutilo e bruquita, sendo as duas primeiras as que apresentam maior atividade fotocatalítica. Neste sentido, o presente estudo teve como objetivo estudar a influência da temperatura de calcinação sobre as propriedades morfológico-estruturais do TiO_2 e avaliar a sua eficiência na reação de degradação fotocatalítica do corante amarelo reativo BF-4G utilizado na indústria têxtil. O TiO_2 foi sintetizado pelo método dos precursores poliméricos e calcinado nas temperaturas de 500, 700 e 900 °C. Os óxidos obtidos foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura com detectores de energia dispersiva de raios X (MEV-EDS), espectroscopia fotoacústica, espectroscopia de infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR) e ponto de carga zero (PCZ). A temperatura de calcinação teve influência significativa nas propriedades físico-químicas do TiO_2 . O aumento da temperatura de calcinação resultou em um aumento do tamanho de cristalito e também da proporção da fase rutilo em relação à fase anatase. Verificou-se que a temperatura de 500 °C não foi suficientemente elevada para eliminar a totalidade da matéria orgânica presente no polímero precursor do TiO_2 . Os valores de energia de *band gap* determinados para o TiO_2 calcinado a 500, 700 e 900 °C foram, respectivamente, de 3,0 eV; 2,9 e 3,80 eV; e 3,0 e 3,98 eV. O aumento da temperatura de calcinação resultou em uma redução do valor do ponto de

carga zero do TiO₂. A morfologia dos óxidos foi característica de aglomerados não uniformes e de formato irregular. Avaliou-se a degradação do corante pela fotólise (ausência de fotocatalisador, apenas ação da radiação ultravioleta), em que se verificou 92% de descoloração da solução sintética em 120 minutos de reação. Em seguida, investigou-se a performance do TiO₂ sintetizado e calcinado a 700 °C. Os resultados mostraram que o processo de adsorção (ausência de radiação ultravioleta, apenas ação da presença do fotocatalisador) não foi eficiente para a descoloração, resultando em uma redução de cor de apenas 13%, no entanto o processo fotocatalítico (empregando fotocatalisador e radiação ultravioleta) resultou em uma descoloração de 98,6% em 120 minutos de reação, caracterizando um processo eficiente de descoloração da solução sintética do corante amarelo reativo BF-4G. Um modelo de cinética de pseudo-primeira ordem se ajustou adequadamente aos dados experimentais obtidos nesse trabalho.

Palavras-chave: fotocatalise heterogênea, dióxido de titânio, corante amarelo reativo BF-4G.

ABSTRACT

MASSAROLI, Crístielen R. Synthesis and characterization of TiO₂ and application in the photocatalytic degradation reaction of BF-4G reactive yellow dye. 2019. 70 f. Completion of Course Work (B.A in Chemistry), Federal University of Technology - Paraná. Pato Branco, 2019.

TiO₂ has been extensively investigated for the removal of pollutants from the most diverse types of effluents. It is a material that presents several crystalline structures, low toxicity, low cost and good thermal and photochemical stability, with potential for application in heterogeneous photocatalysis because it has high capacity of degradation of pollutants in aqueous solutions. TiO₂ is found in three different crystalline structures: anatase, rutile and brookita, the first two being the ones with the highest photocatalytic activity. In this sense, the present study had as objective to study the influence of the calcination temperature on the morphological-structural properties of TiO₂ and to evaluate its efficiency in the photocatalytic degradation reaction of the BF-4G reactive yellow dye used in the textile industry. TiO₂ was synthesized by the polymeric precursor method and calcined at temperatures of 500, 700 and 900 °C. The obtained oxides were characterized by X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy with X-ray dispersive energy detectors (SEM-EDS), photoacoustic spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and point of zero charge (PZC). The calcination temperature had a significant influence on the physicochemical properties of TiO₂. The increase of the calcination temperature resulted in an increase of the crystallite size and also of the ratio of the rutile related to the anatase phase. It was found that the temperature of 500 °C was not high enough to eliminate all of the organic matter present in the precursor polymer of TiO₂. The band gap energy values determined for the TiO₂ calcined at 500, 700 and 900 °C were, respectively, 3.0 eV; 2.9 and 3.80 eV; and 3.0 and 3.98 eV. The increase of the calcination temperature resulted in a reduction of the value of the point of zero charge value for TiO₂. The morphology of the oxides was characteristic of non-uniform agglomerates of irregular shape. The degradation of the dye was evaluated by photolysis (absence of photocatalyst, only action of ultraviolet radiation), in which 92% discoloration of the synthetic solution

occurred in 120 minutes of reaction. Then, the performance of TiO₂ calcined at 700 °C was investigated. The results showed that the adsorption process (absence of ultraviolet radiation, only action of the photocatalyst) was not efficient for the discoloration, resulting in a color reduction of only 13%, however the photocatalytic process (using photocatalyst and ultraviolet radiation) resulted in 98.6% of discoloration after 120 minutes of reaction, characterizing an efficient process of decolorizing of the synthetic solution of the BF-4G reactive yellow dye. A pseudo-first order kinetics model was adequately fitted to the experimental data obtained in this work.

Key words: heterogeneous photocatalysis, titanium dioxide, BF-4G reactive yellow dye.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 – Representação da a) estrutura para fase rutilo do dióxido de titânio; b) estrutura da fase anatase do dióxido de titânio e c) estrutura para fase broquita do dióxido de titânio. | 19 |
| Figura 2 - Esquema simplificado para a fotoativação de um semicondutor..... | 21 |
| Figura 3 - Esquema da reação do método dos precursores poliméricos..... | 22 |
| Figura 4 - Estrutura do corante amarelo reativo BF-4G..... | 25 |
| Figura 5 - Fluxograma das atividades desenvolvidas no trabalho: síntese, caracterização e avaliação fotocatalítica do TiO ₂ | 26 |
| Figura 6 - Aparatos utilizados na síntese: (a) solução homogênea de citrato de titânio, (b) reação de poliesterificação e (c) resina polimérica formada. | 32 |
| Figura 7 - "Puff.": material após a primeira calcinação: (a) material não macerado, (b) material obtido após a maceração..... | 33 |
| Figura 8 - Óxidos Ti500, Ti7000 e Ti900 sintetizados pelo método dos precursores poliméricos..... | 34 |
| Figura 9 - Difratogramas do TiO ₂ sintetizado pelo método dos precursores poliméricos e calcinado em três diferentes temperaturas (Ti500, Ti700 e Ti900)..... | 34 |
| Figura 10 - Difratogramas do TiO ₂ sintetizado pelo método dos precursores poliméricos e calcinado a 500 °C (Ti500) refinado pelo método de Rietveld. | 37 |
| Figura 11 -Difratogramas do TiO ₂ sintetizado pelo método dos precursores poliméricos e calcinado a 700 °C (Ti700) refinado pelo método de Rietveld. | 38 |
| Figura 12 - Difratogramas do TiO ₂ sintetizado pelo método dos precursores poliméricos e calcinado a 900 °C (Ti900) refinado pelo método de Rietveld. | 38 |
| Figura 13 - Células unitárias das fases (a) rutilo, (b) anatase geradas pelo software FpStudio Ver-2.0 com os parâmetros obtidos pelo método para a amostra Ti700..... | 39 |
| Figura 14 - Porcentagem de rutilo calculado pelos métodos de Spurr e de Rietveld para as amostras Ti500, Ti700 e Ti900. | 40 |
| Figura 15 - Espectro de Infravermelho referente ao TiO ₂ calcinado a 500 °C. | 41 |

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 16 - Espectro de Infravermelho referente ao TiO ₂ calcinado a 700 °C. | 42 |
| Figura 17 - Espectro de Infravermelho referente ao TiO ₂ calcinado a 900 °C. | 42 |
| Figura 18 - Imagens de MEV para a amostra Ti500 com ampliações de 200, 500 e 1000x. | 44 |
| Figura 19 - Imagens de MEV para a amostra Ti700 com ampliações de 200, 500 e 1000x. | 44 |
| Figura 20 - Imagens de MEV para a amostra Ti900 com ampliações de 200, 500 e 1000x. | 44 |
| Figura 21 - - Imagens de MEV-EDS da estrutura Ti500 sintetizada pelo método dos precursores poliméricos. | 45 |
| Figura 22 - Espectro de EDS para a amostra Ti500. | 45 |
| Figura 23 - Imagens de MEV-EDS da estrutura Ti700 sintetizada pelo método dos precursores poliméricos. | 46 |
| Figura 24 - Espectro de EDS para a amostra Ti700. | 46 |
| Figura 25 - Imagens de MEV-EDS da estrutura Ti900 sintetizada pelo método dos precursores poliméricos. | 46 |
| Figura 26 - Espectro de EDS para a amostra Ti900. | 47 |
| Figura 27 - Espectros fotoacústicos (PA) das amostra de TiO ₂ calcinadas em diferentes temperaturas. | 48 |
| Figura 28 - Fase do sinal (PA) para as amostras Ti500, Ti700 e Ti900. | 49 |
| Figura 29 - Determinação da energia de band gap da amostra Ti500 pelo método linear. | 50 |
| Figura 30 - Determinação da energia de band gap da amostra Ti500 pelo método da derivada. | 50 |
| Figura 31 - Determinação da energia de band gap da amostra Ti700 pelo método linear. | 51 |
| Figura 32 - Determinação da energia de <i>band gap</i> da amostra Ti900 pelo método linear. | 51 |
| Figura 33 - Ponto de carga zero das amostras Ti500, Ti700 e T900. | 54 |
| Figura 34 - Espectro de varredura UV-Vis para solução de corante sintético Amarelo Reativo BF-4G. | 55 |
| Figura 35 - Espectro de varredura UV-Vis da solução sintética de corante amarelo reativo BF-4G durante o processo de fotólise. | 56 |

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 36 - Porcentagem de descoloração da solução sintética do corante amarelo reativo BF-4G através do processo de fotólise. | 57 |
| Figura 37 - Espectros de varredura UV-Vis da solução sintética de corante amarelo reativo BF-4G registrados ao longo do processo de adsorção do corante sobre o óxido Ti700. | 58 |
| Figura 38 - Porcentagem de descoloração da solução sintética do corante amarelo reativo BF-4G por meio de processo de adsorção sobre a superfície da amostra Ti700. | 59 |
| Figura 39 - Espectros de varredura UV-Vis da solução sintética do corante amarelo reativo BF-4G durante o processo de fotocatalise heterogênea, empregando-se a amostra Ti700 como semicondutor..... | 60 |
| Figura 40 - Porcentagem de descoloração da solução sintética do corante amarelo reativo BF-4G por meio do processo de fotocatalise heterogênea, empregando-se o óxido Ti700 como fotocatalisador. | 61 |
| Figura 41 - Comparação da porcentagem de descoloração da solução sintética de corante reativo BF-4G por meio dos processos de fotólise e fotocatalise heterogênea..... | 61 |
| Figura 42 - Ajuste do modelo cinético de pseudo-primeira ordem aos dados experimentais obtidos durante o processo de degradação fotocatalítica do corante amarelo reativo BF-4G empregando-se o semicondutor Ti700. ... | 63 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1 - Dados cristalográficos do TiO ₂ obtido após calcinação a 500, 700 e 900 °C calculados com base nos planos (101) para anatase e (110) para rutilo..... | 35 |
| Tabela 2 - Porcentagem mássica de anatase e rutilo calculada pela equação de Spurr..... | 37 |
| Tabela 3 -Dados cristalográficos do TiO ₂ obtido após calcinação a 500, 700 e 900 °C obtidos pelo método de Rietveld com base nos planos (101) para anatase e (110) para rutilo..... | 39 |
| Tabela 4 - Valores estequiométricos estimados pela análise de EDS para Ti500, Ti700 e Ti900..... | 47 |
| Tabela 5 - Valores de band gap obtidos utilizando o método linear e o método da derivada para os óxidos Ti500, Ti700 e Ti900 sintetizados pelo método dos precursores poliméricos..... | 52 |

SUMÁRIO

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO | 15 |
| 2 OBJETIVOS | 17 |
| 2.1 OBJETIVO GERAL | 17 |
| 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 17 |
| 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 18 |
| 3.1 DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO ₂) | 18 |
| 3.2 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA | 20 |
| 3.3 MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS..... | 21 |
| 3.4 CORANTES..... | 23 |
| 3.4.1 Corantes Reativos | 24 |
| 4 MATERIAIS E MÉTODOS | 26 |
| 4.1 SÍNTESE | 26 |
| 4.2 CARACTERIZAÇÃO..... | 27 |
| 4.2.1 Difractometria de raios X (DRX)..... | 27 |
| 4.2.2 Espectroscopia de infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR) ... | 28 |
| 4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura com detectores de energia dispersiva de raios X (MEV-EDS) | 29 |
| 4.2.4 Espectroscopia Fotoacústica | 29 |
| 4.2.5 Ponto de Carga Zero (PCZ) | 29 |
| 4.3 FOTÓLISE E AVALIAÇÃO FOTOCATALÍTICA | 30 |
| 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 32 |
| 5.1 SÍNTESE | 32 |
| 5.2 DRX..... | 34 |
| 5.3 FTIR..... | 41 |
| 5.4 MEV-EDS | 43 |
| 5.5 ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA | 47 |
| 5.6 PONTO DE CARGA ZERO (PCZ) | 52 |
| 5.7 TESTES DE FOTÓLISE, ADSORÇÃO E FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA | 55 |
| 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS | 64 |
| REFERÊNCIAS | 65 |

1 INTRODUÇÃO

É de amplo conhecimento que a taxa de poluição global vem aumentando nos últimos anos. Vários fatores como o desenvolvimento industrial, a agricultura, urbanização entre outros, contribuem para a contaminação do solo, água e ar (LEONARDO, 2001).

A contaminação dos meios hídricos se tornou uma grande preocupação uma vez que afeta diretamente o desenvolvimento humano. Os meios hídricos vêm sendo contaminados através de diversos tipos de poluentes como os resíduos industriais (LEONARDO, 2001).

Dentre as indústrias que mais poluem os meios hídricos, pode-se destacar as indústrias têxteis, que liberam grandes volumes de efluentes em cursos d'água como rios, mananciais e outros. Os efluentes das indústrias têxteis, em sua maioria, são compostos por corantes, que muitas vezes apresentam alta eficiência no processo de tingimento, porém devido às suas características químicas, quando dispersos no ambiente, são altamente danosos (Kunz et al., 2002).

Corantes, quando dispersos em rios e mananciais, não sofrem os processos de degradação natural como o que ocorre com resíduos orgânicos biodegradáveis, desta forma continuam dispersos no efluente podendo causar danos à flora e à fauna local (Kunz et al., 2002).

Nesse contexto, vários métodos vêm sendo estudados com o objetivo de se reduzir a poluição causada pelos corantes. Os principais métodos estudados se baseiam na retirada do corante da solução através de métodos físicos: técnicas de adsorção e filtração e, químicos: degradação através de Processos Oxidativos Avançados (POA's) (Kunz et al., 2002).

As técnicas de adsorção e filtração se baseiam na adesão ou retenção dos corantes a um meio, fazendo o uso de carvão ativado, resinas de troca iônica, membranas, etc. Embora apresentem bons resultados, estes métodos não têm sido eficientes na degradação de corantes, pois estes apenas o transferem de fase.

A degradação de corantes através de POA's vem sendo estudada e tem apresentado bons resultados. Dentre os POA's, destaca-se a fotocatalise heterogênea, que consiste no uso de catalisadores, associados à radiação

eletromagnética (fótons), de forma a se degradar as moléculas do corante em moléculas mais simples e menos danosas (JARDIM et al., 1997).

A fotocatalise heterogênea tem como princípio a ativação de um semiconductor pela incidência de luz solar ou artificial. O semiconductor, por sua vez, é caracterizado por uma banda de valência, que será encarregada das reações de oxidação, e a banda de condução, que será encarregada das reações de redução (JARDIM et al., 1997).

A escolha do uso das estruturas das fases do dióxido de titânio como fotocatalisador se deu em função de o mesmo apresentar baixa toxicidade, baixo custo e elevada estabilidade e, segundo CARDOSO et al. (2010), o material é fotoestável e possui grande potencial de destruição de poluentes. Neste trabalho, obteve-se o dióxido de titânio pelo método dos precursores poliméricos, pois trata-se de um método barato e de fácil obtenção das fases fotocataliticamente ativas do TiO_2 (CARDOSO et al., 2010).

Diante das informações apresentadas, a execução deste trabalho visou estudar a eficiência do método dos precursores poliméricos na síntese do dióxido de titânio em suas fases anatase e rutilo para aplicação em fotocatalise heterogênea, mais especificamente na a degradação fotocatalítica do corante amarelo reativo BF-4G, amplamente empregado em indústrias têxteis e, dessa forma, desenvolver materiais que sejam usados no controle da poluição fluvial.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo geral a síntese e caracterização das propriedades morfológico-estruturais do TiO_2 e avaliar seu desempenho fotocatalítico na degradação do corante amarelo reativo BF-4G.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar o TiO_2 pelo método dos precursores poliméricos e calciná-lo em diferentes temperaturas (500, 700 e 900 °C) com o intuito de se obter diferentes propriedades morfológico-estruturais;
- Identificar as fases cristalinas dos óxidos e calcular o tamanho de cristalito para obter as informações cristalográficas utilizando a técnica de difratometria de raios X;
- Verificar a morfologia dos óxidos, a distribuição dos elementos na amostra e a composição química superficial utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura com detectores de energia dispersiva de raios X;
- Verificar as bandas de absorção dos materiais e estimar a sua energia de *band gap* utilizando a técnica de espectroscopia fotoacústica;
- Avaliar os grupamentos presentes na superfície das amostras utilizando a técnica de espectroscopia de infravermelho médio com transformada de Fourier;
- Avaliar o ponto de carga zero das amostras;
- Avaliar a eficiência do TiO_2 sintetizado na degradação fotocatalítica do corante amarelo reativo BF-4G.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO₂)

O dióxido de titânio (TiO₂) é um material que pode apresentar diversas formas, ou seja é um polimorfo Costa et al. (2006). Possui baixo custo é estável, sendo o composto mais utilizado como pigmento branco para fabricação de tintas Cardoso et al. (2010) e, tem sido muito estudado como material semicondutor devido a suas características semicondutoras e não toxicidade (ARAÚJO et al., 2018).

Segundo o mesmo autor, o TiO₂ é um material fotoestável, com grande potencial de interesse para a aplicação em fotocatalise, pois possui alta capacidade na atividade de destruição de poluentes em soluções aquosas.

O TiO₂ é encontrado em três diferentes estruturas cristalinas: anatase, rutilo e bruquita (GRANT, 1959). As fases mais utilizadas como fotocatalisador são a rutilo e a anatase (HEWER, 2016). Para a obtenção da fase cristalina da bruquita necessita de condições especiais, diminuindo o interesse da mesma em aplicações fotocatalíticas (COSTA et al., 2006).

TiO₂ na sua fase rutilo possui estrutura cristalina tetragonal, na sua fase anatase possui estrutura cristalina tetragonal e sua fase bruquita possui estrutura cristalina ortorrômbica. Na Figura 1, é possível se observar as fases cristalinas do dióxido de titânio: rutilo, anatase e bruquita, sendo a fase anatase a fase que possui maior atividade fotocatalítica (COSTA, 2011).

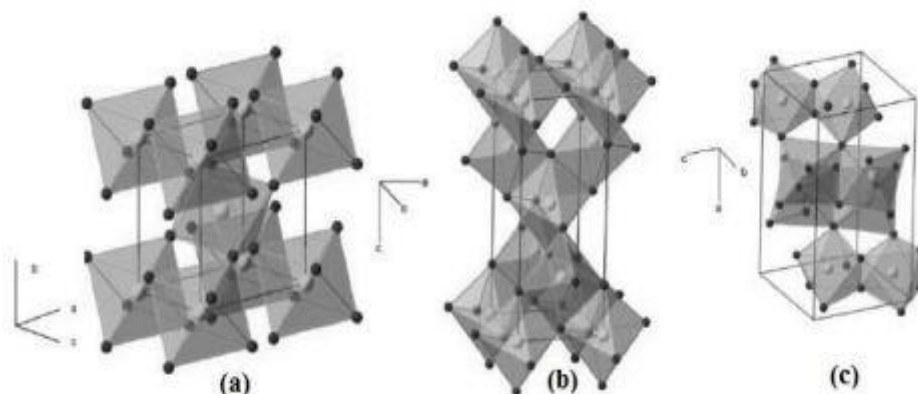


Figura 1 – Representação da a) estrutura para fase rutilo do dióxido de titânio; b) estrutura da fase anatase do dióxido de titânio e c) estrutura para fase bruquita do dióxido de titânio.

Fonte: COSTA (2011).

A transformação da fase anatase para a fase rutilo não ocorre em uma temperatura de transição específica, mas sim, em uma faixa de temperatura de 350 a 1175 °C (LUÍS et al., 2011).

As três fases do dióxido de titânio podem ser encontradas naturalmente como minerais ou podem ser obtidas sinteticamente em laboratório, porém somente as fases anatase e rutilo são produzidas de modo comercial (CARDOSO et al., 2010).

Segundo Silveira (2011), a fase anatase tem uma maior preferência na fotodegradação de compostos orgânicos, pois seu efeito fotoativo é maior do que na fase rutilo. Isso se deve a uma série de fatores como uma maior área superficial e uma complexa microestrutura cristalina que auxilia na separação de cargas impedindo a recombinação. Teixeira (2015) complementa que a combinação das duas fases aumenta a atividade fotocatalítica.

De acordo com Souza (2014), o TiO_2 possui energia de *band gap* de 3,2 eV e refere-se a comprimentos de ondas no espectro de infravermelho menores que 387 nm.

Diversos estudos utilizando como catalisador o TiO_2 estão sendo estudados, devido a sua alta a atividade fotocatalítica, por não ser tóxico e por possuir uma grande estabilidade química (JARDIM et al., (1997).

3.2 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Uma grande quantidade de poluentes químicos gerados por setores industriais são tóxicos e reduzem a atividade microbiana. Um exemplo são os corantes sintéticos que são utilizados nas indústrias têxtil que têm baixa fixação nas fibras, gerando resíduos, que apresentam um grande poder na contaminação da água potável, gerando um grande problema na saúde pública (MOURÃO et al., 2009).

Atualmente têm-se estudado e desenvolvido novos processos de tratamento de efluentes para diminuir o nível de contaminação ambiental. Entre os novos processos estudados para diminuir o nível de contaminantes, destacam-se os chamados “Processos Oxidativos Avançados” (POA's) (JARDIM et al., 1997).

O princípio dos POA's consiste na formação de radicais livres, principalmente radicais hidroxila ($\text{OH}\cdot$), por serem altamente reativos, não seletivos e com elevado potencial de oxidação. Os POA's podem ser classificados em dois sistemas: homogêneo e heterogêneo, em que ocorre a formação de radicais hidroxila com adição de luz ultravioleta ou sem adição de luz ultravioleta. Entre os POA's, a fotocatalise heterogênea o processo mais estudado (JARDIM et al., 1997) .

Por volta da década de 1970, a fotocatalise heterogênea passou a ser estudada com mais afinco. No ano de 1972, Fujishima e Honda desenvolveram um trabalho inovador utilizando o dióxido de titânio como catalisador, no qual conseguiram, através da oxidação da água em uma célula fotoquímica irradiada, obter oxigênio e hidrogênio (JARDIM et al., 1997).

O princípio da fotocatalise abrange a ativação de um semicondutor pela incidência de luz solar ou artificial. O semicondutor é caracterizado pela banda de valência (BV), encarregada pelas reações de oxidação, e pela banda de condução (BC), encarregada pelas reações de redução. O semicondutor mais utilizado é o dióxido de titânio para fotocatalise heterogênea. A região entre a banda de valência e a banda de condução é chamada de energia de bandgap ou banda proibida. A energia de bandgap determina a quantidade mínima de energia que deve ser absorvida para que o elétron consiga efetuar uma transição da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), ou seja,

de uma banda de menor energia para uma de maior energia. Esse processo de excitação eletrônica, gera elétrons (e^-) na banda de condução (BC) e lacunas (h^+) na banda de valência (BV). Na Figura 2, é possível observar a representação esquemática para a fotoativação de semicondutor (JARDIM et al.; 1997).

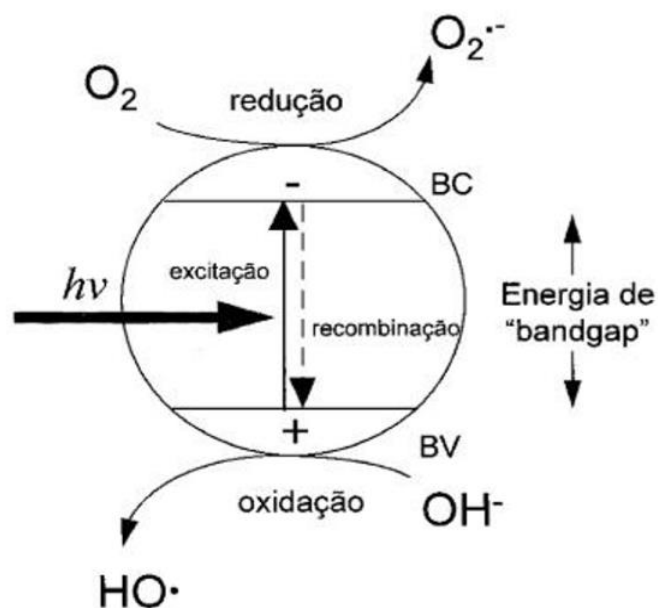


Figura 2 - Esquema simplificado para a fotoativação de um semicondutor.
Fonte: (JARDIM et al., 1997)

As lacunas apresentam valores de potenciais positivos. Essas hidroxilas serão geradas com auxílio do semicondutor que irá adsorver as moléculas de água em sua superfície e tem grande capacidade de degradar compostos orgânicos (JARDIM et al., 1997).

3.3 MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS

O método dos precursores poliméricos, foi desenvolvido e patenteado por Magio Pechini em julho de 1967. Esse método também é conhecido como método de Pechini (FAROU, 2011).

Para a formação do óxido de interesse utilizando-se o método dos precursores poliméricos, inicialmente gera-se um polímero pelo processo sol-gel, e calcina-se-o para a eliminação do material orgânico, obtendo-se, dessa

forma, o óxido de interesse. O método baseia-se na formação de uma resina polimérica, que é obtida a partir de um ácido hidroxicarboxílico, normalmente usa-se o ácido cítrico em solução aquosa com cátions dissolvidos em formas de sais que, formando um complexo, o citrato metálico. Esse complexo é misturado com um poliálcool, normalmente o etilenoglicol, e aquecido à temperatura compreendida na faixa de 80-100 °C, obtendo-se uma solução transparente. Mantém-se o aquecimento para a ocorrência de uma reação de poliesterificação entre o citrato metálico e o poliálcool visto que se trata de uma reação endotérmica, obtendo-se, dessa maneira, a resina polimérica. O objetivo do método é que os cátions metálicos sejam distribuídos por toda a ordenação polimérica (MOURÃO et al., 2009). A rota reacional que define o método dos precursores poliméricos é apresentada na Figura 3 (NERIS, 2014).

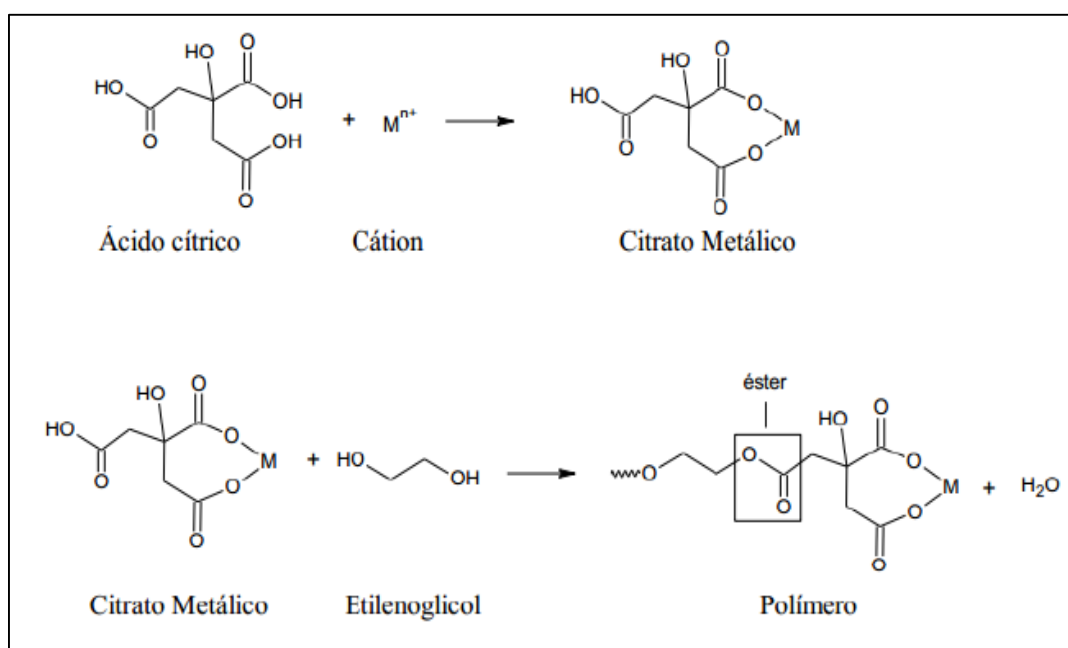


Figura 3 - Esquema da reação do método dos precursores poliméricos.

Fonte: NERIS, 2014.

Segundo Ribeiro et al. (2012), o método dos precursores poliméricos vem se destacando por proporcionar um maior controle da estequiometria e da morfologia das partículas, pois permite a utilização de diferentes temperaturas e diferentes proporções de ácido cítrico (AC) e cátions metálicos, gerando produtos nanométricos com somente uma fase. Segundo Mourão et al. (2009), quando se utilizam temperaturas superiores a 400 °C no tratamento térmico,

ocorre a formação de cristalitos ordenados e materiais com elevada cristalinidade.

Uma desvantagem do método dos precursores poliméricos é que, para a eliminação total da matéria orgânica, são empregadas temperaturas relativamente elevadas, resultando em um crescimento das partículas, fenômeno conhecido como sinterização (MOURÃO et al., 2009).

3.4 CORANTES

Os corantes interagem entre si através de diferentes forças intermoleculares, como Van der Waals, ligações de hidrogênio, forças iônicas, e em certas circunstâncias ligações covalentes (Needles, 1986).

Segundo Needles (1986), os corantes são classificados de acordo com diversas classificações, como o tipo de fibra em que são aplicados, a cor e sua a constituição química.

Ainda de acordo com Needles (1986), um esquema de classificação para corantes foi desenvolvido baseando-se no método de aplicação e, em menor grau, na constituição química da classe de corante. Essa classificação recebe designações da *Association of Textile Chemists na Colorists*:

- Corantes ácidos: São corantes de cadeia grande, contendo um ou mais grupos funcionais. Aplicados em fibras nitrogenadas como, lã, seda, couro e sintéticos modificados. São solúveis em água e possuem um caráter aniônico. Compreendem várias propriedades em relação ao tipo de tingimento, como, estabilidade durante o processo e diversidade na coloração;
- Corantes diretos: Penetram facilmente nas fibras e têm boa afinidade. Voltados para o tingimento de algodão. Permitem manejos adequados para a adição de cloreto ou sulfato de sódio;
- Corantes reativos: Sua principal característica é o grupo reativo que opera com os grupamentos hidroxílicos da celulose. São solúveis em água e, sua estrutura é dada por um grupo cromóforo que é responsável pela cor do produto. Utilizados em nylon e em fibras de celulose e proteínas;

- Corantes Catiônicos: Direcionados para aplicação em fibras acrílicas e em alguns casos seda, lã e acetato de celulose e fibras sintéticas. São sais catiônicos coloridos derivados de amina, solúveis em água;
- Corantes à tina (Vat Dyes): São insolúveis em água e possuem o grupo cetônico (C=O). Podem ser reduzidos na presença de uma base para formar um leuco solúvel em água e incolor do corante que é aplicado na fibra;
- Corantes de enxofre: São compostos com pontes dissulfídicas, com boa solidez, porém, não resistentes ao cloro. Insolúveis em água, no entanto, antes da aplicação à fibra são reduzidos na presença de base e reoxidados após o tingimento por oxigênio do ar ou por aplicação de um agente oxidante, como o peróxido de hidrogênio;
- Corantes dispersos: Insolúveis em água, possuem afinidade com fibras termoplásticas e hidrofóbicas, acetato, triacetato, nylon, poliéster, acrílico e outros sintéticos;
- Corantes naturais: São derivados de substâncias minerais, animais ou vegetais e geralmente são misturas complexas de materiais. Durante o processo de lavagem, ocorre a liberação de íons metálicos causando o tingimento. Esses corantes são úteis, apenas, em fibras naturais ou regeneradas.

3.4.1 Corantes Reativos

Apresentando elevada solubilidade em água, os corantes reativos estabelecem ligações covalentes com a fibra têxtil, as quais asseguram imobilidade na cor do tecido que passou pelo processo de tingimento. Desta maneira, os grupos funcionais que se encontram nas fibras têxteis sofrem reações de substituição e adição com os grupos funcionais específicos da molécula do corante. Os grupos azo e antraquinona são os dois principais grupos cromóforos encontrados nos corantes reativos (HUNGER, 2003; TAYLOR et al., 2001 citados por VIDART, 2013).

Para o tingimento ter uma boa eficácia, o grupo reativo dos corantes e as fibras precisam necessariamente possuir afinidade (NEEDLES, 1986).

O corante amarelo reativo BF-4G foi escolhido para o presente trabalho uma vez que é um dos mais utilizados pela indústria têxtil e, dessa forma, um dos que mais contribuem para a contaminação fluvial (NEEDLES, 1986). A molécula do corante amarelo reativo BF-4G está representada na Figura 4.

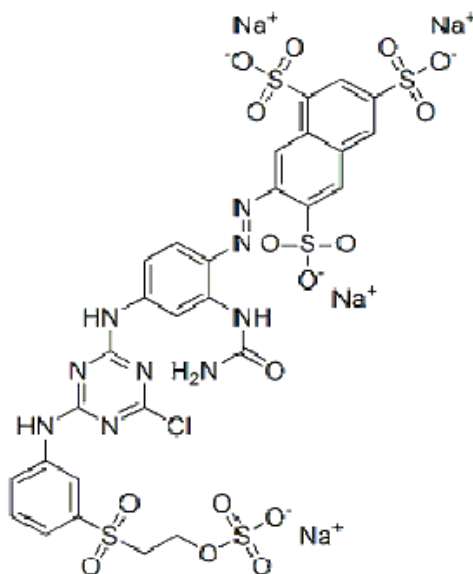


Figura 4 - Estrutura do corante amarelo reativo BF-4G.
Fonte: FILHO (2012).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O fluxograma das atividades experimentais desenvolvidas neste trabalho é apresentado na Figura 5. As seções subsequentes detalharão cada uma das etapas de síntese, caracterização e avaliação fotocatalítica mostradas no fluxograma.

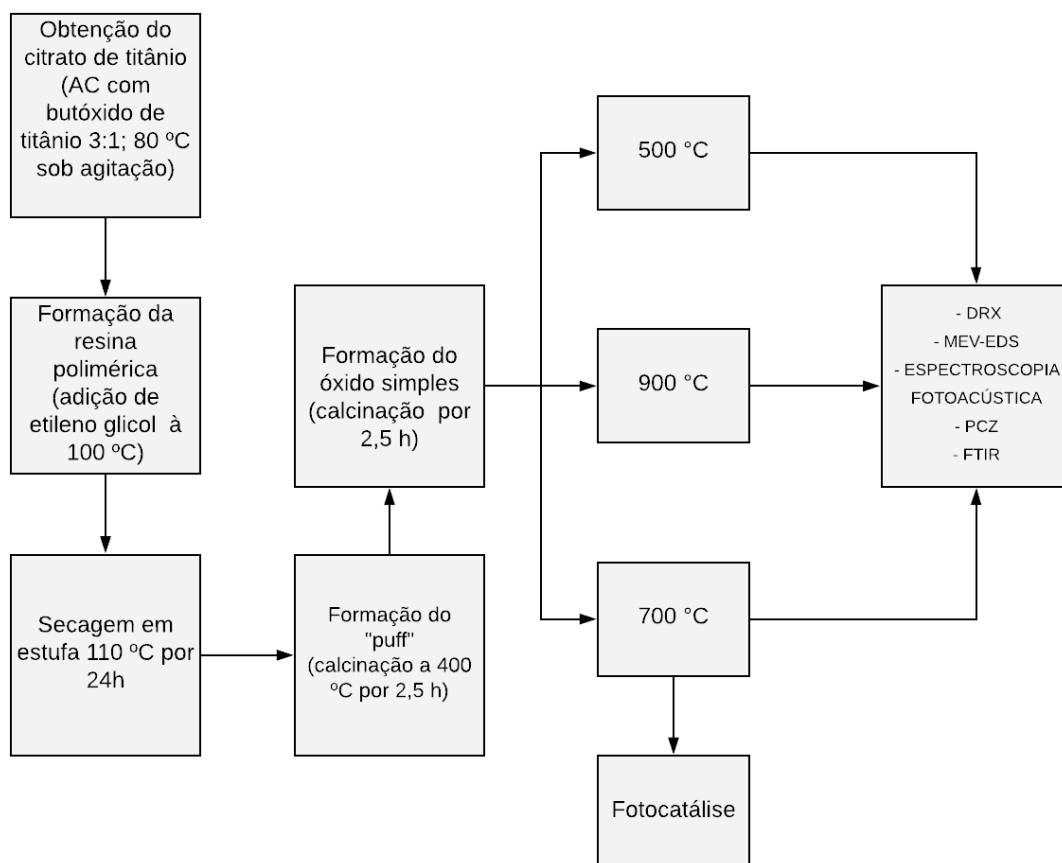


Figura 5 - Fluxograma das atividades desenvolvidas no trabalho: síntese, caracterização e avaliação fotocatalítica do TiO₂.

Fonte: Autoria própria.

4.1 SÍNTESE

Os materiais utilizados para a preparação do TiO₂ foram butóxido de titânio (IV) Ti(OCH₂CH₂CH₂CH₃)₄ 97% PA (Sigma-Aldrich), ácido cítrico monohidratado (AC) (C₆H₈O₇.H₂O) 99,5% PA (Dinâmica) e etilenoglicol (EG) (C₂H₆O₂) 99,5% PA (Proquímios).

O TiO_2 foi sintetizado pelo método dos precursores poliméricos (PECHINI, 1967). A obtenção da resina polimérica precursora dos óxidos se deu em duas etapas, sendo a primeira a complexação dos íons Ti^{4+} na estrutura do ácido cítrico (AC), por meio da mistura do AC com butóxido de titânio, obtendo-se, dessa maneira, o citrato de titânio. Foi empregada a proporção molar AC: Ti^{4+} de 3:1. Os reagentes foram misturados à temperatura ambiente e então aquecidos, sob agitação constante, a 80 °C, até a formação de um sistema homogêneo. A segunda etapa consistiu na adição lenta de EG à mistura à temperatura de 100 °C para promover a polimerização. Empregou-se uma razão molar EG/AC de 2/3. Após a adição do EG, teve início a reação de poliesterificação entre o citrato de titânio e o EG, que levou à formação de uma resina amarelada, que, após secagem, foi calcinada a 400 °C por 2,5 horas com aquecimento à taxa de 2 °C min^{-1} , gerando o chamado "puff".

O material calcinado foi desaglomerado em almofariz de ágata, peneirado em peneira de malha ABT nº 200 (74 μm) e calcinado novamente em três diferentes temperaturas: 500, 700 e 900 °C por 2,5 horas, sob taxa de aquecimento de 5 °C min^{-1} para eliminação da matéria orgânica e a formação do óxido simples TiO_2 .

O objetivo de se calcinar o material em três diferentes temperaturas foi a obtenção de diferentes propriedades (tamanho de cristalito, área superficial, morfologia, proporção entre as fases obtidas, entre outras) do TiO_2 .

4.2 CARACTERIZAÇÃO

4.2.1 Difractometria de raios X (DRX)

As fases cristalinas dos materiais obtidos após a calcinação nas diferentes temperaturas das resinas poliméricas sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos foram identificadas por DRX, empregando-se difratômetro de raios X Rigaku, modelo Miniflex, com fonte de radiação de cobre ($\text{CuK}\alpha$ $\lambda=1,5418$ Å), corrente de 15 mA e tensão de 40 kV, em intervalo de ângulo de Bragg de 3 a 90°, modo *step scan*, passo de 0,02° e tempo de 2 segundos por passo. A indexação das fases foi realizada por meio da

comparação dos difratogramas obtidos com os padrões de difração disponíveis no banco de dados ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) Os tamanhos de cristalito das diferentes fases obtidas foram determinados por meio da equação de Scherrer:

$$d = \frac{k\lambda}{\cos(\varphi)L} \quad (\text{Eq 1})$$

Onde d é o tamanho médio de cristalito, k (constante de Scherrer), coeficiente que depende da forma do cristalito (assumida 0,893), λ é o comprimento de onda da radiação utilizada, φ representa o ângulo de difração em radianos e L é a largura à meia altura do pico. As análises foram realizadas na Central de Análises da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), campus Pato Branco.

Os difratogramas obtidos foram refinados pelo método de Rietveld com o intuito de se obter as principais informações cristalográficas das fases obtidas e também para quantificar a proporção mássica entre elas. Os refinamentos foram realizados em *software* Fullprof Suite®, com interfaces gráficas WinPLOTR e FpStudio Ver-2.0. Este método foi proposto no final da década de 1960 por Hugo M. Rietveld, cristalógrafo holandês (Rietveld, 1969) e consiste no ajuste de um padrão de difração teórico de uma estrutura cristalina a um difratograma obtido experimentalmente empregando a abordagem do método dos mínimos quadrados (Schenkel et al., 2013).

4.2.2 Espectroscopia de infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR)

A análise dos grupamentos superficiais das amostras foi realizada por meio da técnica de FTIR, em equipamento Perkin Elmer FT-IR Frontier na faixa de número de onda de 400 a 4000 cm^{-1} , 32 acumulações e resolução de 1 cm^{-1} . As análises foram realizadas na Central de Análises da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), campus Pato Branco.

4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura com detectores de energia dispersiva de raios X (MEV-EDS)

A avaliação morfológica dos óxidos calcinados em diferentes temperaturas se deu por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura com detectores de energia dispersiva de raios X (MEV-EDS). As análises foram realizadas em equipamento Hitachi, modelo TM3000 na Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) campus Ponta Grossa.

4.2.4 Espectroscopia Fotoacústica

A técnica de espectroscopia fotoacústica foi aplicada na caracterização ótica dos materiais com o objetivo de se obter o valor da energia de *band gap* dos materiais, utilizando-se o método linear, que consiste na extrapolação de uma reta representada na Equação 2 até a interseção com o eixo x em $E_g = hv$, relacionando a energia do fóton incidente.

$$(\alpha(h\nu))^2 = A(h\nu - E_g) \quad (\text{Eq 2})$$

Onde α é o coeficiente de absorção, h é a constante de Planck com valor de $6,62607004 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-1}$, ν é a frequência de radiação e A , uma constante (GONZÁLEZ-BARRERO et al, 2010). Por conseguinte, o gráfico de α^2 em função da energia do fóton incidente fornece a energia de *band gap* (E_g) na interseção do eixo x quando $\alpha^2 = 0$. As análises foram realizadas na Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Ponta Grossa.

4.2.5 Ponto de Carga Zero (PCZ)

Essa técnica foi utilizada para avaliar o ponto de carga zero das amostras, ou seja, o valor de pH em que a carga superficial dos óxidos é nula. Para a determinação do PCZ, foram utilizados 50 mg dos óxidos sintetizados, que foram adicionados a 50 mL de uma solução de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. 12 suspensões de TiO_2 em solução aquosa de NaCl foram preparadas cujos

valores de pH foram inicialmente ajustados a 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12 utilizando-se soluções aquosas de NaOH e HCl 0,1 mol L⁻¹. Os experimentos foram conduzidos em incubadora tipo *shaker* com agitação de 180 rpm e temperatura ambiente, durante 24 horas e assim, ao final do experimento, foi determinado o pH final de cada solução e uma curva de pH inicial - pH final x pH inicial foi obtida para cada fotocatalisador. O valor do eixo das abcissas em que o valor de pH inicial - pH final = 0 corresponde ao PCZ. As análises foram realizadas nos laboratórios de Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), campus Pato Branco.

4.3 FOTÓLISE E AVALIAÇÃO FOTOCATALÍTICA

O desempenho fotocatalítico do TiO₂ sintetizado pelo método dos precursores poliméricos foi avaliado na reação de degradação do corante amarelo reativo BF-4G. Os testes foram realizados em reator fotocatalítico, que consiste de um béquer encamisado com fluxo de água para evitar o superaquecimento da solução durante o processo. O reator contém um agitador magnético com o objetivo de manter a homogeneidade da solução durante o processo, lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W utilizada como fonte de radiação para a reação de fotodegradação do corante.

Os testes fotocatalíticos foram realizados com tempo total de 120 minutos, com uma solução aquosa sintética do corante amarelo reativo BF-4G, com volume inicial de 200 mL e concentração do corante de 50 ppm, pH 3,68 e 0,13 g do catalisador TiO₂. Anteriormente ao processo de fotocátalise heterogênea em si, foi conduzido um estudo de adsorção, empregando-se as mesmas condições reacionais da fotocátalise, mas na ausência de radiação. Alíquotas foram retiradas a cada 5 minutos até um tempo total de 30 minutos e então a lâmpada de mercúrio 125 W foi ligada, iniciando-se o processo de fotocátalise heterogênea. Durante o processo fotocatalítico, alíquotas foram retiradas em intervalos de 5 minutos durante os primeiros 60 minutos reacionais, e então as próximas alíquotas foram retiradas em intervalos de 30 minutos até completar os 120 minutos de reação. As alíquotas foram filtradas em filtro Millipore de 0,45 micra e armazenadas em frascos de vidro na ausência de luz para impedir a fotólise do corante. Processos fotolíticos

(ausência de fotocatalisador) foram conduzidos com o intuito de se comparar a extensão da descoloração na presença e ausência de catalisador, processos fotocatalíticos e fofolíticos, respectivamente. Para determinação das concentrações de corante nas amostras, foi utilizado espectrofotômetro UV-Vis da marca Thermo Scientific, modelo Genesys 10S com comprimento de onda de 300 a 800 nm. As análises foram realizadas nos laboratórios de Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), campus Pato Branco.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SÍNTESE

Os óxidos TiO_2 foram sintetizados pelo método dos precursores poliméricos e calcinados conforme metodologia descrita anteriormente. As

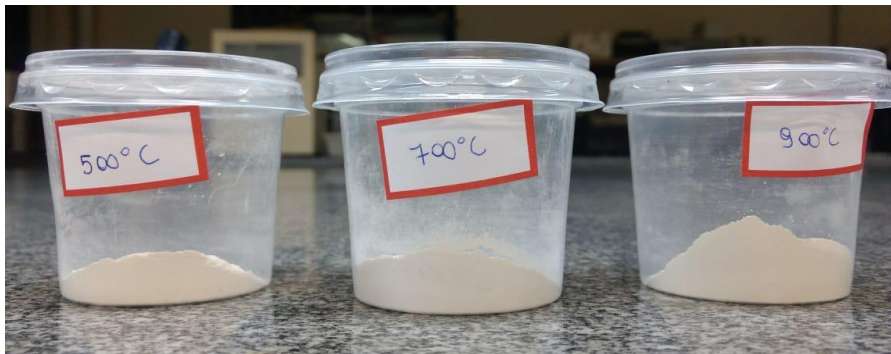


Figura 8 - Óxidos Ti500 , Ti7000 e Ti900 sintetizados pelo método dos precursores poliméricos.

Fonte: Autoria própria.

Erro! Fonte de referência não encontrada. apresentam as etapas de síntese do TiO_2 .

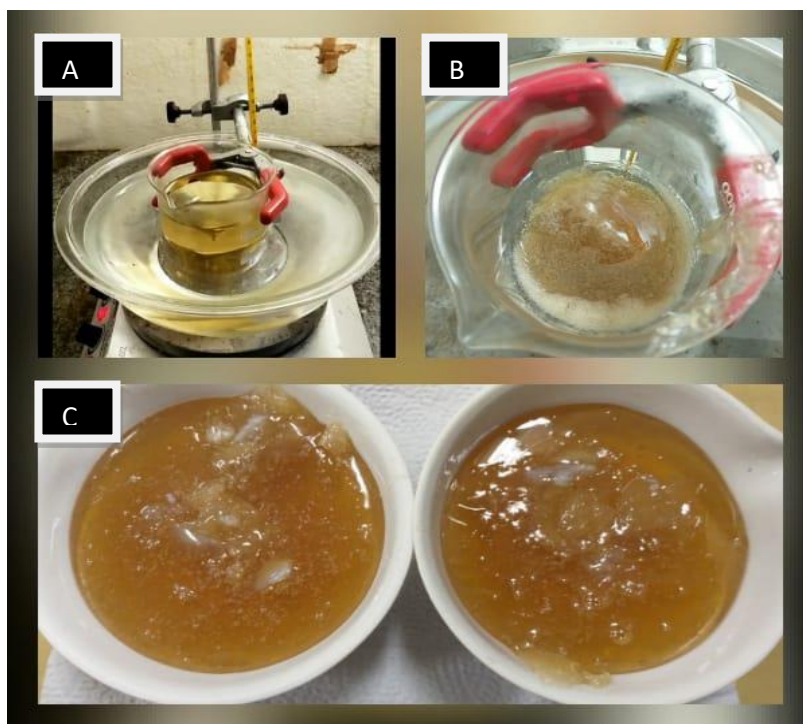


Figura 6 - Aparatos utilizados na síntese: (a) solução homogênea de citrato de titânio, (b) reação de poliesterificação e (c) resina polimérica formada.

Fonte: Autoria própria.



Figura 7 - "Puff.": material após a primeira calcinação: (a) material não macerado, (b) material obtido após a maceração.

Fonte: Autoria própria

A amostra de TiO_2 foi seca em estufa a $110\text{ }^\circ\text{C}$, calcinada a $400\text{ }^\circ\text{C}$ por 2,5 horas com aquecimento à taxa de $2\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e macerado em almofariz de ágata produzindo o chamado "puff", representado na **Erro! Fonte de referência não encontrada..** Observa-se que, após esta primeira calcinação, o material ("puff") possui uma coloração acinzentada após ser macerado.

Esta amostra foi então fracionada em três porções de mesma massa, que foram então calcinadas em três diferentes temperaturas. Após a calcinação, as amostras obtidas foram nomeadas como Ti500, Ti700, Ti900. A nomenclatura utilizada para as amostras se deu em função da temperatura de calcinação. Logo, exemplificando, Ti500 refere-se ao TiO_2 calcinado a $500\text{ }^\circ\text{C}$.

A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** apresenta os materiais Ti500, Ti700, Ti900 obtidos pelo método dos precursores poliméricos. Observa-se que as amostras apresentam visualmente coloração branca, diferente da coloração do "puff", que foi calcinado a $400\text{ }^\circ\text{C}$, o que pode estar relacionado ao fato de que a temperatura de $400\text{ }^\circ\text{C}$ não tenha sido suficiente para eliminar toda matéria orgânica do polímero. Observa-se também que o aumento da temperatura não influenciou visualmente na coloração dos óxidos uma vez que todos apresentaram coloração branca. A calcinação foi realizada em três diferentes temperaturas com o intuito de se avaliar o efeito da temperatura de calcinação sobre as propriedades morfológico-estruturais do TiO_2 como

tamanho de cristalito, fases cristalográficas obtidas, energia de *band gap*, entre outras.

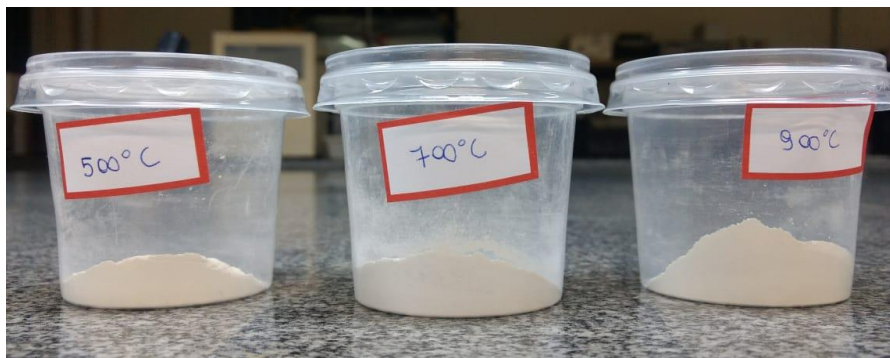


Figura 8 - Óxidos Ti500, Ti7000 e Ti900 sintetizados pelo método dos precursores poliméricos.
Fonte: Autoria própria.

5.2 DRX

A Figura 9 apresenta os difratogramas do TiO_2 obtido após calcinação nas temperaturas de 500, 700 e 900 °C.

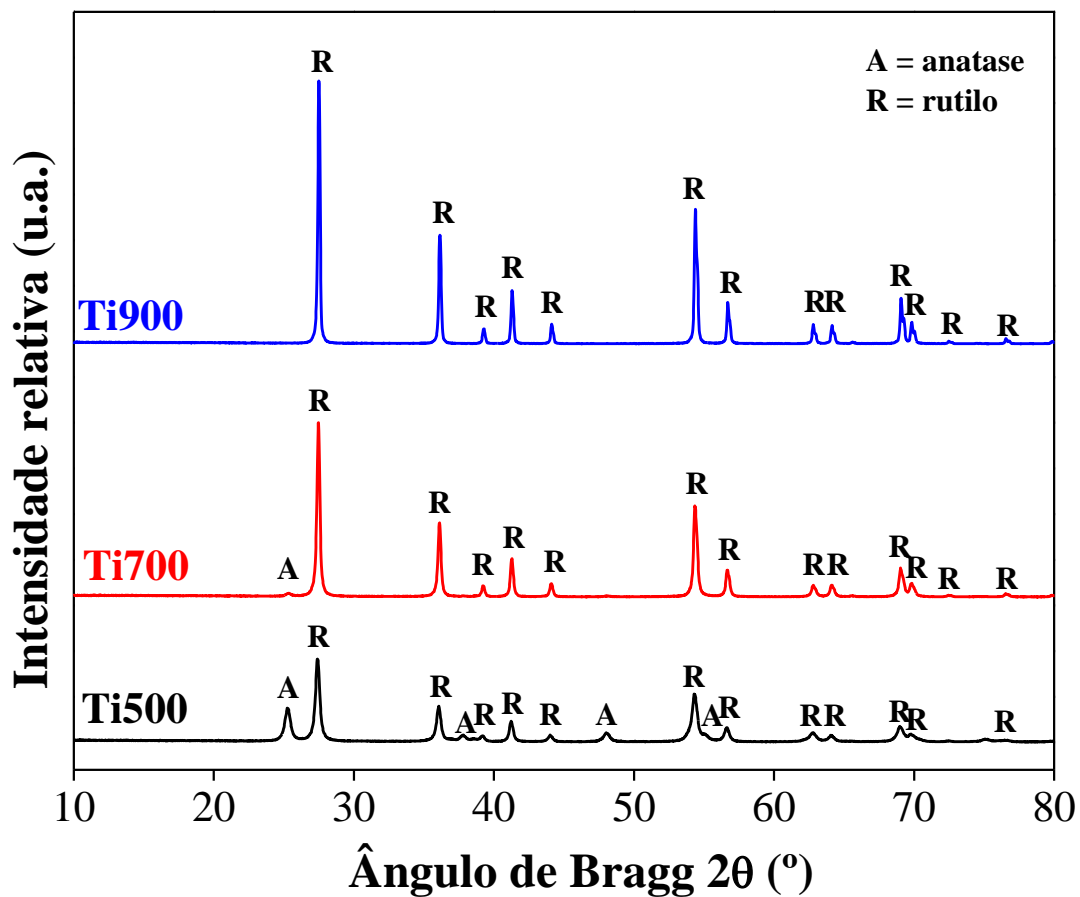


Figura 9 - Difratogramas do TiO_2 sintetizado pelo método dos precursores poliméricos e calcinado em três diferentes temperaturas (Ti500, Ti700 e Ti900).
Fonte: Autoria própria.

Verifica-se que a amostra Ti500 apresenta uma mistura das fases anatase (ICDD01-071-1167) e rutilo (ICDD01-077-0441) do TiO_2 e, à medida que a temperatura de calcinação foi aumentada, houve uma diminuição da proporção da fase anatase em relação à fase rutilo. Após calcinação a 900 °C, inclusive, a única fase cristalina identificada foi rutilo.

A Tabela 1 apresenta os principais dados cristalográficos para as amostras Ti500, Ti700 e Ti900. Os tamanhos de cristalito foram calculados pela equação de Scherrer com base no pico mais intenso de cada fase, que correspondem aos planos (101) para a fase anatase e (110) para a fase rutilo.

Tabela 1 - Dados cristalográficos do TiO_2 obtido após calcinação a 500, 700 e 900 °C calculados com base nos planos (101) para anatase e (110) para rutilo.

| Amostra | Fase | 2-theta (°) | FWHM (°) | Tamanho do cristalito (nm) |
|--------------|---------------|-------------|----------|----------------------------|
| Ti500 | Anatase (101) | 25,258 | 0,458 | 18,2 |
| | Rutilo (110) | 27,390 | 0,342 | 25,0 |
| Ti700 | Anatase (101) | 25,300 | 0,373 | 22,7 |
| | Rutilo (110) | 27,453 | 0,215 | 42,9 |
| Ti900 | Anatase (101) | - | - | - |
| | Rutilo (110) | 27,497 | 0,140 | 84,1 |

Fonte: Autoria própria.

A Tabela 1 mostra que o aumento da temperatura de calcinação acarretou em aumento do tamanho de cristalito, tanto da fase anatase quanto da fase rutilo, o que é consequência do fenômeno de sinterização, em que as partículas coalescem, formando partículas maiores com a elevação da temperatura.

COSTA et al (2006) sintetizaram nanopartículas de TiO_2 pelo método de Pechini utilizando, como precursor metálico, o isopropóxido de titânio IV. O material foi calcinado a 500 °C por 1 hora. Como resultado, obtiveram exclusivamente a fase anatase com tamanho de cristalito de 15 nm. Lima et al. (2018) investigaram o efeito da temperatura de calcinação sobre as fases de TiO_2 obtidas e seus respectivos tamanhos de cristalito. Para tanto, calcinaram TiO_2 comercial (Aldrich, pureza 99,5%, 21 nm) nas temperaturas de 100, 200, 300, 400, 500 e 600 °C em forno mufla à taxa de aquecimento de 7°C min⁻¹. Os

autores identificaram, após calcinação a 500 °C, a presença das fases anatase e rutilo, com tamanhos de cristalito calculados pela equação de Scherrer de 17,43 e 23,17 nm, respectivamente, valores muito similares aos encontrados em nosso trabalho.

Dam et al. (2016) propuseram uma nova rota de síntese de TiO₂ chamada de método de direcionamento de polímero baseado em gel de poli(acrilamida). As temperaturas de calcinação empregadas variaram na faixa de 450 a 650 °C. Os autores verificaram que, até a temperatura de 500 °C, apenas houve formação da fase anatase ao passo que temperaturas de calcinação superiores levaram à formação da fase adicional rutilo. De acordo com os autores, a transição irreversível de anatase para rutilo inicia em temperaturas superiores a 500 °C. Os autores constataram que a temperatura de calcinação de 550 °C propiciou a formação de 3,29% de fase rutilo; o aumento da temperatura de calcinação para 650 °C resultou na obtenção de 16,37% dessa fase.

Ronconi et al. (2008) também sintetizaram TiO₂ pelo método dos precursores poliméricos variando a proporção entre os reagentes: precursor de titânio (tetraisopropóxido de titânio): ácido cítrico e etilenoglicol (1:8:32, 1:4:16 e 1:2:8) e a temperatura de calcinação (450, 525 e 600 °C). Os autores concluíram que a formação da fase rutilo foi favorecida pelo aumento da temperatura de calcinação e pela diminuição da proporção de compostos orgânicos (ácido cítrico e etilenoglicol) empregados.

O percentual das fases rutilo e anatase foi calculado por meio da equação de Spurr (Eq. 3 e Eq. 4) (TIAN *et al*, 2010), em que F_R e F_A representam a fração mássica de rutilo e anatase, respectivamente. I_a representa a área do pico mais intenso da fase anatase (101) e I_r, a área do pico mais intenso da fase rutilo (110). Os resultados são apresentados na Tabela 2.

$$FR = \frac{1}{1+0,8 \left[\frac{I_a(101)}{I_r(110)} \right]} 100 \quad (\text{Eq 3})$$

$$FA = 100 - \frac{1}{1+0,8 \left[\frac{I_a(101)}{I_r(110)} \right]} 100 \quad (\text{Eq 4})$$

Tabela 2 - Porcentagem mássica de anatase e rutilo calculada pela equação de Spurr.

| Catalisador | Área do pico | | Porcentagem mássica (%) | |
|-------------|---------------|--------------|-------------------------|--------|
| | Anatase (101) | Rutilo (110) | Anatase | Rutilo |
| Ti500 | 29919 | 64943 | 26,9 | 73,1 |
| Ti700 | 1764 | 100083 | 1,4 | 98,6 |
| Ti900 | 0 | 110648 | 0 | 100 |

Fonte: Autoria própria.

Os resultados apresentados na Tabela 2 mostram que há um aumento da proporção rutilo:anatase com o aumento da temperatura de calcinação.

As Figuras 10, 11 e 12 apresentam, respectivamente, os difratogramas dos óxidos Ti500, Ti700 e Ti900 refinados pelo método de Rietveld, enquanto a Tabela 3 resume as principais informações cristalográficas obtidas por meio do refinamento dos difratogramas.

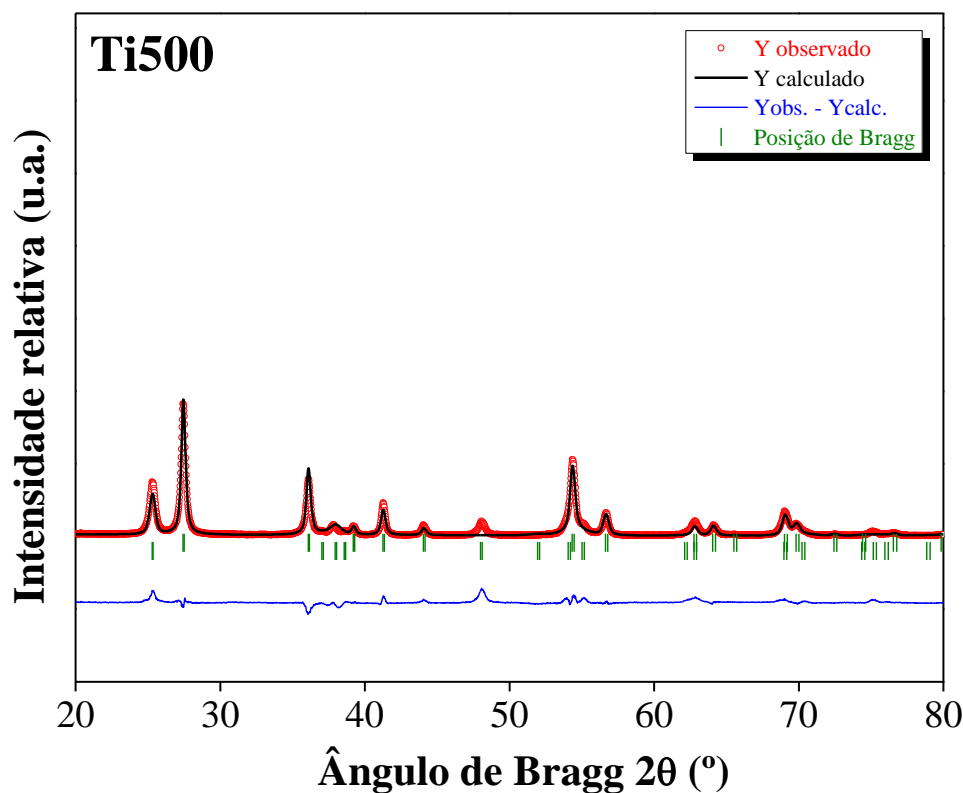


Figura 10 - Difratogramas do TiO_2 sintetizado pelo método dos precursores poliméricos e calcinado a 500 °C (Ti500) refinado pelo método de Rietveld.

Fonte: Autoria própria.

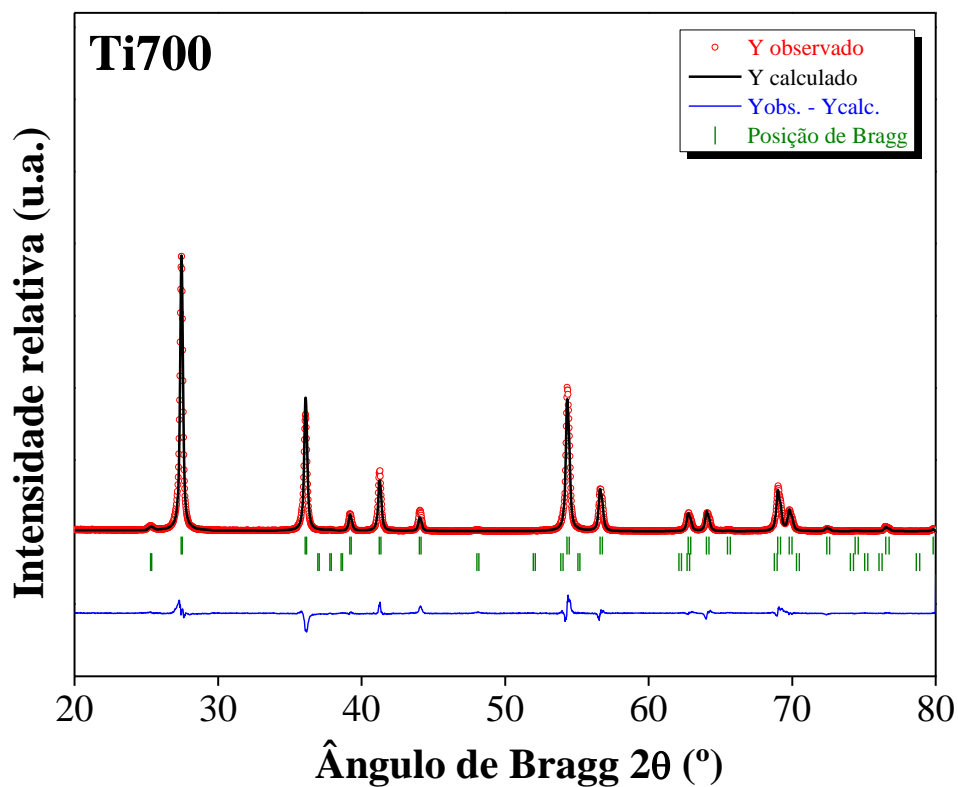


Figura 11 -Difratogramas do TiO₂ sintetizado pelo método dos precursores poliméricos e calcinado a 700 °C (Ti700) refinado pelo método de Rietveld.

Fonte: Autoria própria.

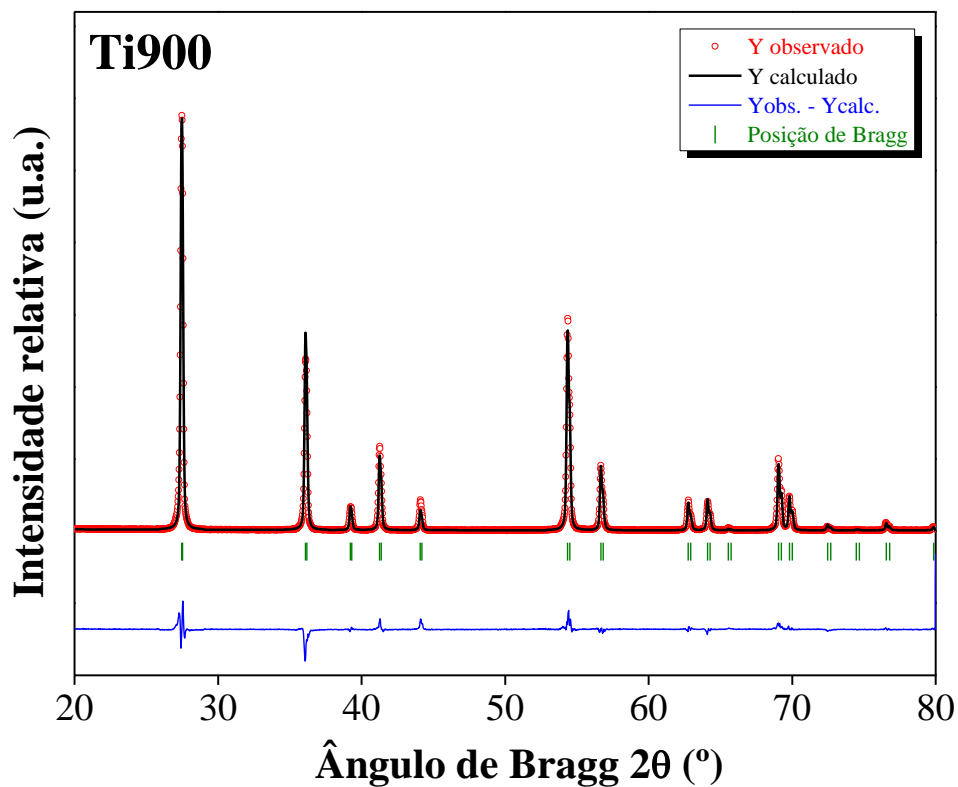


Figura 12 - Difratogramas do TiO₂ sintetizado pelo método dos precursores poliméricos e calcinado a 900 °C (Ti900) refinado pelo método de Rietveld.

Fonte: Autoria própria.

Tabela 3 -Dados cristalográficos do TiO₂ obtido após calcinação a 500, 700 e 900 °C obtidos pelo método de Rietveld com base nos planos (101) para anatase e (110) para rutilo.

| Amostra | Fase | Parâmetros de rede (Å) | % das fases |
|---------|---------------|---------------------------|-------------|
| | | a=b;c | |
| Ti500 | Anatase (101) | 3,78823(54); 9,47630(180) | 21,77 |
| | Rutilo (110) | 4,59314(23); 2,95852(16) | 78,23 |
| Ti700 | Anatase (101) | 3,78450; 9,51430 | 1,19 |
| | Rutilo (110) | 4,59440; 2,95890 | 98,81 |
| Ti900 | Anatase (101) | - | 0,00 |
| | Rutilo (110) | 4,58983(5); 2,95832(3) | 100,00 |

Fonte: Autoria própria.

Pelos resultados mostrados na Tabela 3, verifica-se que os parâmetros de rede da fase anatase aumentaram com o aumento da temperatura de calcinação de 500 para 700 °C, enquanto a fase rutilo não apresentou um padrão tão definido. Seus parâmetros de rede aumentaram com a elevação de temperatura de 500 para 700 °C, no entanto o aumento posterior da temperatura de calcinação para 900 °C levou a uma diminuição de seus valores. A Figura 13 apresenta uma representação das células unitárias das fases rutilo e anatase para a amostra Ti700 geradas a partir dos dados obtidos pelo refinamento de Rietveld. A fase rutilo apresenta grupo espacial P 42/m n (geometria tetragonal) m e a fase anatase, grupo espacial I 41/a m d (geometria tetragonal).

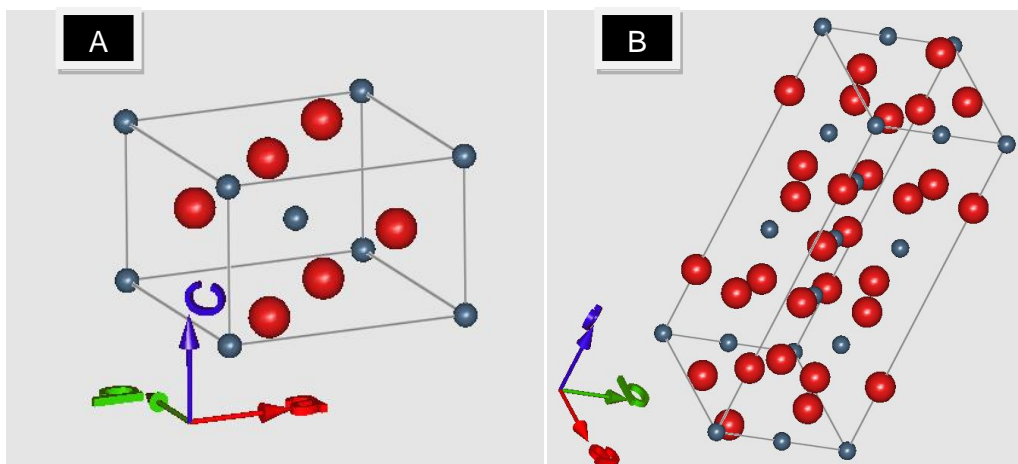


Figura 13 - Células unitárias das fases (a) rutilo, (b) anatase geradas pelo software FpStudio Ver-2.0 com os parâmetros obtidos pelo método para a amostra Ti700.

Fonte: Autoria própria.

Os valores encontrados para a porcentagem relativa das fases anatase e rutilo foram muito semelhantes aos obtidos pelo método de Spurr. A Figura 14 compara os valores da porcentagem de rutilo calculados pelos dois métodos.

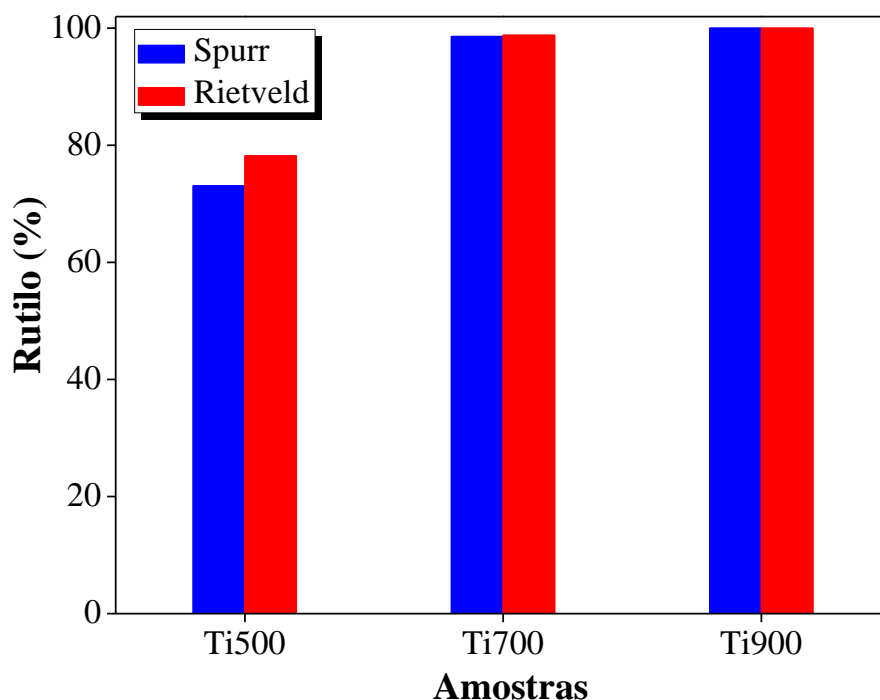


Figura 14 - Porcentagem de rutilo calculado pelos métodos de Spurr e de Rietveld para as amostras Ti500, Ti700 e Ti900.

Fonte: Autoria própria.

Carrera et al. (2008) sintetizaram nanocristais de TiO_2 pelo método sol-gel e os calcinaram a 200 e a 500 °C. Os autores verificaram que com o tratamento térmico de 200 °C, foram identificadas as fases anatase (62,88%, tetragonal, parâmetros de rede $a=b=0,3790926$ nm, $c=0,9495732$ nm) e bruquita (37,1%, ortorrômbica, $a=0,9167624$ nm, $b=0,5416461$ nm, $c=0,5210546$ nm). Já o tratamento térmico a 500 °C, levou à formação das fases anatase (82,67%, tetragonal, parâmetros de rede $a=b=0,3786167$ nm, $c=0,9506104$ nm), bruquita (14,9%, ortorrômbica, $a=0,9142567$ nm, $b=0,5442068$ nm, $c=0,5191934$ nm) e rutilo (2,43%, monoclinico, parâmetros de rede $a=b=0,4591337$ nm, $c=0,2951845$ nm). Em nosso trabalho, a fase majoritária identificada após procedimento de calcinação a 500 °C foi rutilo e não anatase como verificado pelos autores supracitados, além disso, a

estrutura bruquita não foi identificada nos nossos resultados, o que mostra a influência do método de síntese na obtenção das diferentes estruturas polimórficas do TiO₂.

5.3 FTIR

As Figuras 15, 16 e 17 apresentam, respectivamente, os espectros de infravermelho obtidos na faixa de 400 a 4000 cm⁻¹ para as amostras Ti500, Ti700 e Ti900.

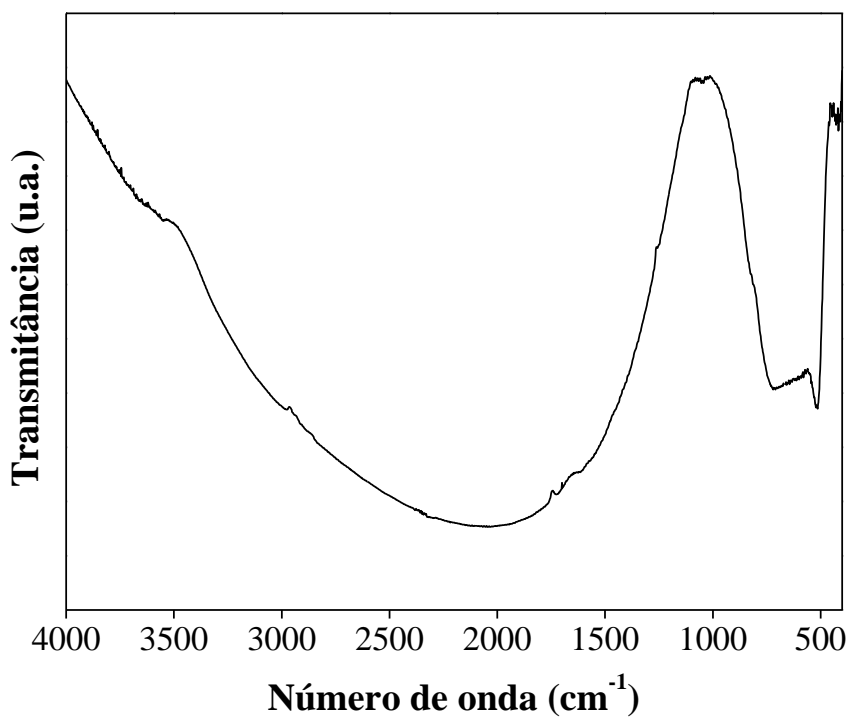


Figura 15 - Espectro de Infravermelho referente ao TiO₂ calcinado a 500 °C
Fonte: Autoria própria.

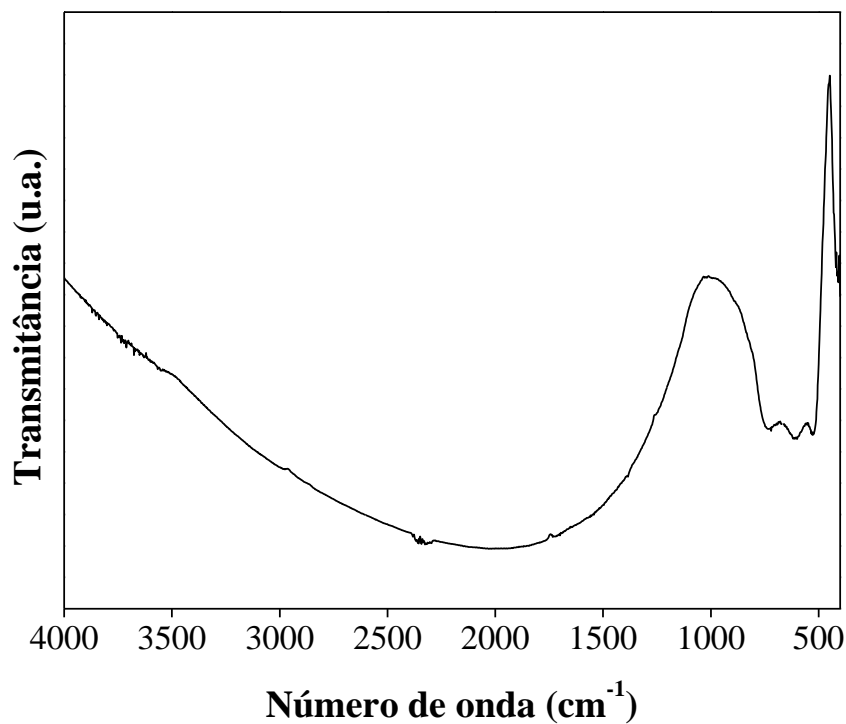


Figura 16 - Espectro de Infravermelho referente ao TiO₂ calcinado a 700 °C.
Fonte: Autoria própria.

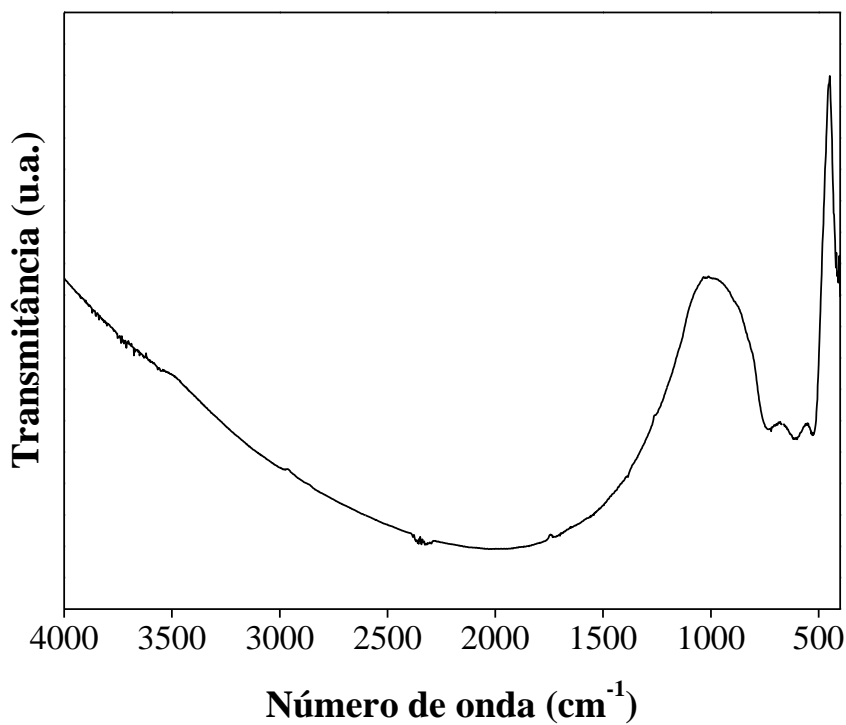


Figura 17 - Espectro de Infravermelho referente ao TiO₂ calcinado a 900 °C.
Fonte: Autoria própria.

Para identificar os grupamentos superficiais presentes nos catalisadores Ti500, Ti700 e Ti900, foi empregada a análise de espectroscopia no

infravermelho. Nos espectros das três amostras, observou-se uma banda principal característica do alongamento de vibração na região entre 400 a 750 cm^{-1} indicando presença de ligações O-Ti-O (SOUZA, 2014). Obtiveram-se bandas, nessa mesma região, para o TiO_2 em TEIXEIRA, 2015.

A amostra Ti500 apresenta uma banda de baixa intensidade entre 3500 e 3600 cm^{-1} . De acordo com Pavia et., (2010), essa banda se refere ao estiramento O-H livre. O mesmo não foi observado para as amostras Ti700 e Ti900 possivelmente devido ao tratamento térmico mais severo.

Observa-se que na região de 750 a 1250 cm^{-1} ocorreu diminuição na intensidade da banda devido à presença da fase rutilo, que possui valores de maior energia. Segundo Teixeira, (2015) isso ocorre, pois na fase rutilo as ligações Ti-O são menores e mais fortes, pois a partícula é mais compacta devido ao aumento na temperatura de calcinação. Estes resultados corroboram as análises de DRX.

5.4 MEV-EDS

A microscopia eletrônica de varredura acoplada com detectores de energia dispersiva de raios X (MEV-EDS) teve como objetivo analisar a morfologia e a composição elementar superficial das amostras sintetizadas. As Figuras 18, 19 e 20 representam a morfologia dos fotocatalisadores Ti500, Ti700 e Ti900, respectivamente. Observa-se que, em todas as amostras, aparecem aglomerados não uniformes com diferença significativa de tamanho entre si, de formato irregular. A diferença de tamanho dos aglomerados comprovam que os mesmos apresentam tamanhos bastante heterogêneos. Resultados semelhantes foram relatados por Ribeiro et al., (2010), que também sintetizaram TiO_2 pelo método dos precursores poliméricos, utilizando a mesma proporção de ácido cítrico e cátion metálico. A morfologia encontrada baseou-se em aglomerados irregulares com aspecto rígido, produzidos por partículas finas ligadas entre si. Resultados semelhantes foram encontrados por Ribeiro et al. (2012), que também sintetizaram TiO_2 pelo método dos precursores poliméricos.

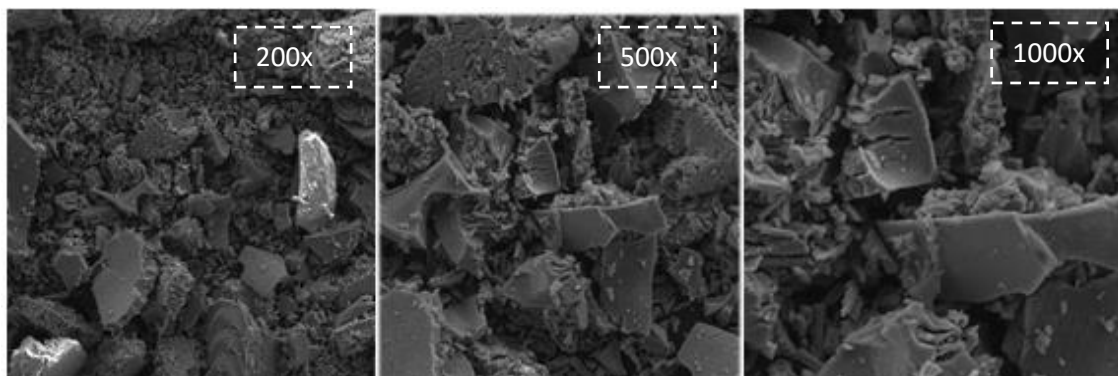


Figura 18 - Imagens de MEV para a amostra Ti500 com ampliações de 200, 500 e 1000x.
Fonte: Autoria própria.

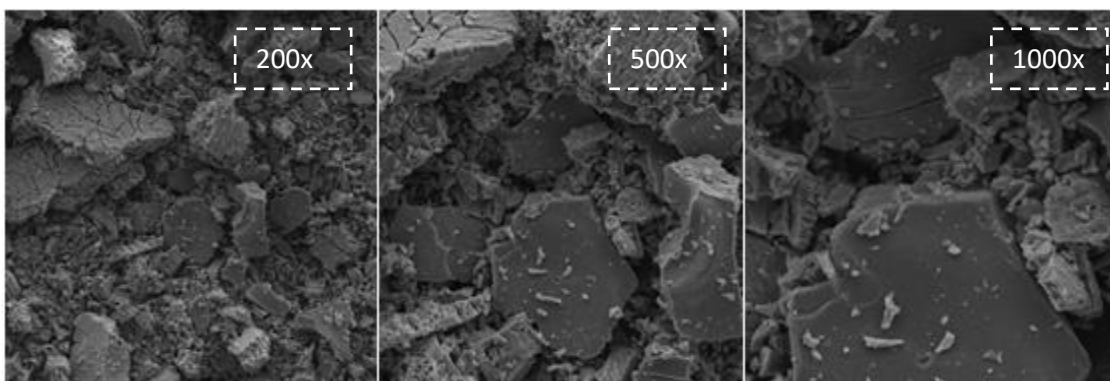


Figura 19 - Imagens de MEV para a amostra Ti700 com ampliações de 200, 500 e 1000x.
Fonte: Autoria própria.

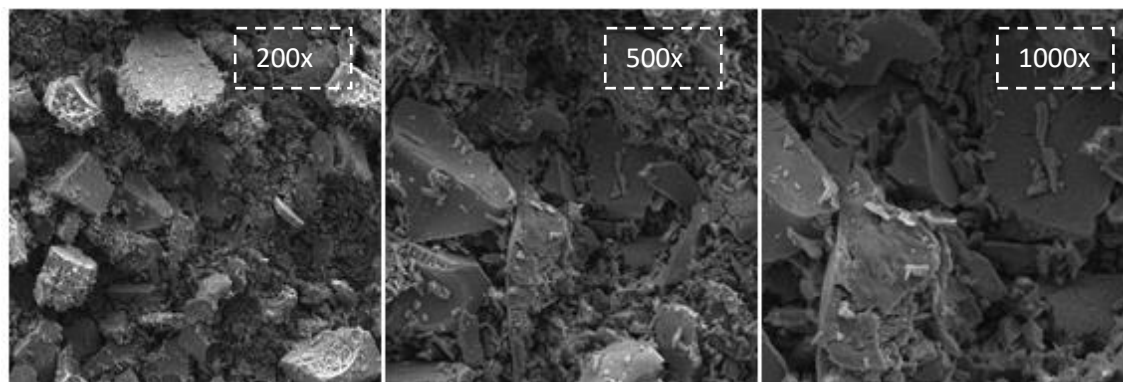


Figura 20 - Imagens de MEV para a amostra Ti900 com ampliações de 200, 500 e 1000x.
Fonte: Autoria própria.

A composição elementar semi quantitativa da superfície de uma região das amostras Ti500, Ti700 e Ti900 foi determinada pelos espectros de EDS, apresentados nas Figuras 22, 24 e 26, respectivamente.

Os resultados obtidos para a amostra calcinada a 500 °C (Ti500) são apresentados na Figura 21. Observa-se uma distribuição de titânio e oxigênio em toda superfície, comprovando-se a formação de TiO_2 . A pequena porcentagem de carbono obtida nessa etapa indica que possivelmente a matéria orgânica do polímero não foi completamente eliminada durante a etapa de calcinação a 500 °C.

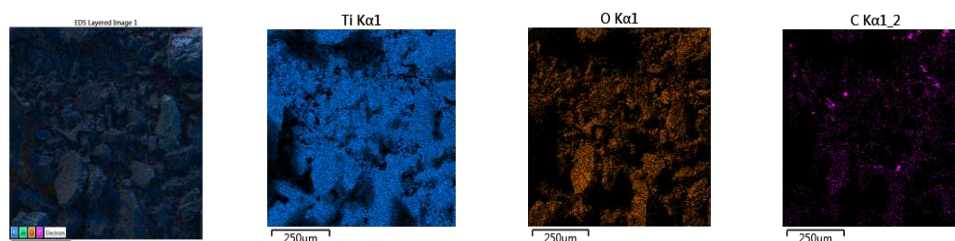


Figura 21 - - Imagens de MEV-EDS da estrutura Ti500 sintetizada pelo método dos precursores poliméricos.
Fonte: Autoria própria.

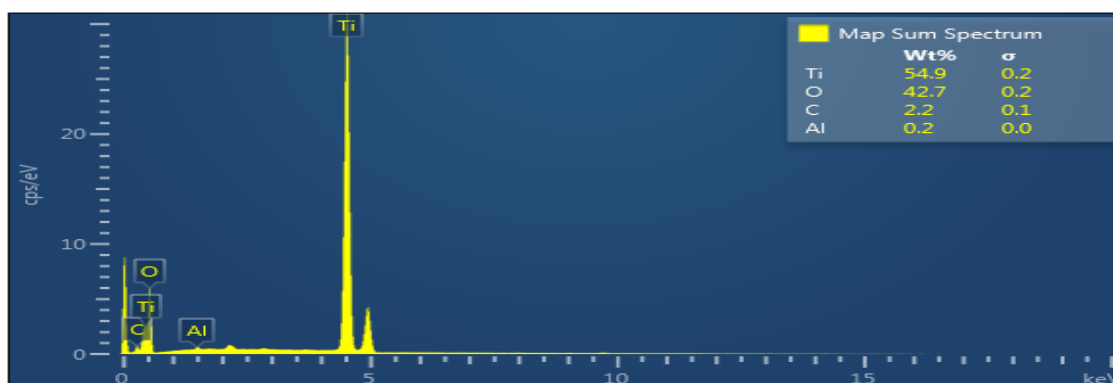


Figura 22 - Espectro de EDS para a amostra Ti500.
Fonte: Autoria própria.

Nas amostras calcinadas a 700 e a 900 °C (Figuras 23 e 25), não foi evidenciada a presença do elemento carbono, sugerindo que a matéria orgânica polimérica foi completamente eliminada durante a calcinação nestas temperaturas mais elevadas. Pode-se observar também a presença de sinais referentes a alumínio e vanádio. A presença do alumínio provavelmente caracteriza uma contaminação da amostra ao passo que a identificação de vanádio pode ser justificada pela sua posição na tabela periódica (ao lado do elemento titânio), provavelmente trata-se de titânio.

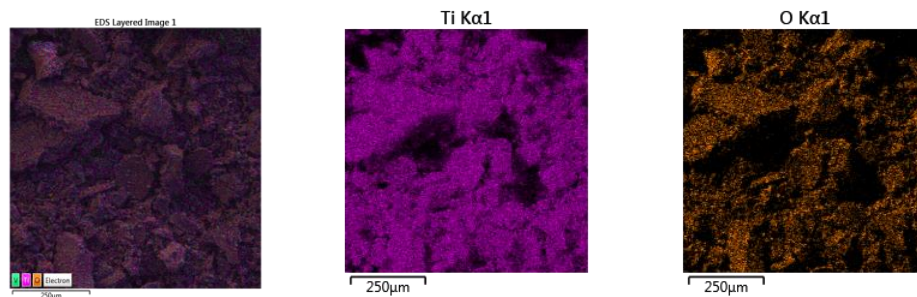


Figura 23 - Imagens de MEV-EDS da estrutura Ti700 sintetizada pelo método dos precursores poliméricos.

Fonte: Autoria própria.

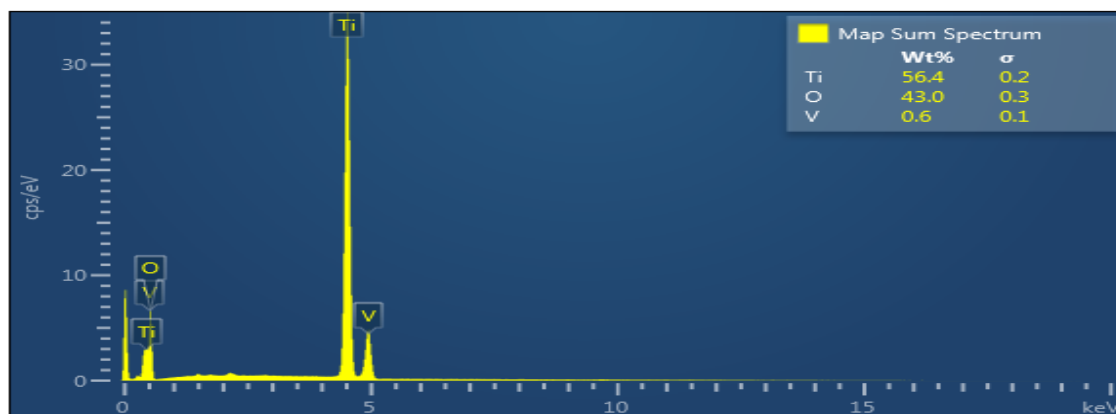


Figura 24 - Espectro de EDS para a amostra Ti700.

Fonte: Autoria própria.

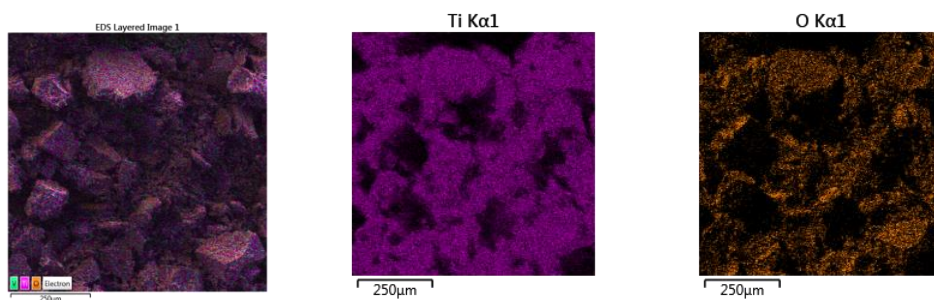


Figura 25 - Imagens de MEV-EDS da estrutura Ti900 sintetizada pelo método dos precursores poliméricos.

Fonte: Autoria própria.

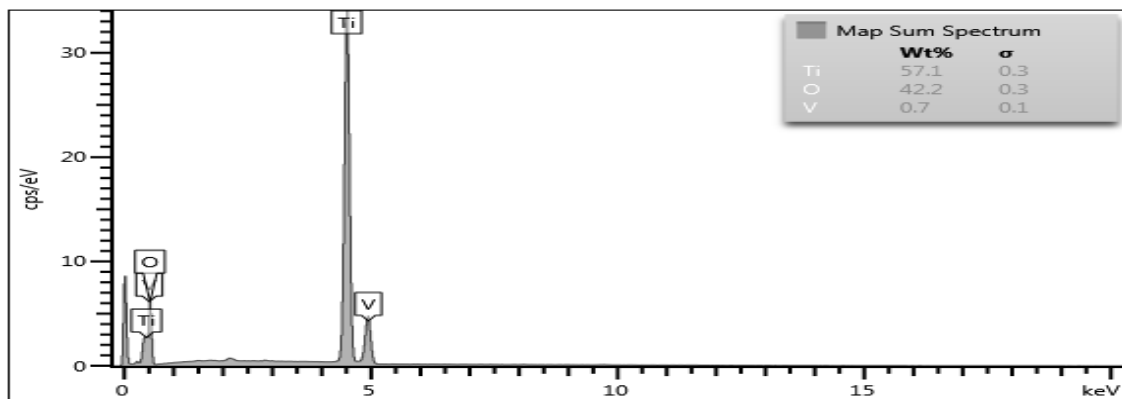


Figura 26 - Espectro de EDS para a amostra Ti900.
Fonte: Autoria própria.

A Tabela 4 ilustra a estequiometria para os elementos titânio e oxigênio obtida pelos espectros de EDS.

Tabela 4 - Valores estequiométricos estimados pela análise de EDS para Ti500, Ti700 e Ti900.

| AMOSTRA | ESTEQUIOMETRIA ESTIMADA PELA ANÁLISE DE EDS |
|--------------|---------------------------------------------|
| Ti500 | TiO _{2,32} |
| Ti700 | TiO _{2,28} |
| Ti900 | TiO _{2,22} |

Fonte: Autoria própria.

Estes resultados sugerem a formação das fases de TiO₂ na estequiometria desejada para Ti500, Ti700 e Ti900. O excesso de oxigênio pode se dever à formação de óxidos com outros elementos que não o titânio.

5.5 ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA

Os espectros de absorção fotoacústica UV-Vis registrados para as amostras Ti500, Ti700 e Ti 900 estão apresentados na Figura 27.

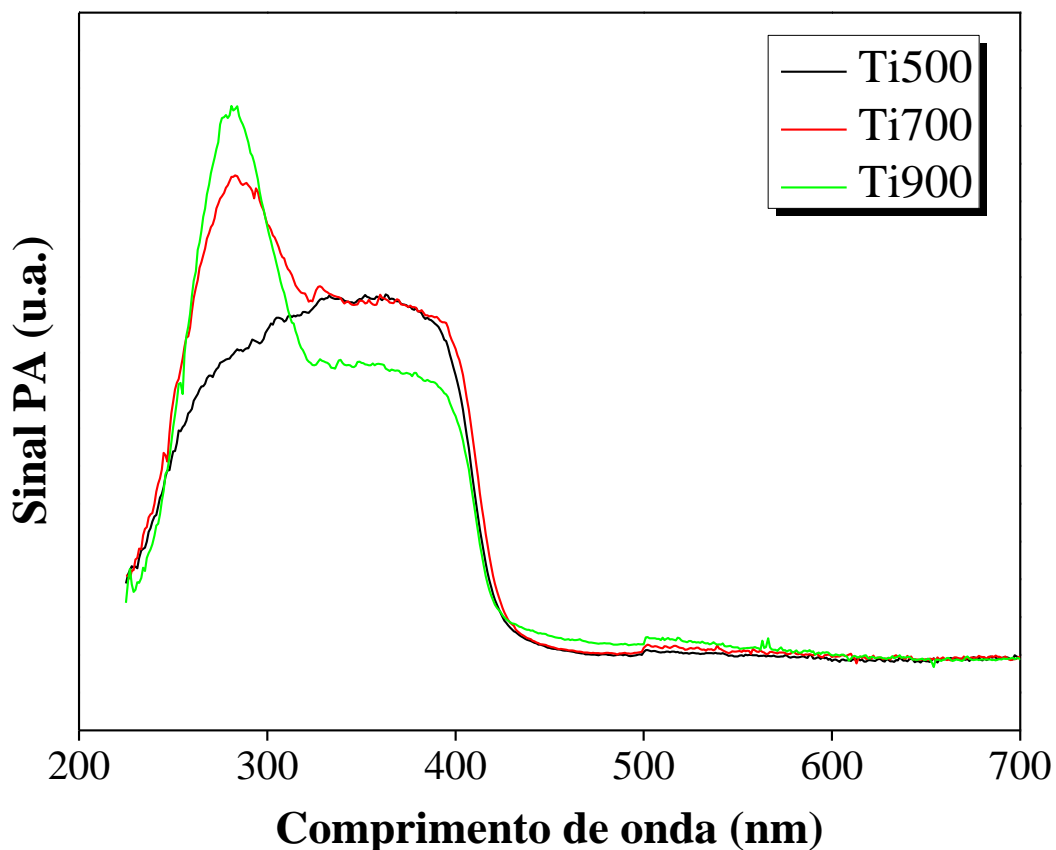


Figura 27 - Espectros fotoacústicos (PA) das amostra de TiO_2 calcinadas em diferentes temperaturas.

Fonte: Autoria própria.

A amostra Ti500 apresentou uma banda larga de absorção na região compreendida entre 225-425 nm. Com o aumento da temperatura de calcinação, houve o aparecimento de uma banda de absorção bem definida em torno de 280 nm. Nota-se que a intensidade do sinal desta banda é maior para a amostra Ti900. Já a banda centrada em torno de 365 nm teve sua intensidade diminuída com o aumento da temperatura de calcinação. A temperatura de alguma forma altera as transições ou separa algum elemento na amostra.

A fase (Figura 28) mostra, na região de 225-425 nm, mais nitidamente duas diferenças de fase para as amostras com maior temperatura (Ti700 e Ti900). Para a amostra Ti900, há um deslocamento para o azul na região do centro de banda 365 nm.

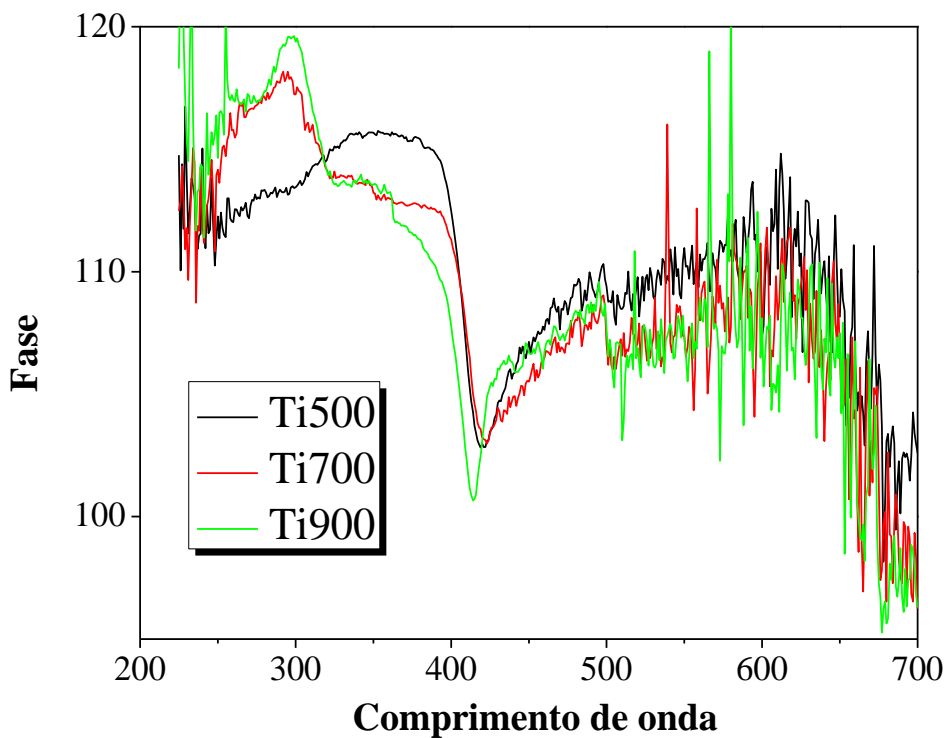


Figura 28 - Fase do sinal (PA) para as amostras Ti500, Ti700 e Ti900.
Fonte: Autoria própria.

As Figuras 29 e 30 apresentam, respectivamente, a obtenção dos valores de energia de *band gap* da amostra Ti500 pelos métodos linear e derivada. Para as demais amostras (Ti700 e Ti900), apenas a obtenção da energia de *band gap* pelo método linear são apresentados nas Figuras 31 e 32, respectivamente.

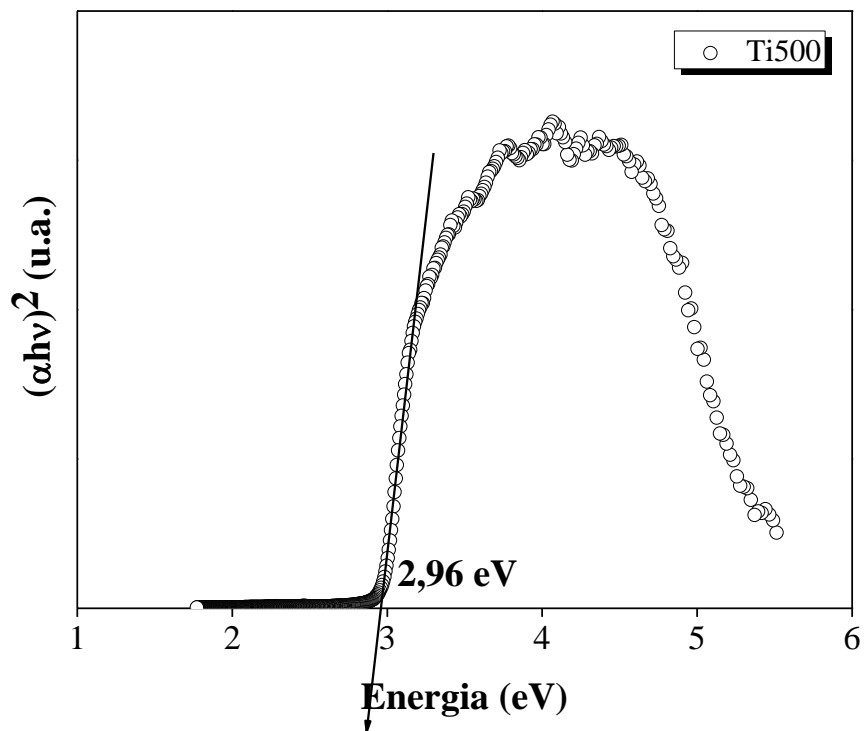


Figura 29 - Determinação da energia de *band gap* da amostra Ti500 pelo método linear.
Fonte: Autoria própria.

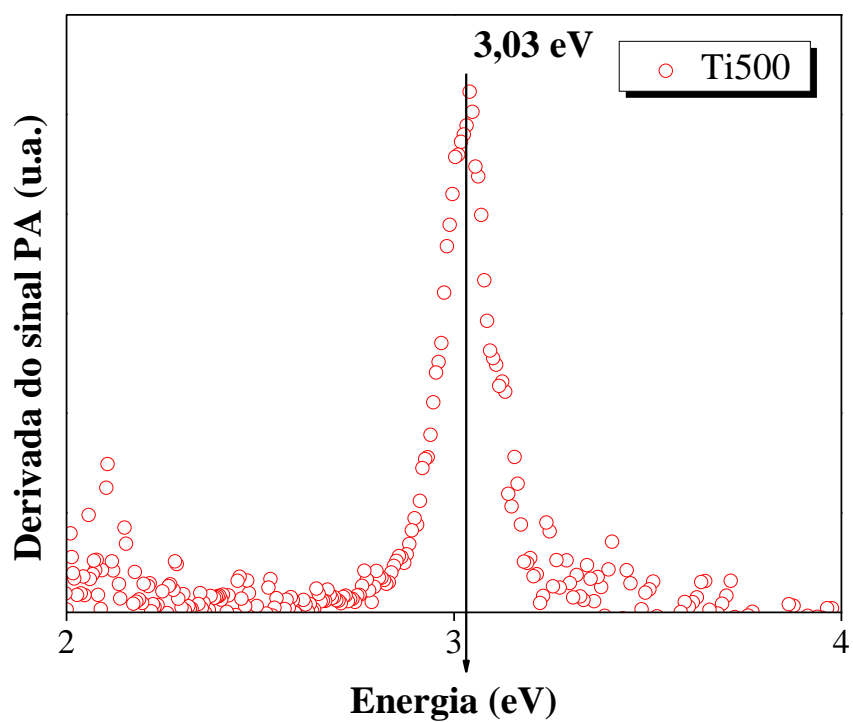


Figura 30 - Determinação da energia de *band gap* da amostra Ti500 pelo método da derivada
Fonte: Autoria própria.

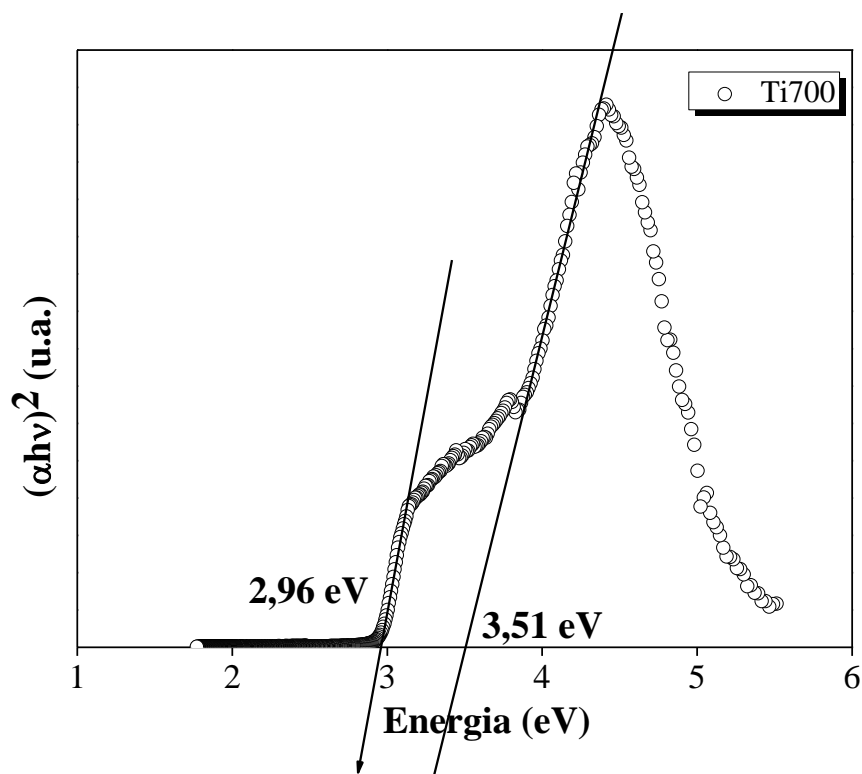


Figura 31 - Determinação da energia de *band gap* da amostra Ti700 pelo método linear.
Fonte: Autoria própria.

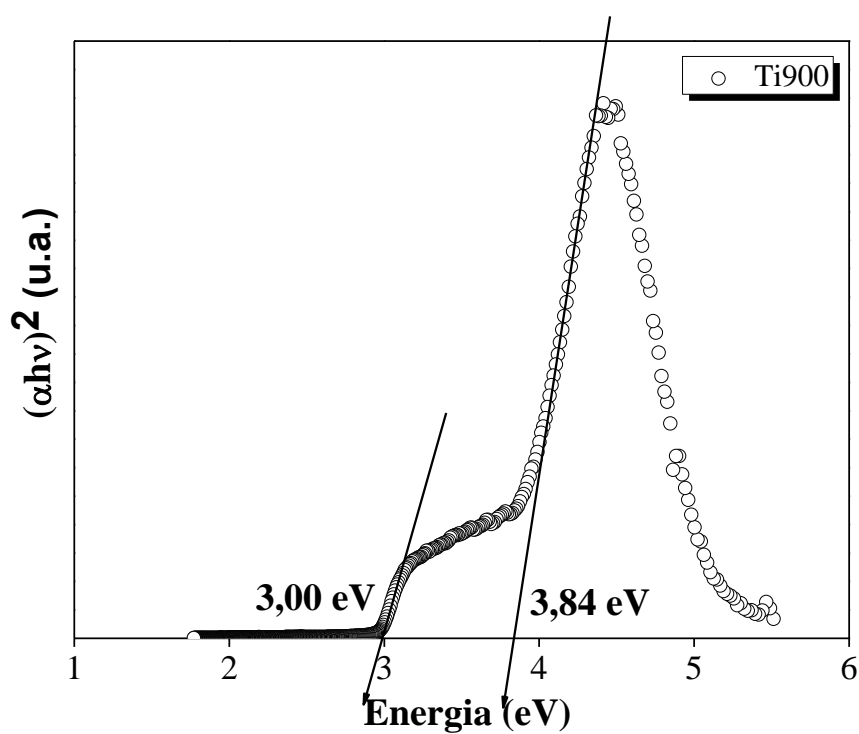


Figura 32 - Determinação da energia de *band gap* da amostra Ti900 pelo método linear.
Fonte: Autoria própria.

Os valores de energia de *band gap* calculados para os óxidos Ti500, Ti700 e Ti900 estão representados na Tabela 5. Estes valores foram obtidos por meio da média aritmética dos valores encontrados pelo método linear e pelo método da derivada.

Tabela 5 - Valores de *band gap* obtidos utilizando o método linear e o método da derivada para os óxidos Ti500, Ti700 e Ti900 sintetizados pelo método dos precursores poliméricos.

| Amostra | Método Linear Eg (eV) | Método Derivada Eg (eV) | Média (eV) |
|---------|--------------------------|----------------------------|---------------|
| Ti500 | 2,96 | 3,03 | 3,00 |
| Ti700 | 2,96 e 3,51 | 3,02 e 4,06 | 2,99 e 3,80 |
| Ti900 | 3,00 e 3,84 | 3,02 e 4,12 | 3,01 e 3,98 |

Fonte: Autoria própria.

Pela análise dos resultados apresentados na Tabela 5, as amostras Ti700 e Ti900 apresentaram dois valores de energia de *band gap*, o que pode estar relacionado à alguma separação de fase com nova transição de energia.

Luís et al. (2011) obtiveram valores de *band gap* para o TiO₂ (fase anatase e fase rutilo), obtidos por hidrólise controlada de 3,03 eV e 3,18 eV respectivamente. Ola e Maroto-Valer (2015) obtiveram valores de *band gap* para o TiO₂ (fase anatase e fase rutilo), obtidos pelo método sol-gel de 3,2 eV e 3,0 eV, respectivamente. Souza (2014) obteve valores de energia de *band gap* do TiO₂ de 3,2 eV. Zoccal (2010) obteve valores de energia de *band gap* para o TiO₂ sintetizado e caracterizado utilizando o mesmo método desenvolvido neste trabalho. Os valores encontrados pelo autor para TiO₂ calcinado a 500 °C foi 3,6 eV, a 700 °C foi 2,96 eV e 900 °C foi 2,92 eV. Observa-se que os valores obtidos na Tabela 5 assemelham-se aos encontrados na literatura.

5.6 PONTO DE CARGA ZERO (PCZ)

O efeito do pH nas reações fotocatalíticas de degradação de corantes ainda não está bem estabelecido na literatura uma vez que diferentes mecanismos reacionais competem entre si como o ataque dos radicais hidroxila, a oxidação direta pelas lacunas positivas localizadas na banda de valência e a redução direta na banda de condução. O pH da solução altera a

camada elétrica dupla na interface do sólido com o eletrólito e, dessa forma, influencia nos processos de adsorção e dessorção e também na separação dos pares elétrons-lacunas fotogerados na superfície dos semicondutores (Reza et al., 2017). Sabe-se que o corante amarelo reativo BF-4G é classificado como aniônico, dessa forma é interessante que o semicondutor empregado como fotocatalisador apresente carga superficial positiva para facilitar a interação eletrostática adsorvente-adsorvato. Além disso, o TiO_2 assume um caráter anfótero, ou seja, sua superfície pode ser negativa ou positivamente carregada dependendo do pH do meio (Poulios et al., 2000). Para tanto, é de fundamental importância o conhecimento do valor de PCZ dos materiais sintetizados uma vez que o pH utilizado nas reações deverá ser menor do que o valor de PCZ com o intuito de se promover cargas superficiais positivas na superfície dos catalisadores.

A Figura 33 apresenta a relação entre as variações de pH ao longo do experimento em função do pH inicial. O PCZ foi obtido como o valor do eixo das abcissas em que o eixo das ordenadas assume o valor zero, ou seja, em torno de 7,7 para Ti500 e Ti700. Souza (2014) encontrou, para TiO_2 calcinado a 500 °C, o pH de ponto de carga zero em torno de 7,0. O valor obtido do pH de ponto de carga zero para a amostra de Ti900 foi 6,7, valor próximo ao pH de ponto de carga zero do TiO_2 Degussa P-25 (CRUZ et al. 2010). Utilizou-se, nos testes fotocatalíticos, valor de pH = 3,68, valor inferior ao PCZ de todas as amostras.

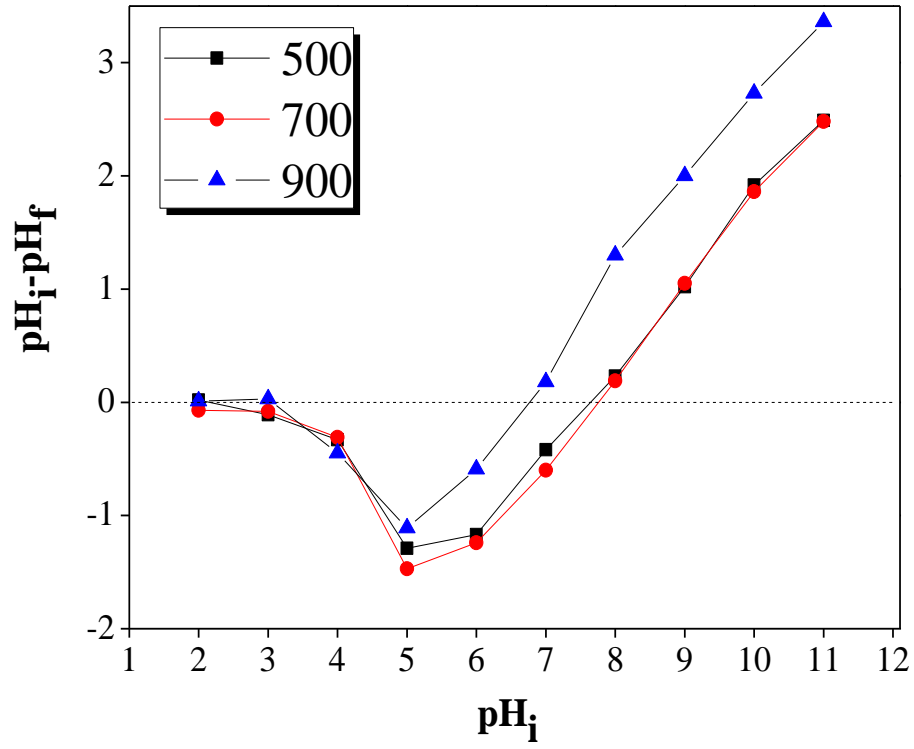


Figura 33 - Ponto de carga zero das amostras Ti500, Ti700 e T900.
Fonte: Autoria própria.

5.7 TESTES DE FOTÓLISE, ADSORÇÃO E FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Primeiramente foi realizada uma leitura espectrofotométrica de solução sintética do corante amarelo reativo BF-4G na concentração de 50 mg L^{-1} em espectrofotômetro UV-Vis e, dessa forma, foi possível determinar o comprimento de onda de máxima absorção do corante. Na figura 34, observa-se que o comprimento de onda máxima de absorção se deu em 427 nm, valor este que foi utilizado posteriormente para avaliação dos processos fotolíticos e fotocatalíticos.

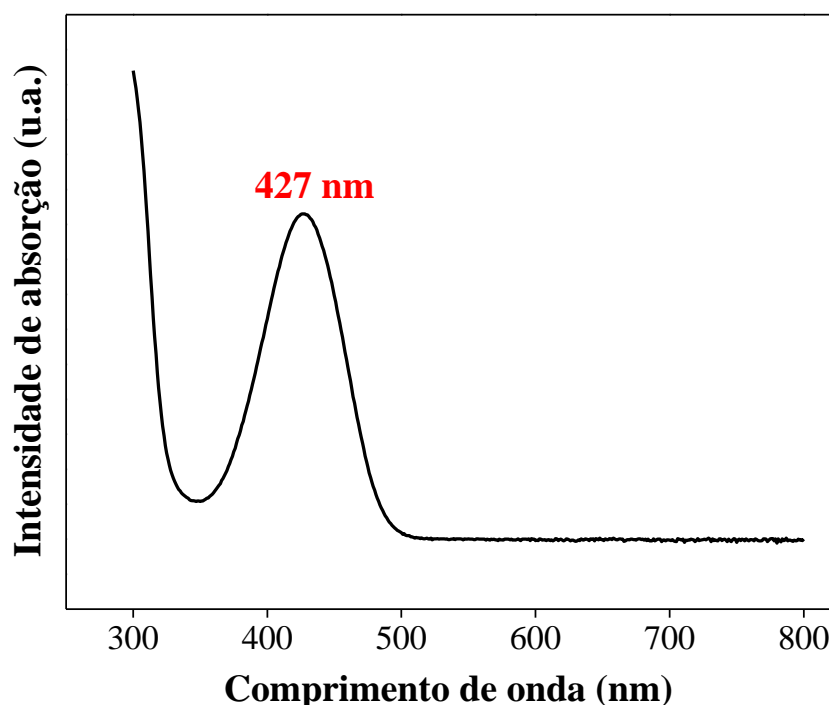


Figura 34 - Espectro de varredura UV-Vis para solução de corante sintético Amarelo Reativo BF-4G.

Fonte: Autoria própria.

A análise do processo de fotólise foi realizado para se determinar a eficiência de fotodegradação do corante utilizando-se apenas a lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W como fonte de radiação UV. Pode-se analisar, pela figura 35, que a absorbância diminui gradativamente com o aumento do tempo de irradiação pela lâmpada UV.

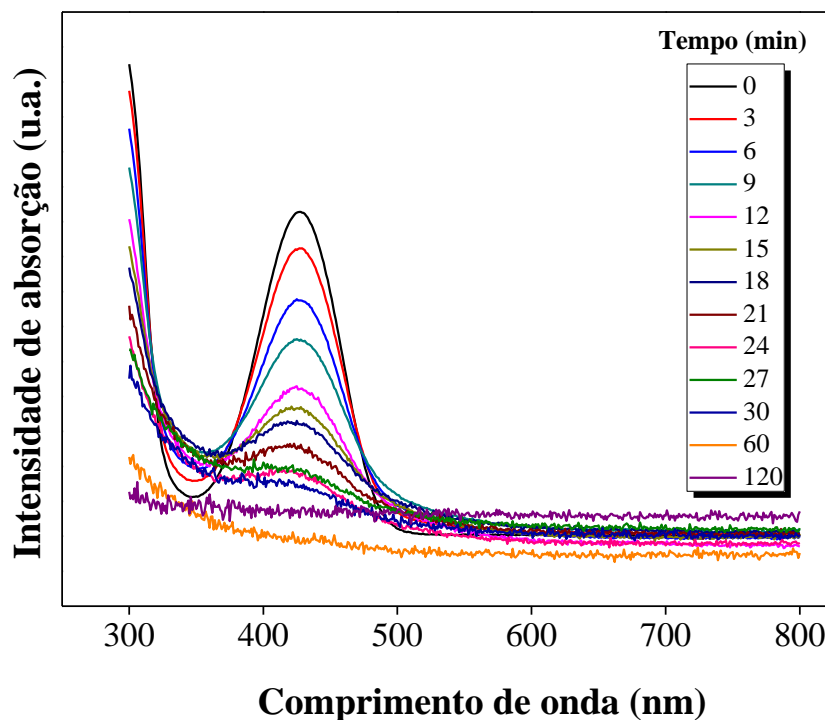


Figura 35 - Espectro de varredura UV-Vis da solução sintética de corante amarelo reativo BF-4G durante o processo de fotólise.

Fonte: Autoria própria.

Verifica-se, pela Figura 35, que a fotólise possui boa eficiência para a degradação do corante amarelo reativo BF-4G, podendo influenciar diretamente no processo fotocatalítico. Segundo (BAYARRI et al., 2007), ocorre uma competição de absorção de fótons entre a solução do corante e o fotocatalisador.

Analisando-se a porcentagem de degradação do corante amarelo reativo BF-4G pela fotólise com o passar do tempo (Figura 36), observa-se que, após 30 minutos, houve a degradação de aproximadamente 82% do corante. Pode-se observar que, após 60 minutos de fotólise, apenas cerca de 10% do corante ainda estavam presentes na solução. Nota-se que, no tempo 27 minutos, ocorreu uma diminuição na porcentagem de degradação em relação ao tempo anterior (24 minutos), sendo que a mesma deveria aumentar com o passar do tempo. Este erro provavelmente tem relação com algum erro prático ou de leitura no espectrofotômetro UV-Vis. No período de 60 a 120 minutos de fotólise, a degradação foi mais lenta possivelmente devido à presença de anéis aromáticos presentes na molécula do corante, o que dificulta a destruição por

completo do mesmo (FILHO, 2012). Entretanto, no tempo de 120 minutos, restava apenas 8% da concentração inicial de corante.

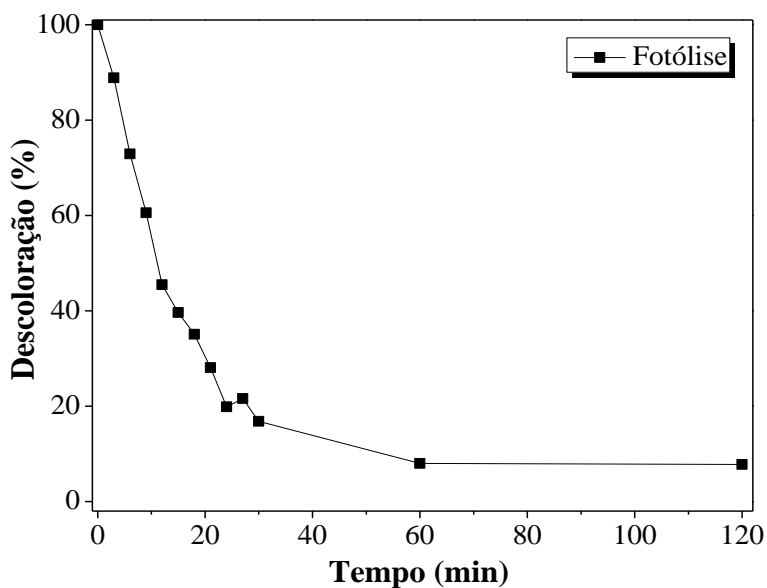


Figura 36 - Porcentagem de descoloração da solução sintética do corante amarelo reativo BF-4G através do processo de fotólise.
Fonte: Autoria própria.

Os testes de adsorção e de fotocatalise heterogênea foram realizados com a amostra Ti700. A adsorção do corante sobre a superfície do óxido foi monitorada durante 30 minutos na ausência de qualquer fonte de irradiação. A Figura 37 apresenta os espectros de UV-Vis registrados durante o processo de adsorção.

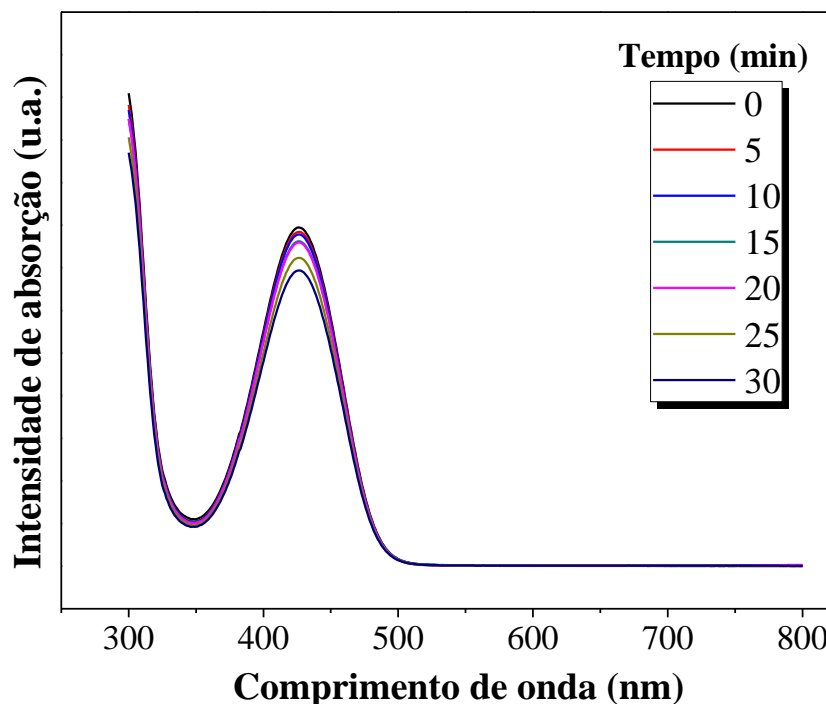


Figura 37 - Espectros de varredura UV-Vis da solução sintética de corante amarelo reativo BF-4G registrados ao longo do processo de adsorção do corante sobre o óxido Ti700.

Fonte: Autoria própria.

Pela análise dos espectros apresentados na Figura 37, verifica-se que o processo de adsorção não foi muito eficiente para a remoção do corante da solução sintética, registrando-se uma sutil diminuição da intensidade da principal banda de adsorção do corante, mesmo se tendo atentado para o emprego de valor de pH que favorecesse a atração eletrostática adsorvente-adsorvato. A Figura 38 apresenta a porcentagem de descoloração da solução sintética pelo processo de adsorção na superfície da amostra Ti700. Observa-se que, após um período de 30 minutos de adsorção, apenas 13% do corante foi removido da solução sintética. Além disso, a adsorção é uma operação unitária de transferência de massa, ou seja, não degrada o composto, apenas o transfere de fase.

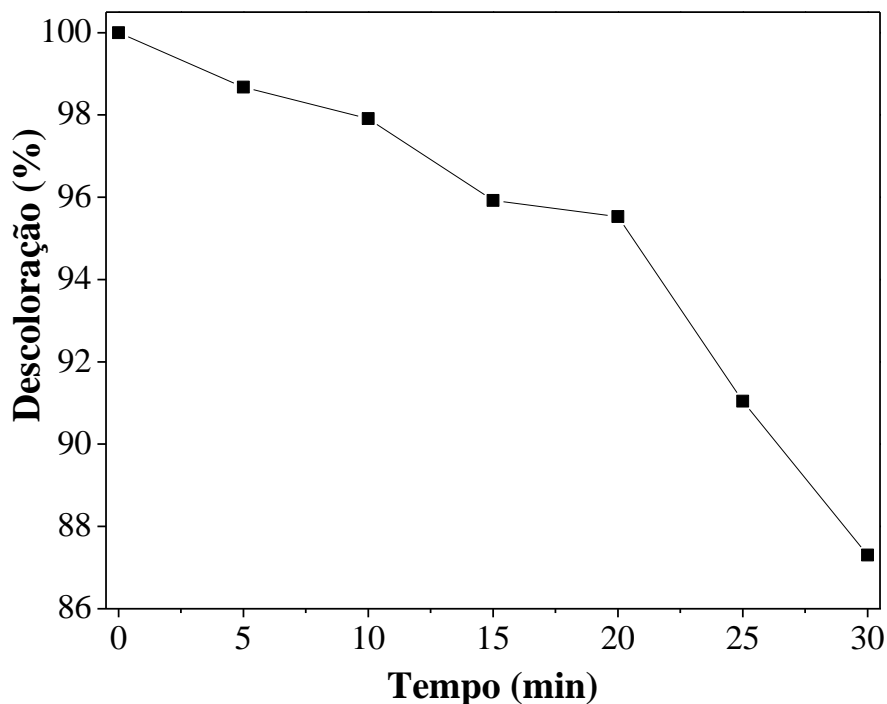


Figura 38 - Porcentagem de descoloração da solução sintética do corante amarelo reativo BF-4G por meio de processo de adsorção sobre a superfície da amostra Ti700.

Fonte: Autoria própria.

Após a realização do processo de adsorção, foi investigado o processo de fotocatalise heterogênea para degradação do corante. Alguns fatores são importantes para que se obtenham resultados satisfatórios na reação de degradação fotocatalítica como energia de *band gap* na faixa do UV-Vis, tamanho da partícula, taxa de recombinação elétron/lacuna, entre outros (SAFARi et al. 2015). A amostra Ti700 foi escolhida para emprego como fotocatalisador, pois apresenta uma mistura das fases rutilo e anatase, mesmo que a fase rutilo seja predominante. A amostra Ti500 não foi empregada, pois, como mostrado pelas análises de MEV-EDS, a mesma ainda continha material orgânico que não fora completamente removido durante a etapa de tratamento térmico da amostra. A Figura 39 apresenta os espectros de absorção de energia UV-Vis da solução de corante amarelo reativo BF-4G durante 120 minutos do emprego da fotocatalise heterogênea.

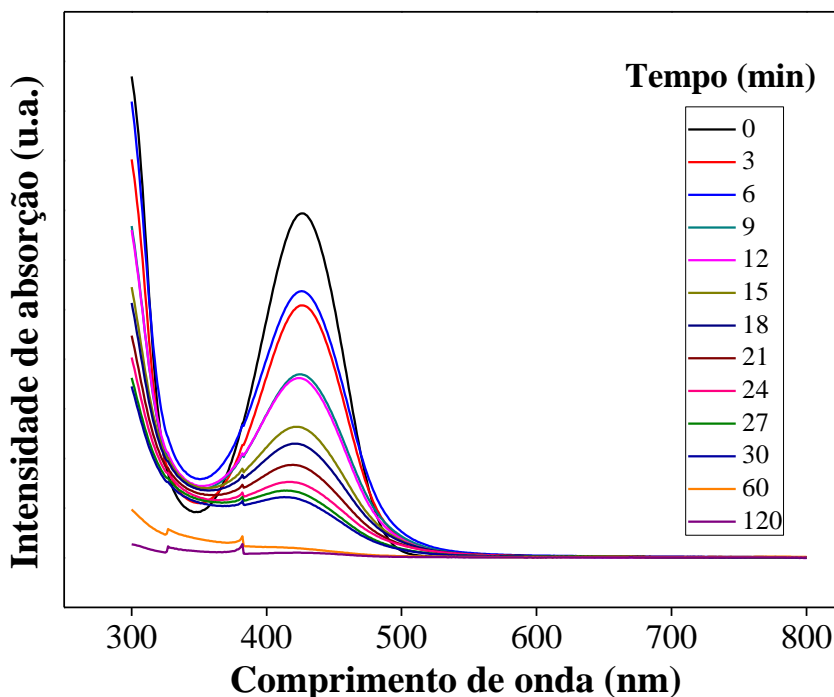


Figura 39 - Espectros de varredura UV-Vis da solução sintética do corante amarelo reativo BF-4G durante o processo de fotocatalise heterogenea, empregando-se a amostra Ti700 como semicondutor.

Fonte: Aatoria própria.

A Figura 39 revela que o processo de fotocatalise heterogenea foi eficiente para a degradação do corante uma vez que a principal banda de absorção de energia, centrada em torno de 427 nm, teve sua intensidade significativamente reduzida ao longo dos 120 minutos de aplicação da radiação UV na presença do semicondutor Ti700.

A Figura 40 apresenta os resultados de descoloração da solução sintética do corante com o tempo durante o processo de fotocatalise heterogenea. Observa-se que a porcentagem de degradação aumenta gradativamente com o tempo. No entanto, verifica-se que, no tempo de 9 minutos, foi registrada uma redução da porcentagem de descoloração em relação ao tempo anterior de 6 minutos, o que se deve provavelmente a um erro durante a retirada de alíquota. Observa-se também que, após 120 minutos de processo fotocatalítico, a degradação foi praticamente completa, verificando-se descoloração de 98,6% (residual de apenas 1,4%).

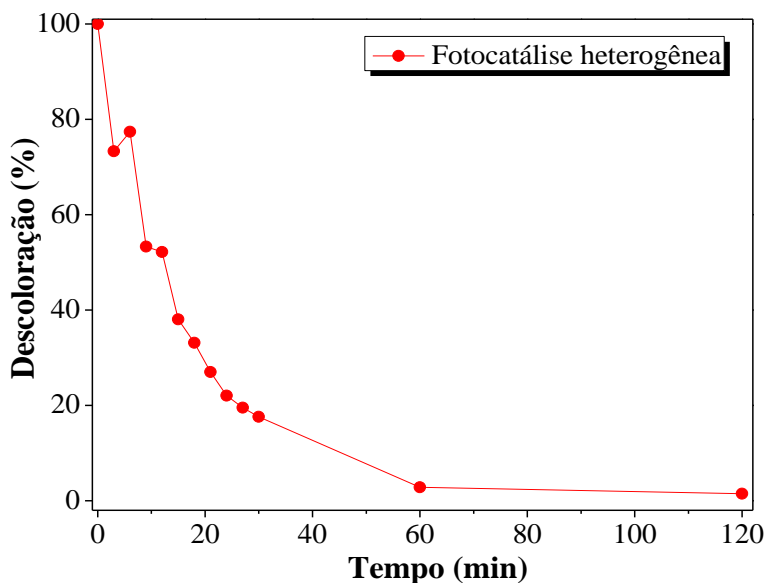


Figura 40 - Porcentagem de descoloração da solução sintética do corante amarelo reativo BF-4G por meio do processo de fotocatalise heterogênea, empregando-se o óxido Ti700 como fotocatalisador.

Fonte: Autoria própria.

A Figura 41 compara a eficiência dos processos fotolíticos e fotocatalíticos para descoloração da solução sintética de corante amarelo reativo BF-4G. Verifica-se que, nos primeiros 30 minutos, não há diferença entre os dois processos, no entanto, nota-se que, a partir de 60 minutos, a fotocatalise heterogênea leva a uma maior descoloração em relação à fotólise.

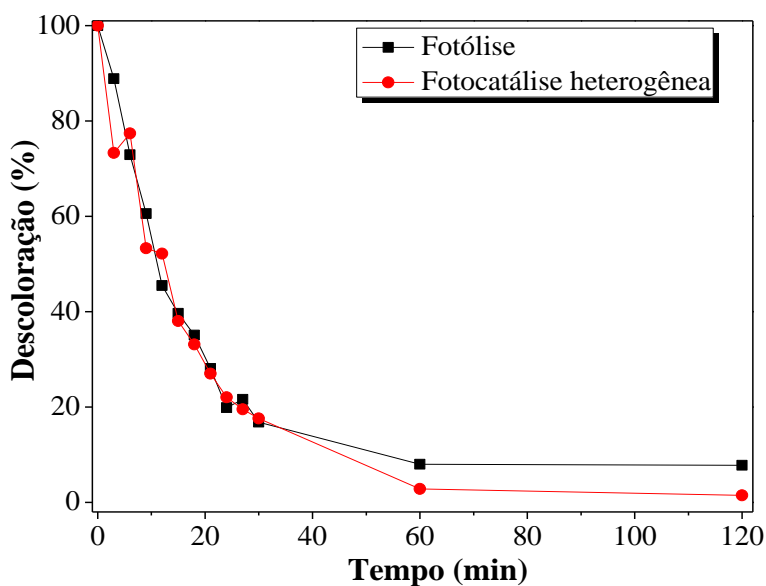


Figura 41 - Comparação da porcentagem de descoloração da solução sintética de corante reativo BF-4G por meio dos processos de fotólise e fotocatalise heterogênea.

Fonte: Autoria própria.

Observa-se que, por meio da fotocatalise, o residual de coloração foi de 1,4% ao passo que, com a fotólise, este valor foi de 8,0%. Dessa forma, pode-se inferir que a fotocatalise mostrou-se mais eficiente do que apenas a fotólise para descoloração da solução de corante.

Lima et al. (2014) utilizaram, como fotocatalisadores na reação de degradação do corante amarelo Cassafix CA-3R®, TiO₂ Degussa P-25 e óxido de zinco na forma comercial sem tratamento térmico. Ambos apresentaram melhor desempenho fotocatalítico (maior redução da cor) em pH ácido, no entanto a reação de degradação utilizando TiO₂ como fotocatalisador se demonstrou mais eficiente quando comparado com o fotocatalisador óxido de zinco.

É amplamente aceito, na literatura (Inagaki et al., 2015), que as reações fotocatalíticas de degradação de compostos orgânicos obedecem a leis de velocidade de pseudo-primeira ordem expressas pela equação (5):

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k \cdot t \text{ (Eq 5)}$$

onde C é a concentração do corante no tempo t, C₀, a concentração inicial, k, a constante de velocidade e t, o tempo de reação.

A Figura 42 apresenta o ajuste do modelo cinético de pseudo-primeira ordem aos dados experimentais obtidos nesse trabalho durante os 30 primeiros minutos da reação de degradação fotocatalítica do corante amarelo reativo BF-4G empregando-se o fotocatalisador Ti700.

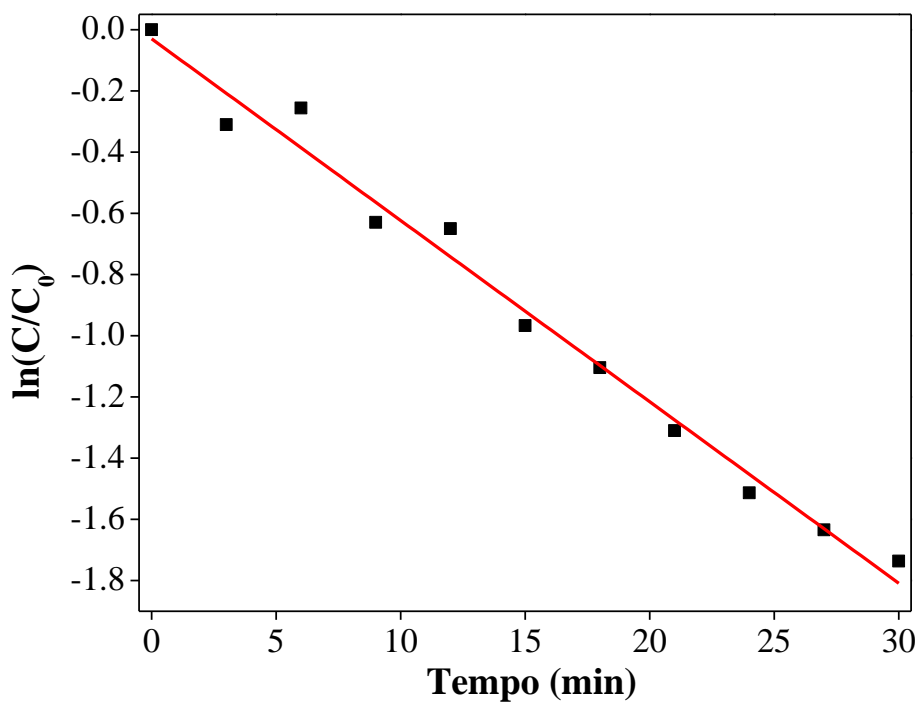


Figura 42 - Ajuste do modelo cinético de pseudo-primeira ordem aos dados experimentais obtidos durante o processo de degradação fotocatalítica do corante amarelo reativo BF-4G empregando-se o semicondutor Ti700.

Fonte: Autoria própria.

Verifica-se pela análise da Figura 42, que o modelo cinético de pseudo-primeira ordem se ajustou bem aos dados experimentais ($R^2 = 0,983$), obtendo-se a seguinte lei de velocidade:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -0,059 \cdot t \text{ (Eq 6)}$$

Ou seja, a constante específica de velocidade foi de $k = 0,059 \text{ min}^{-1}$.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho contemplou a síntese do TiO_2 pelo método dos precursores poliméricos com três diferentes temperaturas de calcinação: 500, 700 e 900 °C e a posterior caracterização morfológico-estrutural dos óxidos obtidos. Verificou-se que, com a modificação da temperatura de calcinação acarretou em diferentes características do TiO_2 . O aumento da temperatura de calcinação resultou em maior tamanho de cristalito e maior valor da proporção rutilo:anatase. Na amostra calcinada a 500 °C, verificaram-se resquícios de material orgânico, sugerindo uma queima incompleta do material orgânico precursor do óxido. Os óxidos consistiram de aglomerados não uniformes e de formato irregular. A amostra de TiO_2 calcinada a 700 °C foi empregada na reação de degradação fotocatalítica do corante amarelo reativo BF-4G com emprego de radiação ultravioleta. Verificou-se uma redução de 98,6% de coloração de uma solução aquosa sintética com concentração de 50 mg L⁻¹ do corante após 120 minutos de reação. Apenas a ação da fotólise (ausência de fotocatalisador), no mesmo tempo reacional, resultou em uma descoloração de 92% ao passo que o processo de adsorção (ausência de radiação) foi responsável por uma redução da coloração da solução de corante de apenas 13% após 30 minutos de contato adsorvato-adsorvente. O processo fotocatalítico pôde ser adequadamente modelado por uma cinética de pseudo-primeira ordem.

REFERÊNCIAS

AKPAN, U. G. HAMEED, B. H. Parameters affecting the Photocatalytic Degradation of Dyes Using TiO₂ Based Photocatalysts: A review. **Journal of Hazardous Materials journal**, v. 170, p. 520–529, 2009.

ARAÚJO, Dos S.; DINIZ, V. C. Dos S.; TORQUATO, R. A.; COSTA, A. C. F. D. M. Avaliação Gap Óptico do TiO₂ Obtido pelo Método Pechini: Influência da Variação das Fases Anatásio-Rutilo. **Revista Matéria**, v. 23, n. 1, p. 1-13, 2018.

BAYARRI, B. Study of the Wavelength Effect in the Photolysis and Heterogeneous Photocatalysis. **Catalysis Today**. v. 129, p. 231-239, 15, 2007.

COMPOSITES, N.; TEXTILE, I. N.; IN, T. P. Utilização do Compósito Nanoestruturado SiO₂ /TiO₂ na Fotodegradação de Corantes Têxteis com Luz Solar Natural. **Química Nova**, v. 38, n. 8, p. 1037–1043, 2015.

COSTA, A. C. F. M.; VILAR, M. A.; LIRA, H. L.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L. Síntese e Caracterização de Nanopartículas de TiO₂. **Cerâmica**, V. 52, N. 324, P. 255–259, 2006.

COSTA, E. Síntese, Caracterização e Propriedades Fotocatalíticas de Diferentes Nanocompósitos TiO₂/C. **Tese** (Programa de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas) Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

CRUZ, L. H.; HENNING, F. G.; DOS SANTOS, A. B.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação Fotocatalítica de Sulfametoxazol, Trimetoprima e Diclofenaco em Solução Aquosa. **Química Nova**, v. 33, n. 6, p. 1270–1274, 2010.

FAROU, M. H. EL. Método Pechini para Preparação De Nanopartículas. **Ix Semana De Estudos Em Física**, P. 1, 2011.

FILHO, G. M. R. Adsorção do Corante Amarelo Reativo Bf-4g 200% por Argila Esmeclita. **Tese** (Doutorado Em Engenharia Química). Universidade Federal Do Rio Grande Do Norte, Natal, 2012.

GRANT, F. A. Properties Of Rutile (Titanium Dioxide). **Reviews Of Modern Physics**, V. 31, N. 3, P. 646–674, 1959.

GONZÁLEZ-BARRERO, P. P., SATO, F., BAESSO, A. N. M. L., BENTO, A. C., BALDISSERA, G., PERSSON, C., NIKLASSON, G. A., GRANQVIST, C. G. e FERREIRA DA SILVA, A. (2010); "Optical *band-gap* determination of nanostructured WO₃ film", **Appl.Phys. Let**, 96, 061909.

LEONARDO, V. S. A Contabilidade e o Meio Ambiente: Uma Visão das Industrias Quimicas Certificadas Pela ISO 14000. **Dissertação** (Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção) Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.

LIMA, F. M. MARTINS, F. M. HERBERT, P. Nanostructured Titanium Dioxide Average Size From Alternative Analysis of Scherrer's Equation. **Revista Matéria**, v. 23, p. 1–9, 2018.

MONTOYA, J. A. ANGEL, P. DEL CASTILLO, S. Analysis of Polymorphic Nanocrystals of TiO₂ by X-Ray Rietveld Refinement and High-Resolution Transmission Electron Microscopy: Acetaldehyde Decomposition. **Research Letters in Nanotechnology**, v. 2008, p. 1–5, 2008.

MOURÃO, H. A. J. L.; Mendonça, V. R.; Malagutti, A. R.; Ribeiro, C. Nanoestruturas em Fotocatálise: Uma Revisão sobre Estratégias de Síntese de Fotocatalisadores Em Escala Nanométrica. **Química Nova**, V. 32, P. 2181-2190, 2009.

NEDERLAND, R. C. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. **Appl. Cryst**, v. 2, p. 65-71, 1969.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A Fotocatálise Heterogênea e sua Aplicação Ambiental. **Química Nova**. Campinas, V. 2, N. 1, P. 69–72, Jul.1998. 1997.

RIBEIRO, P. C.; LIRA, H. L.; SASAKI, J. M.; COSTA, A. C. F. M. Fotocatálise do Corante Vermelho de Metila com TiO₂ Obtido pelo Método Pechini. **Revista Eletrônica De Materiais E Processos**, V. 2, P. 111-116, 2012.

RONCONI, C. M. RIBEIRO, C. BULHOES, L. O. S. PEREIRA, E. C. Insights For Phase Control In TiO₂ Nanoparticles From Polymeric Precursors Method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 466, p. 435–438, 2008.

SAFARI, G. H.; HOSEINI, M.; SEYEDSALEHI, M.; et al. Photocatalytic Degradation of Tetracycline Using Nanosized Titanium Dioxide in Aqueous Solution. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 12, n. 2, p. 603–616, 2015.

SALEIRO, G. T.; CARDOSO, S. L.; TOLEDO, R.; HOLANDA, J. N. F. Avaliação das Fases Cristalinas de Dióxido de Titânio Suportado em Cerâmica Vermelha. **Cerâmica**, V. 56, P. 162-167, 2010.

SCHENKEL, E. A. Anatase/rutile Mass Fraction Determination In TiO₂ Nanoparticles Using Rietveld Refinement Aiming Applications In Water Purification. **Revista Labor & Engenho**, v. 7, p. 57–67, 2013.

HEWER, T. L. R. Síntese E Modificação Superficial Do TiO₂ Visando Aumentar a Eficiência do Processo de Fotocatálise Heterogênea no Tratamento de Compostos Fenólicos. **Dissertação** (Instituto De Química) Universidade De São Paulo, São Paulo, 2006.

KIM, D. J.; HAHN, S. H.; OH, S. H.; KIM, E. J. Influence of Calcination Temperature on Structural and Optical Properties of TiO₂ thin Films Prepared by Sol-gel dip Coating. **Materials Letters**, v. 57, n. 2, p. 355–360, 2002.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G. DE; DURÁN, N. Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis. **Química Nova**, V. 25, N. 1, P. 78–82, 2002.

LIMA, G. G. C. LIMA, C. A. P. VIEIRA, F. F. SILVA, E. M. Estudo Comparativo da Aplicação de Nanopartículas de TiO₂ E ZnO na Descoloração Fotocatalítica de uma Solução de Corante Empregando Radiação UV Artificial. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 1, p. 22–27, 2014.

LUÍS, A. M.; NEVES, M. C.; MENDONÇA, M. H.; MONTEIRO, O. C. Influence of Calcination Parameters on The TiO₂ Photocatalytic Properties. **Materials Chemistry And Physics**, V. 125, N. 1–2, P. 20–25, 2011.

NEEDLES, H. L. **Textile Fibers, Dyes Finishes, And Processes: A Concise Guide**. Ed. William Andrew , 1987.

NERIS, A. D. M. Dissertação De Mestrado Atividade Fotocatalítica do TiO_2 e do Sistema Core-Shell. **Dissertação** (Programa De Pós-Graduação Em Química) Universidade Federal Da Paraíba, João Pessoa, 2014.

OLA, O.; MAROTO-VALER, M. M. Review Of Material Design and Reactor Engineering on TiO_2 Photocatalysis for CO_2 Reduction. **Journal Of Photochemistry And Photobiology C: Photochemistry Reviews**, V. 24, P. 16-42, 2015.

OLIVEIRA, J. S. S.; SILVEIRA, L. G. Utilização de Dióxido de Titânio em Processos Fotocatalíticos para Degradação De Halofenóis. **Vivências: Revista Eletrônica De Extensão Da Uri**, V. 7, P. 91-104, 2011.

POULIOS, I. AVRANAS, A. REKLITI, E. ZOUBOULIS, A. Photocatalytic Oxidation of Auramine in The Presence Of Semiconducting Oxides. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 212, n. November 1999, p. 205–212, 2000.

RIBEIRO, P. C.; COSTA, A. C. F. M.; KIMINAMI, R. H. G. A.; Et Al. Caracterização Estrutural e Morfológica de Nanocristais de TiO_2 Pelo Método Pechini. **Revista Eletrônica De Materiais E Processos**, V. 3, P. 58–64, 2010.

RIBEIRO, P.C. LIRA, H.L. SASAKI, J.M. COSTA, A. . F. M. Fotocatálise do Corante Vermelho de Metila com TiO_2 Obtido pelo Método Pechini. **Revista Materia**, v. 17, p. 988–996, 2012.

RODRIGUES FILHO, G. M. Adsorção do Corante Amarelo Reativo Bf-4G 200% por Argila Esmectita. **Tese** (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte) Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal 2012.

SOUZA, R. P. De. Fotodegradação Artificial E Solar de Efluente Têxtil: Avaliação da Atividade Fotocatalítica dos Catalisadores TiO_2 , ZnO e Nb_2O_5 . **Tese** (Programa De Pós-Graduação Em Química Do Departamento De Química Do Centro De Ciências Exatas) Universidade Estadual De Maringá, Maringá, 2014.

TAPABRATA, D, S. S. J. AND D. K. P. Equilibrium State of Anatase to Rutile Transformation for Nano-Structured Titanium Dioxide Powder Using Polymer Template Method. **IOP Publishing**, v. 115, p. 1–7, 2016.

TEIXEIRA, A. R. F. A. Participação De Espécies Reativas na Fotodegradação do Corante Remazol Amarelo Ouro Empregando SrSnO_3 Ou TiO_2 como Catalisador. **Dissertação** (Programa De Pós-Graduação Em Química) Universidade Federal Da Paraíba, João Pessoa, 2015.

TIAN, G., CHEN, Y., PAN, K., FU, H. (2010). Efficient Visible Light-induced Degradation of Phenol on N-doped Anatase TiO_2 With Large Surface Area and High Crystallinity. **Applied Surface Science**, v. 256, n. 12, p. 3740-3745, 2010.

VIDART, J. M. M. Simulação Da Difusão de Corantes Reativos em Fibras de Algodão. **Dissertação** (Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Faculdade de Engenharia Química) Universidade Estadual De Campinas, Campinas, 2013.

ZHANG, J.; XIAO, X.; NAN, J. Hydrothermal-hydrolysis synthesis and Photocatalytic Properties of Nano- TiO_2 With an Adjustable Crystalline Structure. **Journal of Hazardous Material**, v. 176, p. 617–622, 2010.

ZHANG, H. BAN, J. F.; DI, X. Structural Characteristics and Mechanical and Thermodynamic Properties of Nanocrystalline TiO_2 . **Chemical Reviews**, v. 114, p. 9613–9644, 2014.

ZOCCAL, J. V. M. Síntese e Caracterização De Nanopartículas De TiO_2 Pelo Método Do Precursor Polimérico. **Dissertação** (Programa De Pós-Graduação De Engenharia Química) Universidade Federal De São Carlos, São Carlos, 2010.