



**Programa de Pós-Graduação em Química  
CURSO DE DOUTORADO EM QUÍMICA  
ASSOCIAÇÃO AMPLA UEL/UEPG/UNICENTRO**

**FRANCIÉLY IGNACHEWSKI**

**SINTESE E CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO MISTO Fe/Ti E SUA APLICAÇÃO EM  
FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.**

Guarapuava

2014

**FRANCIÉLY IGNACHEWSKI**

**SINTESE E CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO MISTO Fe/Ti E SUA APLICAÇÃO EM FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.**

Tese apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química, Curso de Doutorado em Química – Associação Ampla UEL/UEPG/UNICENTRO, para a obtenção do título de Doutor.

**Orientador:** Prof. Dr. Sérgio Toshio Fujiwara

Guarapuava

2014

Catálogo na Publicação

Biblioteca Central da Unicentro, Campus Cedeteg

Ignachewski, Franciély

I24s

Síntese e caracterização do óxido misto Fe/Ti e sua aplicação em fotocatalise heterogênea / Franciély Ignachewski. -- Guarapuava, 2013

xiii, 114 f. : il. ; 28 cm

Tese (doutorado) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, em associação ampla com Universidade Estadual de Ponta Grossa e Universidade Estadual de Londrina, Programa de Pós-Graduação em Química, 2013

Orientador: Sérgio Toshio Fujiwara

Banca examinadora: Eryza Guimarães de Castro, Angelica Machi Lazarin, Emerson Schwingel Ribeiro, Sandro Xavier de Campos

Bibliografia

1. Química. 2. Titanato de ferro. 3. Degradação. 4. Fotocatalisador. 5. Sol-gel. I. Título. II. Programa de Pós-Graduação em Química.

CDD 542

*Aos meus pais Laertes e Beatriz, ao meu marido Fernando e ao meu filho João Felipe:*

*Nem todos os trabalhos, pela sua natureza, são próprios para serem oferecidos. Entretanto, dediquei-o com o propósito de compensar-vos um pouco das horas que me afastei do nosso convívio, absorvidos nesse trabalho.*

## AGRADECIMENTOS

Posso afirmar que tanto quanto escrever a tese os agradecimentos foram de igual dificuldade. De alguma forma, tenho de organizar as menções, por isso uns virão à frente de outros; no entanto, agradeço a todos com o mesmo sentimento.

Aos meus pais. Foi à voz deles no meu ouvido que me trouxe até aqui. Foi à fala deles dizendo: “Estudar para ser alguém na vida!” e o incentivo de que eu fosse, de alguma forma, “doutora” no que fazia que me trouxeram até aqui. Não medi esforços para me formar no nível que meus pais desejaram. Agradeço-os ainda pela minha vida e pela paz nos momentos em que me encontrei incapaz de prosseguir.

Ao meu orientador Prof. Dr. Sérgio Toshio Fujiwara, vulgo Toshio (rs). Com o Prof Toshio aprendi quase tudo o que sei sobre questões teóricas, práticas e de vida mesmo da nossa profissão. E, mesmo sendo provável que, nestes sete anos de trabalho conjunto, eu o tenha decepcionado em algum momento, quero que saiba: O que me ensinou sobre responsabilidade e atitude positiva frente aos desafios muito me ajudou a concluir este trabalho. As divergências, que nem posso contar como muitas, ainda assim me fizeram crescer. Mesmo quando não pôde estar fisicamente, na fase final, por uma questão extremamente justificável, sou imensamente grata. Agradeço ainda a confiança que depositou no meu trabalho me aceitando novamente no doutorado como sua orientanda. Espero sinceramente que possa se orgulhar.

Aos meus queridos amigos professores, pesquisadores e técnicos de laboratório: Ao Prof. Dr. Patricio Peralta-Zamora que sempre me atendeu prontamente sem hesitar. À Prof. Dra. Neide Hiroko Takata que sempre me apresentou uma amizade sincera e colocou o Prof Toshio na minha vida. Ao Prof. Dr. Paulo Rogério Pinto Rodrigues quem em momentos difíceis ouviu minhas lamentações e me aconselhou. Á Prof. Dra. Eryza Guimarães de Castro pela sua ajuda, amizade e por momentos inesquecíveis de apoio e dedicação em concluir as medidas no LNLS, virando a noite para aproveitar os turnos. Aos meus amigos do coração Carlos e Miguel que me acompanharam nesta trajetória desde a graduação, que me fizeram rir quando, às vezes, a vontade era chorar. À Andressa Pilonetto que mesmo longe sempre se mostrou disposta a ajudar em tudo. Ao Prof Dr. Renato Sanches Freire e ao Grupo de Pesquisa em Química Verde e Ambiental (GPQVA)

pela pronta disposição que foram de grande valia para desenvolvimento deste trabalho.

Ao LabMat e aos professores responsáveis muito obrigada por oportunizar a realização deste trabalho. Aos amigos LabMatianos Andréia, Marcio, Filipe, Janaína, Marins, Juan, Lidiane, Tamara, Karine, que conviveram comigo todos esses anos, pelas risadas, pelo chimarrão, pelas conversas, pelas viagens, pelas noites mal dormidas para realizar medidas e pela amizade.

E não posso deixar de agradecer imensamente ao meu filho João Felipe, que soube entender a minha ausência nos muitos momentos desde que ingressei no doutorado, até a conclusão desta tese. Por seu amor e carinho incondicional, que não me deixava “cair”. Por tolerar meu mau humor e meus momentos de estresse, onde sempre me arrancava um sorriso com uma frase bem humorada “Ih! Hoje ela está reinando”.

Agradeço ainda meu marido Fernando, pela paciência, tolerância e dedicação. Por todas as vezes que descontei minha frustração e estresse. Por me ouvir mesmo sem poder fazer nada a respeito e, às vezes, até dormir enquanto eu falava (rs). Por sua ajuda em todos os aspectos mesmo não sendo diretamente, mas indiretamente “Você me quebrou muitos galhos!”.

À coordenação da pós-graduação que diante de tantos contratemplos sempre foi muito pronta a me atender.

Ao LNLS (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron) pela oportunidade em realizar as medidas de XAS (sigla em inglês de Espectroscopia de Absorção de Raio-X).

A CAPES pelo apoio financeiro.

Ao doutorado associado e principalmente a UNICENTRO por acreditar no meu profissionalismo e na minha capacidade.

No final, quero dizer que agradeço a Deus. No final porque, para mim, Ele resume tudo e é o motivo de tudo. Está presente na figura dos meus amigos, dos professores; dos meus alunos, que me ouviram mil vezes contar sobre o que eu desenvolvia e me incentivavam sempre; na de todos aqueles que de alguma forma fizeram sugestões ou discutiram comigo algum ponto que somente um bom debate é capaz de resolver.

*A persistência é o melhor caminho para o êxito.*

*Charles Chaplin*

## RESUMO

### SINTESE E CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO MISTO Fe/Ti E SUA APLICAÇÃO EM FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Nesse trabalho é relatada a obtenção dos óxidos mistos Fe/Ti utilizando o método Sol-Gel de preparo, o estudo não tem a finalidade de promover a dopagem de materiais, mas sim da síntese in-situ de uma fase específica de titanato de ferro, a pseudobroquita ( $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ ). O processo compreende a solubilização de um sal de ferro em álcool com posterior adição de um alcóóxido de titânio, seguido de tratamento térmico. Duas rotas sintéticas foram utilizadas, em uma delas foram utilizados como precursores o isopropóxido de titânio, o propanol e o cloreto férrico, e em outra os precursores foram o butóxido de titânio, o butanol e o cloreto férrico. Os materiais obtidos foram sintetizados com 0%, 25%, 50% e 75% de ferro. Os resultados indicam que a obtenção do óxido misto pode ser obtida por ambas as rotas e uma fase específica do óxido misto, a pseudobroquita, é encontrada.

Por meio dos estudos de caracterização dos materiais foram encontradas fases bem distintas e que se confirmam na análise de Difração de raio X, Espectroscopia Raman e na região do Infravermelho. Para os materiais contendo ferro é evidenciada a formação de um único titanato de ferro a pseudobroquita, bem como uma mistura das fases rutilo, anatase e hematita. Também a técnica de Espectroscopia de Absorção de Raio-X (XAS) possibilitou a obtenção das informações a respeito da estrutura química local dos átomos de ferro e de titânio. Os resultados obtidos por XAS comprovam que os átomos de ferro são incorporados na estrutura da anatase, substituindo os átomos de titânio, essa substituição provoca uma distorção na estrutura octaédrica da anatase.

Os produtos desta síntese têm aplicação industrial no tratamento de efluentes de diversas fontes (têxteis, papaleiros, entre outros). Estes materiais aplicados à fotodegradação podem eliminar problemas com resíduos que podem causar sérios problemas ao meio ambiente.

**Palavras-chave:** titanato de ferro, degradação, fotocatalisador, sol-gel.



## SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MIXED OXIDES' Fe/Ti AND ITS APPLICATION IN HETEROGENEOUS PHOTOCATALYSIS

This work presents the achievement of mixed oxides' Fe/Ti by Sol/Gel processing method. However, it is not intended to promote the doping of materials but a synthesis in-situ of a specific phase of the iron titanate or pseudobrookite ( $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ ), which is considered a great catalytic. The procedure consists in dissolving iron salt in alcohol and a further addition of titanium alkoxy followed by heat treatment. Two synthetic routes have been used and in one of them were used titanium isopropoxide, propanol and ferric chloride as precursors. In the other one the precursors were titanium butoxide, butanol and ferric chloride. The materials obtained were synthesized with 0%, 25%, 50% and 75% of iron. The study reports that the achievement of mixed oxides' can be obtained by both routes and also a specific mixed oxides' phase, the pseudobrookite, can be detected.

By studying the characterization of materials we could found very different phases which were confirmed in the DRX, Raman spectroscopy and at the infra-red region. In the iron-containing materials the formation of a single iron titanate, or pseudobrookite, it is obvious as well as a mixture of the rutile, anatase and hematite phases. The XAS (X-Ray Absorption Spectroscopy) has also provided data concerning the local chemical structure of the iron and titanium atoms. The results obtained by the XAS proved that the iron atoms are incorporated in the anatase's structure, replacing the titanium atoms. This replacement promotes distortion in the anatase's octahedral structure.

The products of the synthesis have industrial application in the effluents' treatment of various sources (textiles, paper-makers, among others). These materials applied in the photo degradation present high commercial value, since in a short term eliminate problems with residues that could be very harmful to the environment if were released.

Keywords: iron titanate, degradation, photocatalyst, sol-gel.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – a) Sistema de Irrigação na Mesopotâmia; b) Representação do Rio Eufrates com a Torre de Babel ao fundo.....	18
<b>Figura 2</b> - Latrina Pública na cidade de Efésios, do século 1 d. C. Alto grau de higiene para a época, a água corria frequentemente para lavar dejetos. ....	19
<b>Figura 3</b> - a) Trabalhadores da Indústria Têxtil século XIX ; b) Tear utilizado no processamento de tecidos.....	22
<b>Figura 4</b> - Fibras sintéticas e naturais utilizadas na indústria têxtil. ....	24
<b>Figura 5</b> - Fluxograma da utilização da água a partir das estações de tratamento. Processo empregado nas Indústrias Têxteis Renaux.. ....	25
<b>Figura 6</b> - Fluxograma dos processos onde a água é mais utilizada e também a que está contida na grande maioria das empresas do setor .....	26
<b>Figura 7</b> - Etapa final do processamento do tecido a partir da entrada da malha crua na navalhadeira.....	28
<b>Figura 8</b> - Representação da Reação like-Fenton na degradação do Fenol com o material Fe(III)-HY.....	43
<b>Figura 9</b> - Estrutura da hidrocalcita, troca com metais e a ftalocianina na superfície da hidrocalcita. ....	44
<b>Figura 10</b> - Processos ocorridos na superfície de um semicondutor quando um fóton incide uma partícula material: a) geração do par $eBC-/hBV+$ ; b) oxidação do doador (D); c) redução do acceptor (A); d) e e) recombinação do par $eBC-/hBV+$ fotogerados na superfície.....	46
<b>Figura 11</b> - Estrutura do cristal de óxido de titânio para as diferentes fases encontradas.....	46
<b>Figura 12</b> - Estrutura Química do Corante Laranja Reativo 16.....	59
<b>Figura 13</b> - Ilustração do reator utilizado nos estudos da atividade catalítica dos materiais.....	60
<b>Figura 14</b> - Estrutura dos precursores utilizados na síntese do óxido misto.....	64
<b>Figura 15</b> -Espectro obtido na região do infravermelho dos óxidos mistos tipo A. ...	65
<b>Figura 16</b> - Espectro obtido na região do infravermelho dos óxidos mistos tipo B ...	66
<b>Figura 17</b> - Espectro RAMAN dos materiais A: AT, ATF25; ATF50 ATF75 .....	70
<b>Figura 18</b> - Espectro RAMAN dos materiais B: BT, BTF25; BTF50 BTF75.....	71
<b>Figura 19</b> - Difratoograma de raio X dos Materiais A: AT, ATF25, ATF50 e ATF75 ...	73

<b>Figura 20</b> - Difratoograma de raio X dos Materiais B: BT, BTF25, BTF50 e ATF75 ...	74
<b>Figura 21</b> - Termogravimétricas (TG). a) Materiais A e b) Materiais B. ....	77
<b>Figura 22</b> - Curvas de DTA. a) Materiais A; b) Materiais B. 22.....	78
<b>Figura 23</b> - Microanálise Quantitativa do Material A. ....	80
<b>Figura 24</b> - Microanálise Quantitativa do Material B. ....	81
<b>Figura 25</b> - Microscopia Eletrônica de Varredura, material A. ....	83
<b>Figura 26</b> - Microscopia Eletrônica de Varredura, material B. ....	84
<b>Figura 27</b> - Disposição do titanato de ferro pseudobroquita na estrutura de um material.....	85
<b>Figura 28</b> - Microscopias dos materiais sintetizados. a) BTF25 e b) ATF50.....	86
<b>Figura 29</b> - Espectro de XANES dos materiais. a) e c) XANES borda K-Fe, b) e d) Ampliação da pré-borda. ....	89
<b>Figura 30</b> - Espectro de XANES dos Materiais. a) e c) XANES borda K-Ti, b) e d) Ampliação da pré-borda. 30.....	92
<b>Figura 31</b> - Função de EXAFS experimental (linha sólida) e calculada (linha tracejada). ....	95
<b>Figura 32</b> - Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio nos materiais do tipo A. ....	99
<b>Figura 33</b> - Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio nos materiais do tipo B. ....	100
<b>Figura 34</b> - Monitoramento espectroscópico da degradação do corante Laranja reativo 16. Corante: 250mL, 100 mg.L-1; pH: 6-7; 1,0g de Material; Bulbo de Quartzo. a) Material A e b) Material B. ....	103
<b>Figura 35</b> - Monitoramento espectroscópico da degradação do corante Laranja reativo 16. Corante: 250mL, 100 mg.L-1; pH: 6-7; 1,0g de Material; Bulbo de vidro.14.a) Material A e 14.b) Material B. ....	104
<b>Figura 36</b> - Monitoramento espectroscópico da degradação do corante Laranja reativo 16. Corante: 250mL, 100 mg.L-1; pH: 6-7; 1,0g de Material; 100mg/L de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; e Bulbo de vidro. a) Material A e b) Material B. ....	105
<b>Figura 37</b> - Monitoramento espectroscópico da degradação do corante Laranja reativo 16. Corante: 250mL, 100 mg.L-1; pH: 6-7; H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 100 mg.l-1; 1,0g de Material; Bulbo de Quartzo. a) Material A e b) Material B.....	107

**Figura 38** - Monitoramento espectroscópico da adsorção do corante Laranja reativo 16. Corante: 50mL à 100 mg.L-1; pH: 6-7; 0,2g de Material. a)Material A; b) Material B..... 108

## LISTA DE TABELAS

**Tabela 1** - Parâmetros típicos de efluentes têxteis tratados e suas respectivas concentrações.....30

**Tabela 2** - Proporções dos metais ferro e titânio utilizado na síntese dos óxidos mistos e identificação dos materiais obtidos. - .....57

**Tabela 3** - Bandas de absorção obtidas para os Materiais A e B com os respectivos estiramentos.....67

**Tabela 4** - Quantidades obtidas para os constituintes dos materiais A.....80

**Tabela 5** - Quantidades obtidas para os constituintes dos materiais B.....82

**Tabela 6** - Dados do Espectro de XANES na borda K do ferro.....91

**Tabela 7** - Resultados do tratamento de dados do EXAFS dados nas amostras realizados na borda K-Ti e padrão de ferro na borda K-Fe, considerando a primeira esfera de coordenação.....97

**Tabela 8** - Caracterização textural dos materiais A e B de acordo com a proporção de Ti/Fe. .... 101

**Tabela 9** - Estudos realizados nos materiais tipo A e B para verificação da atividade fotocatalítica. .... 102

**Tabela 10**- Síntese de todos os estudos realizados para os materiais avaliados pela diminuição do máximo de absorbância do corante modelo, ( $\lambda=494\text{nm}$ )..... 110

**Tabela 11** - Monitoramento da degradação de efluente através da análise da demanda química de oxigênio para o material ATF50 com as condições do estudo D..... 111

## LISTA DE ABREVIATURAS

ABIT	Associação Brasileira de Indústria têxtil
ABNT	Associação Brasileira Normas Técnicas
ABTLus	Associação Brasileira de Tecnologia de Luz Síncrotron
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valencia
CNPEM	Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DRX	Difração de raio-X
DTG	Análise Térmica Diferencial
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X
EPR	Eletronic Paramagnetic Resonance
ETAD	Ecological and Toxicological Association of the Dyestuff Manufacturing Industry
EXAFS	Extended X-Ray Absorption Fine Structure
INPI	Instituto Nacional de Propriedade Intelectual
IV	Infravermelho
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
MCT	Ministério da Ciência e Tecnologia
MEV	Microscopia eletrônica de Varredura
pH	Potencial Hidrogenionico
PAO	Processo Avançado Oxidativo
SO	Substância Orgânica
ST	Sólidos Totais
TG	Termogravimetria
UV	Ultravioleta
XANES	X-Ray Absorption Near Edge Struture
XAS	X-ray absorption spectroscopy

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	15
2. OBJETIVOS .....	17
2.1 Objetivo Geral .....	17
2.2 Objetivos Específicos .....	17
3. REVISÃO DE LITERATURA .....	18
<b>3.1 Dos primórdios ao contemporâneo .....</b>	<b>18</b>
<b>3.2 Contaminantes químicos em recursos hídricos: Setor industrial .....</b>	<b>20</b>
3.3 Indústria Têxtil .....	20
3.2.1 Consumo de Água e Geração de Efluente .....	24
<b>3.3 CORANTES .....</b>	<b>31</b>
<b>3.4 Tratamento de Efluentes Têxteis .....</b>	<b>35</b>
3.4.1 Processos Avançados Oxidativos .....	37
3.4.2 Processos Fenton e Foto-Fenton .....	38
3.4.3 Processos Like-Fenton – Heterogêneo/Homogêneo .....	41
3.4.4 Processos Fotocatálise Heterogênea – Óxido de Titânio .....	44
<b>3.5 Método Sol-Gel .....</b>	<b>52</b>
4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	56
<b>4.1 Preparação dos óxidos mistos de Ferro e titânio .....</b>	<b>56</b>
<b>4.2 Caracterização dos óxidos mistos de Ferro e Titânio .....</b>	<b>57</b>
<b>4.3 Avaliação Fotocatalítica dos Materiais .....</b>	<b>59</b>
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	62
5.1 Sínteses dos óxidos mistos de Fe/Ti .....	62
5.2. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS .....	64
<b>5.2.1 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO .....</b>	<b>64</b>
<b>5.2.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN .....</b>	<b>68</b>
<b>5.2.3 DIFRAÇÃO DE RAIO-X .....</b>	<b>72</b>
<b>5.2.4 TERMOGRAVIMETRIA (TG) E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)</b> .....	<b>76</b>
<b>5.2.5 MICROANÁLISE QUANTITATIVA COM MAPEAMENTO QUÍMICO POR</b> <b>ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIO-X (EDS) .....</b>	<b>79</b>
<b>5.2.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) .....</b>	<b>82</b>
<b>5.2.7 CARACTERIZAÇÃO XAS .....</b>	<b>87</b>

<b>5. 2. 8. ANÁLISE DA ÁREA ESPECIFICA BET</b> .....	98
5.3. AVALIAÇÃO CATALÍTICA DOS MATERIAIS .....	102
6. CONCLUSÕES .....	114
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	116

## 1. INTRODUÇÃO

As propriedades catalíticas de sistemas multicomponentes podem ser fortemente influenciadas pela sua composição e o procedimento de preparação, (Ismail, 2005). A utilização de materiais com determinadas propriedades catalíticas tem sido amplamente estudadas na degradação fotocatalítica, a utilização de titanatos apresenta grande potencial para estes estudos, pois estes materiais apresentam características únicas comparadas aos óxidos puros (Khaleel, 2009). Foram reportados que estes materiais apresentam propriedades físicas e químicas que proporcionam a sua aplicação em diferentes áreas. Na literatura foram encontrados bons resultados quando  $\text{TiO}_2$  é dopado com metais de transição, especialmente Fe(III) e Cr(III) (Rauf, 2011; Liu, 2011; Jamalluddin, 2010; Tan, *et al.* 2009; Karakitsou, 1993; Khaleel, 2009).

Alguns dos principais problemas ambientais estão relacionados às atividades industriais, que geram elevadas quantidades de resíduos. Neste seguimento o setor têxtil se destaca devido à geração de grandes volumes de efluente em seus processos de tingimento, que se caracterizam além da forte coloração pela alta carga orgânica e baixa biodegradabilidade.

A utilização de óxidos mistos tem sido aplicada para degradação deste tipo de efluente, pois é verificado a potencialização dos materiais em relação aos sítios ativos para a catálise quando comparado ao óxido simples (Wach, 2005; Khaleel, 2009). A atividade dos óxidos mistos na catálise depende amplamente do método de preparação, composição e tratamento térmico. Muitos estudos na literatura reportam que titanatos dopados com ferro possuem alta atividade catalítica em reações como oxidação de ciclohexano, pireno, o-cresol e metanol, entre outros (Khaleel, 2009; Rauf, *et al.* 2011).

A aplicação destes óxidos mistos na degradação de compostos orgânicos de um modo geral apresenta grande potencial. Dvininov e colaboradores (2009), estudaram a degradação do azo corante Congo Red assistida por radiação ultravioleta com um misto de titânio e um tipo de argila, a montmorilonita que eles chamaram de  $\text{TiO}_2$  pilarizado em Romanian. As diferentes formas de preparação do material proporcionaram distintos percentuais de degradação chegando a 90% para um dos materiais. Isto que foi observado pelos autores é muito importante, pois a atividade catalítica dos óxidos mistos está diretamente relacionada ao método de



preparação dos materiais, visto que o método é determinante nas fase dos óxidos obtidas.

Khallel (2009), estudou a síntese, caracterização e atividade catalítica de titanatos de Fe(III) e verificou a grande relação na razão Fe/Ti frente a atividade catalíticas dos materiais finais. Ele trabalhou com óxidos misto de ferro e titânio nanoestruturados preparados pelo método sol-gel e aplicou na conversão de metanol, analisando a seletividade dos materiais. Também Tieng e colaboradores (2011), verificaram os materiais preparados por método sol-gel com dopagem de oxo-partículas de dióxido de titânio com ferro, avaliando a taxa de reação fotocatalítica dos materiais com diferentes proporções de ferro prevendo um modelo teórico de catálise em função da dopagem com o ferro. Estes, entre outros estudos mostram que as proporções são muito expressivas nas propriedades dos materiais.

Liu e colaboradores (2011), estudaram a preparação e caracterização de compósitos de  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ . O compósito era sintetizado utilizando um método hidrotérmico assistido por etanol e foram avaliadas diferentes condições de degradação com radiação proveniente da luz ultravioleta, visível e solar e verificaram que o compósito apresenta um grande potencial na degradação assistida por radiação solar e visível.

Baseado na idéia de combinar vantagens do catalisador ferro com as qualidades do titânio como fotocatalisador, foram apresentados titanatos de ferro preparados com diferentes proporções de Ti/Fe (0, 25, 50 e 75% de ferro) e preparados com dois tipos de precursores (isopropóxido de titânio e butóxido de titânio) através do método sol-gel de síntese, utilizando ainda tratamento térmico nos materiais.

Desta forma, procurou-se investigar através de diferentes técnicas de caracterização a influência da mudança de precursores bem como a interferência das proporções dos metais utilizados, procurando compreender a estrutura do catalisador e atividade catalítica.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Avaliar a atividade fotocatalítica dos materiais mistos de Fe/Ti e investigar através de diferentes técnicas de caracterização a influencia das proporções dos metais utilizados, procurando compreender a estrutura do óxido misto e relacionar com a atividade fotocatalítica.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- 2.2.1. Sintetizar o óxido misto Fe/Ti em diferentes proporções e por diferentes precursores;
- 2.2.2. Caracterizar os materiais sintetizados e avaliar sua atividade fotocatalítica; e
- 2.2.3. Aplicar os materiais sintetizados de maior eficiência nos estudo de degradação e remediação de efluentes têxteis através de processos avançados oxidativos.

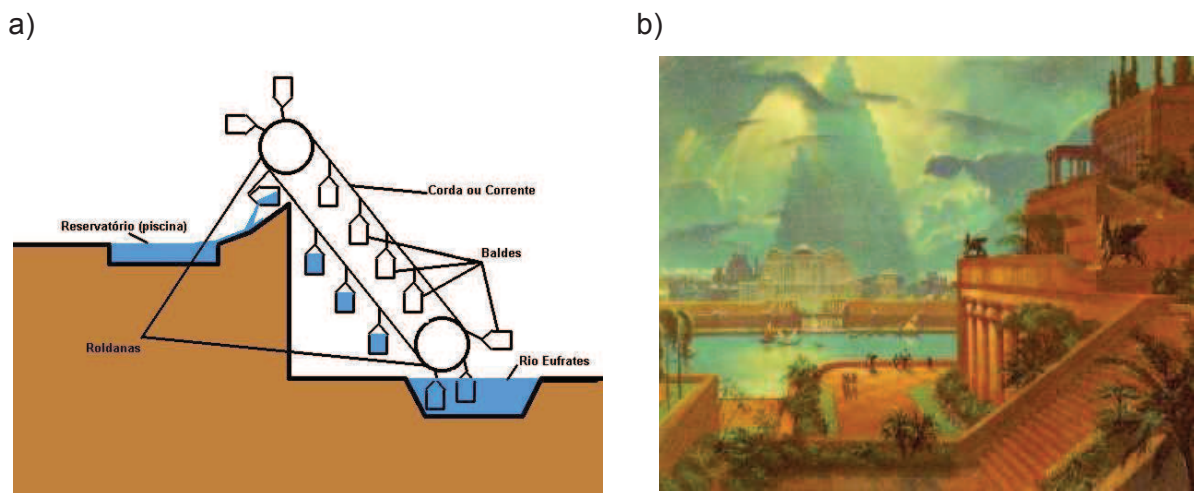
### 3. REVISÃO DE LITERATURA

#### 3.1 Dos primórdios ao contemporâneo

A contaminação do meio ambiente tem sido apontada com um dos maiores problemas da sociedade moderna. No decorrer de milhares de anos a população aumentou significativamente. Com o passar dos anos o homem aprendeu a utilizar o ambiente para obter benefícios e conforto. Com isso, surgiu a necessidade de abastecimento de viveres e destinação de detritos. (Rocha *et al*, 2004) e (Nogueira *et al*, 1997).

O primeiro sistema de distribuição de água surgiu há cerca de 4.500 anos. A Irrigação começa a ser usada em 5.000 a.C., na Mesopotâmia e no Egito, como observamos na Figura 1. A primeira represa para armazenar água foi construída também no Egito em 2.900 a.C.

**Figura 1** – a) Sistema de Irrigação na Mesopotâmia; b) Representação do Rio Eufrates com a Torre de Babel ao fundo.



(FONTE: <http://academiafinanceira.vilabol.uol.com.br/inexplicadosmaravilhasjardinsdababilonia.htm>)

Grandes obras de saneamento foram desenvolvidas já nas antigas Grécia e Roma com elevado padrão de engenharia civil e hidráulica. Canais para receber efluentes também foram construídos na Roma Antiga, (Rocha *et al*, 2004).

**Figura 2** - Latrina Pública na cidade de Efésios, do século 1 d. C. Alto grau de higiene para a época, a água corria frequentemente para lavar dejetos.



(FONTE: [http://www.fotolog.com.br/grigor\\_haig/28446292](http://www.fotolog.com.br/grigor_haig/28446292))

A idade média constitui um período caracterizado por 10 séculos de estagnação ou mesmo de retrocesso cultural sob muitos aspectos, inclusive os sanitários. Os fossos dos castelos feudais recebiam toda espécie de imundícies, adquirindo características de verdadeiras cloacas. Detritos de todo tipo acumulavam-se nas ruas e imediações das cidades, facilitando a proliferação de ratos e criando sérios problemas de saúde pública – o mais grave dos quais, foi a epidemia de peste bubônica, que só na Europa causou cerca de 25 milhões de mortes (Rocha *et al*, 2004).

De acordo com Branco (1972), a poluição generalizada de rios só se iniciou com a introdução de sistemas de efluentes domésticos nas cidades (Branco, 1972).

Durante o século XVIII, a situação piorou. Com o início da era industrial surgiram sistemas de destinação de efluentes para rios e lagos, os quais passaram a sofrer rapidamente os efeitos da poluição, efeitos esses caracterizados pela morte dos peixes e também das transmissões de doenças, tais como a cólera. A Inglaterra foi um dos primeiros países a serem atingidos, nesse país surgiram as primeiras tentativas de medir e caracterizar a poluição, os primeiros regulamentos visando à proteção sanitária dos cursos d'água e os primeiros processos de tratamento de águas residuais. Já no século XIX, estudos epidemiológicos demonstraram que o processo de filtração possibilitou grande redução na incidência de cólera e febre tifóide nos Estados Unidos, em alguns países da Europa e na maioria dos países em desenvolvimento com o Brasil, (Rocha *et al*, 2004).

Em várias universidades e institutos de pesquisas do Brasil têm surgido grupos de pesquisa voltados para ciências ambientais, os quais podem ser consultados no site do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico ([www.cnpq.br](http://www.cnpq.br)). Esses grupos estudam, adaptam e desenvolvem tecnologias para, por exemplo, monitoramento e controle de emissões gasosas, tratamentos de efluentes domésticos e industriais, compostagem, coleta seletiva/reciclagem e destinação de resíduos sólidos.

A questão econômica para gestão qualitativa e quantitativa dos recursos hídricos também tem sido abordadas por especialistas em saúde pública. De acordo com a Organização Mundial de Saúde (OMS), para cada U\$1 investido em saneamento básico são economizados cerca de U\$4 em tratamentos de saúde, (Rocha *et al*, 2004).

### **3.2 Contaminantes químicos em recursos hídricos: Setor industrial**

O desenvolvimento econômico e a melhora nos padrões de vida e da sociedade levam ao aumento na utilização de novos materiais. Assim, produtos químicos desempenham importante papel em setores como os da agricultura, indústria, doméstico, têxteis, de transporte e saúde. Eles têm contribuído significativamente para a melhora do padrão de vida em todo mundo. Entretanto, sua utilização está associada à contínua liberação de substâncias de ocorrência natural e manufaturada – por exemplo, gases, metais pesados, compostos orgânicos, voláteis e solúveis, sólidos suspensos, corantes, compostos nitrogenados e fosforados no ar, água e solo.

### **3.3 Indústria Têxtil**

O processo de industrialização no Brasil teve seu início com a indústria têxtil. Suas raízes precedem a chegada e a ocupação do País pelos portugueses, porquanto os índios que aqui habitavam já exerciam atividades artesanais, utilizando-se de técnicas primitivas de entrelaçamento manual de fibras vegetais e produzindo telas grosseiras para várias finalidades, inclusive para proteção corporal (ABIT, 2011).

Partindo-se do princípio de que tudo teria começado com a efetiva ocupação do território brasileiro, ocorrida em 1500, podem ser identificadas quatro etapas importantes para a definição da evolução histórica da indústria têxtil no país: a fase colonial, a fase de implantação, a fase da consolidação e a fase atual (ABIT, 2011).

No período colonial, que se estende de 1530 até 1822, a característica fundamental é a incipiência da indústria têxtil, além de sua descontinuidade. Em 1785, por Alvará de D. Maria I, mandou-se fechar todas as fábricas de tecidos de algodão, lã e outras fibras, com exceção daquelas que fabricavam tecidos grosseiros destinados à vestimenta de escravos e para enfiamento ou embalagens (ABIT, 2011).

Com a chegada de Dom João VI ao Brasil, o Alvará de D. Maria I foi revogado, mas o surto industrialista que poderia ter-se verificado não ocorreu. Ao contrário, foi aniquilado em razão de medidas econômicas de interesse da Metrópole que assinara em 1810 um tratado de aliança e comércio com a Inglaterra, instituindo privilégios para os produtos ingleses. Com isso, a indústria têxtil Brasileira não tinha como competir com os tecidos ingleses, perdurando essa situação até 1844 (ABIT, 2011).

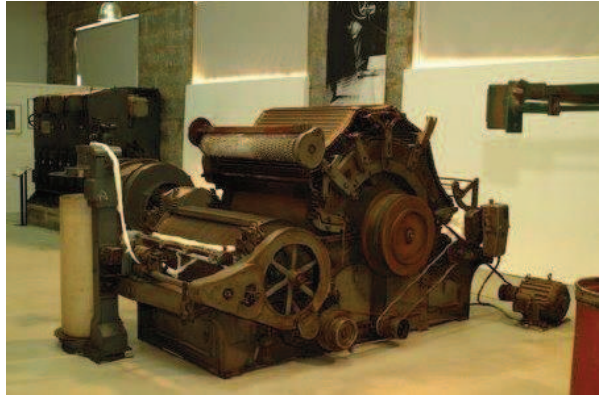
Em 1844, esboçou-se a primeira política industrial brasileira, quando foram elevadas as tarifas alfandegárias para a média de 30%, fato que provocou protestos de várias nações européias. A medida propiciou realmente um estímulo à industrialização. O período que vai de 1844 até 1913, ficou conhecido como fase de implantação da indústria no Brasil, onde os processos de produção do tecido eram mais rústicos, como está representado na Figura 3 e os trabalhadores possuíam condições de grande insalubridade, além de salários baixos e excesso de carga horária (ABIT, 2006).

**Figura 3** - a) Trabalhadores da Indústria Têxtil século XIX ; b) Tear utilizado no processamento de tecidos

a)



b)



Em 1864 estariam funcionando no Brasil 20 fábricas, em 1881 já eram 44 fábricas. Nas décadas seguintes, houve uma aceleração do processo de industrialização e, às vésperas da I Guerra Mundial, haviam 200 fábricas, que empregavam 78.000 pessoas (ABIT, 2011).

A guerra pode ser considerada como fator decisivo na consolidação da indústria têxtil brasileira. A limitação da capacidade do País de importar propiciou a oportunidade de crescimento da produção interna no vácuo deixado pelo não suprimento externo de tecidos. Segundo dados do IBGE, em 1919, a indústria têxtil contava com 105.116 trabalhadores, o que representava 38,1% do contingente empregado nas indústrias de transformação (ABIT, 2011).

Em 1929, a grande crise que se abateu sobre a economia mundial propiciou nova oportunidade de crescimento da indústria brasileira, a exemplo do que havia ocorrido durante a I Guerra. A capacidade de importação foi drasticamente reduzida, levando praticamente todos os países a adotarem políticas de substituição dos importados pela produção interna das mercadorias necessárias a seu abastecimento. Entretanto, terminado o conflito mundial, novamente o setor retornou à situação anterior. Perdeu-se clientes externos e as exportações caíram a níveis insignificantes. De uma média anual de 24 mil toneladas de tecidos de algodão exportados no período de 1942 a 1947, caiu para 1.596 toneladas em 1951, que se reduziram a quase nada nos anos seguintes (ABIT, 2011).



A segunda metade dos anos 50 marca, todavia, o início da fase industrial brasileira em processo acelerado, com ênfase para os setores mais dinâmicos e não tradicionais. Nessa fase, o setor têxtil, por influência sistêmica do desenvolvimento industrial da época, também começou a passar por grandes transformações (ABIT, 2011).

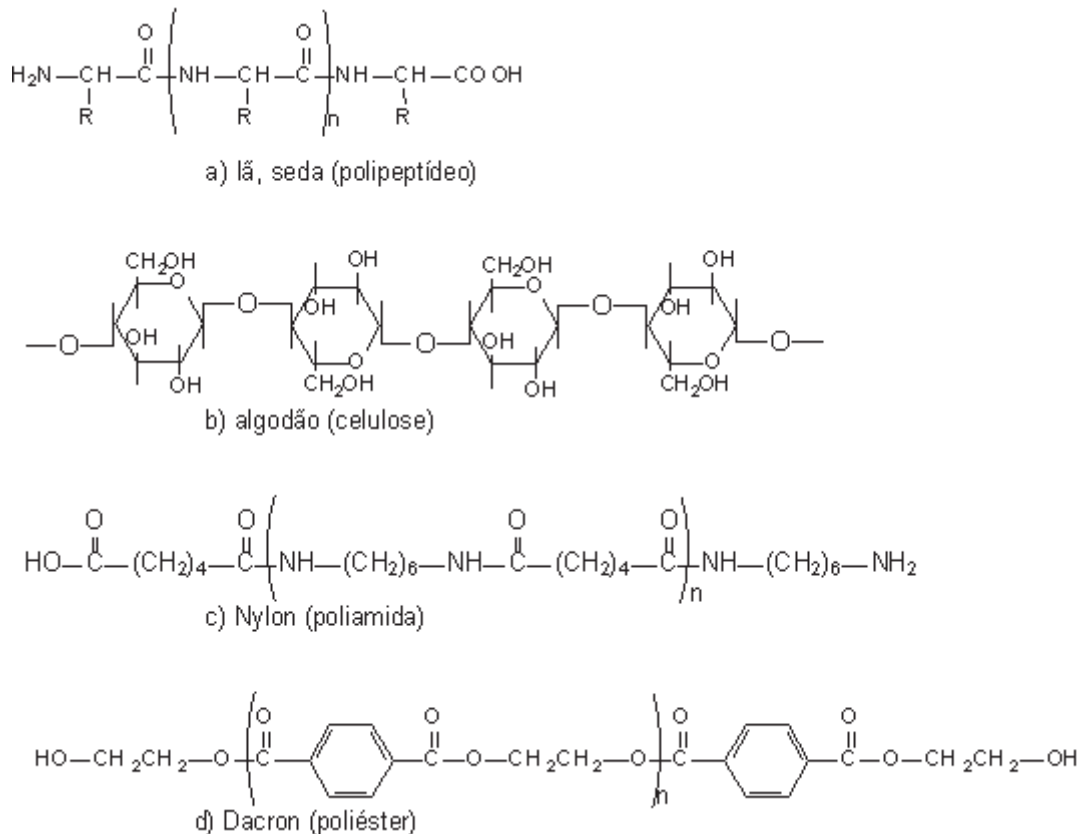
Em célebre reunião realizada na sede do Sindicato da Indústria de Fiação e Tecelagem do Estado de São Paulo, o então Ministro da Fazenda, Antonio Delfim Netto, desafiou o setor a exportar 100 milhões de dólares por ano em manufaturados têxteis. Realmente, as exportações têxteis, que tinham alcançado apenas 42 milhões de dólares em 1970, deslançaram continuamente, atingindo US\$ 535 milhões em 1975, US\$ 916 milhões em 1980, US\$ 1,0 bilhão em 1985, US\$1,2 bilhões em 1990 e US\$1,5 bilhão em 1992. A partir de 1993, porém, as vendas externas novamente regrediram por conta das novas e profundas transformações ocorridas na economia e na política brasileira, tais como a abertura do mercado interno aos fornecedores externos, iniciada em 1990, a eliminação de entraves burocráticos às importações, a redução das tarifas, etc., as quais obrigaram o setor a investir fortemente na sua modernização para reduzir custos e poder competir com os produtos importados (ABIT, 2011).

A indústria têxtil se modernizou com máquinas e equipamentos e atualmente encontra-se entre as oito maiores atividades industriais, desempenhando um importante papel no aspecto sócio econômico do país (Sottoriva, 2002).

As fibras naturais e sintéticas são as principais matérias primas do setor. Dentre as fibras naturais, figuram: algodão, lã, linho, entre outros. Por outro lado, as fibras artificiais e sintéticas são fabricadas a partir de produtos naturais de composição macromolecular (animal/vegetal) como a viscose, o acetato de celulose, dentre outros. A Figura 4 apresenta a estrutura química de algumas fibras da indústria têxtil.



**Figura 4** - Fibras sintéticas e naturais utilizadas na indústria têxtil.



(Fonte: <http://plastico-fibrastexteis.blogspot.com/>)

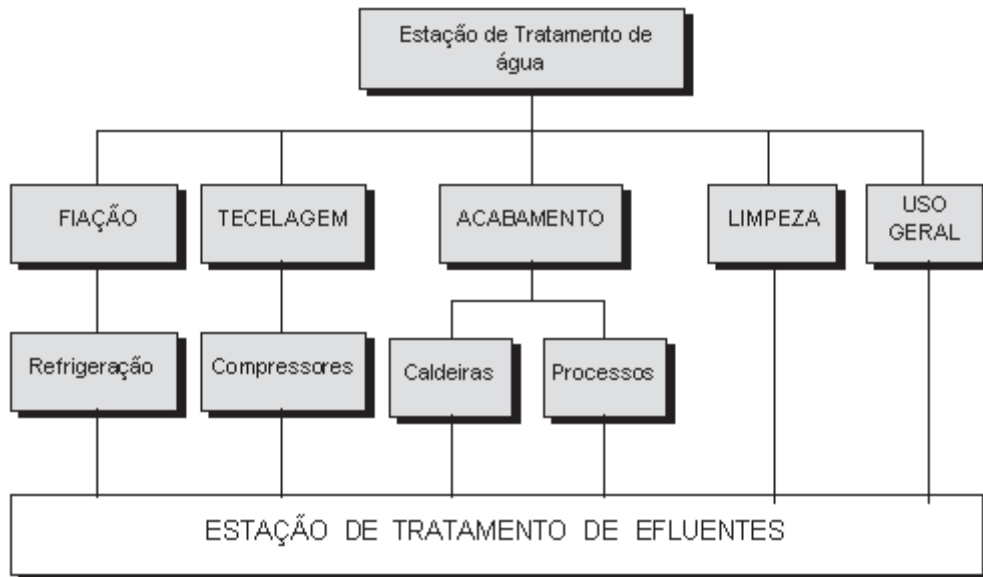
O consumo anual de fibras têxteis no Brasil é de 8 quilos por habitante, sendo que, para 2020, existe uma projeção de consumo de aproximadamente 9 quilos de fibras por habitante/ano, (Toledo, 2003).

### 3.2.1 Consumo de Água e Geração de Efluente

No que diz respeito a indústria têxtil, o grande problema do impacto ambiental relacionado ao descarte do efluente que ela gera.

Segundo Robinson (2001), estima-se que são utilizados 50L de água por Kg de tecido beneficiado e que 90% das espécies químicas utilizadas são descartadas para o efluente. Além do alto consumo de água há baixo reaproveitamento dos insumos (Robinson *et al*, 2001). No entanto, em palestra proferida por representante da Hering, obteve-se a informação de que para beneficiar 1 kg de malha de algodão no Brasil utiliza-se em média 120 L de água. Inúmeras são as etapas responsáveis pela geração de efluentes durante todo o processo fabril têxtil. A Figura 5 apresenta um fluxograma das etapas do processo em que são utilizados água e ocorre geração de efluentes líquidos, partindo da estação de tratamento de água:

**Figura 5** - Fluxograma da utilização da água a partir das estações de tratamento. Processo empregado nas Indústrias Têxteis Renaux..



Fonte: Indústrias Têxteis Renaux (1996)

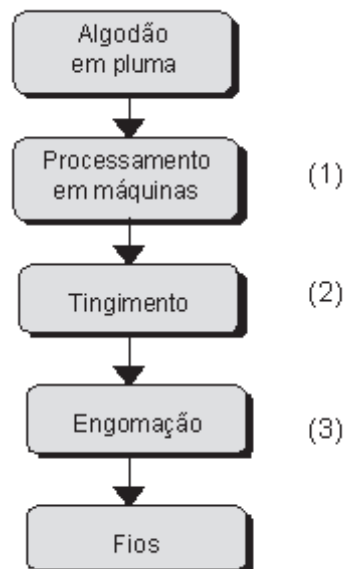
Para cada etapa a água apresenta uma finalidade:

- Fiação: é utilizada para fins de refrigeração das máquinas;
- Tecelagem: vai para os compressores das máquinas;
- Acabamento: a água ou segue para as caldeiras ou é utilizada diretamente nos processos da tinturaria para mistura de corantes, tingimento e alvejamento;
- Uso Geral: este corresponde ao uso da água nos banheiros, cozinhas, rega de jardins, refrigeração de telhado nas épocas de verão, etc.
- Limpeza: a água é utilizada para lavagem das máquinas, telas, cilindros, rodas, recipientes, tubulações e pisos.

Basicamente, os efluentes gerados provêm da utilização da água nos processos, no uso geral e na limpeza. A água utilizada nas caldeiras, compressores e refrigeração geralmente são reutilizadas e depois que perdem suas características químicas ideais são descartadas definitivamente. Os efluentes poderão então ter dois destinos: ou são despejados diretamente nos rios da bacia ou são enviados para estações de tratamento de cada indústria.

De maneira a facilitar o entendimento do processo de obtenção do tecido, bem como a utilização de água. A Figura 6 mostra o fluxograma e cada número representa uma etapa de utilização de água.

**Figura 6** - Fluxograma dos processos onde a água é mais utilizada e também a que está contida na grande maioria das empresas do setor



As etapas são: (1) Nesta etapa o algodão é processado em várias máquinas, sem a geração de efluentes; (2) Segundo BRAILLE, esta etapa consiste em ferver os fios em rolos ou bobinas em soluções de NaOH e detergente (cozimento), em água corrente (lavagem), mergulhando-as a seguir em solução contendo corantes e naftóis tingimento). Os fios tingidos em bobinas, vão direto para tecelagem e os tingidos em rolos seguem para engomação; e (3) Os fios crus chegam às unidades de engomação em rolos, passam por uma solução de goma de fécula fervida e para depois formarem os rolos engomados da tecelagem, (Braille, 1986).

Os despejos de cor forte contêm basicamente a soda cáustica exaurida, detergentes e sabões. São constituídos pelas águas de lavagem das panelas onde são preparadas as soluções de amido e pelas descargas das engomadeiras. Possuem como características principais alta concentração das substâncias, um DBO elevado que é constituído basicamente de amido e o volume varia de 0,5 a 8L/Kg de material processado (Braille, 1986).

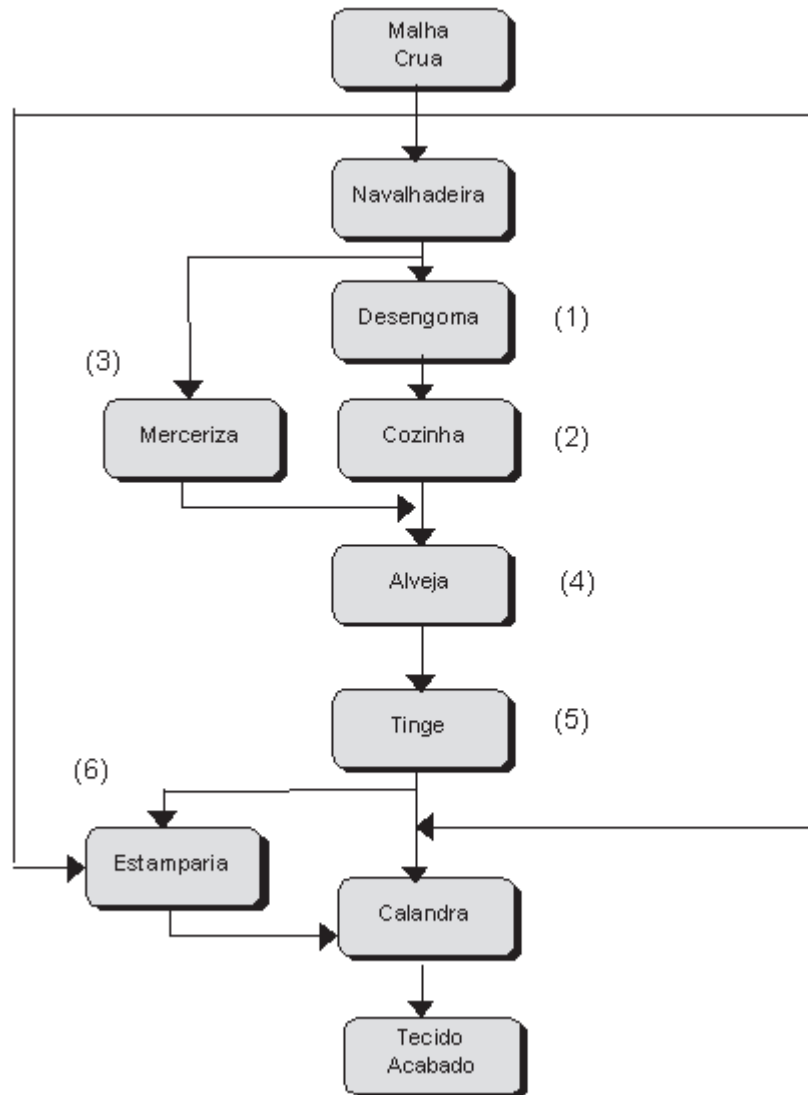
Já no processo de acabamento dos fios é que se concentram a maioria das operações da transformação de fios em tecidos/malhas responsáveis pelas emissões líquidas. A malha é embebida com enzimas, detergentes alcalinos quentes ou sabões e emolientes dissolvidos em água, com a finalidade de destruir as gomas. Após o período de embebição (2 a 10 h em  $T > 120^{\circ} \text{C}$ ) as enzimas

destroem os amidos (BRAILLE, op.cit.). Em seguida a malha passa por lavadeiras especiais para remover o licor residual. Nesta etapa, os despejos contêm: produtos da decomposição da goma de amido, reagente de hidrólise, de certa forma volume baixo (não definido) e uma DBO alta, podendo contribuir com 50% da DBO total, (Braille, 1986).

A Figura 7 apresenta a etapa final do processamento do tecido a partir da entrada da malha crua na navalhadeira. (1) a desengomagem é feita através de microorganismos e ácidos (2) O cozimento visa eliminar a cera do algodão, as sujeiras e as graxas para obter fibra branca e absorvente. O processo é feito por meio de vapor, soda cáustica e pequenas quantidades de produtos químicos diversos. Após o cozimento é efetuada a lavagem do tecido. (3) O objetivo da mercerização é esponjar a fibra do algodão, dar brilho e tornar mais fácil o seu tingimento e torná-lo mais resistente. Este processo consiste na embebição do pano em solução de soda cáustica forte durante um período pré-determinado (1-3 min). Durante a embebição o pano é esticado por correntes. Após, é lavado em água com vapor. Possui pequena carga poluidora apesar dos despejos contínuos. (4) O processo de alvejamento procede-se da seguinte forma: primeiramente o tecido é clareado com água e depois é submetido a um banho de bissulfito de sódio e em fracas soluções de ácido sulfúrico ou clorídrico. Novamente clareado com água e finalmente passa através de uma solução de hipoclorito e se deposita em depósitos de branqueamento por 24 h em temperatura entre 12,8° C e 18,3° C, para sua secagem. Segundo dados de Braille, nesta etapa usa-se água oxigenada e /ou cloro com a finalidade de se obter a remoção da cor natural das fibras, a carga total de DBO pode atingir 10% de 680-2900 mg/L, além de bissulfito de sódio e ácido sulfúrico diluído. (5) No tingimento o tecido passa por uma solução de tinta, é fixado e lavado. Neste momento ocorrem etapas de lavagem onde os tecidos passam por oito caixas. Das quatro primeiras fluem continuamente despejos altamente concentrados: gomas, corantes e outros produtos químicos. Os despejos das quatro últimas são praticamente isentos de impurezas. Como o volume de despejos é grande dessas quatro caixas finais, é possível que se possa aproveitar água para outros fins tais como lavagem de pisos. (6) No processo de estamparia são utilizados rolos gravados ou quadros com corantes reativos ou outros pigmentos em forma de pasta. Nos despejos estão contidos corantes, e em alguns casos soda

cáustica, e goma. Depois de impresso é submetido a um tratamento para fixar a cor, (Braille, 1986).

**Figura 7** - Etapa final do processamento do tecido a partir da entrada da malha crua na navalhadeira.



Diante do exposto, pode-se perceber que as etapas são complexas e proporcionam uma quantidade de substratos variada bem como um volume de efluente bastante grande e com alto potencial poluidor.

Mai e Souza (1994) desenvolveram um trabalho cujo objetivo básico era avaliar o grau de toxidez dos rejeitos provenientes do tratamento de efluentes líquidos das indústrias têxteis, suas possíveis implicações junto ao meio ambiente e as possibilidades de reaproveitamento dos rejeitos produzidos para fins de comercialização. Nesse trabalho, foi efetuada a coleta dos lodos obtidos do tratamento de efluentes nas indústrias têxteis do Vale do Itajaí-SC e através de

testes laboratoriais, determinou-se os seus constituintes. Em seguida com a utilização de critérios estabelecidos pela NBR-10.004 (resíduos sólidos) da ABNT foi efetuada a classificação do lodo segundo seus riscos potenciais ao meio ambiente.

Com os resultados obtidos nas análises físico-químicas, os autores chegaram às seguintes conclusões:

- O rejeito apresentava baixa toxidez, não apresentando elementos potencialmente tóxicos como o chumbo e o mercúrio. Segundo os autores "... sua disposição em aterros sanitários não incorre em maiores danos ao meio ambiente e a lixiviação do mesmo não implica, a princípio, em contaminação dos lençóis freáticos." Com este resultado o lodo foi classificado segundo a NBR 10.004 da ABNT, como "resíduo classe II - não inerte". A análise da água resultante do tratamento de efluentes, apresentou "níveis relativamente baixos no que diz respeito à concentração de metais", reduzindo bastante o impacto ambiental causado pelo seu despejo direto no rio Itajaí-Açu.

- Para utilização do lodo como adubo, na análise físico-química constatou-se que este rejeito em particular era "relativamente ácido (pH 5,6) - fora da faixa ideal para o crescimento de plantas (6,5-7,5)."

- A extração de corantes do rejeito até a época do trabalho (1994) era muito difícil de ser efetuada com a tecnologia disponível.

- Foi sugerida a Extração de alumínio, pois as análises físico-químicas do rejeito revelaram uma grande concentração de alumínio. Entretanto com o aprofundamento da questão, os autores concluíram que o rendimento da reação química para a obtenção do alumínio era baixo e o produto obtido, de má qualidade.

Com os resultados obtidos, os autores concluíram não ser possível um reaproveitamento econômico do rejeito.

Os autores comentam no trabalho que um dos grandes problemas encontrados no tratamento de efluentes das indústrias têxteis é que, muitas vezes, torna-se difícil, mesmo por processos físico-químicos ou biológicos, a retirada da cor gerada nos processos de tingimento e estamparia.

O fator cor do efluente é um dos mais importantes parâmetros para que se possa realizar um descarte adequado do efluente. No entanto, alternativas para eliminação da cor dos despejos vêm sendo muito estudadas.

Desta forma, a indústria têxtil gera efluentes com composição extremamente heterogênea e uma grande quantidade de material tóxico recalcitrante, o que torna

seu tratamento mais difícil. O efluente têxtil é caracterizado por apresentar elevada carga orgânica (Tabela 1) e diferentes tipos de produtos químicos que podem causar danos ao meio-ambiente se não forem adequadamente removidos e tratados, (Leão *et al*, 2003). Tal efluente apresenta altos teores de corantes, surfactantes e aditivos (Andrade, 2002). Quanto ao grau de toxicidade dos efluentes têxteis, este pode variar consideravelmente em função das instalações e processos. Essa toxicidade pode apresentar-se alta ou até mesmo nula, dependendo dos insumos utilizados (Leão *et al*, 2003).

Na Tabela 1 são apresentados alguns parâmetros típicos de efluentes têxteis e suas respectivas concentrações. Quando não tratado adequadamente e lançados em águas naturais, o efluente proveniente do processo de tingimento de fibras têxteis pode modificar o ecossistema, diminuindo a transparência da água e a penetração da radiação solar, o que pode modificar a atividade fotossintética e o regime de solubilidade dos gases (Souza *et al*, 2005)

**Tabela 1** - Parâmetros típicos de efluentes têxteis tratados e suas respectivas concentrações.

<b>Parâmetros</b>	<b>Valor médio</b>
DBO <sub>5</sub> (g.L <sup>-1</sup> )	196
Sólidos Totais (mg.L <sup>-1</sup> )	3400
Sólidos Suspensos (mg.L <sup>-1</sup> )	77
DQO (mg.L <sup>-1</sup> )	972
Óleos e Graxas (mg.L <sup>-1</sup> )	65
Fenóis (mg.L <sup>-1</sup> )	0,053
Sulfetos(mg.L <sup>-1</sup> )	0,005
Ph	10,2
Temperatura (°C)	44,7
Nitrogênio Amoniacal (mg.L <sup>-1</sup> )	15
Fósforo Solúvel (mg.L <sup>-1</sup> )	1,8
Detergentes (mg.L <sup>-1</sup> )	12,7
Cloretos (mg.L <sup>-1</sup> )	1106
Cromo total (mg.L <sup>-1</sup> )	0,07
Cobre (mg.L <sup>-1</sup> )	0,16
Zinco (mg.L <sup>-1</sup> )	0,33
Vazão (m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> )	1 a 71
Relação DBO <sub>5</sub> :DQO	4,8

Fonte: Leão *et al*, 2002.

Um dos principais problemas ambientais enfrentados pelo setor têxtil é a aparência altamente colorida de seus efluentes devido aos corantes que não aderem às fibras nas operações de acabamento, cuja eficiência de fixação varia com a classe do corante utilizado. Estima-se que aproximadamente 20% da carga de corantes são perdidas nos resíduos de tingimento. Para os corantes reativos estima-se que cerca de 50% dos corantes aplicados no processo são descartados nas águas residuárias, aumentando a concentração de Demanda Química de Oxigênio (DQO), a não biodegradabilidade e cor (Souza *et al*, 2005)

Embora exista uma grande variedade de substâncias químicas presentes nos efluentes têxteis, a grande dificuldade encontrada pelas indústrias do ramo está centrada, principalmente, no controle e na remoção dos corantes presentes nos efluentes residuários. Estima-se que cerca de 15% da produção mundial de corantes seja perdida para o meio ambiente durante a síntese, processamento ou aplicação destes em processos industriais.

### **3.3 CORANTES**

Segundo Kuehni (1997), corantes e pigmentos são compostos colorantes que são definidos segundo o grupo cromóforo dessas moléculas.

Algumas substâncias químicas podem existir tanto como corante quanto como pigmento. Os corantes, em se tratando de processo de aplicação, é aquele em que são dissolvidos no meio. Portanto, corantes dispersos, embora sejam pouco solúveis em água, são de fato dissolvidos na água do banho de tingimento antes de penetrar na fibra. Pigmentos, por outro lado, são materiais adsorventes finamente divididos e, portanto, também dispersivos, que são misturados a um veículo com propriedades adesivas que ao secar forma um filme transparente. Este filme segura as partículas em seus lugares e normalmente afeta suas propriedades de absorção e dispersão apenas em um baixo grau (Araújo, 2002).

O fato de um corante ou pigmento dispersar ou não a luz depende do tamanho de suas partículas, relativo aos comprimentos de onda da luz.

Ao dissolvermos uma quantidade de corante em um meio transparente obtém-se uma solução colorida. A sensação de cor percebida depende de alguns fatores como: a concentração deste corante, a fonte de luz usada para ver a solução



e o meio em que esta é dissolvida. Estas informações podem ser obtidas através do espectro de absorção do corante usado, (Kuehni, 1997).

Nos corantes as suas absorbâncias são, a princípio, aditivas e seguem a Lei de Lambert-Beer. A absorbância de uma mistura de dois corantes, cada um a uma concentração diferente, pode ser calculada pela soma dos valores da absorbância dos corantes individuais em suas respectivas concentrações, em cada comprimento de onda (Kuehni, 1997 e Araújo 2002).

Os corantes compreendem dois componentes chaves: o grupo cromóforo, responsável pela cor, e o grupo funcional, que se liga às fibras do tecido. Os corantes são classificados segundo sua cor, natureza química ou em termos de sua aplicação ao tipo de fibras que eles se ligam, (Araújo, 2002). Eles aderem às fibras por adsorção, retenção mecânica, ligações iônicas ou covalentes.

Existem mais de 10.000 diferentes corantes disponíveis para o tingimento e estampagem de artigos têxteis. A ETAD (*Ecological and Toxicological Association of the Dyestuff Manufacturing Industry*) avaliou a toxicidade de mais de 4.000 corantes e concluiu que aproximadamente 90% não são tóxicos. Cerca de 1% dos corantes foram classificados como tóxicos, enquanto 9% restantes podem, dependendo da situação, serem ou não tóxicos. Essa avaliação é feita com base nas análises padrões de toxicidade estabelecida pelo Standart Methods. De um modo geral, os corantes apresentam baixa toxicidade aguda, porém ao serem descartados no meio ambiente eles podem sofrer biotransformações e formar substâncias, como imidas, benzidinas, aminas aromáticas, entre outras. E estas, por sua vez apresentam elevado potencial tóxico, apresentando propriedades teratogênicas, carcinogênicas e mutagênicas.

### 3.3.1 *Classificação de corantes*

Os corantes geralmente são classificados de acordo com a estrutura química (grupo cromóforo) ou segundo a maneira pelo qual são fixados à fibra (grupo funcional), (Guarantini, 2000). Os principais grupos de corantes classificados pelo modo de fixação são:

#### 3.3.1.1 Corantes Básicos

Também conhecidos como corantes catiônicos. São solúveis em água e dividem-se em diversas classes químicas: Azo, antraquinona, triazina, oxima,

acridina e quinolina. Os corantes possuem cor brilhante, ótima resistência (exceto em fibras naturais) e apresentam elevado número de cores. São empregados basicamente em fibras sintéticas como acrílico, seda e lã, e em menor quantidade em fibras naturais. São solúveis em solução aquosa acidulada, (Guarantini, 2000).

### 3.3.1.2 Corantes Ácidos

Chamados também de corantes aniônicos. São solúveis em água, apresentam um ou mais grupos sulfônicos ou carboxílicos na estrutura molecular, e tingem diretamente as fibras protéicas e poliamídicas interagindo com o par de elétrons do nitrogênio. As cores das fibras ficam, geralmente, brilhantes e têm boa resistência. Quimicamente são classificados em azo, antraquinona, trimetilmetano, xanteno, nitro, quinolina e ftalocianinas. Corantes ácidos conferem ao efluente pH ácidos, (Araújo, 2002 e Guarantini, 2000).

### 3.3.1.3 Corantes Diretos ou Substantivos

São corantes aniônicos solúveis em água e diferem dos corantes ácidos e básicos por apresentarem alta afinidade por fibras celulósicas, sendo retido por ligações de Van der Waals ou pontes de hidrogênio<sup>16</sup>. Em grande parte são azos-composto, similares a constituição dos corantes ácidos, não existindo clara delimitação entre as duas classes. Produzem cores escuras e brilhantes e a resistência à lavagem é limitada e o uso de fixadores químicos faz-se necessário<sup>4</sup>, normalmente um banho aquoso acrescido de um eletrólito que aumenta a força iônica do meio, e, portanto a afinidade pela fibra (Araújo, 2002 e Guarantini, 2000).

### 3.3.1.4 Corante de Enxofre

Uma característica principal desta classe é a presença de enxofre na molécula. São muito resistentes aos agentes oxidantes, resistentes à remoção por lavagem, apresentam média e boa solidez a luz, são insolúveis em água, mas podem ser dissolvidos numa solução de sulfito de sódio ou hidrossulfito de sódio que atua como agente redutor. São empregados geralmente para a retenção da cor preta em fibras celulósicas. Produzem odor desagradável no efluente e apresentam resíduos altamente tóxicos, que se torna uma restrição para o seu uso, (Araújo, 2002 e Guarantini, 2000).

### 3.3.1.5 Corante à Cuba

São insolúveis em água, mas através da redução com hidrossulfito de sódio em meio alcalino, transformam-se em derivados solúveis que têm afinidade com a celulose, e são absorvidos pela fibra e subseqüentemente oxidados em presença de ar em um pigmento insolúvel no interior da fibra; apresentam ótima solidez à lavagem, luz e transpiração. Também são chamados de corantes a tina e de redução, (Araújo, 2002 e Guarantini, 2000)

### 3.3.1.6 Corante Disperso

São denominados corantes não-iônicos, insolúveis em água, apresentam boa solidez a luz e resistência à transpiração, lavagens a úmido e a seco. São suspensões de compostos orgânicos finamente divididos aplicados em todas as fibras hidrofóbicas, (Araújo, 2002 e Guarantini, 2000).

### 3.3.1.7 Corante Azóico (Azo)

São obtidos sinteticamente sobre as fibras no momento do tingimento. Caracterizados pela dupla ligação entre as moléculas de nitrogênio (-N=N-) que se unem aos grupos benzeno e naftaleno presentes na estrutura molecular do corante e são empregados em fibras celulósicas, seda, viscose e poliamida. A cor do corante azo é definida pelas ligações azo e estão associadas aos grupos cromóforos, produzem um tingimento de alto padrão de fixação e alta resistência contra a luz e umidade, (Araújo, 2002 e Guarantini, 2000).

### 3.3.1.8 Corante Reativo

São compostos aniônicos solúveis em água que contém um ou mais grupos reativos capazes de formarem ligações covalentes com um átomo de oxigênio, nitrogênio ou enxofre, de substratos como fibras celulósicas, fibras protéicas e poliamidas tornando-se parte delas e apresentando excelente estabilidade química e fotolítica. Existem numerosos tipos de corantes reativos, porém os principais contêm a função azo e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clorotriazinila e sulfatoetilfulfonila como grupos reativos. Um exemplo típico é a linha Remazol da Hoechst, que contém em sua estrutura um grupo sulfato-etilsulfônico, segundo a equação 1:



Este grupo, na presença de um álcali, se transforma em um grupo vinilsulfônico, segundo a equação 2, (Araújo, 2002):



O grupo sulfato aumenta a solubilidade do corante em água e o grupo vinilsulfônico é responsável pelo aumento da afinidade do corante. Na presença de excesso de álcali e temperatura elevada (95°C) o grupo vinilsulfônico reage com os grupos hidroxila livres da celulose (equação. 03), formando uma ligação éter que proporciona a alta estabilidade de cor do tecido tingido ou estampado com corantes reativos (Araújo, 2002).



A baixa biodegradabilidade dos corantes reativos leva a dificuldades quanto a sua eliminação por tratamentos convencionais. Segundo Ferreira (2001), a inativação destes rejeitos normalmente é realizada através de reações de hidrólise dos grupos reativos, o que torna o corante inerte quimicamente. Entretanto, foi demonstrado que tais compostos, na forma não hidrolisada, apresentam alta estabilidade hidrolítica em meio neutro, permitindo um tempo de vida de aproximadamente 50 anos em ambientes aquáticos, o que leva a uma grande preocupação quanto aos aspectos ecológicos, (Souza, 2002).

### **3.4 Tratamento de Efluentes Têxteis**

A contaminação do meio ambiente tem sido apontada como um dos maiores problemas da sociedade moderna. Devido a este fato, existe hoje a necessidade de desenvolvimento de novos processos de tratamento de efluentes que garantam um baixo nível de contaminantes.

As primeiras ações visando o tratamento de efluentes têxteis no Brasil, que foram registradas se deram a partir de 1980 com o início das primeiras pesquisas para tratar os efluentes líquidos industriais de tinturaria e da estação piloto, pela Hering do Brasil. Foi quando testou-se os métodos de flotação. A partir daí a evolução nas técnicas para tratamento de efluentes líquidos se deu da seguinte forma:

1981 - instalação em escala industrial de um sistema de depuração de efluentes industriais por flotação, com redução do nível de poluição em cerca de 40%;

1990 - após pesquisa de novas tecnologias para tratamento de efluentes, a Hering adotou o modelo de tratamento biológico com lodo ativado e aeração prolongada. Neste ano iniciou-se também a construção da ETE de Unidade Itororó-SC, com capacidade para tratar os efluentes do alvejamento;

1991 - em 12 de setembro inicia-se a operação da ETE para reduzir o nível de poluição dos efluentes líquidos gerados pelo processo de beneficiamento. A eficiência do tratamento obtida foi de 93 a 95% na remoção da cor e 92 a 94% na remoção de DBO.

Entre os processos de tratamento comumente utilizados industrialmente, estão o tratamento por Processos Físico-Químicos, os Biológicos e os Processos Avançados Oxidativos (PAO).

Segundo Kuo (1992), existem vários métodos de tratamento para efluentes têxteis, os quais, entretanto, não se têm mostrado eficientes quando usados individualmente. Por exemplo, o processo de coagulação remove efetivamente corantes insolúveis, tais como corantes dispersos, mas não funciona bem para os corantes solúveis. Há também uma grande quantidade de precipitado criado durante o processo de coagulação, que pode por si mesmo ser considerado um poluente e elevar o custo do tratamento.

O Processo Biológico consiste na oxidação de poluentes orgânicos empregando microorganismos. É uma técnica muito utilizada devido o seu baixo custo. Esta técnica utiliza de um sistema de lodos ativados, através de lagoas de tratamentos, este sistema consiste na agitação dos efluentes na presença de microorganismos e ar, durante o tempo necessário para metabolizar a matéria orgânica. Infelizmente, o processo apresenta o grande inconveniente de ser bastante susceptível à composição do efluente e produz um grande volume de lodo.

Segundo Robinson et al (2001) os processos fisicoquímicos são fundamentados principalmente, em sistemas de precipitação seguida de floculação. Em geral, estes processos permitem uma depuração dos efluentes, com uma redução significativa de volume, entretanto, baseiam-se somente em uma transferência de fase do contaminante, sem que este seja totalmente destruído.

Em busca de tecnologias limpas e que ao mesmo tempo eliminem os problemas dos métodos convencionais surgem os processos oxidativos avançados que apresentam alto poder de destruição de poluentes e baixas seletividades.

### 3.4.1 Processos Avançados Oxidativos

Atualmente, os Processos Avançados Oxidativos (PAOs) são reconhecidos como uma das mais eficazes alternativas para a degradação de substratos de relevância ambiental. Eles têm se destacado com uma alternativa versátil para tratamento de compostos orgânico recalcitrantes.

Os PAOs são baseados na geração do radical hidroxila ( $\text{OH}\bullet$ ) que tem alto poder oxidante e pode promover a degradação de vários compostos poluentes, em tempos relativamente pequenos. O alto potencial de oxidação do radical hidroxila ( $E^\circ = +2,8 \text{ V}$ ) permite o ataque a substâncias orgânicas, subtraindo delas átomos de hidrogênio e adicionando-se às duplas ligações. Vários processos de produção do radical hidroxila têm sido estudados, geralmente utilizando ozônio, peróxido de hidrogênio, sonólise, eletroquímica, radiação ultravioleta (UV), fotocatalise, etc. São vários os métodos utilizados, entretanto, atualmente os processos fotoquímicos, tanto homogêneos quanto heterogêneos, têm recebido grande atenção principalmente por apresentarem uma alta eficiência na degradação de substâncias poluentes.

De acordo com Azbar et al (2004), os processos avançados oxidativos possuem princípios comuns em termos de participação de radicais hidroxila nos mecanismos de reação. Neste processo a espécie ativa responsável pela destruição dos contaminantes, na maioria dos casos, acredita-se ser o radical hidroxila ( $\text{OH}\bullet$ ). O radical hidroxila possui um potencial de redução de 2,8 V, superior ao de outras espécies oxidantes tais como o  $\text{O}_3$  ( $E^0 = 2,1\text{V}$ ),  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $E^0 = 1,8\text{V}$ ) e  $\text{Cl}_2$  ( $E^0 = 1,6\text{V}$ ), sendo capaz de mineralizar uma grande faixa de compostos orgânicos em efluentes.

De um modo geral, os resíduos têxteis produzidos frequentemente contêm poluentes tóxicos e resistentes aos sistemas convencionais de tratamento como a coagulação/floculação; adsorção com carvão ativado; precipitação; degradação biológica, dentre outros. (Souza e Peralta-Zamora, 2006). Estes procedimentos permitem uma depuração dos efluentes, entretanto, substâncias contaminantes não são degradadas ou eliminadas, mas transferidas para uma nova fase. Nestas novas fases, embora o volume seja significativamente reduzido, continua persistindo o problema, pois os poluentes encontram-se concentrados, sem serem efetivamente degradados. (Brito e Silva, 2012).

Outro fato relevante é em relação aos tratamentos biológicos que são utilizados convencionalmente, pois apresentam baixa eficiência em se tratando de parâmetros importantes, como cor e toxicidade crônica (efeitos adversos que ocorrem em um organismo durante a maior parte do seu ciclo de vida), não são eficientemente reduzidas. Além disto, alguns problemas associados com perdas de substratos tóxicos por volatilização e contaminação de lençóis freáticos por percolação (infiltração), são bastantes críticos (Freire, et. al. 2000; Pacheco e Peralta-Zamora, 2004). Assim, os processos avançados oxidativos apresentam grande potencial de aplicação como método de descontaminação de águas residuárias, considerando vários fatores, um deles é a eficiência na rápida mineralização de inúmeras espécies química de relevância ambiental. Muitos estudos mostram que se trata de um tratamento promissor quando se trata de matriz extremamente poluente. Os processos combinados têm sido aplicados para matrizes de diversas naturezas tais como: herbicidas, efluentes têxteis e efluentes de polpa de papel. (Brito e Silva, 2012).

Dentre os diferentes métodos, os processos fotoquímicos (homogêneos ou heterogêneos) têm recebido grande atenção nas últimas décadas, principalmente por apresentarem uma alta eficiência na degradação de compostos poluentes.

#### 3.4.2 Processos Fenton e Foto-Fenton

O Reagente Fenton é um dos PAO mais antigos e mais estudados atualmente. Os processos baseados na reação de Fenton têm sido aplicados com sucesso no tratamento de diversos tipos de efluentes industriais. A reação de Fenton foi descrita pela primeira vez em 1894 e se caracteriza pela reação entre  $Fe^{2+}$  e

$H_2O_2$  (equação 4), (Utset *et al*, 2000), que se caracteriza pela reação de oxido-redução entre os íons ferroso e o peróxido de hidrogênio levando-se a formação de radicais hidroxila:



Os íons férricos recém gerados podem também catalisar a decomposição do peróxido de hidrogênio em água e oxigênio. Íons ferroso e radicais são formados nesta seqüência de reações, conhecidas como reação like-Fenton. A reação de Fenton é um processo avançado oxidativo (PAO) e é por meio desta reação que os radicais hidroxila são gerados, com grande eficiência. O processo tem permitido eficiente degradação de muitos poluentes de relevância ambiental, dentre os que se destacam efluentes de indústria papelreira e têxtil, (Nogueira, 2007).

Uma melhora no processo Fenton é o Foto-Fenton que pode ser considerado um dos mais eficientes PAOs homogêneos na remoção de poluentes orgânicos de alta toxicidade. Este processo é caracterizado pela utilização dos reagentes de Fenton ( $Fe^{2+}$  e  $H_2O_2$ ) em combinação com a luz ultravioleta. Esta melhora na produção de radicais hidroxila se dá pela regeneração de  $Fe^{2+}$  conseguida da fotólise dos hidróxidos de  $Fe^{3+}$  sintetizados, como também pelas reações fotoquímicas dos complexos formados com os íons férricos e intermediários da degradação.

O mecanismo reacional apresenta a etapa “simples” (Reação Fenton, equação 4) e a etapa de redução fotoquímica de  $Fe^{3+}$  a  $Fe^{2+}$  com a produção adicional de um radical hidroxila, conforme descreve a equação 5.



Os íons  $Fe^{2+}$  foto-gerados pela equação acima participam da reação Fenton, reagindo novamente com o peróxido de hidrogênio, e conseqüentemente, promovendo uma contínua fonte de radicais hidroxila. Pelo caráter coagulante dos íons ferroso, o processo Fenton pode ter função de oxidação e coagulação. Portanto, geralmente o processo avançado de oxidação conhecido como Fenton é composto de quatro etapas: ajuste de pH, reação de oxidação, neutralização e precipitação.

Muitos trabalhos desenvolvidos demonstraram o grande potencial deste processo.



Chamarro et al (2001), desenvolveram estudos para alcanos clorados (tetracloroetano, tricloroetano), n-parafinas e ácido carboxílicos de cadeia curta (ácido acético, ácido oxálico, ácido maleico e ácido malônico). Rodrigues (2004) fez estudos da oxidação de resíduo de lixiviação de aterro. Maciel (2007) apresentou a eficiência dos processos foto-oxidativos no tratamento de água contendo poluentes fenólicos mais simples, classificando como o melhor método a degradação foto-Fenton em seguida o fotoquímico e por último o fotolítico.

Importantes melhoras na eficiência do processo têm sido reportadas recorrendo-se a utilização de sistemas assistidos por radiação UV-B (280 a 320nm), UV-A (320 a 400nm) e UV-Vis (400 a 800nm) sendo denominados sistemas foto-Fenton, (equação 2). Nesse processo, há regeneração de espécie  $Fe^{2+}$ , fechando-se o ciclo catalítico com produção de dois equivalentes de radical hidroxila para cada mol de peróxido de hidrogênio decomposto inicialmente (Utset et al, 2000; Xie et al, 2000 e Gernjak et al, 2003). Freitas et al (2008) avaliaram o potencial de processos avançados oxidativos para remediação de águas contaminadas com geosmina e 2MIB, apresentando resultados satisfatórios principalmente aqueles assistidos por radiação UV-C e UV-A. Também deve ser dado importante destaque a este estudo devido a eficiência na remediação de efluentes assistidos por radiação solar que permitem remoções da ordem de 80% após 60 min de tratamento para ambos os substratos de estudo, sendo extremamente vantajoso uma vez que o uso da radiação solar apresenta menores custos comparado a radiação artificial.

Desde então, um grande número de trabalhos tem demonstrado aplicabilidade do sistema  $H_2O_2$  e sais ferrosos para a degradação de diferentes compostos orgânicos. Apesar de tradicionalmente aceito que o radical hidroxila é a espécie que inicia a oxidação de compostos orgânicos na reação Fenton, alguns estudos têm sugerido outras espécies oxidantes como intermediários de ferro de alta valência como  $FeO^{3+}$  (Fe(V)) e o íon ferril,  $FeO^{2+}$  (Fe(IV)), (Sawyer, 1997).

A influência do pH na eficiência de degradação de compostos orgânicos foi avaliada em diversos trabalhos sendo observado que uma estreita faixa de pH entre 2,5 e 3,0 proporciona uma máxima eficiência de degradação. Safarzadeh-Amiri et al (1997), explicam que o sistema  $Fe^{2+}/Fe^{3+} - H_2O_2$  tem uma atividade catalítica máxima em pH entre 2,8 e 3,0. Um decréscimo no pH reduz essa atividade catalítica, sendo que em baixos pH, a complexação do  $Fe^{3+}$  com  $H_2O_2$  é inibida.

Esta estreita faixa de pH em que é máxima a eficiência da reação de ajuste de pH para máxima eficiência do tratamento, além da necessidade de neutralização após o tratamento antes do descarte do efluente tratado.

Ghaly et al (2001) avaliaram o efeito do pH na degradação do p-clorofenol. Em pH 3 houve 100% de degradação utilizando  $\text{Fe}^{3+}$  e 98% utilizando  $\text{Fe}^{2+}$  no pH 5 a taxa de degradação caiu para 74% com  $\text{Fe}^{2+}$  e 68% com  $\text{Fe}^{3+}$ .

Para superar a limitação com relação ao pH, algumas estratégias têm sido estudadas como a utilização de complexos de ferro visando sua estabilização até valores de pH próximos da neutralidade.

### 3.4.3 Processos Like-Fenton – Heterogêneo/Homogêneo

Recentemente, o uso de óxidos e hidróxidos de  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha\text{-FeOOH}$ ) como catalisadores heterogêneos para a oxidação de poluentes orgânicos através de diferentes oxidantes tem atraído um grande interesse entre os pesquisadores' (Muruganandham et al 2006). Esses processos têm sido designados como oxidação catalítica em fase líquida ou como processo Fenton heterogêneo ou Like-Fenton. Hematita, goetita e ferridrita são os óxidos mais comuns no meio-ambiente. Goetita e hematita são os óxidos de ferro de maior estabilidade termodinâmica e os mais difundidos nos solos e sedimentos, (Schwertman, 1991). Os óxidos de ferro têm área superficial relativamente elevada e, freqüentemente, controlam as concentrações de matéria orgânica e metais livres no solo ou na água através de mecanismos adsortivos. Esta capacidade adsortiva dos óxidos de ferro é bastante conhecida, mas a maioria desses óxidos de ferro está disponível somente na forma de pó fino ou são gerados em suspensão aquosa na forma de flocos ou gel de hidróxidos de ferro. Nessa forma, esses óxidos retêm suas propriedades adsortivas, mas suas aplicações práticas são limitadas, (Lai e Chen, 2001). Técnicas de revestimento de óxidos de ferro sobre suportes sólidos poderiam transpor essas dificuldades.

A grande dificuldade encontrada tem sido a obtenção de catalisadores ou suportes estáveis, uma vez que o ferro pode ser facilmente solubilizado ou lixiviado para a fase fluida, fazendo com que o catalisador perca sua atividade.

Basicamente as reações neste tipo de catálise se procedem da seguinte forma. Os íons férricos recém gerados podem também catalisar a decomposição do

peróxido de hidrogênio em água e oxigênio. Diferentemente da Reação Fenton, onde temos íons férricos, na Like-Fenton partimos dos íons ferrosos, onde radicais são formados nesta sequência de reações 6-8, (Oliveira et al, 2003):



Os radicais hidroperoxil formados também podem reagir com íons ferro, equações 9-10.

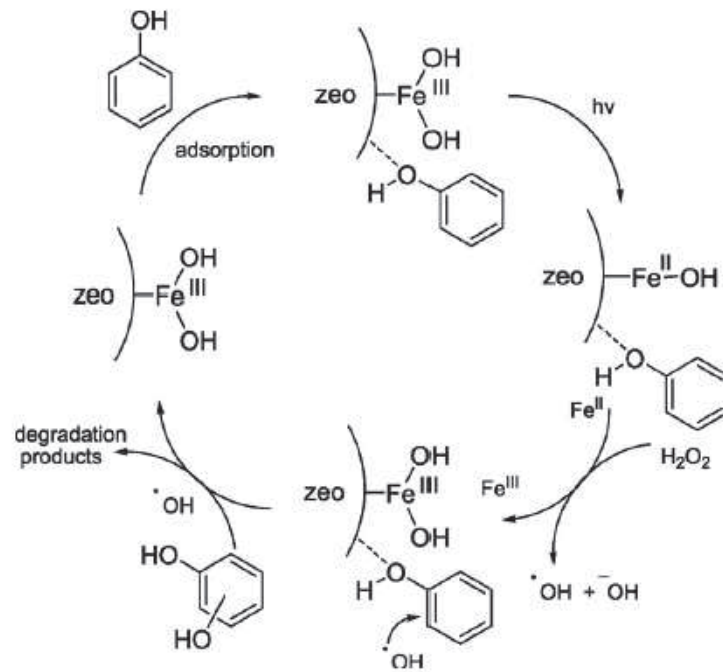


Vale salientar que radicais hidroperoxil são oxidantes menos efetivos se comparados a radicais hidroxila e a oxidação dos compostos orgânicos parece depender da fase de óxido de ferro presente no compósito, (Oliveira et al, 2003).

Buscando resolver os problemas em relação à busca de suportes estáveis para fixar o catalisador muitos estudos vem sendo realizados: Como a imobilização de ferro em membranas e em zeólitas, assim como Feng e colaboradores (2003), que estudaram a imobilização de Fe(II) contido em zeólita 13X na fotodegradação de solução fenólica, obtendo máxima eficiência no estudo, ou ainda Rios-Enriquez et al (2004), imobilizando Fe(III) em zeólita Y para estudo da fotodegradação do 2,4-xylidine, obtendo interessantes resultados em termos de eliminação do poluente tanto para reator fotoquímico artificial quanto para natural (luz solar).

Também utilizando a zeólita como suporte, Noorjahan e colaboradores (2005) apresentaram uma proposta de que a degradação do fenol aconteceria na superfície do catalisador, (Figura 8). Eles encontraram uma remoção de Carbono orgânico Total superior a 99%.

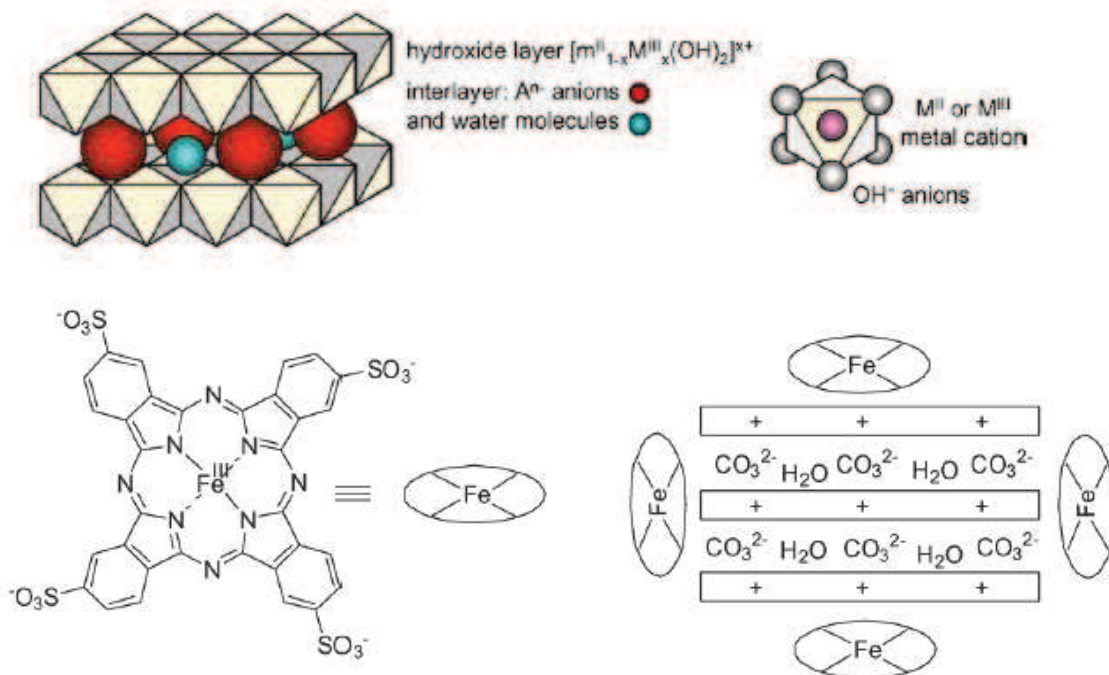
**Figura 8** - Representação da Reação like-Fenton na degradação do Fenol com o material Fe(III)-HY.



Também estudos reportados na literatura apresentam a utilização de compósitos de sílica, Martinez e colaboradores (2007) desenvolveram a imobilização do ferro em diferentes suportes de sílica para oxidação do fenol que apresentou resultados promissores. Ainda, Yuranova e colaboradores (2004), utilizaram fibra de carbono para a deposição do metal e testou os materiais em uma variedade de processo, obtendo sucesso na degradação do corante laranja II.

Outro importante trabalho realizado por Barbosa e colaboradores (2005) mostrou a aplicação da fitalocianina como fonte de ferro imobilizada em hidrocalcita (Figura 9), investigando a substituição de metais na estrutura. O estudo foi conduzido oxidando o catecol. Houve conversões variadas dependendo do substituinte presente na hidrocalcita. Os autores comentaram que há muitas vantagens em se utilizar a hidrocalcita uma vez que é possível realizar trocas com diferentes metais, potencializando a eficiência da aplicação do material, (Barbosa et al, 2005).

**Figura 9** - Estrutura da hidrocalcita, troca com metais e a ftalocianina na superfície da hidrocalcita.



Machado (2007) degradou efluentes têxteis estudando a utilização da pirita ( $\text{FeS}_2$ ) e um compósito ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{carvão}$ ) e avaliando a decomposição do peróxido de hidrogênio na oxidação avançada do efluente.

A utilização do processo like-Fenton com ferro imobilizado em suportes apresenta a vantagem da reutilização do metal, dispensando procedimentos de remoção do ferro que se faz necessário considerando os limites de 15mg/L deste metal impostos para o descarte de efluentes tratados, (CONAMA, 2005).

A maior vantagem em utilizar a catálise heterogênea, está no fato de que o material pode ser facilmente recuperado e separado do efluente degradado. Além do mais os materiais podem ser reutilizados apresentando alta reprodutibilidade, (Liotta, 2009).

#### 3.4.4 Processos Fotocatálise Heterogênea – Óxido de Titânio

A fotocatálise heterogênea teve início aproximadamente há quatro décadas atrás, sendo em 1972 que Fujishima e Honda relataram a decomposição fotocatalítica da água em eletrodos de Dióxido de Titânio ( $\text{TiO}_2$ ). Esta descoberta marcou o início de uma nova era na fotocatálise heterogênea e a partir de então, pesquisadores de diversas áreas têm se preocupado em entender os processos

fundamentais da fotocatalise, e para aumentar a eficiência catalítica, principalmente do  $\text{TiO}_2$ , (Dezotti, 2003).

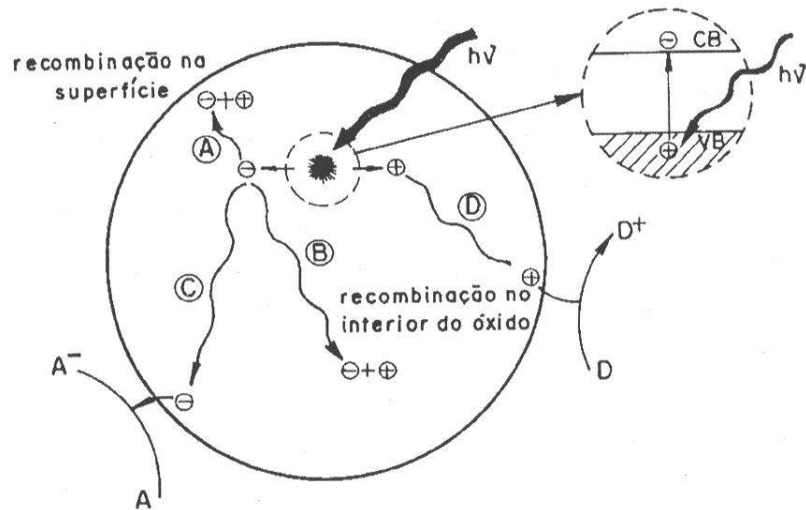
A fotocatalise foi reconhecida pela primeira vez como tecnologia que poderia ser aplicada a remediação ambiental em 1983, onde foi demonstrada a mineralização de clorofórmio e tricloroetileno através da irradiação de suspensão de  $\text{TiO}_2$ . Desde então, ela tem sido bastante estudada como método de destruição de poluentes orgânicos e inorgânicos com a vantagem de se fazer uso da luz solar como fonte de irradiação, (ZIOILLI, 1998).

A fotocatalise heterogênea tem demonstrado grande eficiência na remoção de poluentes tóxicos e não biodegradáveis comumente presentes no ar e em efluentes domésticos e industriais. Até 2004 este processo aplicado na degradação de compostos orgânicos foi tema de cerca de 5.000 publicações e centenas de patentes nos últimos 20 anos. Estes números mostram o grande potencial da fotocatalise heterogênea para o tratamento de espécies químicas poluentes e o enorme interesse que este sistema despertou na comunidade científica, (Carp et al, 2004).

O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor (geralmente  $\text{TiO}_2$ ) por luz solar ou artificial. Um semicondutor é caracterizado por bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC) sendo a região entre elas chamada de “bandgap”. Em reações fotocatalíticas, a energia de “band gap” determina principalmente qual o comprimento de onda da luz é mais efetivo, e a posição do alto ponto na banda de Valência é o principal determinante no poder de decomposição oxidativa da fotocatalise (TB6731, 2005).

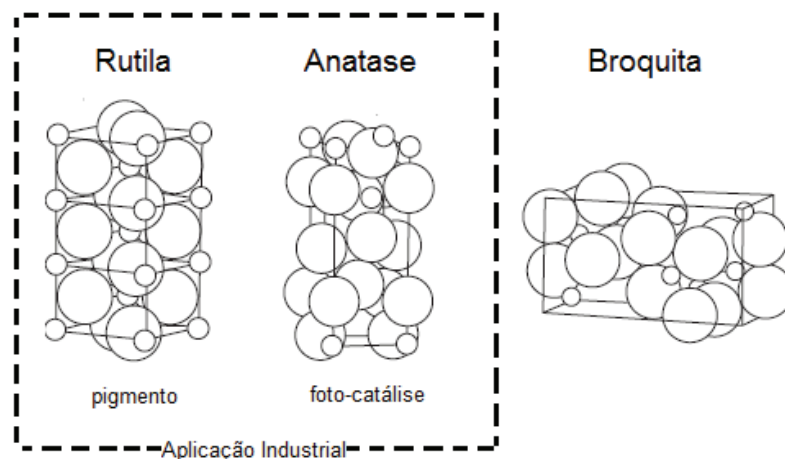
Uma representação esquemática da partícula do semicondutor é mostrada na Figura 10. A absorção de fótons com energia superior à energia de “bandgap” resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução com geração concomitante de uma lacuna ( $h^+$ ) na banda de valência, (Nogueira, 1998). A excitação eletrônica leva à formação de um par elétron/lacuna ( $e_{BV}^-/h_{BV}^+$ ), o qual pode oxidar e/ou reduzir alguns compostos ou ainda interagir com o meio através de diferentes vias reacionais para promover a remoção indireta dos compostos orgânicos pela geração dos radicais hidroxilas.

**Figura 10** - Processos ocorridos na superfície de um semiconductor quando um fóton incide uma partícula material: a) geração do par  $e^-/h\nu$ ; b) oxidação do doador (D); c) redução do aceptor (A); d) e e) recombinação do par  $e^-/h\nu$  fotogerados na superfície



Há três tipos de estruturas no óxido de titânio natural: o tipo rutila, anatase e broquita. Todas as três são expressas pela fórmula  $TiO_2$ ; entretanto, o arranjo do cristal é diferente, como mostra a Figura 11.

**Figura 11** - Estrutura do cristal de óxido de titânio para as diferentes fases encontradas.



(Fonte: TB6731, 2005)

O óxido de titânio submetido à radiação absorve energia que dão origem ao band gap, e os pulos dos elétrons da banda de Valência dão origem a vacâncias positivas na banda de valência. Sendo que para a forma rutila o valor de “band gap”



é de 3,0 eV para o tipo anatase é de 3,2 eV, ambos absorvem somente raios ultravioleta . Entretanto, a forma rutila pode absorver raios no visível próximo.

O tipo rutila pode absorver em uma ampla faixa do espectro. Parece lógico considerar que o tipo rutila é o mais adequado para o estudo de fotocatalise, no entanto a forma anatase é a que apresenta maior atividade catalítica. Uma das razões disto é a diferença de energia das duas estruturas. Em ambos os tipos, a posição da banda de valência é baixa e a vacancia positiva apresenta suficiente poder oxidativo. Entretanto a banda de condução está posicionada próximo do potencial de redução-oxidação do hidrogênio indicando que ambos os tipos são considerados relativamente fracos em termos de redução. Sabe-se que a banda de condução na anatase é mais próxima do negativo do que o tipo rutila. Entretanto, o poder de redução da anatase é muito mais forte do que da rutila. Devido à diferença da posição na banda de condução a anatase apresenta alta atividade fotocatalítica comparada a rutila, (TB6731, 2005).

O band gap do óxido de titânio na forma anatase é de 3,2eV o que corresponde a comprimento de onda de 388nm. Uma baixa absorção de raios ultravioletas neste comprimento de onda já promove reações. Estes raios ultravioletas são ultravioletas próximos que estão contidos na luz do sol lançados na Terra e na luz de lâmpadas, (TB6731, 2005).

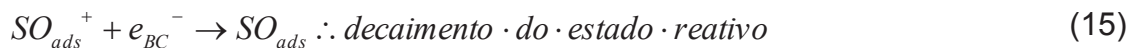
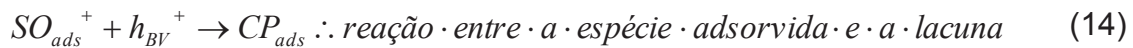
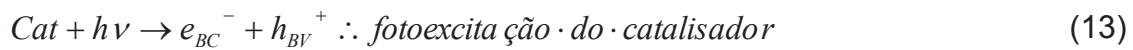
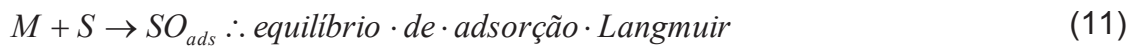
A fotocatalise com óxido de titânio não requer a incidência de raios de tão alta energia (254nm) o que mostra uma grande vantagem da sua utilização, visto que raios neste comprimento de onda são extremamente perigosos para os seres vivos. Assim, as reações podem ser conduzidas com a incidência de raios no ultravioleta próximo que pode ser obtido tanto da luz do sol, quanto da luz de lâmpadas fluorescentes.

Apesar da existência de muitos trabalhos relacionados à utilização do óxido de titânio como fotocatalisador poucos exploram seus mecanismos de fotocatalise, os trabalhos mais recentes que tratam deste assunto datam de mais de cinco anos atrás. A literatura atual tem reproduzido e referenciado estes trabalhos. Um trabalho publicado pela Nippon Jitsugyo Publishing Co Ltd de janeiro de 2004 na revista Three Bond Technical News relata os mecanismos da fotocatalise, também Carpe e Huisman (2004) apresentam dois mecanismos através de processos de adsorção, além de Ziolli e Jardim (1997) que apresentaram uma proposta demonstrando as vias diretas e indiretas do mecanismo, bem como a geração dos radicais por

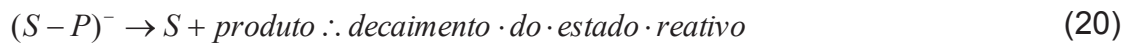
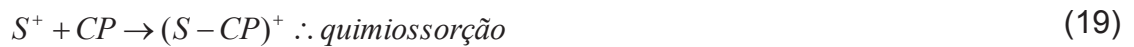
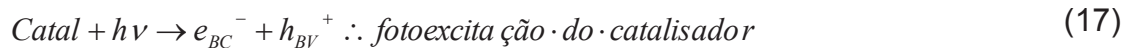


diferentes precursores. Um trabalho parecido com este foi relatado por Matthews em 1988 e também relata a via direta do mecanismo.

Segundo Carpe e Huisman (2004) há dois mecanismos para reações fotocatalíticas: O processo de Langmuir-Hinshelwood e o Processo de Eley-Rideal. No mecanismo Langmuir-Hinshelwood a lacuna reage com o composto da substância orgânica (SO), formando uma espécie reativa  $SO_{ads}^+$ . Esta espécie pode recombinar-se com o elétron da banda de condução, retornando ao seu estado fundamental, ou ainda formar outros produtos e regenerar a superfície do fotocatalisador. As equações 11-16 mostram este mecanismo:



No mecanismo de Eley-Rideal o processo inicia com a geração do par elétron/lacuna ( $e_{BC}^-/h_{BV}^+$ ). A lacuna formada proporciona a formação de centros ativos na superfície (S). Estes centros formados podem reagir com as espécies adsorvidas para decomposição ou recombinar com o elétron da banda de condução. As equações 17-20 representam este mecanismo, (Carpe et al, 2004):



Estas são propostas do mecanismo da fotodegradação. Segundo Ziolli e Jardim (1998), para se compreender o mecanismo da reação do  $TiO_2$  na degradação fotocatalítica de compostos orgânicos é necessário a compreensão de mecanismos em três sistemas distintos que podem ser estudados pela química do estado sólido, química de interface e química de solução. A idéia é iniciar pelo semicondutor puro e isolado, para se chegar aos produtos finais de uma fotodegradação completa, ou seja,  $CO_2$  e  $H_2O$ .

De acordo com Ziolli e Jardim (1998), Todo processo se inicia com a absorção de fótons em um sólido, gerando pares elétron/lacuna ( $e^-/h^+$ ). Para se

obter a atividade catalítica esperada, o sólido em questão deve ser um semiconductor ou um isolante porque os metais dissipam rapidamente a energia dos elétrons excitados, energia esta utilizada nas reações fotoquímicas. Quando o sistema é irradiado inicia-se o primeiro passo da fotocatalise heterogênea que é a absorção de um fóton de energia maior ou igual a energia do “band gap” do  $\text{TiO}_2$  (3,2 eV) para produzir elétrons ( $e^-$ ) na banda de condução e lacunas ( $h^+$ ) na banda de valência do semiconductor. Estas duas espécies podem recombinar-se no interior da estrutura do óxido ou na superfície, desativando o fotocatalisador através da liberação de energia térmica. Ou ainda, as lacunas foto geradas ( $h^+$ ) podem reagir com moléculas de água ou grupos hidroxila adsorvidos sobre a superfície do óxido para produzirem radicais hidroxila. E os elétrons foto gerados podem interagir com centros de  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  reduzindo-o a  $\text{Ti}^{\text{III}}$ .

A lacuna trapeada pelos grupos OH da superfície são usualmente representadas por  $\text{OH}^\bullet$ , embora haja evidências que oxigênio do retículo cristalino diretamente abaixo do hidróxido adsorvido é o fundamental captador de  $h^+$  e, por isso, sua natureza exata possa ser mais semelhante a representação da Equação 21, na qual há ressonância entre o grupo hidroxila e o oxigênio do retículo, (Sun e Pignatello, 1995).



A formação de  $\bullet\text{OH}$  na superfície requer a abstração de um elétron do adsorbato alterando a ligação  $\text{Ti}^{\text{IV}}-\text{OH}^\bullet$  imediatamente depois de sua formação, o radical hidroxila permanece associado com os sítios  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ .

Os processos de recombinação do par  $e^-/h^+$  e transferência interfacial de cargas, são competitivos e a prevalência de um ou outro inibirá ou não a atividade fotocatalítica do semiconductor. Nesse sentido, o oxigênio apresenta uma importante função como seqüestrador de elétrons, impedindo a recombinação. A função do oxigênio em fotocatalise heterogênea será discutida mais adiante.

O mecanismo de oxidação direta da lacuna foto gerada na banda de valência (antes que ela seja captada na superfície do  $\text{TiO}_2$ ) e o composto orgânico é o menos aceito, embora o potencial de oxidação para muitos compostos orgânicos esteja acima do potencial da banda de valência do  $\text{TiO}_2$  anatase (+2,6 eV) Então, pelo menos termodinamicamente, poderiam oxidar-se diretamente através das lacunas geradas no  $\text{TiO}_2$ .



A justificativa da lacuna fotogerada é a oxidação direta (via  $h^+$ ) onde a lacuna atua como um oxidante através da transferência de elétrons, enquanto a oxidação indireta como radical livre abstraindo átomos de hidrogênio da molécula orgânica ou adicionando-se às ligações duplas C=C, quando presentes. O mecanismo envolvendo via direta de lacunas positivas ( $h^+$ ) foi postulado para explicar a oxidação fotocatalisada por  $TiO_2$  de oxalato oxalato e íons tricloroacético, com falta de átomos de hidrogênio abstraíveis ou insaturações, (Mao et al, 1991).

Para o Mecanismo Indireto, o processo se inicia com a fotogeração do par  $e_{BC}^-/h_{BV}^+$ . A superfície do semiconductor pode doar elétrons ( $e_{BC}^-$ ) para reduzir espécies aceptoras de elétrons, como o oxigênio em soluções aeradas, e a lacuna ( $h_{BV}^+$ ) pode migrar para superfície para receber elétrons de uma espécie doadora. Como está apresentado na Figura 11.

Desta forma, a transferência de cargas fotoinduzidas, para as espécies orgânicas ou inorgânicas adsorvidas na superfície do semiconductor, resulta da migração do elétron e das vacâncias para a superfície do catalisador, sendo, que de um modo geral, a transferência de carga é mais eficiente para espécies pré-adsorvidas na superfície.

O mecanismo proposto por oxidação por meio do radical hidroxila é sustentado por evidências experimentais, tais como natureza de intermediários de reação hidroxilados e espécies  $\bullet OH$  detectadas por EPR. No entanto, há ainda controvérsias com relação à origem destes radicais  $\bullet OH$  na superfície do catalisador, por serem desconhecidas as funções exatas do  $O_2$  e da  $H_2O$  e o mecanismo detalhado da fotorreação, (ZIOILLI, 1998).

Para a maioria dos semicondutores os potenciais positivos são suficientes para gerar radicais hidroxila, a partir de moléculas de água adsorvidas em sua superfície, como mostra as equações 23 e 24, (Matthews, 1988; Hermmann, 1999 e Linsebigler, 1995):



O oxigênio, quando empregado ao processo, pode atuar como acceptor de elétrons da BC, desencadeando uma série de reações radicalares que também

proporcionam a geração de radicais hidroxilas, Equações 25-29, (Matthews, 1988; Hermmann, 1999 e Linsebigler, 1995):



No entanto, o par  $e_{BC}^-/h_{BV}^+$ , após serem gerados, podem se recombinar, não contribuindo de forma positiva ao processo de fotocatalise heterogênea e à remoção dos poluentes alvos, pois a energia fornecida ao sistema é perdida na forma de calor. Desta forma, a reação de recombinação compete com os processos de transferência de cargas para as espécies adsorvidas na partícula do catalisador. Esta recombinação pode ocorrer no cerne da partícula do semiconductor. Obviamente as reações de recombinação são prejudiciais para a eficiência dos processos fotocatalíticos, pois ocorre uma diminuição na quantidade de processos de transferências de cargas, (Matthews, 1988; Hermmann, 1999 e Linsebigler, 1995).

O oxigênio molecular desempenha um papel fundamental no processo de fotocatalise heterogênea, atuando como acceptor de elétrons da banda de condução e evitando as reações de recombinação, as quais, como discutido anteriormente, são prejudiciais para este processo. Assim, a aplicação do processo de fotocatalise em soluções aeradas contribui para o aumento do rendimento quântico, deixando os sítios oxidativos e redutivos disponíveis por mais tempo para a geração de radicais, (Linsebigler, 1995).

Uma grande variedade de classes de compostos orgânicos tóxicos é passível de degradação por fotocatalise heterogênea. Na maior parte, a fotodegradação leva à total mineralização dos poluentes gerando dióxido de carbono, água e íons heteroátomo presente. Algumas classes de composto passíveis de degradação por fotocatalise são alcanos, cloroalifáticos, alcoóis, ácidos carboxílicos, fenóis, clorofenóis, herbicidas, surfactantes e corantes.

Entre as limitações do processo fotocatalítico, é necessário salientar que o espectro de absorção da amostra pode afetar sensivelmente o rendimento do

processo se esta absorve grande parte da radiação UV, dificultando a penetração de luz.

Além da descontaminação em fase aquosa, a fotocatalise heterogênea tem apresentado grande eficiência na destruição de várias classes de compostos orgânicos voláteis em fase gasosa incluindo alcoóis, cetonas, alcanos, alcenos clorados e éteres, com potencialidade de aplicação à remediação de solos e águas contaminadas, bem como desodorização de ambientes.

Entre as aplicações recentes da fotocatalise heterogênea estão: a produção de tintas para revestimentos anti-bactericidas e auto-limpantes de paredes de centros cirúrgicos; a desodorização de ambientes através da utilização de filtros impregnados com óxido de titânio, que sob iluminação é capaz de degradar substâncias causadores de mal cheiro; vidros auto-limpantes para iluminação de tuneis, onde a formação de filme de poeira oleosa na superfície dos holofotes pode ser destruída por fotocatalise, mantendo assim o vidro sempre limpo; vidros e espelhos anti-embassantes, onde a característica super-hidrofílica do óxido de titânio quando iluminado com a luz UV é aproveitada. Neste caso, a água espalha rapidamente formando um filme uniforme sobre a superfície ao invés de gotículas evitando o embassamento; e uma das mais interessantes aplicações que é a construção de reatores fotoquímicos empregados na indústria na degradação de efluentes.

Os estudos da fotocatalise têm causado um grande impacto na área de tratamento de efluentes estimulando a construção e mudando os formatos de novas fontes de luz, de reatores fotoquímicos, preparação de novos fotocatalisadores e suportes para estes fotocatalisadores. Por fim, o que difere estes materiais é a forma que o óxido de titânio é preparado, bem como a imobilização ou dopagem do  $TiO_2$  são peças fundamentais para sua aplicação. Existem várias técnicas de obtenção do óxido, e cada uma pode ser direcionada para um tipo de aplicação.

### **3.5 Método Sol-Gel**

O método sol-gel tem se tornado uma das técnicas mais apropriadas para a síntese de compostos estruturados (Phonthammachai et al 2003). Este processo foi utilizados pela primeira vez na Companhia Schott Glass, em 1939, para a deposição em camadas delgadas de óxido sobre vidro. A estrutura do gel não é destruída,

mesmo quando a secagem é efetuada em condições extremas. Isto demonstrou a existência de um esqueleto estrutural sólido no interior dos géis, o que tornou possível preparar corpos com porosidade superior a 95%, com elevado interesse para o isolamento acústico e térmico, (Hiratsuka et al, 1995; Hanzl, 2009). Resumidamente, esta técnica envolve a hidrólise e a policondensação de um alcóxido metálico a um hidróxido ou óxido sob condições específicas de reação (Khalil e Zaki, 2001; Hanzl, 2009).

O termo sol, de maneira geral, é empregado para definir partículas coloidais, de dimensão entre 1 e 100nm, estável em fluido. O termo gel pode ser definido como um sistema formado por uma estrutura rígida de partículas coloidais, o chamado gel coloidal, ou de cadeias poliméricas, o gel polimérico, que imobiliza a fase líquida em seus interstícios (Iler, 1979). O processo sol-gel é baseado em reações de polimerização inorgânica, que após as reações de hidrólise e subsequente condensação formam as partículas coloidais ou as cadeias poliméricas lineares. (Aegerter, 1989).

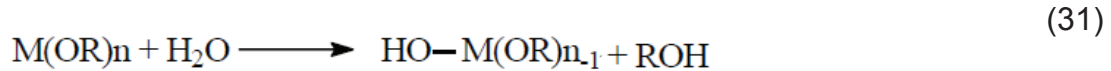
No caso da preparação de óxidos metálicos pela rota sol-gel a principal vantagem é a possibilidade de se controlar a microestrutura e homogeneidade do produto formado, além do menor gasto energético, uma vez que o processo é normalmente realizado em temperaturas mais baixas que as empregadas nas sínteses convencionais de cerâmicas. Entretanto, neste processo o controle da etapa de hidrólise é de fundamental importância, (Hanzl, 2009).

A natureza e as propriedades do produto são determinadas, pelo tipo de alcóxido utilizado; do meio, ácido ou básico, dos catalisadores utilizados para se obter este meio; do solvente e de outros fatores, como por exemplo, a temperatura, (Hans, 2009).

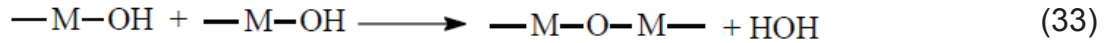
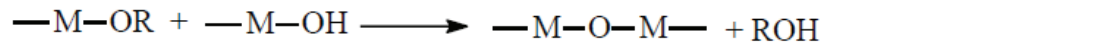
A química do processo sol-gel é baseada em reações de polimerização inorgânica. Os precursores usualmente empregados são soluções aquosas de sais inorgânicos ou alcóxidos dissolvidos em solventes orgânicos. Após as reações de hidrólise e subsequente condensação das espécies hidratadas, pode-se ter a formação de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas lineares, (Hiratsuka et al, 1995).

A hidrólise ocorre quando o alcóxido é misturado com a água, usando um álcool como solvente. As reações envolvidas seguem abaixo, (López et al, 1992):

Hidrólise:



Condensação:



Onde M é um metal e R pode ser um grupo alquila qualquer. Ambas as reações ocorrer quase que simultaneamente e geralmente não são completas. A etapa de condensação sofre uma maior influência no processo de gelatinação; em que se obtém um precipitado ou um gel, dependendo das condições da reação. A quantidade de água adicionada é muito importante. Quando se adiciona uma pequena quantidade de água, grupos não hidrolisados podem se fazer presentes no meio reacional, já quando a quantidade de água é maior a hidrólise é completa, (López et al, 1992).

Estas etapas de hidrólise e condensação podem ser catalisadas por bases e ácidos, de modo que a cinética dessas reações são fortemente dependentes do pH, (Hiratsuka et al, 1995).

Alguns autores atribuem que o grau de condensação é dependente do tipo de catálise utilizada. O uso de catálise ácida conduz a aproximadamente 70% de condensação, e a básica a 90%, porém outros fatores podem influenciar na condensação, tais como: solvente, concentração dos reagentes, tipo de substituinte no precursor silano, etc, (Nassar, 2002).

As principais vantagens desse método de síntese estão relacionadas: à possibilidade de controle das propriedades finais do material e estrutura predeterminada (dependendo das condições experimentais); ao controle da microestrutura e homogeneidade dos produtos; a garantia de obtenção de produtos com dimensões em escala nanométrica; a possibilidade de embutir moléculas e biomoléculas, com estabilidade e manter as propriedades originais, mesmo dentro da matriz de sílica, (Raileanu et al, 2003). Ainda, representa uma solução eficaz para a tendência de nanopós em agregar, o que garante uma dispersão homogênea de partículas de óxido metálico na matriz de sílica, (Braileanu et al, 2007).

As propriedades finais dos nanocompostos obtidos são essencialmente determinadas por alguns parâmetros sol-gel, tanto na composição química, bem

como as condições de reações: o metal e os precursores de silício, suas concentrações, razão molar dos reagentes, a natureza do catalisador, os valores de pH e temperatura. Todos os fatores mencionados oferecem uma grande influência no tamanho e distribuição das partículas, e na fase de óxido de ferro obtido, (Braileanu et al, 2007).



## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho trata de uma síntese inédita na literatura com registro no INPI BR102012021965-4 que foi idealizada com a intenção de obter a combinação das vantagens dos metais ferro e titânio como catalisadores através do método sol-gel de preparo, este que pode ser considerado o método de preparo mais apropriado, pois é passível de controle de microestrutura e homogeneidade do material formado.

Foram avaliados diferentes precursores na síntese para verificação de modificação nas propriedades dos materiais quando um precursor de cadeia linear ou ramificada é envolvido na síntese do óxido misto. Outra questão abordada no trabalho foi às diferentes proporções de Ti/Fe na atividade fotocatalítica e nas características morfológicas e estruturais dos materiais formados.

### **4.1 Preparação dos óxidos mistos de Ferro e titânio.**

A rota de síntese envolve a solubilização do cloreto férrico (Vetec, pureza 97%) em álcool, seguida da mistura da substância fonte do metal titânio. A maneira de misturar os reagentes foi fundamental para obter materiais com as características ideais para o que se objetiva na aplicação dos óxidos mistos. Várias formas foram testadas sem muito sucesso, pois os precursores do titânio utilizados são de difícil manuseio pelo fato de hidrolisarem facilmente. Para resolver este problema foi necessário sempre diluir/solubilizar todos os reagentes em álcool antes de misturá-los.

Os óxidos mistos foram divididos em dois grupos A e B. Para o material A, foram misturados cloreto férrico hexahidratado, álcool propílico (Sigma-Aldrich pureza 99,8%) e isopropóxido de titânio, (Aldrich, pureza 97%). Para o material B, foram misturados cloreto férrico hexahidratado, álcool butílico (Sigma-Aldrich pureza 99,8%) e isobutóxido de titânio, (Aldrich, pureza 97%). Na Tabela 2 são apresentadas as proporções utilizadas de cada reagente na síntese dos materiais de estudo, bem como sua identificação.

**Tabela 2** - Proporções dos metais ferro e titânio utilizado na síntese dos óxidos mistos e identificação dos materiais obtidos. -

<b>Material</b>	<b>Ti : Fe</b>
AT	1:0
ATF25	2:1
ATF50	1:1
ATF75	1:2
BT	1:0
BTF25	2:1
BTF50	1:1
BTF75	1:2

A mistura dos reagentes foi realizada com agitador mecânico e tempos iguais de agitação em 542 rpm foram definidos. O experimento foi conduzido em temperatura ambiente e pH neutro. Depois de realizada a mistura os materiais foram mantidos em repouso por 90 dias para eliminação do solvente.

Visando a formação de menor quantidade possível de fases distintas de óxido de ferro e dióxido de titânio, foi realizado tratamento térmico onde os materiais foram submetidos à temperatura de 600°C pelo período de 60min. Em testes anteriores (não publicados) foi possível observar que em temperaturas inferiores a 600°C ocorria à formação de até sete fases distintas dos óxidos dos metais e a presença de titanato de ferro nos materiais eram quase indetectáveis pelas suas quantidades mínimas. Também, temperaturas superiores a 600°C levavam a formação de fases que não apresentavam atividades catalíticas promissoras. Desta forma, as condições de 600°C e o tempo de uma hora foram consideradas ideais para o estudo.

#### **4.2 Caracterização dos óxidos mistos de Ferro e Titânio.**

A espectroscopia do IV foi realizada em um Espectrômetro Nicolet IR200. Para cada material foi feito uma pastilha de 200mg com 0,1% de material disperso em KBr.

A Espectroscopia RAMAN foi obtida em um Espectrômetro Raman Renishaw acoplado ao microscópio óptico laser de Ar (emição em 514nm) com potência incidente de 2% sobre a região 2000-100cm<sup>-1</sup>.

A caracterização morfológica e estrutural foi realizada através de Análises de Microscopia eletrônica de Varredura (MEV), Microanálise Quantitativa com Mapeamento Químico por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS), análise de Difração de Raios-X (DRX).

As medidas de MEV, EDS e DRX foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), vinculado ao Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) e operado pela Associação Brasileira de Tecnologia de Luz Síncrotron (ABTLus) por meio de contrato de gestão com o Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT).

As análises de Microscopia eletrônica de varredura de baixo vácuo foram realizadas em equipamento modelo JEOL JSM-5900LV, resolução 10 $\mu$ m para 15kV, com detector secundário. As microanálises quantitativa com mapeamento químico por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) também foram realizadas no mesmo equipamento da análise de MEV com detector 10 mm<sup>2</sup> Si(Li) e energia 138 eV com sistema para aquisição de dados Ultra-thin Norvar Window. As medidas de Difração de Raios-X foram obtidas na linha de luz XRD2 Difração de Raios-X de alta resolução (5-14 keV, 0.9-2.5 Å) do LNLS, obtidas com janelas 1, 1 e 0,2mm, utilizando varredura contínua de 0,02s e tempo de um segundo por passo.

Análises térmicas foram realizadas no equipamento SEIKO TG/DTA 6.300, operando sob atmosfera dinâmica (vazão: 100mL/min de O<sub>2</sub>). Para cada material foi utilizado cerca de 30mg, à medida conduzida em um suporte de amostra de platina e o aquecimento de 35°C-700°C, 10°/min.

Os sólidos obtidos foram caracterizados por isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio em um analisador de área superficial Quantachrome Nova 1200 (Quantachrome Corp). A análise consistiu em determinar a isoterma de adsorção, Por meio da quantificação de nitrogênio adsorvido na superfície das amostras, sob diferentes pressões, utilizando a equação de BET (Brunauer, Emmet, Teller). Os parâmetros foram calculados pelo software Quantachrome Nova Win Versão 11.02, 2012.

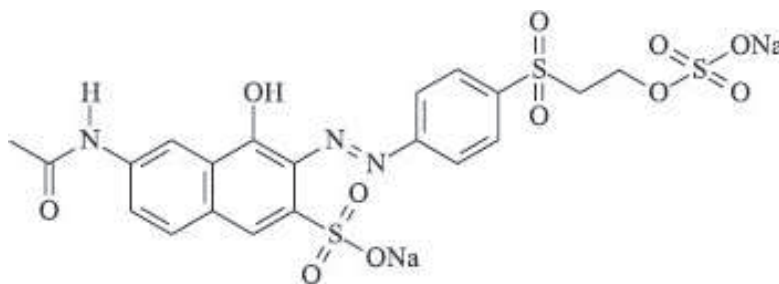
#### 4.2.1. Caracterização por XAS (*X-ray absorption spectroscopy*)

Os experimentos de absorção de raios X nas regiões de XANES e EXAFS foram realizados na linha de XAFS-1 do LNLS. Os dados foram coletados utilizando-se a face (111) de um cristal de silício como monocromador, com um sistema de detecção composto por três câmaras de ionização (preenchidas com ar – 715 torr), os espectros foram coletados na borda K do ferro (7.112 eV) e na borda K do titânio (4.966 eV) em modo transmissão, e foi usado como referência  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  hematita e  $\text{TiO}_2$  rutilo. O preparo das amostras para a aquisição dos espectros foi realizado através de maceração das amostras e filtração em álcool propílico por uma membrana de 0,22  $\mu\text{m}$  de porosidade, de modo que o material ficasse depositado homogeneamente na superfície da membrana. O tratamento dos dados foi realizado utilizando-se os programas Athena e Artemis do pacote IFEFFIT.

#### 4.3 Avaliação Fotocatalítica dos Materiais

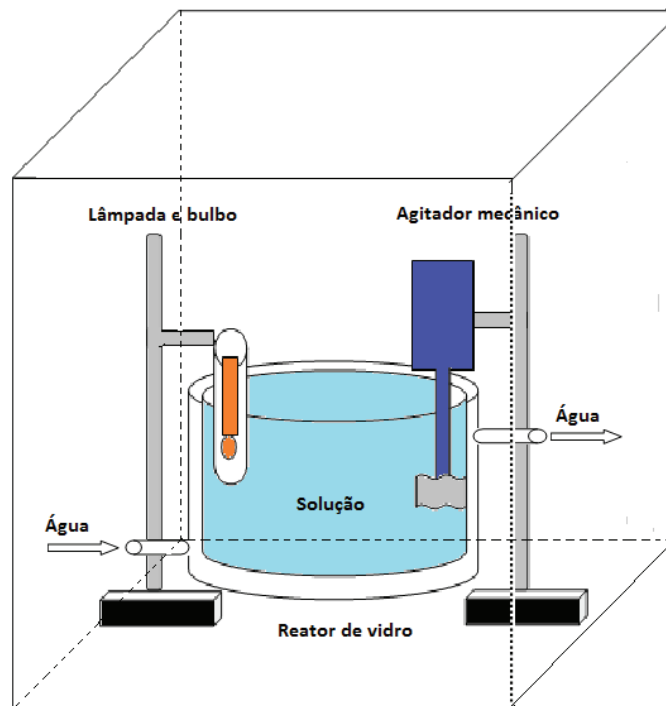
O substrato escolhido como modelo para verificação da atividade catalítica dos materiais foi o Corante Laranja Reativo 16 (Sigma-Aldrich) e sua estrutura química está representada na Figura 12. O corante foi pesado e dissolvido em água na concentração de 100 mg/L.

Figura 12 - Estrutura Química do Corante Laranja Reativo 16



A reação foi desenvolvida e acompanhada dentro de um reator descontínuo, Figura 13, com refrigeração por banho termostaticado (Nova Ética), contendo 250mL de suspensão do substrato de interesse e 1,0g de material. A irradiação foi obtida através de uma lâmpada a vapor de mercúrio 125W revestida com bulbo de quartzo/vidro imerso na mistura.

**Figura 13** - Ilustração do reator utilizado nos estudos da atividade catalítica dos materiais.



Considerando-se que o dióxido de titânio absorve radiação na região UV (<380nm) e o óxido de ferro no visível, a degradação do corante na presença destes semicondutores foi estudada utilizando fonte de radiação lâmpadas ou com bulbo de vidro ou com bulbo de quartzo na presença e na ausência de peróxido de hidrogênio. Os estudos realizados foram:

- Estudo da atividade fotocatalítica do titânio, onde foi utilizado bulbo de quartzo na degradação e não se adicionou peróxido de hidrogênio.
- Estudo da atividade fotocatalítica do ferro, visando filtrar o máximo da radiação ultravioleta, a qual é responsável pela fotocatalise do titânio, foi utilizado bulbo de vidro na lâmpada para verificar a atividade do metal ferro na degradação do corante e ausência de peróxido de hidrogênio.
- Estudo da atividade fotocatalítica do ferro, (Reação Fenton), buscou-se identificar a atividade fotocatalítica do ferro através da Reação Fenton. Foi adicionado peróxido de hidrogênio como fonte principal dos radicais hidroxila e bulbo de vidro na lâmpada para minimizar a radiação ultravioleta.
- Estudo da atividade fotocatalítica do misto Ti/Fe, visando proporcionar uma degradação mais completa do corante foi sugerido uma mistura dos estudos avaliados procurando potencializar a atividade fotocatalítica dos materiais. Foi

utilizado bulbo de quartzo e 100mg/L de peróxido de hidrogênio nos estudos de degradação.

- Estudo de adsorção do corante nos materiais, foi realizado para verificar se durante os ensaios na verdade não acontecia adsorção ao invés de degradação, este estudo foi realizado em um reator com 50mL de volume útil, com banho termostático e adaptado com agitação mecânica.

- Estudo da degradação UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, este estudo foi realizado sem a adição dos materiais para verificar se as outras formas de degradação avaliadas não estavam sendo influenciadas por este processo. Para este estudo 250mL de corante e 100ppm de peróxido de hidrogênio foi submetido a radiação das lâmpadas com bulbo de vidro e de quartzo. Este estudo foi realizado para complementar os dados descartando assim uma possível contribuição da degradação do tipo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nos processos.

Buscou-se avaliar todas as situações possíveis de degradação para que pudesse sugerir o melhor mecanismo para degradação de efluentes e fluxo contínuo.

Também foi realizado um ensaio, para o material que apresentou melhor desempenho, com uma amostra de efluente que foi gentilmente cedida por uma empresa de tinturaria localizada na região de Curitiba-PR. O resíduo é oriundo de operações de tingimento de fibras de algodão (confecções de jeans), apresentando pH 10,2 à 18°C, uma demanda química de oxigênio (DQO) de 2.414mg/L de O<sub>2</sub>, sólidos totais (ST) de 1.672,0mg/L, sólidos fixos de 412,5mg/L e sólidos voláteis de 1.259,5mg/L. A degradação do efluente foi monitorada segundo diminuição da DQO.

A determinação da DQO foi realizada de acordo com metodologia padrão APHA – Standard Methods, fundamentada no sistema de refluxo fechado e determinação por iodometria.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Sínteses dos óxidos mistos de Fe/Ti

Este trabalho se refere a uma proposta inédita de síntese de óxidos mistos de titânio e ferro aperfeiçoando a atividade fotocatalítica dos materiais e proporciona um processo para produzir óxidos mistos de titânio e ferro contendo o composto pseudobroquita ( $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ ).

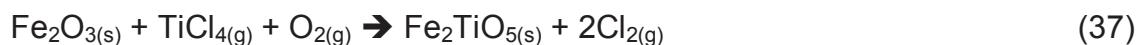
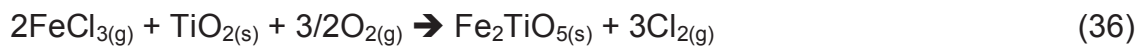
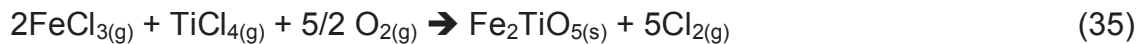
O processo do presente trabalho baseia-se na mistura dos precursores dos metais sendo, isopropóxido de titânio ou butóxido de titânio e cloreto férrico hexahidratado. Os reagentes, fonte dos metais foram solubilizados em álcool propílico ou álcool butílico, o que facilita o preparo dos materiais, pois os reagentes são de difícil manuseio, quando preparados por métodos convencionais.

O processo de obtenção dos materiais pode ser dividido em dois estágios (síntese e pós-gelificação). No primeiro estágio, os reagentes são hidrolisados e condensados para obter o gel. O segundo, ou estágio pos-gelificação, envolveu o processo de secagem e calcinação do gel: evaporação de água e solvente, eliminação de resíduos orgânicos. Durante o processo secagem, a rede foi contraída até a obtenção de um xerogel. Na etapa de calcinação ( $600^\circ\text{C}$ ), o gel se tornou mais denso e adquiriu um aspecto vítreo. Este estudo não tem a finalidade de promover a dopagem de materiais, mas sim da síntese in-situ de uma fase específica de titanato de ferro.

Para as sínteses foram necessárias solubilizações individuais dos precursores, sendo que em parte do álcool foi solubilizado o cloreto férrico e na outra parte foi dissolvido o precursor do titânio. Em seguida, foram misturadas as duas partes e homogeneizou-se as soluções com agitador mecânico. Esta etapa de solubilização é fundamental para obtenção do gel.

A gelatinização levou cerca de 90 dias, em decorrência da não utilização de catalisador (ácido ou básico). Após a gelatinização foi realizado tratamento térmico por 1h à  $600^\circ\text{C}$ . A escolha desta temperatura está diretamente relacionada com o interesse em obter determinadas fases dos óxidos e uma possível fase intermediária do óxido misto Fe/Ti, (Neri, G. 2004; Schwertman, 1991). Durante a calcinação ocorreu eliminação de quantidade significativa de cloreto o que pode ser a influencia principal na formação da fase pseudobroquita, pois segundo Gennari et al (1998) a

atmosfera de cloreto favorece a formação desta fase. Há indícios de que diferentes atmosferas proporcionam fases diferentes dos óxidos, por exemplo a síntese de pseudobroquita em atmosfera de argônio e tubo selado, requer contato entre os óxidos para que ocorra transporte de massa por difusão no estado sólido, um sistema como este é apresentado em US20030037705 onde relata-se a preparação de óxidos mistos de Ti/Fe obtido pela hidrólise de  $\text{FeCl}_3$  e  $\text{TiCl}_4$ . Não é possível explicar o mecanismo de formação da pseudobroquita em atmosfera de cloreto, mas outro mecanismo envolvendo espécies em fase gasosa descrito neste documento pode mostrar as reações intermediárias que poderiam estar ocorrendo para formação dos materiais aqui propostos:



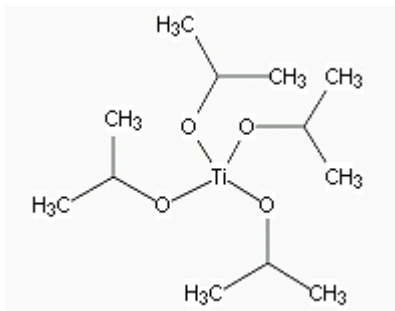
A existência de cristais de pseudobroquita indica que o titânio também é fornecido por transporte a vapor, desta forma, reforça a idéia de que a reação (35) é de maior contribuição para formação da pseudobroquita. Assim, ferro e titânio são transportados como  $\text{FeCl}_{3(g)}$  e  $\text{TiCl}_{4(g)}$  formados pela reação (33) e (34), estes por sua vez reagem com o oxigênio formando a pseudobroquita e regenerando o cloro gasoso, como indica a reação (37).

Outro fato importante que foi avaliado nas sínteses dos materiais foi à variação dos precursores para verificar se ocorria ou não a formação do óxido misto, foi possível comprovar que utilizando ambos os precursores, a fase pseudobroquita é encontrada nos materiais finais.

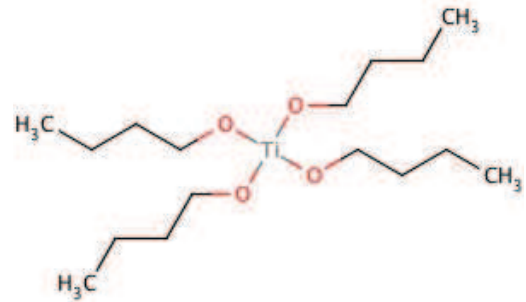
As sínteses foram realizadas utilizando o isopropóxido de titânio e o butóxido de titânio, que são precursores com estruturas muito diferentes como podemos observar na Figura 14. Para formar o óxido misto é necessário que os íons ferro se liguem ao titânio como mostra as reações 33, 34, 35, 36 e 37, o estudo sugerido com estes precursores foi justamente para verificar se o impedimento estereo na estrutura do precursor com cadeia ramificada alteraria a fase obtida do óxido misto se comparado ao precursor com cadeia linear.



Figura 14 - Estrutura dos precursores utilizados na síntese do óxido misto.



a) Isopropóxido de titânio



b) Butóxido de titânio

Foi possível concluir que em ambos os casos a fase do óxido misto encontrada é a pseudobroquita, entretanto, os perfis de materiais obtidos se mostraram muito diferentes, o que era de se esperar visto que se trata de materiais obtidos a partir de precursores diferentes. Isso será discutido detalhadamente no item 5.2 com as técnicas de caracterização realizadas.

## 5.2. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

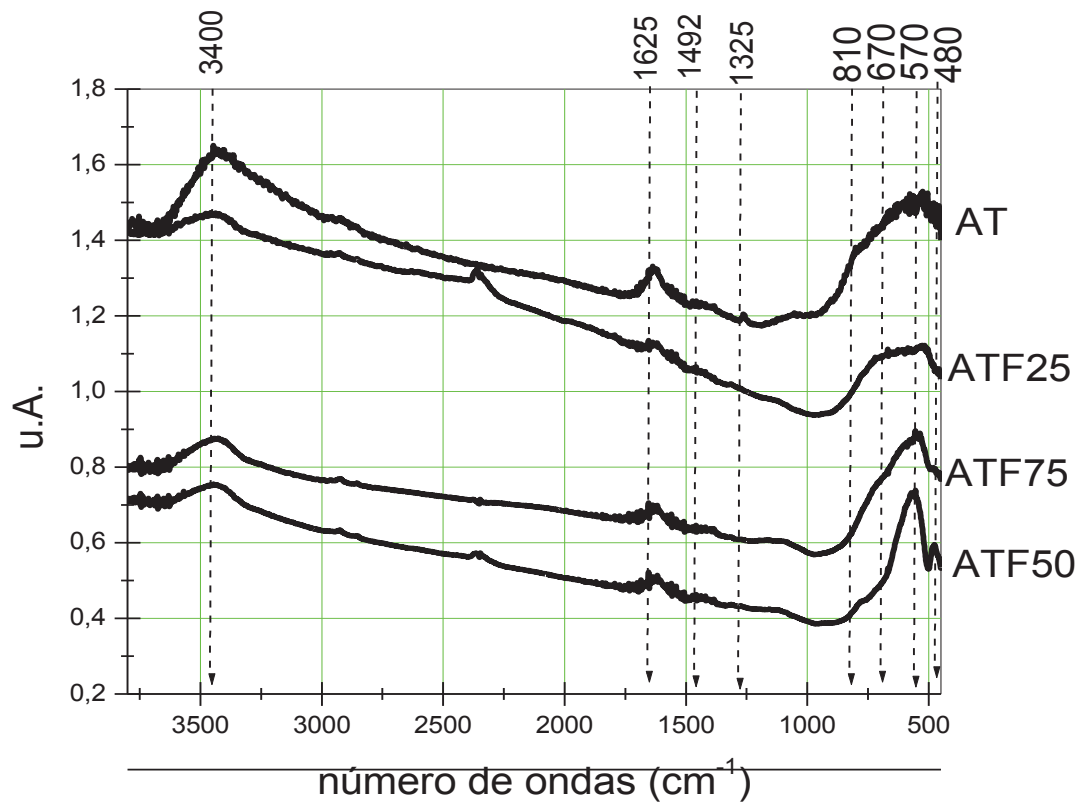
### *Caracterização dos modos vibracionais.*

#### 5.2.1 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

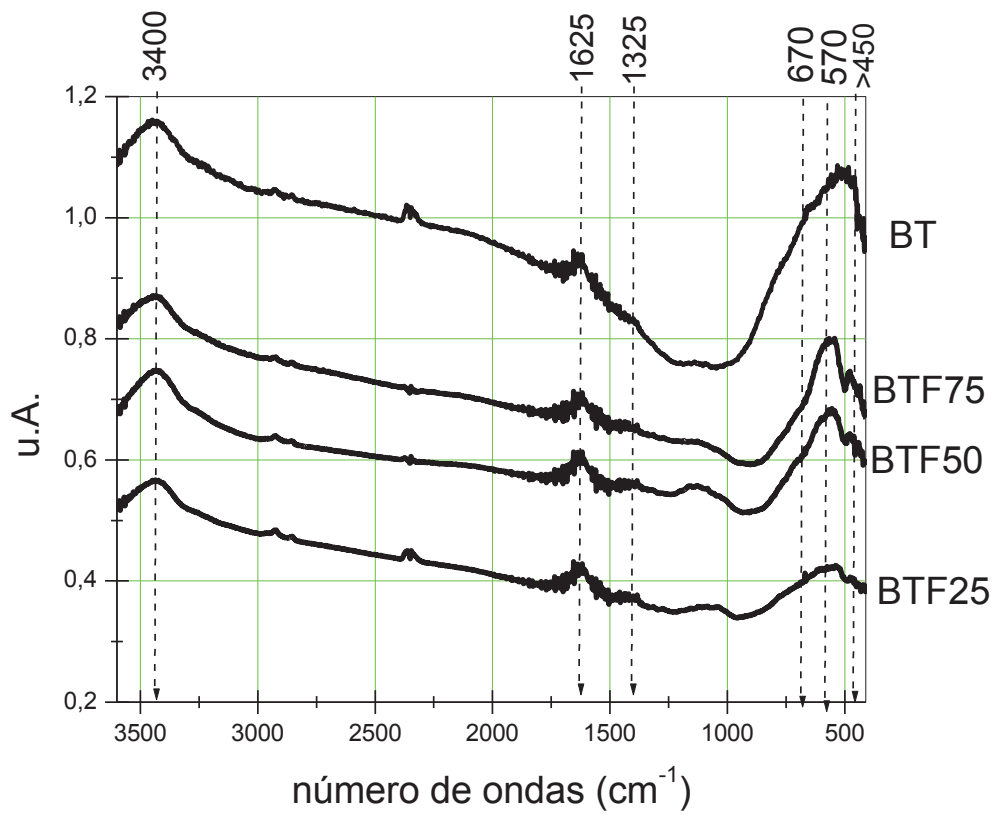
A espectroscopia do IV permite analisar a composição química de sólidos em geral, mas requer a preparação das amostras de maneira que fiquem bem homogêneas finas e transparentes ao infravermelho. Desta forma a pastilha utilizada de 200mg foi satisfatória, pois foi possível preparar as mesmas quantidades de amostra para a análise e verificar com precisão as alterações de intensidades das bandas obtidas, uma quantidade menor para a pastilha prejudicaria na massa do material solubilizado agregando erros significativos nas medidas.

As Figuras 15 e 16 apresentam o espectro na região do infravermelho obtido das amostras (AT, ATF25, ATF50, ATF75 E BT, BTF25, BTF50 E BTF75) na região espectral entre 4000 e 450  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas atribuídas podem ser consideradas para os dois materiais (A e B), bem como os estiramentos.

Figura 15 -Espectro obtido na região do infravermelho dos óxidos mistos tipo A.



**Figura 16** - Espectro obtido na região do infravermelho dos óxidos mistos tipo B



Estiramentos característicos de óxidos surgem nas regiões de menores número de onda do espectro de infravermelho. O dióxido de titânio apresenta bandas da fase anatase e rutila em diferentes regiões o que proporciona identificação da existência das duas fases no material.

Bandas na região baixa do espectro entre  $430\text{-}520\text{cm}^{-1}$  com uma banda em  $\sim 850\text{cm}^{-1}$  é referente a fase rutila do dióxido de titânio (Navio et al, 1999). Bandas de absorção referentes à fase anatase podem ser observadas em pequenos picos em torno de  $1625, 1492$  e  $1325\text{cm}^{-1}$  (Ismail, 2005). Também, uma banda localizada  $643\text{cm}^{-1}$  no espectro refere-se ao estiramento O-Ti-O (Sharma, *et. al.* 2009),

Para o óxido de ferro pode surgir bandas na região baixa que podem se apresentar encobertas pelas bandas do dióxido de titânio da fase rutila, entretanto, bandas de absorção características entre  $550\text{-}650\text{cm}^{-1}$  se referem a fase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  do óxido de ferro.

Bandas em torno de  $670\text{cm}^{-1}$  podem ser do misto  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ , normalmente picos abaixo de  $450$  e acima de  $850\text{cm}^{-1}$  podem surgir referenciando a formação de fases mistas de Fe-O-Ti, pois a região entre  $450$  e  $850\text{cm}^{-1}$  se refere a bandas

características dos óxidos simples. Portanto, bandas em 480 e 570  $\text{cm}^{-1}$  evidenciam a presença do estiramento Fe-O-Ti (Sharma, *et. al.* 2009). A diminuição da quantidade de titânio no material provoca o surgimento de um pico mais definido em 670  $\text{cm}^{-1}$ , o que podemos constatar é um aumento na quantidade do óxido misto formado o que fica evidenciado com as outras análises de caracterização obtidas (DRX e RAMAN).

Em torno de 1620  $\text{cm}^{-1}$  é previsto um pico referente a água adsorvida na superfície do material (Long e Yang, 2002). Bandas características em 3400 e 1640  $\text{cm}^{-1}$  são características do estiramento de grupos OH e da molécula  $\text{H}_2\text{O}$ , respectivamente (Tao et al, 2007). Na Tabela 3 estão apresentados as bandas obtidas pelos espectros de infravermelho e os estiramentos referentes as bandas já mencionados.

**Tabela 3** - Bandas de absorção obtidas para os Materiais A e B com os respectivos estiramentos.

<b>Número de ondas (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>Ti-O</b>	<b>Fe-O</b>	<b>Fe-O-Ti</b>	<b>O-H</b>
			<450	
450 – 670	643	550	480-570	
		650	670 ( $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ )	
850	Rutilo			
1325	Anatase			
1492	Anatase			
1620				Água adsorvida
1625	Anatase			
1640				OH- $\text{H}_2\text{O}$
3400				OH- $\text{H}_2\text{O}$

Os espectros da Figura 15 e 16 apresentam as mesmas bandas em evidência e os mesmos estiramentos foram atribuídos, um fato que difere os materiais A e B é a inversão das intensidades. Na Figura 15 (material A) as intensidades esperadas para ATF75, foram na verdade encontradas para ATF25 este fato poderia ser em decorrência das quantidades presentes de cada fase nos materiais e uma menor quantidade de ferro favorece a formação das fases ou estiramentos mencionados, por outro lado na Figura 16 (Material B) as intensidades vão de BTF75 para BTF50 e

BTF25, o que podemos concluir é que há uma maior concentração das fases formadas em BTF75 e concentração moderada em BTF50 e mais baixa em BTF25.

Os resultados obtidos referente à técnica de IV não foram determinantes na constatação da presença de uma fase mista de ferro e titânio nos materiais e muitas bandas referentes as fases evidenciadas por outras técnicas descritas adiante, não apresentaram definição suficiente para comprovação de alguns dados. Desta forma, de maneira a complementar o IV foi realizado a caracterização por Espectroscopia Raman visando contribuir para a detecção das fases presentes nos materiais. A opção por não eliminação desta técnica no trabalho, foi pela necessidade de apresentar os dados que realmente foram obtidos e para descartar a presença de outras fases que seriam mais evidentes caso o material apresentasse-as.

### **5.2.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN**

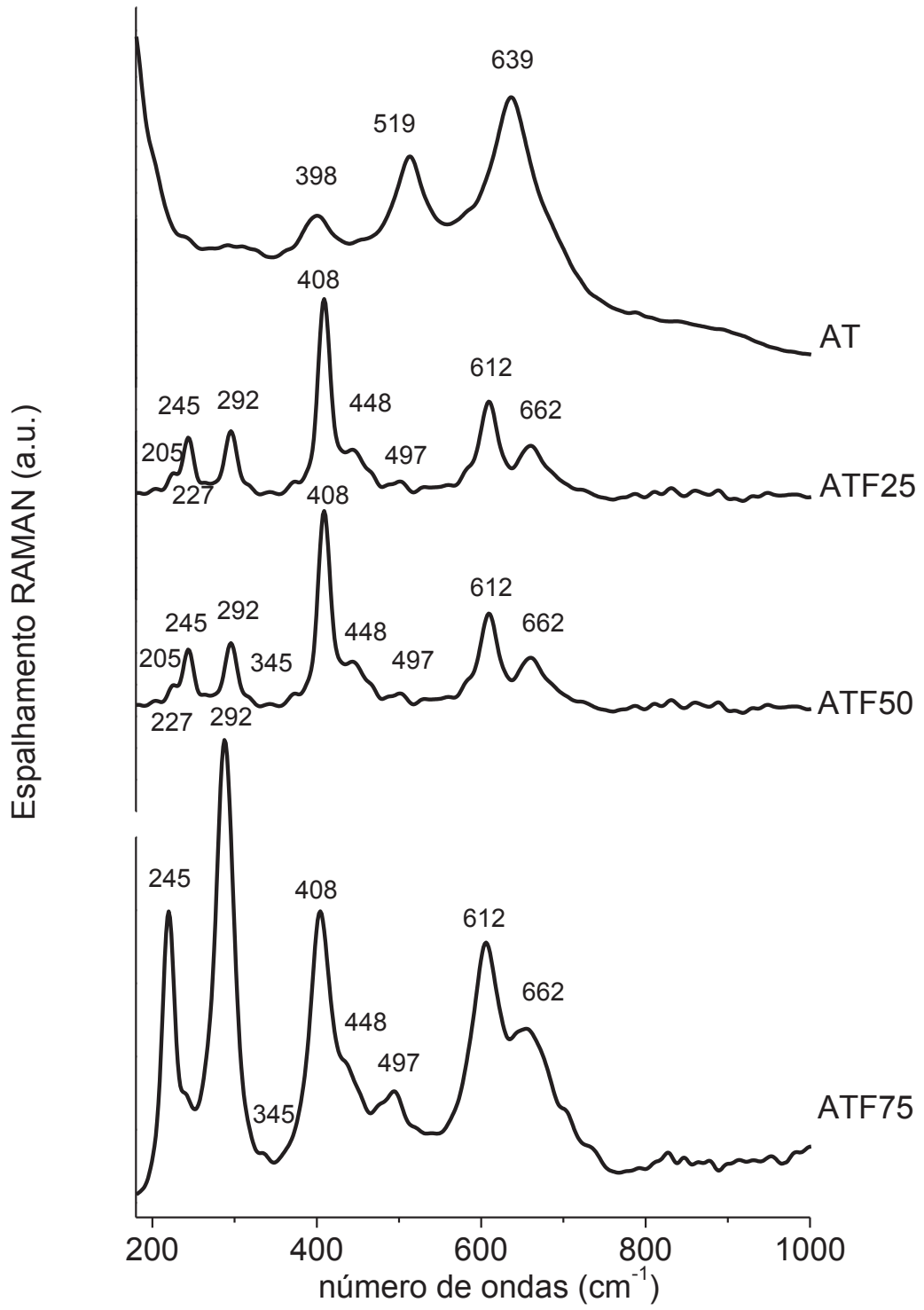
As variações de frequências observadas no fenômeno de espalhamento Raman, são equivalentes as variações de energia. Os íons e átomos estão ligados quimicamente para formar moléculas e redes cristalinas, estas por sua vez estão submetidos a constantes movimentos vibracionais e rotacionais e, da mesma forma que na Espectroscopia no infravermelho, estas oscilações se realizam em frequências bem determinadas em função do comportamento dinâmico das interações existentes. Assim, cada material terá um conjunto de frequências características de sua estrutura poliatômica e da natureza das ligações químicas que o formam. Esta técnica complementa a análise de infravermelho.

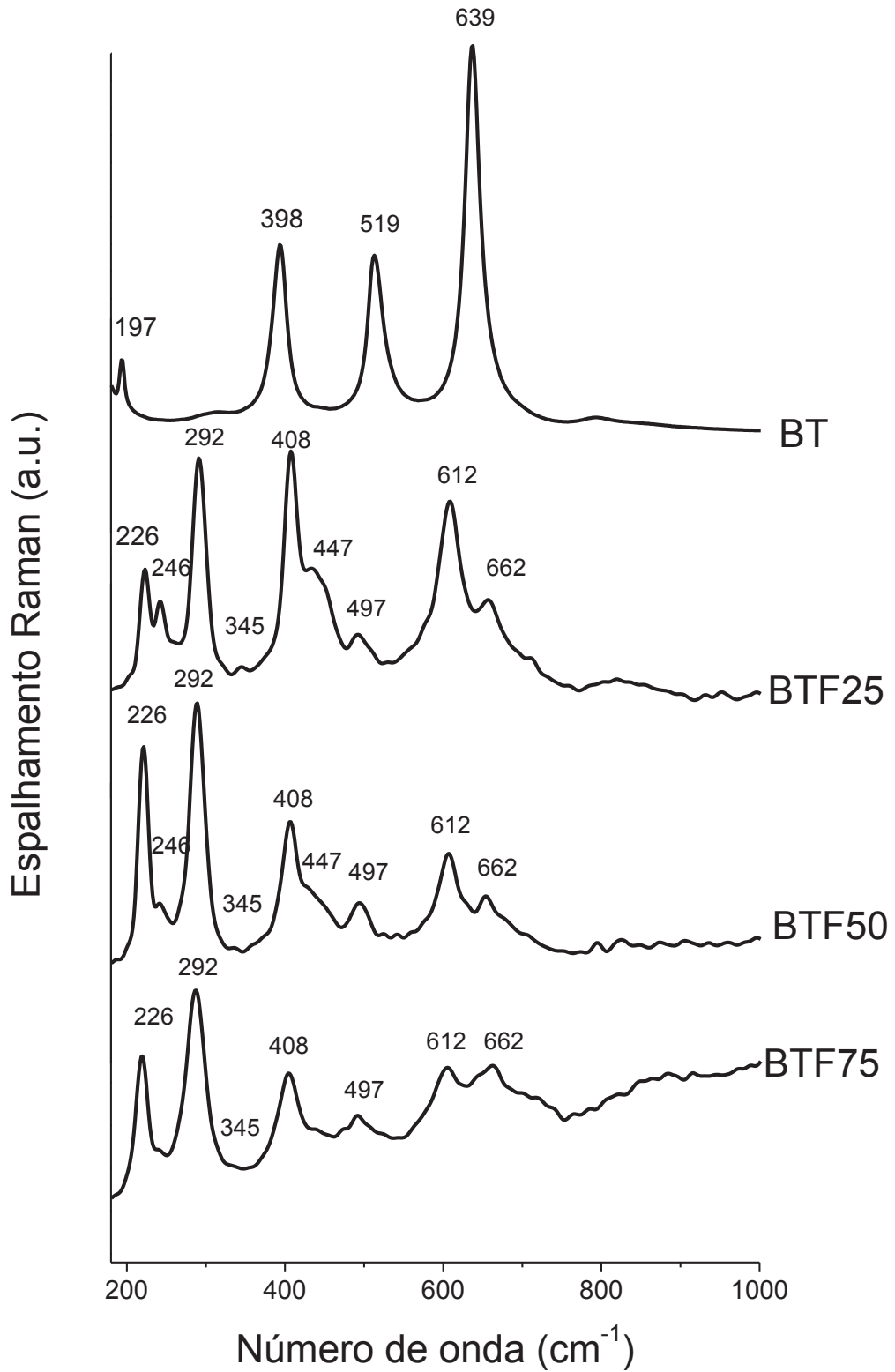
É importante ressaltar ainda que os deslocamentos Raman são independentes da frequência incidente, portanto independente do laser utilizado, as bandas características surgiram com maiores ou menores intensidades. Alguns fenômenos podem surgir e interferir nas medidas e alguns artifícios como a troca do laser podem resolver este problema, neste caso a frequência incidente pode melhorar a visualização dos deslocamentos Raman. Em algumas ocasiões, devido à natureza química do material unido ao efeito Raman pode surgir o efeito de fluorescência (fenômeno de absorção de luz) que pode chegar a mascarar as bandas Raman. Este fenômeno é um ruído gerado pela amostra e acontece quando ao incidir um fóton sobre a molécula da amostra ela o absorve e passa a um estado eletrônico excitado onde permanece algumas dezenas de nanosegundos até atingir

outro estado excitado de menor energia que o raio incidente (Sala, 1995). Nos espectros Raman a fluorescência apresenta-se com uma curvatura na linha base e pode alcançar uma intensidade que chega a mascarar as bandas Raman. O ruído gerado pela amostra inclui também as mudanças de intensidade Raman devido às mudanças na amostra relacionado à concentração das espécies contidas no material de estudo; por exemplo, tanto a intensidade das bandas como a posições podem variar em função da temperatura da amostra, ainda que estas mudanças sejam pequenas,(Sala, 1995). Materiais que contem ferro na sua estrutura podem sofrer estas mudanças, pois é conhecido que óxidos de ferro expostos a alterações térmica são instáveis e se transformam em fases anidras após exposições ao laser, (Cornell e Schwertmann, 2003).

A heterogeneidade da amostra também pode gerar ruído, pois a análise é realizada em um ponto da amostra e muitas vezes não é representativo na amostra inteira. Portanto, a homogeneidade da amostra é importante. Para resolver este problema de homogeneidade em amostras heterogêneas são coletados vários espectros de regiões diferentes da mesma amostra e isso melhora significativamente a representatividade dos dados para a amostra.

Nas Figuras 17 e 18 estão apresentados os Espectros Raman dos materiais obtidos.

**Figura 17** - Espectro RAMAN dos materiais A: AT, ATF25; ATF50 ATF75

**Figura 18** - Espectro RAMAN dos materiais B: BT, BTF25; BTF50 BTF75



Nos espectros Raman foi possível identificar os constituintes dos materiais facilmente, pois as fases apresentam bandas características. Para os materiais AT e BT é possível observar a presença dominante da fase anatase, o que é confirmado através da difração de raios-X. As bandas Raman características desta fase são encontradas em 197 ( $E_g$ ), 398( $B_{1g}$ ), 519 ( $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$ ) e 639( $E_g$ )  $\text{cm}^{-1}$ , (Parussulo, et al 2009). Para os demais materiais podemos observar que ao adicionarmos o ferro na estrutura do material à fase de titânio que prevalece é a rutila, com bandas características em 448 ( $E_g$ ) e 612( $A_{1g}$ )  $\text{cm}^{-1}$ , (Parussulo, et al 2009). Bandas Raman que caracterizam a presença do óxido de ferro no material surgem em 226, 497 ( $A_{1g}$ )  $\text{cm}^{-1}$  e 292, 408, 613 ( $E_g$ )  $\text{cm}^{-1}$ , (Liu, et al, 2010).

Bandas em torno de 205, 227, 345 e 662  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídas ao óxido misto pseudobroquita ( $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ ) os modos vibracionais desta fase não estão reportados na literatura. Estas bandas Raman também foram encontradas por Liu F. e colaboradores (2010) os quais também não atribuíram modos vibracionais.

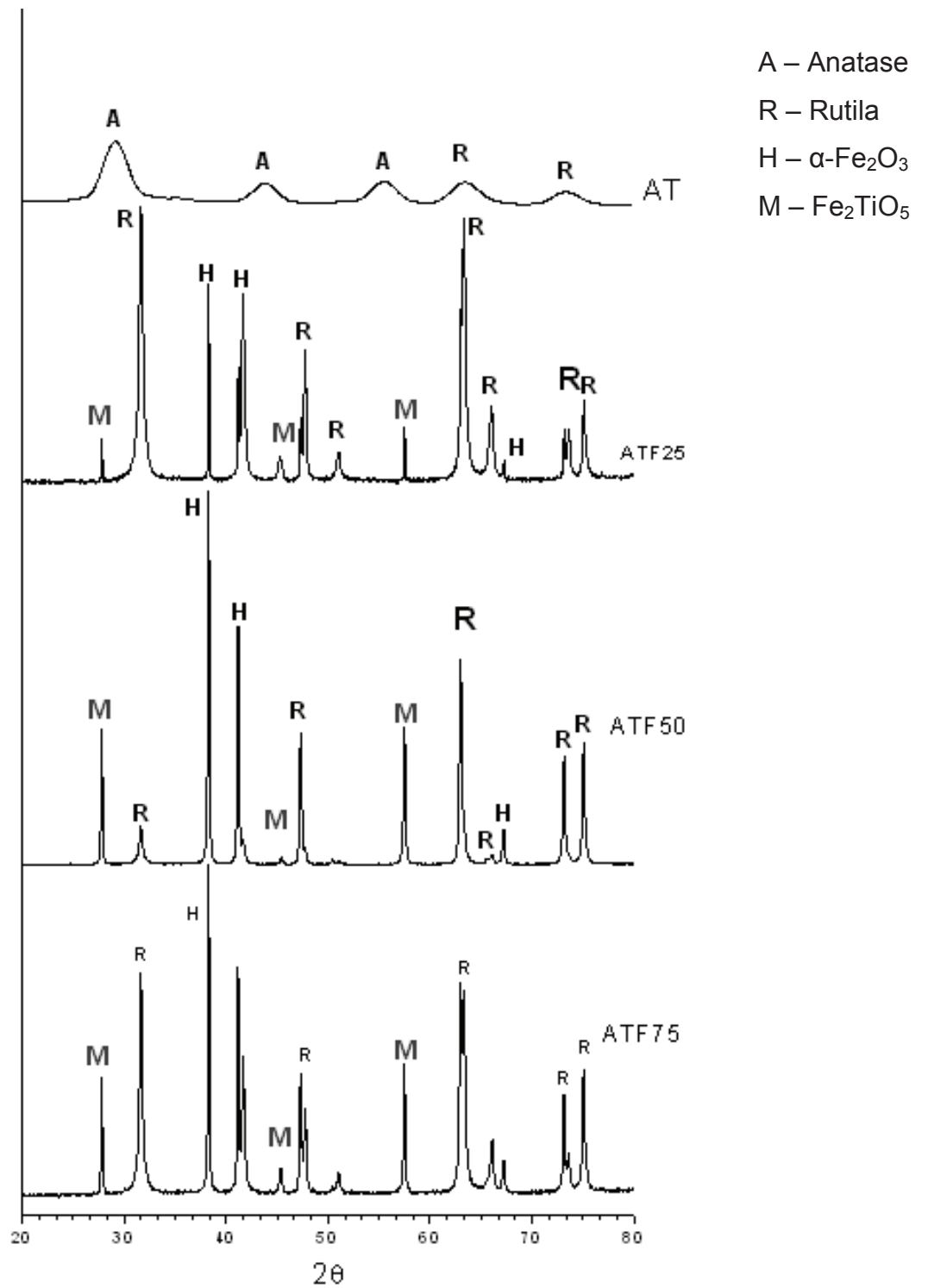
O fenômeno de fluorescência não interferiu as medidas, porém os materiais contendo maiores quantidades de ferro apresentaram fluorescência, que pode ser observada na região acima de 700 $\text{cm}^{-1}$ . No entanto, foi possível identificar com confiabilidade as bandas que seriam das fases formadas. Optou-se por não realizar a medida para o precursor de ferro no material, visto que, este não representaria a real forma que o ferro estaria na amostra, bem como a alta fluorescência dada para o composto, a qual impossibilitaria a identificação de bandas características.

### **5.2.3 DIFRAÇÃO DE RAIO-X**

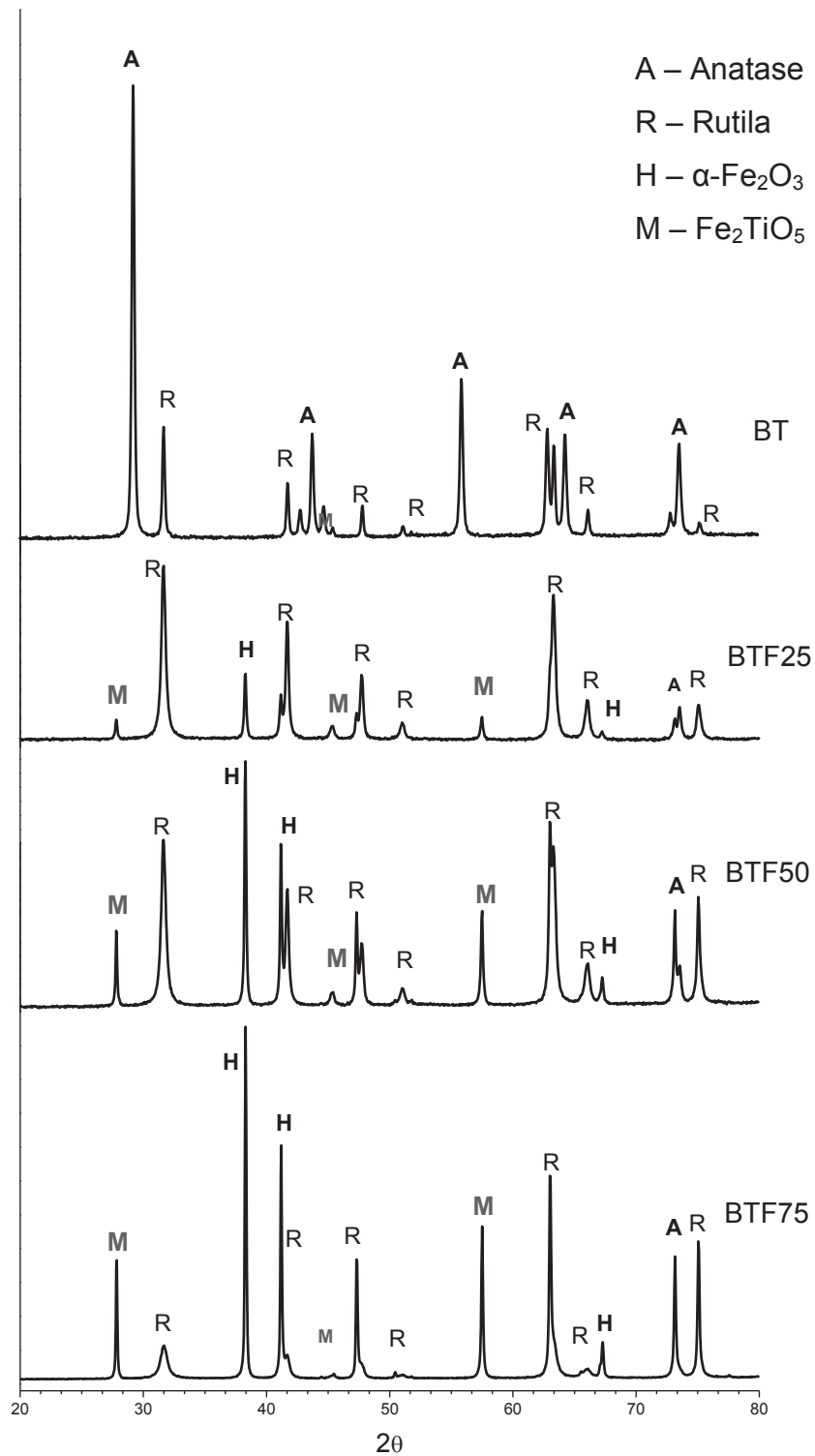
A Figura 19 apresenta os difratogramas referentes ao Material A e a Figura 20 os difratogramas referentes ao Material B.

A composição, bem como as fases encontradas nos diferentes materiais dependem das condições de preparo e dos precursores envolvidos na rota sintética e tratamento térmico. Baseado em comparação com trabalhos análogos a este encontrados na literatura alguns resultados foram evidenciados.

**Figura 19** - Difratoograma de raio X dos Materiais A: AT, ATF25, ATF50 e ATF75



**Figura 20** - Difratoograma de raio X dos Materiais B: BT, BTF25, BTF50 e ATF75



Nos materiais AT e BT só há presença de  $\text{TiO}_2$  e picos característicos em cerca de  $2\theta = 29,2^\circ; 31,5^\circ; 41,6^\circ; 43,7^\circ; 51,0^\circ; 55,5^\circ; 63,0^\circ; 66,0^\circ; 73,5^\circ$  e  $75,0^\circ$  refletem a presença deste óxido, as fases estão identificadas na figura (anatase e

rutilo). Quantidades variáveis das fases rutila e anatase são encontradas, o que era esperado, pois a conversão total de anatase em rutila só acontece em temperaturas acima de 609°C.

Outra fase cristalina correspondente ao óxido misto contido no material foi encontrado por DRX. Isto pode ser justificado devido ao fato de que os íons  $\text{Fe}^{3+}$  podem substituir íons  $\text{Ti}^{4+}$  e fazer parte do cristal de  $\text{TiO}_2$ , pois os raios destes íons são similares. Quando o número de coordenação for 6  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Ti}^{4+}$  têm raios iônicos de 0,79Å e 0,75Å respectivamente. Isso pode proporcionar a inserção dos íons ferro na estrutura do  $\text{TiO}_2$ , seja nos interstícios do cristal ou nas pontas do arranjo do  $\text{TiO}_2$ , formando uma solução sólida de Ti-Fe, (Wang et al, 2003; Rauf et al, 2011).

Produtos calcinados acima de 500°C contém  $\text{TiO}_2$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  e  $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$  como consta na literatura, (Tieng et. al. 2011). Estas duas últimas fases também podem ser explicadas por possível difusão de íons ferro no material durante a calcinação, como mostra as reações 33, 34, 35, 36 e 37. Uma dificuldade na identificação destas duas fases esta no fato de os picos característicos das fases rutilo ( $2\theta=27,3^\circ$ ) e  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ( $2\theta=32,9^\circ$ ) sobreporem com alguns dos picos dos óxidos mistos, como é o caso do pico em  $28^\circ$  referente a rutila e o pico  $27,8^\circ$  do óxido misto (Khaleel, 2009; Neri et al, 2004).

Os dois picos encontrados um em torno de  $2\theta= 27,8^\circ$  e outro em  $57,5^\circ$  pode se referir a fase  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  e a ausência ou mesmo diminuição no pico em torno de  $31,6^\circ$  que se refere a rutila, confirma que os picos em  $27,8^\circ$  e  $57,5^\circ$  se refere ao óxido misto. O aumento da razão Ti/Fe provoca aumento no pico  $27^\circ$  e em  $57^\circ$  este efeito é um dos primeiros sinais da formação do  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ . Na literatura é citado que um pico em aproximadamente  $28^\circ$  refere-se a fase rutila do óxido de titânio, (Neri, G. et al 2004), no entanto para os materiais estudados este pico desloca-se para ângulos menores evidenciando a formação do óxido. Outro fato que descarta a probabilidade deste pico ser da fase rutila é porque à medida que se aumenta a razão Ti/Fe para 50% os demais picos correspondentes a fase rutila diminuem significativamente de intensidade e isso não afeta o pico em  $27^\circ$  e  $57^\circ$ .

O DRX evidencia claramente a presença do titanato pseudobroquita para os materiais A e B. Os materiais B apresentam maior cristalinidade, isso pode estar acontecendo porque o radial isopropil, por efeito estéreo, está dificultando uma maior organização dos átomos de titânio, oxigênio e ferro na estrutura do material.

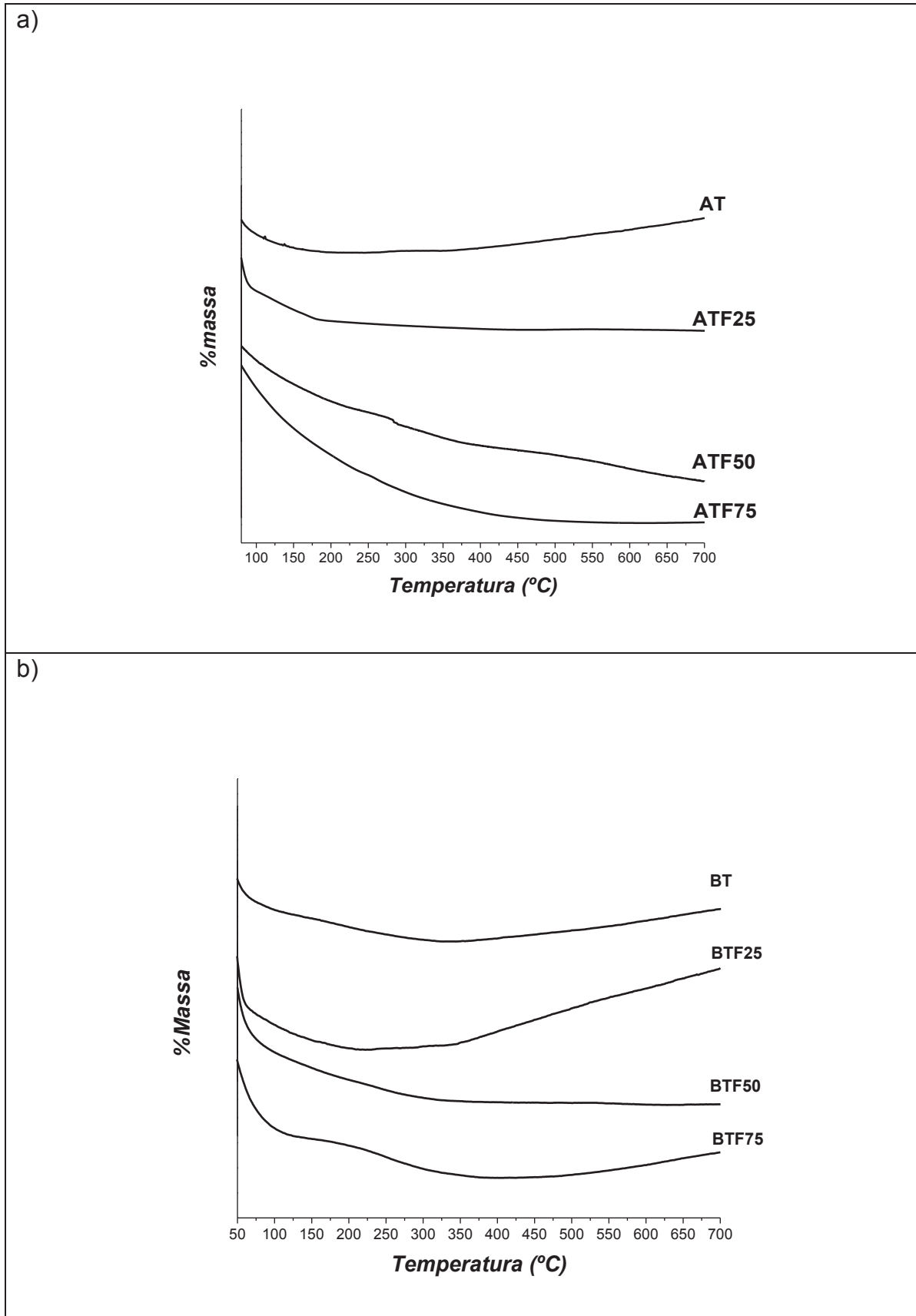
#### **5.2.4 TERMOGRAVIMETRIA (TG) E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)**

A análise térmica é definida como um grupo de técnicas por meio das quais uma propriedade física de uma substância e/ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura, enquanto essa substância é submetida especificada (Canavarolo, 2003).

Os óxidos mistos são materiais de uso significativo pela indústria em geral, além de consistir em um material para a base de estudo acadêmico abundante. Assim, é evidente que existe na literatura corrente um número extremamente relevante de publicações a respeito destes materiais. A avaliação térmica, no entanto, não tem sido muito reportada, muito embora seja de conhecimento a importância do entendimento destes materiais, quando submetidos ao efeito da temperatura. A análise térmica foi realizada para verificação dos eventos exotérmicos e endotérmicos.

A termogravimetria (TG) é a técnica na qual a mudança da massa de uma substância é medida, em uma termobalança, em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma programação controlada.

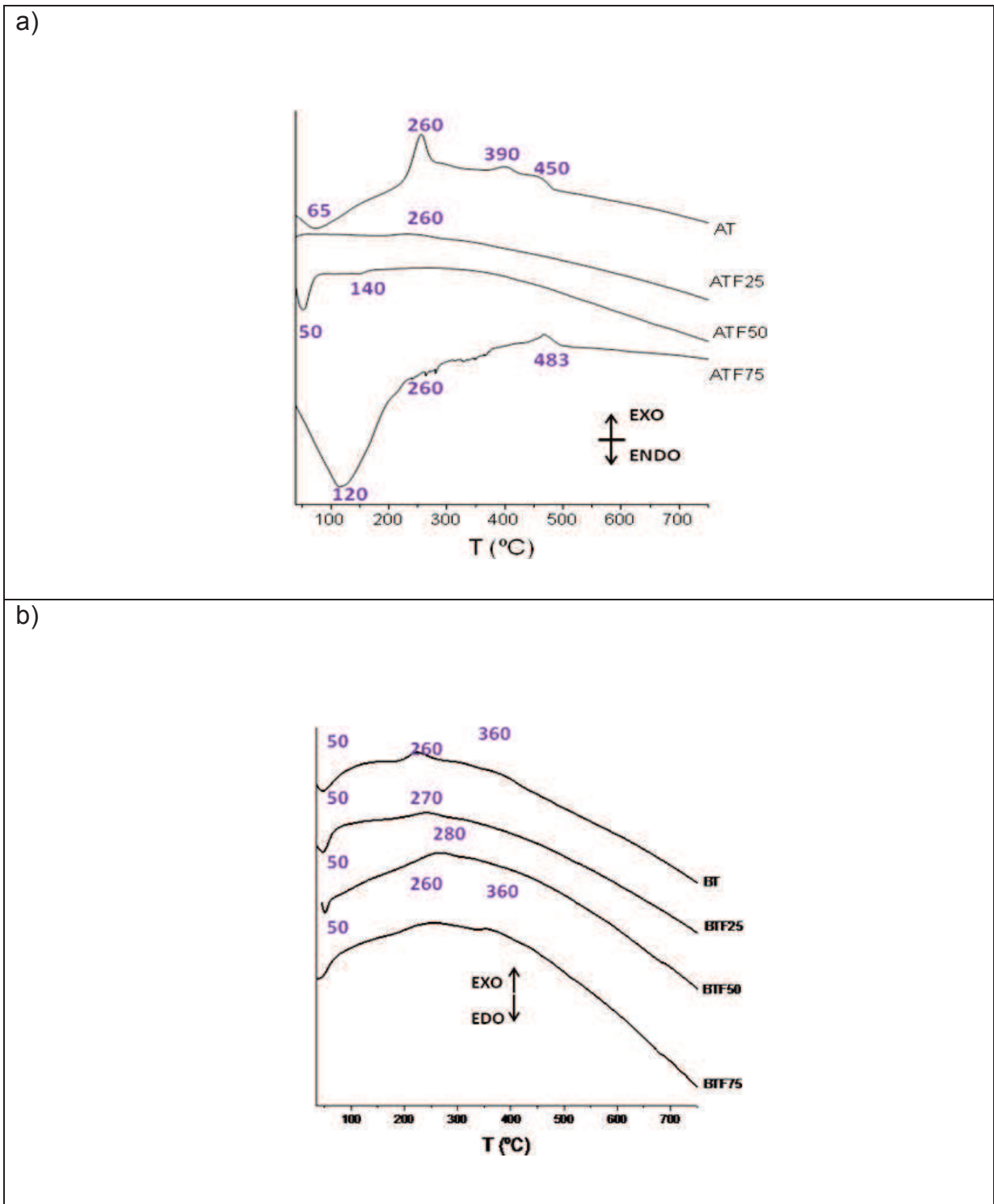
Na TG foram consumidos menos que 2% de material. Perdas características de água e solvente acontecem, Figura 21. Podemos observar um ganho de massa no gráfico isso pode ser até em função desta pequena variação na massa dos materiais, ou ainda devido à formação de óxidos durante a etapa de aquecimento do equipamento que era realizada em atmosfera de oxigênio. Para atmosfera em nitrogênio o perfil de perda não modifica.

**Figura 21** - Termogravimétricas (TG). a) Materiais A e b) Materiais B.

Quanto às perdas de massa até 700°C foram consumidos cerca de 2,7% dos materiais AT e ATF50, para os demais materiais as perdas foram de 1%.

Na Figura 22 podemos observar as curva de DTA, onde todos os materiais apresentam particularidades durante a análise, no entanto as perdas foram às mesmas.

**Figura 22** - Curvas de DTA. a) Materiais A; b) Materiais B.



O primeiro fenômeno térmico observado com um pico endotérmico em aproximadamente 50-140°C pode se referir à perda de água higroscópica, um segundo fenômeno observado em cerca de 260-280°C refere-se à remoção do solvente dos materiais e ainda pode conter água estrutural. Nesta temperatura a reação é exotérmica. Pico exotérmico em cerca de 360-390°C refere-se a eliminação dos compostos orgânicos voláteis e eliminação de grupos OR. O último estágio era a formação de óxidos cerâmicos entre 450-600°C.

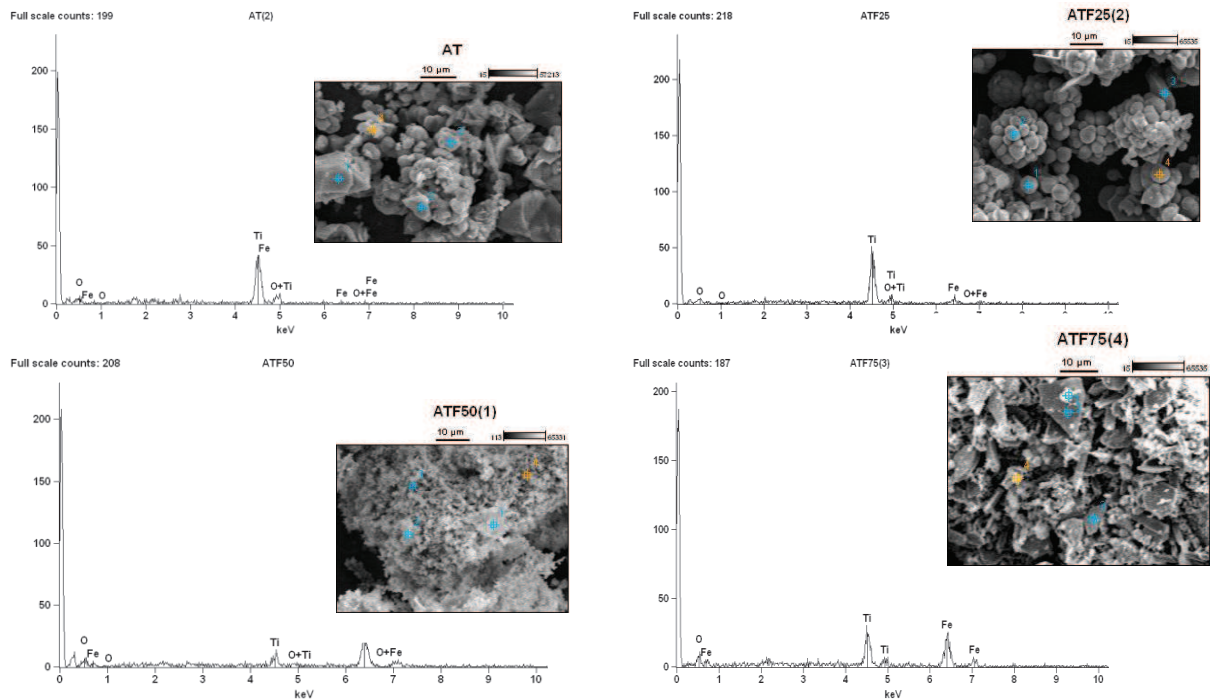
### ***5.2.5 MICROANÁLISE QUANTITATIVA COM MAPEAMENTO QUÍMICO POR ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDS)***

Buscando investigar a pureza e homogeneidade dos materiais foi utilizado a técnica de espectrometria de raios-X. Esta técnica, também conhecida como microanálise de raio X, baseia-se na identificação dos raios X emitidos pela amostra, quando da interação da mesma com o feixe eletrônico. Assim, é possível determinar a composição de regiões com até 1 nm de diâmetro. Trata-se de uma técnica não destrutiva, que permite determinar quantidades relativas de até 0,3% dos elementos presentes na amostra. No EDS os raios X são distribuídos no espectro por ordem de energia, sendo esta distribuição distinta e específica para cada elemento que compõe a amostra. A partir das informações contidas no espectro é possível obter informações qualitativas e quantitativas acerca da composição da amostra em escala microscópica (Freitas, 2008).

Os resultados estão apresentados na Figura 23 e 24.



**Figura 23 - Microanálise Quantitativa do Material A.**



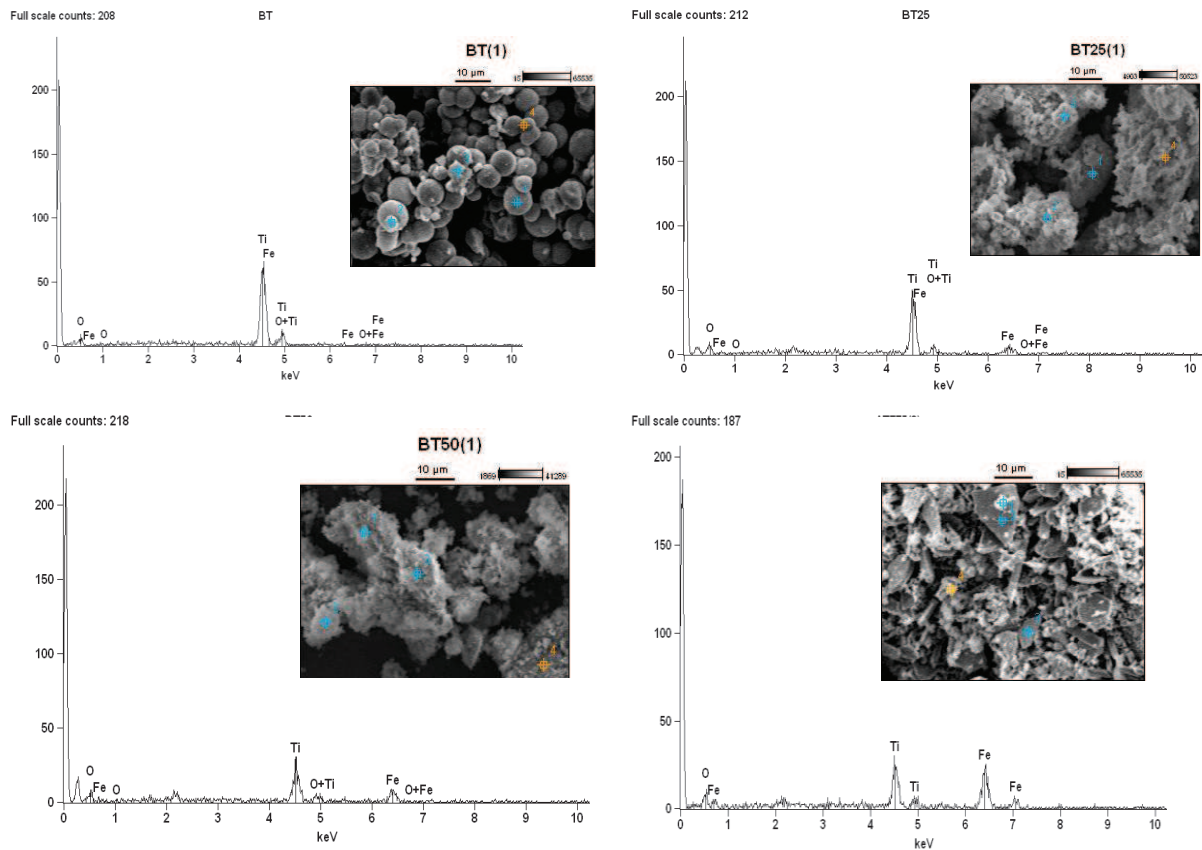
No material AT foi possível comprovar a alta pureza sendo encontrado cerca de  $96,4 \pm 5,2\%$  de titânio,  $3,6 \pm 1,3\%$  de oxigênio e  $0\%$  de Ferro como era previsto. Em ATF25 há  $72,6 \pm 3,1\%$  de titânio,  $24,2 \pm 2,6\%$  de ferro e  $6,8 \pm 3,0$  de oxigênio. Em ATF50 há  $32,1 \pm 11,2\%$  de titânio,  $49,8 \pm 6,7\%$  de ferro e  $8,62 \pm 6,1\%$  de oxigênio, estes valores se mostraram um pouco diferentes em relação à proporção dos metais adicionadas na síntese do material, isso poderia ser justificado pelo fato de que esta é uma análise superficial, então os metais se distribuíram diferente na superfície do material. Para o material ATF75 as quantidades de metais seguem como o que foi proposto pela síntese, sendo  $24,3 \pm 3,2\%$  de titânio,  $73,9 \pm 6,5$  de ferro e  $15,0 \pm 3,6$  de oxigênio.

Todos estes valores estão apresentados na Tabela 4 e comprovam a homogeneidade dos materiais.

**Tabela 4 - Quantidades obtidas para os constituintes dos materiais A.**

	<b>%Ti</b>	<b>%Fe</b>	<b>%O</b>
AT	96,4	-	3,6
ATF25	72,6	24,2	6,8
ATF50	32,1	49,8	8,6
ATF75	24,3	73,9	15,0

**Figura 24 - Microanálise Quantitativa do Material B.**



No material BT foram encontrados  $80,4 \pm 4,8\%$  de titânio e  $22,4 \pm 3,2\%$ . O material BT25 apresentou um percentual de  $74,3 \pm 6,2$ ,  $22,9 \pm 4,5$  de ferro e  $11,3 \pm 3,9$  de oxigênio. No material BT50 há  $52 \pm 5,1\%$  de titânio,  $36,4 \pm 3,6$  de ferro e  $17,3 \pm 3,0$  de oxigênio, estas quantidades são verificadas na superfície do material, assim podemos constatar que no material BT50, diferentemente do material ATF50, o metal que se encontra na superfície do material é o titânio, esta variação é observada em todos os pontos sugeridos para medida de EDS.

Para o material BT75 o ferro e o titânio presente na superfície são os mesmos que foram adicionados na preparação do material, o que comprova a alta homogeneidade. Temos,  $71,6 \pm 7,3\%$  de ferro,  $22,3 \pm 6,2$  de titânio e  $11,2 \pm 4,6$  de oxigênio. Os valores percentuais, já discutidos, obtidos no mapeamento químico dos materiais estão apresentados na Tabela 5.

**Tabela 5** - Quantidades obtidas para os constituintes dos materiais B.

	<b>%Ti</b>	<b>%Fe</b>	<b>%O</b>
BT	80,4	-	22,4
BTF25	74,3	22,9	11,3
BTF50	52,0	36,4	17,3
BTF75	71,6	22,3	11,2

### **5.2.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)**

A microscopia eletrônica é uma técnica frequentemente utilizada na pesquisa tecnológica e científica, pois permite uma determinação visual do tamanho, da forma, além da distribuição de tamanho das partículas.

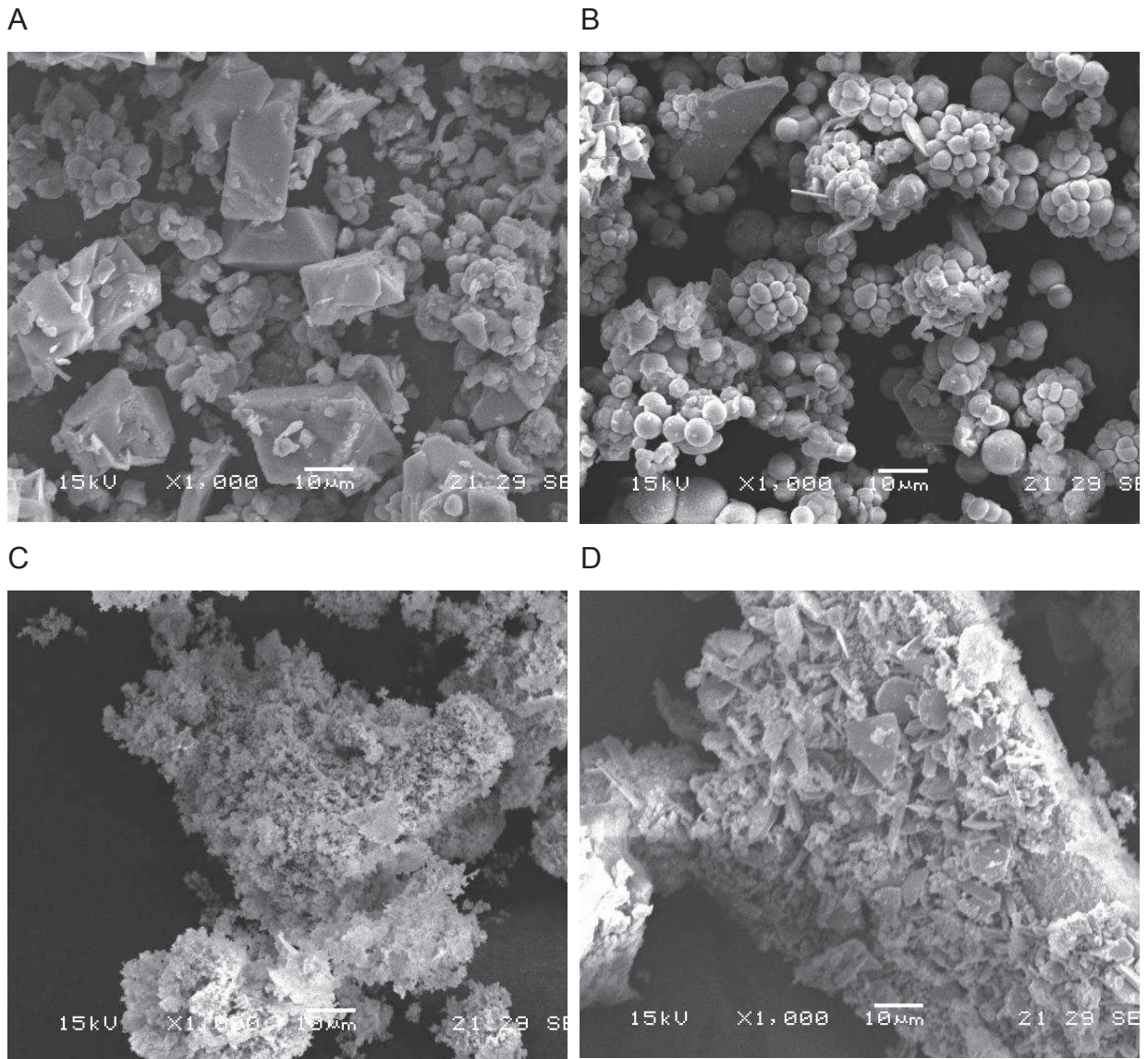
Para esta técnica são essenciais a utilização de microscópios eletrônicos que proporcionam a visualização da microestrutura de materiais. O microscópio eletrônico funciona com a utilização da radiação de um feixe de elétrons, o qual é refratado por meio de lentes eletrônicas. Desta forma, é possível realizar ampliações de até 400.000 vezes.

A morfologia dos materiais propostos foi examinada através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

#### ⇒ **Material A**

As morfologias das superfícies e a distribuição das partículas nos materiais AT, ATF25, ATF50 e ATF75, estão apresentadas na Figura 25.

**Figura 25** - Microscopia Eletrônica de Varredura, material A.



a) AT; b) ATF25; c) ATF50; e d) ATF75.

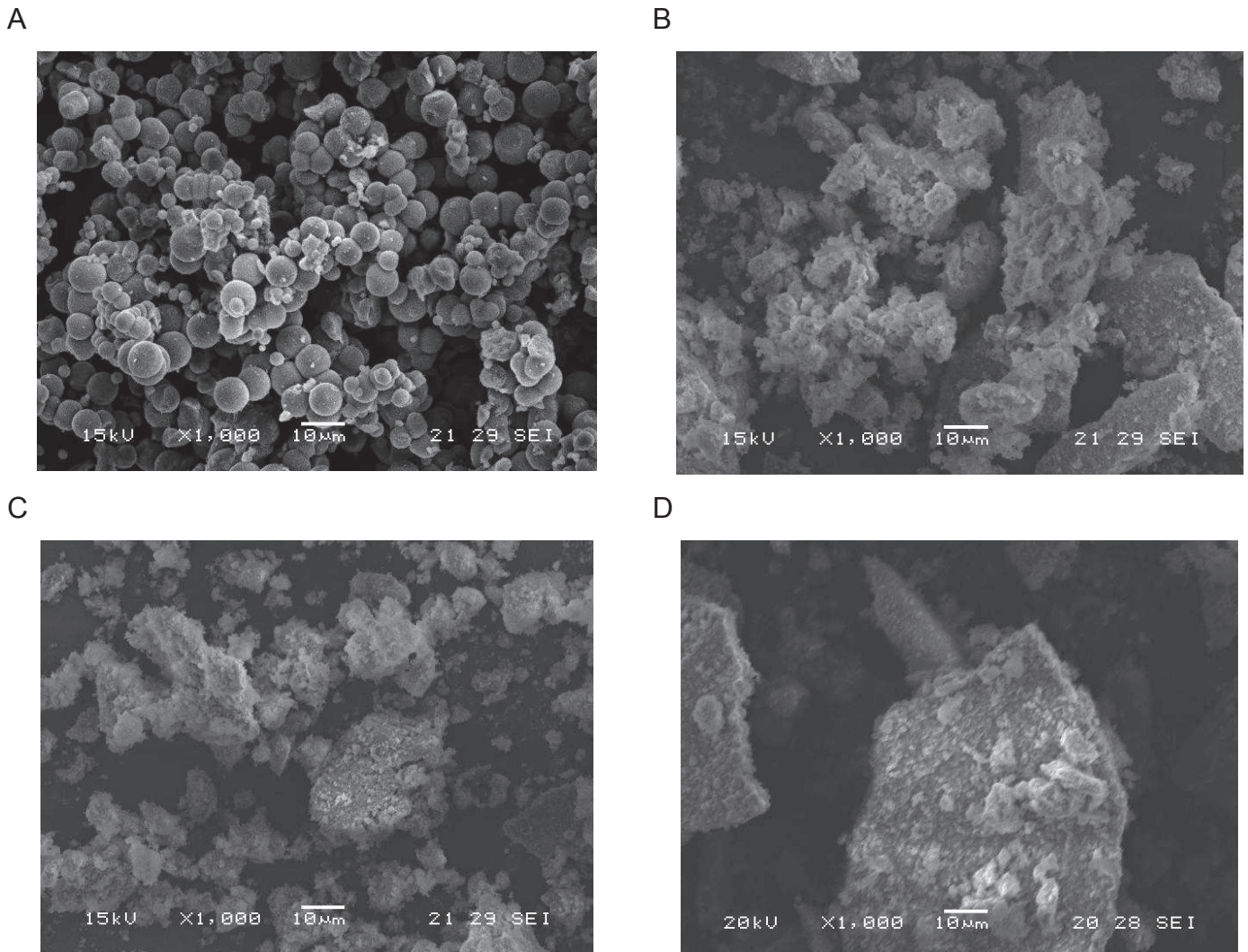
Na Figura 25 em “a” o dióxido de titânio puro apresenta partículas com tamanho e formas irregulares, para 25% de ferro na amostra em “b” há uma reorganização da estrutura, cuja distribuição das partículas varia em uma única forma esférica com cerca de  $4\mu\text{m}$  de diâmetro e uma estrutura um pouco maior formada pela organização destas esferas com diâmetro de  $12\mu\text{m}$ . No entanto, quando passamos para uma maior quantidade de ferro, em “c” (50% de ferro), observamos desestruturação do material em partículas de tamanhos irregulares. Em “d” ocorre uma melhor organização com partículas mais definidas, este material não difere muito do “c” em termos de propriedades.



⇒ **Material B**

As morfologias das superfícies e a distribuição das partículas nos materiais BT, BTF25, BTF50 e BTF75, estão apresentadas na Figura 26.

**Figura 26** - Microscopia Eletrônica de Varredura, material B.



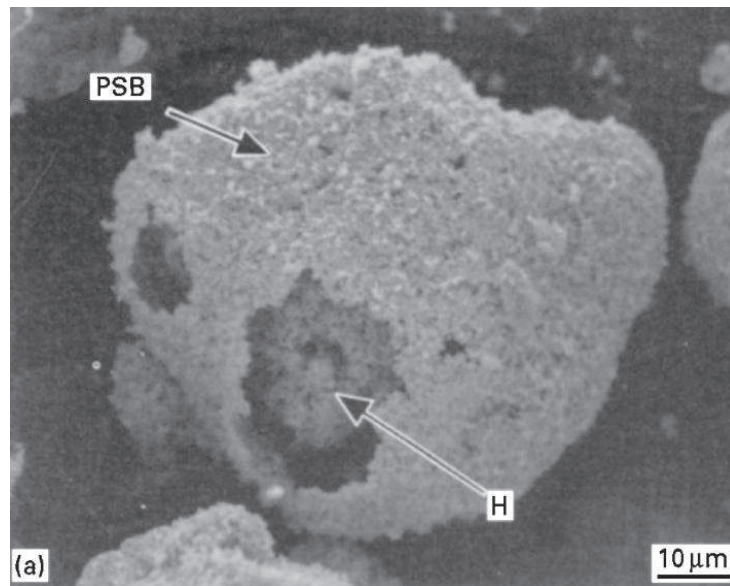
a)BT; b)BTF25; c)BTF50; e d)BTF75.

Na Figura 26 em “a” estão apresentados as imagens para o dióxido de titânio puro, as partículas se apresentam relativamente uniformes e esféricas com tamanho em torno de  $8\mu\text{m}$ , também uma alta porosidade pode ser observada no material, à medida que aumenta a proporção de ferro na estrutura do material, ocorre uma desestruturação no arranjo das partículas. Para “b”, onde temos 25% de ferro observa-se uma total desestruturação do arranjo observado em “a”. Estruturas

irregulares surgem à medida que a proporção de ferro aumenta e o tamanho aumenta à medida que a proporção de titânio diminui.

A análise de MEV pode proporcionar a investigação da estrutura frente ao aumento de área superficial e/ou disposição das fases na superfície. De acordo com Gennari e colaboradores (1998) a fase pseudobroquita pode se apresentar na forma de uma “casca” na estrutura da fase hematita, como apresentado na Figura 27.

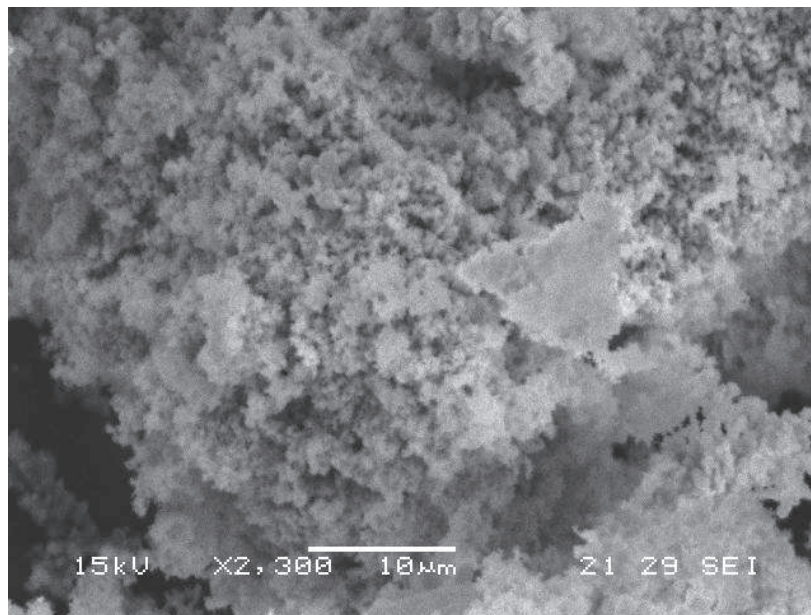
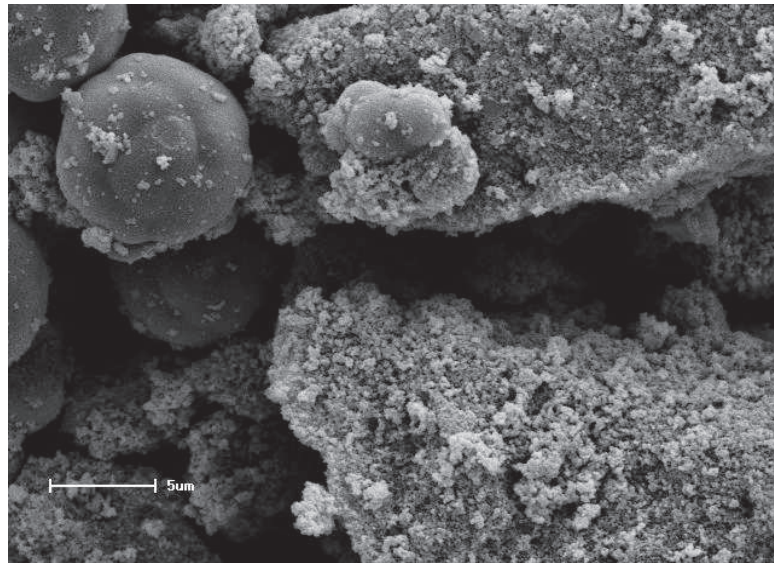
**Figura 27** - Disposição do titanato de ferro pseudobroquita na estrutura de um material.



Fonte: Adaptado Gennari et al, 1998.

Como é possível observar a estrutura encontrada pelos autores (Figura 27) é muito semelhante aos materiais que apresentaram o óxido misto pseudobroquita (Figura 28).

**Figura 28** - Microscopias dos materiais sintetizados. a) BTF25 e b) ATF50



Nas Figuras 28 estão apresentadas micrografias dos materiais BTF25 e ATF50, respectivamente. Como é possível observar ambas as estruturas podem se apresentar com uma organização interna da fase hematita, revestida por uma camada fina de pseudobroquita. Isso pode ser responsável pelo aumento da área superficial obtida e descrita no item 5.2.8.

Desta forma, era necessário investigar se realmente o óxido misto formado era a pseudobroquita ou outro titanato. Assim, foi utilizado a técnica de Absorção de Raios-X (XAS).



### 5.2.7 CARACTERIZAÇÃO XAS

À medida que a complexidade dos materiais cresce, impulsionam também o surgimento de técnicas de caracterização estruturais, mais poderosas. A espectroscopia de absorção de raio X (XAS) é uma destas técnicas avançadas de caracterização de materiais, que possibilita o estudo da estrutura química local dos átomos, neste caso de ferro e de titânio, bem como, a determinação de número de oxidação e dos comprimentos de ligação dos metais e seus átomos circundantes. Devido sua seletividade atômica, permite a investigação da ordem estrutural local em torno de um dado átomo em uma matriz complexa.

Para uma melhor compreensão da estrutura do óxido misto formado foi realizado um estudo do ambiente químico das partículas do óxido misto de Ti/Fe utilizando a técnica de XAS. A espectroscopia de absorção de raios X é uma ferramenta eficaz na identificação da estrutura atômica local da matéria.

Para melhor compreender a interpretação dos resultados, é importante compreender alguns conceitos desta técnica. A espectroscopia de absorção de raios X é uma ferramenta eficaz na identificação da estrutura atômica local da matéria. O fenômeno fundamental da técnica consiste na excitação de elétrons localizados nos níveis s e p, através da absorção de raios X, (Newville, 2004).

A interação do elétron ejetado com os átomos vizinhos produz as oscilações que são características de um espectro de XAS, as quais trazem informações a respeito da distância entre o átomo absorvedor e seus vizinhos, bem como número de coordenação e estado de oxidação do átomo absorvedor. Selecionando a faixa de energia apropriada do raio incidente, é possível obter todas as informações para todos os elementos presentes em uma amostra (Castro, 2009).

Esta técnica utiliza radiação Síncroton, pois os elétrons a ser excitados pertencem aos níveis 1s e 2p e a energia necessária para excitar estes elétrons é muito alta, cerca de milhares de eV. A Luz Síncroton é produzida quando elétrons acelerados são defletidos por campos magnéticos. Esses percorrem uma órbita circular sob ultra-alto vácuo. As principais características da radiação Síncroton são a alta intensidade, amplo espectro de energia e polarização da luz emitida, (Newville, 2004; Fillipono, et. al. 1995; Castro, 2009)

Os espectros de XAS são divididos em duas regiões. A primeira consiste da região a partir da borda de absorção até aproximadamente 50eV acima e é denominada de região XANES, (X-ray absorption near edge structure). A segunda



região vai de 50eV até aproximadamente 1000eV acima da borda de absorção, e é chamada EXAFS (extended X-ray absorption fine structure). Espectros Xas na região de XANES são referentes ao estado de oxidação e densidade de estados desocupados do átomo absorvedor, (Newville, 2004).

Desta forma, a combinação de informações estruturais e eletrônicas sobre um dado sistema, que podem ser obtidas pelas técnicas de XAS, representam aspectos fundamentais, e por vezes únicos, para a elucidação das propriedades dos mesmos. Para o presente trabalho, estas técnicas foram fundamentais para identificação de uma fase cristalina de um titanato de ferro presente nos materiais sintetizados.

### 5.2.7.1 Espectros de XANES

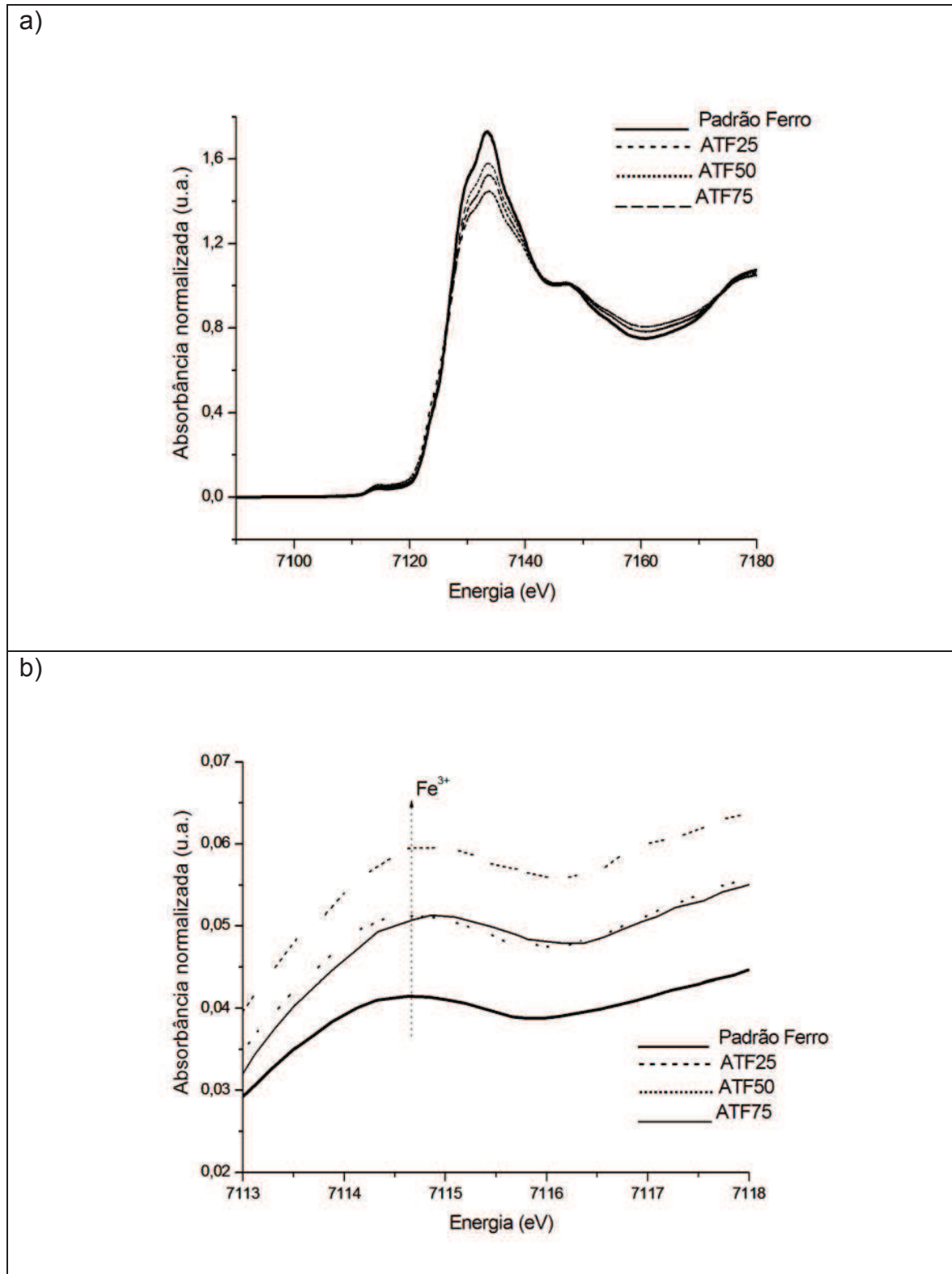
Na região de XANES é possível obter informações da coordenação e geometria em torno do átomo absorvedor. Muitos dos resultados de XANES são verificados antes da borda de absorção onde pode ocorrer transição dos elétrons de camadas 1s para estados desocupados 3d. (Venkata et. al. 2005). Estas informações podem ser encontradas na pré-borda e as características destes picos dependem da simetria e número de coordenação do átomo absorvedor, pois é possível verificar mudanças de simetria na estrutura do composto. A energia de cada pico depende do estado de oxidação.

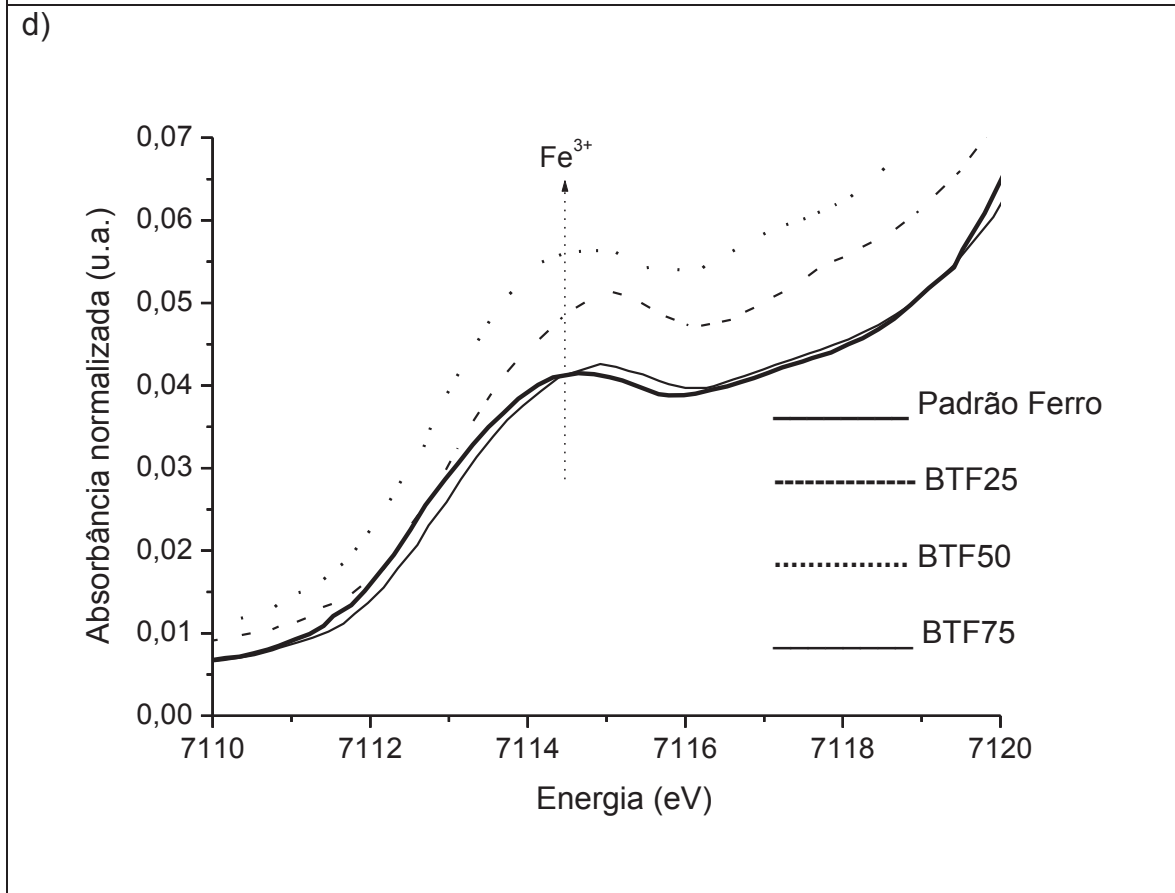
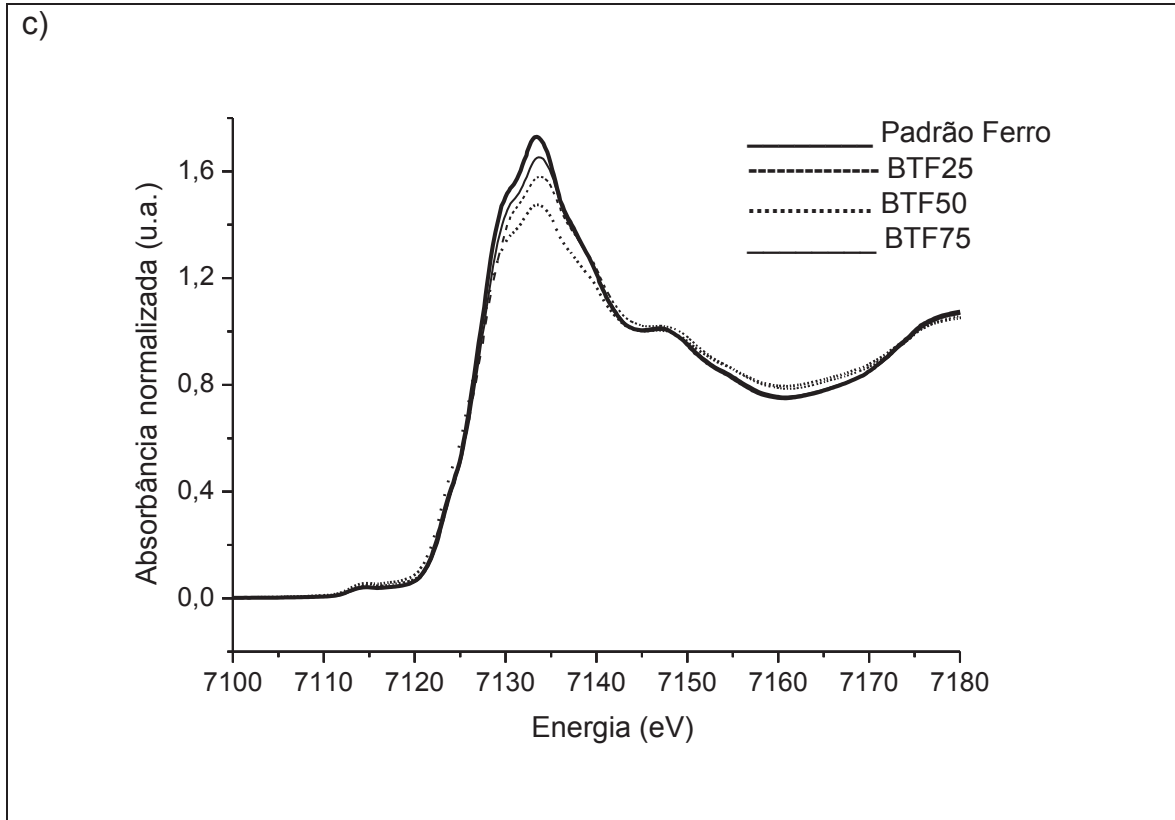
O espectro de XANES na borda K do ferro apresenta uma forte absorção em torno de 7.122,6 eV para o  $\text{Fe}^{3+}$  em  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Na Figura 31 está apresentado o Espectro XANES para os materiais ATF25, ATF50 e ATF75 e podemos observar um deslocamento do referido pico para valores de maior energia. A borda de absorção do ferro pode deslocar na presença de pseudobroquita,  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ , indicando uma energia maior do que a borda de absorção para  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Isso pode ocorrer devido ao efeito indutivo dos íons circundantes  $\text{Ti}^{4+}$ , provocando um desvio da nuvem eletrônica dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  para o  $\text{Ti}^{4+}$  (LIU et. al., 2012). Este deslocamento de energia para valores maiores pode indicar a formação do óxido misto.

Na Figura 30b está apresentada a ampliação da pré-borda, e o pico característico de  $\text{Fe}^{3+}$  foi encontrado em 7.114,3 eV. Observa-se o desdobramento do pico na forma de um ombro (7.114,6 eV), o qual pode indicar distorção de estrutura, provavelmente de coordenação octaédrica, (LIU et. al. 2012; Zhu et. al. 2007). Todos os espectros apresentam dois picos distintos na pré-borda, identificados como A e B na Figura 32. Estes picos podem ser referentes a transição

eletrônica  $1s \rightarrow 3d$ , sendo que A se refere a transição eletrônica  $1s \rightarrow t_{2g}$  e B a transição  $1s \rightarrow e_g$ .

**Figura 29** - Espectro de XANES dos materiais. a) e c) XANES borda K-Fe, b) e d) Ampliação da pré-borda.





Um pico que aparece em 7.122,6 eV indica a presença de  $\text{Fe}^{3+}$  referente ao  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Nos materiais a energia referente a esse pico aumenta em torno de 7.123,0 eV, indicando a presença de  $\text{Fe}^{3+}\text{---O---Ti}^{4+}$ , onde as espécies  $\text{Ti}^{4+}$  atraem os elétrons das espécies  $\text{Fe}^{3+}$ . Na Tabela 6 estão apresentados os respectivos deslocamentos de energia do pico de absorção do ferro. A presença deste titanato ( $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ ) está em concordância com os picos característicos das fases descritas nos resultados obtidos na Difratomia de Raios-X e Espectroscopia Raman.

**Tabela 6** - Dados do Espectro de XANES na borda K do ferro.

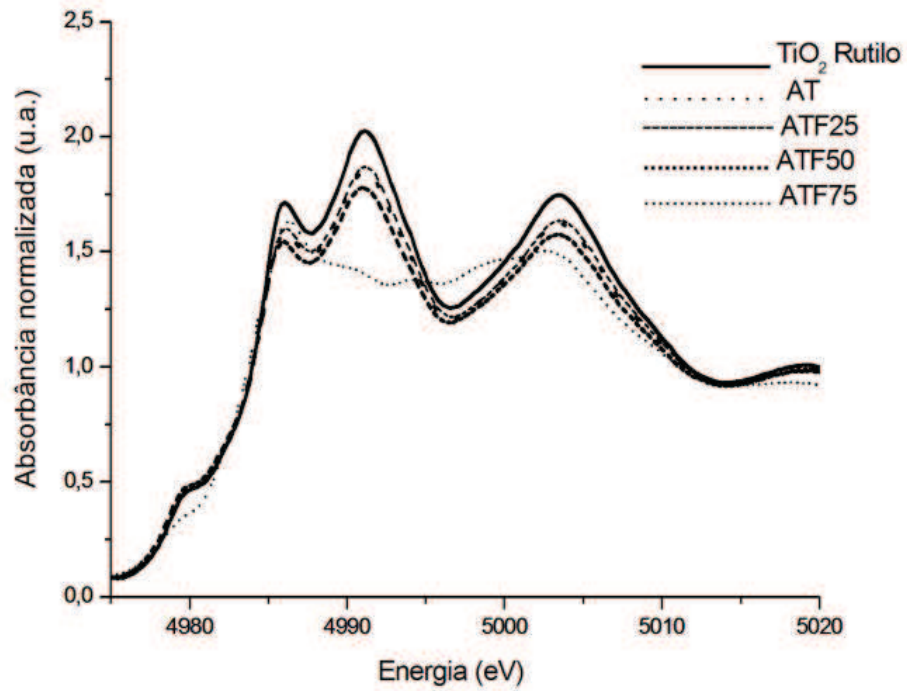
<b>Materiais</b>	<b>Energia (eV)</b>	<b>Materiais</b>	<b>Energia (eV)</b>
Padrão de Ferro	7.122,6	Padrão de Ferro	7.122,6
ATF25	7.123,0	BTF25	7.122,9
ATF50	7.122,8	BTF50	7.122,9
ATF75	7.122,9	BTF75	7.123,1

Espectros de XANES para o  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  reforçam que pode existir a presença desta fase como titanato de ferro nos materiais propostos, (LIU et. al. 2012).

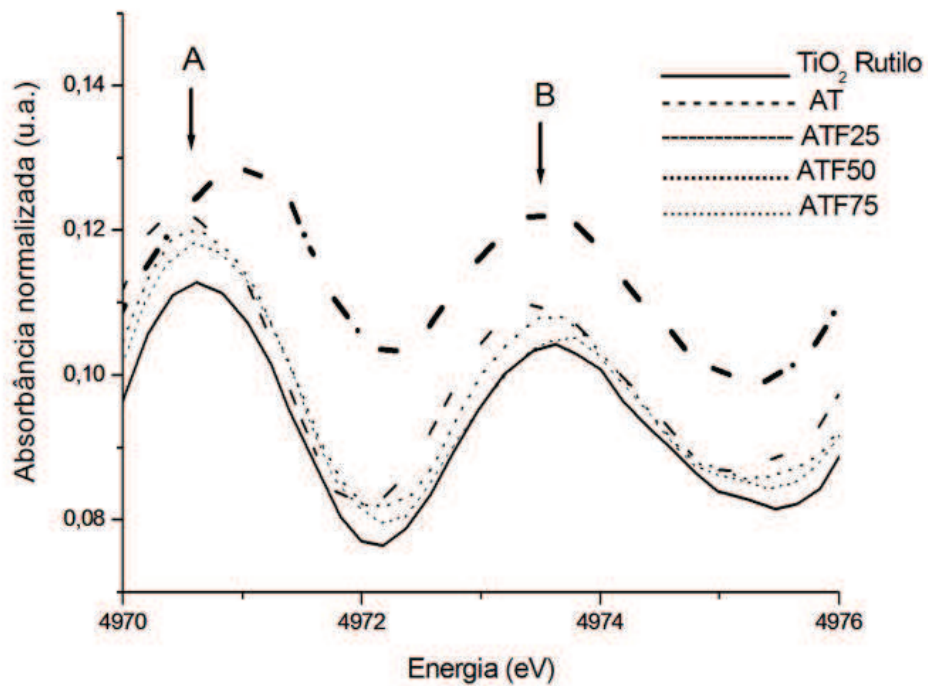
A estrutura eletrônica do titânio nos materiais também foi investigada por análise de XANES na borda K do titânio. A Figura 30 apresenta o espectro de XANES na borda K do titânio, observa-se uma forte absorção em torno de 4.986,0 eV.

**Figura 30** - Espectro de XANES dos Materiais. a) e c) XANES borda K-Ti, b) e d) Ampliação da pré-borda. 30

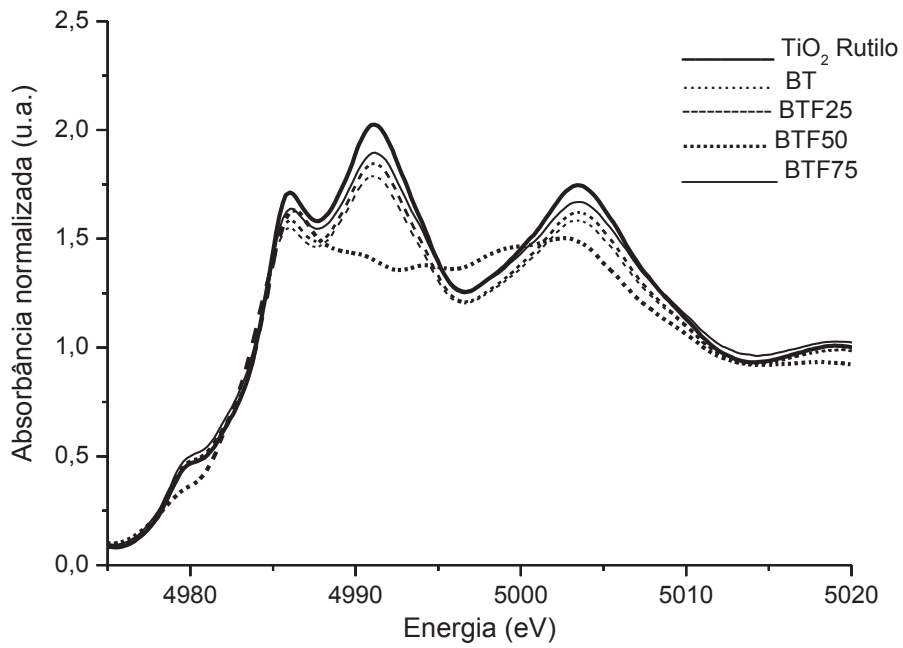
a)



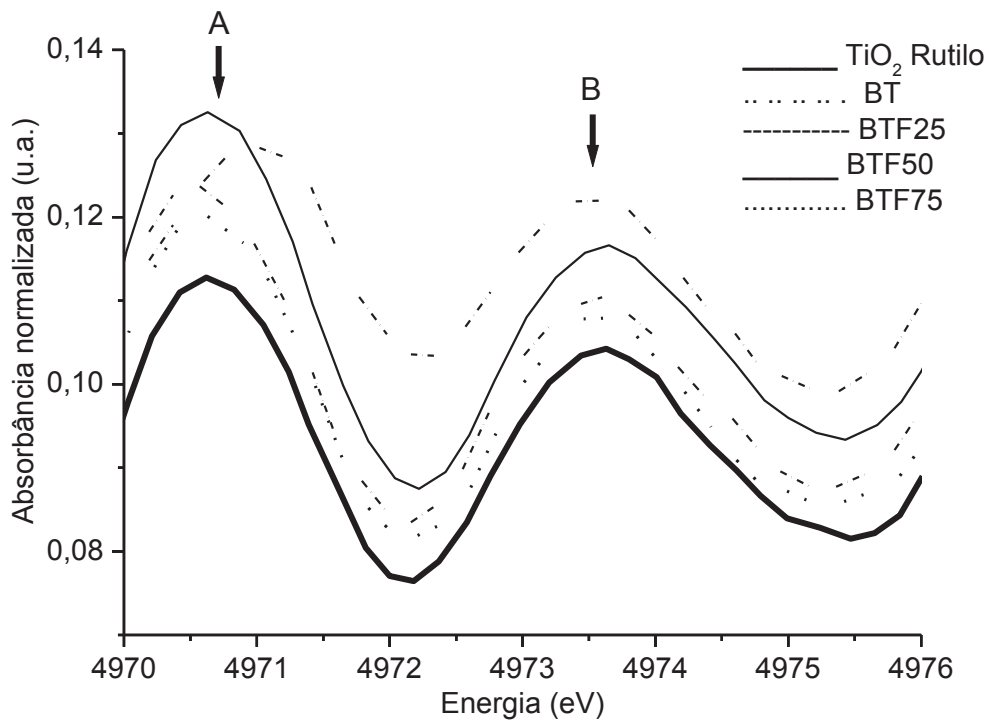
b)



c)



d)



A presença de pré-borda é característica de distorção da estrutura octaédrica na estrutura do dióxido de titânio, é uma distorção semelhante àquela encontrada no

XANES na borda K do ferro, e é causada pela influência da presença deste metal na estrutura octaédrica da anatase. Segundo Liu e colaboradores (2012), a posição do pico de energia de absorção na borda K do titânio reflete que a ligação Fe-O-Ti entre os átomos é menor na anatase, isto pode ser interpretado simplesmente pelo efeito inverso eletrônico indutivo provocado pela proximidade das espécies  $\text{Fe}^{3+}$ .

### 5.2.7.2 Espectros de EXAFS

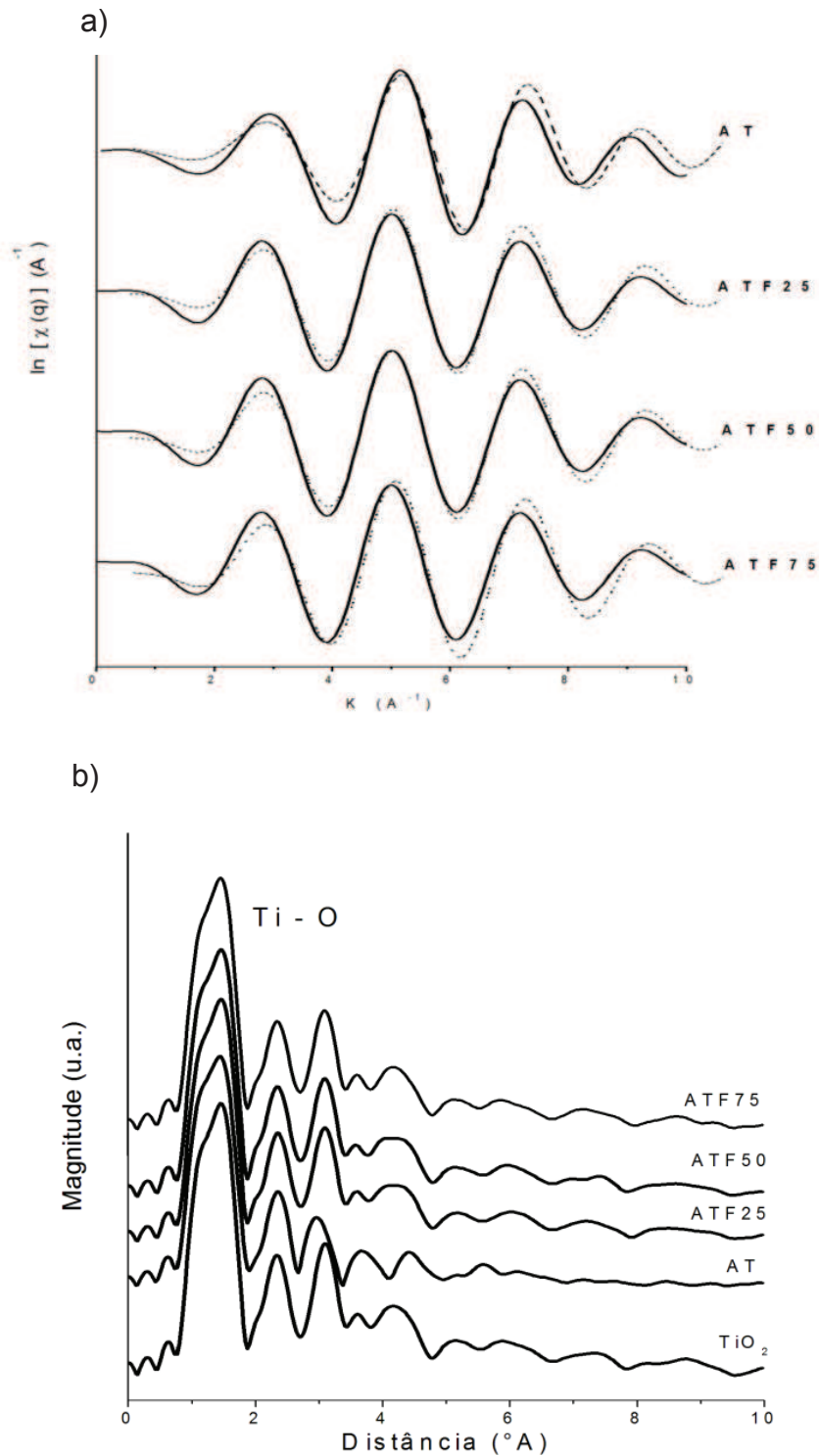
As informações extraídas do espectro de EXAFS estão relacionadas às oscilações presentes logo acima da borda de absorção. O sinal do espectro pode ser mais facilmente entendida em termos da equação do EXAFS, definida matematicamente pela equação 38. Esta equação consiste do somatório da contribuição dos caminhos percorridos pelo fotoelétron, e é mais frequentemente representada em termos do número de onda do fotoelétron,  $k$ :

$$\chi_i(k) = \frac{(N_1 S_0^2) F_{\text{eff}}(k)}{k R_i^2} \cdot \text{sen}[2kR_i + \varphi_i(k)] \cdot \exp(-2\sigma_i^2 k^2) \cdot \exp(-2R_i / \lambda(k)) \quad (38)$$

A análise de EXAFS tem sido muito utilizada na determinação de estrutura local de óxidos mistos, (Liu et. al 2012; Sun et. al. 2012; Venkata Krishnan et. al. 2005; e Zhu et. al. 2005). A determinação experimental e os cálculos teóricos para a função do EXAFS no espaço  $K$  e a transformada de Fourier no espaço real ( $R$ ) para os materiais medidas na borda K-Ti estão apresentadas na Figura 33. Os parâmetros estruturais estão sumarizados na Tabela 3. O tratamento dos dados de EXAFS fornece vários parâmetros acerca dos materiais obtidos como, número de coordenação, distância interatômica e o coeficiente de Debye-Waller.

Na Figura 31 está apresentado o espectro de EXAFS dos materiais na borda K-Ti.

**Figura 31** - Função de EXAFS experimental (linha sólida) e calculada (linha tracejada).



(a) Corresponde à Transformada de Fourier no espaço K (b) Corresponde à curva normalizada no espaço R na borda K-Ti.



De acordo com Yamashita et al. (2003) a substituição dos íons  $Ti^{4+}$  por outros íons metálicos, nesta configuração, favorecem a atividade fotocatalítica do material, proporcionando absorção de luz visível na fotocatalise.

A comparação da variação nas intensidades dos picos do ferro e do titânio indica que a curva de EXAFS pode ser usada para distinguir se os átomos de ferro existem dentro da estrutura do cristal de anatase ou apenas existe na fase  $Fe_2O_3$ . (Zhu, 2007; Sun, 2012). Desta forma, os espectros na borda K-Fe foram omitidos, pois verificou-se que a perturbação acontecia no sistema do titânio.

Quando a quantidade de ferro aumenta e a curva segue o mesmo perfil de AT ou  $TiO_2$ , ocorre a indicação de que os átomos de ferro estão incorporados na estrutura da anatase, porém quando o aumento da concentração de ferro nos materiais promove a diminuição da intensidade do pico Fe-O e o aumento do segundo pico aumenta indicando a formação de agregado de átomos de ferro, sugerindo a existência da fase  $Fe_2O_3$  por adotar o mesmo perfil da curva EXAFS do  $Fe_2O_3$ , (Zhu, 2002; Liu, 2012).

Segundo Liu (2012), a pseudobroquita apresenta distâncias entre átomos de 1,95Å para Fe-O; 3,18Å para Fe-O- $Ti_1$  e 3,67 para Fe-O- $Ti_2$ . Outro fato relevante é que estes resultados justificam a diferença de uma síntese de formação in-situ do óxido misto em relação á uma dopagem de dióxido de titânio com ferro. Kirshnan e colaboradores (2005) e colaboradores apresentaram variações destes dados e justificaram que não observavam os picos característicos, pois se tratava de uma dopagem e a quantidade de ferro incorporada provavelmente era muito pequena. Da mesma forma, Hidalgo e colaboradores não conseguiram mostrar a formação do óxido misto por EXAFS e justificaram por se tratar de uma dopagem onde a quantidade de ferro impregnada nos materiais era baixa. Isto mostra o diferencial do trabalho, visto que o EXAFS apresenta os parâmetros necessários para se afirmar a presença da fase mista pseudobroquita, além de confirmar a existência da mistura das fases de óxido de ferro e óxido de titânio nos materiais.

Na Tabela 7 estão apresentados os dados obtidos do EXAFS para os materiais.

**Tabela 7** - Resultados do tratamento de dados do EXAFS dados nas amostras realizados na borda K-Ti e padrão de ferro na borda K-Fe, considerando a primeira esfera de coordenação

<b>Amostra</b>	<b>Esfera de coordenação</b>	<b>R (Å)</b>	<b><math>\sigma^2(10^{-3} \text{ \AA}^2)</math></b>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe-O	1,93	10,2
TiO <sub>2</sub>	Ti-O	1,96	10,3
AT	Ti-O	1,96	10,2
ATF25	Ti-O	1,95	11,2
ATF50	Ti-O	1,95	15,2
ATF75	Ti-O	1,94	12,1
BT	Ti-O	1,96	10,4
BTF25	Ti-O	1,94	10,8
BTF50	Ti-O	1,94	10,8
BTF75	Ti-O	1,93	10,2

O fator de Debye-Walle,  $\sigma^2$ , está relacionado com a desordem nas distâncias entre o átomo absorvedor e os átomos coordenados. Os valores obtidos do tratamento dos dados para o  $\sigma^2$  nos materiais estudados, mostram aumento significativo com o aumento da proporção de ferro, o que significa que as estruturas formadas nessas amostras apresentam menor homogeneidade na distância média das ligações entre os metais e os ligantes na primeira esfera de coordenação, ou seja, a troca nos átomo de Ti por Fe induz uma reorganização estrutural. Portanto, ocorre um aumento na desordem estatística das ligações químicas, o que é evidenciado pelo aumento no valor relativo ao fator de Debye-Waller.

Desta forma, é possível concluir que está ocorrendo difusão dos íons ferro na estrutura do óxido de titânio. Provavelmente um átomo de titânio está sendo substituído por um átomo de ferro na estrutura do cristal. As reações 33 a 37, citadas anteriormente, são uma suposição do que poderia estar ocorrendo para a formação da pseudobroquita e não inclui outras reações intermediárias de formação do óxido de ferro e do óxido de titânio nas fases mencionadas no trabalho. O que se tem no material é uma mistura das fases e o método proposto proporciona a obtenção de uma única fase mista, sendo esta a pseudobroquita, a qual é obtida em quantidade suficiente para ser detectada pelas técnicas mencionadas.

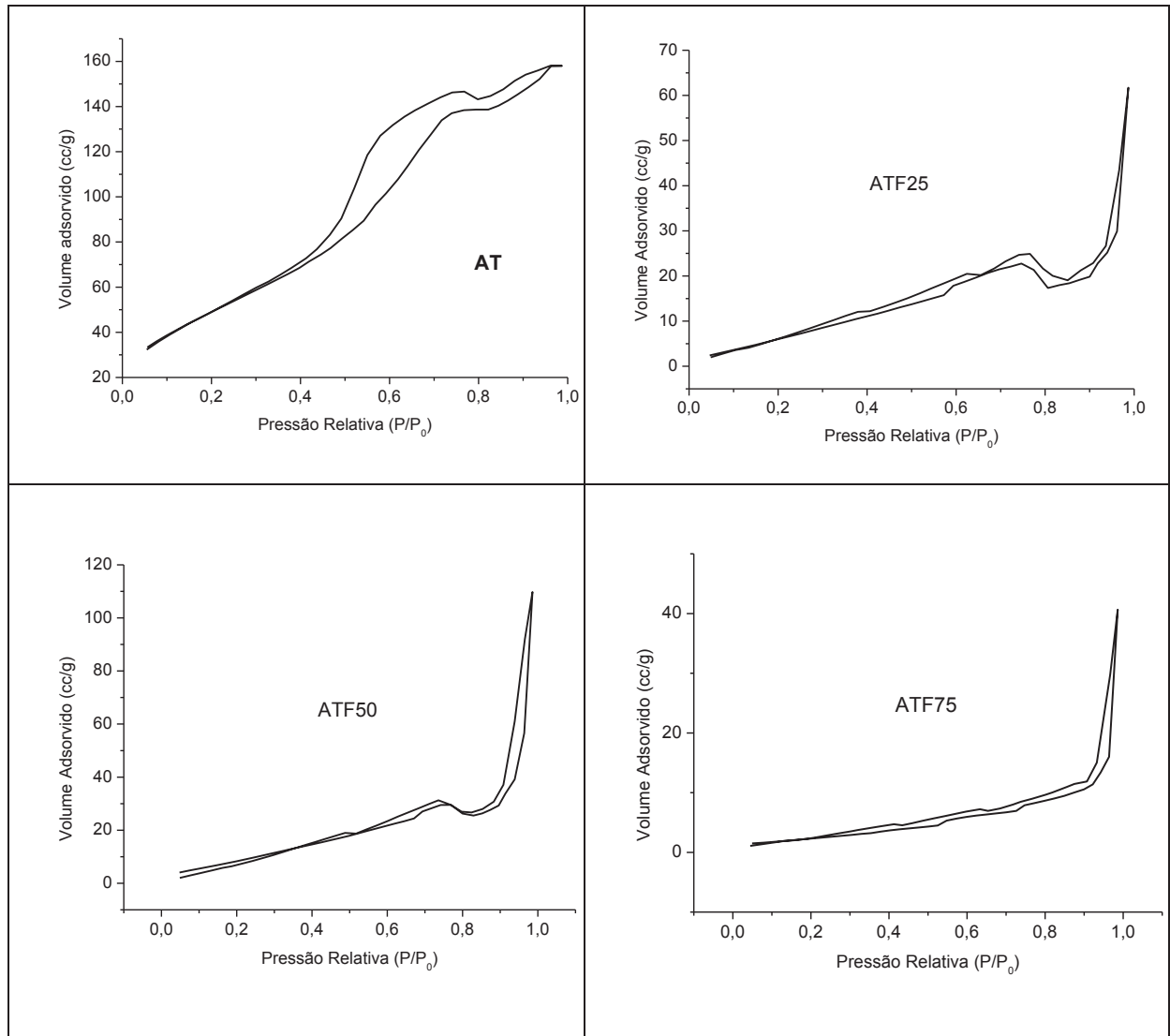
Estes resultados indicam que os íons  $\text{Fe}^{3+}$  podem estar presentes como espécies isoladas octaedricamente coordenadas e substituindo íons  $\text{Ti}^{4+}$  na estrutura do  $\text{TiO}_2$ , (Yamashita et. al. 2001).

### **5. 2. 8. ANÁLISE DA ÁREA ESPECÍFICA BET**

Os estudos das isotermas de adsorção permitiram determinar propriedades texturais, como área superficial, volume de poro, distribuição do tamanho de poro, que são propriedades que estão relacionadas com as propriedades catalíticas de catalisadores sólidos.

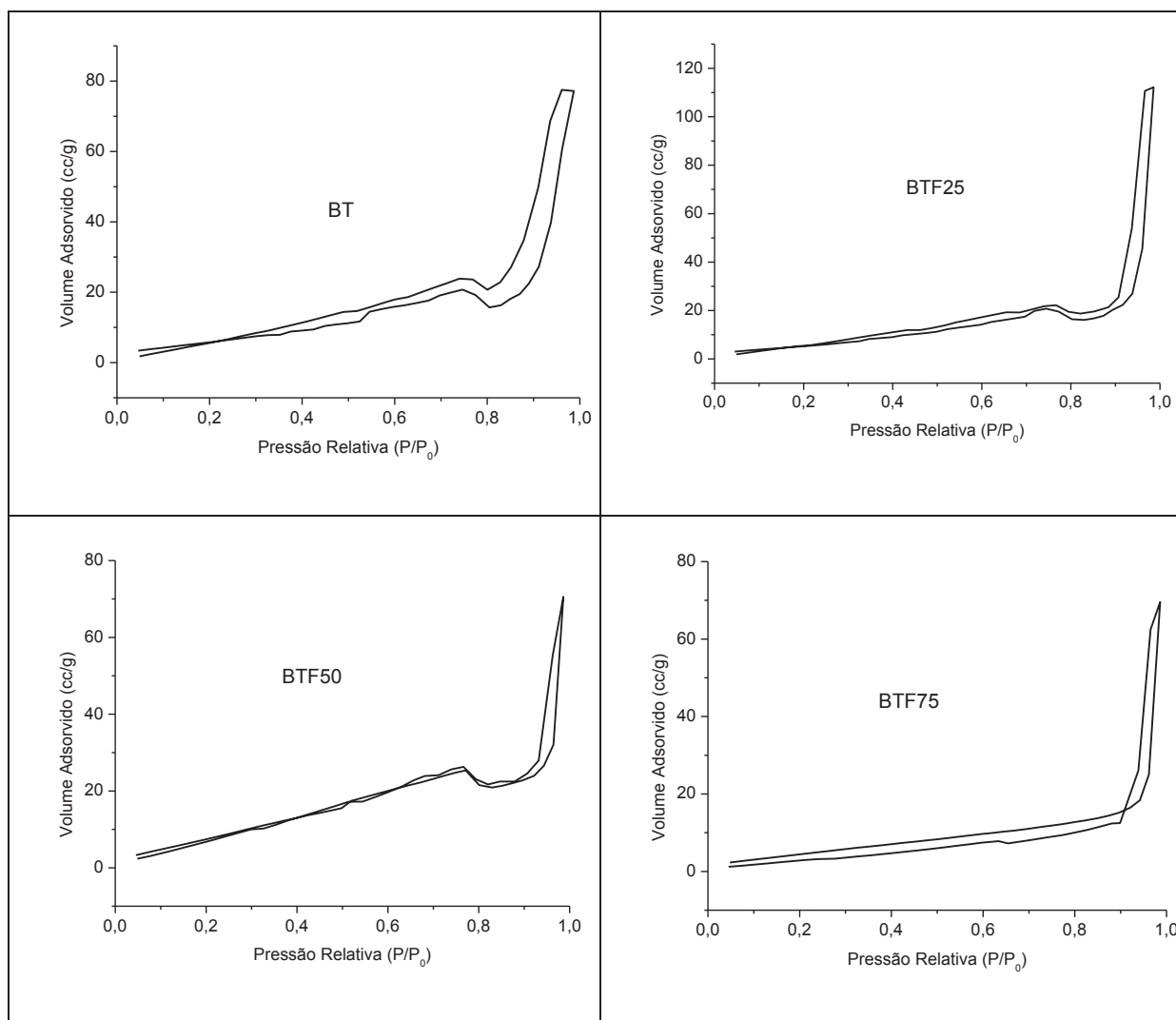
De acordo com a classificação da IUPAC, os perfis para os materiais sintetizados são característicos de sólidos mesoporosos (SING, et. al. 1985). As curvas mostram um *loop* de histerese que ocorre devido à condensação e evaporação em adsorventes mesoporosos. Este tipo de isoterma é um caso especial e representa uma adsorção em multicamadas em uma superfície com porosidade não-uniforme. Esta não uniformidade na distribuição dos poros pode ser causada quando são observados na morfologia do material estrutura esféricas, como é o caso dos materiais propostos (LOWELL et. al. 2004). Para o material AT a histerese é do tipo H2, este tipo de histerese reflete uma porosidade desordenada e a distribuição de tamanho dos poros não é bem definida, como está apresentado na Figura 32.

**Figura 32** - Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio nos materiais do tipo A.



Para os materiais que apresentam ferro na sua estrutura a histerese é do tipo H1 onde surge uma curva mais íngreme em valores maiores de pressão relativas, este perfil pode ser relacionado com um sistema de partículas organizadas formando poros cilíndricos aberto em ambas as extremidades (LOWELL et al 2004; KHALEEL et al 2009).

**Figura 33** - Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio nos materiais do tipo B.



Além das isotermas, foi analisada a área superficial específica, parâmetro diretamente relacionado com a atividade fotocatalítica, cujos valores são apresentados na Tabela 8. Os dados obtidos frente às áreas superficiais mostram concordância frente aos resultados encontrados por MEV onde havia uma indicação de aumento de área superficial à medida que a proporção de ferro aumenta no material.

Para os materiais ATF50 e BTF50 o aumento da área superficial é máximo sendo  $40,626 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e  $37,487 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , respectivamente. O aumento da área superficial e do volume de poros é gradativo, porém há um máximo de aumento nestes parâmetros quando há Ti/Fe em proporção 1:1, acima desta proporção ocorre diminuição na área e no volume de poro o que reflete diretamente na atividade fotocatalítica dos materiais.

**Tabela 8** - Caracterização textural dos materiais A e B de acordo com a proporção de Ti/Fe.

Material	Área Superficial (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Volume de poro (cc g <sup>-1</sup> )	Pressão relativa (p/p <sub>0</sub> )
AT	31,707	8,233	0,295
ATF25	32,883	8,481	0,298
ATF50	40,626	11,366	0,297
ATF75	9,470	2,927	0,304
BT	24,709	7,487	0,300
BTF25	22,709	6,897	0,297
BTF50	37,487	10,238	0,298
BTF75	19,988	5,815	0,303

Khaleel e colaboradores (2009) relataram áreas superficiais para materiais mistos de titânio e ferro calcinados à 600°C com áreas superficiais de 44 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, porém volumes de poros 0,115 cc g<sup>-1</sup>. Os materiais aqui apresentados mostraram áreas superficiais muito parecidas, mas volumes de poros bem maiores. Isso pode influenciar na atividade fotocatalítica dos materiais, pois para os autores a atividade dos materiais calcinados à 600°C foram baixas, fato que não foi observado nos materiais aqui propostos. Este volume alto de poro pode proporcionar a entrada de moléculas de tamanhos variados favorecendo a degradação de diferentes grupos orgânicos.

Também Jamalluddin e colaboradores (2011) encontraram valores de área superficial bem significativos em seus materiais com diferentes proporções de ferro e titânio sendo obtido valores altos das áreas superficiais, porém baixos valores nos volumes de poros. Os autores relataram que no material 0.4Fe(III)/TiO<sub>2</sub> há uma área de 74 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e para 0.6Fe(III)/TiO<sub>2</sub> a área é de 77m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, e o volume do poro nos dois materiais é de cerca de 22cc g<sup>-1</sup>, eles observaram que a atividade fotocatalítica diminui drasticamente no material com mais ferro. Sendo assim, para que o aumento da área superficial melhore a atividade catalítica do material deve haver aumento no volume dos poros também.

### 5.3. AVALIAÇÃO CATALÍTICA DOS MATERIAIS

O substrato escolhido como poluente modelo para estudar o desempenho dos materiais foi corante Laranja reativo 16. Os parâmetros e condições utilizadas neste trabalho foram escolhidos aleatoriamente de maneira a atender e resolver os problemas vivenciados no laboratório (não publicados) ao tratar deste assunto.

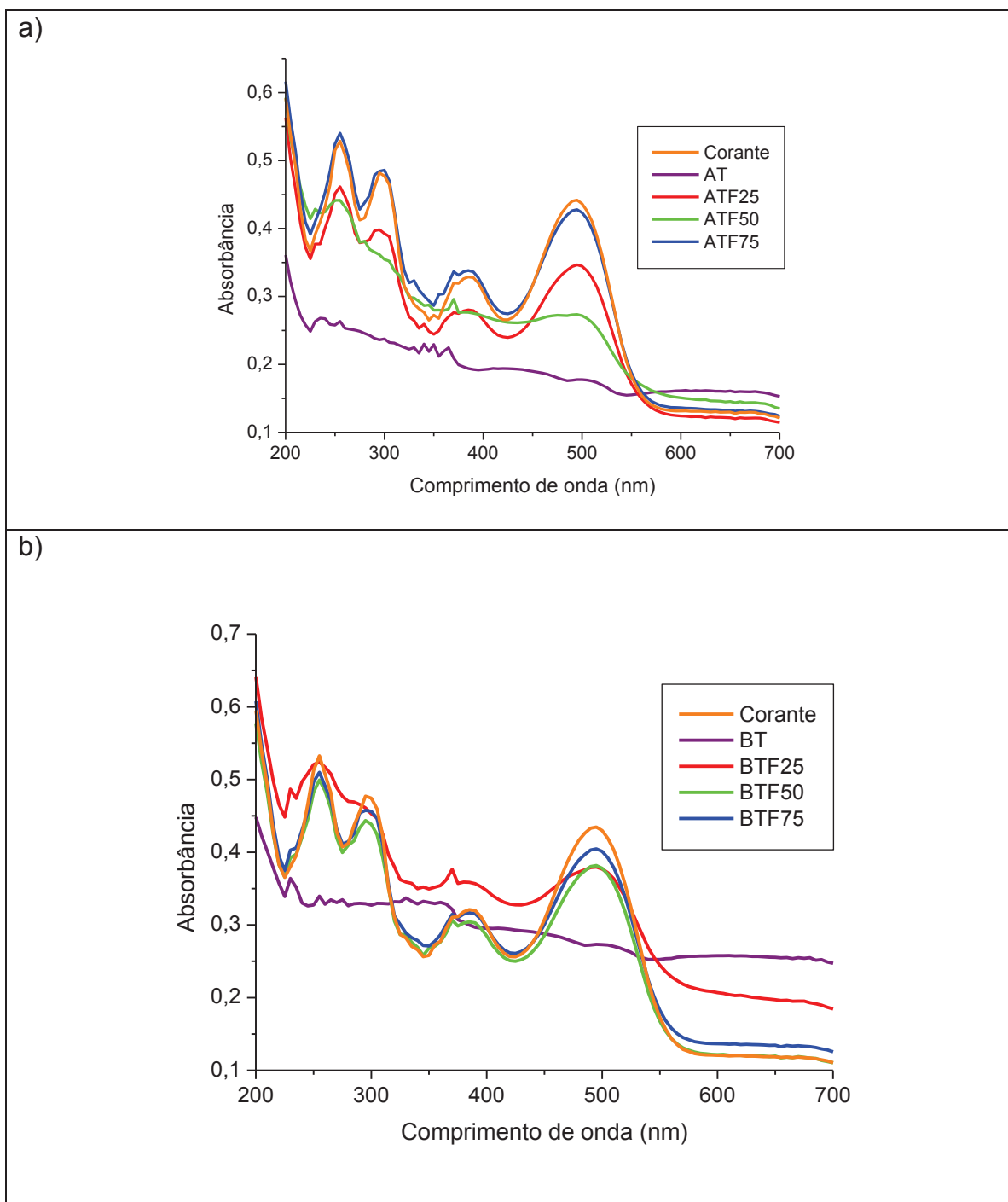
Foram avaliados vários estudos para os materiais que estão discriminados na Tabela 9.

**Tabela 9** - Estudos realizados nos materiais tipo A e B para verificação da atividade fotocatalítica.

<b>TIPOS DE ESTUDOS AVALIADOS NOS MATERIAIS</b>	
<b>A</b>	- Estudo da atividade fotocatalítica do titânio, onde foi utilizado bulbo de quartzo na degradação e não se adicionou peróxido de hidrogênio.
<b>B</b>	- Estudo da atividade fotocatalítica do ferro, visando filtrar o máximo da radiação ultravioleta, a qual é responsável pela fotocatalise do titânio, foi utilizado bulbo de vidro na lâmpada para verificar a atividade do metal ferro na degradação do corante e ausência de peróxido de hidrogênio.
<b>C</b>	- Estudo da atividade fotocatalítica do ferro, (Reação Fenton), buscou-se identificar a atividade fotocatalítica do ferro através da Reação Fenton. Foi adicionado peróxido de hidrogênio como fonte principal dos radicais hidroxila e bulbo de vidro na lâmpada para minimizar a radiação ultravioleta.
<b>D</b>	- Estudo da atividade fotocatalítica do misto Ti/Fe, visando proporcionar uma degradação mais completa do corante foi sugerido uma mistura dos estudos avaliados procurando potencializar a atividade fotocatalítica dos materiais. Foi utilizado bulbo de quartzo e 100mg/L de peróxido de hidrogênio nos estudos de degradação.
<b>E</b>	Estudo de adsorção do corante nos materiais, foi realizado para verificar se durante os ensaios na verdade não acontecia adsorção ao invés de degradação, este estudo foi realizado em um reator com 50mL de volume útil, com banho termostaticado e adaptado com agitação mecânica.

O estudo de degradação do corante considerando a atividade fotocatalítica do Titânio (A) foi realizado com bulbo de quartzo envolvendo a lâmpada durante a degradação. Foi estabelecido um volume de 250mL com concentração do corante de 100ppm à 16°C e pH 6-7, também foram utilizados 1g do material de estudo e fixado o tempo de 10min de degradação. Os resultados estão apresentados na Figura 34.

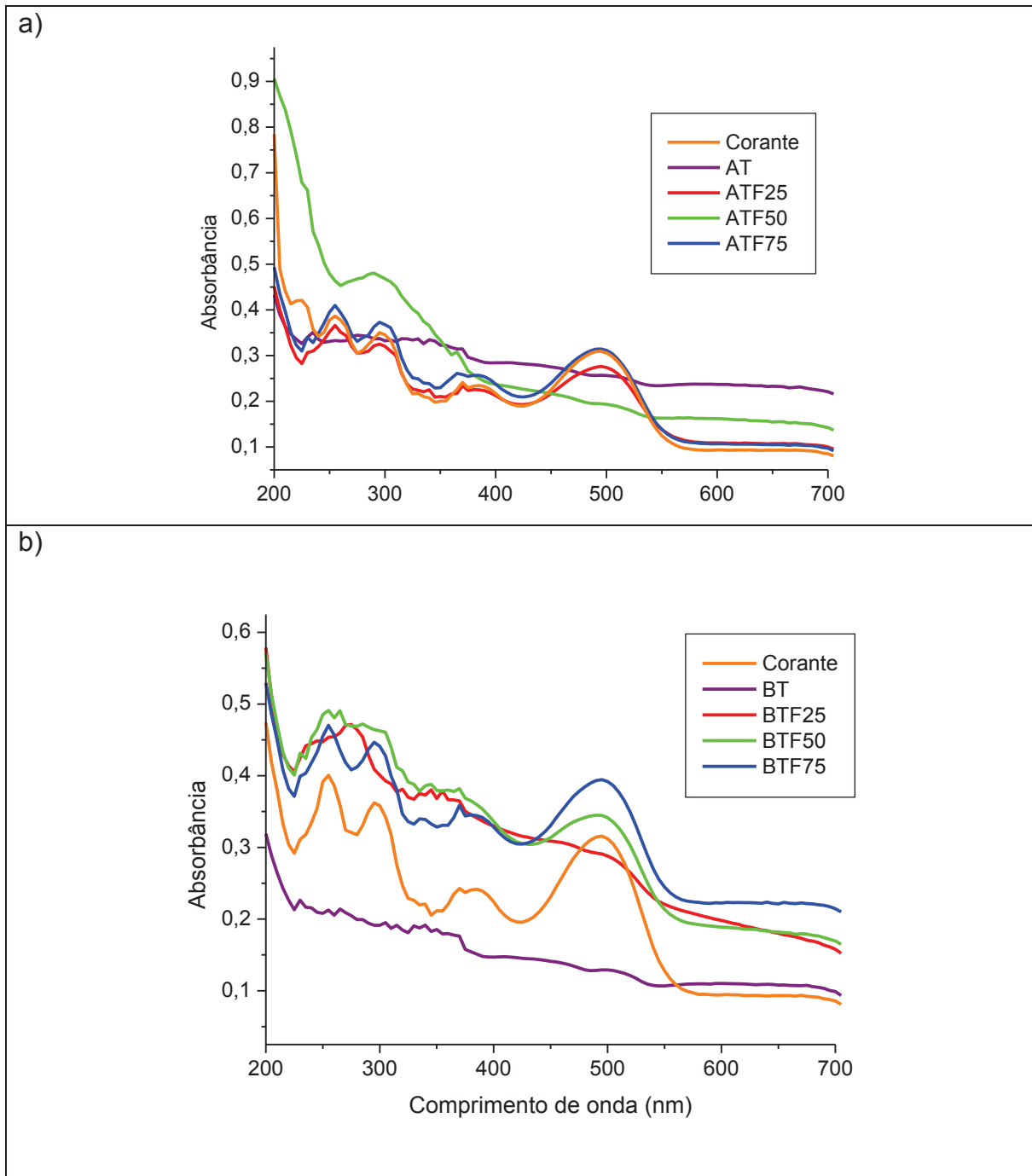
**Figura 34** - Monitoramento espectroscópico da degradação do corante Laranja reativo 16. Corante: 250mL, 100 mg.L-1; pH: 6-7; 1,0g de Material; Bulbo de Quartzo. a) Material A e b) Material B.





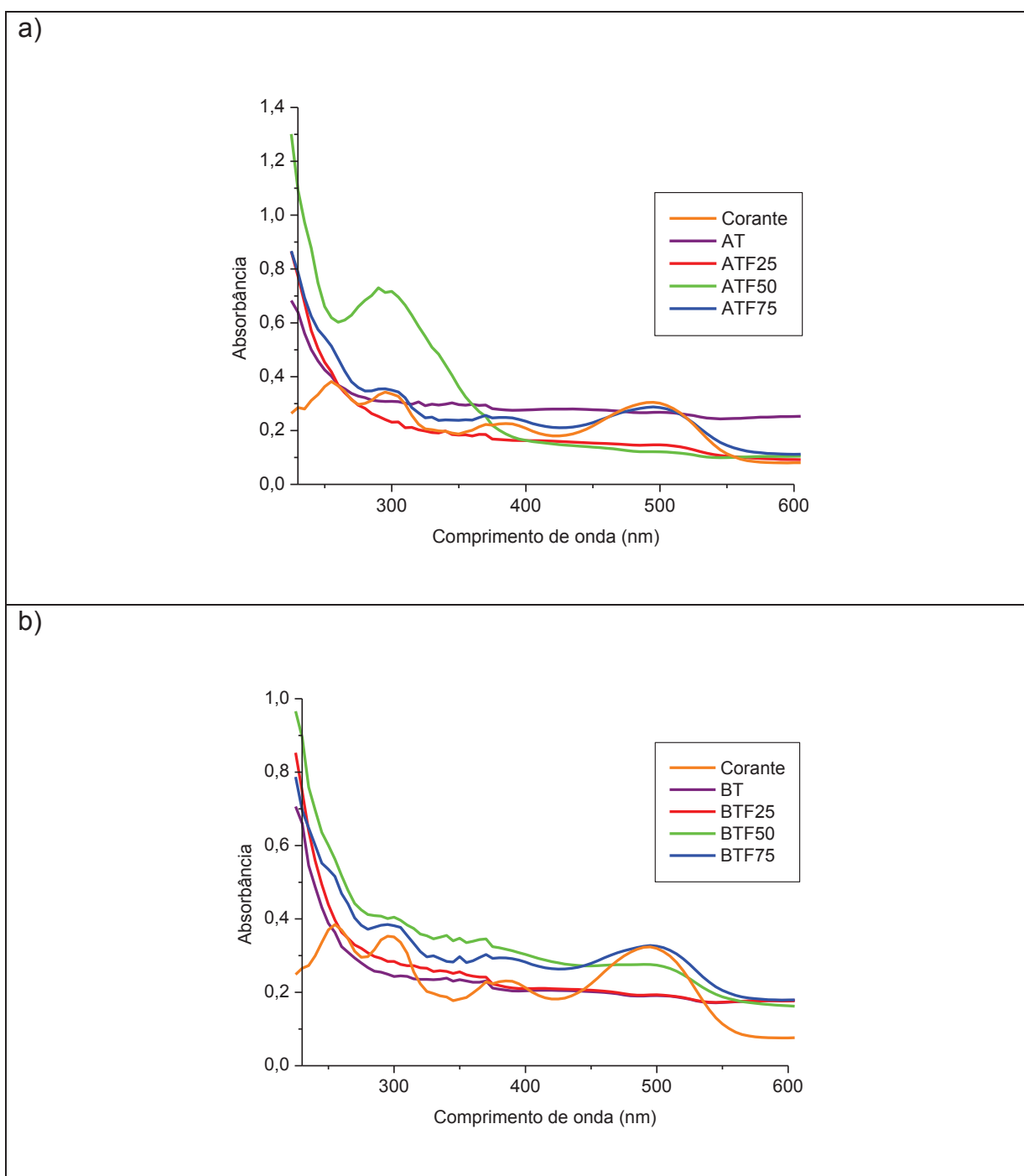
O estudo de degradação do corante considerando a atividade fotocatalítica do ferro como catalisador heterogêneo (B) ferro foi realizado utilizando bulbo de vidro envolvendo a lâmpada durante a degradação. Também foi estabelecido um volume de 250mL com concentração do corante de 100ppm à 16°C e pH 6-7, foi utilizado 1g do material de estudo e fixado o tempo de 10min de degradação. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 35.

**Figura 35** - Monitoramento espectroscópico da degradação do corante Laranja reativo 16. Corante: 250mL, 100 mg.L<sup>-1</sup>; pH: 6-7; 1,0g de Material; Bulbo de vidro. 14.a) Material A e 14.b) Material B.



O estudo de degradação considerando a atividade fotocatalítica do ferro, via **Reação Fenton (C)**, foi realizado utilizando bulbo de vidro envolvendo a lâmpada durante a degradação. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 36.

**Figura 36** - Monitoramento espectroscópico da degradação do corante Laranja reativo 16. Corante: 250mL, 100 mg.L<sup>-1</sup>; pH: 6-7; 1,0g de Material; 100mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; e Bulbo de vidro. a) Material A e b) Material B.

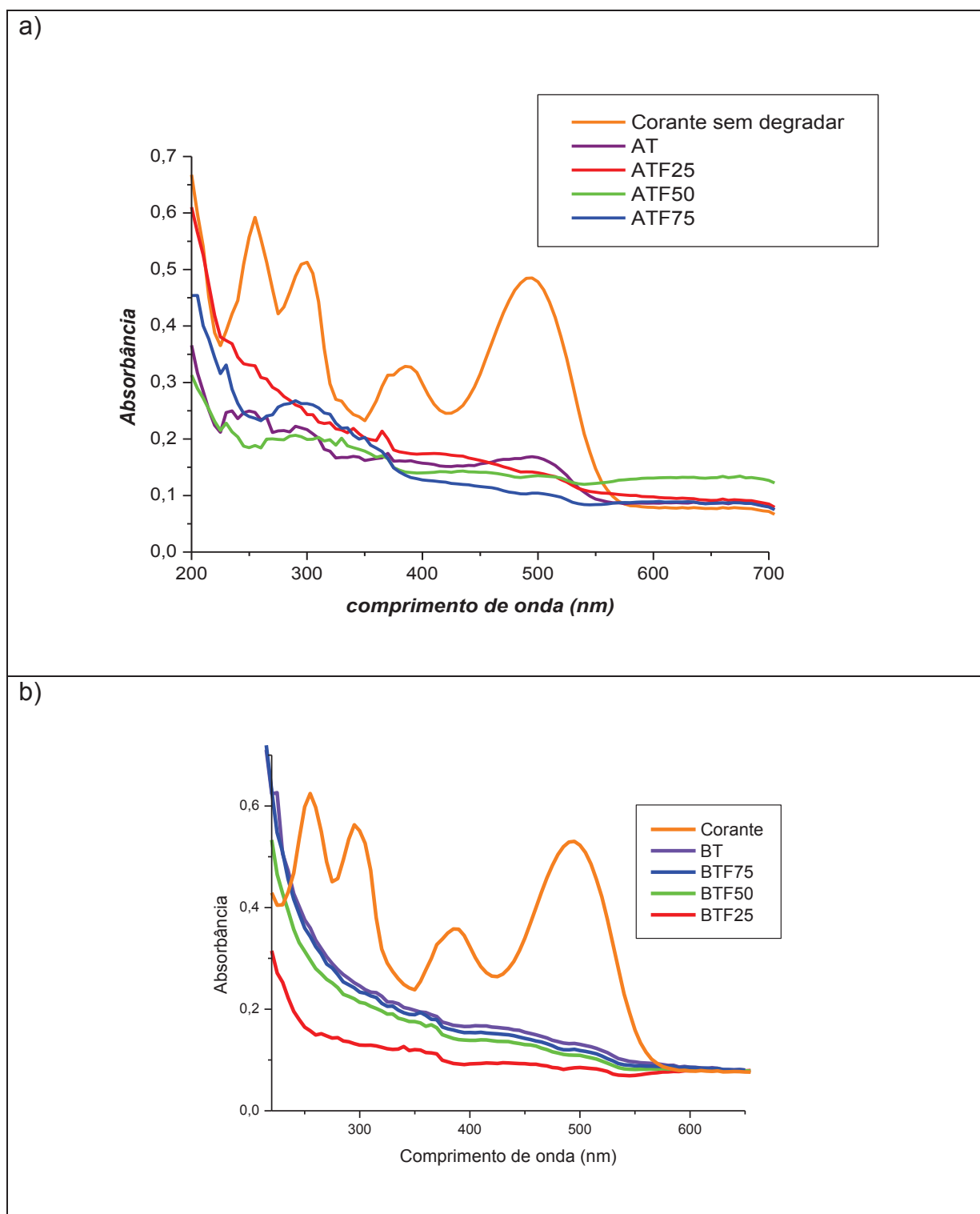


**O estudo de degradação considerando as atividades fotocatalíticas do óxido misto (D)**, foi realizado com 100ppm do corante, 100ppm de peróxido de hidrogênio, pH 6-7, 1g do material de estudo, lâmpada com bulbo de quartzo e fixado o tempo de 10min de degradação.

Trabalhando-se nas condições mencionadas, estudos de degradação do corante modelo foram realizados. Nesta seqüência de espectros é possível observar uma rápida degradação do cromóforo, o que permite uma completa remoção da cor em tempo curto, isto pode ser observado em todos os espectros na Figura 37.

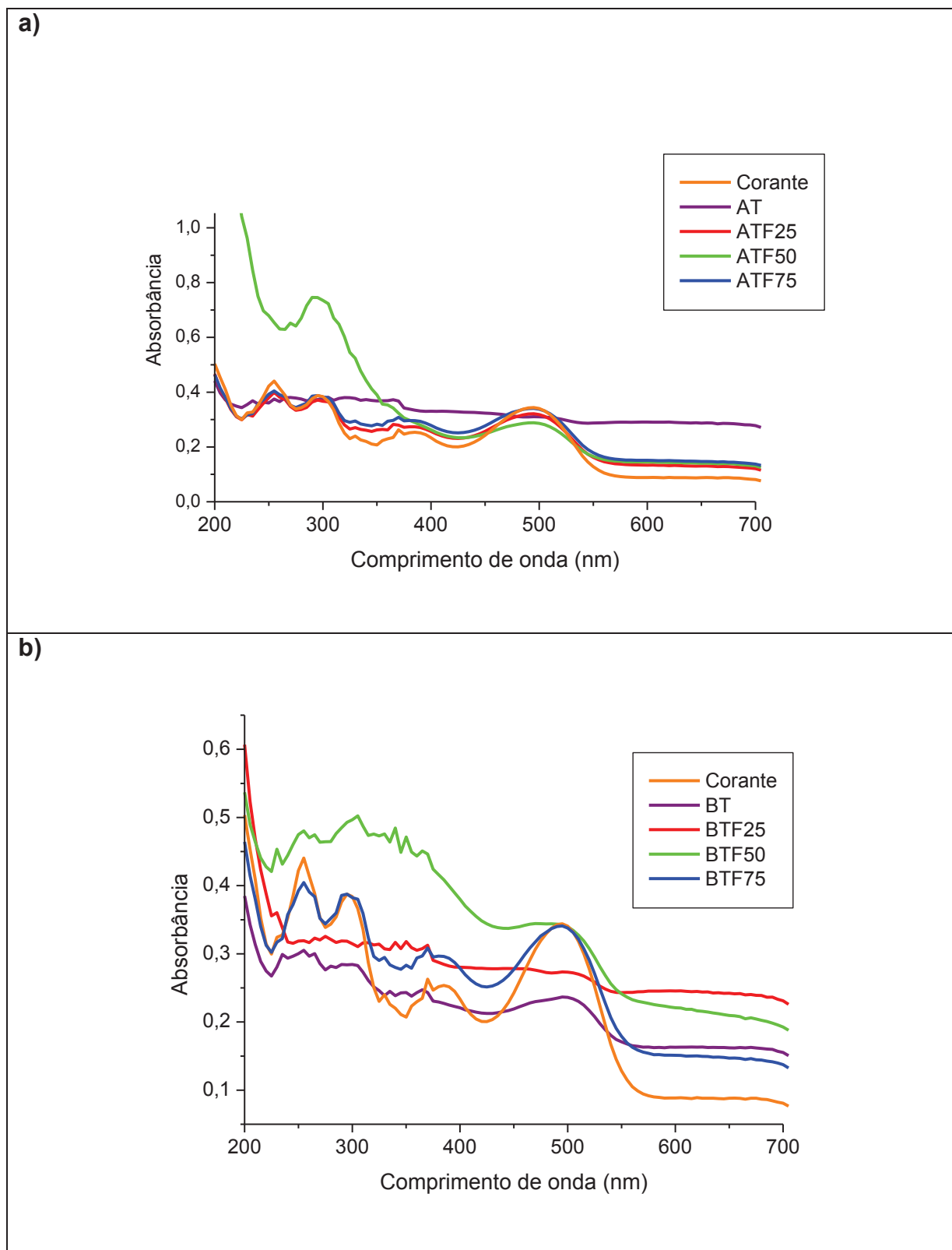
Como podemos observar para o estudo (D), eficiente degradação da fração aromática da molécula, que absorve fortemente na região abaixo de 300nm, para todas as degradações, no entanto, observa-se que alguns materiais respondem melhor a determinadas faixas do espectro. O leve deslocamento observado na linha base de alguns espectros é devido à presença de material particulado muito fino, resultante da fragmentação mecânica. Estamos desenvolvendo estudos que objetivam eliminar este efeito, como a imobilização em placas de vidro e cerâmicas.

**Figura 37** - Monitoramento espectroscópico da degradação do corante Laranja reativo 16. Corante: 250mL, 100 mg.L<sup>-1</sup>; pH: 6-7; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 100 mg.l-1; 1,0g de Material; Bulbo de Quartzo. a) Material A e b) Material B



concentração de 100ppm, pH 6-7 e 16°C, foi também, adicionado 0,2g de material e monitorado por 10min.

Figura 38 - Monitoramento espectroscópico da adsorção do corante Laranja reativo 16. Corante: 50mL à 100 mg.L-1; pH: 6-7; 0,2g de Material. a)Material A; b) Material B.



De acordo com os dados obtidos apenas o material que não continha o metal ferro (AT e BT) adsorveu o corante os demais materiais não adsorveram quantidades significativas.

Estes valores encontrados mostram a grande potencialidade dos materiais propostos, pois observamos que a adsorção no óxido de titânio é alta se comparada aos óxidos mistos. O que podemos concluir com as várias degradações é que a dopagem de ferro nos materiais diminui a adsorção do corante o que quer dizer que aumenta a atividade fotocatalítica.

Yamashita e colaboradores (2003) constataram que a inserção de íons metálicos é importante para modificar o  $\text{TiO}_2$  de modo que ele se torne capaz de absorver a luz visível, proporcionando assim maior eficiência na atividade fotocatalítica dos materiais. O que os autores propõem é que os íons ferro difundidos dentro da estrutura do  $\text{TiO}_2$  podem modificar as propriedades eletrônicas na superfície do material. O fotocatalisador  $\text{TiO}_2$  pode absorver apenas luz UV em 390nm e não absorve na região da luz visível, porém a medida que íons ferro vão sendo difundidos na estrutura do  $\text{TiO}_2$  ocorre deslocamento da banda de absorção do fotocatalisador, aumentando a eficiência do fotocatalisador que passa a absorver também na região do visível, em cerca de 400 até 600nm.

Na Tabela 10 estão apresentados os resultados de todos os estudos realizados.

**Tabela 10-** Síntese de todos os estudos realizados para os materiais avaliados pela diminuição do máximo de absorvância do corante modelo, ( $\lambda=494\text{nm}$ ).

	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>
<b>AT</b>	63,98 $\pm$ 4,00	8,79 $\pm$ 2,10	10,02 $\pm$ 2,54	65,14 $\pm$ 3,96	21,10
<b>ATF25</b>	21,62 $\pm$ 3,60	11,25 $\pm$ 2,65	50,94 $\pm$ 4,20	70,70 $\pm$ 4,12	10,49
<b>ATF50</b>	38,08 $\pm$ 4,21	36,78 $\pm$ 2,77	59,22 $\pm$ 3,15	72,61 $\pm$ 4,9	3,04
<b>ATF75</b>	3,15 $\pm$ 2,01	0	2,08 $\pm$ 1,00	78,83 $\pm$ 4,78	0
<b>BT</b>	36,45 $\pm$ 4,61	58,95 $\pm$ 6,89	15,54 $\pm$ 3,22	75,10 $\pm$ 3,21	31,06
<b>BTF25</b>	12,67 $\pm$ 3,74	7,86 $\pm$ 3,98	40,53 $\pm$ 4,13	84,10 $\pm$ 4,22	14,78
<b>BTF50</b>	12,09 $\pm$ 2,90	0	14,86 $\pm$ 2,78	79,41 $\pm$ 4,57	0,03
<b>BTF75</b>	6,93 $\pm$ 2,98	0	14,82 $\pm$ 3,20	77,25 $\pm$ 3,79	0,02

A degradação do corante modelo no estudo A foi bem baixa nos materiais com 75% de ferro de 3,1% para ATF75 e 6,9% para BTF75 isso era esperado, pois está sendo avaliado o titânio como catalisador e a quantidade deste metal nos materiais ATF75 e em BTF75 é bastante baixa.

No estudo B, os materiais BTF75, BTF50 e ATF75 não degradaram nada do corante, este é um indício de que a degradação acontece através do titânio, pois neste caso foi avaliada a atividade fotocatalítica do ferro no material.

O alto percentual encontrado para o estudo de adsorção (E) nos materiais AT e BT mostram que a alta degradação nos estudos não está relacionada à somente degradação ou consumo do corante, mas sim a alta absorção do corante no material.

Estes valores encontrados mostram a grande potencialidade dos materiais propostos, pois observamos que a adsorção no óxido de titânio é alta se comparada aos óxidos mistos. O que podemos concluir com as várias degradações é que a presença de ferro nos materiais diminuiu a adsorção do corante o que quer dizer que aumenta a atividade fotocatalítica. A dopagem com ferro é satisfatória, uma vez que ocorreu um aumento na degradação, porém tem um limite e quantidades muito altas de ferro não favorecem a degradação.

As melhores condições encontradas foram obtidas com o favorecimento tanto da atividade fotocatalítica do titânio assim como a reação foto-Fenton (Estudo D). Portanto, a degradação de corantes através deste método será a mais adequada para estes materiais.

No que diz respeito ao material ideal para degradar o corante de estudo seria o ATF75 e o BTF25, que apresentaram degradações de 78% e 84% respectivamente, com o método de degradação D. Vale ressaltar que todos os materiais apresentaram ótimas características como fotocatalisadores, no entanto, é importante o estudo individualizado para cada tipo de substância orgânica a ser degradada.

O material ATF50 também demonstrou um bom desempenho não somente no máximo de absorbância do corante, mas também na degradação como um todo. O desempenho do ATF50 foi muito promissor para degradação de aromáticos, como podemos observar no monitoramento espectroscópico na região do UV, Figura 29. Por este motivo este material foi escolhido para demonstrar um breve estudo com um efluente real proveniente de uma indústria têxtil.

Na Tabela 11 estão apresentados resultados obtidos da degradação do efluente de estudo com o material ATF50.

**Tabela 11** - Monitoramento da degradação de efluente através da análise da demanda química de oxigênio para o material ATF50 com as condições do estudo D.

<b>Tempo (min)</b>	<b>DQO (mg/L de O<sub>2</sub>)</b>	<b>% de degradação</b>
0	2.414,0	0,0
10	2.249,1	6,8
20	1.327,0	45,0
30	598,2	75,2
40	236,4	90,2

Como podemos observar nos resultados, o material ATF50 apresentou excelentes percentuais de degradação do efluente. Isso demonstra a grande utilidade e ampla aplicação dos materiais propostos neste trabalho.

Vale ressaltar, que o trabalho proposto utiliza como único processo o processo oxidativo avançado sem qualquer tratamento biológico ou fisicoquímico prévio e mesmo assim apresenta uma ótima diminuição de DQO.



Alguns trabalhos da literatura relatam este tipo de degradação seja com substrato modelo (mistura de corantes) ou com efluente real. Pirota e Stulp 2010, utilizaram uma mistura de 6 corantes numa proporção de  $30\text{mg.L}^{-1}$  sendo o amarelo crespúsculo, azul indigotina, eritrosina, amarelo tartrazina, amaranço e azul brilhante FCF. Neste estudo foi observado uma redução na DQO de cerca de 39% na presença de oxidante  $\text{H}_2\text{O}_2$   $30\text{mmol.L}^{-1}$ . Com o material proposto a diminuição da DQO é muito superior a obtida pelos autores, além do mais é realizada no efluente real que pode apresentar uma mistura de corantes e muitos interferentes que reduzem a absorção de luz que é necessária para ocorrer à degradação por fotocatalise.

Alguns estudos presentes na literatura também avaliam a degradação de efluente real, Brito e colaboradores (2012) realizou um estudo de depuração de um efluente têxtil originado do processamento com corantes reativos empregando  $\text{TiO}_2$  como semicondutor ( $1,4\text{ g.L}^{-1}$ ), vazão de ar de  $150\text{mL.s}^{-1}$  e temperatura de  $55^\circ\text{C}$  com tempo de tratamento de 240min foi possível obter uma redução da DQO de 65% (Brito et al. 2012). Entretanto, antes do tratamento fotocatalítico o efluente passa por um processo biológico por lodo ativado antes de seguir para o processo oxidativo avançado, isso diminuiu a praticidade da técnica uma vez que requer um tempo muito grande para passar pelos dois processos e mesmo assim não se aproxima dos 90% de diminuição de DQO obtido no presente trabalho.

Dentre estes, outros trabalhos também relatam a degradação de efluentes reais, porém devido à alta complexidade dos efluentes gerados na indústria têxtil muitas vezes a degradação não é muito otimista, em termos de tempo de degradação, gasto de materiais e otimização de métodos. Vale ressaltar que uma das limitações desta técnica para aplicação em grande escala, está no fato de utilizar fonte artificial de radiação e um alto tempo em um reator encareceria muito o processo. Além do mais, a utilização de grande quantidade de material para degradar também encarece o tratamento, pois os reagentes que são utilizados para preparar o fotocatalisador apresentam um custo razoavelmente alto. O trabalho proposto apresenta uma aplicação promissora com um material muito eficiente diante das limitações do processo.

Desta forma, a degradação do efluente ocorreu sem maiores problemas, visto que o efluente real pode apresentar uma grande mistura de corantes e muitos interferentes. Esta variedade de substâncias orgânicas presentes no meio reacional

poderiam prejudicar o desempenho do catalisador, mas isso não é observado e alta eficiência no processo foi obtido.

## 6. CONCLUSÕES

O trabalho relatou que a obtenção do óxido misto pode ser providenciada por ambas as variações nos métodos e uma fase específica do misto (pseudobroquita) é obtida. A síntese do material apresentada é inédita na literatura. Este processo de síntese proposto proporcionou um aperfeiçoamento da atividade fotocatalítica dos materiais. As propriedades destes sistemas propostos apresentaram características únicas comparadas aos óxidos puros. Entretanto, acredita-se que a mistura das fases dos óxidos melhora a atividade fotocatalítica do material. O grande diferencial neste trabalho foi à determinação do titanato de ferro obtido e este, obtido em quantidade suficiente para ser detectado pelas técnicas de DRX, Raman, XANES e EXAFS o que não ocorre em materiais que são obtidos por dopagem com ferro o método aqui proposto é realizado via método Sol-Gel de preparo e a síntese do titanato de ferro é obtida in-situ. Também a técnica de MEV foi fundamental para verificar a organização morfológica e de superfície dos materiais estudados. A análise do MEV foi importante uma vez que confirmou dados da literatura aonde a existência do óxido misto se apresenta como uma “casca” sobre a fase hematita.

A obtenção da pseudobroquita ( $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ ), através do método proposto, foi realizada com sucesso, como podemos evidenciar através das técnicas de caracterização utilizadas.

A caracterização por XANES e EXAFS foi fundamental para investigação da estrutura local em torno dos átomos de Ferro e Titânio na estrutura do óxido misto. Estas técnicas proporcionaram a obtenção de dados que comprovam a existência da fase mista pseudobroquita. As informações obtidas nos espectros de XANES apresentaram transições eletrônicas específicas para as fases propostas, o que foi fundamental na determinação e confirmação dos estados de oxidação dos metais presentes no material. As energias de absorção obtidas se referem à ligação Fe-O-Ti e a variação desta energia comprova a perturbação na estrutura do sólido e fornece indícios de possível troca de metais na estrutura da fase anatase, isto é, a substituição de um átomo de Ti em um dos interstícios por outro átomo de Fe.

Na caracterização por EXAFS foi possível distinguir se os átomos de ferro existiam dentro da estrutura do cristal de anatase ou apenas existiam na fase  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . As alterações obtidas no coeficiente de Debye-Waller comprovam que está ocorrendo difusão dos íons ferro na estrutura do óxido de titânio. Provavelmente um

átomo de titânio está sendo substituído por um átomo de ferro na estrutura do cristal. Todas as técnicas de caracterização facilitaram a identificação das fases dos óxidos e ainda foi possível prever parte do mecanismo que poderia estar ocorrendo para formação dos materiais.

Os produtos desta síntese podem ter aplicação industrial no tratamento de efluentes de diversas fontes (têxteis, papaleiros, entre outros). Os materiais obtidos sendo utilizados para fins de tratamentos de efluentes apresentam uma série de vantagens em relações aos métodos usuais uma vez que além de não apresentarem disposições de fases degradam quase que totalmente qualquer composto orgânico com sua alta e melhorada atividade fotocatalítica.

Estes materiais aplicados à fotodegradação apresentam alto valor comercial uma vez que em curto prazo eliminam problemas com resíduos que seriam catastróficos caso estes efluentes fossem eliminados no meio ambiente.

Os resultados apresentados evidenciam o sucesso da proposta de síntese, a obtenção do óxido misto pode ser providenciada por todas as proporções Fe/Ti e uma fase específica do misto (pseudobroquita) é obtida. As técnicas de caracterização utilizadas comprovam a presença da fase mista do titanato de ferro, pseudobroquita.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AEGERTER, M. A.; JAFELICI Jr, M.; SOUZA, D. F.; ZANOTTO, E. D. **Sol-Gel Science and Technology**, World Scientific: Singapura, 1989.

ANDRADE, F. **Remoção de Cor de Efluentes Têxteis com Tratamento de Lodos Ativado e um Polieletrólito Orgânico**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária e Ambiental). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental, UFSC, Florianópolis. 2003

ARAÚJO, R.N. **Degradação do corante azul reativo 19 usando UV; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; Fenton e foto-Fenton: aplicação em efluentes têxteis**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UNICAMP, Campinas/SP. 2002.

Associação Brasileira da Indústria Têxtil (ABIT). **História da Indústria Têxtil no Brasil**. 2006. Disponível em: [www.textília.net](http://www.textília.net). Acesso em: 22 de fevereiro de 2011.

AZBAR, N.; YONAR, T.; KESTIOGLU, K. Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent. **Elsevier: Chemosphere**, v.55, p.35-43, 2004.

BARBOSA, C.A.S.; DIAS, P.M.; FERREIRA, A.M. da; CONSTANTINO, V.R.L. Mg–Al Hydrotalcite-like Compounds Containing Iron-Phthalocyanine Complex: Effect of Aluminum Substitution on the Complex Adsorption Features and Catalytic Activity, **Appl. Clay Sci.** v.28, p 147–158, 2005.

BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. A. **Manual de tratamento de águas Residuárias industriais**. São Paulo: CETESB, 1993. 765p.

BRANCO, S. M. **Poluição: A Morte de Nossos Rios**. Rio de Janeiro: Livro Técnico, 1972.

BRITO, N. N.; SILVA, V. B. M. Processo Oxidativo Avançado e sua Aplicação Ambiental, **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, nº3, v.1, 36-47, 2012

Canevarolo, S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. Editora Artliber: São Paulo, p209 – 260, 2003.

CARP, O; HUISMAN, A. R. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Prog. Solid State Chem.** v.32, p 33, 2004.

CASTRO, E. G. **Nanopartículas de Platina e seus Nanocompósitos com Nanotubos e Outras Formas de Carbono: Preparação, Caracterização e Propriedades**. Tese (Doutorado) – Programa de pós-graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba: UFPR, 2009.

CHAMARRO E.; MARCO A.; ESPULGAS S. Use of fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. **Elsevier: Water Research**, v.35, p.1047-1051, 2001.

CORNELL, R.M.; SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses**. 2<sup>a</sup>ed. Germany: WILEY-VCH GmbH & Co. KGaA, 2003.

DEHUSSA AKTIENGESELLSCHAFT. Hartmann, W.; Kerner, D. **Titanium dioxide powder which contains iron oxide**. US20030037705, 26 mar. 2002, 27 fev. 2003.

DEZOTTI, M. **Apostila do Curso da Escola Piloto: Técnicas de controle ambiental em Efluentes Líquidos – Processos Oxidativos Avançados**. Escola Piloto Virtual, PEQ, COPPE, UFRJ, RJ. 2003.

ETAD (*Ecological and Toxicological Association of the Dyestuff Manufacturing Industry*). Disponível em: [www.etad.com](http://www.etad.com). Acesso em: 22 de fevereiro de 2011.

FENG, H. E. ; XUE-YOY, S. ; LE-CHENG., L . Photochemically Enhanced Degradation of Phenol Using Heterogeneous Fenton-type Catalysts. **J. Environ. Sci.** v.15, p.351, 2003.

FILLIPONO, A., CICCIO, A., NATOLI, C. R., X-ray Absorption Spectroscopy and n-body Distribution Functions in Condensed Matter – **Theory Phys.**, v. 52, p. 15122-15134, 1995.

FREIRE, R.S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L.T.; DURÁN, N. *Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas*. **Quím. Nov.**, v.23, n.4, p.504-511, 2000.

FREITAS, A. M.; SIRTORI, C.; PERALTA-ZAMORA, P. G. Avaliação do potencial de processos oxidativos avançados para remediação de águas contaminadas com Geosmina e 2MIB. **Quím. Nov.** V.31, n.1, p.75-78, 2008.

Freitas, R. B. **Avaliação da utilização de espectrometria de energia dispersiva de Raios X (EDS), em amostras de porta-enxerto de macieira “Marubakaido”, para um futuro estudo de bioprospecção**. Monografia. Curso de Especialização em Biologia Celular e Tecidual, Universidade Federal do Paraná. Curitiba: UFPR, 2008.

GENNARI, F.C.; GAMBOA, J.J.A.; PASQUEVICH, D. M. Formation of pseudobrookite through gaseous chlorides and by solid-state reaction. **J. Mater. Sci.** 33, 1563-1569, 1998.

GERNJAK, W.; KRUTZLER, T.; GLASER, A.; MALATO, S.; CACERES, J.; BAUER, R. e FERNANDEZ-ALBA, A. R. Photo-Fenton treatment of water containing natural phenolic pollutants. **Chemosphere**, v.50, p.71-78, 2003.

GHALY, M.; HÄRTEL, G.; MAYER, R., et al., Photochemical oxidation of p-chlorophenol by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and photo-Fenton process. A comparative study. **Waste Manager.**, V. 21, p. 41-47. 2001.

GUARANTINI, C.C.I; ZANONI M.V.B. Corantes Têxteis. **Quím. Nov.**, V.23, n°1, p 71-78, 2000.

HANZL, E. R. **Novas rotas de síntese de óxidos de titânio e mistos titânio-zircônio mesoestruturado via método sol-gel por Template com surfactantes**. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 2009.

HERMMANN, J. M. **Heterogeneous** photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. **Catal. Today**, v.53, p115, 1999.

HIRATSUKA, R. S. SANTILLI, C. V. PULCINELLI, S. H. O processo sol-gel: Uma Visão Físico-Química. **Quím. Nov.** v.18, p. 171-180, 1995.

Hiratsuka, R. S.; Santilli, C.V.; Pulcinelli, S.H.; O processo sol-gel: uma visão físico-química, **Quím. Nov.** 171-180, 1995.

ILER, R. K. **The Chemistry of Silica, Jhon Wiley and sons**, New York, 1979.

ISMAIL, A. A. Synthesis and characterization of  $Y_2O_3/Fe_2O_3/TiO_2$  nanoparticles by sol-gel method. **Appl. Catal B: Environmental**, v.58, p.115-121, 2005.

JAMALLUDDIN, N. A. e ABDULLAH, A. Z. Reactive dye degradation by combined Fe(III)/ $TiO_2$  catalyst and ultrasonic irradiation: Effect of Fe(III) loading and calcinations temperature. **Ultrason. Sonochem.**, 18, 669-678, 2011.

Jum, J. S.; Kim, D. H.; Sun Hee Choi S. H.; Jang, J. W.; Kim, H. G.; Lee, J. S.; **J. Hydrogen Energy**, 37, 15, 11081-11089, 2012.

KARAKITSOU, K. E. VERYKIOS X. E. Definition of the Intrinsic Rate of Photocatalytic Cleavage of Water over Pt-RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Catalysts. **J. of Catalysis**, 152, 2, 1, 360-367, 1995.

KHALEEL, A. Sol-gel synthesis, characterization and catalytic activity of Fe(III)titanates. **Colloid. Surface. A.** 346, 130-137, 2009.

KHALIL, K. M. S., SAKI, M. I. Preparation and characterization of sol-gel derived mesoporous titania spheroids. **Advd. Powder Tech.**, v.120, n.3, p.256-263, 2001.

KONINGSBERG, D. C., MOJET, B. L., DORSSSEN, G. E., RAMARKER, D., E., XAFS spectroscopy, fundamental principles and data analysis, **Top. Catal.**, v.10, p.143-155, 2000.

KUEHNI, R. G. **Color – An Introduction to practice and principles**. New York: Jhon Wiley & Sons, p.18-20, 109-113. 1997.

KUO, W. G. Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent. **Water Res.**, v.26, n.7, p.881-886, 1992.

LAI, C. H.; CHEN, C. Y. Removal of metals íons and humic acid from water by



iron-coated filter media. **Chemosphere**, V.44, p.1177-1184, 2001.

LEÃO, M.M.D.; CARNEIRO, V.C.; SCHWABE, W.K.; RIBEIRO, E.D.L.; TORQUETTI, Z. S. C.; SAORES, A.F.S.; NETO, M.L.F. **Controle Ambiental na Indústria Textil: Acabamento de Malhas**. Segrac Editora e Gráfica Ltda: Belo Horizonte/MG. 2002.

LINSEBIGLER, A. L.; LU, G.; YATES, J. T. Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. **Chem. Ver.** v.95, p 735-758, 1995.

LIOTTA, L. F.; GRUTTADAURIA, M.; DI CARLO, G.; PERRINI, G.; e LIBRANDO, V. Heterogeneous Catalytic Degradation of Phenolic Substrates: Catalysts Activity. **J. of Hazard. Mater.**, v.162, p.588-606, 2009.

Liu, F.; Asakura, K.; Xie, P.; Wang, J.; He, H.; An XAFS study on the specific microstructure of active species in iron titanate catalyst for NH<sub>3</sub>-SCR of NO<sub>x</sub>. **Catal. Today**, v. 201, mar 1, p.131-138, 2013.

LIU, F.; HE, H.; ZHANG, C.; FENG, Z.; ZHENG, L.; XIE, Y.; e HU, T. Selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> over iron titanate catalyst: Catalytic performance and characterization. **Appl. Catal. B**, v.96, p.408-420, 2010.

LIU, H.; SHON, H. K.; SUN, X.; VIGNESWARAN, S. e NAN, H.; Preparation and characterization of visible light responsive Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> composites. **Appl. Surf. Sci.**, v.257, p.5813-5819, 2011.

LONG, R.Q. e YANG, R. T. Selective Catalytic Oxidation of Ammonia to Nitrogen over Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> prepared with a Sol-Gel method. **J. Catal**, v.207, p.158-165, 2002.

LÓPEZ, T.; MÉNDEZ, J.; ZAMUDIO, T.; VILLA, M.; Spectroscopic study of sol-gel silica doped with iron ions. **Mater. Chem. Phys.**, v.30, p.161-167, 1992.

Lowell, S; Shields, J. E.; Thomas, M. A.; Thommes, M. **Characterization Of Porous Solids And Powders**. Boston/London: Luwer Academic Pub. 2004. P 10-35.

M. Noorjahan, V. Durga Kumari, M. Subrahmanyam, L. Panda, Immobilized Fe(III)-HY: an efficient and stable photo-Fenton catalyst. **Appl. Catal. B.** v.57, p. 291–298, 2005.

MACHADO, L. L. **Utilização de Compósito Carvão/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pirita como Catalisadores da Peroxidação de Efluentes Têxteis.** 2007, 168p. Dissertação de mestrado (Engenharia Química). UFSC – SC.

MACIEL, M. M. S.; VERÇOSA, C. N.; SILVINO, L. S.; NOGUEIRA M. I. C.; ARAÚJO, R. S. Estudo de degradação foto-oxidativa de compostos fenólicos e nitrofenólicos em solução aquosa. **Revista do II Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica.** João Pessoa – PB, 2007.

Mao, Y.; Schöneich, C.; Asmus, K.D.; **J. Phys. Chem.** v.95, p.1080, 1991.

MARTÍNEZ F. CALLEJA G. MELERO, J. A. MOLINA, R. Iron species incorporated over different silica supports for the heterogeneous photo-Fenton oxidation of phenol. **Appl. Catal. B,** v.70, p.452-460, 2007

MATTHEWS, R. W. Photocatalytic oxidation of organic contaminants in water: An aid to environmental preservation **J. Catal** v.113, p.549, 1988.

Mechanism of photocatalyst .*Three Bond Technical News*, Nippon Jitsugyo Publishing Co Ltd, **2004**, Documento técnico: TB6731.

MURUGANANDHAM, M.; SWAMINATHAN, M. Advanced oxidative decolorization of Reactive Yellow 14 azo dye by UV/TiO<sub>2</sub>, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> processes – a comparative study. **Sep. Purif. Technol.**, v.48, p.297-303, 2006.

Nassar, E. J.; Ribeiro, Y. M.; Ribeiro, S. J. L.; Influência da catálise ácida e básica na preparação da sílica funcionalizada pelo método sol-gel, **Quím. Nov.**, v.25, p.27-31, 2002.

NAVIO, J. A; COLON, G.; MACIAS, M.; REAL, C.; LITTER, M. I. Iron-doped titânia semiconductor powders prepared by sol-gel method. Part I: synthesis

and characterization, **Appl. Catal. A**, v.177, p.111, 1999.

NERI, G.; RIZZO, G.; GALVAGNO, S.; LOIACONO, G.; DONATO, A.; MUSOLINO, M.G.; PIETROPAOLO, R.; e ROMBI, E. Sol-Gel synthesis, characterization and catalytic properties of Fe-Ti mixed oxides. **Appl. Catal. A**, v.274, p.243-251, 2004.

NEVVILLE, M., Fundamentals of XAFS. **Consortium for Advanced Radiation Sources University of Chicago**, IL Revision, 1, 7, 23, 2004.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D. Fundamentos e Aplicações Ambientais dos Processos Fenton e Foto-fenton. **Quím. Nov.**, v.30, n.2, p.400-408, 2007.

OLIVEIRA, L. C.A.; RIOS, R.V.R.A.; FABRIS, J.D.; SAPAG, K.; GARG, V.K.; LAGO, R.M. Clay-iron oxide magnetic composite for the adsorption of contaminants in water. **Appl. Clay Sci.**, v.22, p.169-177, 2003.

PACHECO, J. R. e PERALTA-ZAMORA, P. **Estudo das Potencialidades de Processos Oxidativos Avançados para o Tratamento de Percolado de Aterro Sanitário**. 81p. Dissertação (Mestrado em Química Analítica), Universidade Federal do Paraná, 2004.

PARUSSOLO, A. L. A.; BONACIN, J. A.; TOMA, S. H.; ARAKI, K. e TOMA, H. E. Unravelling the Chemical Morphology of a Mesoporous Titanium Dioxide Interface by Confocal Raman Microscopy: New Clues for Improving the Efficiency of Dye Solar Cells and Photocatalysts. **Langmuir** 25, 19, 11269-11271, 2009.

PHONTHAMMACHAI, N. CHARASSAMEEWONG, T. GULARI, E. JAMIESON, A.M. WOGKASEMJIT, S. Structural and Rheological Aspect of Mesoporous Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Synthesized via Sol-Gel Process. **Micropor. Mesopor. Mat.** v.66, p. 261-271, 2003.

PIROTTA, S.M.; STULP, S. Aplicação de Fotólise Direta e UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a Efluente Sintético Contendo Diferentes Corantes Alimentícios. **Quím. Nov.**, v.33, n.2, p. 384-388, 2010.

Raileanu, M.; Crisan, M.; Petrache, C.; Crisan, D.; Zaharescu, M.; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> nanocomposites obtained by different route sol-gel. **Journal of Opoelectronics and Advanced Materials**, v.5, n.3, 693-698, 2003.

RAULF, M. A.; MEETANI, M. A.; HISAINDEE, S. An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO<sub>2</sub> doped with selective transitions metals. **Desalination**. v. 276, p.13–27, 2011.

RESOLUÇÃO CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005. Publicada no DOU 53, de 18 de março de 2005, Seção 1, páginas 58-63.

RIOS-ENRIQUEZ, M.; SHAHIN, N.; DURÁN-DE-BAZÚA, C. Optimization of the heterogeneous Fenton-oxidation of the model pollutant 2,4-xyldine using the optimal experimental design methodology. **Sol. Energy: Photocatalysis**, v.77, p.491-501, 2004

ROBINSON, T.; MC-MULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technol.**, 77, 247-255, 2001.

ROCHA, J.C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução à Química Ambiental**. Porto Alegre: 2004, 155p

RODRIGUES, F. S. F. **Aplicação da Ozonização e do reativo de Fenton como pré-tratamento de chorume com os objetivos da redução da toxicidade e do impacto no processo biológico**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, COPPE, UFRJ, RJ. 2004.

SAFARZADEH-AMIRI, A.; BOLTON, J.; CATER, S. R.; Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water. **Water Research**, v.31, p.787-798, 1997.

SAWYER, D. T.; Metal [Fe(II), Cu(I), Co(II), Mn(III)]/hydroperoxide-induced activation of dioxygen ( $\cdot\text{O}_2\cdot$ ) for the ketonization of hydrocarbons: oxygenated Fenton chemistry . **Coordination Chemistry Reviews**, v.165, p.297-313, 1997.

SCHWERTMAN, U.; CORNELL, R. M. **Iron Oxide in the Laboratory: Preparation and Characterization**. VCH Publishers, Inc. New York. 1991.

SHARMA, Y. K.; KHARKWAL, M.; UMA, S.; NAGARAJAN, R. S. Synthesis and characterization of titanates of the formula  $MTiO_3$  (M=Mn, Fe, Co, Ni and Cd) by co-precipitation of mixed metal oxalates. **Polyhedron**: 28, 579-585, 2009.

Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T.; **Pure Appl. Chem.** 57, 603, 1985.

SOTTORIVA, P. R. S. **Degradação de corantes reativos utilizando-se processos oxidativos avançados**. Dissertação (Mestrado) – Programa de pós-graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba: UFPR, 2002.

SOUZA, C.L.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação redutiva de azocorantes utilizando-se ferro metálico. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 11, n. 1, p. 16-20, 2006.

SOUZA, D.; MAI, D. T. **Caracterização físico-química do rejeito do tratamento de efluentes líquidos de indústrias têxteis**. Dynamis, Blumenau, v.2 , nº 9 , p.7-14, 1994.

SOUZA, K. V. ZAMORA, P. P. Degradação de corantes reativos utilizando-se processo Fenton modificado. **VI Simpósio Ítalo Brasileiro de Engenharia Sanitária Ambiental**. VI – 033. 1-5p, 2002.

SOUZA, K. V. ZAMORA, P. P. Degradação de corantes reativos utilizando-se processo Fenton modificado. **VI Simpósio Ítalo Brasileiro de Engenharia Sanitária Ambiental**. VI – 033. 1-5p., 2002.

Sun, Y.; Pignatello, J.J.; Evidence for a surface dual hole-radical mechanism in the titanium dioxide photocatalytic oxidation of 2,4-D. **Environ. Sci. Technol.**, v.29, p.2065, 1995.

TAN, S.; ÖRS, T.; AYDINO, K. M.; OZTÜRK T. e KARAKAYA, I. Synthesis of FeTi from mixed oxide precursors. **J. Alloy. Comp.** v.475, p.368-372, 2009.

TAO, Y.; PAN, J.; YAN, S.; TANG, B.; e LONGBAO, Z. Tensile strength optimization and characterization of chitosan/TiO<sub>2</sub> hybrid film. **Mater. Sci. Eng. B**, v.138, p.84-89, 2007.

Tieng, S.; Kanaev, A.; Chhor, K.; New homogeneously doped Fe(III)-TiO<sub>2</sub> photocatalyst for gaseous pollutant degradation **Appl. Catal. A.**, v.399, p.191-197, 2011.

TOLEDO, R. A. S. Visão do mercado têxtil. **Química Têxtil**, v.72, p.8-10, 2003

UTSET, B.; GARCIA, J.; CASADO, J.; COMONECH, X. J.; PERAL J. Replacement of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> by O<sub>2</sub> in Fenton and photo-Fenton reactions. **Chemosphere**. v.41, n.8, p.1187-1192, 2000.

VENKANA KRISHNAN; HEISLBETZ, S.; NATILE, M. M.; GLISENTI A.; BERTAGNOLLI, H. **Mater. Chem. Phys.**, 92, 2-3, 394-402, 2005.

WACHS, I.E. Recent conceptual advances in the *catalysis* science of mixed metal oxide *catalytic* materials **Catal. Today**. V.100, p.79-94, 2005.

WANG, C.Y.; BOTTCHEER, C.; BAHNEMANN, D.W., DOHRMANN, J.K. A comparative study of nanometer sized Fe (III) - doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst: Synthesis, characterization and activity. **J. Mater. Chem.** v.13, n.9, 2322-2325, 2003.

XIE, Y.; CHEN, F.; HE, J.; ZHAO, J.; WANG, H. Photoassisted degradation of dyes in the presence of Fe<sup>3+</sup> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> under visible irradiation. **Journal of photochemistry and photobiology**, v.136, n.3, p.235-240, 2000

Yamashita, H.; *Carbon Alloys*, **2003**, 189-209.

YAMASHITA, H.; HARADA, M.; MISAKA, J.; TAKEUCHI, M.; ICHIHASHI, Y.; GOTO, F.; ISHIDA, M.; SASAKI, T.; ANPO, M., **J.Synchrotron Radiat.** 8, 569, 2001.

YURANOVA, T.; ENEA, O.; MIELCZARSKI, E. J.; MIELCZARSKI, J.; ALBERS, P.; KIWI, J. Fenton immobilized photo-assisted catalysis through a Fe/C

structured fabric. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.49, p.39-50, 2004.

ZHAN, S.; YANG, J.; LIU, Y. WANG, N.; DAI, J.; YU, H.; GAO, X.; e LI, Y. Mesoporous Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped TiO<sub>2</sub> nanostructured fibers with higher photocatalytic activity. **Journal of Colloid and Interface Science**, 355, 328-333, **2011**.

Zhu S.; Shi T.; Liu W.; Wei, S.; Xie,Y.; Fan, C.; Li, Y.; **Phys. Rev. B: Condens. Matter**, 396, 1–2, 15, 177-180, 2007

ZIOLLI, R. L. e JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisados por TiO<sub>2</sub>. **Quím. Nov.**, 21, 3, 1998.