

Universidade da Beira Interior

Departamento de Química



ESTUDO DAS POSSIBILIDADES DA APLICAÇÃO DE FOTOCATÁLISE EM PROCESSOS DE PRODUÇÃO TÊXTIL

APLICAÇÃO DE TiO₂ NANOESTRUTURADO DOPADO

COM METAIS DE TRANSIÇÃO

Cátia Rubina Freitas Abreu

2008

Cátia Rubina Freitas Abreu

**ESTUDO DAS POSSIBILIDADES DA APLICAÇÃO DE
FOTOCATÁLISE EM PROCESSOS DE PRODUÇÃO TÊXTIL
APLICAÇÃO DE TiO₂ NANOESTRUTURADO DOPADO
COM METAIS DE TRANSIÇÃO**

Tese submetida para obtenção do grau de
Mestre em Química Industrial

Orientadora: Professora Doutora Amélia Rute Lima dos Santos
Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade da Beira Interior

Dedicatória

Aos meus pais, pelo amor incondicional em todos os momentos, por suportarem a saudade e por me apoiarem nos caminhos que tracei, nas decisões que tomei e nos projectos que realizei.

Resumo

As aminas aromáticas sulfonadas são produtos intermediários resultantes da clivagem da ligação azo, e também podem ser usadas como precursores de corantes azo sulfonados, abrillantadores ópticos, pesticidas, resinas de troca iónica e produtos farmacêuticos. A presença de grupos sulfónicos faz com que estes compostos sejam altamente solúveis em água. Em consequência, durante o processo de produção, as aminas aromáticas sulfonadas são facilmente descartadas para os sistemas aquáticos. Estes compostos devido à sua estabilidade química, resistência à biodegradação e solubilidade em água, apresentam potenciais efeitos genotóxicos, mutagénicos e carcinogénicos mesmo quando presentes em pequenas quantidades.

A degradação de poluentes orgânicos em águas residuais por fotocatalise, utilizando material óptico com uma larga “band gap”, atraiu muitas atenções nos últimos 20 anos. No entanto, é conhecido que este tipo de foto-oxidação apresenta dois inconvenientes: em primeiro lugar, devido à largura da “band gap”, o TiO_2 é somente activado na região UV. Isto praticamente exclui o uso de luz solar como fonte de energia para a fotoreacção. Por outro lado, uma baixa velocidade de transferência de electrões para o oxigénio e uma elevada velocidade de recombinação entre os pares electrões/lacunas catiónicas resulta no abaixamento do rendimento quântico e limita a velocidade de foto-oxidação. A grande vantagem de trabalhar com semicondutores nanoestruturados assenta, principalmente, na grande área superficial destes nanomateriais.

Uma forma eficiente de estender a absorção do TiO_2 à luz visível é a dopagem do TiO_2 com iões metálicos de transição na rede do TiO_2 . A dopagem com iões metálicos de transição pode reduzir a excitação da “band gap” e a velocidade de recombinação do par electrão/lacuna catiónica foto-gerados. Por isso, este estudo consiste na fotodegradação do ácido sulfanílico sob luz solar utilizando suspensões aquosas de TiO_2 dopado com iões metálicos de transição.

As amostras das estruturas cristalinas de TiO_2 anatase dopadas foram preparadas pelo método de impregnação, utilizando o nitrato de ferro (III), cobalto (II), níquel (II) e cobre (II) como precursores de iões metálicos de transição. Como o tamanho de

crystalito é nanométrico, a dopagem com cátions metálicos será mais fácil, uma vez que o processo de difusão na rede cristalina se simplifica. Os resultados dos sólidos policristalinos foram caracterizados por DRX, MEV e AE.

Abstract

Sulphonated aromatic amines are intermediate products resulting from the cleavage of the azo bonds, and also used as precursors for sulphonated azo dyes, optical brighteners, pesticides, ion-exchange resins and pharmaceuticals. The presence of a sulphonated group makes these compounds highly water-soluble. Therefore, during production processes, sulphonated aromatic amines are easily discarded via the water system. These compounds due to their chemical stability, resistance to biodegradation and sufficient water solubility, have potential genotoxic, mutagenic and carcinogenic effects, even when they are present in small quantities.

The degradation of organic pollutants in waste water by photocatalysis, using the wide optical band gap material (TiO_2), has attracted extensive attention during recent 20 years. However, it has been well known that this type of photo-oxidation has two typical drawbacks: firstly TiO_2 is a high energy band ($E_g \approx 3.2$ eV) material that can only be excited by high energy ultraviolet irradiation. This practically rules out the use of sunlight as an energy source for the photoreaction. Secondly, a low rate of electron transfer to oxygen and a high rate of recombination between excited electron-hole pairs result in a low quantum yield and also a limited photo-oxidation rate. The great advantage in working with nanostructured semiconductors relies mostly in these nanomaterials great surface area.

A proficient way to extend the absorbance of TiO_2 to visible light is doping transition metal ions into the lattice of TiO_2 . These transition metal ions could reduce the energy for band gap excitation and the recombination rate of photo-generated electron-cationic hole pairs. Therefore, the main purpose of this work is to study the photo-degradation of acid sulfanilic by solar light irradiation using metal transition ions doped titanium dioxide aqueous suspensions.

Samples of doped anatase TiO_2 crystalline structures are prepared by impregnation method, using iron (III), cobalt (II), nickel (II) and copper (II) nitrates as transition metal ions precursors. When semiconductors crystallite size is nanometric, doping with metallic cations will be easier, once the diffusion process in crystallite lattice will be more facilitated. The resulting polycrystalline solids are characterized by XRD, SEM and EA.

Agradecimentos

Quero expressar a minha gratidão e o meu profundo reconhecimento a todos aqueles que de alguma forma contribuíram, directa ou indirectamente, para que este trabalho chegasse a bom termo:

- Á minha orientadora **Professora Doutora Amélia Rute Lima dos Santos** que se revelou um sólido apoio durante o meu percurso. A sua enorme disponibilidade e o incessante acompanhamento na partilha do conhecimento assumiram-se como pilares essenciais na minha formação.

- Ao professor Manuel Magrinho e ao Centro de Óptica da Universidade da Beira Interior pela disponibilidade em colaborar sempre que solicitava a sua ajuda.

- Aos colegas de trabalho que colaboraram nas comunicações apresentadas nas conferências internacionais 5th Marie Curie Cutting Edge *InVENTS* Conference on “Synthesis and Applications of Self Assembling Materials at nano-scale” e 2nd International Conference on Advanced Nano Materials.

- A meus pais e a meus irmãos agradeço a compreensão e dedicação manifestada nos momentos de maior fragilidade. O profundo amor e carinho que a minha família demonstrou contribuíram decisivamente como suporte afectivo para a realização deste trabalho.

- Ao meu namorado quero deixar um agradecimento especial pela força e compreensão que indubitavelmente foram uma mais valia ao longo deste trajecto.

- Finalmente quero deixar uma palavra de reconhecimento a todos os meus amigos pela paciência e incentivo.

Índice

Resumo	iii
<i>Abstract</i>	v
Agradecimentos	vi
Índice	vii
Lista de figuras	x
Lista de tabelas	xii
Nomenclatura	xiii
1. Introdução	1
2. Objectivos	1
3. Revisão bibliográfica	2
3.1. Indústria têxtil	2
3.1.1. Corantes	3
3.1.1.1. Relação entre corantes azo e aminas aromáticas	3
3.2. Processos de oxidação avançada (POA)	4
3.2.1. Fotólise mediante radiação Ultravioleta (UV)	6
3.3. Fotocatálise heterogénea	6
3.3.1. Semicondutores e actividade fotocatalítica	8
3.3.2. Dióxido de titânio	9
3.3.2.1. Morfologia e síntese do TiO ₂	9
3.3.2.2. Método de co-precipitação	12
3.3.2.3. Método solvotermal	12
3.3.2.4. Método sol-gel	12
3.3.2.5. Método de microemulsão	13
3.3.2.6. Método de cerâmico	13

3.3.3. Mecanismos de reacção da fotocatalise heterogénea com TiO ₂	14
3.3.4. Cinética do processo de fotocatalise heterogénea	16
3.3.5. Parâmetros que influenciam a fotocatalise heterogénea	17
3.3.5.1. Dosagem do catalisador	17
3.3.5.2. Concentração inicial dos contaminantes	18
3.3.5.3. Radiação incidente	18
3.3.5.4. Comprimento de onda	19
3.3.5.5. Temperatura	20
3.3.5.6. Oxigénio dissolvido	20
3.3.5.7. Influência do pH	20
3.3.6. Aumento da eficiência fotocatalítica	21
3.3.6.1. Dopagem	21
4. Materiais e métodos	25
4.1. Reagentes	25
4.2. Material	25
4.2.1. Preparação do catalisador	25
4.2.2. Caracterização	25
4.2.3. Degradação fotocatalítica	26
4.3. Método de dopagem do catalisador	26
4.4. Técnicas utilizadas na caracterização estrutural e morfológica	28
4.4.1. Difraccção de raios-X	28
4.4.1.1. Realização experimental	28
4.4.2. Microscopia electrónica de varrimento	29
4.4.2.1. Realização experimental	29
4.4.3. Análise elementar por energia dispersiva de raios-X	30
4.4.3.1. Realização experimental	30
4.5. Degradação Fotocatalítica	31

4.5.1. Degradação do ácido sulfanílico sob irradiação UV com um comprimento de onda de 365 nm	31
4.5.2. Degradação do ácido sulfanílico sob luz solar	32
5. Resultados e discussão	33
5.1. Caracterização dos catalisadores de TiO ₂ anatase dopados com metais de transição	33
5.1.1. Análise elementar por energia dispersiva de raios-X	33
5.1.2. Análise de pós por difracção de raios-X	34
5.1.3. Microscopia electrónica de varrimento	39
5.2. Fotocatálise heterogénea	41
5.2.1. Ensaio prévios para determinar as melhores condições a utilizar na degradação fotocatalítica	41
5.2.1.1. Efeito do pH na solução	41
5.2.1.2. Dosagem de TiO ₂ e concentração do ácido sulfanílico	42
5.3. Degradação fotocatalítica do ácido sulfanílico sob irradiação UV com um comprimento de onda de 365 nm	43
5.4. Degradação fotocatalítica do ácido sulfanílico sob luz solar	43
6. Conclusão	47
7. Referências bibliográficas	48

ANEXO I – Difractogramas das amostras dopadas com refinamento

ANEXO II – Tamanho de cristalito

ANEXO III – Parâmetros de rede com refinamento

Lista de Figuras

Figura 1 – Esquema representativo da partícula de um semiconductor.	8
Figura 2 – Potencial das bandas de valência e de condução de alguns semicondutores. As escalas estão em relação ao vácuo e ao eléctrodo normal de hidrogénio (ENH) (o autor não referencia o estado cristalino dos óxidos).	9
Figura 3 – Estruturas cristalinas do TiO ₂ : rutilo (a), anatase (b), broquite (c).	10
Figura 4 – Representação do processo de geração e recombinação dos pares e^-_{BC}/h^+_{BV} sobre a partícula de TiO ₂ .	15
Figura 5 – Variação da velocidade da reacção em função da massa do catalisador.	18
Figura 6 – Variação da velocidade de reacção em função da intensidade de iluminação.	19
Figura 7 – Variação da velocidade de reacção em função do comprimento de onda.	19
Figura 8 – Espectro de absorção do TiO ₂ .	21
Figura 9 – Dopagem do TiO ₂ .	22
Figura 10 – Preparação das amostras.	29
Figura 11 – Preparação da pastilha.	30
Figura 12 – Difractograma das amostras de Fe _x Ti _{1-x} O ₂ .	35
Figura 13 – Difractograma das amostras de Co _x Ti _{1-x} O ₂ .	35
Figura 14 - Difractograma das amostras de Ni _x Ti _{1-x} O ₂ .	36
Figura 15 - Difractograma das amostras de Cu _x Ti _{1-x} O ₂ .	36
Figura 16 – Gráfico da variação dos parâmetros de rede a=b (I), c (II) em função de x nas séries Fe _x Ti _{1-x} O ₂ , Co _x Ti _{1-x} O ₂ , Ni _x Ti _{1-x} O ₂ e Cu _x Ti _{1-x} O ₂ .	38
Figura 17 – Visão geral da superfície do TiO ₂ não dopado (ampliação de 30.000 vezes).	39
Figura 18 – Visão geral da superfície dos catalisadores de TiO ₂ dopado com ferro (III) (ampliação de 30.000 vezes).	39
Figura 19 – Visão geral da superfície dos catalisadores de TiO ₂ dopado com cobalto (II) (ampliação de 30.000 vezes).	40

Figura 20 – Visão geral da superfície dos catalisadores de TiO ₂ dopado com níquel (II) (ampliação de 30.000 vezes).	40
Figura 21 – Visão geral da superfície dos catalisadores de TiO ₂ dopado com cobre (II) (ampliação de 30.000 vezes).	40
Figura 22 – Gráfico da degradação do ácido sulfanílico a diferentes pH.	41
Figura 23 – Gráfico da degradação do ácido sulfanílico ao longo do tempo, variando a concentração do catalisador e do ácido sulfanílico.	42
Figura 24 – Gráfico da evolução da concentração do ácido sulfanílico em função do tempo.	43
Figura 25 – Gráfico da evolução da concentração do ácido sulfanílico ao longo do tempo utilizando diferentes dopantes sob radiação solar.	44

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Potencial de oxidação de vários oxidantes.	4
Tabela 2 – Sistemas típicos de Processos de Oxidação Avançada.	5
Tabela 3 – Divisões da radiação UV.	6
Tabela 4 – Compostos susceptíveis de degradação por fotocátalise.	7
Tabela 5 – Propriedades físicas do TiO ₂ .	11
Tabela 6 – Amostras de TiO ₂ na fase anatase dopado com ferro (III) (percentagem molar à superfície do catalisador).	33
Tabela 7 – Amostras de TiO ₂ na fase anatase dopado com cobalto (II) (percentagem molar à superfície do catalisador).	33
Tabela 8 – Amostras de TiO ₂ na fase anatase dopado com níquel (II) (percentagem molar à superfície do catalisador).	34
Tabela 9 – Amostras de TiO ₂ na fase anatase dopado com cobre (II) (percentagem molar à superfície do catalisador).	34
Tabela 10 – Propriedades estruturais das amostras de TiO ₂ na fase anatase.	37

Nomenclatura

A_{ads} – Espécie aceitadora de electrões adsorvida

at.% - Percentagem atómica

BC – Banda de condução

BV – Banda de valência

C – Concentração do substrato

c - Velocidade da luz

D_{ads} – Espécie dadora de electrões adsorvida

DRX – Rirracção de raios-X

E – Energia de um fotão

E_{bg} - Energia da “band gap”

e^- – Electrão

e^-_{BC}/h^+_{BV} – Par electrão/lacuna

e^-_{BC} – Electrão na banda de condução

EDRX - Energia dispersiva de raios-X

h – Constante de planck

h^+ – Lacuna

h^+_{BV} – Lacuna na banda de valência

H_2O_{ads} – Água adsorvida

HO^*_{ads} – Radical hidroxilo adsorvido

HO^* – Radical hidroxilo

HO^-_{ads} – Grupo HO^- adsorvido

O_{2ads} – Oxigénio adsorvido

θ – Fracção de cobertura

λ – Comprimento de onda

K_{eq} – Constante aparente de equilíbrio de adsorção

k – Constante aparente de velocidade

k_1 – Constante cinética aparente de 1ª ordem

k_0 – Constante cinética aparente de ordem zero

L-H – Langmuir-Hinshelwood

MEV – Microscopia electrónica de varrimento

POA – Processos de oxidação avançada

P_{zc} – Ponto de carga zero

UV – Radiação Ultravioleta

UV-A – Radiação Ultravioleta A

UV-B – Radiação Ultravioleta B

UV-C – Radiação Ultravioleta C

UV-Vácuo – Radiação Ultravioleta Vácuo

wt.% - Percentagem mássica

1. Introdução

Nas últimas décadas, a contaminação ambiental tem sido apontada como um dos maiores problemas da sociedade moderna, principalmente, devido ao desmedido crescimento populacional e ao aumento da actividade industrial (Ollis *et al.*, 1991, Rivera *et al.*, 1993, Passos *et al.*, 1994, Zhang *et al.*, 1998, Byrne *et al.*, 1998).

Hoje existe a necessidade de desenvolvimento de novos processos de tratamento de efluentes que garantam um baixo nível de contaminantes. A utilização de semicondutores nanocristalinos na degradação fotocatalítica dos poluentes orgânicos surge como uma alternativa de descontaminação ambiental e tratamentos de efluentes industriais.

O mecanismo de degradação baseia-se na adsorção pelo semiconductor de fótons com energia suficiente para gerar radicais livres que desencadeiam as reacções de oxidação resultantes na destruição dos compostos orgânicos presentes no meio (normalmente na zona UV, uma vez que a luz visível não é suficientemente energética).

Alguns estudos recentes vêm mostrar que a dopagem dos catalisadores pode levar a que a energia do espectro visível possa também ser aproveitada neste processo de fotocatalise, o que levaria a resultados muito favoráveis.

Assim, esta proposta de trabalho baseia-se no estudo da possibilidade da dopagem de semicondutores nanocristalinos com iões de metais de transição, de forma a aproveitar um maior espectro da luz solar na fotodegradação de contaminantes orgânicos resultantes da indústria têxtil, ou derivados.

2. Objectivos

Preparar e caracterizar semicondutores nanocristalinos para aplicação em processos fotocatalíticos sob luz UV e solar na degradação de poluentes orgânicos resultantes da indústria têxtil.

3. Revisão bibliográfica

3.1. Indústria têxtil

A indústria têxtil é um dos principais sectores do país, representando 20% da produção industrial nacional. Este ramo é fortemente caracterizado pelo consumo excessivo de água e de produtos químicos. Os efluentes têxteis são formados por uma grande diversidade de substâncias e compostos orgânicos e/ou inorgânicos que ao serem lançados no ecossistema aquático causam uma grande fonte de poluição não estética e eutrofização. Além disso, podem originar subprodutos perigosos através da oxidação, da hidrólise ou de outras reacções químicas que ocorrem nas águas residuais (Houas *et al.*, 2001).

Considerando o volume descarregado e a composição do efluente gerado pela indústria têxtil, este é avaliado como sendo o mais poluidor de entre todos os efluentes dos vários sectores industriais. Isto acontece principalmente devido à presença de compostos não biodegradáveis e de grande potencial tóxico. Durante os últimos anos, novas e rígidas regulamentações sobre as descargas de águas residuais têm sido estabelecidas em muitos países. Esta nova legislação, associada às pressões do comércio internacional e à introdução de etiquetagem nos produtos têxteis ecológicos nos Mercados Europeus e Americanos, está a ameaçar as indústrias têxteis sobreviventes em muitos países industrializados. O sector têxtil rapidamente respondeu a este constrangimento com um vasto leque de mudanças drásticas e inovações na geração, tratamento e reutilização das águas residuais (Vandevivere *et al.*, 1998).

As principais fontes de águas residuais geradas na indústria têxtil são aquelas que provêm de operações onde se utiliza água, como por exemplo, nas lavagens de lãs, no branqueamento de fibras naturais, no tingimento e na etapa de acabamentos. Dada a grande variedade de fibras, corantes, produtos auxiliares do processo e produtos de acabamento usados é de esperar que este tipo de indústria gere efluentes de grande complexidade química e com grande diversidade, os quais não são tratados adequadamente nas estações de tratamento convencionais (Vandevivere *et al.*, 1998, Al-Kdasi *et al.*, 2005, Méndez-Paz *et al.*, 2005).

3.1.1. Corantes

Diversos tipos de corantes são usados na indústria têxtil. A sua grande maioria é perdida durante o processo de tingimento, ocasionando com frequência certos problemas ambientais (Tanaka *et al.*, 2000).

Os corantes possuem estruturas moleculares complexas e são caracterizados por dois agrupamentos principais: um grupo cromóforo, responsável pela cor e o grupo funcional que permite a fixação nas fibras do tecido (Durán *et al.*, 2000). Os corantes podem ser classificados de acordo com a sua estrutura química (corantes azóicos, corantes trifenilmetânicos, corantes antraquinônicos) ou pelo tipo de interação com a fibra têxtil (corantes reactivos, corantes directos, corantes azóicos, corantes ácidos).

Entre os diversos grupos de corantes, os corantes azo são os compostos sintéticos mais usados na indústria têxtil, cerca de 60-70% do consumo total (Méndez-Paz *et al.*, 2005). Estes compostos possuem uma ou mais ligações azo ($R_1-N=N-R_2$), onde R_1 e R_2 são grupos aromáticos (Méndez-Paz *et al.*, 2005). Devido à sua estrutura química, os corantes azo absorvem a luz no espectro visível. O grupo azo é substituído com grupos benzeno e/ou naftalenos, os quais podem conter muitos substituintes diferentes. Tomemos como exemplo: o cloro (-Cl), o metil (-CH₃), o nitro (-NO₂), o amino (-NH₂), o hidroxilo (-OH) e o carboxilo (-COOH). Um substituinte muito frequente nos corantes azo é o grupo ácido sulfónico (-SO₃H); os corantes que possuem este substituinte são também designados por corantes azo sulfonados (Tan, 2005).

3.1.1.1. Relação entre corantes azo e aminas aromáticas

Normalmente, a cor aparece como resultado da presença de baixas concentrações de compostos específicos. No caso dos corantes azo, é o grupo -N=N- e o conjunto de ligações duplas conjugadas da molécula que lhe confere essa cor. Os corantes azo não são facilmente degradados sob condições aeróbias, contudo, quando submetidos a condições anaeróbias, constata-se que a ligação azo é reduzida durante a acção de uma enzima não-específica (azo-redutase), levando à sua descoloração. A clivagem da ligação azo origina aminas aromáticas; estes compostos são considerados tóxicos,

carcinogénicos e mutagénicos, mesmo quando presentes em pequenas quantidades (Méndez-Paz *et al.*, 2005, O'Neill *et al.*, 2000).

Para além destas aminas sulfonadas serem produtos intermediários resultantes da clivagem da ligação azo, estas também podem ser usadas como precursores para produção de corantes azo sulfonados, brilhantadores ópticos, pesticidas, resinas de troca iónica, compostos farmacêuticos, entre outros. A presença do grupo sulfónico faz com que estes compostos sejam solúveis em água, e por isso, fáceis de descartar como efluentes durante um processo em que se utiliza este tipo de aminas. Contudo, devido à sua baixa lipofilidade, as aminas aromáticas sulfonadas são consideradas menos perigosas que os seus análogos não sulfonados (Tan, 2005).

3.2. Processos de oxidação avançada (POA)

A maioria dos poluentes orgânicos presentes nos efluentes são caracterizados pela alta estabilidade e/ou pela forte dificuldade de serem completamente mineralizados. Neste caso, é necessário adoptar sistemas mais eficientes de tratamento como os Processos de Oxidação Avançada, comumente denominados POA. O princípio do processo consiste na geração de radicais hidroxilo (HO^\bullet), são caracterizados pela não selectividade específica de ataque. São altamente oxidantes (tabela 1), possuem um tempo de vida curto e são capazes de transformar poluentes orgânicos em compostos inócuos como a água e CO_2 . (Konstantinou e Albanis, 2004; Feng *et al.*, 2003; Joseph *et al.*, 2001).

Tabela 11 – Potencial de oxidação de vários oxidantes (*adaptado de Hunsberger, 1977*).

Oxidante	Potencial de oxidação (eV)
Flúor (F_2)	3.03
Radical Hidroxilo (OH^\bullet)	2.80
Oxigénio atómico	2.42
Ozono (O_3)	2.07
Peróxido de Hidrogénio (H_2O_2)	1.77
Dióxido de cloro (ClO_2)	1.50
Cloro (Cl_2)	1.36
Bromo (Br_2)	1.09

Os POA podem ser classificados como processos homogéneos ou heterogéneos, onde os radicais livres podem ser gerados com ou sem irradiação UV. Nos processos homogéneos, o catalisador encontra-se dissolvido na fase aquosa. Este facto faz com que um processo de separação seja necessário e, na maioria dos casos, a separação pode ser técnica e/ou economicamente exequível. Além disso, a maioria dos catalisadores solúveis, como alguns sais metálicos, são um potencial problema para o ambiente. Os processos em que o catalisador é utilizado numa fase diferente à da solução contaminada são designados por processos heterogéneos. Uma das vantagens destes processos reside no facto de propiciar uma melhor separação do catalisador. Todavia, o controlo é usualmente mais complexo (Pirkanniemi *et al.*, 2002).

A tabela 2 apresenta os sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados.

Tabela 12 – Sistemas típicos de Processos de Oxidação Avançada
(adaptado de Huang *et al.*, 1993).

SISTEMAS HOMOGÉNEOS	Com Irradiação	SISTEMAS HETEROGÉNEOS	Com Irradiação
	O ₃ /UV		TiO ₂ /O ₂ /H ₂ O/UV
	H ₂ O ₂ /UV		TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV
	Sem Irradiação		Sem Irradiação
	O ₃ /H ₂ O ₂		Electro- Fenton
	H ₂ O ₂ /Fe ³⁺ (Fenton)		

As principais vantagens associadas ao uso de tecnologias fundamentadas em Processos Oxidativos Avançados encontram-se seguidamente sumarizadas:

1. A utilização da radiação solar como fonte primária de energia outorga-lhe um importante e significativo valor ambiental, fazendo com que o processo se revele um claro exemplo de tecnologia sustentável (Ollis, 1991);
2. Os POA podem ser aplicados para reduzir a concentração de compostos formados em etapas de pré-tratamento. Por exemplo, aromáticos halogenados formados durante desinfecção convencional (Tabrizi *et al.*, 2004);

3. Este tipo de processos introduz importantes modificações químicas no substrato induzindo a sua completa mineralização (Sarria *et al.*, 2002; Tabrizi *et al.*, 2004).

3.2.1. Fotólise mediante radiação Ultravioleta (UV)

Os métodos fotocatalíticos que favorecem a degradação de contaminantes dissolvidos em água baseiam-se em proporcionar energia aos compostos químicos em forma de radiação, a qual é absorvida pelas distintas moléculas para alcançar estados excitados. A energia radiante que contém a quantidade de energia necessária para excitar electrões específicos e formar radicais livres é absorvida pelas moléculas, normalmente é radiação UV, devido aos seus fotões altamente energéticos.

A radiação ultravioleta é a parte do espectro electromagnético referente aos comprimentos de onda entre 40 e 400 nm. Conforme a intensidade, a região UV poderá ser dividida em 4 faixas (tabela 3).

Tabela 13 – Divisões da radiação UV.

Intervalo Espectral (nm)	40 - 200	200 - 280	280 - 315	315 - 400
	UV - vácuo	UV - C	UV - B	UV - A

3.3. Fotocatálise heterogénea

A fotocatalise heterogénea tem demonstrado ser no decorrer das últimas duas décadas um dos métodos mais promissores na destruição de uma grande variedade de compostos orgânicos (Hoffman *et al.*, 1995; Evgenidou *et al.*, 2005). Este processo baseia-se na irradiação de um fotocatalisador, geralmente um semiconductor inorgânico, visando a geração de zonas oxidantes e redutores capazes de catalisar reacções químicas, oxidando os compostos orgânicos a CO₂, H₂O e subprodutos inorgânicos (Hoffman *et al.*, 1995).

Do ponto de vista do meio reaccional, a fotocatalise heterogénea pode ocorrer em meio gasoso, em fase líquida puramente orgânica ou em soluções aquosas. Independentemente da natureza do meio em que ocorre o processo, algumas etapas são fundamentais para o sistema catalisador/meio de contacto. Assim, o processo pode resumir-se em cinco passos independentes (Herrman, 1999):

- 1- Transferência das espécies da fase do fluido para a superfície do semiconductor;
- 2- Adsorção das espécies à superfície do semiconductor;
- 3- Reacção na fase adsorvida sob irradiação;
- 4- Dessorção dos produtos;
- 5- Remoção dos produtos da região de interface.

A fotocatalise heterogénea tem sido aplicada com sucesso na degradação de diferentes classes de compostos orgânicos. A tabela que a seguir se apresenta exhibe alguns exemplos de compostos orgânicos mineralizados pela fotocatalise (Herrman, 1999).

Tabela 14 - Compostos susceptíveis de degradação por fotocatalise
(*adaptado de Herrman, 1999*).

Classe do composto	Exemplos
Alcanos	Metano, pentano, heptano, ciclohexano, parafina
Haloalcanos	Mono-, di-, tri- e tetraclorometano, tribromoetano
Álcoois alifáticos	Metanol, etanol, propanol
Ác. carb. alifáticos	Fórmico, etanóico, propanóico, oxálico, butírico
Alcenos	Propeno, ciclohexeno
Haloalcenos	1,2-dicloroetileno, 1,1,2-tricloroetileno
Aromáticos	Benzeno, Naftaleno
Haloaromáticos	Clorobenzeno, 1,2-diclorobenzeno
Fenóis	Fenol, hidroquinona, catecol, metilcatecol, o-, m-, p-cresol
Halofenóis	2-, 3-, 4-clorofenol, pentaclorofenol
Ác. carb. aromáticos	Benzóico, 4-aminobenzóico, ftálico, salicílico, clorobenzóico
Surfactantes	Polietileno glicol, Dodecilbenzeno sulfonado de sódio, SDS
Herbicidas	Atrazina, bentazon, prometon
Pesticidas	DDT, lindance, paration
Corantes	Azul de metileno, Alaranjado de metilo, Rodamina B

3.3.1. Semicondutores e actividade fotocatalítica

Os semicondutores que actuam como fotocatalisadores são caracterizados por bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC). Ambas as bandas estão separadas energeticamente por uma região denominada “band gap”. Quando um fóton com energia $h\nu$ igual ou superior à energia de “band gap” incide sobre o semiconductor, um electrão (e^-) é promovido desde a banda de valência até à banda de condução com geração concomitante de uma lacuna (h^+) na banda de valência (Hoffman *et al.*, 1995). Uma representação esquemática da partícula do semiconductor é apresentada na figura 1.

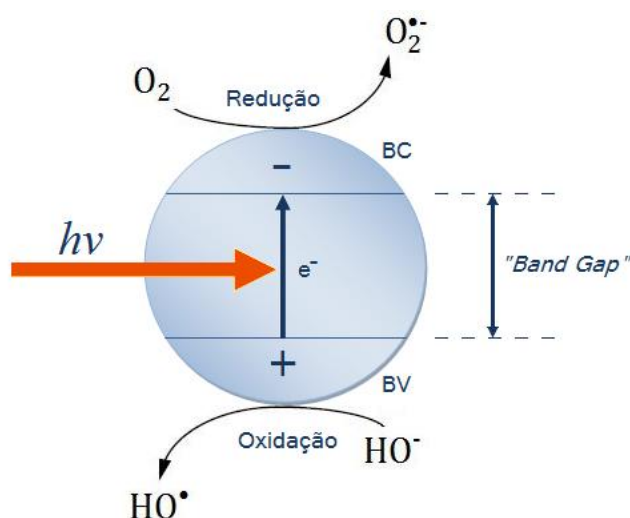


Figura 26 – Esquema representativo da partícula de um semiconductor.

Alguns semicondutores como óxidos e sulfuretos, entre os quais podemos citar: o CdS, ZnO, TiO₂, WO₃, SnO₂, Fe₂O₃, são comumente utilizados para promover a catálise de várias reacções químicas de interesse ambiental. A figura 2 mostra os valores de energia de “band gap” para vários semicondutores. De entre todos estes, o TiO₂ tem sido apontado como um dos mais promissores, pelas vantagens que apresenta. Possui uma elevada actividade fotocatalítica, apresenta baixo custo e não é tóxico. Do mesmo modo, é química e biologicamente inerte, é estável à corrosão e à fotocorrosão química. Outros semicondutores com actividade fotocatalítica, como o sulfureto de cádmio e os óxidos de ferro não são estáveis em toda a gama de pH e sofrem processo de fotocorrosão. No que diz respeito ao óxido de zinco, apesar de ter posições limite de banda muito similares às do TiO₂, sofre fotocorrosão induzida por auto-oxidação, que dá lugar à formação de Zn(OH)₂ na superfície das partículas de ZnO e o aparecimento

de Zn^{2+} em solução, o qual é responsável pela inactivação do catalisador (Hoffman *et al.*, 1995).

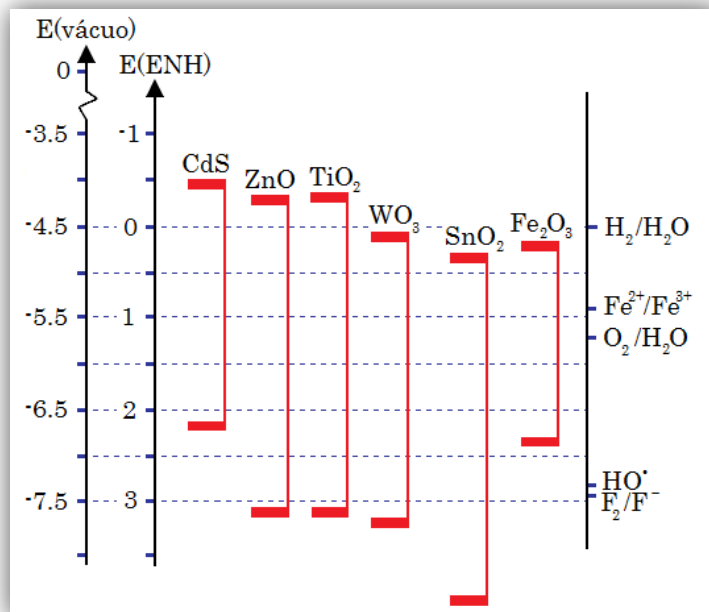


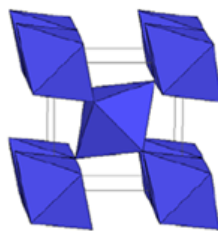
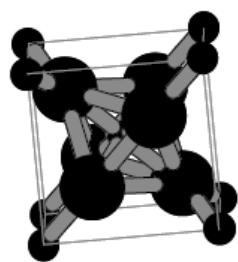
Figura 27 – Potencial das bandas de valência e de condução de alguns semicondutores. As escalas estão em relação ao vácuo e ao eléctrodo normal de hidrogénio (ENH) (o autor não referencia o estado cristalino dos óxidos).

(adaptado de Carp *et al.*, 2004).

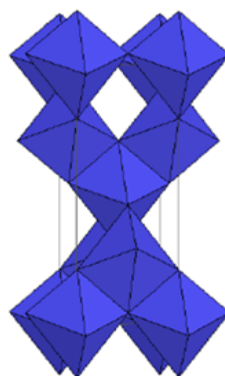
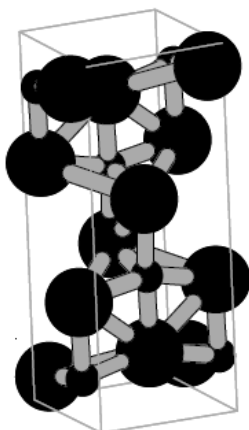
3.3.2. Dióxido de titânio

3.3.2.1. Morfologia e síntese do TiO_2

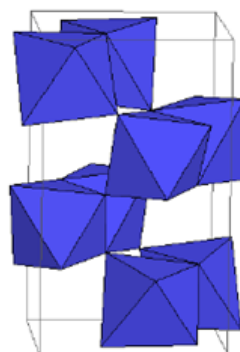
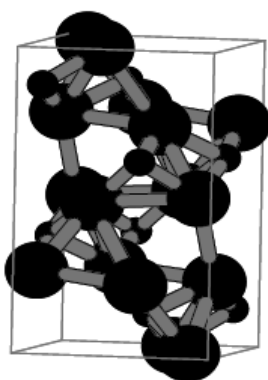
O titânio é o nono elemento mais abundante da crosta terrestre. A sua forma mais estável como óxido pode encontrar-se sob três formas cristalinas: rutilo, anatase e broquite. Contudo, somente o rutilo e a anatase desempenham um papel mais relevante nas aplicações do TiO_2 . Em ambas as estruturas, cada átomo de titânio está rodeado por seis átomos de oxigénio, numa configuração octaédrica mais ou menos distorcida. As estruturas diferenciam-se pelas distorções dos seus octaedros e pela disposição dos mesmos. No caso do rutilo cada octaedro está em contacto com dez octaedros vizinhos, enquanto na estrutura da anatase cada octaedro encontra-se em contacto com oito octaedros vizinhos. Estas diferenças estruturais resultam em densidades e estruturas de bandas electrónicas variadas (Diebold, 2003). A figura 3 evidencia as três diferentes estruturas do TiO_2 : o rutilo, a anatase e a broquite.



(a) Rutilo



(b) Anatase



(c) Broquite

Figura 28 – Estruturas cristalinas do TiO_2 : rutilo (a), anatase (b), broquite (c)
(adaptado de Diebold, 2003).

A estrutura cristalina do TiO_2 que apresenta maior actividade fotocatalítica é a estrutura anatase, uma vez que esta é termodinamicamente menos estável que a estrutura do

rutilo, embora seja cineticamente favorecida a baixas temperaturas (<600°C). Esta baixa temperatura a que é sujeita a estrutura anatase poderá explicar a elevada área superficial e a alta densidade superficial dos sítios activos para adsorção e catálise (Herrman, 1999). As energias de “band gap” são 3,2 eV para a anatase e 3,0 eV para o rutilo.

Na tabela 5 encontram-se algumas das propriedades físicas das estruturas mais representativas do TiO₂: rutilo, anatase e broquite (Carp *et al.*, 2004).

Tabela 15 – Propriedades físicas do TiO₂
(adaptado de Carp, *et al.*, 2004, Diebold, 2003).

	Rutilo	Anatase	Broquite
Massa molecular	79.890	79.890	79.890
Sistema cristalino	Tetragonal	Tetragonal	Ortorrômbico
Band Gap (eV)	3.05	3.26	-
Densidade (kg/m³)	4240	3830	4170
Grupo espacial	D _{4h} ¹⁴ – P4 ₂ /mmm	D _{4h} ¹⁹ – I4 ₁ /amd	D _{2h} ¹⁵ – Pbca
Constantes de rede (Å)			
A	4.584	3.782	5.436
B	4.584	3.782	9.166
C	2.953	9.502	5.135
Índice de refração			
n_g	2,9467	2.5688	2.809
n_p	2.6506	2.6584	2.677
Raio Atómico (nm)		Raio Iónico (nm)	
O	0.066 (covalente)	O (2-)	0.14
Ti	0.146 (metálico)	Ti (4+)	0.064

O TiO₂ pode ser preparado sobre a forma de nanopós, cristais ou filmes finos. Tanto os nanopós como os filmes podem ser constituídos por grânulos de cristais de alguns nanómetros até vários micrómetros. Para algumas aplicações, em especial para obtenção de filmes finos, os métodos de síntese em fase líquida são mais vantajosos. Estes métodos permitem um controlo estequiométrico dos reagentes e favorecem a produção de materiais mais homogéneos. No entanto, apresentam algumas desvantagens, tais como: precursores dispendiosos, longos tempos de processamento, bem como a possível presença de carbono como impureza. Os métodos mais usados na síntese de TiO₂ estão apresentados a seguir (Carp *et al.*, 2004).

3.3.2.2. Método de co-precipitação

O método de co-precipitação envolve a precipitação simultânea de hidróxidos dos cátions pretendidos pela adição de uma solução básica (NaOH, NH₄OH) a uma matéria-prima, seguido da calcinação para cristalizar o óxido. No caso de produção TiO₂, a matéria-prima geralmente utilizada é o TiCl₃ ou o TiCl₄. A principal desvantagem é a dificuldade no controlo do tamanho e a distribuição granulométrica das partículas, pois as precipitações muito rápidas podem causar a formação de partículas grandes em vez de nanopartículas. (Carp *et al.*, 2004)

3.3.2.3. Método solvotermal

Estes métodos utilizam reacções químicas em meios aquosos (hidrotermal) ou orgânicos (solvotermal), tais como o metanol, o 1,4 butanol e o tolueno sob pressões geradas aquando da reacção a baixas temperaturas (normalmente abaixo 250°C). Geralmente um tratamento térmico subsequente é necessário para cristalizar o produto final. O tratamento solvotermal pode ser usado para controlar o tamanho do grão, a morfologia da partícula, a fase cristalina e a superfície química pela manipulação da composição da solução. As fontes de TiO₂, geralmente usadas nas sínteses hidrotermais, são TiOSO₄, H₂TiO(C₂O₄)₂, H₂Ti₄O₉.0.25H₂O, TiCl₄ em soluções ácidas e pós de titânio (Carp *et al.*, 2004).

3.3.2.4. Método sol-gel

No método sol-gel o método de síntese envolve a transição do sistema *sol* para o sistema *gel*, obtendo-se materiais multicomponentes, cujas propriedades vão depender da natureza dos precursores utilizados. O termo *sol* é definido como uma dispersão de partículas coloidais num líquido, enquanto o termo *gel* constitui um sistema formado por uma rede rígida de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas (Hench *et al.*, 1990).

O processo sol-gel pode ser dividido em duas classes dependendo da natureza dos precursores utilizados. O primeiro grupo inclui sais inorgânicos (nitratos, cloretos, acetatos), os quais necessitam de uma remoção adicional do anião inorgânico. O segundo grupo recorre a metais alcóxidos como material de partida (Carp *et al.*, 2004).

A síntese pelo método de sol-gel é muito utilizada na obtenção de filmes e pó de TiO_2 . O método sol-gel apresenta muitas vantagens em relação aos outros métodos. Além da sua homogeneidade, evidencia facilidade e flexibilidade na introdução de dopantes, bem como na simplicidade do processo de síntese e obtenção de materiais de alta pureza. Este método envolve a formação do TiO_2 na forma de *sol* ou na forma de *gel* pela precipitação através da hidrólise e condensação (com a formação de um polímero) de um alcóxido de titânio. Geralmente, é utilizado o $\text{Ti}(\text{O-E})_4$, $\text{Ti}(i\text{-OP})_4$ e $\text{Ti}(\text{O-}n\text{Bu})_4$ como fontes de titânio (Carp, *et al.*, 2004). Um dos problemas deste método é a baixa cristalinidade obtida.

3.3.2.5. Método de microemulsão

Microemulsões de água em óleo têm sido utilizadas com sucesso na síntese de nanopartículas. As microemulsões podem ser definidas como termodinamicamente estáveis, soluções isotópicas de dois líquidos imiscíveis, consistindo em microdomínios de uma ou de ambas as fases estabilizadas por um filme interfacial do surfactante. A molécula do surfactante, geralmente, tem uma cabeça polar (hidrofílica) e uma cauda alifática (hidrofóbica). Tais moléculas otimizam as suas interações pela sua permanência na interface dos líquidos reduzindo, assim, consideravelmente, a tensão interfacial. Apesar dos promissores estudos iniciais, tem havido um número limitado de relatórios de sínteses controladas de óxido de titânio a partir destas emulsões. Em particular, a hidrólise do alcóxido de titânio em microemulsões com base em métodos sol-gel tem conduzido à floculação e à agregação descontrolada, excepto a concentrações muito baixas. Recentemente, surgiu o aperfeiçoamento do método usando o dióxido de carbono em vez do óleo na preparação de nanopartículas de TiO_2 (Carp *et al.*, 2004).

3.3.2.6. Método cerâmico

As sínteses de combustão conduzem a partículas altamente cristalinas e de maior tamanho. O processo de síntese envolve um aquecimento rápido de uma solução/composto contendo misturas redox/grupos redox. Durante a combustão, a temperatura atinge cerca de 650°C durante um pequeno período de tempo (1-2 minutos), tornando o material cristalino (Carp *et al.*, 2004).

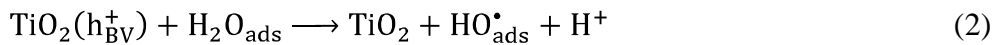
3.3.3. Mecanismos de reacção da fotocatalise heterogénea com TiO₂

O processo de fotocatalise heterogénea é uma sequência complexa de reacções que podem ser expressas pelas equações seguintes (Litter *et al.*, 1999):

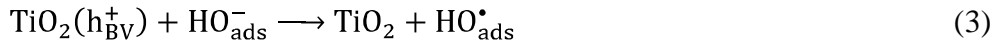
Foto-activação da partícula do semiconductor:



Reacção entre a lacuna foto-gerada na banda de valência e a água adsorvida:



Reacção entre a lacuna foto-gerada na banda de valência e o grupo HO⁻ adsorvido:



Reacção entre a lacuna foto-gerada na banda de valência e a espécie dadora de electrões adsorvida (D_{ads}):



Reacção entre o grupo HO[•] e a espécie dadora de electrões adsorvida (D_{ads}):



Reacção entre o electrão foto-gerado na banda de condução e a espécie aceitadora de electrões adsorvida (A_{ads}):



O princípio que governa a eficiência da degradação fotocatalítica oxidativa consiste no conjunto de reacções de recombinação dos pares e_{BC}⁻/h_{BV}⁺ que pode ocorrer no seio ou na superfície da partícula, uma vez que estas diminuem os processos de transferência de carga e as etapas subsequentes.



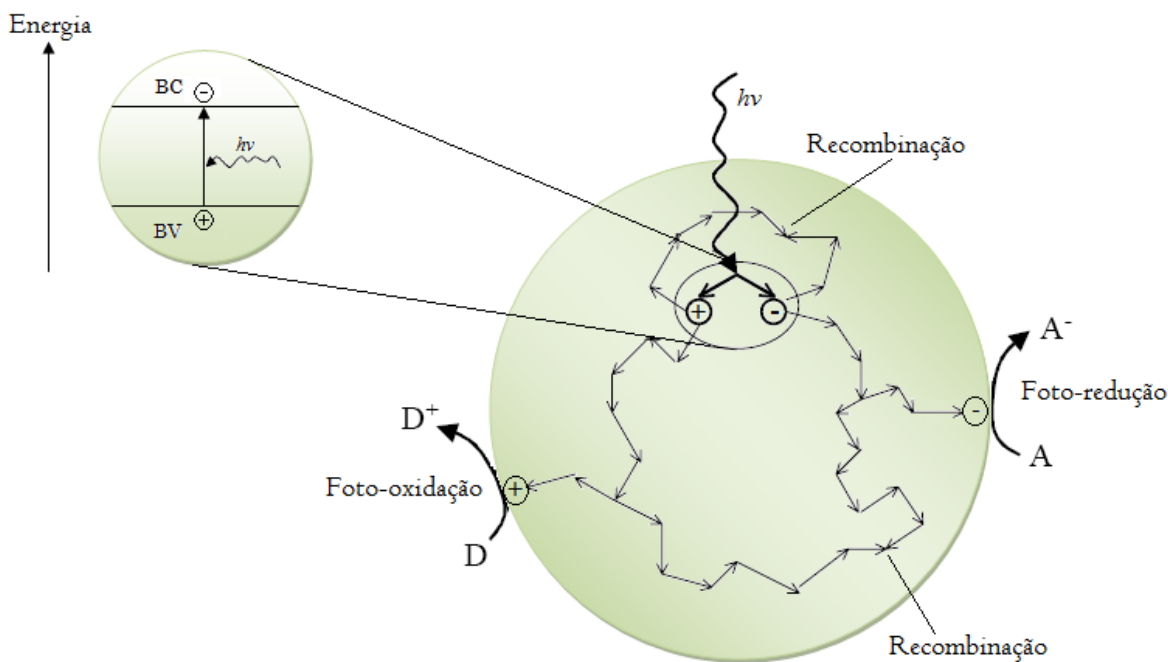
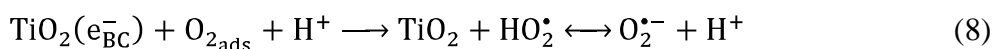


Figura 29 – Representação do processo de geração e recombinação dos pares e_{BC}^-/h_{BV}^+ sobre a partícula de TiO_2 .

Existe ainda uma grande discussão sobre o mecanismo oxidativo, o qual pode ser realizado por ataque directo da lacuna ou mediado por radicais HO^\bullet na sua forma livre adsorvida. O caminho oxidativo conduz, em muitos casos, à completa mineralização de um substrato orgânico formando o CO_2 e H_2O . Geralmente, o oxigénio dissolvido é o aceitador de electrões, o qual é transformado no anião radical superóxido e pode conduzir à formação adicional de HO^\bullet (Litter *et al.*, 1999).

Reacção entre o electrão foto-gerado na banda de condução e o oxigénio adsorvido:



Reacção entre o electrão foto-gerado na banda de condução e o grupo HO_2^\bullet e formação do H_2O_2 :



O H_2O_2 formado pode gerar radicais hidroxilo conforme as reacções que se seguem:



3.3.4. Cinética do processo de fotocatalise heterogénea

Segundo inúmeros autores (Hoffman *et al.*, 1995, Fox 1993, Matthews 1988, Wang 1999) a adsorção de compostos químicos na superfície dos semicondutores segue a isotérmica de adsorção de Langmuir. A velocidade de degradação de compostos químicos por fotocatalise heterogénea segue o modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (L-H) (Hoffman *et al.*, 1995, Fox 1993, Matthews 1988, Wang 1999).

A isotérmica de adsorção de Langmuir assume que, em equilíbrio, a adsorção não pode ir além do recobrimento de uma monocamada. Todos os sítios de adsorção têm igual afinidade pelo adsorvato e a superfície é uniforme. A capacidade de uma molécula ser adsorvida é independente da ocupação dos sítios vizinhos.

Com estas suposições, a fracção de cobertura (θ) está relacionada com a concentração do substrato (C) e com a constante aparente de equilíbrio de adsorção (K_{eq}), conforme a equação seguinte.

$$\theta = \frac{K_{eq}C}{(1+K_{eq}C)} \quad (12)$$

A velocidade de degradação fotocatalítica obedecerá à seguinte equação:

$$r = \frac{-dC}{dt} = k\theta = \frac{kK_{eq}C}{1+K_{eq}C} \quad (13)$$

onde k é a constante aparente de velocidade.

Para baixas concentrações de substrato, a equação 13 pode ser simplificada numa equação de pseudo-primeira ordem:

$$r = \frac{-dC}{dt} = \frac{kK_{eq}C}{1+K_{eq}C} = kK_{eq}C = k_1C \quad (14)$$

onde k_1 é a constante cinética aparente de 1ª ordem.

Por outro lado, para elevadas concentrações de substrato a equação 13 pode ser simplificada numa equação de ordem zero:

$$r = \frac{-dC}{dt} = \frac{kK_{eq}C}{1+K_{eq}C} = k_0 \quad (15)$$

onde k_0 é a constante cinética aparente de ordem zero.

3.3.5. Parâmetros que influenciam a fotocatalise heterogénea

Os parâmetros que influenciam de forma decisiva a eficiência de degradação dos compostos orgânicos em sistemas fotocatalíticos são a dosagem do catalisador utilizado, a concentração inicial dos contaminantes, a radiação incidente utilizada na excitação do semiconductor, o comprimento de onda da radiação, a temperatura do sistema, o oxigénio dissolvido e a influência do pH.

3.3.5.1. Dosagem do catalisador

A velocidade de reacção inicial é em geral directamente proporcional à massa m do catalisador (figura 5). No entanto, acima de um determinado valor de m , a velocidade de reacção torna-se independente de m . Este limite depende da geometria e das condições de trabalho do foto-reactor e corresponde à quantidade máxima de TiO_2 em que todas as partículas estão totalmente expostas à iluminação (Herrman, 1999). Para quantidades elevadas de catalisador, a turbidez da suspensão inibe a penetração da radiação no reactor (Tariq *et al.*, 2006). Além disso, o aumento da quantidade de TiO_2 na suspensão aumenta a agregação das partículas, diminuindo assim, a área superficial de sítios reactivos e ainda, aumenta o espalhamento da luz impedindo a sua passagem para o interior da suspensão (Toor *et al.*, 2006). Portanto, a quantidade óptima experimental de TiO_2 deve ser determinada para evitar excesso de catalisador e assegurar a absorção total dos fotões (Herrman, 1999).

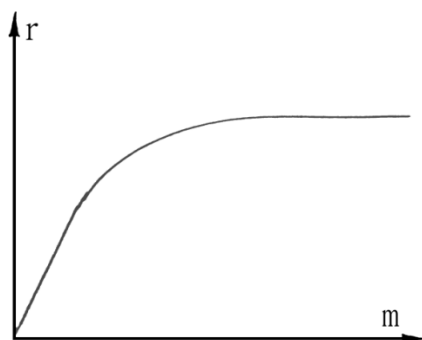


Figura 30 – Variação da velocidade da reacção em função da massa do catalisador
(adaptado de Herrman, 1999).

3.3.5.2. Concentração inicial dos contaminantes

A velocidade de oxidação fotocatalítica varia com a concentração inicial do contaminante orgânico. Inicialmente, a velocidade aumenta com o aumento da concentração de substrato, até atingir um valor crítico, a partir do qual a velocidade de degradação torna-se independente da concentração inicial do contaminante. Este facto resulta da saturação da superfície da partícula semicondutora pelas moléculas de contaminante (Vohra *et al.*, 1993), isto para altas concentrações de contaminante.

3.3.5.3. Radiação incidente

A figura 6 mostra a influencia da intensidade da radiação sobre a velocidade de reacção (Romero *et al.*, 1999). O aumento da intensidade da luz resulta no aumento da velocidade de fotodegradação de compostos orgânicos. Para baixas intensidades, ocorre uma dependência linear. À medida que a intensidade aumenta, este comportamento não se mantêm, e a velocidade de degradação passa a ser função da raiz quadrada da intensidade da luz, se a intensidade continuar a aumentar a velocidade da reacção torna-se constante e independente da quantidade de fótons que incide sobre o reactor, devido à recombinação dos pares e_{BC}^-/h_{BV}^+ (Herrman, 1999).

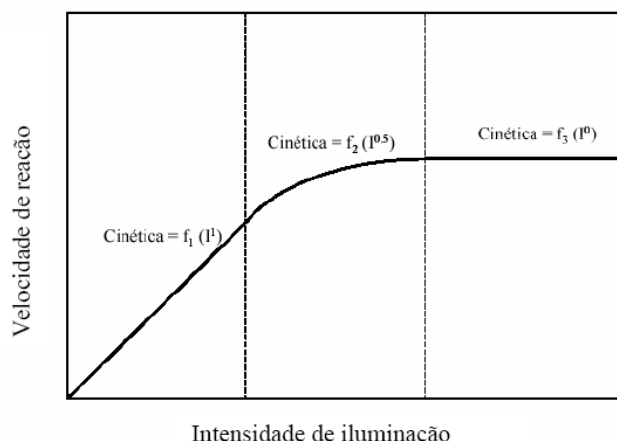


Figura 31 – Variação da velocidade de reacção em função da intensidade de iluminação (adaptado de Romero *et al.*, 1999).

3.3.5.4. Comprimento de onda

A variação da velocidade de reacção em função do comprimento de onda segue o espectro de absorção do catalisador (figura 7). O ponto de inflexão da curva corresponde à energia de “band gap” do semiconductor. Para o TiO₂ o valor da energia da “band gap” é de 3,2 eV, o que requer radiações com comprimentos de onda menor ou igual a 384 nm (região UV-próximo, UV-A) para que ocorra a excitação electrónica do semiconductor. Além disso, é importante verificar que as espécies presentes não absorvam a radiação a fim de que, idealmente, ela seja exclusivamente destinada para a fotoactivação do catalisador (Herrman, 1999).

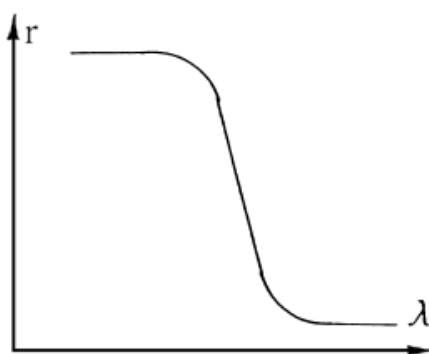


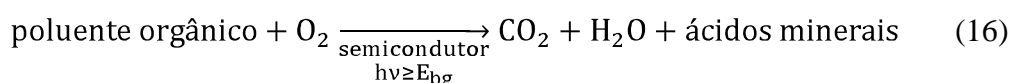
Figura 32 – Variação da velocidade de reacção em função do comprimento de onda (adaptado de Herramn, 1999).

3.3.5.5. Temperatura

Devido à activação fotónica, os sistemas fotocatalíticos não necessitam de aquecimento e são realizados à temperatura ambiente. A temperatura óptima é geralmente entre 20° e 80° C (Herrman, 1999).

3.3.5.6. Oxigénio dissolvido

O oxigénio desempenha um papel fulcral nas reacções fotocatalíticas, por isso, a fotomineralização só ocorrerá na presença de O₂ de acordo com a equação seguinte (Mills *et al.*, 1997).



O oxigénio molecular dissolvido é altamente electrofílico e, portanto, um aumento da sua concentração reduz desfavoravelmente a recombinação dos pares e_{BC}^-/h_{BV}^+ . Mas concentrações mais elevadas resultam na desaceleração da velocidade da reacção, o que poderia ser atribuído ao facto da superfície do TiO₂ tornar-se altamente hidroxilado a ponto de inibir a adsorção dos poluentes em sítios activos.

3.3.5.7. Influência do pH

O pH da solução aquosa é um parâmetro importante na degradação fotocatalítica de compostos orgânicos, devido ao facto do pH afectar o TiO₂, incluindo a carga das partículas, o tamanho dos agregados e as posições das bandas de condução e de valência (Mills *et al.* 1997).

O ponto de carga zero (pcz) das partículas dos semicondutores é definido como o pH no qual as concentrações dos grupos protonados e desprotonados são iguais, isto é, $\text{pH}_{\text{pcz}} = \frac{1}{2} (\text{pK}_1 + \text{pK}_2)$. O pH_{pcz} do TiO₂ é 6,25. Isto significa que para valores de pH inferiores ao pH_{pcz} , a superfície do TiO₂ está positivamente carregada (equação 17) e para valores de pH superiores ao pH_{pcz} a superfície do TiO₂ está negativamente carregada (equação 18) (Piscopo *et al.*, 2001).



Assim, o pH influencia a eficiência da reacção fotocatalítica devido a possíveis interacções electrostáticas entre a superfície do TiO_2 e o poluente orgânico na solução.

3.3.6. Aumento da eficiência fotocatalítica

A fotocatalise heterogénea é considerada uma tecnologia solar emergente e ambientalmente sustentável, pelo facto de poder utilizar a luz solar como fonte de fotões para activar o catalisador. No entanto, devido à largura da “band gap”, o TiO_2 é somente activado na região do UV (figura 8) que corresponde a cerca de 7% do espectro solar recebido na superfície terrestre.

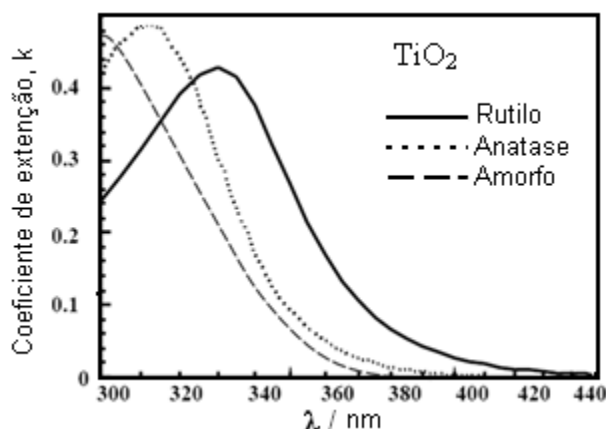


Figura 33 – Espectro de absorção do TiO_2 (*adaptado de CIEMAT-PSA, 2007*).

3.3.6.1. Dopagem

O aumento da actividade fotocatalítica pode ser alcançado através da adição de impurezas no sistema, este processo é designado por dopagem. As funções dos dopantes são gerar novos níveis de energia e inibir a recombinação dos pares e_{BC}^-/h_{BV}^+ aumentando a velocidade de separação e, por conseguinte, a eficiência do processo fotocatalítico (figura 9), sem entretanto, modificar a estrutura do semiconductor, o que resulta numa maior absorção de luz visível.

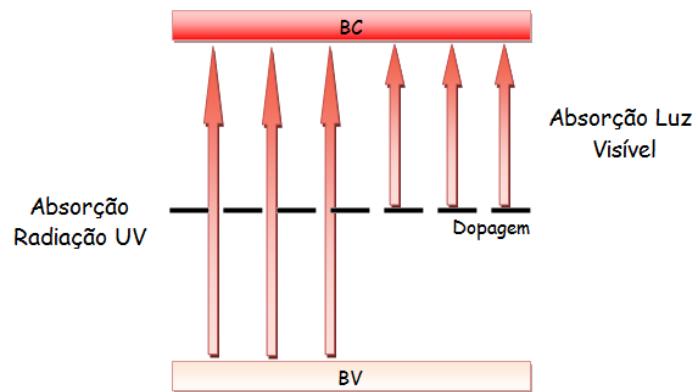


Figura 34 – Dopagem do TiO₂.

O estudo da dopagem do dióxido de titânio com metais de transição é actualmente uma área de intensa investigação. Os iões metálicos dopantes podem actuar como armadilhas de electrões ou de lacunas catiónicas e, conseqüentemente, alterar as velocidades de recombinação dos pares e_{BC}^-/h_{BV}^+ . Na realidade, esforços especiais têm sido dedicados à dopagem do TiO₂ com ferro (III). Este interesse é baseado na ideia que iões de ferro (III) actuam como armadilhas de carga superficial na rede do TiO₂, o papel dos dopantes de ferro (III) no TiO₂ é, no entanto, controverso. Existem diversos trabalhos publicados que abordam este tema.

Um trabalho publicado, em 1997, por Viswanathan e Ranjit demonstram que o papel do ião dopante é favorecer a separação dos pares e_{BC}^-/h_{BV}^+ , aumentando assim a fotoactividade. As amostras de TiO₂ dopado com ferro (III) preparadas pelo método sol-gel mostram a presença simultânea das fases rutilo e broquite, enquanto o método de co-precipitação evidencia apenas a fase anatase. A actividade fotocatalítica dos catalisadores dopados com ferro (III) poderá ser explicada em termos heterojunção formada entre as fases Fe-TiO₂ e α -Fe-TiO₂ para o catalisador derivado do método sol-gel.

Navío e seus colaboradores (1999) observaram que em algumas circunstâncias e para determinados teores de ferro (III), o dopante comporta-se como um centro de recombinação dos pares e_{BC}^-/h_{BV}^+ . O Fe-TiO₂ foi preparado pelo método de impregnação de TiO₂ com Fe(NO₃)₃·9H₂O ou Fe(acac)₃ e pelo método de sol-gel utilizando o TiCl₄ e Fe(acac)₃. Os autores concluíram que o método sol-gel era menos activo do que o TiO₂, devido ao facto dos dopantes actuarem como centros de recombinação em vez de locais

de armadilha de transferência de carga, e a presença de ferro poderá ser benéfica no caso da degradação de ácidos oligocarboxílicos devido à contribuição de complexos de ferro no processo.

Por outro lado, Wang e seus colaboradores (2003) relataram um melhoramento do rendimento quântico do TiO_2 dopado com ferro (III) que poderá ser explicado supondo que o íon ferro (III) actua predominantemente como armadilha superficial de electrões, a partir da qual estes são transferidos para o oxigénio molecular mais rapidamente do que no TiO_2 não dopado. Os autores demonstram que o desempenho das nanopartículas de TiO_2 e Fe-TiO_2 na oxidação fotocatalítica do metanol a HCHO é fortemente dependente do modo de preparação, bem como do teor de ferro. As nanopartículas de TiO_2 dopadas com ferro (III) preparadas a partir de precursores orgânicos em álcool isopropílico (0,25 e 0,5 at%) exibiram uma actividade fotocatalítica extremamente melhorada. Os autores também mencionaram que para teores superiores à quantidade óptima de dopante, os íões de ferro (III) podem actuar como centros de recombinação dos pares $e_{\text{BC}}^-/h_{\text{BV}}^+$, diminuindo a actividade fotocatalítica.

Mais tarde, em 2006, Nahar e seus colaboradores apresentaram um estudo sobre o TiO_2 dopado com ferro (III), com fase nanocristalina preparada pela calcinação de Fe_xTiS_2 ($x=0; 0,002; 0,005; 0,008; 0,01$). Foi investigada a actividade do Fe-TiO_2 na degradação do fenol, variando o teor de ferro durante a irradiação da luz UV (365 nm) e visível (405 nm e 436 nm). Os resultados mostram que a velocidade de degradação depende do teor de dopante, e que a razão molar Fe/Ti 0.005 foi a preferível na degradação do fenol sob as irradiações UV e luz visível.

Recentemente, Adán e seus colaboradores (2007) sintetizaram nanopartículas de Fe-TiO_2 (anatase) com diferentes teores de ferro (III) (entre 0,4 e 5,1 wt%), utilizando o método de microemulsão por adição de tetraisopropóxido titânio (IV) a uma emulsão contendo uma solução aquosa de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ disperso em n-heptano, utilizando o Triton X-100 como surfactante e hexanol como co-surfactante. E examinaram o seu comportamento na degradação fotocatalítica do fenol aquoso. Os resultados apresentados mostram um melhoramento na actividade fotocatalítica para dopagens até 1 wt%, o qual é atribuído à introdução de catiões Fe^{3+} na estrutura do anatase, o que resulta numa maior absorção na região do visível (400 nm).

Outros estudos têm sido publicados utilizando na dopagem do TiO₂ diferentes metais de transição tais como cobre, níquel, e o cobalto.

Colón e seus colaboradores (2006) prepararam amostras de TiO₂ dopadas com cobre pelo método de sol-gel que foram usadas na oxidação fotocatalítica do fenol. A caracterização estrutural dos catalisadores foi realizada a fim de estabelecer uma correlação entre o efeito dos ácidos sulfúrico e nítrico na solução inicial e nas propriedades do Cu-TiO₂. Colón constatou que a incorporação de íons de cobre (0,5 wt% quantidade ótima) na estrutura de TiO₂ melhorou o comportamento fotocatalítico em sistemas acidificados, sendo os sistemas sulfatados os mais favoráveis. Uma explicação possível para este facto está relacionada com a estabilização da espécie Cu₂O em TiO₂ dopado, na presença de ácido sulfúrico.

Em 2007, Amadelli e seus colaboradores apresentaram um estudo sobre nanopartículas de TiO₂ dopadas com cobalto. O Co-TiO₂ foi preparado pelo método de impregnação utilizando o acetato de cobalto como precursor. Amadelli observou que o TiO₂ dopado com cobalto foi capaz de degradar poluentes orgânicos, tais como 4-clorofenol e bisfenol A, sob irradiação UV e visível. As quantidades de cobalto entre 0,2% e 0,5% Co/TiO₂ wt% foram as que apresentaram uma melhor eficiência fotocatalítica. A medição por espectroscopia fotoelectrónica de raios-X mostrou que o cobalto foi incorporado na rede do TiO₂ como íon bivalente, sem modificar as propriedades estruturais e morfológicas do semicondutor.

No mesmo ano, Woo e seus colaboradores, sintetizaram nanopartículas de TiO₂ dopadas com Ni²⁺ através de uma reacção em fase sólida, de modo a deslocar o ponto inicial da absorção na região da luz visível (408 nm). As análises de difracção de raios-X identificam as três fases cristalinas do TiO₂. Os nanopós de TiO₂ dopados com 8 wt% Ni²⁺ consistiam em partículas esféricas com tamanhos compreendidos entre 50-300 nm. Os pós de TiO₂ dopados com Ni²⁺ mostraram uma excelente foto-oxidação na degradação de 4-clorofenol.

4. Materiais e métodos

4.1. Reagentes

- ❖ Ácido sulfanílico, [C₆H₇NO₃S], Panreac
- ❖ Dióxido de titânio na fase cristalina anatase, [TiO₂] Aldrich
- ❖ Nitrato de cobalto (II) hexahidratado, [Co(NO₃)₂.6H₂O], Riedel-de Haën
- ❖ Nitrato de cobre (II) trihidratado, [Cu(NO₃)₂.3H₂O], Riedel-de Haën
- ❖ Nitrato de ferro (III) nonahidratado, [Fe(NO₃)₃.9H₂O], Riedel-de Haën
- ❖ Nitrato de níquel (II) hexahidratado, [Ni(NO₃)₂.6H₂O], AnalaR

4.2. Material

4.2.1. Preparação do catalisador

- ❖ Agitador basculante, JPSelecta
- ❖ Almofariz de ágata
- ❖ Agitadores vortex, JPSelecta
- ❖ Centrifuga, Hermle Z300
- ❖ Estufa com circulação de ar, Memmert
- ❖ Mufla, Carbolite

4.2.2. Caracterização

- ❖ Microscópio electrónico de varrimento, Hitachi S-2700
- ❖ Metalizador a ouro, Emitech K550
- ❖ Analisador elementar de energia dispersiva de raios-X, Link oxford - 6074
- ❖ Suportes de amostras para MEV
- ❖ Difractómetro de raios-X, Rigatu DMax III/C
- ❖ Porta-amostras de vidro para DRX 0.5 mm

4.2.3. Degradação fotocatalítica

- ❖ Lâmpadas de UV, 12W, 254/365 nm, Vilber Lourmat
- ❖ Placas de agitação, JPSelecta
- ❖ Centrifuga, Hermle Z300
- ❖ Tubos de Centrifuga (50 mL)

4.3. Método de dopagem do catalisador

A impregnação é um método de preparação englobado na categoria da deposição. Neste método coloca-se em contacto um sólido com um líquido que contém componentes que serão depositados na superfície do sólido. Durante a impregnação ocorrem vários processos:

- adsorção selectiva dos espécimes (carregados ou não) por forças Coulomb, Van der Waals ou ligações de hidrogénio;
- troca iónica entre a superfície carregada e o electrólito;
- polimerização/despolimerização dos espécimes (moléculas ou iões) ligados a superfícies;
- dissolução parcial da superfície do sólido.

O tipo de produto depende da natureza de ambos os reagentes (o líquido e a superfície sólida) e das condições da reacção. Os principais parâmetros que afectam o líquido são o pH, a natureza do solvente, e a concentração das substâncias dissolvidas. O primeiro parâmetro afecta a ionização e, em muitos casos, a natureza dos iões que contêm os elementos activos. O segundo e terceiros parâmetros afectam a solvatação.

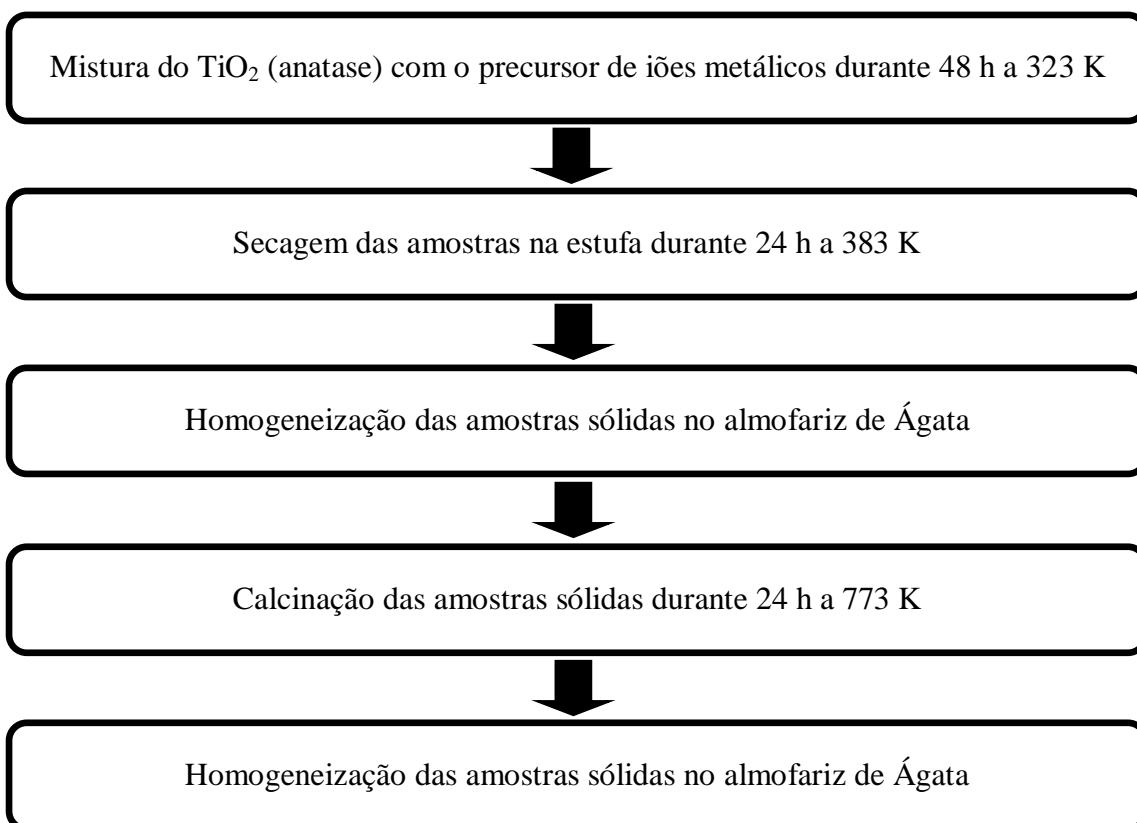
As principais propriedades do sólido são a textura, a natureza dos grupos funcionais (por exemplo, o número e a força dos centros ácidos e básicos e o ponto isoeléctrico), a presença de iões que não fazem troca iónica e a reactividade (dissolução da superfície em soluções ácidas e básicas).

No processo de impregnação os seguintes factores devem ser tomados em conta:

- As propriedades do líquido nos poros são diferentes das medidas na estrutura cristalina;
- O equilíbrio entre o líquido e o sólido é estabelecido lentamente e mesmo a distribuição dos espécimes ligados dentro dos poros é difícil de atingir;
- A deposição envolve diferentes tipos de interacção como foi descrito anteriormente.

A impregnação pode ser feita por vários processos sendo um deles o método de impregnação por saturação ou excesso de solução. Neste caso o líquido em excesso é eliminado por evaporação ou secagem. A quantidade depositada depende da relação sólido/líquido e a deposição é um processo lento, requerendo várias horas ou dias. Pode ocorrer uma reestruturação extensa da superfície. Porém, este método permite que a distribuição das espécies seja bem controlada e podem ser obtidas altas dispersões, resultando melhor se estiverem envolvidas interacções ião/sólido (Haber et al., 1995).

Os catalisadores foram preparados por impregnação (Bickley et al., 1992) das amostras comerciais de TiO₂ (anatase) segundo o procedimento:



4.4. Técnicas utilizadas na caracterização estrutural e morfológica

A caracterização estrutural e morfológica de uma amostra policristalina passa pela determinação da fase ou fases cristalinas presentes, determinação das dimensões da célula unitária, grau de homogeneidade e possíveis variações à estequiometria induzida.

4.4.1. Difracção de raios-X

A técnica de difracção de raio-X usada no presente trabalho possibilita a identificação de fases cristalinas a partir de um volume reduzido de amostra, a determinação dos parâmetros de rede e tamanho de cristalito.

A identificação das fases é efectuada com auxílio do padrão do banco de dados PDF #21-1272. A partir dos picos de difracção, os parâmetros de rede (a=b, c) são obtidos após refinamento.

O tamanho de cristalito (D) pode ser calculado conhecendo-se a largura do pico a meia altura e usando-se a fórmula de Scherer:

$$D = \frac{0,9 \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad (19)$$

onde B é a largura a meia altura em radianos, λ o comprimento de onda da radiação incidente, θ é o ângulo de Bragg.

4.4.1.1. Realização experimental

Um pó ideal para análise por DRX de pós consiste num grande número de pequenos cristalitos orientados aleatoriamente. Sendo assim, quando o feixe monocromático de raios-X incide no aglomerado policristalino, qualquer plano reticular assume todas as orientações possíveis relativamente ao feixe incidente. Desse modo ocorre sempre um ângulo tal que satisfaça a condição de Bragg.

Assim, na preparação das amostras a estudar deu-se particularmente atenção às moagens em almofariz de ágata de forma a obter-se um pó fino e regular.

As amostras foram compactadas manualmente em suportes de quartzo. Utilizou-se um difractómetro de raios-X de marca Rigaku modelo D/Max, III de goniómetro horizontal com monocromador situado entre a amostra e o detector. No tubo de radiação utilizou-se uma ampola de cobre de radiação $\text{K}\alpha$. A calibração fez-se com um padrão de silício. O registo dos difractogramas foi efectuado para valores de 2θ entre -10 e 90° . Os difractogramas obtidos no aparelho de raios-X foram tratados no *software* JADE 6.5.

4.4.2. Microscopia electrónica de varrimento

É importante examinar as amostras policristalinas por microscopia electrónica para caracterizar a sua morfologia e homogeneidade; as possibilidades analíticas disponíveis nos microscópios electrónicos modernos podem possibilitar a identificação das composições superficiais de diferentes cristalitos.

A base desta técnica consiste no bombardeamento da amostra sólida por um feixe de electrões de alta energia. Da interacção deste feixe de electrões com a superfície da amostra resulta dispersão de um feixe de raios-X e a emissão de um feixe de electrões secundários de baixa energia.

4.4.2.1. Realização experimental

A preparação das amostras (figura 10) começa na montagem dos pós em porta amostras de alumínio marcadas e colocadas num evaporador de ouro para metalização dos pós.

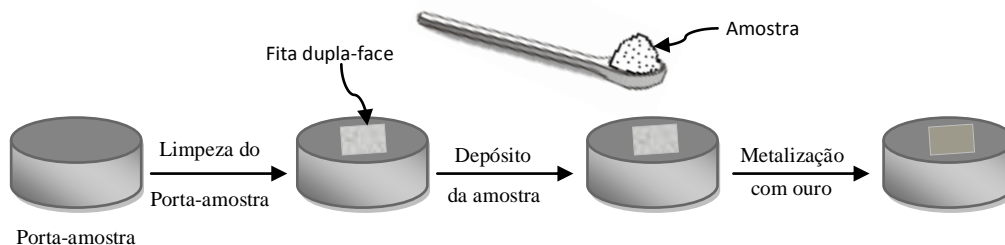


Figura 35 – Preparação das amostras.

Utilizámos um microscópio electrónico Hitachi modelo S-2700 acoplado a um analisador elementar de energia dispersiva de raios-X Link Oxford, modelo 6074. As ampliações utilizadas foram de 30.000 vezes.

4.4.3. Análise elementar por energia dispersiva de raios-X

A composição química à superfície de cada óxido preparado pode ser determinada por energia dispersiva de raios-X, EDRX.

Os resultados são sempre relativos à superfície e as microanálises pontuais quantitativas efectuadas em várias zonas da mesma amostra não devem indicar variações significativas nas intensidades relativas dos picos de raios-X característicos dos vários elementos constituintes dos compostos em estudo.

4.4.3.1. Realização experimental

O microscópio electrónico de varrimento utilizado por nós está ligado a um analisador elementar de energia dispersiva de raios-X, com uma área de determinação de 10 mm² e janela de detector ATW2.

As amostras foram homogeneizadas num almofariz de ágata de forma a obter um pó fino e regular, posteriormente foram colocadas num pastilhador e prensadas a 8 toneladas durante um minuto. As pastilhas resultantes foram colocadas num porta-amostras como mostra na figura 11 e analisadas no EDRX.

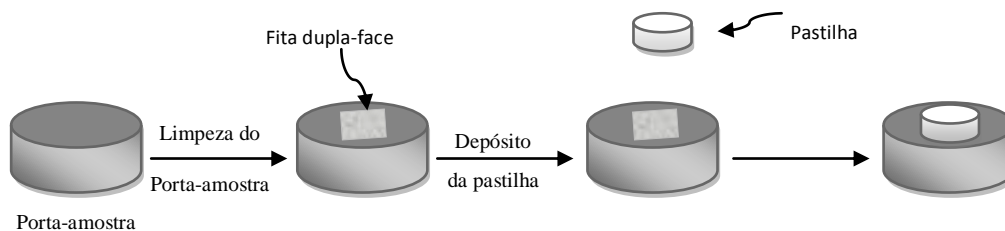


Figura 36 – Preparação da pastilha.

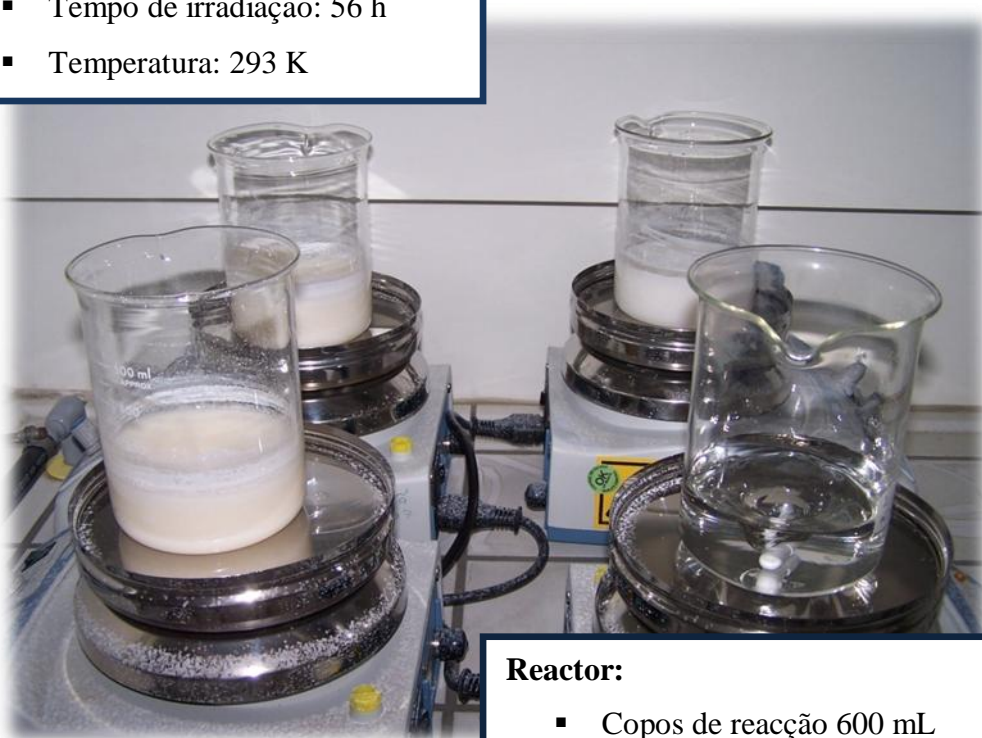
O alumínio (porta-amostras), o silício (contaminante normal do manuseamento dos pós) e elementos constituintes da cola utilizada para fixar os pós nos porta-amostras surgem com frequência nos resultados observados.

4.5. Degradação Fotocatalítica

4.5.1. Degradação do ácido sulfanílico sob irradiação UV com um comprimento de onda de 365 nm

Condições experimentais:

- [Ácido Sulfanílico]= 0.050 g/L
- [Catalisador]= 2 g/L
- pH=3.4
- Tempo de irradiação: 56 h
- Temperatura: 293 K



Reactor:

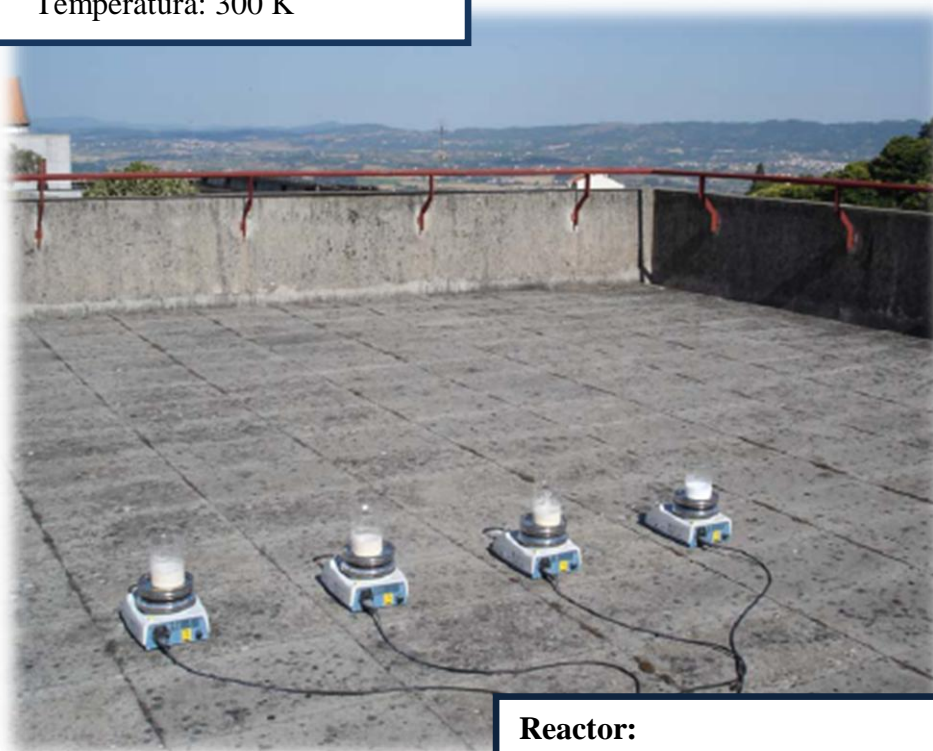
- Copos de reacção 600 mL
- Lâmpada de luz UV (12 W)
- Placas de agitação (500 rpm)

4.5.2. Degradação do ácido sulfanílico sob luz solar

Os ensaios foram realizados num reactor fotoquímico de bancada, equipado com agitação magnética e com abertura superior. Os estudos foram efectuados nos dias 20, 24, 25 e 26 de Junho entre as 11h e 17h.

Condições experimentais:

- [Ácido Sulfanílico]= 0.050 g/L
- [Catalisador]= 2 g/L
- pH=3.4
- Tempo de irradiação: 6 h
- Temperatura: 300 K



Reactor:

- Copos de reacção 600 mL
- Placas de agitação (500 rpm)

5. Resultados e discussão

5.1. Caracterização dos catalisadores de TiO₂ anatase dopados com metais de transição

5.1.1. Análise elementar por energia dispersiva de raios-X

Tendo em conta as massas usadas, determinou-se o valor esperado para cada dopagem através do cálculo da percentagem molar de dopantes na rede do catalisador.

Tabela 16 – Amostras de TiO₂ na fase anatase dopado com ferro (III)
(percentagem molar à superfície do catalisador).

Massa de ferro (III) na solução / g	Valor teórico _{máx.} / %		Valor AE / %		Óxido obtido
	Fe ³⁺	Ti ⁴⁺	Fe ³⁺	Ti ⁴⁺	
0,1 Fe ³⁺	1.41	98.59	0.77 (58,5)	99.23 (7,9)	Fe _{0.0077} Ti _{0.9923} O ₂
0,5 Fe ³⁺	6.67	93.33	0.69 (65,9)	99,31 (8,0)	Fe _{0.0069} Ti _{0.9931} O ₂
1,0 Fe ³⁺	12.51	87.49	0,69 (64,7)	99,31 (7,9)	Fe _{0.0069} Ti _{0.9931} O ₂

Tabela 17 – Amostras de TiO₂ na fase anatase dopado com cobalto (II)
(percentagem molar à superfície do catalisador).

Massa de cobalto (II) na solução / g	Valor teórico _{máx.} / %		Valor AE / %		Óxido obtido
	Co ²⁺	Ti ⁴⁺	Co ²⁺	Ti ⁴⁺	
0,1 Co ²⁺	1,34	98,66	0,37 (43,0)	99,62 (9,10)	Co _{0.0038} Ti _{0.9962} O ₂
0,5 Co ²⁺	6,34	93,66	0,32 (49,0)	99,67 (10,3)	Co _{0.0033} Ti _{0.9967} O ₂
1,0 Co ²⁺	11,93	88,07	0,37 (53,0)	99,79 (9,9)	Co _{0.0021} Ti _{0.9979} O ₂

Tabela 18 – Amostras de TiO₂ na fase anatase dopado com níquel (II)
(percentagem molar à superfície do catalisador).

Massa de níquel (II) na solução / g	Valor teórico _{máx.} / %		Valor AE / %		Óxido obtido
	Ni ²⁺	Ti ⁴⁺	Ni ²⁺	Ti ⁴⁺	
0,1 Ni ²⁺	1,34	98,66	<1	> 99	Ni _{x<0.0001} Ti _{0x>0.9999} O ₂
0,5 Ni ²⁺	6,34	93,66	0,29 (69,0)	99,88 (19,0)	Ni _{0.0012} Ti _{0.9988} O ₂
1,0 Ni ²⁺	11,93	88,07	0,17 (73,0)	99,89 (18,1)	Ni _{0.0011} Ti _{0.9989} O ₂

Tabela 19 – Amostras de TiO₂ na fase anatase dopado com cobre (II)
(percentagem molar à superfície do catalisador).

Massa de cobre (II) na solução / g	Valor teórico _{máx.} / %		Valor AE / %		Óxido obtido
	Cu ²⁺	Ti ⁴⁺	Cu ²⁺	Ti ⁴⁺	
0,1 Cu ²⁺	1,24	98,76	0,23 (54,0)	99,82 (21,1)	Cu _{0.0018} Ti _{0.9982} O ₂
0,5 Cu ²⁺	6,34	93,66	0,27 (65,0)	99,87 (20,0)	Cu _{0.0013} Ti _{0.9987} O ₂
1,0 Cu ²⁺	11,93	88,07	0,22 (59,0)	99,79 (20,1)	Cu _{0.0021} Ti _{0.9979} O ₂

Os valores obtidos através do cálculo da percentagem molar dos cátions na solução seriam os valores apresentados nas tabelas como “valor teórico_{máx.} / %” se a migração destes fosse completa e homogênea. No entanto, não se espera que a migração catiónica para dentro da rede e consequente saída do Ti⁴⁺ seja completa (na dopagem por impregnação foram utilizados temperaturas baixas para não ocorrer o aumento do tamanho do cristalito, o que dificulta a difusão iónica)

5.1.2. Análise de pós por difracção de raios-X

Nas figuras 12 a 15 mostram-se os diagramas comparativos Difracção de raios-X das amostras dopadas com os diferentes cátions metálicos. Os diagramas de DRX das amostras de TiO₂ dopado com os diferentes cátions e as fichas de PDF #21-1272 (*Difraction Index*) consultadas são apresentadas no anexo I, o tamanho de cristalito encontra-se no anexo II e os parâmetros de rede com refinamento apresentam-se no anexo III.

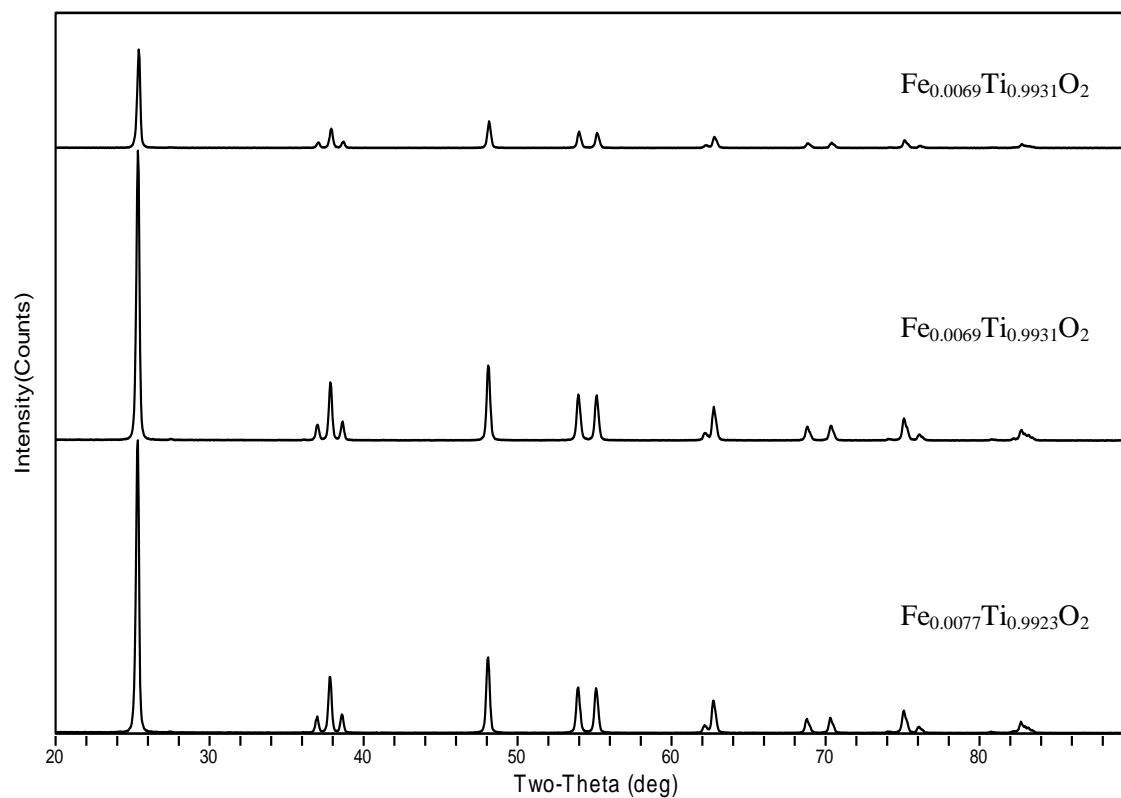


Figura 37 – Difractograma das amostras de $\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$.

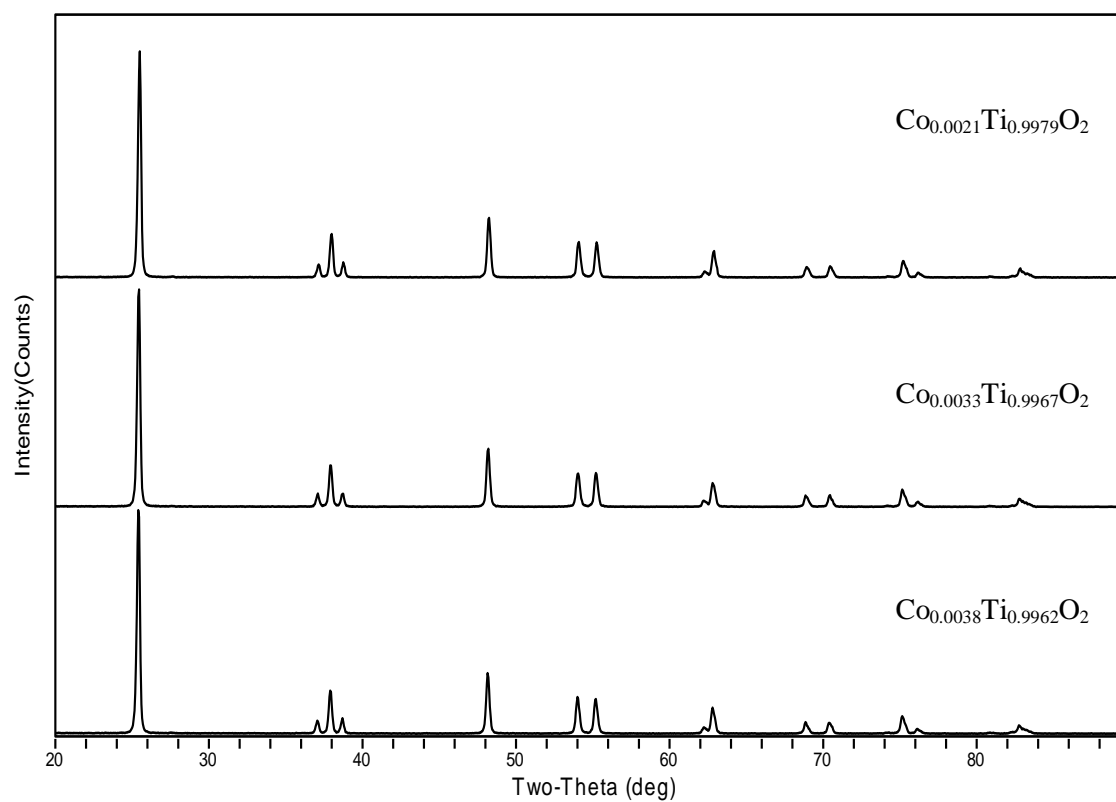


Figura 38 – Difractograma das amostras de $\text{Co}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$.

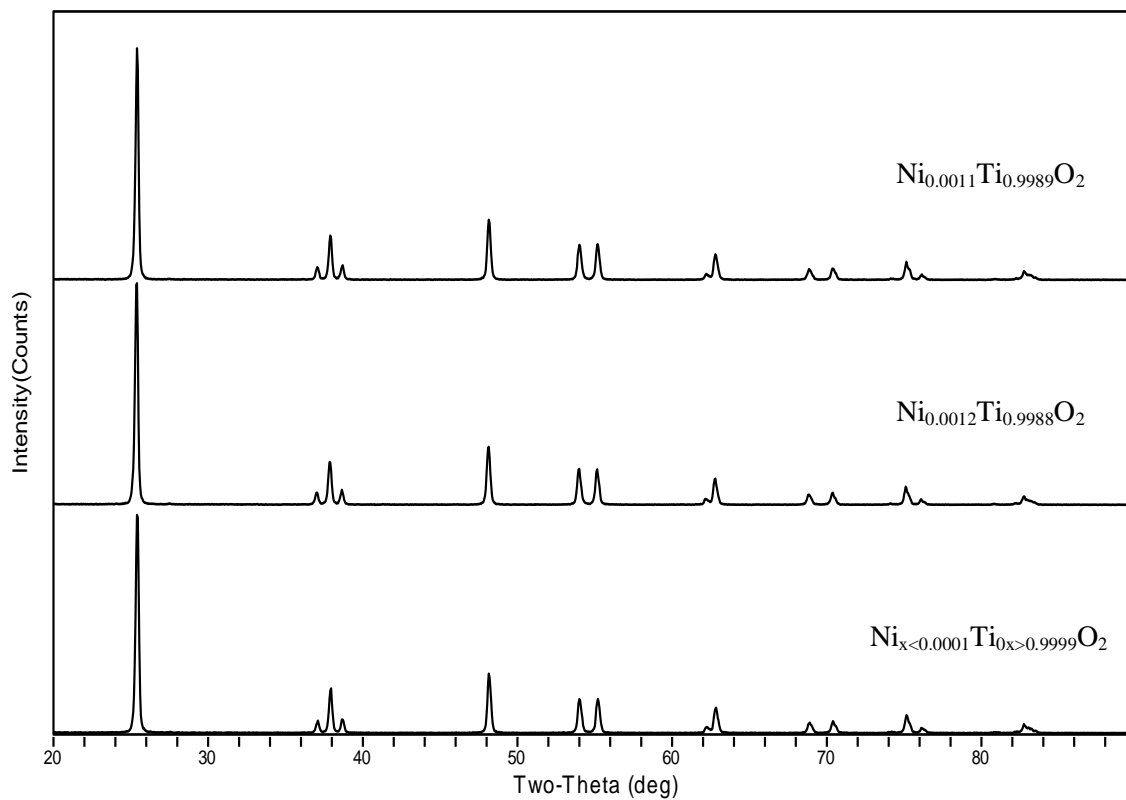


Figura 39 – Difractograma das amostras de $\text{Ni}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$.

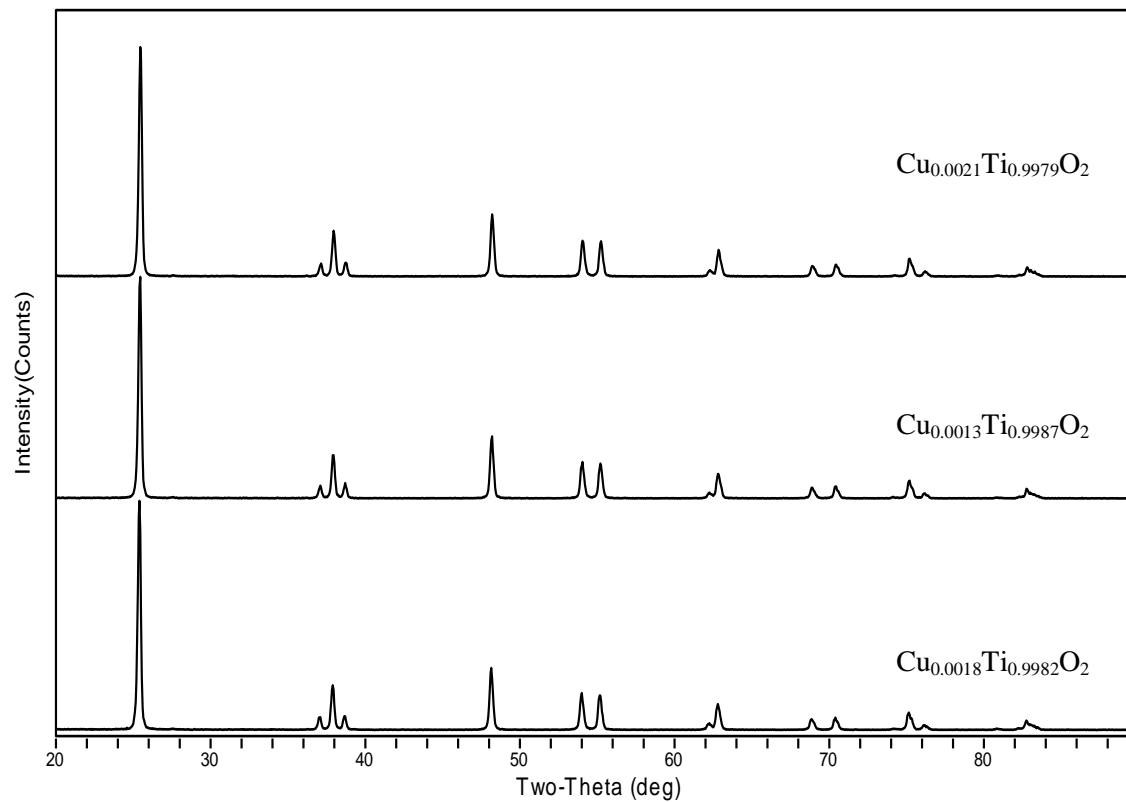


Figura 40 – Difractograma das amostras de $\text{Cu}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$.

Os difractogramas são muito parecidos e apresentam os planos característicos da estrutura anatase. Nenhuma outra fase cristalina contendo ferro (III), cobalto (II), níquel (II) ou cobre (II) foi observada, mesmo nas estequiometrias mais elevadas destes cátions.

Os difractogramas obtidos foram analisados tendo como padrão a forma anatase do TiO_2 (#21-1272) utilizando o software JADE 6.5, e determinados os parâmetros de rede a, b, e c, assim como o volume da célula unitária e tamanho de cristalito depois do refinamento dos valores obtidos. Estes dados encontram-se representados na tabela 10.

Tabela 20 – Propriedades estruturais das amostras de TiO_2 na fase anatase.

Amostra	a=b	c	Volume (Å^3)	Tamanho de cristalito*	Cor	Cor da solução
	(Å)			(nm)		
TiO₂ padrão (PDF#21-1272)	3,7852	9,5139	136,30	n.d.	Branco	-
TiO₂	3,77731	9,49867	135,53	35,9 (0,7)	Branco	Branco
0,1 Fe³⁺	3,78264	9,51008	136,07	37,1 (0,8)	Amarelo claro	Amarelo
0,5 Fe³⁺	3,78113	9,50698	135,92	36,2 (0,7)	Amarelo claro	Amarelo
1,0 Fe³⁺	3,77815	9,50142	135,63	34,3 (1,1)	Amarelo	Amarelo
0,1 Co²⁺	3,77700	9,49819	135,50	37,8 (0,6)	Azul pálido	Rosa escuro
0,5 Co²⁺	3,77646	9,49839	135,46	37,4 (0,5)	Azul pálido	Rosa escuro
1,0 Co²⁺	3,77271	9,48885	135,06	35,5 (0,5)	Azul pálido	Rosa escuro
0,1 Ni²⁺	3,77737	9,49701	135,51	35,6 (0,5)	Verde-claro	Verde
0,5 Ni²⁺	3,77986	9,50397	135,79	37,8 (0,6)	Verde-claro	Verde
1,0 Ni²⁺	3,77770	9,49981	135,57	37,3 (0,6)	Verde-claro	Verde
0,1 Cu²⁺	3,77894	9,50148	135,68	38,1 (0,6)	Bege	Azul
0,5 Cu²⁺	3,77666	9,49803	135,47	37,4 (0,6)	Bege	Azul
1,0 Cu²⁺	3,77441	9,49390	135,25	35,4 (0,5)	Bege	Azul

* de acordo com a fórmula de Scherrer; n.d.- não determinado;

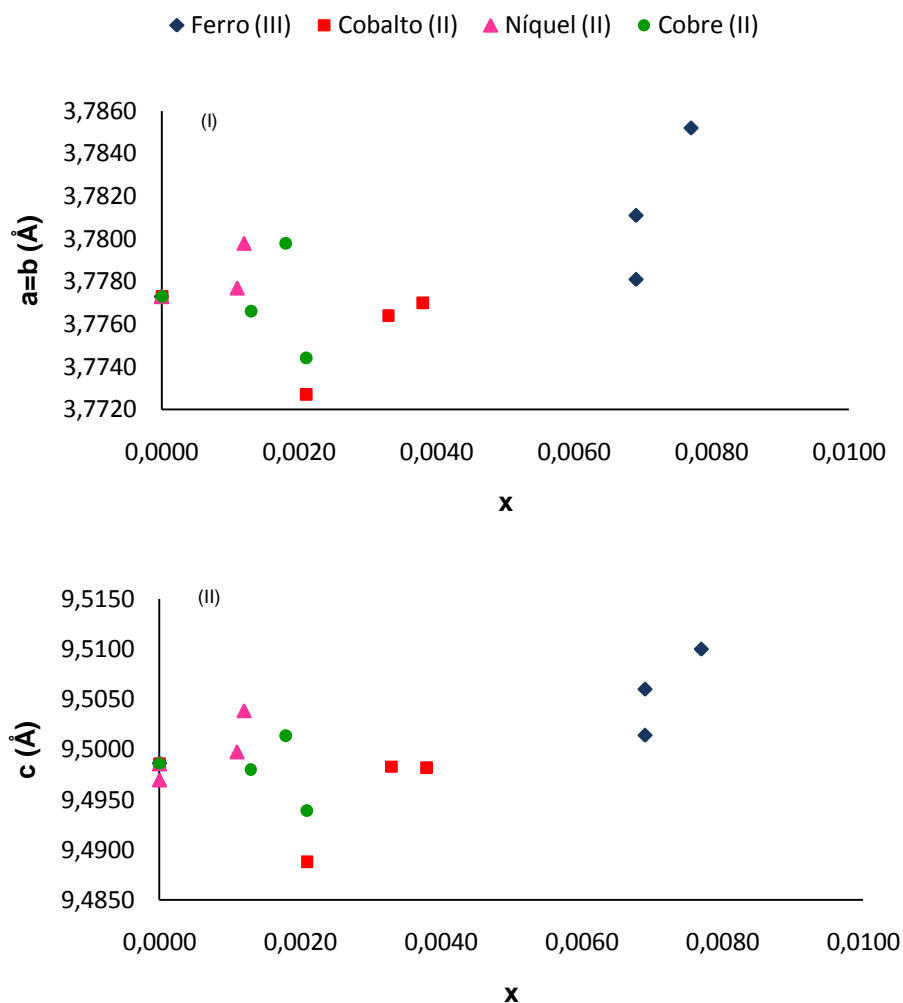


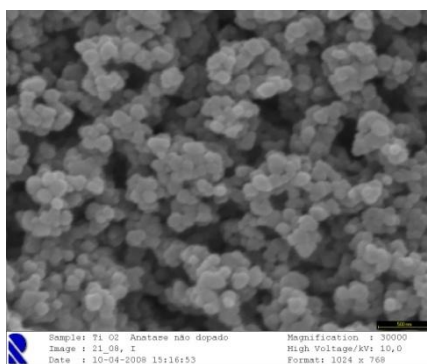
Figura 41 – Gráfico da variação dos parâmetros de rede a=b (I), c (II) em função de x nas séries $\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$, $\text{Co}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$, $\text{Ni}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ e $\text{Cu}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$.

Pela análise da tabela 10 é possível constatar que a incorporação dos catiões metálicos na estrutura cristalina induz a alterações aleatórias no tamanho de cristalito, isto é uma consequência essencialmente do método de síntese, e não propriamente da dopagem do TiO_2 . A nível da célula unitária, perante os resultados observados nos gráficos (I) e (II) verifica-se uma pequena expansão da estrutura (que afecta ambos os parâmetros de rede) com o aumento do teor dos catiões metálicos, embora a partir de um determinado valor seja observada uma pequena contracção da estrutura. Deve notar-se que a expansão/contracção da rede resulta muito provavelmente dos efeitos de compensação entre a substituição dos catiões de titânio pelos catiões metálicos, devido aos seus tamanhos atómicos (Fe^{3+} (0,64 Å), Co^{2+} (0,74 Å), Ni^{2+} (72 Å), Cu^{2+} (69 Å)) e o Ti^{4+} (0,68 Å), e a formação das lacunas de oxigénio para a neutralidade da carga (Ádan *et al.*, 2007, Wang *et al.*, 2006). Há outros autores, no entanto, que sugerem que o

aumento dos parâmetros de rede e consequente aumento do volume da célula se deve à formação de uma solução sólida e não da substituição na posição intersticial ou substitucional do Ti^{4+} na estrutura do anatase (Viswanathan et al., 1997).

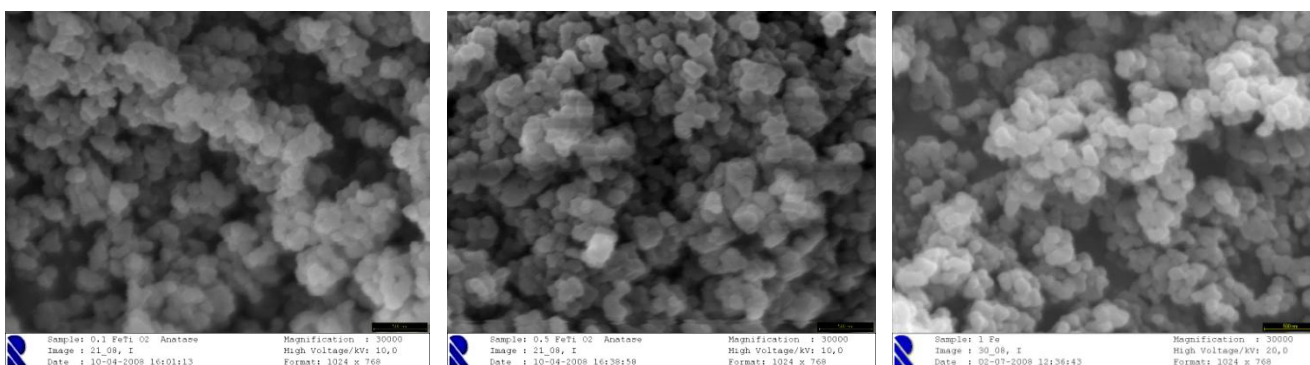
5.1.3. Microscopia electrónica de varrimento

Com o intuito de caracterizar morfológicamente os nanomateriais obtidos, realizaram-se análises por microscopia electrónica de varrimento. Nas figuras seguintes estão apresentadas as imagens dos nanopós dopados com ferro (III), cobalto (II), níquel (II), cobre (II) e do TiO_2 não dopado.



TiO_2

Figura 42 – Visão geral da superfície do TiO_2 não dopado (ampliação de 30.000 vezes).



$Fe_{0.0077}Ti_{0.9923}O_2$

$Fe_{0.0069}Ti_{0.9931}O_2$

$Fe_{0.0069}Ti_{0.9931}O_2$

Figura 43 – Visão geral da superfície dos catalisadores de TiO_2 dopado com ferro (III) (ampliação de 30.000 vezes).

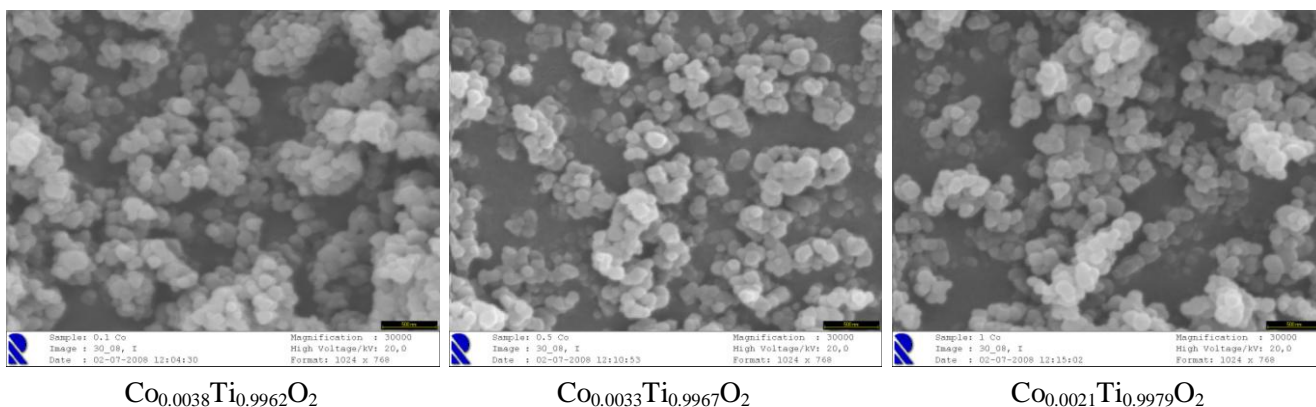


Figura 44 – Visão geral da superfície dos catalisadores de TiO_2 dopado com cobalto (II) (ampliação de 30.000 vezes).

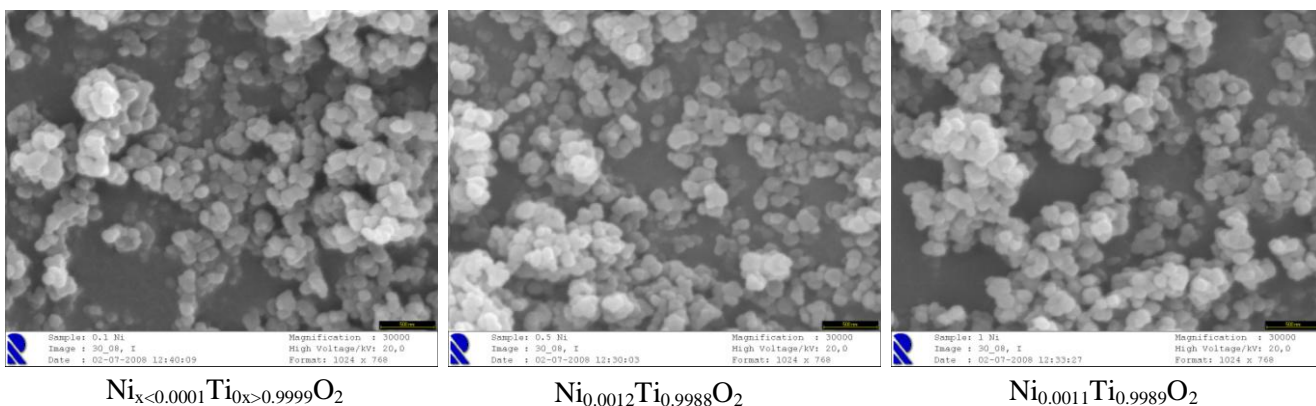


Figura 45 – Visão geral da superfície dos catalisadores de TiO_2 dopado com níquel (II) (ampliação de 30.000 vezes).

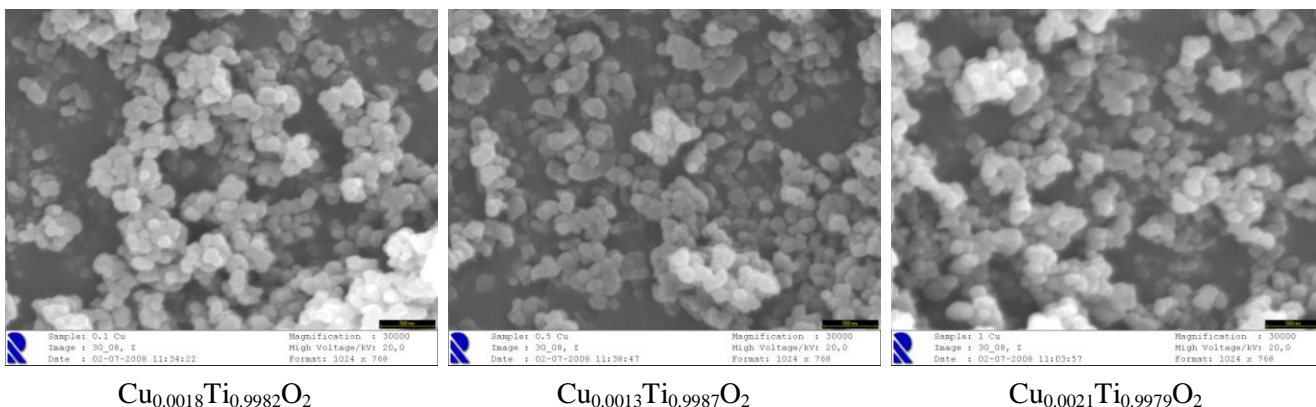


Figura 46 – Visão geral da superfície dos catalisadores de TiO_2 dopado com cobre (II) (ampliação de 30.000 vezes).

Como é possível observar nas figuras 17 a 21 os catalisadores preparados apresentam uma boa homogeneidade.

5.2. Fotocatálise heterogénea

5.2.1. Ensaios prévios para determinar as melhores condições a utilizar na degradação fotocatalítica

Visando otimizar a eficiência do processo fotocatalítico, foram efectuados alguns estudos prévios de modo a encontrar as melhores condições experimentais.

5.2.1.1. Efeito do pH na solução

O valor do pH na suspensão a tratar é um parâmetro que influencia o processo fotocatalítico. O efeito do pH no sistema heterogéneo foi investigado sob irradiação UV com um comprimento de onda de 365 nm.

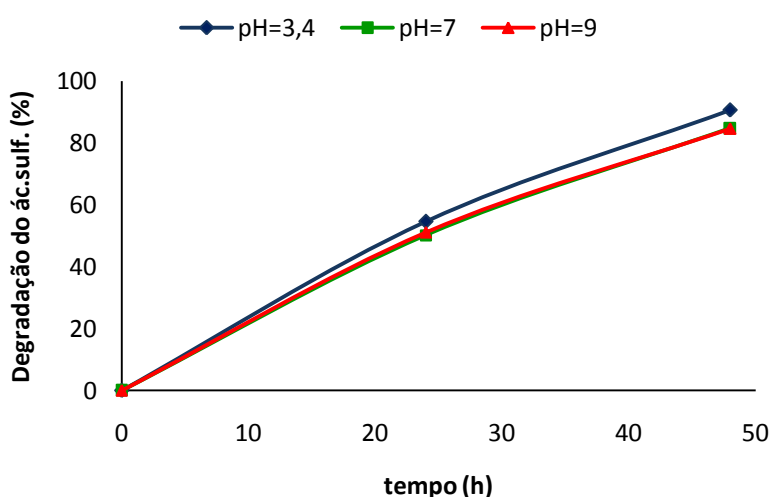


Figura 47 – Gráfico da degradação do ácido sulfanílico a diferentes pH.

Pela análise do gráfico pode verificar-se uma melhoria na degradação fotocatalítica do ácido sulfanílico quando o pH da solução é 3,4 (pH natural do ácido sulfanílico). O efeito do pH na reacção fotocatalítica pode ser explicado principalmente pelo carácter anfotérico do TiO_2 , ou seja, espécies iónicas dependentes do pH (ponto de carga zero do TiO_2 , $\text{pH}_{\text{pzc}}=6,25$). Isto significa que para valores de pH inferiores ao pH_{pzc} , a superfície do TiO_2 está carregada positivamente e para valores de pH superiores ao pH_{pzc} a superfície do TiO_2 está carregada negativamente (Piscopo et al., 2001). Por outro lado, devido à presença do grupo sulfónico na estrutura da amina, que é carregada negativamente, a solução ácida favorece a adsorção da amina à superfície do catalisador e consequentemente pode aumentar a eficiência fotocatalítica.

5.2.1.2. Dosagem de TiO_2 e concentração do ácido sulfanílico

O efeito da variação da dosagem do catalisador e da concentração do ácido sulfanílico na suspensão foi investigado sob irradiação UV com um comprimento de onda de 365 nm.

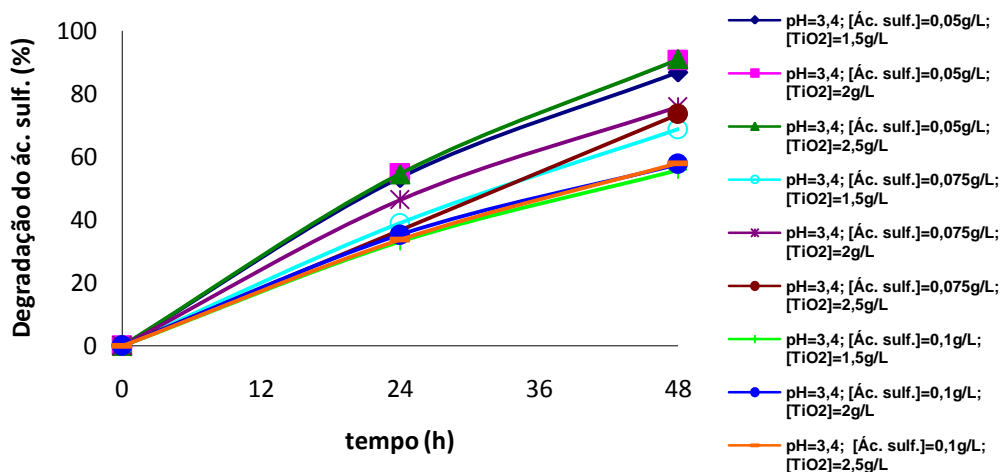


Figura 48 – Gráfico da degradação do ácido sulfanílico ao longo do tempo, variando a concentração do catalisador e do ácido sulfanílico.

Pela análise do gráfico pode observar-se que a dosagem de TiO_2 de 2,5 g/L e 2 g/L, mantendo a concentração de ácido sulfanílico constante ([Ác. sulf.]=0,050 g/L) apresentam a maior degradação. A quantidade óptima de TiO_2 deve ser 2 g/L de forma a evitar excesso de catalisador e assegurar a absorção total dos fotões. A determinação experimental da dosagem do catalisador para cada reactor de fotodegradação é muito importante. As nanopartículas catalisadas absorvem a luz incidente proporcionalmente à sua quantidade e dispersibilidade, só até um certo ponto. A partir, de uma dosagem, que é necessário determinar experimentalmente, as próprias nanopartículas em suspensão provocam uma obstrução da entrada da luz, diminuindo o efeito fotocatalítico. Por outro lado, o aumento da quantidade de TiO_2 na suspensão aumenta a agregação das partículas e sedimentação, diminuindo a área superficial de sítios reactivos. A concentração óptima de ácido sulfanílico que apresenta melhor eficiência de degradação, mantendo a dosagem de TiO_2 constante, é 0,050 g/L. Isto pode ocorrer porque a baixas concentrações de substrato existe um maior número de partículas de TiO_2 em suspensão capazes de adsorver rapidamente as moléculas da amina.

5.3. Degradação fotocatalítica do ácido sulfanílico sob irradiação UV com um comprimento de onda de 365 nm

A degradação fotocatalítica do ácido sulfanílico foi realizada no interior de uma hotte ao abrigo da luz, sob irradiação UV ($\lambda=365$ nm). Os estudos foram realizados nas condições operacionais previamente seleccionadas (pH=3,4; dosagem do catalisador=2g/L; [Ác. sulf.]=0,050 g/L. A actividade fotocatalítica da degradação do ácido sulfanílico é exibida na figura 24.

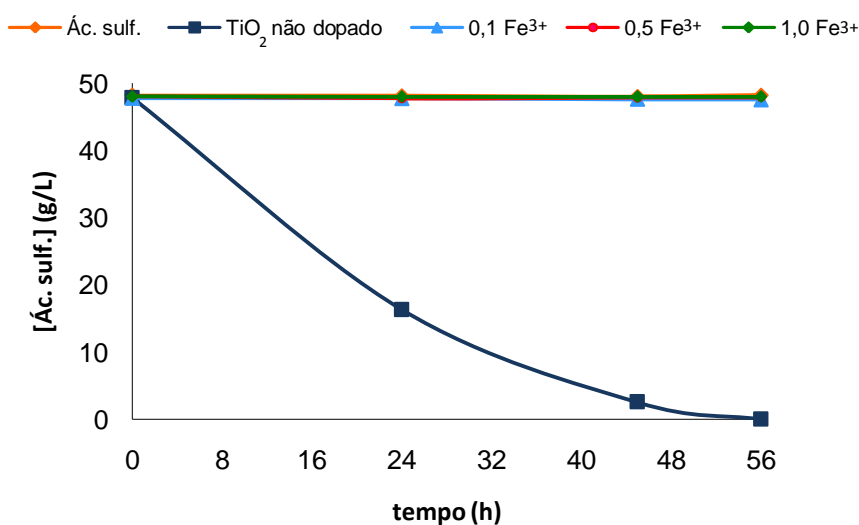


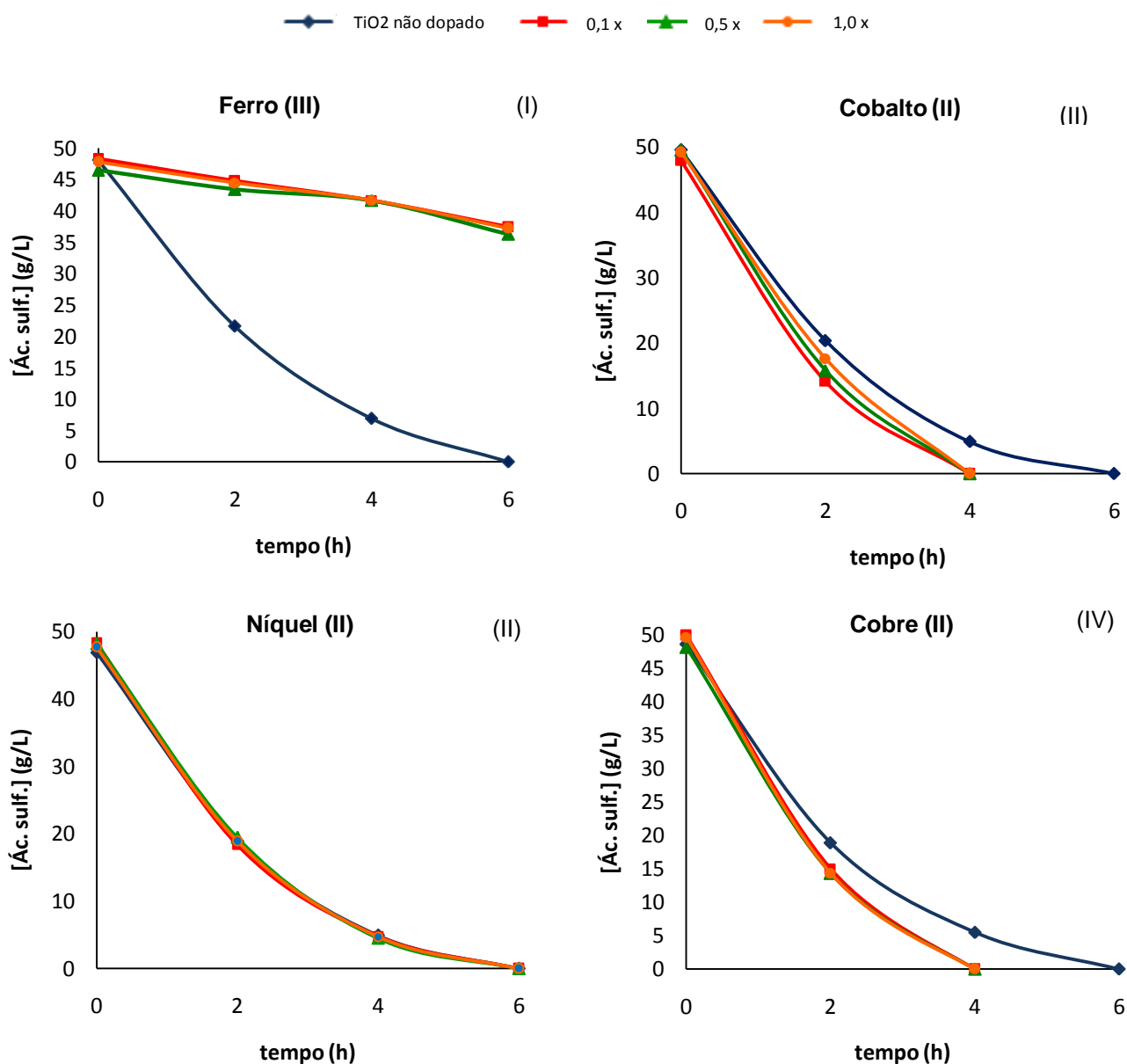
Figura 49 – Gráfico da evolução da concentração do ácido sulfanílico em função do tempo.

Pela análise do gráfico podemos observar que as amostras dopadas com ferro (III) não são degradadas sob irradiação UV com um comprimento de onda de 365 nm, evidenciando assim alteração da “band gap” dos catalisadores.

5.4. Degradação fotocatalítica do ácido sulfanílico sob luz solar

As experiências foram realizadas sob a radiação solar no terraço da Universidade da Beira Interior (Portugal) nos dias 20 (I), 24 (II), 25 (III) e 26 (IV) de Junho de 2008 sob céu completamente limpo entre as 11h e as 17h. Os estudos foram realizados nas condições operacionais previamente seleccionadas (pH=3,4; dosagem do catalisador=2g/L; [Ác. sulf.]=0,050 g/L). Nos gráficos que se seguem apresentam-se a

evolução da concentração do ácido sulfânico nos diferentes dias para os diferentes catalisadores durante 6 h.



x - Dopante

Figura 50 – Gráfico da evolução da concentração do ácido sulfânico ao longo do tempo utilizando diferentes dopantes sob radiação solar.

Tem sido demonstrado que a dopagem do dióxido de titânio com metais de transição aumenta a actividade fotocatalítica. O aumento da velocidade de degradação tem sido atribuído ao facto dos iões metálicos actuarem como armadilhas de electrões ou de

lacunas catiónicas e, conseqüentemente, alterar as velocidades de recombinação dos pares e_{BC}^-/h_{BV}^+ e abaixamento da “band gap”.

Os resultados evidenciam uma melhoria na eficiência fotocatalítica após dopagens com cobalto (II) e cobre (II). Que poderá dever-se à diminuição da “band gap” do TiO_2 com a incorporação dos catiões. Os novos níveis de energia gerados e a inibição da recombinação dos pares e_{BC}^-/h_{BV}^+ são parâmetros que vão contribuir em simultâneo para o aumento da eficiência do processo, sem entretanto modificar a estrutura do catalisador. Os resultados obtidos neste estudo estão em concordância com alguns resultados publicados (Colón *et al.*, 2006; Amadelli *et al.*, 2007).

Em contrapartida, a dopagem com ferro (III) diminui a eficiência fotocatalítica de degradação do ácido sulfanílico, provavelmente, devido ao facto do dopante comportar-se como um centro de recombinação dos pares e_{BC}^-/h_{BV}^+ . Em 1999, Navío *et al.* observaram uma diminuição da eficiência fotocatalítica para determinados teores de ferro (III) e concluíram que se poderia tratar de uma recombinação. Mais tarde, Wang *et al.* (2003) relataram um melhoramento da actividade fotocatalítica do metanol para quantidades de ferro (III) de 0,25 e 0,50 at%, no entanto, para quantidades superiores os iões de ferro (III) poderiam actuar como centros de recombinação dos pares e_{BC}^-/h_{BV}^+ , diminuindo a actividade fotocatalítica. Estes dois estudos estão em concordância com os resultados obtidos neste trabalho.

Contudo, existe alguma controvérsia, uma vez que outros autores defendem que o papel do ião ferro (III) é favorecer a separação dos pares e_{BC}^-/h_{BV}^+ . Nahar *et al.* (2006) referiram que a velocidade de degradação depende do teor de dopante, e que a razão molar Fe/Ti 0,005 foi a preferível na degradação do fenol sob as irradiações UV e luz visível. Adán *et al.* (2007) mostraram um melhoramento na degradação fotocatalítica do fenol, para dopagens até 1 wt%, o qual é atribuído à introdução de catiões ferro (III) na estrutura do anatase.

Pela análise do gráfico III, podemos constatar que os catalisadores dopados com níquel (II), não mostraram melhoramentos na eficiência fotocatalítica quando comparado com o TiO_2 não dopado, o que demonstra a conservação da “band gap”. Contudo, um trabalho publicado, em 2007, por Woo *et al.*, demonstra uma excelente

foto-oxidação na degradação de 4-clorofenol, utilizando nanopartículas de TiO_2 dopadas com 8 wt% níquel (II) obtidas através de uma reacção em fase sólida.

Os resultados obtidos neste trabalho e a literatura consultada levam à conclusão de que é possível verificar que a eficiência fotocatalítica e as quantidades óptimas de dopante dependem do método de síntese do catalisador, o que pode levar a diferentes características estruturais/electrónicas entre as diferentes amostras, e do composto a degradar.

6. Conclusão

Após análise dos resultados pode-se concluir que a incorporação dos cátions metálicos na estrutura cristalina induz a alterações aleatórias no tamanho de cristalito, isto é uma consequência essencialmente do método de síntese, e não propriamente da dopagem do TiO₂.

Além disso, a nível da célula unitária, verificou-se que a expansão/contractão da rede resulta muito provavelmente dos efeitos de compensação entre a substituição dos cátions de titânio pelos cátions metálicos, devido aos seus tamanhos atómicos (Fe³⁺ (0,64 Å), Co²⁺ (0,74 Å), Ni²⁺ (72 Å), Cu²⁺ (69 Å)) e o Ti⁴⁺ (0,68 Å), e a formação das lacunas de oxigénio para a neutralidade da carga.

Em relação à caracterização morfológica das amostras a nível de tamanho e forma dos catalisadores preparados, verificou-se uma boa homogeneidade de cristalito.

Na degradação fotocatalítica do ácido sulfanílico, os resultados obtidos neste trabalho e a literatura consultada levam, à conclusão de que é possível verificar que a eficiência fotocatalítica e as quantidades óptimas de dopante dependem do método de síntese do catalisador, o que pode levar a diferentes características estruturais/electrónicas entre as diferentes amostras, e do composto a degradar.

A principal dificuldade que surgiu durante a realização do trabalho foi a determinação do ião dopante, uma vez que a análise elementar por energia dispersiva de raios-X só trata a superfície dos materiais, que nem sempre é correspondente à rede cristalina.

Em relação a uma possível continuidade deste estudo, penso que devem ser utilizados outros métodos de síntese, nomeadamente em fase sólida, para obtenção de óxidos dopados, uma vez que estes métodos proporcionam uma determinação quantitativa correcta do material sintetizado. Devem ser realizados dopagens inferiores a 1% (em percentagem molar), uma vez que vários trabalhos publicados mostram resultados muito favoráveis nestas condições. E também devem ser estudados outros metais de transição e não metais, como sugerido por Peng *et al.*, (2008) e Zaleska *et al.*, (2008), na dopagem do TiO₂.

7. Referências bibliográficas

Adán, C., *et al.*, 2007. *Structure and activity of nanosized iron-doped anatase TiO₂ catalysts for phenol photocatalytic degradation*. Applied Catalysis B: Environmental, **72**, 11–17.

Al-Kdasi, A., *et al.*, 2005. *Treatment of textile wastewater by advanced oxidation processes – a review*. Global Nest: the Int. J., **6**, 222-230.

Amadelli, R., *et al.*, 2007. *Preparation, characterisation, and photocatalytic behavior of Co-TiO₂ with visible light response*. International Journal of Photoenergy, **2008**, 9-18.

Bickley, R. I., *et al.*, 1992. *Characterization of iron/titanium oxide photocatalysts: Part I – Structural and magnetic studies*. J. Chem. Soc. Faraday Trans, **88**, 377-383.

Byrne, J. A., *et al.*, 1998. *Immobilisation of TiO₂ powder for the treatment of polluted water*. Appl Catal B Environ., **17**, 25-36.

Carp, O., *et al.*, 2004. *Photoinduced reactivity of titanium dioxide*, Progress in Solid State Chemistry, **32**, 33–177.

Colón, G., *et al.*, 2006. *Cu-doped TiO₂ systems with improved photocatalytic activity*, Applied Catalysis B: Environmental, **67**, 41-51.

Cullity, B.D., 1978. *Elements of X-Ray Diffraction*, 2^a edição, Addison-Wesley Publishing Company, Inc.

Diebold, U., 2003. *The surface science of titanium dioxide*. Surface science reports, **48**, 53-229.

Durán, N., *et al.*, 2000. *Degradation and toxicity reduction of textile effluent by combined photocatalytic and ozonation processes*. Chemosphere, **40**, 369-373.

Evgenidou, E., *et al.*, 2005. *Photocatalytic oxidation of dimethoate in aqueous solutions*. J.Photochem. Photobiol. A: Chem., **175**, 29-38.

Feng, J., *et al.*, 2003. *Discoloration and mineralization of Reactive Red HE-3B by heterogeneous photo-Fenton reaction*. Water Res., **37**, 3776-3784.

Fox, M. A., Dulay, M. T., 1993. *Heterogeneous photocatalysis*. Chemical reviews, **93**, 341-357.

Hench, L.L., West, J.K., 1990. *The sol-gel process*. Chemical Reviews, **90**, 33-72.

Herrman, J.M., 1999. *Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants*. Catalysis Today, **53**, 115-129.

Hoffman, M.R., *et al.*, 1995. *Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis*. Chem. Rev., **95**, 69-96.

Houas, A., *et al.*, 2001. *Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water*. Appl. Catal. B: Environ., **31**, 145-157.

Huang, C.P., *et al.*, 1993. *Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment*. Waste Manage., **13**, 361-377.

Hunsberger, J. F., 1977. *Standard reduction potentials*, in: R.C. Weast (Ed.), *Handbook of Chemistry and Physics*, 58th ed., D141-144, CRC Press, Ohio.

Joseph, J. M., *et al.*, 2001. *Photoproduction of hydroxyl radicals from Fe(III)-hydroxy complex: a quantitative assessment*. J. Photochem. Photobiol., A: Chem., **146**, 67.

Konstantinou, I. K., Albanis, T.A., 2004. *TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations A review*. Applied Catalysis B: Environmental, **49**, 1-14.

- Litter, M. A., 1999. *Heterogeneous photocatalysis Transition metal ions in photocatalytic systems – review*. Applied Catalysis B: Environmental, **23**, 89–114.
- Matthews, R. W., 1988. *Kinetics of photocatalytic oxidation of organic solutes over titanium dioxide*. Journal of Catalysis, **111**, 264-272.
- Méndez-Paz, D., *et al.*, 2005. *Anaerobic treatment of azo dye Acid Orange 7 under fed-batch and continuous conditions*, Water Research, **39**, 771-778.
- Mills, A., Le Hunte, S., 1997. *An overview of semiconductor photocatalysis*. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., **108**, 1-35.
- Nahar, M. S., *et al.*, 2006. *Photocatalytic degradation of phenol by visible light-responsive iron-doped TiO₂ and spontaneous sedimentation of the TiO₂ particles*. Chemosphere, **65**, 1976–1982.
- Navío, J. A., *et al.*, 1999. *Iron-doped titania powders prepared by a sol-gel method. Part II: Photocatalytic properties*. Applied Catalysis A General, **178**, 191-203.
- Nigam, R., *et al.*, 2001. *Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative*. Bioresource Technology, **77**, 247-255.
- Ollis, D. F., *et al.*, 1991. *Destruction of water contaminants*. Environ. Sci. Technol., **25**, 1522-1529.
- O'Neill, C., *et al.*, 2000. *Azo-dye degradation in an anaerobic-aerobic system operating on simulated textile effluent*. Appl Microbiol Biotechnology, **53**, 249-254.
- Passos, J. A. L., *et al.*, 1994. *Approaches and practices related to hazardous waste management, processing and final disposal in Germany and Brazil*. Water Sci Technol, **29**, 105-116.

Peng, F., *et al.*, 2008. *Synthesis and characterization of substitutional and interstitial nitrogen-doped titanium dioxides with visible light photocatalytic activity*. Journal of Solid State Chemistry, **181**, 130-136.

Pirkanniemi, K., Sillanpää, M., 2002. *Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review*. Chemosphere, **48**, 1047–1060.

Piscopo, A., *et al.*, 2001. *Influence of pH and chloride anion on the photocatalytic degradation of organic compounds: Part 1. Effect on the benzamide and para-hydroxybenzoic acid in TiO₂ aqueous solution*. Appl Catal B: Environ., **35**, 117-24.

Rivera, A. P., *et al.*, 1993. *Photocatalytic degradation of pollutant over TiO₂ in different crystal structures*. Appl Catal B Environ., **3**, 37-44.

Romero, M., *et al.*, 1999. *Solar photocatalytic degradation of water and air pollutants: Challenges and perspectives*. Solar energy, **66**, 169-182.

Sarria, V., *et al.*, 2002. *Recent developments in the coupling of photoassisted and aerobic biological processes for the treatment of biorecalcitrant compounds*. Catalysis Today, **76**, 301–315.

Tabrizi, G. B., Mehrvar, M., 2004. *Integration of advanced oxidation technologies and biological processes: recent developments, trends, and advances*. Journal of Environmental Science and Health. Part A., **39**, 3029-3081.

Tan, N.C.G., 2005. *Fate and biodegradability of sulfonated aromatic amines*. Biodegradation, **16**, 527-537.

Tanaka, S., *et al.*, 2000. *Mechanism of N₂O decomposition over a Rh black catalyst studied by a tracer method: the reaction of N₂O with O*. Catal. Today, **63**, 413-418.

Tariq, M. A., *et al.*, 2006. *Heterogeneous photocatalytic degradation of an anthraquinone and a triphenylmethane dye derivative in aqueous suspensions of semiconductor*. Dyes and Pigments, **76**, 1-8.

Toor, A. P., *et al.*, 2006. *Photocatalytic degradation of Direct Yellow 12 dye using UV/TiO₂ in a shallow pond slurry reactor*. *Dyes and Pigments*, **68**, 53-60.

Vandevivere P.C., *et al.*, 1998. *Treatment and Reuse of Wastewater from the textile wet-processing Industry: Review of Emerging Technologies*. *J. Chem. Technol. Biotechnology*, **72**, 298-302.

Viswanathan, B., Ranjit, K. T., 1997. *Synthesis, characterization and photocatalytic properties of iron-doped TiO₂ catalysts*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **108**, 79-84.

Vohra, M. S., Davis, A. P., 1993. *Photocatalytic oxidation: the process and its practical applications. Proceedings of the twenty-fifth Mid-Atlantic Industrial Waste Conference*. Edited by Allen P. Davis – University of Maryland.

Wang, K-H., *et al.*, 1999. *Photocatalytic degradation of 2-chloro and 2-nitrophenol by titanium dioxide suspensions in aqueous solution*. *Applied Catalysis B: Environmental*, **21**, 1-8.

Wang, J. A., *et al.*, 2001. *Quantitative Determination of Titanium Lattice Defects and Solid-State Reaction Mechanism in Iron-Doped TiO₂ Photocatalysts*. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 9692-9698.

Woo, S. H., *et al.*, 2007. *Photocatalytic behaviors of transition metal ion doped TiO₂ powder synthesized by mechanical alloying*. *Materials Science and Engineering A*, **449-451**, 1151–1154.

Zhang, F., *et al.*, 1998. *TiO₂ assisted photodegradation of dye pollutants II. Adsorption and degradation kinetics of eosin in TiO₂ dispersions under visible light irradiation*. *Appl Catal B Environ.*, **15**, 147-156.

Zaleska, A., *et al.*, 2008. *Preparation and photocatalytic activity of boron-modified TiO₂ under UV and visible light*. Applied Catalysis B: Environmental, **78**, 92-100.

Sites visitados

Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT).
Plataforma Solar de Almería (PSA). Disponível em www.psa.es. Acesso em 20/11/2007.