

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO**

**CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS**

**Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química**

P

P

E

Q

PPEQ - Programa de Pós-Graduação  
em Engenharia Química.  
CEP. 50740-521 – Cidade  
Universitária – Recife – PE.  
Telefax: 0-xx-81- 21267289



**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**DESENVOLVIMENTO DE FOTOCATALISADORES À  
BASE DE TiO<sub>2</sub> E MICROFOTORREATOR TUBULAR  
IRRADIADO ATRAVÉS DE UMA FACE**

**Aluna: Paula Barone da Paz Sales**

**Orientadores: Profª. Drª Sandra Mª Sarmento  
Profª. Drª. Celmy Mª. B. de Menezes Barbosa**

**Recife/PE**

**Abril/2010**

**PAULA BARONE DA PAZ SALES**

**DESENVOLVIMENTOS DE FOTOCATALISADOR À BASE DE TiO<sub>2</sub>  
E MICROFOTORREATOR TUBULAR IRRADIADO ATRAVÉS DE  
UMA FACE**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Reatores Químicos e Catálise

Linha de Pesquisa: Aplicação Ambiental de Processos Fotoativados

Orientadores: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Sandra Maria Sarmento

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Celmy M<sup>a</sup>. B. de Menezes Barbosa

**Recife/PE**

**Abril/2010**

**S163d**

**Sales, Paula Barone da Paz.**

Desenvolvimento de fotocatalisadores à base de TiO<sub>2</sub> e microfotorreator tubular irradiado através de uma face / Paula Barone da Paz Sales. - Recife: O Autor, 2010.  
xvii,130f., il : graf.,tabs.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco.  
CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2010.

Orientadora: Profa. Dra: Sandra M<sup>a</sup> Sarmento  
Inclui bibliografia e Anexo

1. Engenharia Química 2. Microfotorreator. 3. Fotocatalisador. 4. Adsorção. I.Título.

**UFPE**

**660.2**

**CDD (22. ed.)**

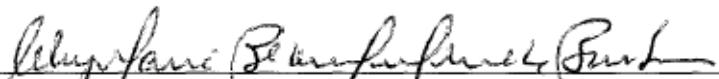
**BCTG/2010-187**

Dissertação de Mestrado defendida e aprovada em 26 de abril de 2010 a Banca  
Examinadora constituída pelos professores:



---

Profa.Dra. Sandra Maria Sarmento  
Departamento de Engenharia Química da UFPE



---

Profa.Dra. Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa  
Departamento de Engenharia Química da UFPE



---

Profa.Dra. Laisse Carvalho de Albuquerque Maranhão  
Departamento de Engenharia Química da UFPE



---

Profa.Dra. Maria Wilma Nunes Cordeiro Carvalho  
Departamento de Engenharia Química da UFPE

A minha mãe, Veronica,e  
Ao meu marido, Roger,  
pelo amor, paciência e companheirismo.

## AGRADECIMENTOS

À minha mãe, Veronica, e ao meu ‘vô’, Joel, por todo o incentivo e apoio dado em todos os momentos da minha vida.

Ao meu marido, Roger, pela dedicação, carinho e paciência, enfim, por estar comigo sempre, principalmente nos momentos mais difíceis.

Aos grandes amigos, Cristhiane Moraes, Erik Cavalcanti e Rony Melo, por estarem sempre ao lado e por toda ajuda concedida, em todos os momentos.

Aos amigos, João Paulo Queiroz e Rodrigo Pereira, que mesmo distante sempre serão presentes.

Aos amigos conquistados ao longo do mestrado, Andréa Galindo, Leonardo Xavier, Arnóbio Caneca, Marco Antônio, Deivson Sales, Rafael Melo e tantos outros.

À Carlos Henrique e Valmir Lima, pela grande ajuda concedida no laboratório.

À professora Sandra Maria Sarmento por me aceitar em sua equipe de pesquisa.

À professora Celmy M<sup>a</sup>. M. de Bezerra Barbosa pela compreensão, palavras de apoio e pela grande ajuda, enfim, por TUDO.

Aos técnicos Fernando R. M. de Araújo, Marcelo F. Gomes e Terezinha C. A. de Miranda, pela ajuda concedida.

Ao professor José Geraldo Pacheco por ceder gentilmente o TiO<sub>2</sub> usado na pesquisa.

Aos professores Antonio G. de Souza (UFPB), Armando H. Shinohara (UFPE), Carlos A. M. Baltar (UFPE) e Severino Jackson G. de Lima (UFPB) pela disponibilização dos equipamentos necessários para a caracterização dos materiais preparados.

Ao professor Nelson Medeiros, pela grande ajuda concedida em laboratório e por ter disponibilizado alguns dos equipamentos utilizados ao longo da pesquisa.

À professora Valdinete Lins da Silva por todo o apoio.

Aos professores Cesar Abreu, Mohand Benachour, Alexandre Schuler, Augusto Knoechelmann, Nelson Medeiros e tantos outros que de uma forma ou de outra estão sempre nos transmitindo conhecimento.

Ao CNPq pela bolsa a mim concedida.

Enfim, a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho,

**MUITO OBRIGADA!**

## RESUMO

A fotocatálise heterogênea utilizando como fotocatalisador o TiO<sub>2</sub> e luz solar é um dos processos de oxidação avançada mais importantes. A limitação do emprego desta técnica é que o TiO<sub>2</sub> é fotoativado pela radiação UV que representa apenas 3 a 5% do espectro solar. Estender a banda de absorção do TiO<sub>2</sub> para a região do visível ( $\lambda = 400\text{-}700\text{ nm}$ ), através da dopagem deste com metais leva ao aumento da eficiência do processo. Portanto, um dos objetivos deste trabalho foi desenvolver fotocatalisadores à base de TiO<sub>2</sub> (P25 Degussa) e Lantânia. Fotoreatores para estudos cinéticos precisam apresentar certas características que levem à simplificação da análise do processo. Diante disso, desenvolveu-se um microfotorreator tubular irradiado através de uma face por meio de um sistema de refletor-lâmpada e analisou-se o campo de radiação desenvolvido neste através da técnica de actinometria homogênea do ferrioxalato de potássio. Utilizou-se este microfotorreator para avaliar a capacidade fotocatalítica do TiO<sub>2</sub> comercial (P25 Degussa) e fotocatalisadores preparados (1% La(III)/TiO<sub>2</sub> e 2,0% La(III)/TiO<sub>2</sub>). Como poluente modelo utilizou-se o corante reativo Remazol Black B (RB5) devido ao fato deste ser um dos mais utilizados no pólo têxtil do estado de Pernambuco (Br.). Os fotocatalisadores foram preparados pelo método de impregnação úmida e caracterizados por medida de área superficial (BET), difração de raios-X e espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier. A degradação do RB5 foi monitorizada por colorimetria. O sistema de iluminação foi composto por uma lâmpada tubular negra (Marca Philips, modelo (BLB) TL 8W/10). Testes preliminares definiram que os melhores valores para tratar a solução do corante na concentração de 50 mg.L<sup>-1</sup> foram 1 g.L<sup>-1</sup> de fotocatalisador a pH 4. O TiO<sub>2</sub> bem como os fotocatalisadores desenvolvidos foram avaliados quanto à adsorção e percebeu-se que o processo segue o modelo de equilíbrio de Langmuir. A sinergia do processo foi avaliada, constatando-se que não houve fotólise do corante.

Palavras-chave: Microfotorreator, fotocatalisador, adsorção.

## ABSTRACT

Heterogeneous photocatalysis using TiO<sub>2</sub> as photocatalyst and sunlight is one of the most important advanced oxidation processes. The limitation of this technique is that the TiO<sub>2</sub> is photoactivated by UV radiation which accounts for only 3-5% of the solar spectrum. Extend the absorption band of TiO<sub>2</sub> to the visible region ( $\lambda = 400\text{-}700\text{ nm}$ ) by doping it with metals leads to increase the efficiency of the process. Therefore, one objective of this work was develop TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts (Degussa P25) and Lanthanum. Photoreactor for kinetic studies must have certain characteristics that lead to simplification of the process analysis. Therefore, tubular microphotoreactor irradiated from one side by a reflector-lamp system was developed and the radiation field developed was analyzed by the technique potassium ferrioxalate homogeneous actinometry. This microphotoreactor was used to evaluate the photocatalytic ability of pure TiO<sub>2</sub> and photocatalysts developed. As a pollutant model was used the reactive dye Remazol Black B (RB5) due to the fact that this is one of the many dyes used in the textile center of the state of Pernambuco (Br.). The photocatalysts were prepared by wet impregnation method and characterized by surface area measurement (BET), X-ray diffraction, scanning electron microscopy and Fourier transform infrared spectroscopy. Degradation of RB5 was monitored by colorimetry. The lighting system consisted of a tubular black lamp (Philips, model (BLB) TL 8W/10). Preliminary tests determined that the best values for treating the solution of the dye at a concentration of 50 mg.L<sup>-1</sup> were 1 gL<sup>-1</sup> of photocatalyst at pH 4. The TiO<sub>2</sub> as well as photocatalysts developed were evaluated for the adsorption and realized that the process follows the Langmuir equilibrium model. The synergy of the process was evaluated, dye photolysis wasn't observed.

Keywords: Microphotoreactor, photocatalyst, adsorption.

## SUMÁRIO

<b>RESUMO.....</b>	<b>VI</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>VII</b>
<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>XI</b>
<b>LISTA DE TABELAS .....</b>	<b>XV</b>
<b>NOMENCLATURA .....</b>	<b>XVI</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>3</b>
2.1.    A INDÚSTRIA TÊXTIL NO BRASIL.....	3
2.1.1. <i>Corantes têxteis</i> .....	5
2.1.2. <i>Geração de efluentes e a problemática ambiental</i> .....	10
2.1.3. <i>A poluição causada pelos corantes</i> .....	11
2.2.    MÉTODOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES PARA REMOÇÃO DA COR	14
2.2.1. <i>PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS</i> .....	17
2.2.2. <i>FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA</i> .....	21
2.3.    ADSORÇÃO .....	33
2.3.1. <i>Equilíbrio de Adsorção</i> .....	34
2.4.    PARÂMETROS ÓTICOS .....	36
<b>3. MODELAGEM DO MICROFOTORREATOR TUBULAR ILUMINADO ATRAVÉS DE UM SISTEMA REFLETOR.....</b>	<b>43</b>
3.1.    MODELO CINÉTICO PARA A REAÇÃO DE INICIALIZAÇÃO DE ACORDO COM ABORDAGEM MECANICISTA .....	45
3.2.    MODELAGEM DO CAMPO DE CONCENTRAÇÃO .....	47
3.3.    MODELAGEM DO CAMPO DE RADIAÇÃO PARA SISTEMA COM BAIXA CONCENTRAÇÃO DE $TiO_2$ .....	49

3.3.1. <i>Sistema Participativo Pseudo-homogêneo</i> .....	52
3.3.2. <i>Sistema Participativo Heterogêneo em sistema onde reagente não absorve radiação</i> .....	55
<b>4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL</b> .....	<b>60</b>
4.1. MATERIAIS .....	60
4.2. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES ....	60
4.2.1 <i>Caracterização dos catalisadores</i> .....	60
4.3. ESTUDO ADSORTIVO .....	63
4.3.1. <i>Poluente modelo</i> .....	64
4.3.2. <i>Testes preliminares</i> .....	64
4.3.3. <i>Cinética de adsorção</i> .....	65
4.3.4. <i>Equilíbrio de Adsorção</i> .....	66
4.4. EQUIPAMENTO (DESCRÍÇÃO DO FOTORREATOR).....	66
4.4.1. <i>Teste Actinométrico</i> .....	69
4.5. ESTUDO FOTOCATALÍTICO .....	70
4.5.1. <i>Testes de Fotólise</i> .....	70
4.5.2. <i>Testes de Adsorção no Fotorreator</i> .....	70
4.5.3. <i>Testes Fotocatalíticos</i> .....	70
4.5.4. <i>Propriedade Ótica dos fotocatalisadores</i> .....	70
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>71</b>
5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES.....	71
5.1.1. <i>Difração de raios-X</i> .....	71
5.1.2. <i>Medidas de área superficial BET</i> .....	72
5.1.3. <i>Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier</i> .....	73
5.2. ESTUDO ADSORTIVO .....	74
5.2.1. <i>Testes Preliminares</i> .....	74

<i>5.2.2. Estudo Cinético .....</i>	77
<i>5.2.3 Equilíbrio de Adsorção.....</i>	79
<b>5.3. ESTUDO FOTOCATALÍTICO .....</b>	<b>83</b>
<i>5.3.1. Parâmetros óticos dos fotocatalisadores .....</i>	83
<i>5.3.2. Parâmetros óticos do poluente modelo .....</i>	86
<i>5.3.3. Energia radiante na entrada ótica do fotorreator .....</i>	88
<i>5.3.4. Campo de Radiação .....</i>	90
<i>5.3.5. Degradação do corante RB5 via fotocatálise heterogênea.....</i>	93
<i>5.3.6. Cinética da Reação de Inicialização Segundo Abordagem Simplificada .....</i>	97
<b>6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES .....</b>	<b>100</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>102</b>
<b>APÊNDICE .....</b>	<b>113</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Consumo médio de água segundo as etapas do processo (HIGARASHI <i>et al.</i> , 2000).....	4
Figura 2 - Estrutura química de um azo corante (CARNEIRO <i>et al.</i> , 2010). .....	7
Figura 3 - Lançamento de efluentes no leito do Rio Capibaribe. (Fonte: )......	11
Figura 4 - Classe de tratamento de fluentes (TEIXEIRA & JARDIM, 2004). .....	14
Figura 5 - Classificação dos Processos Oxidativos Avançados clássicos em homogêneos e heterogêneos. (Fonte: ). .....	19
Figura 6 - Mecanismo da fotoativação do catalisador ( ZIOLLI &JARDIM, 1997) .....	22
Figura 7 - Formas alotrópicas do TiO <sub>2</sub> . .....	24
Figura 8 - Classificação dos Processos de Oxidação em função das faixas de comprimento de onda. (OPPENLÄNDER, 2003.) .....	33
Figura 9 - Isotermas de adsorção. (McCABE <i>et al.</i> , 1985) .....	34
Figura 10 - Métodos de obtenção dos parâmetros óticos em um sistema fotoativado heterogêneo: a) Espectrofotometria com transmitância colimada; b) Espectrofotometria com transmitância difusa (Fonte: Cabrera <i>et al.</i> , 1997) .....	38
Figura 11 - Coeficiente de extinção específico para distintos TiO <sub>2</sub> em função do comprimento de onda (Fonte: CABRERA <i>et al.</i> , 1996).....	41
Figura 12 - Coeficientes de absorção específico para distintos TiO <sub>2</sub> em função do comprimento de Onda (Fonte: CABRERA <i>et al.</i> , 1996).....	41
Figura 13 - Coeficientes de espalhamento específico para distintos TiO <sub>2</sub> em função do comprimento de onda (Fonte: CABRERA <i>et al.</i> , 1996).....	42
Figura 14 - Seqüências de etapas necessárias para projeto de fotorreatores (Fonte: CASSANO & ALFANO, 2000).....	43
Figura 15 - Representação dos mecanismos de transporte de radiação em um elemento de volume (Fonte: CASSANO <i>et al.</i> , 1995).....	50
Figura 16 - Geometria do difratômetro de Bragg- Brentano (LUCHINGER, 2004). .....	61

Figura 17 - Isoterma de fisissorção de nitrogênio medida a temperatura do nitrogênio líquido (77,35 K) (LUCHINGER, 2004) .....	62
Figura 18 - Estrutura molecular do Remazol Black B. (Fonte: DONNAPERNA <i>et al.</i> , 2009).....	64
Figura 20 - Esquema diagramático do microfotorrreator tubular e sistema de iluminação. ....	67
Figura 19 - Esquema diagramático do sistema experimental. (1- Ponto de alimentação de O <sub>2</sub> /ar sintético, 2- agitador, 3- termopar, 4- entrada e saída do banho termostatico, 5- tanque de reciclo, 6- bomba de diafragma, 7- camisa refrigerante, 8 fotorreator -, 9- lâmpada tubular, 10- refletor parabólico e 11- janela ótica.....	67
Figura 21 - Distribuição espectral da potência nominal da lâmpada TL 8W BLB da Philips .....	68
Figura 22 - Difratograma de raios-X para o padrão TiO <sub>2</sub> P25 e para os catalisadores 1%La(III)/TiO <sub>2</sub> e 2%La(III)/TiO <sub>2</sub> calcinados a 500°C por 2h.....	71
Figura 23 - Espectro de FTIR para o TiO <sub>2</sub> ,1%La <sup>III</sup> -TiO <sub>2</sub> e 2%La <sup>III</sup> -TiO <sub>2</sub> . Amostras impregnadas foram calcinadas a 500°C por 2h. ....	73
Figura 24 - Efeito do pH sobre a concentração do adsorvato. (Condições de operacionais: Ccat = 1g.L <sup>-1</sup> , Ccori = 54,92 mg.L <sup>-1</sup> e T = 25°C). ....	75
Figura 25 - Efeito da massa de catalisador sobre a concentração adsorvato. (Condições operacionais: Ccori = 52,15 mg. L – 1; Ccat = 1,0g. L – 1). ....	76
Figura 26 - Evolução dinâmica da concentração do adsorvato no processo de adsorção do corante (RB5) sobre o TiO <sub>2</sub> . (Condições operacionais: CT = 1,0g. L – 1, pH 4,0 e T = 25°C). ....	77
Figura 27 - Evolução dinâmica da concentração do adsorvato no processo de adsorção do corante (RB5) sobre o photocatalisador 1,0% La(III)/TiO <sub>2</sub> . (Condições operacionais: CLT1 = 1,0g. L – 1, pH 4,0 e T = 25°C). ....	78
Figura 28 - Evolução dinâmica da concentração do adsorvato no processo de adsorção do corante (RB5) sobre o photocatalisador 2,0% La(III)/TiO <sub>2</sub> . (Condições operacionais: CLT2 = 1,0 g. L – 1, pH 4,0 e T = 25°C). ....	78

Figura 29 - Efeito da dopagem do TiO <sub>2</sub> com La sobre o equilíbrio de adsorção (Condições: C <sub>cat</sub> = 1,0 g. L <sup>-1</sup> , pH 4,0 e T = 25°C). ....	80
Figura 30 - Avaliação dos modelos de Langmuir e Freundlich em relação aos dados experimentais para o TiO <sub>2</sub> . ....	81
Figura 31 - Avaliação dos modelos de Langmuir e Freundlich em relação aos dados experimentais para o 1,0% La(III)/TiO <sub>2</sub> .....	82
Figura 32 - Avaliação dos modelos de Langmuir e Freundlich em relação aos dados experimentais para o 2,0% La(III)/TiO <sub>2</sub> .....	82
Figura 33 - Coeficientes de extinção para o TiO <sub>2</sub> (P25 Degussa) na faixa de 350 – 400 nm. .....	84
Figura 34 - Coeficientes de extinção para 1,0% <i>La(III)</i> /TiO <sub>2</sub> na faixa de 350 – 400 nm.	84
Figura 35 - Coeficientes de extinção para 2,0% <i>La(III)</i> /TiO <sub>2</sub> na faixa de 350 – 400 nm.	85
Figura 36 - Variação do coeficiente de extinção dos materiais estudados em função do comprimento de onda. ....	86
Figura 37 - Coeficientes de absorção do corante RB5 na faixa de 350 – 400 nm.....	87
Figura 38: Variação do coeficiente de extinção do poluente modelo.....	88
Figura 39 – Evolução dinâmica das concentrações de (a) Fe <sup>3+</sup> (b)Fe <sup>2+</sup> ao longo do processo .....	89
Figura 40 - Evolução dinâmica da conversão do Fe <sup>2+</sup> ao longo do tempo.....	90
Figura 41 - Perfil de energia incidente ao longo comprimento do fotorreator ( $G_{\lambda}^0 = 1,64 \times 10^{-8} \text{ Einstein.s}^{-1}\text{cm}^{-2}$ ; C <sub>cor</sub> = 10 mg.L <sup>-1</sup> ; pH 4; T = 25° C). ....	91
Figura 42 - Perfil de energia incidente ao longo do comprimento do fotorreator ( $G_{\lambda}^0 = 1,64 \times 10^{-8} \text{ Einstein.s}^{-1}\text{cm}^{-2}$ ; C <sub>cor</sub> = 50 mg.L <sup>-1</sup> ; pH 4; T = 25° C).....	92
Figura 43 - Evolução dinâmica da concentração do corante RB5 ao longo do processo de Fotólise direta a 350-400 nm. (Condições operacionais: T = 25° C e pH 4,0).....	94
Figura 44 - Evolução dinâmica da concentração adimensional do corante RB5 ao longo do processo photocatalítico para os TiO <sub>2</sub> , 1% La(III)/TiO <sub>2</sub> e 2% La(III)/TiO <sub>2</sub> . (Condições: C <sub>cor</sub> =10 mg.L <sup>-1</sup> , pH 4, T=25° C).....	95

Figura 45- Evolução dinâmica da concentração adimensional do corante RB5 ao longo do processo photocatalítico para os TiO <sub>2</sub> , 1% La(III)/TiO <sub>2</sub> e 2% La(III)/TiO <sub>2</sub> . (Condições: C <sub>cor</sub> =30 mg.L <sup>-1</sup> , pH 4, T=25° C) .....	96
Figura 46 - Evolução dinâmica da concentração adimensional do corante RB5 ao longo do processo photocatalítico para os TiO <sub>2</sub> , 1% La(III)/TiO <sub>2</sub> e 2% La(III)/TiO <sub>2</sub> . (Condições: C <sub>cor</sub> = 50 mg.L <sup>-1</sup> , pH 4, T=25° C). .....	96

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Produtores de corantes e pigmentos no Brasil.....	6
Tabela 2 - Corantes têxteis e suas principais características. ....	9
Tabela 3 - Grau de fixação estimado para diferentes combinações corante/fibra. ....	12
Tabela 4 - Potenciais de oxidação para algumas espécies químicas. ....	18
Tabela 5 - Vantagens e desvantagens dos principais POA.....	20
Tabela 6 - Propriedades físicas do TiO <sub>2</sub> de diversas origens. ....	40
Tabela 7 - Dados geométricos do fotorreator, tanque de reciclo e refletor. ....	69
Tabela 8 - Parâmetros texturais para o TiO <sub>2</sub> puro, 1%La(III)/TiO <sub>2</sub> e 2%La(III)/TiO <sub>2</sub> .....	72
Tabela 9 - Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para o corante RB5 sobre o TiO <sub>2</sub> e materiais preparados. ....	81
Tabela 10 - Coeficiente de extinção específico para os três catalisadores estudados na faixa de comprimento de onda de 350 – 400 nm.....	85
Tabela 11 - Coeficiente de absorção específico para os três catalisadores estudados na faixa de comprimento de onda de 350 – 400 nm.....	87
Tabela 12 - Discretização da potência nominal relativa da lâmpada. ....	89
Tabela 13 - Taxa de reação inicial para a etapa de geração dos pares de elétrons e lacuna no processo de degradação fotocatalítica do corante RB5 usando TiO <sub>2</sub> , 1% La(III)/TiO <sub>2</sub> e 2% La(III)/ TiO <sub>2</sub> . ....	98
Tabela 14 - Parâmetro P para a reação geração dos pares de elétrons e lacuna no processo de degradação fotocatalítica do corante RBS usando TiO <sub>2</sub> , 1% La (III)/TiO <sub>2</sub> e 2% La(III)/ TiO <sub>2</sub> . ....	99

## NOMENCLATURA

$A_{ir}$	Área irradiada ( $\text{cm}^2$ )
$Abs$	Absorbância
$b$	Comprimento do caminho ótico percorrido pela luz (cm)
$c$	Velocidade da luz ( $\text{m.s}^{-1}$ )
$C_{eq}$	Concentração de equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
$C_{cor}$	Concentração de corante ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
$C_{Fe^{2+}}$	Concentração de $\text{Fe}^{2+}$ ( $\text{mol.cm}^{-3}$ )
$e_{\lambda}^a$	Taxa volumétrica de absorção de radiação de comprimento de onda $\lambda$ ( $\text{Einstein.cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ )
$G_{\lambda}$	Radiação incidente de comprimento de onda $\lambda$ ( $\text{Einstein.cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ )
$G_{\lambda}^0$	Radiação incidente que chega à janela ótica do fotorreator de comprimento de onda $\lambda$ ( $\text{Einstein.cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ )
$I$	Intensidade específica ( $\text{Einstein.cm}^{-2}.\text{sr}^{-1}.\text{s}^{-1}$ )
$I_{\lambda}^*$	Intensidade da radiação de comprimento de onda $\lambda$
K	Constante de equilíbrio de adsorção ( $\text{L.mg}^{-1}$ )
$t_p$	tempo do processo (min)
$V_{ir}$	Volume irradiado (volume do reator) (L)
$V_{TR}$	Volume útil do tanque de reciclo (L)
$W_{\Omega,\lambda}^a$	Transporte de fótons pelo mecanismo de absorção
$W_{\Omega,\lambda}^e$	Transporte de fótons pelo mecanismo de emissão
$W_{\Omega,\lambda}^{Sc-e}$	Transporte de fótons pelo mecanismos de espalhamento entrando no VC

$W_{\Omega,\lambda}^{Sc-s}$  Transporte de fótons pelo mecanismos de espalhamento saindo do VC

## Letras gregas

$\alpha_{i,\lambda}$	Absortividade neperiana da espécie $i$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\beta_{i,\lambda}$	Coeficiente de extinção da espécie $i$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\kappa_\lambda$	Coeficiente neperiano de absorção ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\sigma_\lambda$	Coeficiente espalhamento da espécie $i$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\lambda$	Comprimento de onda (nm)
$\phi_{Fe^{2+}}^\lambda$	Rendimento quântico do $Fe^{2+}$ (mol.einstein $^{-1}$ )
$\theta$	Coordenada angular
$\Omega$	Ângulo sólido (sr)

## 1. INTRODUÇÃO

A Terra é constituída em sua maior parte de água, menos de 2,5% dessa água é doce e, apenas 0,26% desse percentual está disponível para atividades e consumo humano, o restante corresponde às águas que se encontram em estado sólido nas geleiras e calotas polares, além da porção que fica na atmosfera sob forma de vapor d'água. Diante deste cenário, cada vez mais se intensifica a necessidade de preservação e uso sustentável dos recursos hídricos, devido ao aumento da demanda por água de qualidade pelo crescimento populacional.

O Brasil é um país privilegiado no que diz respeito à quantidade de água. Tem a maior reserva de água doce da Terra, 12% do total mundial, mas os rios e lagos brasileiros vêm sendo comprometidos pela queda da qualidade da água que é lançada diretamente nos corpos d'água sem qualquer tratamento. Considerando o volume descartado e a diversidade na composição, o efluente de indústria têxtil é classificado como o mais poluente de todos os setores da indústria química. O descarte de efluente varia de acordo com o método de produção, entre 40 e 300 m<sup>3</sup> por tonelada de tecido acabado (GALINDO *et al.*, 2000; MORAES *et al.*, 2000), o que também traduz-se em impacto ambiental a ser gerenciado.

Visando a obtenção de métodos alternativos de baixo custo e mais eficientes no tratamento de águas e despejos, tornou-se necessário o estudo de novas alternativas de tratamento para esses tipos de efluentes. Busca-se o desenvolvimento de processos limpos, que priorizam o componente ambiental, e resultam numa geração mínima de resíduos (LEE *et al.*, 1999; GOUVÊA *et al.*, 2000).

Algumas técnicas disponíveis na literatura para descoloração das águas de rejeito envolvem principalmente processos de adsorção, precipitação, degradação química, eletroquímica e fotoquímica, biodegradação e outros. Os Processos Oxidativos Avançados (POA) foram propostos como formas alternativas de purificação de águas. Desses processos, a fotocatálise heterogênea, empregando o semicondutor dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) como fotocatalisador e Radiação Ultravioleta, tem se destacado como um método muito atrativo para a descontaminação de efluentes industriais, por ser um processo destrutivo, por degradar inúmeros produtos químicos recalcitrantes em sistemas gasosos ou aquosos e por ser relativamente barato (GOUVÊA *et al.*, 2000).

O TiO<sub>2</sub> sólido, na forma cristalina anatásio, é um semicondutor que ao absorver radiação ultravioleta com  $\lambda \leq 385$  nm, gera o chamado par elétron/lacuna através da

promoção de um elétron da banda de valência para a de condução. Quando o processo photocatalítico ocorre em meio aquoso geram-se os radicais hidroxila ( $\text{HO}^\bullet$ ) e superóxido ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ), que são bastante ativos na degradação de poluentes orgânicos, podendo promover a total mineralização destes.

A limitação do emprego da fotocatálise heterogênea industrialmente está relacionada à reduzida fotoativação do  $\text{TiO}_2$  pela radiação ultravioleta, que representa apenas 3 – 5% do espectro solar. Estender a banda de absorção do  $\text{TiO}_2$  para a região do visível ( $\lambda = 400 - 700 \text{ nm}$ ), através de dopagem do photocatalisador torna-se uma solução viável para o problema. Ademais, o desenvolvimento e projeto de fotorreatores levando em consideração os princípios da engenharia das reações fotoquímicas e reator fotoquímico aplicados aos processos photocatalíticos é fundamental para o amplo emprego industrial da fotocatálise no tratamento de poluentes orgânicos.

Este trabalho teve como objetivo principal aumentar a atividade photocatalítica do  $\text{TiO}_2$  comercial (P25 da Degussa), para tal este semicondutor foi dopado com óxido de Lantânio nas proporções de 1 e 2% em massa de Lantânio. A atividade catalítica foi investigada através da degradação photocatalítica do corante *Remazol Black B*. O processo foi desenvolvido em um fotorreator especialmente projetado para estudos de cinética de processos fotoativados heterogêneos.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentado o levantamento bibliográfico abordando os aspectos relacionados com o desenvolvimento de catalisadores à base de TiO<sub>2</sub> dopados com terras raras e sua aplicação direta no Processos de Oxidação Avançada (POA), fotocatálise heterogênea. Informações sobre propriedades de campo de radiação foram abordadas a fim de esclarecer aspectos fundamentais deste POA.

### 2.1. A INDÚSTRIA TÊXTIL NO BRASIL

A indústria têxtil brasileira constitui uma atividade tradicional, tendo sido fundamental na estratégia de desenvolvimento da política industrial, uma vez que através dela, o Brasil iniciou seu processo de industrialização (CARMO, 2009). A maioria das empresas do setor têxtil é de pequeno e médio porte, embora 80-90% do faturamento e a maior parcela da produção do setor sejam devido às atividades das indústrias de grande porte.

O setor têxtil nacional tem se desenvolvido continuamente, alcançando além de um padrão internacional de qualidade, posições significativas no “ranking” mundial de mercado e de produção. Hoje, emprega 1,65 milhões de trabalhadores no Brasil, em toda a sua extensa cadeia, fatura 65 bilhões de reais, reúne perto de 30 mil empresas, das quais apenas 11% são consideradas de grande porte e 21% de pequeno e médio porte. As microempresas, que atingem 68% do total, representam a grande maioria do setor. É o sexto maior parque têxtil do mundo, representando 17,5% do PIB da Indústria de Transformação e aproximadamente 3,5% do PIB total brasileiro (ABIT, 2010).

O Brasil está na lista dos 10 principais mercados mundiais da indústria têxtil, bem como entre os maiores parques fabris do planeta; é o segundo principal fornecedor de índigo e o terceiro de malha, está entre os cinco principais países produtores de confecção e é hoje um dos oito grandes mercados de fios, filamentos e tecidos (ABIT, 2010) .

Cerca de 75% das indústrias têxteis nacionais estão localizadas na região sul (Santa Catarina), sudeste (São Paulo e Minas Gerais) e nordeste (Pernambuco, Bahia e Ceará). O pólo têxtil de Pernambuco se concentra no Agreste, mais precisamente nos municípios de Caruaru, Santa Cruz do Capibaribe, Surubim e Toritama. Formam hoje o segundo pólo de confecções do País, atrás apenas de São Paulo. São 12 mil empresas com 80 mil empregados, que, reunidas, geram uma receita anual de R\$ 1,6 bilhão. Somente no

município de Caruaru, 3 mil indústrias de pequeno, médio e grande portes estão instaladas, garantindo emprego e renda a 30 mil trabalhadores (ABIT, 2010).

Por outro lado o Complexo Industrial Portuário de Suape-PE agrupará o Pólo Petroquímico ou Pólo Têxtil, trata-se de um conjunto de fábricas que se integrarão à refinaria Abreu e Lima no tratamento de derivados de petróleo para a fabricação de resinas PET e de fios de poliéster, matéria-prima sintética mais barata para o setor de fiação, tecelagem e têxtil brasileiros, tendo impacto no ramo de confecções e vestuário (ABIT, 2010).

Ao lado do cenário promissor para a indústria têxtil no estado de Pernambuco existe a preocupação do ponto de vista ambiental, uma vez que efluentes provenientes da indústria de corante ou de processos envolvendo tingimento têxtil, não tratados convenientemente, antes de serem lançados em águas naturais, capazes de atingir reservatórios e estações de tratamento de água são a preocupação ecológica mais emergente (HIGARASHI *et al.*, 2010).

O processo produtivo da cadeia têxtil inicia-se com a matéria-prima – fibras, indo para a fiação, seguindo para a tecelagem plana ou para a malharia e, por último, para o acabamento. Após o acabamento, o tecido é submetido a uma inspeção para detectar defeitos de tecelagem que, quando possível, são corrigidos. Ao final da inspeção são iniciados os processos a úmido, que compreendem: mercerização, alcalinização, purga, alvejamento químico e tingimento. A Figura 1 mostra um comparativo do consumo de água durante o processamento da fibra (HIGARASHI *et al.*, 2010).

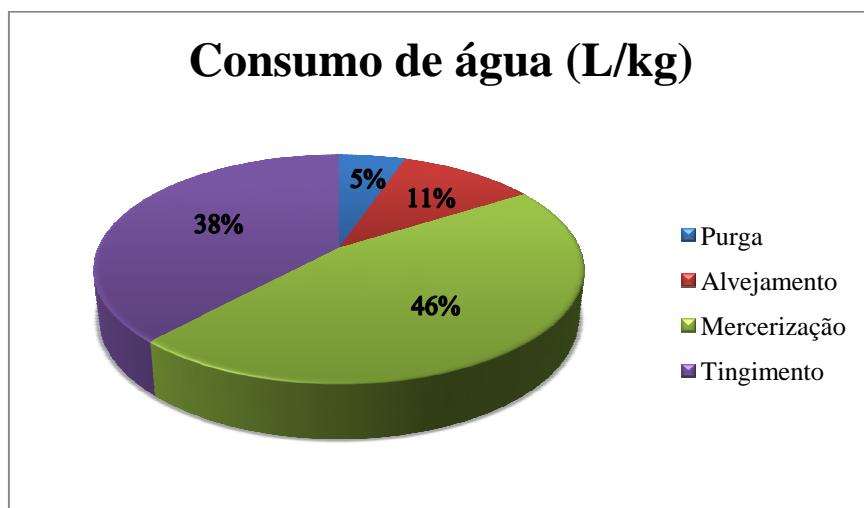


Figura 1 - Consumo médio de água segundo as etapas do processo (HIGARASHI *et al.*, 2000).

Em virtude do grande volume de produção, também é significativo o número de resíduos (sólidos, líquidos, gasosos), que são gerados por essas empresas nas operações de limpeza, tingimento e acabamento (HIGARASHI *et al.*, 2000).

### **2.1.1. Corantes têxteis**

Corantes são compostos químicos, tanto naturais (e suas modificações) quanto sintéticos, relativamente definidos e até puros, normalmente aplicados na forma de suas soluções, que se fixam de alguma maneira, predominantemente por fenômenos em escala molecular a um substrato, que pode ser um tecido (têxtil), papel e outros derivados de celulose, cabelo humano e pelos de animais, couro e diversos materiais (GUARATINI & ZANONI, 2000).

O uso de corantes pelo homem tem mais de 4.000 anos. Muitos dos velhos tecidos encontrados em múmias egípcias eram coloridos. Mesmo nas cavernas, pigmentos eram utilizados para fazer inscrições rupestres. Eram, inicialmente, obtidos de fontes naturais: derivados de folhas, ramos, raízes, frutos ou flores de várias plantas. O primeiro corante sintético, a mauveína, foi sintetizado em 1856 na Inglaterra (MOTSCHI, 1994).

Nosso país deve o nome a um corante “o pau Brasil” que se extraía um pigmento capaz de tingir tecidos com cores fortes, como vermelho, rosa ou marrom. A produção industrial de corantes sintéticos no país foi introduzida logo após a Primeira Guerra Mundial e atualmente supre 60% da sua demanda doméstica (NILSSON, 1993).

Hoje mais de 90% dos corantes empregados são sintéticos. A maior parte vai para a indústria têxtil; mas as indústrias de artefatos de couro ou de papel, indústrias alimentícias, de cosméticos, tintas e plásticos também são usuários importantes (CARNEIRO *et al.*, 2010).

A Tabela 1 apresenta as principais empresas produtoras de corantes no Brasil.

Tabela 1 - Produtores de Corantes e Pigmentos no Brasil.

Empresa	Localização	Tipo de produto
BANN	SP	Corante à cuba
BASF	SP	Corantes ácidos, corantes básicos, corantes diretos, corantes dispersos, corantes reativos, corantes à cuba, corantes solventes, corantes pré-metalizados, pigmentos orgânicos.
BAYER	RJ	Corantes ácidos, corantes diretos, corantes pré-metalizados
BRANCOTEX	SP	Corantes ácidos
CHIMICAL	SP	Corantes ácidos, corantes básicos, corantes diretos, corantes pré-metalizados
CIBA Especialidades químicas	RJ	Corantes ácidos, corantes básicos, corantes diretos, corantes dispersos, corantes reativos, corantes pré-metalizados
CLARIANT	SP, RJ	Corantes ácidos, corantes básicos, corantes diretos, corantes dispersos, corantes mordentes, corantes reativos, corantes sulfurosos, corantes à Cuba, corantes pré-metalizados
DYSTAR	SP	Corantes ácidos, corantes azóicos, corantes dispersos, corantes reativos
ENIA	SP	Corantes ácidos, corantes azóicos, corantes diretos, corantes dispersivos, corantes reativos, corantes sulfurosos, corantes à Cuba, corantes solventes, corantes pré-metalizados
HOESCHT (atual Clariant)	SP	Corantes ácidos, corantes solventes, corantes pré-metalizados

Fonte: BECKMANN, W. & SEWEKOW, U., 1991.

Dentro de um conjunto de requerimentos ideais, as substâncias corantes devem ser estáveis à luz, especialmente à ultravioleta e aos processos de lavagem e à ação da água, como da chuva. Também devem apresentar fixação uniforme com as fibras do substrato (GUARATINI & ZANONI, 2000)

Por toda a história, os corantes foram objeto de atividades comerciais, tendo sido intensamente empregados para a coloração de vários substratos tais como: alimentos,

cosméticos, plásticos, substratos têxteis e etc. Esses corantes podem ser retidos por adsorção física, formação de soluções, ou por complexação com metais, retenção mecânica ou por constituição química covalente (DONNPERNA *et al.*, 2009).

Atualmente cerca de 10.000 corantes são produzidos em escala industrial, e extensivamente utilizados na indústria têxtil, gráfica, fotográfica, e como aditivos em derivados de petróleo (DONNPERNA *et al.*, 2009).

Do progresso surgem inconvenientes: a natureza dos corantes passou a ser mais complexa e diversificada e a escala de produção aumentou de forma radical. Hoje, a maioria dos corantes é produzida sinteticamente a partir de alguns materiais, tais como: benzeno, tolueno, naftaleno e antraceno, obtidos da indústria petrolífera (RAUF & ASHRAF, 2009).

Os corantes compreendem dois componentes principais: o grupo cromóforo, responsável pela cor que absorve a luz e o grupo funcional que está diretamente ligado à fixação. Existem vários grupos cromóforos utilizados atualmente na síntese de corantes, no entanto, o grupo mais representativo e largamente empregado pertence à família dos corantes azóicos que se caracterizam por apresentarem um ou mais grupamentos  $-N=N-$  ligados a sistemas aromáticos (Figura 2). Os corantes azóicos representam cerca de 60% dos corantes utilizados no mundo (CARNEIRO *et al.*, 2010).

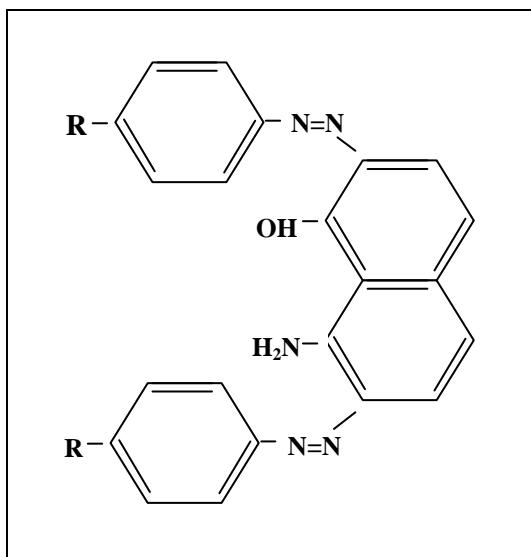


Figura 2 - Estrutura química de um azo corante (CARNEIRO *et al.*, 2010).

Os diversos tipos de corantes usados em operações de tingimento e estamparia, de acordo com o tipo de material a ser tingido, possuem características químicas altamente

variadas. O mecanismo de fixação de cada corante é condicionado pelas características dos grupos funcionais, da estrutura dos corantes e das propriedades químicas e físicas da fibra a ser tingida. Numa simples operação de tingimento podem ser utilizados diversos tipos de corantes pertencentes a diferentes classes, o que origina uma água residual muito complexa e com grande variabilidade (HASSEMER, 2000).

Os corantes têxteis costumam ser classificados de acordo com a maneira como se fixam à fibra (Tabela 2), e os mais freqüentemente empregados são: reativos, diretos, azóicos, ácidos, à cuba, de enxofre, dispersivos, pré-metalizados e branqueadores (GUARATINI & ZANONI, 2000).

Tabela 2 - Corantes têxteis e suas principais características.

Classe de Corantes	Características
Reativos	Possuem um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas. Existem muitos tipos de corantes reativos, os principais com a função azo e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila como grupos reativos
Diretos	São caracterizados por sua propriedade de se solubilizarem em meio aquoso e são capazes de tingir fibras de celulose (algodão, viscose, etc.) através de interações de Van der Waals. Corantes contendo mais de um grupo azo (diazô, triazo, etc.) ou pré-transformados em complexos metálicos são os principais constituintes desta classe de corantes
Azóicos	São compostos coloridos, insolúveis em água, que são realmente sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento.
Ácidos	Correspondem a um grande grupo de corantes aniônicos portadores de um a três grupos sulfônicos. Estes corantes caracterizam-se por substâncias com estrutura química baseada em compostos azo, antraquinona, triarilmelano, azina, xanteno, ketonimina, nitro e nitroso, que fornecem uma ampla faixa de coloração e grau de fixação.
À cuba	Classe de corantes baseada nos índigos, tioindigóides e antraquinóides
Enxofre	Classe de corantes que após a aplicação se caracterizam por compostos macromoleculares com pontes de polissulfetos ( $-S_n^-$ ), os quais são altamente insolúveis em água
Dispersivos	Classe de corantes insolúveis em água, aplicados em fibras de celulose e outras fibras hidrofóbicas através de suspensão (partículas entre 1 a 4 $\mu m$ ). Tem sido utilizada principalmente para tinturas de fibras sintéticas, tais como: acetato celulose, nylon, polyester e poliacrilonitrila.
Pré-metralizados	Caracterizados pela presença de um grupo hidroxila ou carboxila na posição orto em relação ao cromóforo azo, permitindo a formação de complexos com íons metálicos. Neste tipo de tintura explora-se a capacidade de interação entre o metal e os agrupamentos funcionais portadores de elétrons livres, como aqueles presentes nas fibras protéicas

Fonte: GUARATINI & ZANONI, 2000.

### **2.1.2. Geração de efluentes e a problemática ambiental**

O processo de produção na indústria têxtil é composto de várias etapas as quais podem ser causadoras de degradação ambiental caso não sejam tomados os cuidados necessários.

A indústria têxtil é uma das maiores produtoras de efluentes líquidos. São necessários aproximadamente 80 litros de água para produzir 1 kg de tecido. Contudo, há referência a valores da ordem de 150 litros, sendo que 80 % deste volume são descartados como efluente e apenas 12 % do total compõem as perdas por evaporação. A característica destes efluentes depende da tecnologia e dos processos industriais utilizados e também dos tipos de fibras e produtos químicos empregados (PETERS, 1975).

Das 450.000 toneladas de corantes orgânicos produzidos anualmente no mundo inteiro, mais de 11% são perdidos nos efluentes durante a fabricação e processos de aplicação. Por apresentar uma exaustão incompleta na fibra aproximadamente 50% de um único corante é perdido na água de esgoto. A maioria destes corantes é tóxico e potencialmente carcinogênico e sua remoção dos efluentes industriais é um grande problema ambiental (RAUF & ASHRAF, 2009).

Mais de 10.000 diferentes tipos de corantes orgânicos, sintéticos e pigmentos são conhecidos e usados em quase todas as indústrias, como as de alimentos, papel, plástico, cosméticos, mas principalmente no setor têxtil, e seu contato com o ambiente pode levar à poluição e a efeitos negativos. Os efluentes de indústrias têxteis são fortemente coloridos mesmo a baixas concentrações, além disso, apresenta elevada demanda química de oxigênio (DQO) e baixa biodegradabilidade (YESILADA *et al.*, 2003; EREN & NURAN ACAR, 2006; DONNPERNA *et al.*, 2009).

A cor proveniente dos corantes é a característica mais notória do efluente têxtil (Figura 3). O problema da cor está associado a esses corantes, especialmente aos solúveis em água que são adsorvidos em quantidade insignificante (menos de 25%) e, portanto, permanecem após os tratamentos convencionais. Sua concentração é menor do que a de muitos outros produtos químicos encontrados nos efluentes, mas sua cor é visível até mesmo em baixas concentrações (SARASA *et al.*, 1998).



Figura 3 - Lançamento de efluentes no leito do Rio Capibaribe. (Fonte: Silva, 2005).

Esses efluentes industriais devem ser apropriadamente tratados antes do descarte, pois os poluentes não apenas conferem cor ao efluente, mas afetam significativamente a atividade de fotossíntese. As águas que servem de habitat para os peixes e para o resto da vida aquática, necessária para conservação da vida animal, devem se ajustar a certos padrões relativos à cor. Isto porque 10% da luz que se choca com a superfície de uma corrente de água deve chegar ao fundo de qualquer zona fotossintética, na qual se devem manter concentrações adequadas de oxigênio em dissolução. Dessa forma, o não tratamento do efluente antes do descarte pode vir a causar um grande desequilíbrio ambiental (AL-DEGS *et al.*, 2000; PEKAKIS *et al.*, 2006; MOUNIR *et al.*, 2007).

### **2.1.3. A poluição causada pelos corantes**

A legislação está se tornando cada vez mais severa em países desenvolvidos, no que diz respeito à remoção de corantes de efluentes industriais, devido aos problemas causados pelas indústrias têxteis.

Uma associação internacional ETAD (Ecological and Toxicological Association of the Dyestuff Manufacturing Industry - Associação Ecológica e Toxicológica da Indústria de fabricação de matéria colorida) criada desde 1974 com o intuito de minimizar os possíveis danos ao homem e ao meio ambiente tem realizado grande esforço para fiscalizar a fabricação mundial de corantes sintéticos (ANLIKER & STEINLE 1988; ANLIKER *et al.*, 1988).

A proposta de trabalho da ETAD é baseada na divulgação de artigos periódicos identificando os riscos potenciais causados por corantes específicos e seus intermediários.

Os riscos toxicológicos e ecológicos destas substâncias são baseados principalmente na avaliação destes corantes envolvendo grau de estrutura, solubilidade, possíveis interações, rota metabólica e avaliação da relação risco/custo/benefício.

Do ponto de vista ambiental, a remoção da cor do banho de lavagem é um dos grandes problemas do setor têxtil. Aproximadamente 15% da produção mundial de corantes são perdidos para o meio ambiente durante a síntese, processamento ou aplicação desses corantes, o que representa um lançamento de 1,20 ton/dia desta classe de compostos para o meio ambiente. A principal fonte desta perda corresponde à incompleta fixação dos corantes (10-20%) durante a etapa de tingimento das fibras têxteis (COOPER,1995). A Tabela 3 mostra o grau de fixação estimado para diferentes combinações corante/fibra.

Tabela 3 - Grau de fixação estimado para diferentes combinações corante/fibra.

Classe do corante	Fibra	Grau de fixação (%)	Perda no efluente (%)
Ácido	Poliamida	80-95	5-20
Básico	Acrílico	95-100	0-5
Direto	Celulose	70-95	5-30
Disperso	Poliéster	90-100	0-10
Metalizado	Lã	90-98	2-10
Reativo	Celulose	50-90	10-50
Sulfuroso	Celulose	60-90	10-40
Cuba	Celulose	80-95	5-20

Fonte: COOPER, 1995

Segundo Mackay *et al.* (1988), alguns corantes são inertes e, portanto, não são tóxicos nas concentrações de descarga nos cursos de água receptores, contudo, referem que existem outros que não são assim tão inócuos. A maioria é resistente à biodegradação, à fotodegradação e a agentes oxidantes provocando distúrbios no meio receptor, tanto por afetarem a atividade fotossintética, devido à dificuldade da penetração da luz, como por poderem ser tóxicos para certas formas aquáticas. Interferem também no tratamento de efluentes, nomeadamente no tratamento de água de desinfecção por ultravioleta.

Os riscos toxicológicos de corantes sintéticos à saúde humana estão intrinsecamente relacionados ao modo e tempo de exposição, isto é, ingestão oral, sensibilização da pele, sensibilidade das vias respiratórias (CLARKE, 1995)

Cerca de 3.000 corantes azo comerciais foram catalogados como cancerígenos e não têm sido produzidos pelos fabricantes responsáveis, mas a literatura especializada (CLARKE & STEINLE, 1995) mostra que devido a problemas econômicos, países menos desenvolvidos como Brasil, México, Índia e Argentina, não tem cessado completamente a produção de alguns corantes à base de benzidinas (ex. Congo Red 14) de grande potencialidade econômica.

Os efluentes provenientes da indústria de corante ou de processos envolvendo tingimento têxtil, não tratados convenientemente, antes de serem lançados em águas naturais, capazes de atingir reservatórios e estações de tratamento de água, são a preocupação ecológica mais emergente.

Corantes altamente insolúveis que requerem uma baixa solubilidade nos processos de aplicação apresentam menor biodisponibilidade do que outros corantes do grupo sulfônico, os quais aumentam a solubilidade, embora apresentem resíduos tóxicos na água de lavagem devido à menor fixação. Dependendo do tipo de corante e do modo de aplicação utilizado, a etapa final da tintura pode contribuir significativamente no lançamento de rejeitos de diversas substâncias químicas, com composição variável (corante, umectante, espumante, eletrólitos, dispersantes, etc) utilizadas nas etapas de montagem e fixação (GUARATINI & ZANONI, 2000).

Resíduos de corantes reativos poderiam ser altamente nocivos quando presentes em qualquer organismo vivo. A inativação destes rejeitos é realizada através da hidrólise de seus grupos funcionais, que torna o corante quimicamente inerte. Estes compostos na forma não hidrolisada apresentam alta estabilidade hidrolítica em meio neutro permitindo um tempo de vida de 50 anos em ambiente aquático, causando expressiva preocupação com aspectos ecológicos. (ABETA, *et al.* 1984; MATSUI *et al.*, 1984; WEBER & STICKNEY, 1993;).

Diante deste cenário, as normas de controle de qualidade e os regulamentos contra poluentes perigosos tornaram-se cada vez mais rigorosos, no que diz respeito à remoção de cor dos efluentes industriais. A aplicação desta lei continuará a assegurar que indústrias têxteis e de outros corantes tratem seus efluentes para que se ajustem aos padrões requeridos, minimizando o impacto ambiental (ANJANEYULU *et al.*, 2005).

## 2.2. MÉTODOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES PARA REMOÇÃO DA COR

Descarte de efluentes coloridos gera severos problemas de poluição pela inibição da atividade fotossintética (AKYOL & BAYRAMOGLU, 2008). Devido à complexidade e variedade de corantes empregados nos processos de tingimento, torna-se difícil encontrar um único tratamento que assegure a completa eliminação de todos os tipos de corantes (CRINI, 2005; MOUNIR *et al.*, 2007). Convencionalmente, há vários métodos de tratamento utilizados para a remoção de poluentes, os quais podem ser divididos em três categorias: biológica, química e física (Figura 4). Devido ao alto custo, muitos dos métodos convencionais de tratamento de efluente não são aplicados em larga escala na indústria têxtil (MOUNIR *et al.*, 2007).

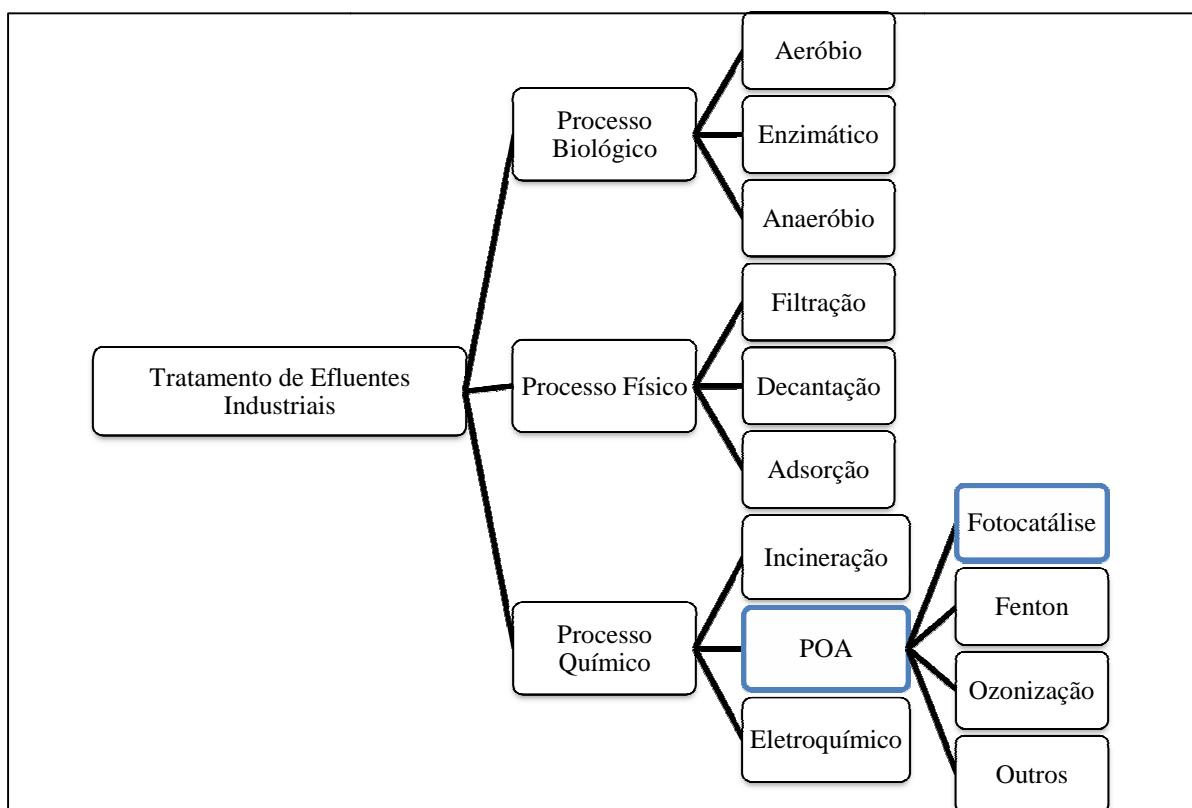


Figura 4 - Classe de tratamento de fluentes (TEIXEIRA & JARDIM, 2004).

Alguns métodos de biodegradação, tais como descoloração por fungos, algas e bactérias, degradação microbiológica, adsorção por biomassa microbiológica e sistemas de bioremediação, são freqüentemente aplicados para tratamento de efluentes industriais, pois muitos microrganismos são capazes de acumular e degradar diferentes poluentes. Trata-se

de uma área promissora para tratamento de efluentes (ZIMMERMANN *et al.* 1982). Entretanto, suas aplicações são geralmente restritas (CRINI, 2005).

Corantes sintéticos são em sua maioria xenobióticos, ou seja, os sistemas naturais de microrganismos em rios e lagos não contêm enzimas específicas para degradação deste tipo de composto sob condições aeróbicas (presença de ar), e sob condições anaeróbicas a degradação do corante se processa muito lentamente e ainda, sob condições anaeróbias, azos corantes podem ser facilmente reduzidos a aminas aromáticas potencialmente perigosas (HAN *et al.*, 2009). Nesse tipo de tratamento a presença de corantes pode ainda inibir o desenvolvimento de bactérias reduzindo, dessa forma, sua eficácia (MOUNIR *et al.*, 2007). O tratamento biológico embora um dos métodos mais utilizados no tratamento de efluentes têxteis, devido à natureza recalcitrante dos corantes sintéticos e à alta salinidade dos efluentes contendo corante torna-se assim ineficiente. Entretanto, a possibilidade de desenvolvimento de culturas de microrganismos do gênero *Pseudomonas*, após longo período de adaptação, tem mostrado a capacidade de mineralização de alguns tipos de corantes selecionados (OGAWA *et al.* 1986).

A maioria das indústrias têxteis brasileiras que possuem uma estação de tratamento de efluentes (ETE) utiliza os tratamentos biológicos de lagoas aeróbias e lodos ativados. Estes processos são destrutivos, porém requerem um longo tempo para que o efluente atinja os padrões exigidos na legislação e produzem uma grande quantidade de lodo que normalmente não pode ser reaproveitado (NOGUEIRA & JARDIM, 1998, SOUZA *et al.*, 2004).

O uso da técnica de coagulação/flocação usando polieletrólitos e/ou floculantes inorgânicos (saís de ferro e alumínio) apresenta grau variável de sucesso como tratamento terciário para remoção da cor do efluente têxtil (COOPER, 1993). O método pode efetivamente remover a coloração de rejeitos tratados logo na fonte de saída, ou seja, antes da descarga nos reservatórios a níveis de padrão permitidos. O resultado depende do tipo de corante a ser removido, composição, concentração e fluxo de produção do rejeito. Entretanto, para se obter uma alta eficiência da técnica normalmente utiliza-se um excesso de polieletrólito ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , amônia, etc.), que por sua vez irá acrescentar um resíduo potencial no efluente.

As técnicas de adsorção têm se baseado na remoção do corante através da passagem da amostra em carvão ativado, sílica gel, bauxita, resinas de troca iônica, derivados de celulose, entre outros (HITZ *et al.* 1978). Em geral, oferecem um método lento, não-

econômico, porém efetivo principalmente para volumes de pequena escala. O uso de membranas especiais (nanofiltração e osmose reversa) também tem sido proposto propiciando uma boa remoção da cor. Em ambas as técnicas, a metodologia consiste na separação efetiva de moléculas de corantes com dimensão suficientemente grande para serem separadas do efluente. A técnica permite o tratamento de grandes volumes, de modo rápido e satisfatório, porém o custo é alto e a limpeza das membranas é problemática.

Uma vez que os processos citados são não destrutivos e principalmente, concentram os poluentes, fazendo-se necessário o tratamento posterior antes da disposição final (AKYOL & BAYRAMOGLU, 2008), existe certa predileção pela utilização de processos que realmente possam degradar as espécies de interesse (KUNZ *et al.*, 2002). Consequentemente, uma tecnologia promissora baseada nos processos de oxidação avançada (POA) tem sido estudada extensivamente, através da qual uma gama de corantes orgânicos pode ser oxidada rápida e não – seletivamente (HAN *et al.*, 2009).

A grande vantagem desses processos reside no fato de ser um tipo de tratamento destrutivo, ou seja, o contaminante não é simplesmente transferido de fase, mas degradado através de uma série de reações químicas. Esses processos caracterizam-se por transformar a grande maioria dos contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos, através de reações de degradação que envolve espécies oxidantes transitórias, principalmente o radical hidroxila (TEIXEIRA & JARDIM, 2004).

As técnicas de tratamento utilizando-se degradação química baseiam-se principalmente na reação oxidativa pelo cloro ou ozônio. As técnicas de destruição baseadas no uso de ozônio têm se mostrado mais efetivas do que aquelas com cloro, que são insatisfatórias para alguns tipos de corantes (corantes dispersos e diretos), além de apresentarem a vantagem adicional de não produzir íons inorgânicos, como no tratamento com cloro. O método é baseado na remoção da cor do efluente através da clivagem das moléculas do corante em processo catalítico ou radiação ultravioleta. Tais técnicas podem ser usadas em grandes volumes de efluente, sendo razoavelmente rápidas, porém apresentam um alto custo (TEIXEIRA & JARDIM, 2004).

O uso de processos de eletrólise do corante também tem sido empregado como medida alternativa. Neste sistema a degradação da molécula é realizada eletroquimicamente através de potencial ou corrente controlada, ou através de reagentes secundários gerados eletroliticamente (LIN & PENG, 1994). O alto gasto com a energia

usada, além da produção de reações paralelas, tais como cloro, radicais hidroxila e outras reações indesejáveis, tem diminuído a potencialidade do método.

O método de degradação baseado em reações fotoquímicas tem se mostrado importante como etapa primária na degradação de alguns corantes, uma vez que os corantes sintéticos apresentam a princípio alta estabilidade quando submetidos à luz visível ou ultravioleta. O uso de radiação eletromagnética para produzir intermediários mais reativos capazes de promover degradação subsequente mais rápida ou mais eficiente, tem sido empregado para melhorar sua aplicação como método de tratamento.

### **2.2.1. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS**

A degradação de alguns compostos orgânicos nocivos à natureza sobre semicondutores, estimulada por radiação UV, tem sido objeto de muitos estudos de caráter de remediação dos recursos naturais, os denominados “Processos Oxidativos Avançados” (POA).

Os processos oxidativos avançados são alternativas tecnológicas para degradação de substâncias orgânicas recalcitrantes, presentes em efluentes aquosos em baixas concentrações. São considerados como tecnologias limpas, pois não há formação de lodo e transferência de fase dos poluentes e, além disso, os produtos finais da reação são CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, íons inorgânicos e subprodutos menos tóxicos. Estes processos podem, ainda, ser utilizados para a degradação de compostos orgânicos em fase aquosa ou adsorvidos numa matriz sólida (TEIXEIRA & JARDIM, 2004).

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) vêm atraindo grande interesse por serem mais efetivos e sustentáveis a longo prazo. São tecnologias que geralmente utilizam um forte agente oxidante (O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e/ou catalisadores (Fe, Mn, TiO<sub>2</sub>) na presença ou não de fonte de irradiação, para gerar radicais hidroxilas HO<sup>•</sup>, altamente reativos ( $E^\circ = 2,80\text{ V}$ ), capazes de mineralizar substâncias orgânicas (TEIXEIRA & JARDIM, 2004; ARAÚJO, *et al.*, 2006 ).

A Tabela 4 apresenta o potencial redox de algumas espécies químicas.

Tabela 4 - Potenciais de oxidação para algumas espécies químicas.

Espécies Oxidativas	Potencial Redox (V)
Flúor ( $F_2$ )	3,00
Radical hidroxila ( $\bullet OH$ )	2,80
Ozônio ( $O_3$ )	2,07
Peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ )	1,78
Permanganato de potássio ( $KMnO_4$ )	1,69
Ácido hipocloroso ( $HClO$ )	1,58
Dióxido de cloro ( $ClO_2$ )	1,56
Cloro ( $Cl_2$ )	1,36
Oxigênio ( $O_2$ )	1,23

Fonte: JARDIM & NOGUEIRA, 1998

Observa-se da Tabela 4 que o radical hidroxila é um dos oxidantes com maior potencial redox conhecido e somente inferior ao flúor, elemento do topo da série eletroquímica.

Algumas das vantagens dos processos oxidativos avançados estão relacionados à possibilidade de degradação dos poluentes em baixas concentrações, à facilidade de combinação com outros processos como o biológico e adsorção em carvão ativado, à não existência de transferência de fase do poluente ou geração de lodo, além de poderem ser realizados na pressão e temperatura ambientes (TEIXEIRA & JARDIM, 2004).

Os POA podem ser classificados em dois grandes grupos, conforme Figura 5, a saber: sistemas homogêneos e heterogêneos. Entre estes, pode-se citar os processos que envolvem a utilização de ozônio ( $O_3$ ), peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio em meio ácido (reação de Fenton ou foto-Fenton) e semicondutores como dióxido de titânio (fotocatálise heterogênea) (MOTTA SOBRINHO, 2009).

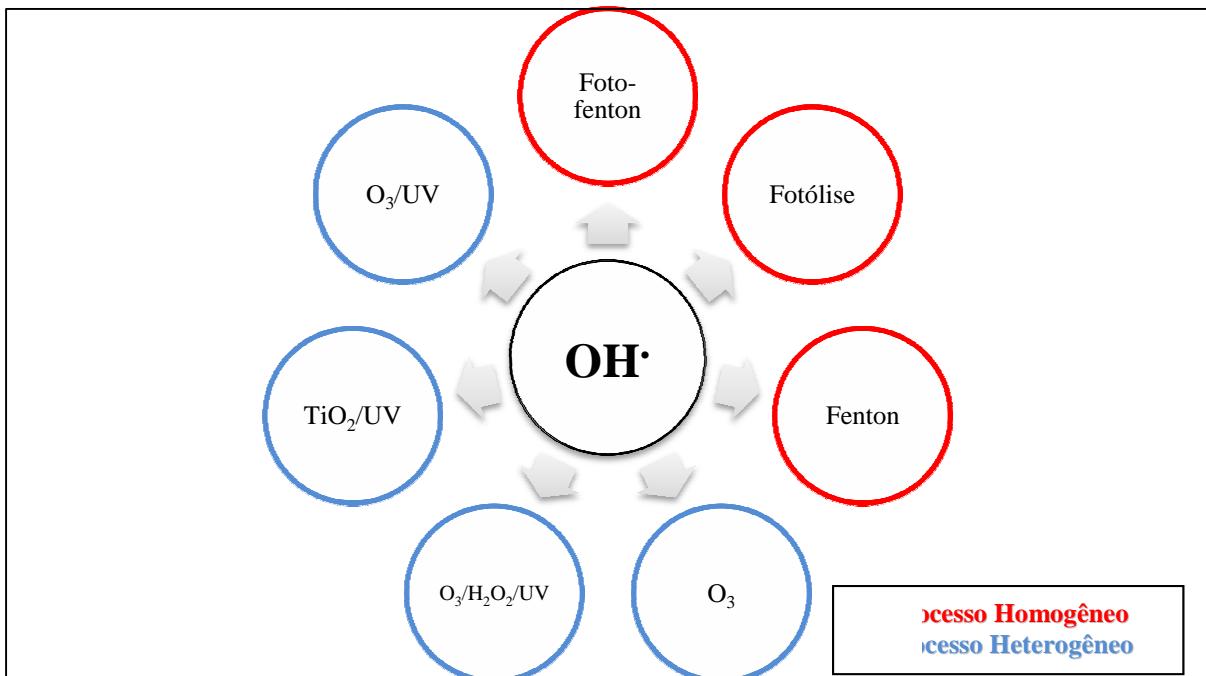


Figura 5 - Classificação dos Processos Oxidativos Avançados clássicos em homogêneos e heterogêneos. (Fonte:MOTTA SOBRINHO, 2009).

O crescente interesse por estes tipos de tratamento se deve principalmente aos seguintes fatores: a) mineralizam o poluente e não simplesmente transferem-no de fase; b) são muito usados para degradação de compostos refratários a outros tratamentos; c) podem transformar produtos refratários em compostos biodegradáveis; d) podem ser usados com outros processos (pré e pós-tratamento); e) em muitos casos consomem menos energia, acarretando menor custo; f) possibilitam tratamento *in situ* (TEIXEIRA & JARDIM, 2004).

Em geral estas tecnologias podem ser consideradas como limpas devido à não introdução de produtos químicos que precisam ser retirados posteriormente, e serem introduzidos em níveis de concentrações muito baixas (TEIXEIRA & JARDIM, 2004). A Tabela 5 descreve as principais vantagens e desvantagens dos principais processos de oxidação avançada.

Tabela 5 - Vantagens e desvantagens dos principais POA.

Sistema	Vantagem	Desvantagem
UV	Fonte de radicais hidroxila é a própria água; Nenhum reagente é adicionado ao sistema; Não necessidade de posterior separação.	Necessidade de curtos comprimentos de onda (maior energia requerida); Emprega lâmpadas específicas e filtros de quartzo; Não pode empregar radiação solar; <u>Elevado custo total do processo.</u>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	Oxidante simples de manusear; Grande solubilidade em água; Não necessita separação após tratamento; Reator de simples construção.	Coeficiente de absorção de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e o rendimento quântico são baixos em $\lambda > 250$ ; Lâmpada específica e filtro de quartzo; Não pode empregar radiação solar; <u>Elevado custo total do processo.</u>
O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / UV	Capaz de mineralizar partículas e efluentes coloridos; Alto potencial de oxidação; Baixas concentrações são suficientes; Eficiência pouco alterada por mudanças de temperatura.	Requer comprimento de onda mais curto; Gerador de O <sub>3</sub> ; Equipamentos adicionais: sistema pré-tratamento (secagem do ar para gerador de ozônio) e pós-tratamento (remoção de ozônio residual).
Fenton	Reagentes simples; Sistema homogêneo; Não necessita de radiação luminosa.	Adição de íons Fe <sup>2+</sup> ao efluente; Sensível ao pH; Após a total oxidação dos íons Fe <sup>2+</sup> , o processo é interrompido.
Foto-fenton	Sensível à radiação até 600 nm (35% da radiação solar); Pode empregar a radiação solar com eficiência; Solução homogênea.	Sensível ao pH; Necessita acidificar o efluente antes do processo; Separação do ferro deve ser considerada após o tratamento.
TiO <sub>2</sub> /UV	TiO <sub>2</sub> é estável; Baixa toxicidade do TiO <sub>2</sub> ; Baixa solubilidade em água; Pode operar na região UV/visível.	Necessita de um processo posterior para remoção; Resistência à transferência de massa.

Fonte: TEIXEIRA &amp; JARDIM, 2004

Entre os POA, a fotocatálise heterogênea tem sido consideravelmente pesquisada nas últimas décadas, apresentando vários resultados no que diz respeito à degradação de produtos como os corantes (GOLÇALVES, *et al.*, 1999; WANG, 2000; SANTANA, 2002; MURUGANANDHAM, & SWAMINATHAN, 2006).

A fotocatálise heterogênea foi a tecnologia escolhida para o desenvolvimento deste trabalho, pois os estudos realizados nos últimos anos mostraram que esta tecnologia é capaz de degradar completamente vários poluentes orgânicos (QUAN, *et al.* 2007). Além disso, seu estudo tem como motivação a possibilidade do uso da luz solar como fonte de radiação, o que tornaria o processo bastante viável economicamente (SAIF *et al.* 2007).

### **2.2.2. FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA**

A necessidade de novos métodos alternativos altamente eficazes para o tratamento de compostos tóxicos e não biodegradáveis em águas tem promovido um grande interesse nas duas últimas décadas por técnicas de fotodegradação mediadas por semicondutores (GONÇALVES *et al.*, 1999; WANG, 2000; SANTANA, 2002; MURUGANANDHAM & SWAMINATHAN, 2006).

O termo fotodegradação é usado para se referir à completa mineralização, ou seja, a conversão de compostos orgânicos em CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NO<sup>3-</sup>, ou outros óxidos, íons halotios, fosfatos. Ao utilizar uma radiação UV, tal processo promove um aumento da eficiência da despoluição quando comparado com o processo que utiliza somente UV devido a dois mecanismos sinergéticos: pelo efeito da radiação UV e pelos sítios altamente oxidantes formados na superfície do catalisador. Muitas degradações se iniciam com oxidação parcial e muitos estudos mecanísticos relevantes à fotodegradação frequentemente focam nos primeiros estágios do que em foto-oxigenação, clivagens oxidativas, outras conversões oxidativas, tais como interconversões através de grupos funcionais (FOX & DULAY, 1995; HOFFMANN *et al.*, 1995).

Os semicondutores usados em fotocatálise podem ser mais interessantes que os demais métodos de oxidação química porque eles são baratos, atóxicos e podem ser usados extensivamente sem ter a perda substancial da atividade fotocatalítica.

Não existe uma definição única do termo fotocatálise. É possível definir como fotoativação de catalisadores, catálise das reações da fotoquímica, ativação fotoquímica de processos catalíticos. A IUPAC (União Internacional da Química Pura) define a fotocatálise como uma reação catalítica que envolve absorção da luz por um catalisador ou um substrato (PARMONN, 1997).

A fotocatálise heterogênea é um processo que compõe a classe dos Processos Oxidativos Avançados constituído por reações heterogêneas caracterizadas por uma fase sólida e por uma fase líquida ou gasosa. O processo envolve a irradiação de um

fotocatalisador, geralmente um semicondutor inorgânico, pela luz UV em comprimento de onda abaixo de 400 nm, gerando um par elétron-lacuna na superfície do semicondutor e formando radicais oxidantes, não seletivos, de elevada reatividade. A fotoativação do semicondutor ocorre quando o fotocatalisador é iluminado por um fóton de energia maior ou igual que a da diferença entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC), conhecida como energia de *band gap*, e então, o elétron anteriormente situado na banda de valência, é promovido para a banda de condução (transição eletrônica), criando assim, o par elétron lacuna (ZIOLLI & JARDIM, 1997). A Figura 6 mostra este mecanismo.

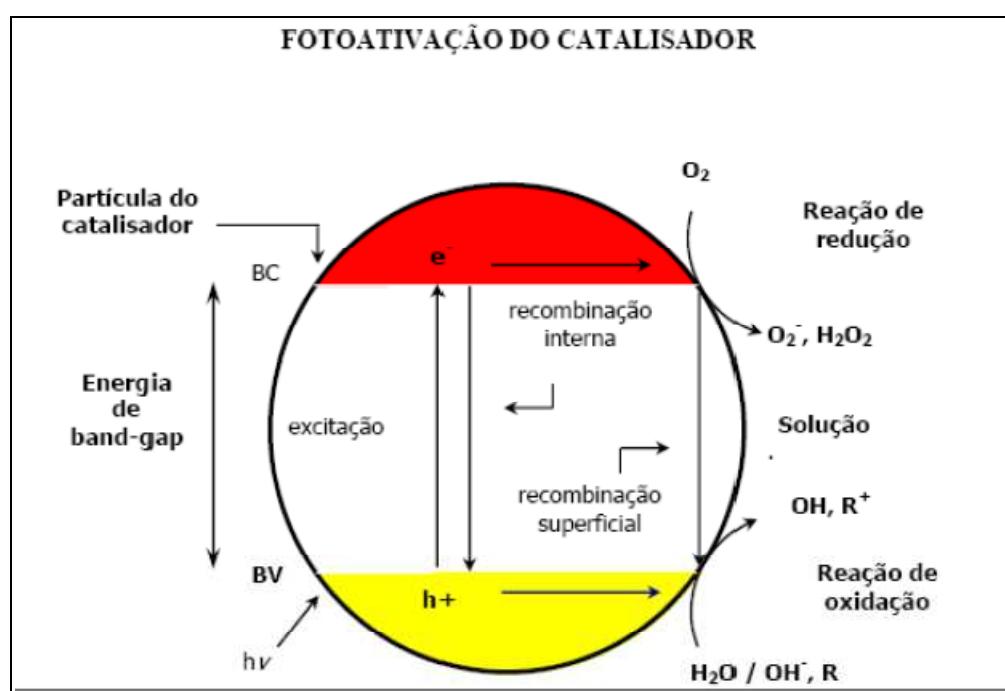


Figura 6 - Mecanismo da fotoativação do catalisador ( ZIOLLI & JARDIM, 1997)

O elétron na banda de condução e a lacuna ( $h^+$ ) podem recombinar-se no interior da estrutura do óxido ou na superfície, desativando o fotocatalisador e liberando energia térmica, prejudicando, dessa forma, a atividade fotocatalítica do semicondutor. Além disso, podem reagir com doadores e acetores de elétrons adsorvidos na superfície do semicondutor ou presentes ao redor da camada elétrica dupla (HOFFMANN *et al.*, 1995).

O fotocatalisador sob irradiação promove, então, a transição eletrônica de um elétron formando sítios oxidantes e redutores capazes de catalisar reações químicas, oxidando os compostos orgânicos a  $CO_2$  e  $H_2O$  e subprodutos inorgânicos e reduzindo metais dissolvidos (ZIOLLI & JARDIM, 1997; POULIUS & AETOPOULOU, 1999;

TEIXEIRA & JARDIM 2004). Estes sítios oxidantes são capazes de oxidar uma variedade de compostos orgânicos a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, enquanto que os redutores são capazes de reduzir espécies presentes sobre a superfície do óxido. O processo global pode ser sumarizado pela Equação 01 (SAUER, 2002):



A eficiência dos processos de oxi-redução está ligada ao processo de recombinação e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>. Devido à recombinação de e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> ser muito rápida a transferência de elétrons na interface é cineticamente competitiva quando doadores ou receptores de elétrons estão pré-adsorvidos antes da fotólise. A adsorção dos poluentes na superfície do catalisador é um pré-requisito para a eficiência das reações fotocatalíticas(FOX & DULAY, 1993; MURUGANANDHAM e SWAMINATHAN 2006). Portanto, a oxidação de compostos orgânicos e inorgânicos pode ocorrer através de dois processos: (a) transferência direta de elétron do composto adsorvido, ou (b) transferência do elétron de outro composto, radical ou íon.

#### **2.2.2.1. *Fotocatalisador***

Em geral o fotocatalisador é um semicondutor que necessita de uma alta fotoatividade para que ocorra uma rápida transferência de elétrons na superfície do catalisador, ocasionando a reação de substâncias. Muitas variáveis podem afetar a fotoatividade do catalisador como tamanho de partícula, área superficial, cristalinidade, habilidade de adsorção, intensidade da luz, concentração do catalisador e pH da solução (SHOURONG *et al.*, 1997).

Os catalisadores mais usados na fotodegradação são o TiO<sub>2</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Esses dois óxidos são eficientes devido ao fato deles formarem um hidrocolóide estável em meio aquoso permitindo uma melhor interação com o corante. Outros fotocatalisadores usados são: ZnO, WO<sub>3</sub>, CdS, ZnS, SiTiO<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O ZnO é geralmente instável em soluções aquosas iluminadas, especialmente a baixos valores de pH. O WO<sub>3</sub>, apesar de ser adequado para iluminação solar, é geralmente menos ativo fotocataliticamente que o TiO<sub>2</sub>. Outros catalisadores como CdS, ZnS e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> também têm sido testados ( El-BAHY, 2009).

O TiO<sub>2</sub> é o fotocatalisador mais ativo dentre os semicondutores e o que mais tem sido utilizado na degradação de compostos orgânicos presentes em águas e efluentes.

Algumas das vantagens do  $\text{TiO}_2$  são: alta fotossensibilidade, a não toxicidade, valor de *band gap* ideal para utilização com radiação UV, inclusive luz solar, elevada estabilidade química em uma ampla faixa de pH, normalmente são empregados a temperatura e pressão ambientes, o baixo custo, a insolubilidade em água, dispensa o uso de reagentes coadjuvantes, a possibilidade de imobilização sobre sólidos e a possibilidade de ativação por luz solar (LAKSHMI *et al.*, 1995; ALBERICI & JARDIM, 1997; MOUNIR *et al.*, 2007; SOUTSAS *et al.*, 2010).

O  $\text{TiO}_2$  é um sólido, cujo ponto de fusão é 1800°C. Possui excelente propriedade de pigmentação, tem boas propriedades dielétricas, alta absorção ultravioleta e alta estabilidade que permite ser usado em aplicações especiais. É encontrado principalmente na forma de três estruturas cristalinas, anatásio, rutilo e brokita (Figura 7). A forma anatásio é aquela que apresenta maior atividade photocatalítica (SCLAFANI & MOZZANEGA 1991) sendo largamente usado como photocatalisador devido à sua alta eficiência e baixo custo.

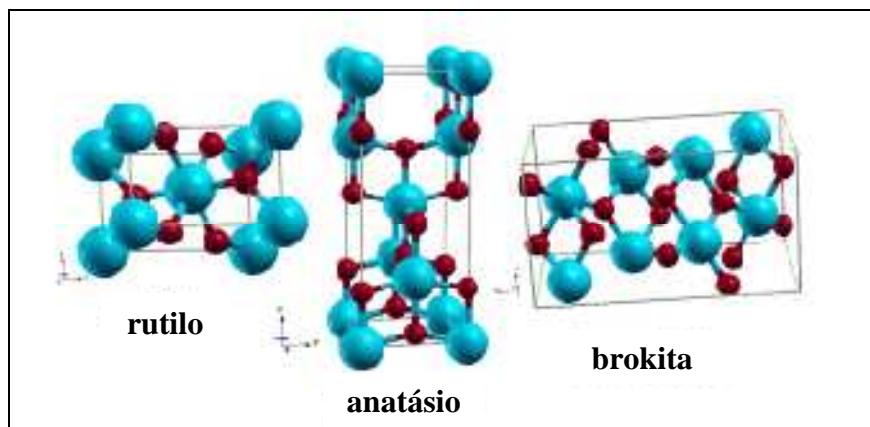


Figura 7 - Formas alotrópicas do  $\text{TiO}_2$ .

Algumas aplicações de grande relevância envolvendo o semicondutor  $\text{TiO}_2$  são: photocatálise assistida por semicondutor para produzir combustíveis, tais como hidrogênio e, células solares baseadas em nanoestruturas de semicondutor (KAMAT,C 2007).

O princípio de funcionamento do  $\text{TiO}_2$  como photocatalisador baseia-se na geração do par elétron-lacuna, através da absorção de energia (CHENTHAMARAKSHAN, 2000.). A luz UV é a fonte de energia mais comumente empregada. Sob irradiação, elétrons da banda de valência recebem energia suficiente para transpor a lacuna de energia do  $\text{TiO}_2$  e podem, desta forma, serem transferidos para a banda de condução. As lacunas positivas são

fortes agentes oxidantes e são responsáveis pela mineralização de vários compostos orgânicos.

Nos últimos 30 anos, vários estudos têm sido realizados para investigar as possíveis aplicações do TiO<sub>2</sub> como fotocatalisador. A maior parte desses estudos está concentrada no tratamento de sistemas aquosos contaminados por poluentes orgânicos considerados potencialmente tóxicos (HOFFMANN *et al.* 1995)

Entre os diferentes fabricantes, o TiO<sub>2</sub> P25 da Degussa, é mais comumente utilizado, sua composição é de aproximadamente 75% anatásio e 25% rutilo com uma área superficial específica BET de aproximadamente 50m<sup>2</sup>/g. Este óxido é um semicondutor com *band gap* de 3,2 eV de energia e propriedades associadas com a habilidade de absorver luz UV abaixo de 385 nm e permitir um potencial de movimentos eletrônicos para a superfície das moléculas. Desta forma o semicondutor é capaz de promover as reações catalíticas (HAN *et al.*, 2009).

A energia *band gap* da forma anatásio (3,23 eV, 384nm) é maior que a forma rutilo (3,02 eV, 411nm), isto contribui para que a recombinação elétron/lacuna ocorra com maior freqüência e probabilidade na forma rutilo, e tem sido considerada como a causa principal para explicar a maior atividade fotocatalítica da forma anatásio (LITTER, 1999).

Neste momento ainda nenhum outro material superou o TiO<sub>2</sub> como fotocatalisador. A principal razão para esta ocorrência reside no fato de que os semicondutores com menores *band gap* que o TiO<sub>2</sub> são degradados quando irradiados na presença de água. O limite ideal ou comprimento de onda correspondente à energia de *band gap* para o dióxido de titânio (3,02 eV) é o ultravioleta próximo. Dessa forma, a tecnologia utilizada para esse processo possui aplicação limitada devido à necessidade de uma fonte de excitação UV, uma vez que representa apenas 5% da energia do espectro solar (HAN *et al.*, 2009). Diante disso o desenvolvimento de fotocatalisadores que utilizem radiação visível é uma maneira de rentabilizar esta energia em processos catalíticos.

O interesse em modificar o TiO<sub>2</sub> com metais lantanídeos surgiu devido às suas propriedades químicas distintas e suas características físicas e eletrônicas. Íons lantanídeos são conhecidos por sua capacidade de formar complexos com bases de Lewis, ácidos, aldeídos, alcoóis, tióis, etc., através da interação desses grupos funcionais com os orbitais f dos lantanídeos, proporcionando assim uma efetiva capacidade de adsorção de poluentes orgânicos na superfície do TiO<sub>2</sub>. São também capazes de aprisionar efetivamente elétrons de bandas condutoras quando estão confinados na superfície do semicondutor. E sua

estrutura eletrônica especial ( $4f^x5d^y$ ), pode ainda, conduzir a diferentes propriedades ópticas e diferentes propriedades catalíticas (HAN *et al.*, 2009).

Assim a incorporação de íons lantanídeos em uma matriz de  $TiO_2$  pode fornecer um meio para concentrar os poluentes orgânicos, na superfície de semicondutores e, consequentemente aumentar a fotoatividade do  $TiO_2$  (LIN & YU, 1998).

Particularmente nanopartículas de  $TiO_2$  modificadas com íons  $La^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$ , e  $Yb^{3+}$  começam a ter importância no estudo para maximizar a eficiência de reações fotocatalíticas, aumentar a estabilidade da fase anatásio e evitar a segregação de  $TiO_2$  (WANG, *et al.*, 2000; ZHANG et al, 2004; ZHANG, *et al.*, 2005; RANJIT, *et al.*, 2001; XU, *et al.*, 2002). Estudos com  $TiO_2$  dopado com lantanídeos ainda estão no início e já despertam a atenção de pesquisadores (GOPALAN & LIN, 1995; LIN *et al.*, 1999; FRANCISCO & MASTELARO 2002; SIBU et al, 2002; XU et al, 2002; BOSCHLOO & HAGFELDT, 2003).

Trabalhos mostram que o teor de lantanídeo a ser incorporado à matriz de  $TiO_2$  está na faixa de 1-2% para impedir o crescimento de cristais de  $TiO_2$  durante a calcinação (ZHANG *et al.*, 2005).

Quan *et al.*, (2007) preparam catalisadores de  $TiO_2$  dopados com lantânio através das técnicas de co-precipitação e sol-gel. A Rodamina B foi utilizada como composto modelo para avaliação da atividade fotocatalítica. Os resultados experimentais mostraram que os catalisadores preparados pelo método de co-precipitação apresentaram maior atividade fotocatalítica quando comparados com o método sol-gel. Os catalisadores preparados pelos dois métodos apresentaram constante de equilíbrio de adsorção e distribuição de tamanho de partículas semelhantes, no entanto foi observada uma maior diferença em relação à área superficial, morfologia e poros. O efeito da inibição da transformação de fase foi maior para os catalisadores preparados pelo método da co-precipitação, que pode estar relacionado com a diferença na quantidade de ligações La-O-Ti nos precursores para formar os catalisadores  $La^{3+}/TiO_2$ . A quantidade ótima de lantânio para ambos os métodos foi 1% em massa de La. Segundo os autores a maior atividade fotocatalítica para o método da co-precipitação pode ser atribuída principalmente à sua estrutura anatásio mais regular.

Parida & Sahu (2008) preparam  $TiO_2$  dopado com óxidos de metais lantanídeos através da técnica de impregnação úmida incipiente e investigaram a atividade fotocatalítica destes materiais frente à ativação por luz visível para degradação do corante

azul de metíleno. O catalisador La(III)/TiO<sub>2</sub> contendo 0,4% em mol de lantânia e ativado a 400°C apresentou maior atividade fotocatalítica. De acordo com os autores, isto se deve provavelmente à disponibilidade de sítios de adsorção, aumento da área de BET, decréscimo do tamanho dos cristalitos e diminuição da recombinação elétron-lacuna.

Xia *et al.* (2008) preparam catalisadores de TiO<sub>2</sub> dopados com Lantânia e co-dopados com enxofre, sintetizados pelo método da co-precipitação. Os resultados indicaram que as amostras calcinadas a 450°C por duas horas tinham menor tamanho de partícula e apresentaram notável absorção na região do visível para o S-TiO<sub>2</sub>, La(III)-TiO<sub>2</sub> que o TiO<sub>2</sub> P25 da Degussa. O catalisador La(III)/S/TiO<sub>2</sub> apresentou atividade fotocatalítica 1,8 vezes maior para a degradação do corante reativo Blue 19 em solução para comprimento de onda acima de 400nm em relação ao TiO<sub>2</sub> P25 da Degussa.

Liang *et al.*, (2008) preparam catalisadores de TiO<sub>2</sub> dopado com os lantanídeos Nd<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup> e Pr<sup>3+</sup>, através da técnica sol-gel, sendo sua atividade fotocatalítica e capacidade de adsorção investigadas para o corante Orange I. Foi utilizado um fotorreator cilíndrico construído em Pirex no qual uma lâmpada UVA de 8W com pico máximo de emissão em 365 nm posicionado ao centro foi usada para irradiação UV, enquanto que uma lâmpada de 70W de alta pressão de sódio foi usada para irradiação de luz visível (400 – 800nm). Os autores concluíram que a dopagem com metais lantanídeos aumenta a quantidade de saturação e constante de equilíbrio de adsorção, e ainda a atividade fotocatalítica de degradação do corante Orange I. O aumento na atividade fotocatalítica foi devido à maior adsorção, e à transição eletrônica 4f dos lantanídeos. A maior atividade fotocatalítica foi obtida para 1,5% de terra rara sob irradiação UV e 1,0% sob luz visível.

El-Bahy *et al.* (2009) avaliaram a atividade fotocatalítica do TiO<sub>2</sub> puro e dopado com os lantanídeos (La<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup>) frente a degradação do corante *Direct Blue 53*. Os catalisadores foram preparados através da técnica sol-gel, e calcinados a 550°C a fim de manter a fase anatásio que possui mais sítios fotoativos. As amostras foram expostas a lâmpadas de xenônio de 150W e comprimento de onda acima de 320 nm. Segundo os autores o percentual de remoção está diretamente relacionado com a área superficial, *band gap* e o volume de poros. O catalisador Gd-TiO<sub>2</sub> apresentou maior remoção do corante devido a sua maior área superficial, maior volume de poros, menor tamanho de partículas e menor *band gap*.

Estudos realizados por Silva *et al.*, (2010) avaliaram o efeito de vários photocatalisadores na descolorização e degradação do azo corante Reactive Yellow (RY14)

em solução aquosa. As degradações foram efetuadas utilizando-se o corante têxtil reativo vermelho de Drimaren (color index 18286) que foi exposto à radiação UV na presença  $\text{TiO}_2$ , ZnO puro ou compósitos ZnO/TiO<sub>2</sub>. A degradação do corante foi monitorada pela banda de absorção do corante em 541 nm utilizando um espectrofotômetro UV-Visível Analyser 800 M e revelou melhor eficiência para o nanocompósito ZnO/TiO<sub>2</sub> 3% em comparação com outras proporções de ZnO/TiO<sub>2</sub> e com TiO<sub>2</sub> puro. Por outro lado o ZnO puro, nas condições de preparo utilizadas, mostrou-se um excelente fotocatalisador para este sistema, com eficiência análoga à do compósito ZnO/TiO<sub>2</sub> 3% e melhor que a do TiO<sub>2</sub> P25.

Através do levantamento descrito pode-se verificar que a pesquisa com fotocatalisadores de TiO<sub>2</sub> dopado com lantanídeos cada vez mais trás informações sobre a eficiência desses materiais no estudo da degradação de corantes têxteis, contribuindo para a busca de soluções alternativas no controle da poluição ambiental, nos recursos hídricos.

#### **2.2.2.2. *Fatores que influenciam a fotocatálise***

Os processos oxidativos avançados sofrem a influência de vários fatores, como a concentração do contaminante orgânico, a presença e a concentração de oxidantes auxiliares ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ), as propriedades e a concentração do catalisador. Além disso, ainda podem influenciar a forma de utilização do catalisador, a adsorção, temperatura, pH, geometria e fonte luminosa do reator, presença de ânions, entre outros (TEIXEIRA & JARDIM, 2004). Maiores informações sobre alguns destes efeitos são apresentadas a seguir:

##### **Concentração do contaminante orgânico**

A taxa de oxidação fotocatalítica varia com a concentração inicial do contaminante orgânico. Inicialmente ela aumenta com o aumento da concentração de substrato; entretanto após atingir certo valor crítico, a taxa de oxidação não é alterada por mudanças na concentração do mesmo. A concentração do substrato na qual não se observa mudança na taxa de foto-oxidação depende da substância presente e dos parâmetros operacionais (TEIXEIRA & JARDIM, 2004).

A cinética de fotomineralização depende da facilidade com a qual o composto é oxidado e de quanto ele adsorve na superfície do TiO<sub>2</sub>. Moléculas orgânicas aderidas eficazmente à superfície do fotocatalisador serão mais suscetíveis à oxidação direta.

Assim, a degradação fotocatalítica de compostos aromáticos depende do grupo substituinte. Nota-se também que o espectro de absorção do poluente pode afetar drasticamente a cinética de fotocatálise. Em particular, se o poluente é um grande absorvedor de UV, quando sua concentração for aumentada ele vai recobrir a superfície do TiO<sub>2</sub> significativamente, impedindo que a luz atinja a superfície do catalisador (TEIXEIRA & JARDIM, 2004; MURUGANANDHAM & SWAMINATHAN, 2006; RAUF & ASHARAF, 2009;). Com isso, a cinética de fotomineralização vai se desviar do esperado, produzindo um decréscimo da taxa com o aumento da concentração de poluente. (SHOURONG *et al.*, 1997; LACHEB *et al.*, 2002; KONSTANTINOU & ALBANIS, 2004).

#### Presença de oxidantes auxiliares

Nos POA podem ser utilizados inúmeros oxidantes auxiliares, além do fotocatalisador e da luz UV, como por exemplo, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, sais de ferro (HU *et al.*, 2003; FERNÁNDEZ *et al.*, 2004). Outros oxidantes, como S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> e Ag<sup>+</sup> também têm sido usados como coadjuvantes nos processos de degradação, mas não tanto quanto os primeiros. O oxigênio é o oxidante mais empregado, pois é barato e não compete com o substrato no processo de adsorção. Ele desempenha um papel muito importante nas reações fotocatalíticas, pois participa da estequiometria da reação, e sendo assim, não vai ocorrer a fotomineralização sem a presença do mesmo (MILLS *et al.*, 1993). Além disso, o oxigênio é empregado como um receptor de elétrons, diminuindo o efeito da recombinação dos pares elétron/lacuna, que é uma das mais importantes preocupações nos processos de oxidação fotocatalítica, pois reduz a concentração das lacunas, e consequentemente dos radicais HO• (TEIXEIRA & JARDIM, 2004).

O uso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, o segundo oxidante auxiliar mais utilizado, também apresenta algumas vantagens: capacidade de oxidar diretamente alguns compostos, solubilidade em água, geração de dois radicais HO• por molécula de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fotolisada, estabilidade térmica, procedimentos de operação simples, possibilidade de estoque no local, inexistência de problemas de transferência de massa e, na fotocatálise heterogênea, é capaz de gerar radical hidroxila tanto com lacunas, quanto com os elétrons. Entretanto existem algumas desvantagens: a taxa de oxidação química do poluente é limitada pela taxa de formação dos radicais hidroxila e é dependente da matéria orgânica presente e da quantidade de oxidante adicionado ao sistema. Além disso, tem sido sugerido que o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> funciona como um

receptor de radical hidroxila assim, se ele estiver em excesso vai diminuir a eficiência da reação fotocatalítica (LEGRINI *et al.*, 1993).

#### Forma cristalina e propriedades do fotocatalisador

O desempenho de um catalisador num processo de degradação depende de uma série de fatores como: o catalisador propriamente dito, sua concentração, sua forma de estar presente na reação, estar dopado ou não, etc. O dióxido de titânio, por exemplo, pode estar em três diferentes formas (anatásio, rutilo e broquita). Entre elas, a broquita é a forma menos usada enquanto que a anatásio é a mais usada. A estrutura anatásio é a forma cristalina com melhores propriedades fotocatalíticas, entre outras razões, pela alta capacidade de fotoabsorver o oxigênio molecular e suas formas ionizadas e sua baixa recombinação elétron-lacuna (TEIXEIRA & JARDIM, 2004).

O  $\text{TiO}_2$  pode ser usado na forma de suspensão na solução (HU *et al.*, 2003; HABIBI *et al.*, 2005; MURUNGANANDHAM & SWAMINATHAN, 2006;) ou aderido à parede do reator (suportado) (SUBRAMANIAN *et al.*, 2003; FERNÁNDEZ *et al.*, 2004). Em sistemas comerciais é mais vantajoso utilizar reatores onde o  $\text{TiO}_2$  esteja suportado, pois assim elimina-se a necessidade de sua separação, o que é um sério problema devido ao pequeno tamanho dessas partículas. Entretanto, os sistemas em suspensão são mais eficientes quando comparados aos suportados, pois, como as partículas do catalisador estão dispersas na solução, a resistência à transferência de massa entre os radicais  $\text{HO}^\bullet$  e os compostos orgânicos diminuem.

Quando se trata do catalisador em suspensão, um aumento da concentração do catalisador aumenta a taxa de fotomineralização, até atingir um valor limite. Entretanto, acima deste limite, um aumento na concentração do  $\text{TiO}_2$  pode criar uma turbidez, causando bloqueamento na passagem da luz interferindo na eficiência do processo (WEI & WAN, 1991). Em geral, o percentual de remoção é aumentado até atingir o valor limite de  $1\text{g.L}^{-1}$  (SAUER, 2002). A adição de  $\text{TiO}_2$  aumenta a quantidade de sítios ativos para a adsorção do corante sobre a superfície do catalisador, bem como a geração de radicais hidroxila. No entanto, o aumento da quantidade de catalisador, acima de  $1\text{g.L}^{-1}$  não leva a um aumento significativo da eficiência de descoloração.

### Adsorção

O TiO<sub>2</sub> é o photocatalisador comumente utilizado para aplicações ambientais e sua capacidade de adsorção é um fator muito importante na fotocatálise heterogênea porque determina a taxa de degradação. Em muitos casos, uma maior fotoatividade dos semicondutores tem sido atribuída a sua superior capacidade de adsorção (MOUNIR *et al.*, 2007).

Radical hidroxila são formados na superfície do catalisador, conforme a Equação 02,03 e 04.



Os radicais hidroxila formados na superfície do catalisador iluminado são fortes agentes oxidantes, que podem facilmente atacar as moléculas orgânicas adsorvidas ou aquelas localizadas próximo a superfície do catalisador, assim iniciando uma completa mineralização (SAUER, 2002).

Considerando que a recombinação dos elétrons-lacunas é muito rápida, a transferência de elétrons interfacial é cineticamente competitiva apenas quando o doador ou aceitor é pré-adsorvido antes da fotólise. Tem sido sugerido que a adsorção é um pré-requisito para que ocorra a alta eficiência no processo de oxidação (FOX & DULAY, 1993).

### Temperatura

Segundo GÁLVES *et al.* (2001), a velocidade das reações fotoquímicas não sofre grande influência da temperatura, comportamento típico de reações iniciadas por absorção de fótons. O comportamento de Arrehnius foi observado na fotodegradação do fenol e ácido salicílico, embora uma dependência linear da velocidade da reação e da temperatura foi observada na decomposição photocatalisada do clorofórmio, segundo foi reportado por FOX & DULAY (1993).

## pH

O pH pode ser um dos parâmetros mais importantes para o processo fotocatalítico. Uma vez que a foto-oxidação é acompanhada pela liberação de prótons, a eficiência da foto-oxidação pode mudar com o pH, devido à protonação reversível da superfície do TiO<sub>2</sub> conforme mostrado na Equações 05 e 06 (POULIUS & TSACHPINIS, 1999; HABIBI, 2005):



O efeito do pH na reação fotocatalítica pode ser explicado principalmente pela carga da superfície do TiO<sub>2</sub> (ponto de carga zero do TiO<sub>2</sub> P-25, pH<sub>pcz</sub> ~ 6,5), a constante de dissociação do composto orgânico, uma vez que alterações no pH modificam a carga superficial do TiO<sub>2</sub>, a carga da molécula de corante e, consequentemente, a adsorção deste na superfície do catalisador (MURUGANANDHAM & SWAMINATHAN, 2006). Além disso, a separação do par elétron-lacuna e a formação de espécies oxidantes pode também afetar significativamente o valor do pH (POULIUS & AETOPOULOU, 1999).

## Fonte luminosa do reator

Os termos “luz” e “radiação ultravioleta” não são freqüentemente diferenciados corretamente. “Luz” refere-se estritamente à fração visível do espectro eletromagnético e cobre o segmento de comprimentos de onda entre 380 e 780 nm.

A radiação ultravioleta é subdividida nas faixas de comprimento de onda UV-A (315-380 nm), UV-B (280-315 nm) e UV-C (200-280 nm). A irradiação ultravioleta com comprimentos de onda inferiores a 200 nm é denominada irradiação VUV ou radiação UV em vácuo (OPPENLÄNDER, 2003).

Dependendo da natureza das espécies envolvidas no processo de oxidação, diferentes comprimentos de onda podem ser utilizados. Por exemplo, o peróxido de hidrogênio por ser incolor, não absorve a luz visível e absorve apenas pouca radiação UV com comprimento acima de 280 nm. Por isso, para a ativação do peróxido de hidrogênio, ou seja, para que ocorra a sua fissão homolítica, somente a radiação rica em energia e de onda curta da faixa UV-C é utilizável (OPPENLÄNDER, 2003).

A radiação UV-C é gerada artificialmente através de lâmpadas de vapor de mercúrio sob a forma de radiadores de baixa ou média pressão. A maior parte das lâmpadas utilizadas no tratamento de efluentes emite UV com 254 nm de comprimento de onda. A lâmpada é preenchida com vapor de mercúrio a diferentes pressões e a excitação dos átomos de mercúrio causa a emissão da radiação UV (OPPENLÄNDER, 2003).

O processo Foto-Fenton pode ser ativado por luz visível, sendo inclusive possível a utilização de luz natural. A Figura 8 apresenta uma classificação dos POA fotoiniciados de acordo com as faixas de comprimento de onda ativas.

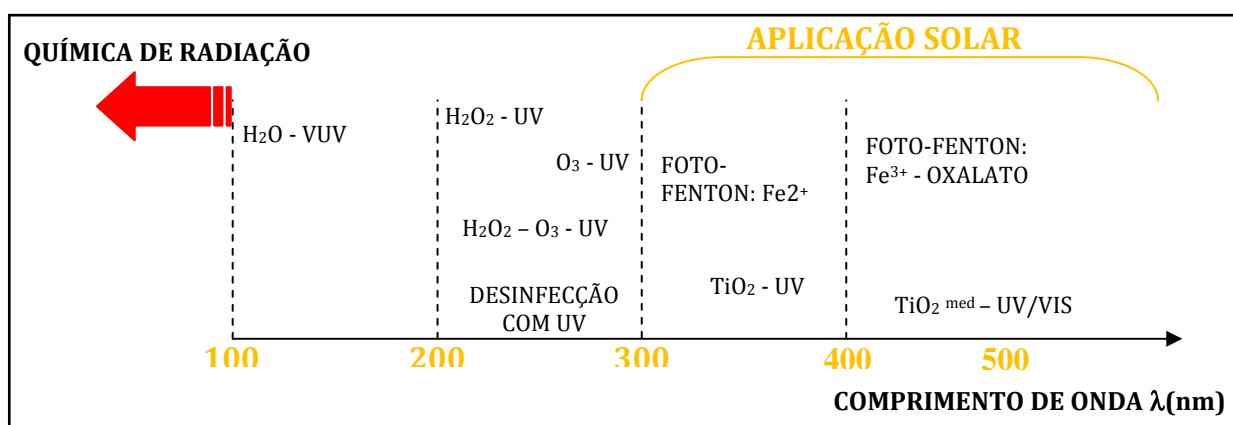


Figura 8 - Classificação dos Processos de Oxidação em função das faixas de comprimento de onda. (OPPENLÄNDER, 2003.)

### 2.3. ADSORÇÃO

Adsorção é um processo de separação no qual certos componentes da fase fluida são transferidos para a superfície de um sólido adsorvente (McCABE *et al.*, 1985). A adsorção pode ocorrer por meio de dois mecanismos distintos: quimissorção e fisissorção. A quimissorção ou adsorção química é caracterizada pela transferência de elétrons entre a fase sólida e o soluto a ser adsorvido (adsorvato). Assim, ocorre a formação de uma ligação química (geralmente ligação covalente), que é responsável pela distribuição do adsorvato sobre a superfície do adsorvente. A quimissorção é um processo irreversível, uma vez que altera a natureza do adsorvato. Na adsorção física ou fisissorção, ocorre um fenômeno reversível de deposição de mais de uma camada sobre a superfície do adsorvente, devido a forças intermoleculares entre as espécies, como forças de van der Waals ou forças de valência secundária. Sendo assim, a fisissorção facilita a recuperação de componentes adsorvidos (RUTHVEN, 1984).

### 2.3.1. Equilíbrio de Adsorção

A isoterma de adsorção representa a relação de equilíbrio entre a concentração de um componente na fase fluida e sua concentração nas partículas de adsorvente, em uma determinada temperatura (McCABE *et al.*, 1985). O equilíbrio de adsorção é estabelecido quando o adsorvato presente na fase fluida entra em contato com o sólido adsorvente por tempo suficiente, com a concentração de adsorvato na solução em equilíbrio dinâmico com a concentração na interface (FOO & HAMEED, 2010). As isotermas de adsorção são classificadas em cinco formas típicas, que caracterizam um processo específico de adsorção, sendo elas apresentadas na Figura 9.

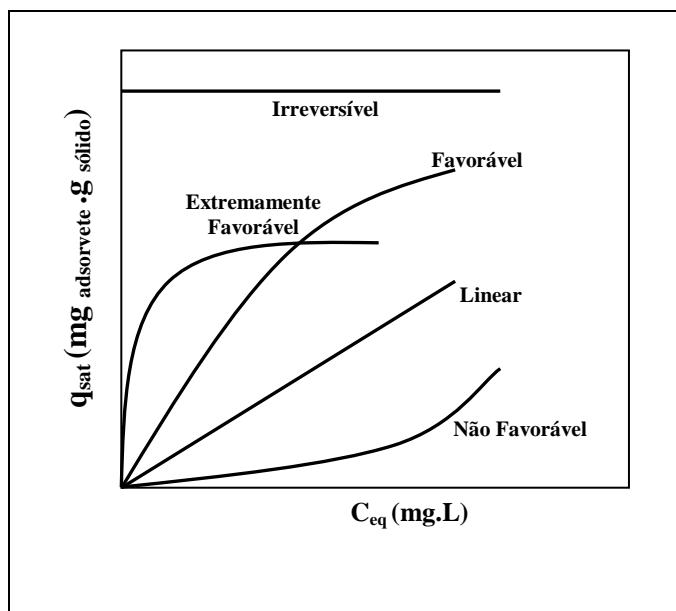


Figura 9 - Isotermas de adsorção. (McCABE *et al.*, 1985)

A isoterma é dita linear quando atravessa a origem e a quantidade adsorvida é proporcional a concentração na fase fluida. As isotermas convexas são chamadas de favoráveis devido a relativamente altas capacidades de adsorção a baixas concentrações na fase fluida. As isotermas côncavas são chamadas desfavoráveis ou não favoráveis, devido a sua baixa capacidade de remoção em baixas concentrações e devido a isso, desenvolvimento de longas zonas de transferência de massa no leito. Isotermas desfavoráveis são raras, mas muito importantes para entender o processo de regeneração, isto é, transferência de massa do sólido de volta para a fase fluida, quando a isoterma é favorável (McCABE *et al.*, 1985).

### **2.3.1.1. Modelo de Langmuir**

A isoterma de Langmuir vem sendo aplicada a muitos outros processos de adsorção, principalmente na adsorção de corantes sobre superfícies sólidas. A equação de Langmuir é baseada em um modelo teórico adotado para adsorção em monocamada, assumindo número fixo de sítios, todos energeticamente equivalentes, com capacidade de adsorver uma molécula por sítio sem interação com as moléculas adsorvidas em sítios vizinhos. A formação da monocamada depende da suposição que as forças intermoleculares diminuem com a distância e com isso só deve ocorrer uma única camada de soluto adsorvido (FOO & HAMEED, 2010).

A expressão matemática que representa a isoterma de Langmuir é dada pela Equação 07.

$$q_{eq} = \frac{q_m K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (07)$$

$C_{eq}$  é a concentração de adsorvato presente na fase líquida em equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),  $q_e$  é a quantidade adsorvida em equilíbrio com  $C_{eq}$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),  $q_m$  é a quantidade máxima adsorvida por unidade de massa ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) e  $K_L$  é a constante de equilíbrio de adsorção ( $\text{L.mg}^{-1}$ ).

### **2.3.1.2. Modelo de Freundlich**

A isoterma de Freundlich é a primeira relação conhecida descrevendo a adsorção não ideal e reversível, não se restringe à formação de monocamada. Este modelo empírico pode ser aplicado à adsorção de multicamadas, com distribuição não uniforme de calor e afinidades de adsorção sobre superfície heterogênea. A isoterma de Freundlich é amplamente aplicada em sistemas heterogêneos especialmente para compostos orgânicos. A faixa de inclinação entre 0 e 1 é uma medida da intensidade de adsorção ou da heterogeneidade da superfície, tornando-se mais heterogêneo quando seu valor aproxima-se de zero (FOO & HAMEED, 2010; EREN & ACAR, 2006).

A equação empírica de Freundlich baseada na adsorção em uma superfície heterogênea é dada pela equação 08:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (08)$$

$K_F$  e  $n$  são as constantes de Freundlich para o sistema, as quais são indicadores da capacidade e intensidade de adsorção, respectivamente.

### 2.3.1.3. *Modelo de Langmuir-Freundlich*

Esse modelo une a equação de Langmuir com o modelo de potência de Freundlich, para tentar representar da melhor forma os dados experimentais. O modelo de Langmuir assume cobertura da monocamada na superfície do adsorvente. Enquanto que a isoterma de Freundlich corresponde a uma distribuição exponencial de calores de adsorção. A associação das duas equações nos fornece o modelo de Langmuir-Freundlich dado pela equação 09:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e^{1/n}}{1 + K_L C_e^{1/n}} \quad (09)$$

## 2.4. PARÂMETROS ÓTICOS

Reações fotocatalíticas resultam da interação de fótons com apropriado comprimento de onda, i.e., energia, com um semicondutor. Quando o fóton emitido possui energia igual ou superior àquela referente ao *band gap* do semicondutor, a radiação é absorvida. Os elétrons movem-se da banda de valência para a banda de condução, gerando, desta forma, pares elétron-lacuna. Estes podem migrar para superfície do semicondutor em competição com uma reação de recombinação exotérmica que é, normalmente, rápida. Uma vez na superfície do semicondutor, podem, mais uma vez, recombinarem-se ou participarem em reações sucessivas de oxidação e redução. Consequentemente, a ativação do catalisador é fotoquímica, enquanto que as subsequentes reações de degradação são químicas ou “escuras” (Cabrera *et al.*, 1996).

Independentemente do mecanismo de uma dada reação fotoativada, a etapa de inicialização sempre é fotoquímica, portanto, depende diretamente da taxa volumétrica local de absorção de fótons (LVRPA ou  $e_\lambda^a$ ). Sua quantificação depende do conhecimento da intensidade específica de energia radiante na entrada ótica do fotorreator ( $I_\lambda^o$ ), cujo

valor está intrinsecamente relacionado com o tipo e potência da lâmpada usada, com os coeficientes volumétricos neperianos de absorção ( $\kappa_\lambda$ ) da espécie reagente, produtos e catalisador, assim como, do coeficiente de espalhamento do catalisador ( $\sigma_\lambda$ ) em um dado comprimento de onda ou faixa destes (CASSANO *et al.*, 1995).

A intensidade específica ( $I_\lambda$ ) não varia unicamente com a distância quando o meio de propagação é transparente e não existe emissão de radiação. Quando ocorre absorção,  $I_\lambda$  varia como é estabelecido pelo Modelo de Beer-Lambert para o meio homogêneo/pseudo-homogêneo. Portanto, se outros fenômenos estão presentes, como por exemplo, a dispersão, a equação citada não é suficiente para descrever o fenômeno envolvido. Conseqüentemente, a avaliação do coeficiente de absorção é necessária para a distinção entre o meio homogêneo e heterogêneo. Este último é encontrado quando partículas sólidas, catalisadores, forem incorporadas à fase gasosa ou líquida no sistema fotoquímico. A diferença ótica entre os dois meios existe devido à heterogeneidade causada pelo espalhamento (dispersão) no campo de radiação (Cabrera *et al.*, 1997).

Em um meio homogêneo/pseudo-homogêneo, a intensidade da radiação ao longo da direção de propagação varia unicamente devido à absorção de radiação pelo volume material. Esta variação da intensidade específica ao longo da trajetória do raio pode ser expressa pela equação que envolve o coeficiente volumétrico de absorção,  $\kappa_\lambda$ , que é função do comprimento de onda ( $\lambda$ ), da temperatura, da pressão e da concentração. A forma exata da função do coeficiente de absorção pode ser determinada pela teoria microscópica da matéria, pelo estudo da absorção de fótons por átomos ou moléculas expostas ao campo de radiação (Cabrera *et al.*, 1997). Macroscopicamente, o coeficiente volumétrico de absorção (também conhecido como coeficiente de absorção neperiano) é uma função linear da concentração das espécies absorventes:

$$\kappa^i \lambda = \alpha_\lambda^i C_i \quad (10)$$

Em que,  $C_i$  é concentração molar da espécie  $i$  em  $\text{mol.L}^{-1}$  e  $\alpha_\lambda^i$  é a absorvidade molar Neperiana da espécie  $i$  ( $\text{m}^{-1}$ ). Se mais espécies participam do processo de absorção da radiação a equação pode ser escrita como:

$$\kappa_{\lambda}^T = \sum_1^n \kappa_{\lambda}^i = \sum_1^n \alpha_{\lambda}^i C_i \quad (11)$$

Vale salientar que estas equações são válidas unicamente para soluções diluídas. Representam o Modelo de Beer-Lambert para soluções em que uma só espécie absorve radiação e naquelas onde várias espécies absorvem radiação, respectivamente. A absorvidade molar neperiana das espécies é obtida por meio da técnica de espectrofotometria UV-VIS convencional (CASSANO *et al.*, 1995; CABRERA *et al.*, 1997).

Em sistema heterogêneo, entretanto, a atenuação da intensidade específica está associada aos fenômenos de absorção de luz e de espalhamento (espalhamento - para diante e espalhamento-reverso), sendo este último devido à presença das partículas. Portanto, a propriedade do sólido suspenso em água que pode ser medida diretamente da espectrofotometria convencional é a extintância espectral,  $ETX_{\lambda}=EXT_{\lambda}(C_{solido})$ . A extintância espectral representaria no máximo a absorbânciá espectral medida por espectrofotometria convencional para sistema homogêneo se o espalhamento-para diante fosse minimizado e o espalhamento-reverso não fosse detectado pelo detector, portanto,

teríamos que:  $EXT_{\lambda}=-\log\left[\frac{I_{\lambda}}{I_{\lambda}^0}\right]$ . Para tal uma placa metálica possuindo uma fenda fina

central deveria ser posicionada na frente do detector do espectrofotômetro, gerando a técnica de espectrofotometria com raios colimados (Figura 10) (Cabrera *et al.*, 1996).

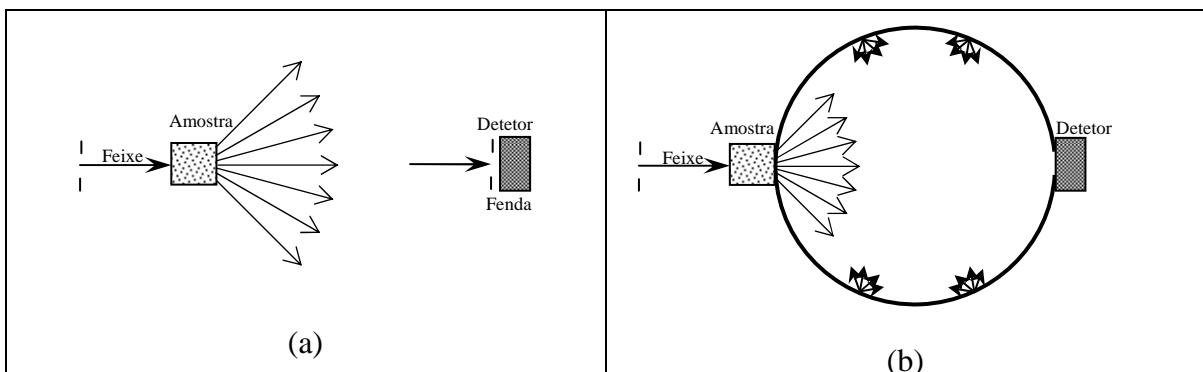


Figura 10 - Métodos de obtenção dos parâmetros óticos em um sistema fotoativado heterogêneo: a) Espectrofotometria com transmitância colimada; b) Espectrofotometria com transmitância difusa (Fonte: Cabrera *et al.*, 1997)

O coeficiente de extinção espectral de um sólido,  $\beta_\lambda$ , representa o somatório dos coeficientes espectrais de absorção e espalhamento do sólido, ou seja:  $\beta_\lambda = \kappa_\lambda + \sigma_\lambda$  (SIEGEL & HOWELL, 1992; CASSANO *et al.*, 1995). Pode ser obtido dos experimentos de extintância para cada massa do catalisador e comprimento de onda através de (CABRERA *et al.*, 1996):

$$\beta_\lambda = 2,302 \frac{EXT_\lambda}{b} \quad (12)$$

$b$  – caminho ótico da cubeta (cm).

$EXT_\lambda$  - extintância em um dado comprimento de onda (Abs).

Sendo comum utilizar-se o coeficiente espectral de extinção específico, ou seja:

$$\beta_\lambda^* = \frac{\beta_\lambda}{m_{solido}}, \text{ sendo este igual a: } \beta_\lambda^* = \kappa_\lambda^* + \sigma_\lambda^*. \quad (13)$$

$m_{solido}$  – massa do sólido (g).

A análise robusta dos processos fotocatalíticos requer a solução da Equação Geral de Transferência de Energia Radiante (Equação 14).

$$\frac{dI_{\lambda,\Omega}(x)}{ds} = \underbrace{-k_\lambda(x)I_{\lambda,\Omega}(x)}_{Absorção} - \underbrace{\sigma_\lambda(x)I_{\lambda,\Omega}(x)}_{espalhamento-saída} + \underbrace{\frac{\sigma_\lambda(x)}{4\pi} \int_{\Omega'=4\pi} p(\Omega' \rightarrow \Omega) I_{\lambda,\Omega}(x) d\Omega'}_{espalhamento-entrada} \quad (14)$$

Caracterizar-se o campo de radiação apenas através da energia incidente radiante, que em meio heterogêneo depende do coeficiente de extinção do catalisador e das espécies que absorvem, não é procedimento de todo adequado, pois esta propriedade não informa a quantidade de energia radiante que foi absorvida pelo catalisador e as espécies. Estas propriedades do campo de radiação estão relacionadas diretamente, sendo o coeficiente de absorção do catalisador a constante de proporcionalidade. Portanto, faz-se necessário obter

precisamente o valor do coeficiente espectral de absorção do catalisador. Esta tarefa é complexa, pois necessita de (CASSANO & ALFANO, 2000):

- a) Ensaios de transmitância difusa que coleta os raios em todas as direções, medindo todos os raios espalhados na cubeta;
- b) Ensaios de refletância difusa que obtém exclusivamente informações relacionadas à refletância da suspensão, realizada por técnica de espectrofotometria com transmitância difusa usando esfera de integração acoplada ao sistema (acessório de refletância difusa).
- c) Análise rigorosa do campo de radiação desenvolvido na cubeta (resolução da equação de balanço de energia radiante).

Cabrera *et al.*(1996) desenvolveram esta técnica utilizando-a para obter os parâmetros óticos espectrais específicos,  $\beta^*_\lambda$ ,  $\kappa^*_\lambda$  e  $\sigma^*_\lambda$ , na faixa de comprimento de onda de 270 a 410 nm, para o TiO<sub>2</sub> produzido pela Degussa, Aldrich, Merck, Homobikat, Fisher e Fluka com propriedades físicas mostradas na Tabela 6. As Figuras 11 a 13 apresentam os resultados obtidos para os  $\beta_\lambda$ ,  $\kappa_\lambda$  e  $\sigma_\lambda$ .

**Tabela 6 - Propriedades físicas do TiO<sub>2</sub> de diversas origens.**

Amostra	dp (nm)	S <sub>g</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
Aldrich	150 – 200	9,6
Merck	100 – 200	10
Fisher	100 – 300	8,8
Fluka	100 - 400	9,2
Degussa	30 – 90	48
Hombikat	80 - 100	352

Fonte: CABRERA *et al.*, 1996

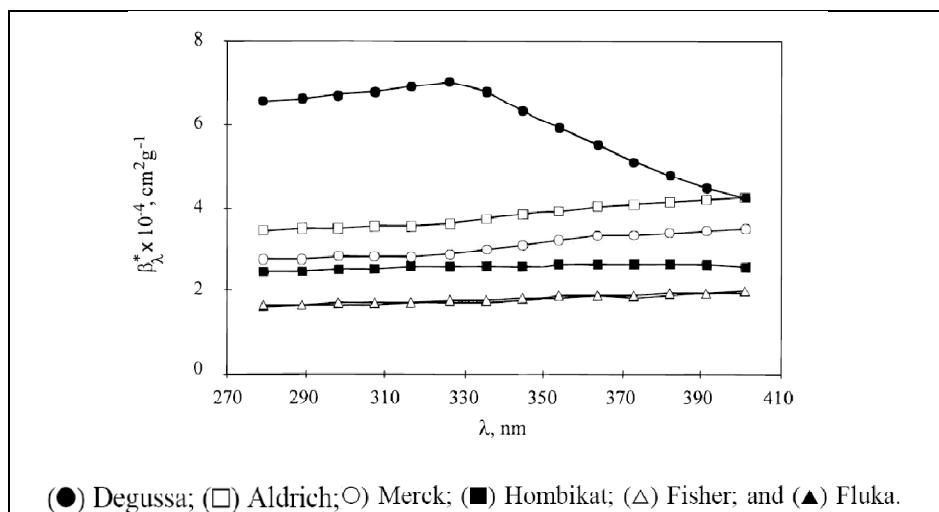


Figura 11 - Coeficiente de extinção específico para distintos  $\text{TiO}_2$  em função do comprimento de onda (Fonte: CABRERA *et al.*, 1996)

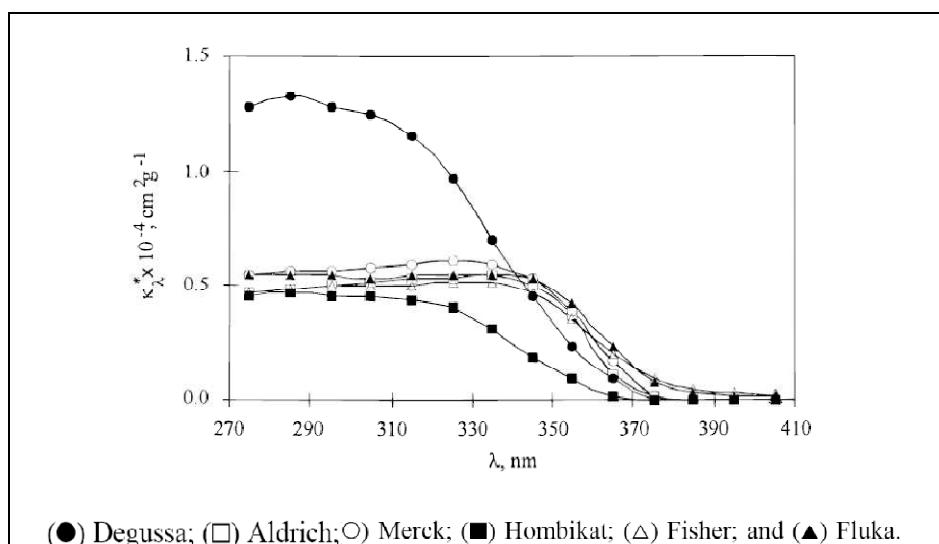


Figura 12 - Coeficientes de absorção específico para distintos  $\text{TiO}_2$  em função do comprimento de Onda (Fonte: CABRERA *et al.*, 1996)

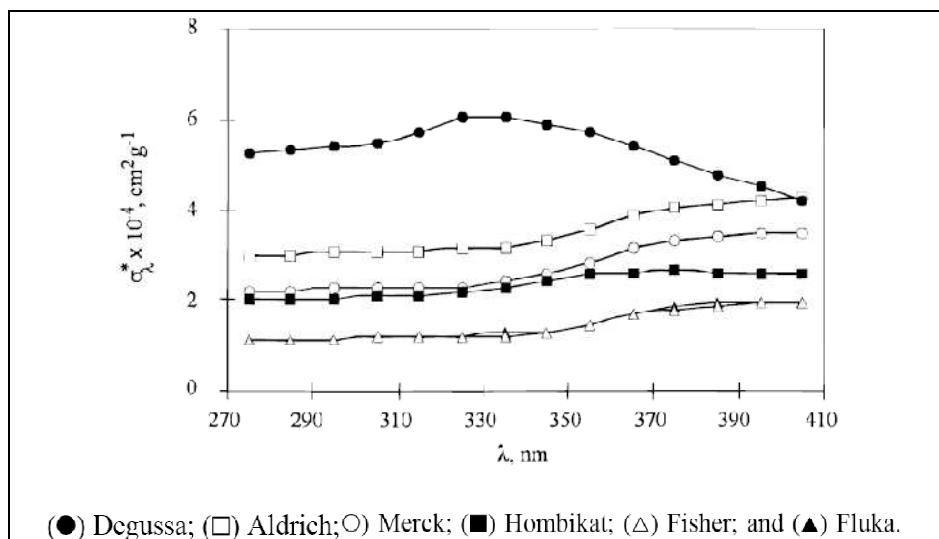


Figura 13 - Coeficientes de espalhamento específico para distintos  $\text{TiO}_2$  em função do comprimento de onda (Fonte: CABRERA *et al.*, 1996)

### 3. MODELAGEM DO MICROFOTORREATOR TUBULAR ILUMINADO ATRAVÉS DE UM SISTEMA REFLETOR

Fotorreatores com projeto “ótimo” são desenvolvidos com base no aproveitamento maximizado da energia radiante - que é um “insumo” oneroso, caso se lide com fontes de radiação artificiais - em todo percurso ótico, e no desenvolvimento do processo com a mais alta taxa de reação na maior parte do volume reacional útil (CÂMARA-RODA *et al.*, 2005). A literatura pertinente aponta que isto não tem sido uma tarefa fácil (Câmara-Roda e SANTARELLI, 1982; CASSANO *et al.*, 1995; MARTIN *et al.*, 1999; MINERO, 1999; ; CASSANO & ALFANO, 2000; CÂMERA-RODA *et al.*, 2005). Principalmente porque, na maioria das vezes, a distribuição de fótons no espaço reacional tem sido negligenciada, sendo o projeto de fotorreatores feito de maneira similar àquela usada para os reatores químicos/catalíticos, na qual se considera apenas os campos de distribuição de concentração e de temperatura.

De acordo com Cassano *et al.* (1995) e Cassano e Alfano (2000), não se pode afirmar que uma reação fotoquímica é de uma determinada ordem, pois a taxa de reação de um dado composto químico e a taxa volumétrica de absorção de fótons em um dado comprimento de onda ou faixa de comprimento de onda (LVRPA ( $\vec{x}, t$ ) ou  $e_\lambda^a(\vec{x}, t)$ ) são variáveis de processo interdependente (Figura 14).

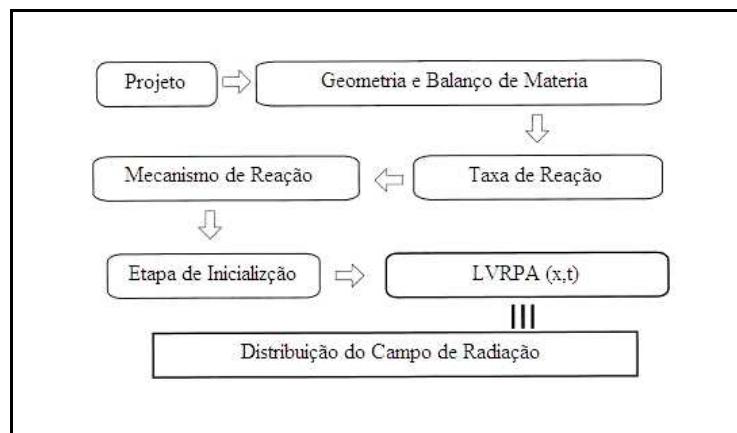


Figura 14 - Seqüências de etapas necessárias para projeto de fotorreatores (Fonte: CASSANO & ALFANO, 2000).

Os motivos apontados pelos referidos pesquisadores para tais dependências são:

1. A geometria do fotorreator é mais importante que para aqueles químicos/catalíticos devido ao caminho ótico a ser percorrido, paredes óticas, geometria e tamanho da fonte de radiação. Restrições são mais severas no caso de processos que usam o TiO<sub>2</sub> em suspensão por que este semicondutor absorve fortemente radiação UV em comprimentos de onda menores que 350 nm (CABRERA *et al.*, 1996).
2. Uma vez decidida a geometria do fotorreator, torna-se necessário escrever-se o balanço de matéria, que em sua natureza, necessita de informações sobre a taxa da reação da cinética intrínseca do processo – aquela que independe da configuração do reator – que depende da LVRPA. Esta taxa é obtida conhecendo-se o mecanismo da reação no qual sempre está incluída a etapa de inicialização do processo, que é aquela de ativação pela radiação UV. Vale salientar que em um sistema photocatalítico, a etapa de inicialização do processo trata-se daquela referente à geração dos pares elétrons-lacuna. Contudo, mesmo quando se lança a mão de modelos fenomenológicos, i.e.: aqueles que derivam da seqüência de reação ou mecanismo existe a necessidade de conhecer-se a distribuição de radiação no fotorreator ou a LVRPA.

Com base no exposto chega-se a conclusão que o parâmetro chave para a modelagem e o projeto de fotorreatores é a distribuição de energia radiante no espaço reacional.

Camera-Roda *et al.* (2005) desenvolveram metodologia simplificada, porém, satisfatória para se projetar fotorreatores e analisar a cinética reacional de um processo photocatalítico a partir de dados. Tem como base a suposição que os fótons são reagentes não-materiais em um processo fotoativado (SANTARELLI, 1983; MARTÍN *et al.*, 1999). Aplicando-se esta hipótese é possível se calcular parâmetros como conversão, seletividade e rendimento. Porém, para tal, faz-se necessário que se siga a seguinte metodologia: 1) Obter rendimento quântico da reação (modelagem cinética da reação de inicialização do processo); 2) Obter modelos para o perfil de concentração da espécie “i” e da LVRPA; 3) quantificar o fluxo de energia radiante que chega a entrada ótica do fotorreator, a ver:

### 3.1. MODELO CINÉTICO PARA A REAÇÃO DE INICIALIZAÇÃO DE ACORDO COM ABORDAGEM MECANICISTA

A reação fotocatalítica é um caso particular das reações fotolíticas. Portanto, sempre apresentarão a etapa de inicialização iluminada. De fato, as reações fotocatalíticas ocorrem quando um semicondutor – photocatalisador - absorve radiação no comprimento de onda apropriado que no caso particular do TiO<sub>2</sub> puro 385 nm. Quando a energia incidente de fótons, G<sub>λ</sub>, é igual ou maior do que a energia da *band gap* do photocatalisador, os fótons absorvidos induzem à geração de elétrons, e<sup>-</sup>, e lacunas, h<sup>+</sup>, de acordo com a seguinte reação:



O termo  $\phi_{in,\lambda}$  da Equação 15 é conhecido como rendimento quântico da reação de inicialização (ou rendimento quântico primário) de uma dada reação fotocatalítica. Seu significado físico está intrinsecamente ligado com o rendimento do processo (CASSANO *et al.*, 1995).

Uma vez induzida à ativação fotoquímica do TiO<sub>2</sub>, os pares de elétrons e lacunas formados podem recombinar-se ou interagir com outras espécies presentes no seio da fase sólida, na superfície do catalisador ou na camada adjacente de líquidos. Como expresso pela Equação 15, esta reação de inicialização ocorre a uma dada taxa que é uma função direta de uma dada propriedade do campo de radiação que represente o fluxo de fótons absorvidos, sendo esta a “Taxa volumétrica local de absorção de fótons” – LVRPA( $\vec{x}, t$ ). Para radiações monocromáticas, tem-se que:

$$R_{in,\lambda}(\vec{z}, t) = \phi_{in,\lambda} e_{\lambda}^a(\vec{z}, t) \quad (16)$$

É ponto estabelecido na literatura que os campos de concentração e de energia radiante no espaço são inherentemente anisotrópico (CASSANO *et al.*, 1995; SANTARELLI *et al.*, 1983), o que induz a taxa de reação inicial do processo e a LVRPA variarem pontualmente no volume reacional. Portanto, estes parâmetros de processos devem ser representados pelos seus valores médios (volume), que são definidos como:

$$\langle R_{in,\lambda} \rangle_{VR} = \frac{1}{V_R} \iiint_{\lambda} R_{in,\lambda} d\lambda \quad (17)$$

$$\langle e_{\lambda}^a \rangle_{VR} = \frac{1}{V_R} \iiint_{\lambda} e_{\lambda}^a d\lambda \quad (18)$$

Sendo, então, a Equação 16, reescrita como:

$$\langle R_{in,\lambda} \rangle_{VR} = \phi_{in,\lambda} \langle e_{\lambda}^a \rangle_{VR} \quad (19)$$

Para sistema policromático, a Equação 19 deve ser modificada para poder atender ao fato do TiO<sub>2</sub> absorver consideravelmente em comprimento de onda abaixo de 385 nm<sup>1</sup>. Esta modificação é feita sobre o termo de absorção de radiação discretizando-se o intervalo de absorção, ou seja:

$$\langle R_{in,\lambda_1 \text{ a } \lambda_n} \rangle_{VR} = \phi_{in,\lambda_1 \text{ a } \lambda_n} \langle e_{\lambda_1 \text{ a } \lambda_n}^a \rangle_{VR} \quad (20)$$

Desta forma, o parâmetro cinético (rendimento quântico) da reação de geração dos pares elétron-lacuna em dado intervalo de faixa de comprimento de onda pode ser obtido utilizando-se a Equação 20, quando conhecido o valor da variável de processo LVRPA. Neste trabalho o valor da LVRPA será obtido através de duas abordagens revisadas na literatura (Brandi *et al.*, 2000), a ver:

Abordagem 1: Espalhamento de fôtons de entrada (*scattering-in*) supõe-se como inexistente. Reator é visto como um corpo negro. Portanto, toda radiação que entra é absorvida. O fluxo de radiação incidente tem sido obtido através do emprego de um radiômetro ou aplicando-se a técnica de actinometria homogênea que tem sido o método mais utilizado na literatura química em fotoquímica existente (BIDEAU *et al.*, 1980; PRUDEN & OLLIS, 1980; BAHNEMANN *et al.*, 1991; LEPORE *et al.*, 1993). Estes métodos prevêem LVRPA máxima uma vez que ignoram a absorção e espalhamento de radiação pelo catalisador;

---

<sup>1</sup> Para informações sobre absorção de TiO<sub>2</sub> na faixa de comprimento de onda de 385 a  $\lambda_n$  nm consultar Cabrera *et al.*, 1996.

Abordagem 2: Solução simplificada da equação geral da transferência de energia radiante. Neste caso, opera-se o fotorreator de tal forma que se pode, em primeira aproximação, considerar que o espalhamento de fótons de entrada (*scattering-in*) esteja minimizado (MARTÍN *et al.*, 1996 a,b). Necessita-se dos coeficientes de absorção e de espalhamento do photocatalisador.

### 3.2. MODELAGEM DO CAMPO DE CONCENTRAÇÃO

De acordo com Bird *et al.* (1960), de uma forma genérica, o princípio da conservação da matéria aplicado sobre um volume de controle infinitesimal (VC), pode ser expresso através da seguinte equação diferencial parcial:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla \cdot \underline{N}_i = R_{Hom,i} \quad (21)$$

Sendo:

$C_i$ : Concentração da espécie "i" (no caso deste trabalho: corante ou  $Fe^{2+}$  nos estudos actinométricos).

$t$ : tempo.

$\underline{N}_i$ : Fluxo total (difusivo + convectivo) de massa da espécie "i".

$R_{Hom,i}$ : Taxa de reação homogênea da espécie "i"

O sistema utilizado trabalhou sob condições operacionais que permitem considerar o fotorreator como diferencial e que o tanque de reciclo comporta-se como um tanque de mistura completa. Conseqüentemente, o  $\nabla \cdot \underline{N}_i = 0$ , o que leva a Equação 21 a tomar a seguinte forma:

$$\frac{\partial C_i(r, z, t)}{\partial t} = R_{Hom,i}(r, z, t) \quad (22)$$

Como o sistema experimental consiste de um fotorreator acoplado em série com um tanque de mistura dentro de um circuito contínuo, aplica-se a Equação 22, na sua forma integral, aos dois equipamentos deste circuito, a ver:

$$\int_{V_R} \frac{\partial C_i(r, z, t)}{\partial t} dV + \int_{V_T - V_R} \frac{\partial C_i(r, z, t)}{\partial t} dV = \int_{V_R} R_{Hom,i}(r, z, t) dV \quad (23)$$

Aplicando-se a Transformada de Green a Equação 23, tem-se:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{V_R} C_i(r, z, t) dV + \frac{\partial}{\partial t} \int_{V_T - V_R} C_i(r, z, t) dV = \int_{V_R} R_{Hom,i}(r, z, t) dV \quad (24)$$

As taxas de reação média e da concentração média de “i” são definidas como:

$$\langle C_i(r, z, t) \rangle_{V_R} = \frac{\int_{V_R} C_i(r, z, t) dV}{V_R} \quad (\text{no fotorreator}) \quad (25)$$

$$\langle C_i(r, z, t) \rangle_{V_T - V_R} = \frac{\int_{V_T - V_R} C_i(r, z, t) dV}{V_T - V_R} \quad (\text{no tanque}) \quad (26)$$

$$\langle R_{Hom,i}(r, z, t) \rangle_{V_R} = \frac{\int_{V_R} R_{Hom,i}(r, z, t) dV}{V_R} \quad (27)$$

Dividindo-se e multiplicando-se a Equação 24 pelo volume respectivo do equipamento a que se refere, tem-se:

$$V_R \frac{\partial}{\partial t} \int_{V_R} \frac{C_i(r, z, t)}{V_R} dV + (V_T - V_R) \frac{\partial}{\partial t} \int_{V_T - V_R} \frac{C_i(r, z, t)}{V_T - V_R} dV = V_R \int_{V_R} \frac{R_{Hom,i}(r, z, t)}{V_R} dV \quad (28)$$

Considerando-se que o sistema é operado de forma que o fotorreator comporta-se como diferencial, tem-se que a concentração da espécie “i” é apenas função do tempo. Substituindo-se as Equações de 25 a 27 na Equação 28, teremos a equação de balanço para o processo em termos de valores médios ou integrais, i.e.:

$$V_R \frac{\partial}{\partial t} \langle C_i(t) \rangle_{V_R} + (V_T - V_R) \frac{\partial}{\partial t} \langle C_i(t) \rangle_{V_T - V_R} = V_R \langle R_{Hom,i}(t) \rangle_{V_R} \quad (29)$$

Dividindo-se a Equação 29 por  $V_T$  e observando-se que a razão entre os volumes  $V_R$  e  $V_T$  tende a zero (0,07), e que a conversão por passo é diferencial, tem-se:

$$\boxed{\frac{dC_i(t)}{dt} = \frac{V_R}{V_T} \langle R_{Hom,i}(t) \rangle_{V_R}} \quad (30)$$

A condição inicial para solução da Equação 30 é dada por:

$$t = 0 \rightarrow C_i(0) = C_i^o \quad (31)$$

Vale salientar que:

A taxa de reação é função da posição ( $z$ ), devido à distribuição de luz dentro do espaço reacional.

"i": espécie química (corante, actinômetro no caso do trabalho atual);

$V_T$ : volume total do sistema (tanque e reator; volume das canaletas e bomba são desprezíveis);

$V_R$ : volume do fotorreator;

$V_T - V_R$ : volume do tanque;

$\lambda$  : comprimento de onda em que se desenvolveu o processo.

A Equação 30 representa o modelo para o perfil dinâmico diferencial da concentração de uma espécie "i" no tanque que corresponde aquela no fotorreator devido à condição de operação diferencial.

### 3.3. MODELAGEM DO CAMPO DE RADIAÇÃO PARA SISTEMA COM BAIXA CONCENTRAÇÃO DE $TIO_2$

A modelagem do campo de radiação de fotorreator é feita com base no Princípio de Conservação de Fótons, PCF, (OZISIK, 1973; WHITAKER, 1977) em um dado sistema (CASSANO *et al.*, 1995). Considere o volume de controle diferencial (VC) apresentado na Figura 15. Aplicando-se o PCF a este volume de controle, tem-se:

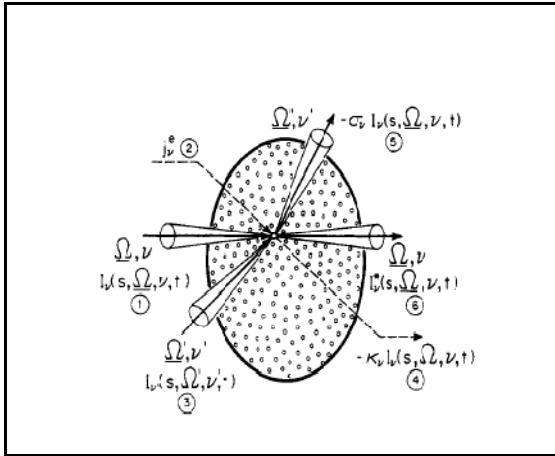


Figura 15 - Representação dos mecanismos de transporte de radiação em um elemento de volume (Fonte: CASSANO *et al.*, 1995).

$$\{ \text{Taxa de fótons que entramo VC} \} - \{ \text{Taxa de fótons que deixao VC} \} = \quad (32)$$

$$\{ \text{Taxa de fótons que se acumula no VC} \} + \{ \text{Taxa de fótons gerados no VC} \}$$

A propriedade fundamental do campo de radiação é definida pela “Intensidade específica de energia espectral -  $I_{\lambda, \Omega}$ ” que representa a energia radiante por unidade de tempo, unidade de área e unidade de ângulo sólido formado na direção de propagação do feixe de radiação (OZISIK, 1973; WHITAKER, 1977). Consequentemente, esta propriedade de um campo de energia radiante, intrinsecamente, apresenta dependência com os parâmetros geométricos e de processo:

$$I_{\lambda, \Omega} = f(\vec{z}, \theta, \phi, t) \quad (33)$$

Sendo:  $\lambda$  – comprimento de onda;  $\Omega$ : vetor unitário que caracteriza a reta que forma o ângulo sólido  $\theta$  com a normal  $n$ ;  $\vec{z}, \theta, \phi$ : coordenadas espaciais;  $t$ : tempo.

De acordo com Ozisik (1973) e Whitaker (1977), a Equação 32 pode ser matematicamente estabelecida em termos da Intensidade específica de energia espectral:

$$\frac{1}{c} \frac{\partial I_{\lambda,\Omega}}{\partial t} + \nabla \cdot (I_{\lambda,\Omega} \Omega) = -W_{\lambda,\Omega}^a + W_{\lambda,\Omega}^{sc-e} + W_{\lambda,\Omega}^e - W_{\lambda,\Omega}^{sc-s} \quad (34)$$

Sendo “c” a velocidade da luz.

Os termos  $W_{\lambda,\Omega}^a$ ,  $W_{\lambda,\Omega}^e$ ,  $W_{\lambda,\Omega}^{sc-e}$  e  $W_{\lambda,\Omega}^{sc-s}$  da Equação 34, conhecida como Equação Geral da Transferência de Fóttons (EGTF), representam as contribuições dos mecanismos de absorção, emissão e espalhamento de fóttons no volume de controle diferencial, respectivamente.

Como de praxe, a EGTF deve ser particularizada para o sistema em análise. Desta forma, considerando-se que não haja fonte de radiação no espaço reacional do fotorreator e que a temperatura de processo seja baixa o suficiente, como geralmente são as reações fotoquímicas e photocatalíticas (CASSANO *et al.*, 1995), pode-se desconsiderar o termo  $W_{\lambda,\Omega}^e$  da Equação 34, que representa taxa de emissão de fóttons no volume de controle tomado, ou seja:

$$\frac{1}{c} \frac{\partial I_{\lambda,\Omega}}{\partial t} + \nabla \cdot (I_{\lambda,\Omega} \Omega) = -W_{\lambda,\Omega}^a + W_{\lambda,\Omega}^{sc-e} - W_{\lambda,\Omega}^{sc-s} \quad (35)$$

Devido ao valor da velocidade da luz, tem-se que o termo  $\frac{1}{c} \frac{\partial I_{\lambda,\Omega}}{\partial t}$  da Equação 35 tende a zero. Portanto, a EGTF quando aplicada a um sistema reacional formado de um “meio participativo”, toma a seguinte forma:

$$\nabla \cdot (I_{\lambda,\Omega} \Omega) = -W_{\lambda,\Omega}^a + W_{\lambda,\Omega}^{sc-e} - W_{\lambda,\Omega}^{sc-s} \quad (36)$$

Os processos fotoquímicos podem ser pseudo-homogêneos (fotólise,  $H_2O_2$ -UV e etc.) ou heterogêneos (photocatalysis heterogênea,  $O_3$ /UV e etc.), devendo, portanto, a EGTF ser particularizada mais uma vez para poder representar de forma geral cada processo, a ver:

1. Meio Participativo Pseudo-Homogêneo – neste meio as partículas materiais são pequenas o suficiente para não causarem espalhamento da radiação no sistema, sendo os fóttons transferidos apenas pelo mecanismo da absorção de fóttons

(CASSANO *et al.*, 1995). Portanto, os termos  $W_{\lambda,\Omega}^{sc-e}$  e  $W_{\lambda,\Omega}^{sc-s}$  da Equação 36, que representam as taxas de fótons que se espalham nas entrada e saída do VC, respectivamente, podem ser desprezadas nesta equação:

$$\nabla \cdot (I_{\lambda,\Omega} \Omega) = -W_{\lambda,\Omega}^a \quad (37)$$

1. Meio Participativo Heterogêneo – neste tipo de meio as partículas materiais possuem tamanho suficientemente grande para causarem espalhamento da radiação no sistema (CASSANO *et al.*, 1995), sendo os fótons transferidos pelos mecanismos da absorção e de espalhamento de fótons. Portanto, tem-se:

$$\nabla \cdot (I_{\lambda,\Omega} \Omega) = -W_{\lambda,\Omega}^a + W_{\lambda,\Omega}^{sc-e} - W_{\lambda,\Omega}^{sc-s} \quad (38)$$

### 3.3.1. Sistema Participativo Pseudo-homogêneo

Para meios reacionais homogêneos tem-se que só uma fase escoa no fotorreator, logo a radiação não é nem emitida e nem espalhada, apenas absorvida, isto leva a:

$$\frac{1}{c} \frac{\partial I(\lambda, \Omega)}{\partial t} + \nabla \cdot (I_{\lambda,\Omega} \Omega) = -w_{\lambda,\Omega}^a \quad (39)$$

O valor do termo  $\frac{1}{c}$ , devido ao valor da velocidade da luz, é muito pequeno, logo aproximar-se o termo  $\frac{1}{c} \frac{\partial I(\lambda, \Omega)}{\partial t} = 0$ , é uma ação pertinente. Consequentemente, a equação geral de conservação de fótons em um meio “participativo homogêneo” é dada por:

$$\nabla \cdot (I_{\lambda,\Omega} \Omega) = -w_{\lambda,\Omega}^a \quad (40)$$

A equação constitutiva para o fluxo de fótons que se propaga na direção  $\Omega$  com comprimento de onda da radiação  $\lambda$  ( $w_{\lambda,\Omega}^a$ ) é dada por:

$$w_{\lambda,\Omega}^a = k_\lambda(z, t) I_{\lambda,\Omega}(z, t) \quad (41)$$

Sendo:  $k_\lambda(z, t)$  é o coeficiente linear ou volumétrico de absorção.

$$k_\lambda(z, t) = f(P, T, C_i) \quad (42)$$

P e T = temperatura e pressão

$C_i$  = concentração das espécies que absorvem.

Após definida a coordenada direcional “S” ao longo da direção de propagação do fóton tem-se:

$$\nabla \cdot (I_{\lambda,\Omega} \Omega) = \frac{dI_{\lambda,\Omega}}{dS} \quad (43)$$

Substituindo 41 e 43 em 40 tem-se:

$$\frac{dI_{\lambda,\Omega}}{dS} + k_\lambda(z, t)I_{\lambda,\Omega}(z, t) = 0 \quad (44)$$

S – representa trajetória do feixe de radiação.

A solução da equação 44 fornece o campo da intensidade de radiação ( $I_{\lambda,\Omega}$ ) para um ponto material  $\underline{z}$ . Todavia, a propriedade fotoquímica relevante é a radiação espectral incidente  $G_\lambda(z, t)$ , que é definida segundo Cassano *et al.* (1995), como:

$$G_\lambda(z, t) = \int_{\Omega} I_{\lambda,\Omega}(z, t)d\Omega \quad (45)$$

A equação 45 fornece o valor da “radiação espectral incidente” sobre o ângulo sólido, em toda direção possível a partir do ponto em que foi emitida.

Alfano *et al.* (1985) propuseram um modelo rigoroso para o campo de energia radiante gerado por uma lâmpada tubular acoplada a um refletor cilíndrico com área parabólica. Este modelo foi experimentalmente validado em relação à variável espacial em microrreatores (ALFANO *et al.*, 1986; ALFANO *et al.*, 1986), chegaram a conclusão que para um dado arranjo geométrico, as variações da “radiação espectral incidente” com as

coordenadas radial e angular, não são significantes. Este sistema particular é uma boa aproximação para sistemas ideais, consequentemente o campo de radiação para lâmpadas monocromáticas ( $\lambda = 253,7 \text{ nm}$ ) pode ser descrito dependente das variáveis “z” e “t”. Neste caso a expressão para a “radiação espectral incidente”, Equação 45, pode ser escrita como:

$$G_\lambda(z, t) = \int_{\Omega} I_{\lambda, \Omega}(z, t) d\Omega \quad (46)$$

Conseqüentemente a Equação 46 toma a seguinte forma:

$$\frac{dG_\lambda(z, t)}{dz} + k_\lambda(z, t)G_\lambda(z, t) = 0 \quad (47)$$

Diferenciando a Equação 47, temos:

$$\int_{G_\lambda^0}^G \frac{dG_\lambda(z, t)}{G_\lambda(z, t)} = - \int_0^z k_\lambda(z, t) dz = 0 \quad (48)$$

O coeficiente  $k_\lambda(z, t)$  pode ser substituído por  $k_T(t)$ , uma vez que representa o “coeficiente total de absorção” de todas as espécies reagentes da mistura (reagentes, produtos inertes, etc.). Logo é uma função apenas do tempo, isto leva a:

$$G(z, t) = G_\lambda^0 e^{-k_T(t)z} \quad (49)$$

Sendo:  $G_\lambda^0$  - radiação incidente na janela ótica do fotorreator

No caso do fotorreator quase-isoactínico a radiação emitida da lâmpada chega a qualquer ponto “P” dentro do fotorreator, conseqüentemente tem-se:

$$G_T(z, t) = G_\lambda^0 e^{-k_T(t)L_R} \quad (50)$$

Sendo:

$L_R$  - comprimento do fotorreator.

A “taxa volumétrica de fôtons absorvidos por unidade de tempo e volume de reação, (LVRPA -  $e_\lambda^a(z, t)$ ”, para as espécies “R”, em um dado ponto “P”, é definida como (CABRERA *et al.*, 1997):

$$e_\lambda^a(z, t) = k_\lambda(t) G_T(z, t) \quad (51)$$

Sendo:  $k_\lambda$  – coeficiente volumétrico de absorção das espécies reagentes.

Substituindo-se a Equação 51 em 50, temos:

$$e_\lambda^a(z, t) = k_\lambda(t) G_\lambda^0(e^{(-k_T(t))z}) \quad (52)$$

Sendo:

$G_\lambda^0$  – obtida através da técnica da actinometria (radiação que chega à janela ótica do fotorreator – condição de contorno)

$k_T$  – aplicação direta da lei de Beer.

O modelo para taxa local volumétrica média de energia absorvida no volume reacional (VRPA) é dada de acordo com a Equação 53, ou seja:

$$VRPA = \langle e_\lambda^a \rangle_{V_R} = -\frac{k_\lambda(t)}{k_T(t)} G_\lambda^0 \frac{1}{L_R} [1 - e^{-k_T(t)L_R}] \quad (53)$$

### 3.3.2. Sistema Participativo Heterogêneo em sistema onde reagente não absorve radiação

Segundo Brandi *et al.* (2000) soluções simplificadas da EGTF para sistemas heterogêneos têm sido encontradas na literatura (MARTÍN *et al.*, 1996 a, b) sugerindo que esses resultados possam ser utilizados como primeira abordagem ao se analisar um processo photocatalítico. As dificuldades encontradas na solução da EGTF para sistemas heterogêneos são geradas pelo espalhamento de luz de entrada (*scattering-in*) causado

pelas partículas do semicondutor. A simplificação proposta por estes pesquisadores se dá ao se considerar que o espalhamento de luz de entrada pode ser minimizado ao se operar o fotorreator sob condições restritas, ou seja, tempo de residência baixo, baixa carga de photocatalisador e pequeno caminho ótico. Neste caso, a EGTF pode ser analisada de acordo com o modelo unidirecional simples (BRANDI et al., 2000), ou seja, a Equação reduz-se a:

$$\nabla \cdot (I_{\lambda,\Omega} \Omega) = -W_{\lambda,\Omega}^a - W_{\lambda,\Omega}^{sc-s} \quad (54)$$

Que pode ser expressa da seguinte forma:

$$\nabla \cdot (I_{\Omega,\lambda} \Omega) = -[\sigma_{\lambda}^{Fcat}(t) + \kappa_{\lambda}^{Fcat}(t)] I_{\lambda}(\vec{x}, \Omega, t) \quad (55)$$

Sendo o somatório dos coeficientes de espalhamento e de absorção,  $\sigma_{\lambda}^{Fcat}(t) + \kappa_{\lambda}^{Fcat}(t)$ , conhecido como coeficiente de extinção do photocatalisador,  $\beta_{\lambda}^{Fcat}(t)$ .

Efetuando-se os algebrismos pertinentes na Equação 55, tem-se:

$$\nabla \cdot (I_{\Omega,\lambda} \Omega) = -\beta_{\lambda}^{Fcat}(t) I_{\lambda}(\vec{x}, \Omega, t) \quad (56)$$

Multiplicando-se a Equação 56 por  $d\Omega$  e integrando-se sobre o ângulo sólido, a EGTF pode ser resolvida em termos da energia incidente  $G_{\lambda}$ :

$$\frac{dG_{\lambda}(\vec{x}, t)}{dt} = -\beta_{\lambda}^{Fcat}(t) G_{\lambda}(\vec{x}, t) \quad (57)$$

Sendo a condição de contorno da Equação 57 dada por:

$$G_{\lambda}(x=0) = G_{\lambda}^o \quad \forall t > 0 \quad (58)$$

O valor de  $G_{\lambda}^o$  deve ser mensurado experimentalmente o que neste trabalho foi feito por meio da técnica da actinometria homogênea do ferri-oxalato de potássio.

A solução da Equação 58 é dada por:

$$G_{\lambda}(\vec{x}, t) = G_{\lambda}^o \exp[-\beta_{\lambda}^{Fcat}(t)x] \quad (59)$$

Com base na relação teórica existente entre a energia incidente e a LVRPA, tem-se os seguintes modelos para os perfis de LVRPA e VRPA:

$$e_{\lambda}^a(\vec{x}, t) = LVRPA(\vec{x}, t) = K_{\lambda}^{Fcat} \left\{ G_{\lambda}^o \exp[-\beta_{\lambda}^{Fcat}(t)x] \right\} \quad (60)$$

$$\langle e_{\lambda}^a(t) \rangle_{V_R} = VRPA(t) = -\frac{K_{\lambda}^{Fcat}}{\beta_{\lambda}^{Fcat}} \frac{G_{\lambda}^o}{L_R} \left\{ 1 - \exp[-\beta_{\lambda}^{Fcat}(t)L_R] \right\} \quad (61)$$

Em geral as fontes de radiação são policromáticas. Deve-se, portanto, redefinir as propriedades de campo de radiação representadas pelas Equações 59 a 61, como:

$$G_{\lambda_1 \text{ a } \lambda_n}(x, t) = \int_{\lambda_1 \text{ a } \lambda_n} G_{\lambda}^o \exp[-\beta_{\lambda}^{Fcat}(t)x] d\lambda \quad (62)$$

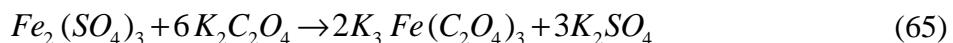
$$e_{\lambda_1 \text{ a } \lambda_n}^a(\vec{x}, t) = \int_{\lambda_1 \text{ a } \lambda_n} K_{\lambda}^{Fcat} \left\{ G_{\lambda}^o \exp[-\beta_{\lambda}^{Fcat}(t)x] \right\} d\lambda \quad (63)$$

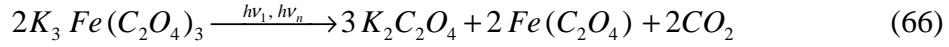
$$\langle e_{\lambda_1 \text{ a } \lambda_n}^a(t) \rangle_{V_R} = -\int_{\lambda_1 \text{ a } \lambda_n} \frac{K_{\lambda}^{Fcat}}{\beta_{\lambda}^{Fcat}} \frac{G_{\lambda}^o}{L_R} \left\{ 1 - \exp[-\beta_{\lambda}^{Fcat}(t)L_R] \right\} d\lambda \quad (64)$$

#### Condição de contorno para Sistema Policromático

A condição de contorno,  $G_{\lambda}^o$ , para a Equação 57, sistema monocromático, é precisamente medida utilizando-se a técnica da actnometria do ferri-oxalato combinada com balanço de matéria para o actinômetro e expressão fenomenológica para a sua taxa de reação de fotólise direta a um determinado comprimento de onda (CASSANO *et al.*, 1995, CABRERA *et al.*, 1997).

O ferri-oxalato de potássio é o actinômetro mais usado devido ao seu alto rendimento quântico, por agir como um coletor de fôtons que chegam à entrada ótica do fotorreator (ROMERO *et al.*, 2003). Para um campo de radiação policromático tem-se que a reação actinométrica do ferri-oxalato de potássio é descrita a seguir:





A reação pode ser representada simplificadamente por  $Fe^{3+}$  reduzido a  $Fe^{2+}$ :



O modelo fenomenológico para taxa da reação 67 é:

$$\langle R_{\lambda_1 a \lambda_n}^{Fe^{2+}}(t) \rangle_{V_R} = \phi_{\lambda_1 a \lambda_n}^{Fe^{2+}} \langle e_{\lambda_1 a \lambda_n}^a(r, t) \rangle_{V_R} \quad (68)$$

A absorção de fótons pelo  $Fe^{3+}$  é tão intensa que a interpretação dos resultados torna-se simples quando a conversão do  $Fe^{3+}$  à  $Fe^{2+}$  não é superior a 12%, desta forma, não haverá absorção significante de fótons pelo  $Fe^{2+}$ . O  $Fe^{2+}$  é facilmente analisado via espectroscopia a 510nm através da formação de um complexo com a 1,10 fenantrolina. O rendimento quântico global do  $Fe^{2+}$  é relativamente insensível ao comprimento de onda, à concentração do actinômetro, à temperatura e à intensidade de radiação, tendo seu valor médio para a faixa de comprimento de onda de 350 nm a 400nm igual 1,15 (MUROV *et al.*, 1993).

Sustituindo-se Equação 44 na Equação 68, vem:

$$\langle e_{\lambda_1 a \lambda_n}^a(r, t) \rangle_{V_R} = \frac{V_T}{V_R} \frac{1}{\phi_{\lambda_1 a \lambda_n}^{Fe^{2+}}} \left[ \frac{dC_{Fe^{2+}}}{dt} \right]_{t \rightarrow 0} \quad (69)$$

A Equação 53 fornece expressão para VRPA, ou seja:

$$\langle e_{\lambda_1, \lambda_n}^a \rangle_{V_r} = - \left[ \frac{K_{\lambda_1, \lambda_n}^{Fe^{3+}}(t)}{[K_{\lambda_1, \lambda_n}^{Fe^{3+}}(t) + K_{\lambda_1, \lambda_n}^{Fe^{2+}}(t)]} \right] G_{\lambda_1, \lambda_n}^o \frac{1}{L_r} \left\{ 1 - \exp \left[ - (K_{\lambda_1, \lambda_n}^{Fe^{3+}}(t) + K_{\lambda_1, \lambda_n}^{Fe^{2+}}(t)) L_r \right] \right\} \quad (70)$$

A conversões baixas, a radiação absorvida pelo  $Fe^{3+}$  é muito alta,  $K_{Fe^{3+}} >> 1$ , tornando-se plausível considerar-se que o coeficiente linear do ferro do  $Fe^{2+}$  é aproximadamente zero, (LABAS *et al.*, 2006). Com isto, o termo exponencial da equação 70 tende a zero, o que leva a:

$$\left\langle e_v^a(t) \right\rangle_{\lambda_1 \dots \lambda_n} = \frac{A_I}{V_I} G_{\lambda_1 \dots \lambda_n}^o \quad 72$$

Comparando-se as Equações 70 e 71, chega-se a expressão que permite o cálculo da energia incidente na janela ótica do fotorreator quando operado em sistema de irradiação policromático, ou seja:

$$G_{\lambda_1 \dots \lambda_n}^o = \frac{V_T}{A_I} \frac{1}{\phi_{\lambda_1 \dots \lambda_n}^{Fe^{2+}}} \left[ \frac{dC_{Fe^{2+}}}{dt} \right]_{t \rightarrow 0} \quad 72$$

## 4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Este Capítulo descreve os equipamentos e materiais necessários à realização dos experimentos, bem como os métodos empregados, os quais compreendem as seguintes etapas: impregnação de óxido de lantânia na superfície do dióxido de titânia através do método de impregnação úmida, caracterização dos materiais, estudo da cinética e equilíbrio de adsorção, montagem de um fotorreator, teste actinométrico e por fim um teste dos materiais preparados para a fotodegradação de uma solução sintética do corante.

### 4.1. MATERIAIS

O corante utilizado foi o azocorante *Remazol Black B* (*Colour Index* CI: RB5). O  $TiO_2$  P25 foi gentilmente cedido pela Degussa Brasil. Os outros reagentes,  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), hidróxido de sódio ( $NaOH$ ), oxigênio ( $O_2$ , AGA, 99,5%) utilizados foram de grau analítico. As soluções foram preparadas usando água bidestilada.

### 4.2. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES

Os catalisadores foram preparados pelo método da impregnação úmida variando-se o teor de lantânia (1,0% e 2,0% em massa). O sal precursor utilizado foi  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ .

A massa de  $TiO_2$  foi transferida para um erlenmeyer de 500 mL e a solução contendo o sal precursor foi adicionada lentamente, com agitação para que as partículas fossem mantidas em suspensão. O processo de impregnação ocorreu sob agitação contínua a 200 rpm e à temperatura ambiente durante 8h. Após este período de tempo, o material permaneceu em repouso durante 24h, em seguida, foi filtrado a vácuo, seco em estufa a 90°C e posteriormente, submetido à calcinação em forno mufla a 500°C por 2h. Os catalisadores preparados foram acondicionados em frascos e guardados em dessecador.

Foram preparados os catalisadores 1%La(III)/ $TiO_2$  e 2%La(III)/ $TiO_2$ .

#### 4.2.1. Caracterização dos catalisadores

Após o preparo dos catalisadores, seguiu-se a etapa de caracterização a fim de analisar suas propriedades texturais, utilizando adsorção de nitrogênio pelo método BET, e propriedades estruturais, através das técnicas de difração de raios-X (DRX) e espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

#### 4.2.1.1. Difração de raios X (DRX)

A difração de raios-X é um método bem sucedido para a identificação de fases ordenadas. Além da simetria, também as dimensões da unidade cristalográfica e mudanças estruturais podem ser verificadas.

A difração de raios-X é observada porque o comprimento de onda dos raios-X está na mesma faixa das distâncias entre os átomos em materiais sólidos. Se os materiais são ordenados ocorre interferência construtiva entre os raios-X espalhados. Para registrar a difração dos raios-X com um dispositivo de Bragg-Brentano o material em pó é colocado em um prato e a fonte monocromática de raios-X e o detector são movidos sobre o plano da amostra de modo que toda faixa de  $2\theta$  graus é varrida (Figura 16).

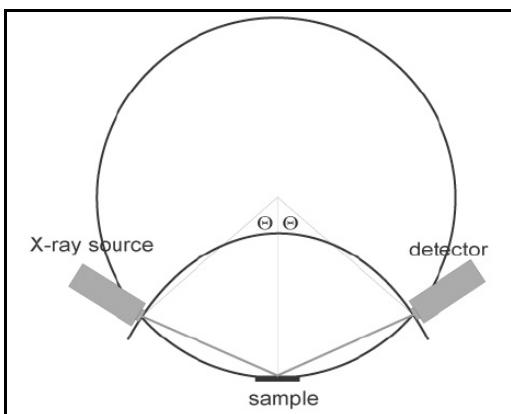


Figura 16 - Geometria do difratômetro de Bragg-Brentano (LUCHINGER, 2004).

Em um difratograma padrão, a intensidade (em contas por segundo, cps) é plotada *versus* o ângulo  $2\theta$ . A simetria do sólido pode ser caracterizada através da posição e da intensidade relativa das reflexões.

Esta análise teve como objetivo verificar se o método empregado na preparação dos catalisadores provocou alguma mudança na estrutura cristalina do TiO<sub>2</sub>. Sabe-se que a fase cristalina anatásio do TiO<sub>2</sub> apresenta maior atividade photocatalítica e que a sua composição de fase pode ser modificada durante a etapa de tratamento térmico utilizada na preparação destes materiais. Com o propósito de comparar resultados foi também analisada a difração de raios-X do TiO<sub>2</sub> P-25 (Degussa) original, como foi utilizado na preparação.

As análises foram realizadas no equipamento da Siemens modelo D-5000 utilizando-se uma fonte de radiação de  $\text{CuK}\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$  com voltagem de 40kV, corrente de 30MA (Laboratório de Solidificação Rápida – LSR da UFPB). Os dados foram coletados na faixa de  $2\theta$  de 20 a 70° com passo de 0,02° e passo no tempo de 2,0 s.

#### **4.2.1.2. Adsorção-dessorção de Nitrogênio**

O método mais amplamente usado para medida de adsorção de gás para caracterizar superfícies de materiais sólidos é a fisissorção de nitrogênio. Para obtenção de medidas precisas de adsorção, a quantidade de gás adsorvida deveria ser alta e a temperatura constante. Medidas de fisisorção de nitrogênio são executadas freqüentemente à temperatura de nitrogênio líquido ( $-195.8^\circ\text{C} = 77,35 \text{ K}$ ). A quantidade de gás adsorvido é medida a pressões diferentes. A medida é executada a volume constante. São adicionados volumes exatos de gás a um tubo de amostra que é imerso em nitrogênio líquido com uma quantidade conhecida de amostra.

A quantidade de gás adsorvido pode ser calculada a partir da diferença de pressão medida no tubo de amostra após a adição de um volume conhecido. Se as quantidades de gás adsorvido é plotada *versus* a pressão, obtém-se uma curva chamada isoterma (Figura 17).

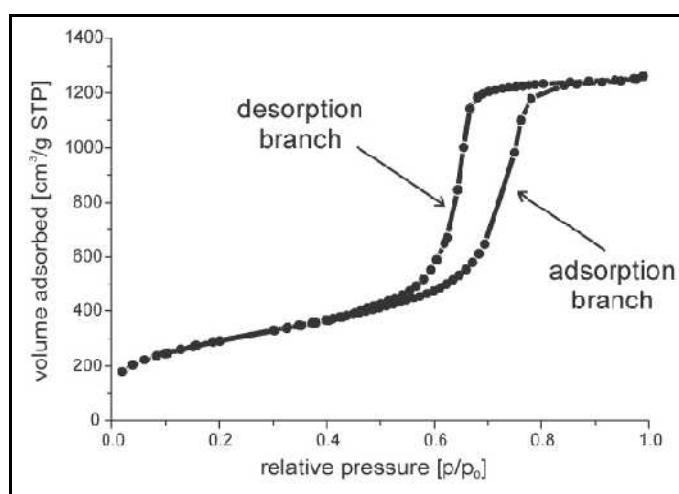


Figura 17 - Isoterma de fisissorção de nitrogênio medida a temperatura do nitrogênio líquido (77,35 K) (LUCHINGER, 2004)

De acordo com convenções o volume de gás adsorvido é expresso em  $\text{cm}^3$  a  $0^\circ\text{C}$  e 1 atm por g de material adsorvente. A pressão é exibida como pressão relativa  $p/p_0$  onde  $p$

é a pressão no tubo de amostra e  $p_0$  é a pressão de saturação do adsorvente à temperatura da medida.

A área superficial dos materiais  $\text{TiO}_2$ , 1%La(III)/ $\text{TiO}_2$  e 2%La(III)/ $\text{TiO}_2$  foi determinada através da adsorção de  $\text{N}_2$  a 77 K usando o método BET em um equipamento da Quantachrome modelo NOVA-2000 (Laboratório de Processos Catalíticos – UFPE). Antes de cada análise, cerca de 0,5 g de amostra, previamente calcinada, foi pré-tratada a 300°C sob vácuo por 3 horas. Esse tratamento visa remover a umidade da superfície do sólido.

A partir desta análise informações importantes foram obtidas, sobre os materiais, como área superficial, e volume de poros.

#### **4.2.1.3. Espectroscopia do infravermelho por Transformada de Fourier**

A espectroscopia na região do infravermelho foi empregada para o estudo dos modos vibracionais entre as ligações M-O, bem como a natureza dos sítios. Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro de infravermelho por Transformada de Fourier da marca Bomem, modelo MB – 102 (Laboratório de Combustíveis e Materiais – LACOM da UFPB), na região de comprimento de onda entre 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ . As amostras foram colocadas em uma cubeta circular e prensadas.

### **4.3. ESTUDO ADSORTIVO**

O estudo de adsorção tem a finalidade de comparar a capacidade de adsorção dos materiais preparados, na remoção de cor da solução modelo do corante *Remazol Black B* na presença do  $\text{TiO}_2$  comercial. A fim de determinar as condições ótimas de adsorção, foram realizados testes preliminares com o intuito de determinar o pH e massa de catalisador. Nestes testes optou-se por utilizar a concentração de corante de 50  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  e massa de catalisador ( $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) a fim de garantir a saturação da superfície dos materiais. Foram realizados testes de adsorção em cinética de banho finito de líquidos, e posteriormente, estudo de equilíbrio de adsorção. Foram testados os catalisadores preparados (1,0% La(III)/ $\text{TiO}_2$  e 2,0% La(III)/ $\text{TiO}_2$ ), assim como o  $\text{TiO}_2$  comercial P25 (Degussa).

### 4.3.1. Poluente modelo

A eficiência do TiO<sub>2</sub> e dos photocatalisadores preparados (1,0% La(III)/TiO<sub>2</sub> e 2,0% La(III)/TiO<sub>2</sub>) foi averiguada avaliando-se a capacidade de adsorção, assim como realizando-se estudos preliminares sobre o processo de degradação photocatalítica do corante Remazol Black B (*Colour Index*: RB5), cuja estrutura química pode ser vista na Figura 18. O corante foi utilizado na forma de solução aquosa. A absorção máxima desse corante ocorre em um comprimento de onda por volta de 597 nm. Sua solubilidade em água é de 82 g.L<sup>-1</sup> (293 K).

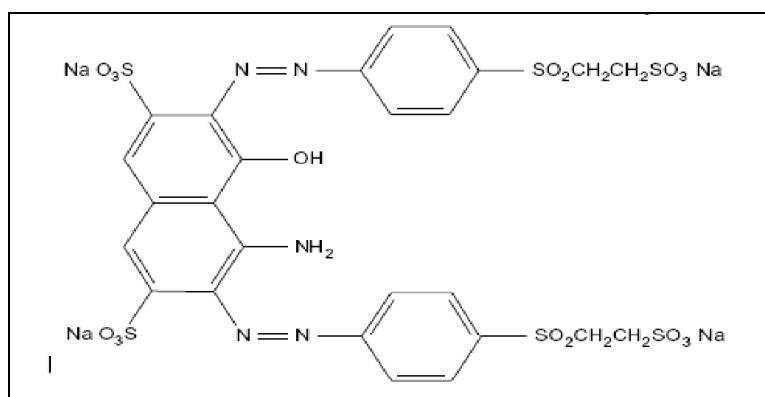


Figura 18 - Estrutura molecular do Remazol Black B.  
(Fonte: DONNAPERNA *et al.*, 2009).

### 4.3.2. Testes preliminares

Devido à natureza anfótera do dióxido de titânio, sua superfície pode ser carregada positiva ou negativamente a depender do pH da solução. Diante disso fez-se necessário um estudo do pH ótimo em relação à adsorção do corante sobre a superfície dos catalisadores, de acordo com o seguinte procedimento:

Preparou-se 1L de solução estoque do corante na concentração de 50 mg.L<sup>-1</sup>. Desta solução 30 mL foram transferidos para erlenmeyers de 50 mL, sendo o ajuste do pH realizado com solução de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e hidróxido de sódio (NaOH) diluídos. Foram testados pH 2, 3, 4, 5, 6, 7, e 10, respectivamente. Após o ajuste do pH foi adicionado o catalisador na proporção de 1 g para cada litro de solução em cada erlenmeyer. Todos os erlenmeyers foram tampados e cobertos por papel alumínio para evitar contato com a luz, e levados a uma mesa agitadora onde permaneceram sob agitação a 200 rpm por 15h à temperatura ambiente. Após o tempo de contato, as amostras foram

coletadas com auxílio de uma seringa, filtradas em filtro *Micropore* e levadas para análise em um espectrofotômetro (Varian – CARY 50BIO). Este procedimento foi repetido para todos os photocatalisadores. Após determinar o pH ótimo, o procedimento foi repetido, mas desta vez fixando o pH e variando a massa do catalisador. Foram testadas as massas na proporção de 0,5, 1,0 e 2,0g por litro de solução. Este procedimento foi repetido para todos catalisadores.

#### **4.3.3. Cinética de adsorção**

Após terem sido definidos o pH e massa de catalisador, os testes cinéticos foram iniciados. Nesta etapa foram testadas três concentrações de corante ( $10, 30$  e  $50\text{ mg.L}^{-1}$ ) para cada catalisador ( $\text{TiO}_2$ , 1%La(III)/ $\text{TiO}_2$  e 2%La(III)/ $\text{TiO}_2$ ).

Uma solução estoque na concentração de  $50\text{ mg.L}^{-1}$  de corante foi preparada, sendo  $200\text{ mL}$  transferidos para um bêquer de  $500\text{ mL}$ , com ajuste de pH tendo sido realizado utilizando-se as soluções de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{NaOH}$ , conforme necessário. O bêquer contendo solução do corante com pH ajustado para 4,0 foi colocado em agitação tendo a primeira amostra sido coletada antes da solução de corante entrar em contato com o catalisador ( $t = 0$ ), em seguida foi adicionada a massa do catalisador e acionado o cronômetro. As amostras foram coletadas em intervalos de tempo pré-definidos, com auxílio de seringa, filtradas em filtro *Micropore* e levadas para análise em espectrofotômetro. Para as soluções de concentração  $10$  e  $30\text{ mg.L}^{-1}$  foram feitas diluições a partir da solução estoque. Este procedimento foi repetido para todas as concentrações e para todos os catalisadores estudados.

O rendimento de adsorção (%) e a quantidade máxima adsorvida ( $q$ ) foram calculados a partir das Equações (73 e 74):

$$\% = \frac{C_0 - C_{eq}}{C_0} \cdot 100 \quad (73)$$

$$q = \frac{C_0 - C_t}{m_{fot}} \cdot V \quad (74)$$

sendo:  $C_{eq}$  – concentração do corante no equilíbrio ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ );  $C_0$  – concentração inicial do corante ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ );  $C_t$  – concentração de corante em um tempo qualquer ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ );  $m_{\text{fot}}$  – massa de photocatalisador (g);  $V$  – volume da fase líquida (L).

#### **4.3.4. Equilíbrio de Adsorção**

Após os testes cinéticos foi realizado o estudo de equilíbrio. Preparou-se 1L de solução estoque de  $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  de corante, efetuando-se as diluições para a concentração das soluções com concentrações de 10, 15, 20, 25, 30, 45 e  $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , respectivamente. Foram transferidos 40 mL de cada solução para erlenmeyer de 50mL, feito ajuste do pH e retirados 10 mL para análise da concentração antes do processo de adsorção. Após este procedimento a massa de catalisador foi adicionada. Os erlenmeyers foram tampados, cobertos por papel alumínio e levados a mesa agitadora a 200 rpm e temperatura ambiente, permanecendo pelo tempo necessário para que o estado de equilíbrio fosse atingido. Após esse período as amostras eram coletadas com auxílio de uma seringa e filtradas em filtro *Micropore* e então levadas para análise em espectrofotômetro.

#### **4.4. EQUIPAMENTO (Descrição do Fotorreator)**

O sistema experimental utilizado para desenvolver processos fotoativados é apresentado na Figura 19. É constituído de um microfotorreator, MFT, (Figura 20) acoplado em série a uma bomba de diafragma e a um tanque de reciclo, ambos construídos em aço inox 316. A bomba de diafragma era impulsionada por um compressor de ar.

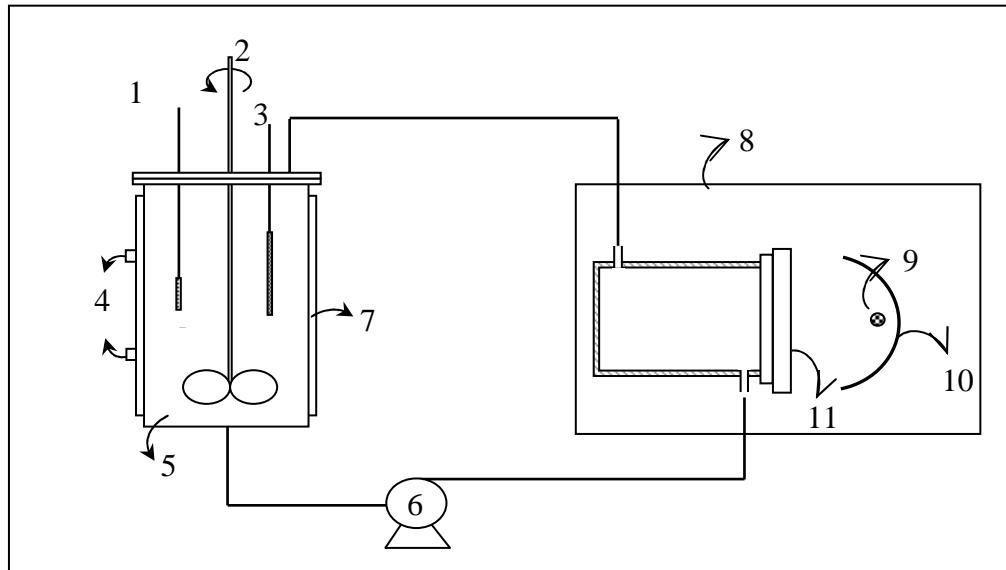


Figura 19 - Esquema diagramático do sistema experimental. (1- Ponto de alimentação de  $O_2$ /ar sintético, 2- agitador, 3- termopar, 4- entrada e saída do banho termostatico, 5- tanque de reciclo, 6- bomba de diafragma, 7- camisa refrigerante, 8 fotorreator -, 9- lâmpada tubular, 10- refletor parabólico e 11- janela ótica.

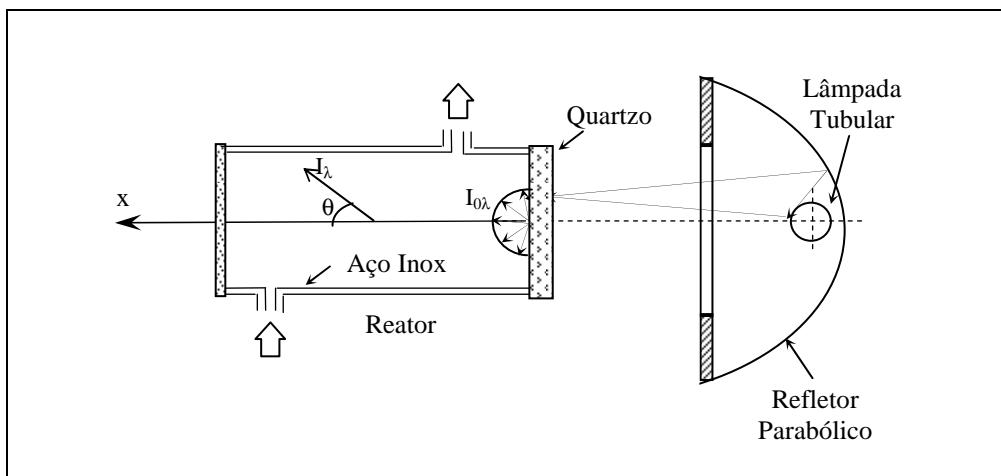


Figura 20 - Esquema diagramático do microfotoreator tubular e sistema de iluminação.

O MFT montado foi especialmente projetado por Alfano e colaboradores (CABRERA *et al.*, 1995; ALFANO *et al.*, 1995) para desenvolver estudos cinéticos de processos fotoativados. Possui comprimento de 10 cm e diâmetro de 4,2 cm. Sua face dianteira (janela ótica) foi construída em vidro quartzo de excelente qualidade, polido no exterior e esmerilhado no interior, com espessura de 4 mm e diâmetro de 5,2 cm, estando acoplada ao MFT por meio de um sistema de flanges construídas em teflon. Com esta configuração é possível obter-se radiação difusa no interior do reator com extremas

conseqüências na modelagem matemática (Capítulo 3). O comprimento do reator de 10 cm permite que a absorção e o espalhamento de fótons ocorram totalmente neste comprimento, levando a face oposta, em  $z = L_R$ , a comportar-se como uma janela ótica não-refletiva (condição de contorno não-refletiva). Este arranjo tem como conseqüência a ausência de espalhamento-reverso de radiação no sistema. O sistema de iluminação, SI, (Figura 20) foi composto por uma lâmpada tubular negra (marca Philips; modelo (BLB) TL 8w/10), banda de emissão de radiação UV-A na faixa de comprimento de onda de 350 – 400 nm, (Figura 21) posicionada no foco axial de um refletor cilíndrico com área parabólica, construído em alumínio, distando 12,5 cm da janela ótica do MFT. O conjunto MFT-SI foi instalado dentro de uma caixa de papel corrugado de cor marrom. Tabela 7 apresenta dados geométricos do MFT, refletor, tanque de circulação e lâmpada UV-A. O SI pode ser isolado do MFT através de uma porta de papelão corrugada que permita que a lâmpada apresente emissão estabilizada antes de iniciar a corrida experimental.

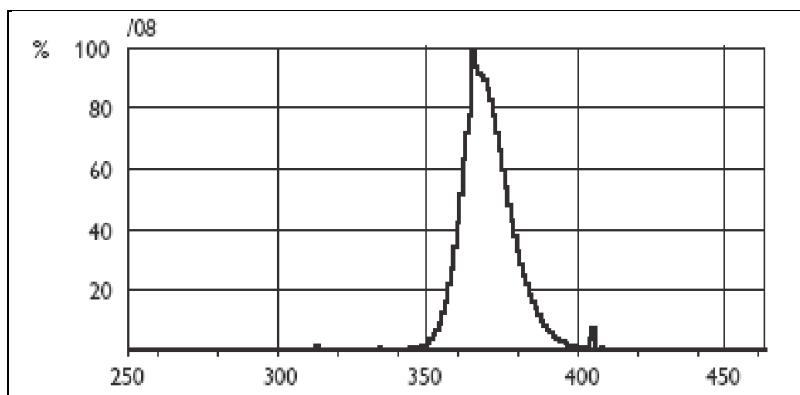


Figura 21 - Distribuição espectral da potência nominal da lâmpada TL 8W BLB da Philips

Tabela 7: Dados geométricos do fotorreator, tanque de reciclo e refletor.

Item	Parâmetro	Valor
Fotorreator	Diâmetro interno	<b>4,20 cm</b>
	Comprimento	<b>10,00 cm</b>
	Raio das faces	<b>2,10 cm</b>
	Espessura da face iluminada (Vidro quartzo)	<b>0,38 cm</b>
	Volume do reator	<b>138,00 cm<sup>3</sup></b>
Tanque de Reciclo	Volume útil	<b>3000 cm<sup>3</sup></b>
Refletor	Constante da parábola	<b>2,50 cm</b>
	Distância do vértice da parábola para entrada ótica do fotorreator (face iluminada)	<b>12,50 cm</b>
	Comprimento	<b>22,00 cm</b>

(Fontes: CABRERA *et al.*, 1995; ALFANO *et al.*, 1995)

O fotorreator opera de forma diferencial dentro de um sistema batelada com reciclo, vazão de circulação de  $250 \text{ L.h}^{-1}$ . O tanque de reciclo foi agitado mecanicamente por meio de um agitador (marca Fisaton, modelo 710, potência 25 W) para assegurar que a solução reagente estivesse sob mistura perfeita. A temperatura do sistema foi controlada em 25°C por meio de um banho termostático (marca Marconi, modelo TE-2005).

#### 4.4.1. Teste Actinométrico

Preparou-se como sugere Murov (1993) uma solução actinômica com 0,2 M de Sulfato Férrico e 1,2 M de Oxalato de Potássio, ambos da Marca Vetec, misturando-se em uma proveta, 75 mL de cada solução e completando-se o volume para 1,5L com água destilada. Esta mistura era adicionada ao tanque de reciclo, agitava-se e logo, em seguida, acionava-se a bomba. Antes do início do experimento a lâmpada já se encontrava acesa para estabilizar a emissão. A coleta de amostras foi realizada em intervalos de tempo de 2 minutos. A amostra zero era coletada assim que a bomba era acionada.

De cada amostra tomava-se uma alíquota (1 mL) a qual era transeferida para frascos âmbar previamente identificados. Em seguida, adicionava-se 2 mL de fenantrolina (Marca Vetec) e 0,5 mL de solução tampão (Acetato de Sódio Anidro) em cada frasco, completando o volume para 10 mL com água destilada. Permanecia em repouso por aproximadamente 30 minutos, conforme sugere a metodologia utilizada, e media-se a absorbância no espectrofotômetro UV/Visível em 510 nm.

## **4.5. ESTUDO FOTOCATALÍTICO**

### **4.5.1. Testes de Fotólise**

O tanque de mistura era alimentado com 1,5 L da solução do corante (com pH ajustado), então o agitador era acionado. A coleta do tempo  $t = 0$  era realizada depois da bomba acionada e antes da radiação da lâmpada entrar em contato com a solução do corante. Em seguida o anteparo era retirado da frente do refletor parabólico para que a radiação atingisse a janela ótica do fotorreator, então se iniciava a contagem do tempo. A lâmpada era ligada sempre 1h antes dos experimentos a fim de estabilizar a emissão.

### **4.5.2. Testes de Adsorção no Fotorreator**

O tanque de mistura foi alimentado com 1,5 L da solução do corante (com pH ajustado), então o agitador foi acionado. A coleta do tempo  $t = 0$  foi realizada depois da bomba acionada, em seguida era adicionada a massa de catalisador. A mistura (solução do corante + catalisador) permanecia circulando e amostras eram coletadas no escuro ao longo de 1h. Então o anteparo era retirado da frente do refletor parabólico para que a radiação atingisse a janela ótica do fotorreator, e então se iniciava a contagem do tempo.

### **4.5.3. Testes Fotocatalíticos**

O tanque de mistura foi alimentado com 1,5 L da solução do corante (com pH ajustado), então era adicionada a massa de catalisador. A coleta do tempo  $t = 0$  era realizada após o equilíbrio de adsorção ser atingido (1 h), e então se iniciava a contagem do tempo.

### **4.5.4. Propriedade Ótica dos fotocatalisadores**

Nesta etapa foram preparadas suspensões dos catalisadores estudados ( $TiO_2$  e  $La(III)/TiO_2$ ) em água destilada nas seguintes concentrações: 0,25, 0,50, 1,00, 1,50 e 2,00 gramas por litro de solução. Essas suspensões foram levadas para um banho ultrassônico a fim de garantir a total dispersão das partículas e então foram transferidas para a cubeta e levadas para leitura da absorbância no espectrofotômetro. As absorbâncias foram lidas no comprimento de onda na faixa de 350 – 400 nm.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O presente capítulo trata da apresentação dos resultados referente ao teste de adsorção em banho finito, estudo do campo de radiação do fotorreator, seguido de fotólise, adsorção e fotodegradação, assim como a discussão dos mesmos. Catalisadores a base de  $\text{TiO}_2$  foram preparados, caracterizados e comparados frente ao  $\text{TiO}_2$  comercial. Buscou-se produzir catalisadores a base de  $\text{TiO}_2$  impregnados com lantâncio a fim de aumentar a eficiência de degradação.

### 5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES

#### 5.1.1. Difração de raios-X

A fase cristalina para o  $\text{TiO}_2$  puro e para os compósitos 1%La(III)/ $\text{TiO}_2$  e 2%La(III)/ $\text{TiO}_2$ , respectivamente, preparados pelo método da impregnação, foi determinada por difração de raios-X e estão mostrados na Figura 22.

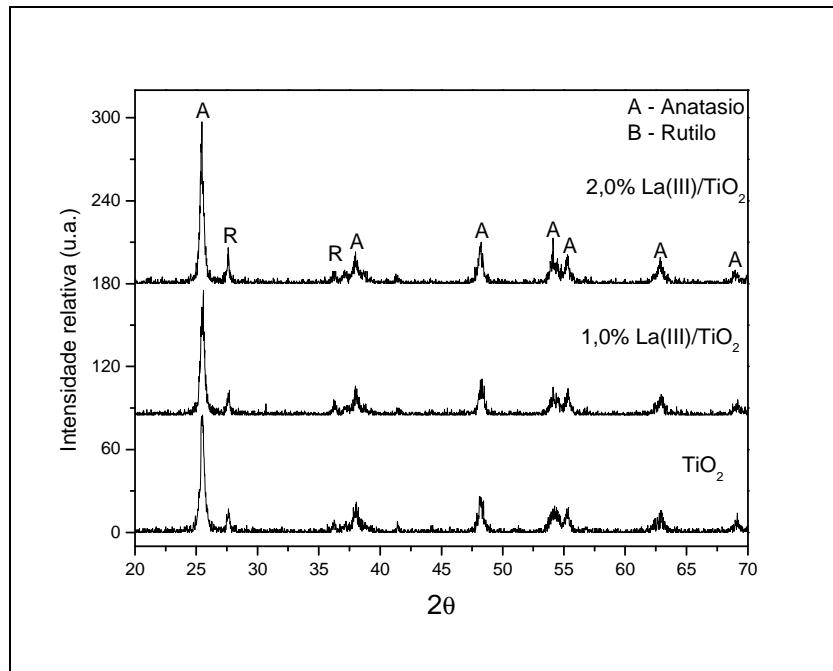


Figura 22 - Difratograma de raios-X para o padrão  $\text{TiO}_2$  P25 e para os catalisadores 1%La(III)/ $\text{TiO}_2$  e 2%La(III)/ $\text{TiO}_2$  calcinados a 500°C por 2h.

Observa-se que os difratogramas são similares. A presença de picos em  $2\Theta = 25,2^\circ$ ,  $37,5^\circ$ ,  $47,7^\circ$ ,  $53,3^\circ$ ,  $54,7^\circ$  e  $62^\circ$  indicam a presença da fase anatásio e picos de intensidade

mais baixa em ângulos de  $2\Theta = 27,40^\circ$ ,  $36,4^\circ$  e  $54,45^\circ$  referem-se à presença da forma rutilo que começa a aparecer na temperatura acima de  $500^\circ\text{C}$  conforme literatura (ZHANG *et al.*, 2004; LIQIANG *et al.*, 2004, JUNG & PARK, 1999). No trabalho de Zhang et al (2006), foi verificado que em amostras  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ , com o  $\text{La}_2\text{O}_3$  altamente disperso na superfície, houve uma estabilização da fase anatásio. Não se observa o aparecimento de picos de óxidos de lantânia para as amostras dopadas com  $\text{La}^{\text{III}}$ , provavelmente devido à baixa concentração de íons lantânia presentes nesses fotocatalisadores e também pode ser indicativo de que os óxidos de lantânia podem estar bem dispersos com a fase  $\text{TiO}_2$ .

O raio iônico do  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  é muito menor do que o raio iônico do  $\text{La}^{\text{III}}$  ( $r \text{ Ti}^{\text{IV}} = 0.68\text{\AA}$ , enquanto que o  $r \text{ La}^{\text{III}}, = 1.032\text{\AA}$ ), (SHANNON, 1976). Desta forma é esperado que o  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  possa entrar na estrutura do óxido de lantânia para formar sítios tetraedrais Ti. De acordo com Hwang *et al.*, (2003), a interação entre os diferentes Ti tetraedral ou entre o Ti tetraedral e Ti octaedral inibe a fase de transformação de anatásio para rutilo.

### 5.1.2. Medidas de área superficial BET

Características texturais foram determinadas para o  $\text{TiO}_2$  e materiais preparados, tendo em vista a identificação de possíveis modificações ocorridas devido à variação no teor de lantânia.

Na Tabela 8 são encontrados os valores obtidos para as áreas de BET, para o volume de poros e tamanho de poros, para o  $\text{TiO}_2$  e  $\% \text{La(III)}/\text{TiO}_2$  e  $2\% \text{La(III)}/\text{TiO}_2$ .

Tabela 8 - Parâmetros texturais para o  $\text{TiO}_2$  puro,  $1\% \text{La(III)}/\text{TiO}_2$  e  $2\% \text{La(III)}/\text{TiO}_2$

Amostra	Área Superficial BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Volume de poros ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Tamanho de poro (nm)
$\text{TiO}_2$ puro	47,28	0,16	4,58
$1\% \text{La(III)}/\text{TiO}_2$	57,58	0,22	5,51
$2\% \text{La(III)}/\text{TiO}_2$	53,89	0,20	5,01

Resultados apresentados na Tabela 8 mostram que a área superficial BET aumentou com a incorporação do Lantânia, o que está de acordo com resultados obtidos por Yang *et al.*, (2002) que estudaram o efeito de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  co-dopadas com íons  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$  na fotocatálise, atribuindo o aumento da área superficial específica possivelmente à

formação de compósitos óxidos terra rara-TiO<sub>2</sub> mudando a área superficial do TiO<sub>2</sub>. A formação de estrutura com mesoporos pode ser atribuída à agregação de partículas de TiO<sub>2</sub>.

Estes resultados mostram também que a presença de 2% de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> causa uma aumento menor de área superficial, em relação ao compósito com 1% devido provavelmente ao recobrimento da superfície do TiO<sub>2</sub> com o La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 5.1.3. Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier

A figura 23 mostra a análise de infravermelho com transformada de Fourier para o TiO<sub>2</sub> e photocatalisadores impregnados com óxido de Lantânia.

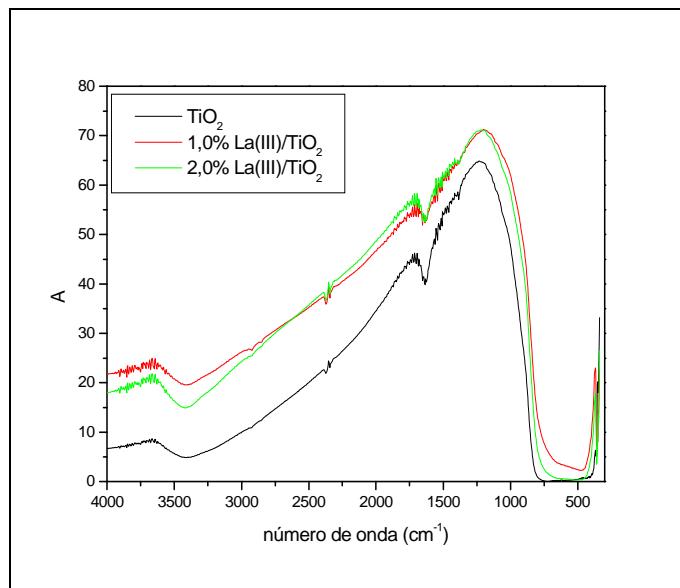


Figura 23 - Espectro de FTIR para o TiO<sub>2</sub>, 1%La<sup>III</sup>-TiO<sub>2</sub> e 2%La<sup>III</sup>-TiO<sub>2</sub>. Amostras impregnadas foram calcinadas a 500°C por 2h.

Analizando a Figura 23 observa-se que o TiO<sub>2</sub> puro tem uma banda forte na região próxima à faixa de 400–600 cm<sup>-1</sup>, devido aos modos vibracionais do estiramento Ti–O, os quais podem ser observados para a fase anatásio do TiO<sub>2</sub> (PENG *et al.* 2005), confirmados por difração de raios-X. Para os compósitos 1%La(III)/TiO<sub>2</sub> e 2%La(III)/TiO<sub>2</sub> observa-se uma tendência de deslocamento para região de comprimentos de onda mais baixos, das bandas de absorção, correspondendo aos modos vibracionais para o estiramento Ti–O. Este comportamento é atribuído à formação da ligação Ti–O–La. Este tipo de

deslocamento também foi evidenciado por Chun *et al.*, (2001) que estudaram photocatalisadores de TiO<sub>2</sub> dopados com lantanídeos.

Os espectros mostram bandas de absorção fracas na região entre 1633 e 3436 cm<sup>-1</sup> correspondente ao estiramento da ligação OH da água.

## 5.2. ESTUDO ADSORTIVO

Avaliou-se as condições ótimas de adsorção, pH e massa de photocatalisador. Foi realizado o estudo cinético a fim de determinar o tempo necessário para alcançar o equilíbrio, e a partir daí empregou-se os modelos matemáticos que melhor descreveriam o processo para obter a capacidade máxima de adsorção do TiO<sub>2</sub> e photocatalisadores preparados.

### 5.2.1. Testes Preliminares

Com o intuito de avaliar as condições ótimas de operação para a etapa de adsorção do corante *Remazol Black B* (RB5) sobre a superfície do dióxido de titânio comercial (P25 da Degussa) e dos materiais preparados foram realizados testes a fim de determinar o pH e a concentração ideal de catalisador.

#### 5.2.1.1. Efeito do pH da solução

De acordo com a Figura 24 pode-se observar o efeito do pH inicial sobre a capacidade de adsorção do *Remazol Black B* sobre a superfície dos seguintes materiais: TiO<sub>2</sub>, 1,0% La(III)/TiO<sub>2</sub> e 2,0% La(III)/TiO<sub>2</sub>, a 25 °C depois de 15h de tempo de contato para a massa de 1,0 g de catalisador por litro de solução e 54,92 mg.L<sup>-1</sup> da solução do corante.

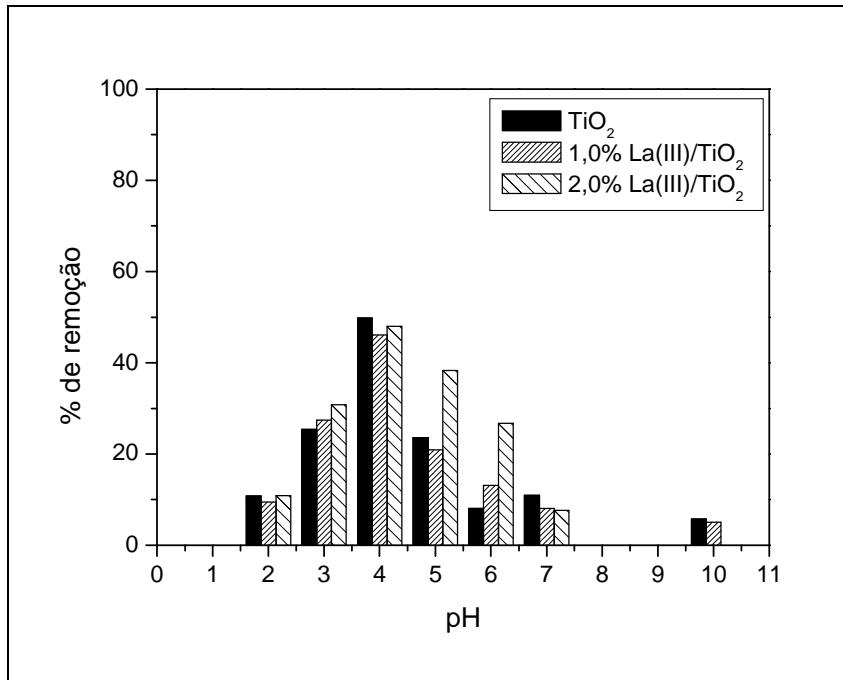


Figura 24 - Efeito do pH sobre a concentração do adsorvato. (Condições de operacionais:  $C_{cat} = 1\text{g.L}^{-1}$ ,  $C_{cor}^i = 54,92\text{ mg.L}^{-1}$  e  $T = 25^\circ\text{C}$ ).

Com base nos resultados apresentados na Figura 24 é possível perceber que o pH da solução afetou de forma significativa o percentual de remoção do corante, sendo o máximo de remoção obtido em pH 4,0, com aproximadamente 50% de remoção da cor. A maior remoção da cor ocorre a pH ácido devido às atrações eletrostáticas entre o ânion do corante e a superfície do TiO<sub>2</sub>, este resultado está de acordo com os obtidos por Belessi *et al.* (2009). Tal resultado já era esperado, uma vez que a superfície do dióxido de titânio é carregada positivamente, para pH abaixo do pH de carga nula (aproximadamente 6,5 para o TiO<sub>2</sub> P25 da Degussa), e corantes reativos possuem caráter aniônico (Belessi *et al.*, 2009). No entanto, o aumento da capacidade de adsorção não depende apenas das propriedades da superfície do adsorvente, mas também da estrutura do corante a qual pode variar de acordo com as condições operacionais, como o pH da solução, o que poderia justificar maior remoção a pH 4,0.

### 5.2.1.2. Efeito da massa de fotocatalisador

A adsorção do corante *Remazol Black B* foi investigada como função da massa de catalisador em pH 4,0, a 25°C para a concentração inicial de corante de 2,15 mg.L<sup>-1</sup>, conforme Figura 25.

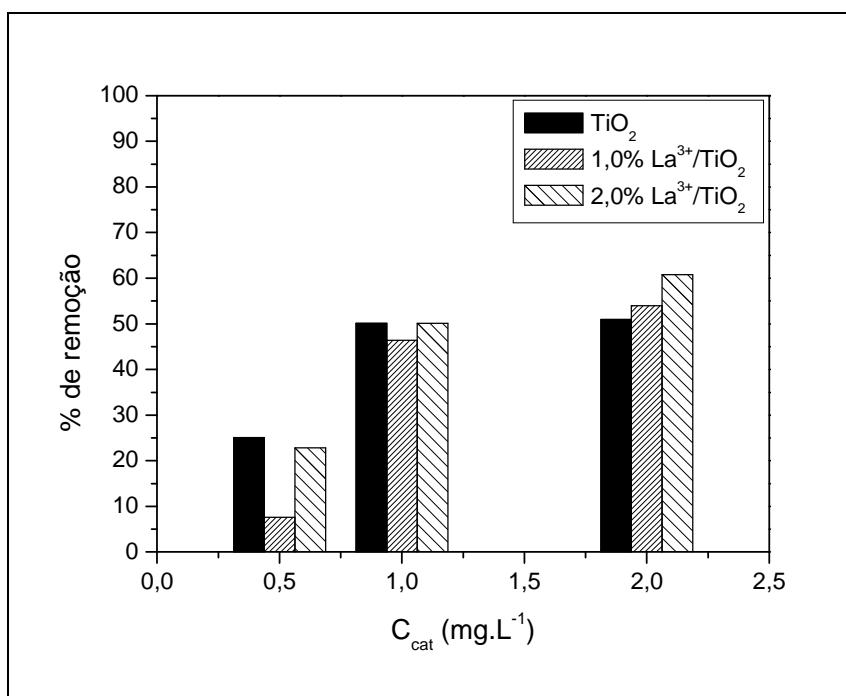


Figura 25 - Efeito da massa de catalisador sobre a concentração adsorvato. (Condições operacionais:  $C_{cor}^i = 52,15 \text{ mg. L}^{-1}$ ;  $C_{cat} = 1,0 \text{ g. L}^{-1}$ ).

A Figura 25 mostra um aumento significativo no percentual de remoção do corante em relação às massas de catalisador de 0,5 g e 1,0 g por litro de solução, de aproximadamente 25% e 50%, respectivamente. No entanto quando a massa foi duplicada, de 1,0 g para 2,0 g por litro de solução, o aumento do percentual de remoção mostrou-se irrelevante, de 50% para 60%. Diante disso, optou-se por dar continuidade aos testes de adsorção fazendo-se uso da proporção de catalisador de 1,0 g por litro de solução visando questões econômicas e concordando com os estudos de diversos autores que citam esta concentração como sendo a ideal para testes fotocatalíticos (SOUTSAS *et al.*, 2009; TANG & CHEN, 2004).

### 5.2.2. Estudo Cinético

O efeito da concentração inicial sobre a adsorção do corante RB5 na superfície do dióxido de titânio a 25°C foi investigada na faixa de 10 mg.L<sup>-1</sup> a 50 mg.L<sup>-1</sup> para a massa de 1g de photocatalisador/adsorvente para cada litro de solução (Figura 26).

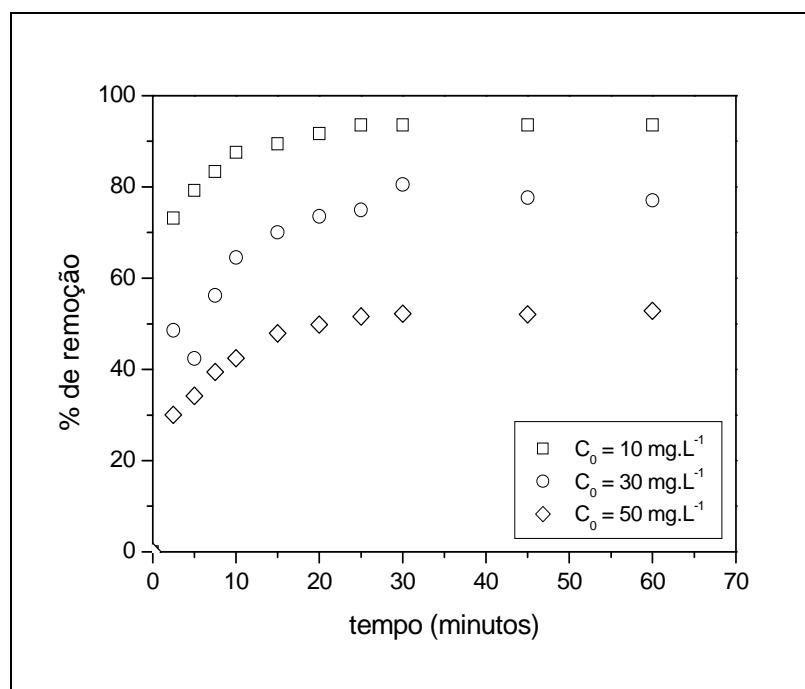


Figura 26 - Evolução dinâmica da concentração do adsorvato no processo de adsorção do corante (RB5) sobre o  $\text{TiO}_2$ . (Condições operacionais:  $C_T = 1,0\text{g.L}^{-1}$ , pH 4,0 e T = 25°C).

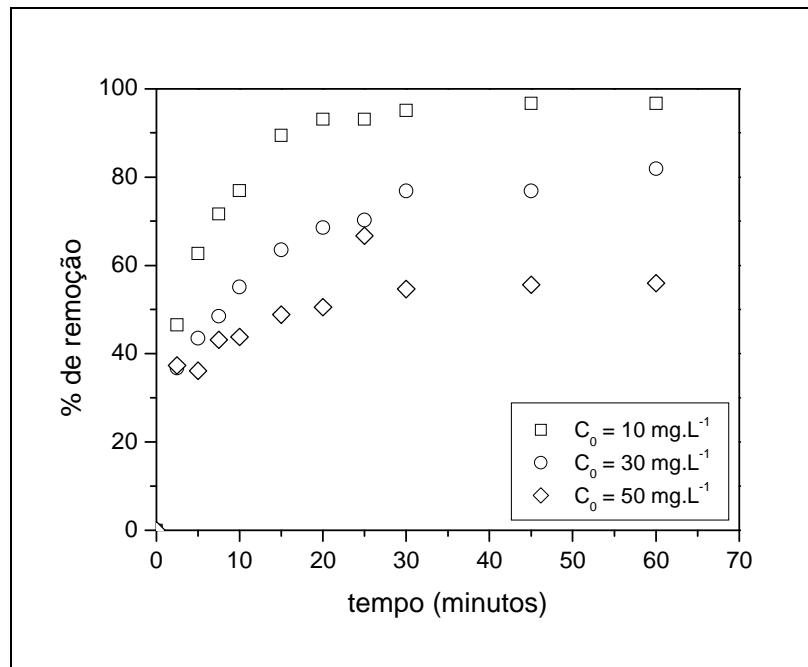


Figura 27 - Evolução dinâmica da concentração do adsorvato no processo de adsorção do corante (RB5) sobre o photocatalisador 1,0% La(III)/TiO<sub>2</sub>. (Condições operacionais:  $C_{LT1} = 1,0 \text{ g.L}^{-1}$ , pH 4,0 e T = 25°C).

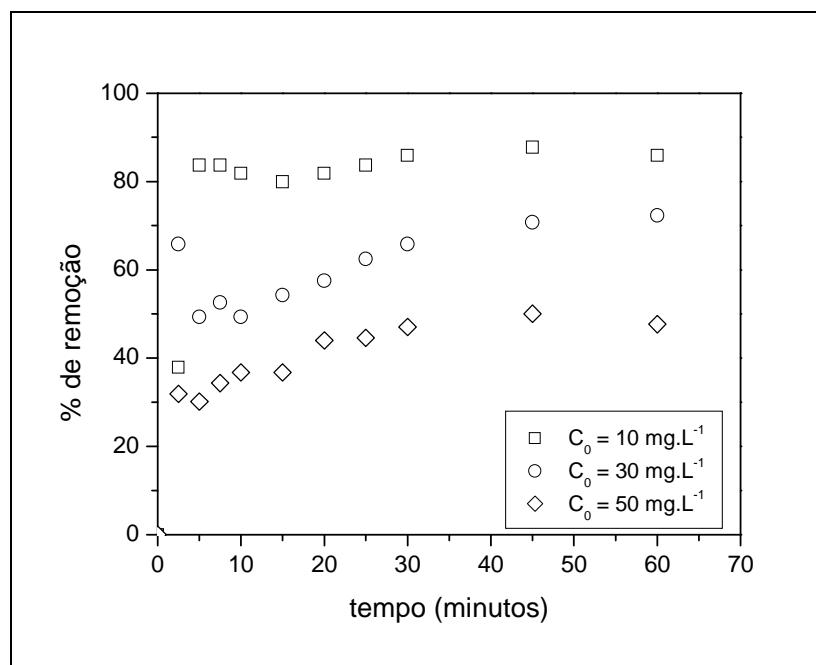


Figura 28 - Evolução dinâmica da concentração do adsorvato no processo de adsorção do corante (RB5) sobre o photocatalisador 2,0% La(III)/TiO<sub>2</sub>. (Condições operacionais:  $C_{LT2} = 1,0 \text{ g.L}^{-1}$ , pH 4,0 e T = 25°C).

As Figuras 26 a 28 indicam que houve maior adsorção do corante RB5 nos períodos iniciais de contato. A porcentagem de remoção da cor pelo adsorvente foi rápida no início, mas diminuiu gradualmente com o tempo até alcançar o equilíbrio aos 60 minutos. Para a concentração de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  do corante, a remoção da cor foi máxima (em torno de 92%) para os três fotocatalisadores testados. Quando se utilizou concentração de  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  de corante houve remoção de cerca de 52% para os três fotocatalisadores. Quando a concentração inicial de corante foi aumentada a eficiência de adsorção diminuiu, isto acontece devido à saturação dos sítios de adsorção dos materiais.

A alta eficiência de remoção no período inicial (primeiros 10 minutos) é devido ao maior número de sítios vazios nesse período, como resultado há um aumento no gradiente de concentração entre o adsorvato na fase líquida e na superfície do material. Este aumento no gradiente de concentração tende a aumentar a taxa de adsorção do corante no estágio inicial. O mesmo perfil foi encontrado para os três fotocatalisadores testados, indicando que a impregnação do lantâncio sobre o dióxido de titânio não interferiu significativamente na capacidade de adsorção do mesmo.

### 5.2.3. Equilíbrio de Adsorção

Usando a técnica de batelada, conforme descrito no Capítulo 4, a dependência da quantidade adsorvida do corante na sua concentração de equilíbrio foi medida. O equilíbrio de adsorção foi obtido para os três fotocatalisadores estudados (Figura 29) e as condições operacionais foram escolhidas baseadas nos testes preliminares para o pH e massa de catalisador.

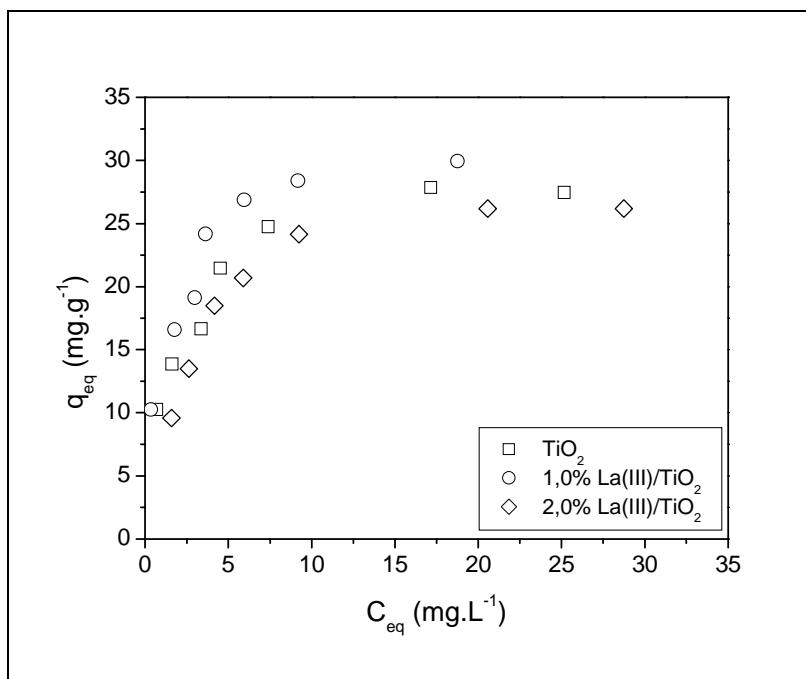


Figura 29 - Efeito da dopagem do  $\text{TiO}_2$  com La sobre o equilíbrio de adsorção (Condições:  $C_{\text{cat}} = 1,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , pH 4,0 e  $T = 25^\circ\text{C}$ ).

Observa-se na Figura 29 que o comportamento da isoterma de adsorção foi o mesmo para o  $\text{TiO}_2$  tão bem como para os photocatalisadores desenvolvidos. O photocatalisador contendo 1% de  $\text{La}^{\text{III}}$  apresentou maior capacidade de adsorção confirmado os resultados obtidos por BET que indicaram maior área superficial para este photocatalisador. Os dados obtidos do estudo de equilíbrio foram analisados de acordo com as isotermas de adsorção de Langmuir e de Freundlich. Os parâmetros das isotermas foram determinados pelos coeficientes lineares e angulares a partir do ajuste linear de cada equação. Os parâmetros obtidos a partir da correlação linear para as duas isotermas, assim como os respectivos coeficientes de correlação linear estão descritos na Tabela 9.

Tabela 9 - Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para o corante RB5 sobre o  $\text{TiO}_2$  e materiais preparados.

Material	Langmuir			Freundlich		
	$q_{\text{eq}}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$K_L$ (L.mg <sup>-1</sup> )	$R^2$	$K_F$ (L.mg <sup>-1</sup> )	n	$R^2$
T	29,85	0,56	0,9970	$5,74 \cdot 10^3$	3,45	0,9369
LT1	33,33	0,58	0,9958	$2,24 \cdot 10^3$	3,72	0,9337
LT2	28,57	0,38	0,9940	$1,53 \cdot 10^3$	3,18	0,8775

De acordo com a Tabela 9, os dados experimentais ajustarem-se melhor ao modelo de Langmuir evidenciado pelos valores do coeficiente de correlação ( $R^2$ ). O modelo de Langmuir supõe adsorção em monocamada. Isto é interessante para o processo de fotocatálise, pois favorece o acesso da radiação à superfície do photocatalisador, promovendo a geração de pares elétron-lacuna.

Nas Figuras 30 a 32 estão representados os modelos de Langmuir e Freundlich para os dados experimentais obtidos quando se empregou os três photocatalisadores.

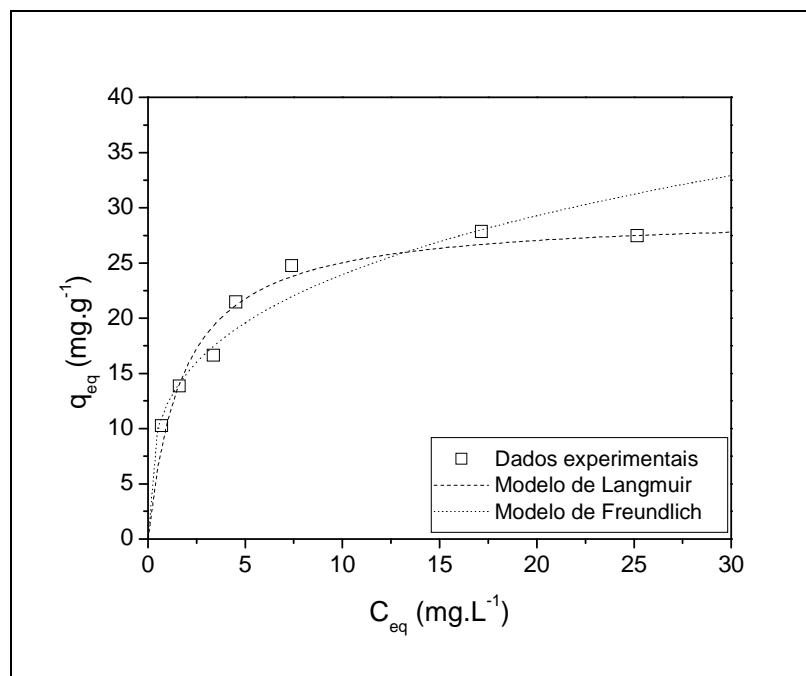


Figura 30 - Avaliação dos modelos de Langmuir e Freundlich em relação aos dados experimentais para o  $\text{TiO}_2$ .

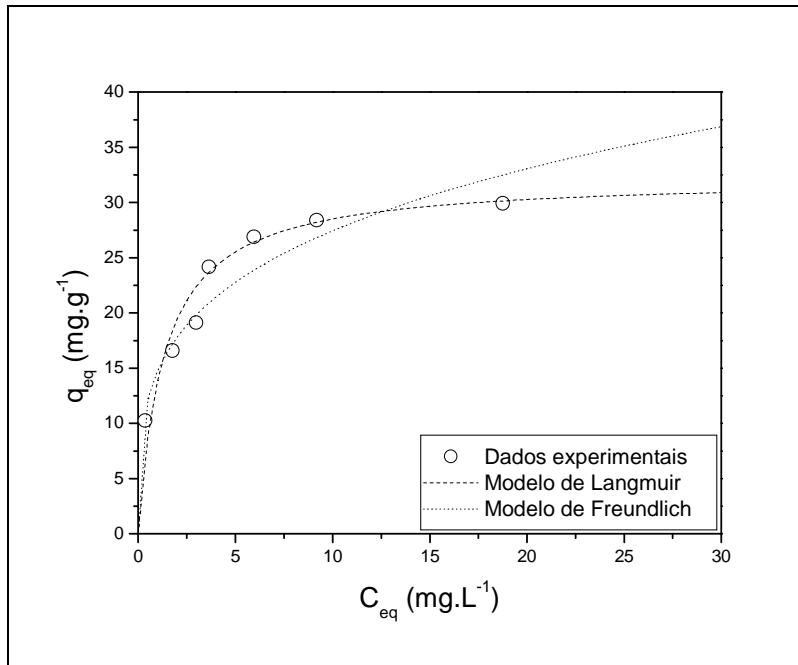


Figura 31 - Avaliação dos modelos de Langmuir e Freundlich em relação aos dados experimentais para o 1,0% La(III)/TiO<sub>2</sub>.

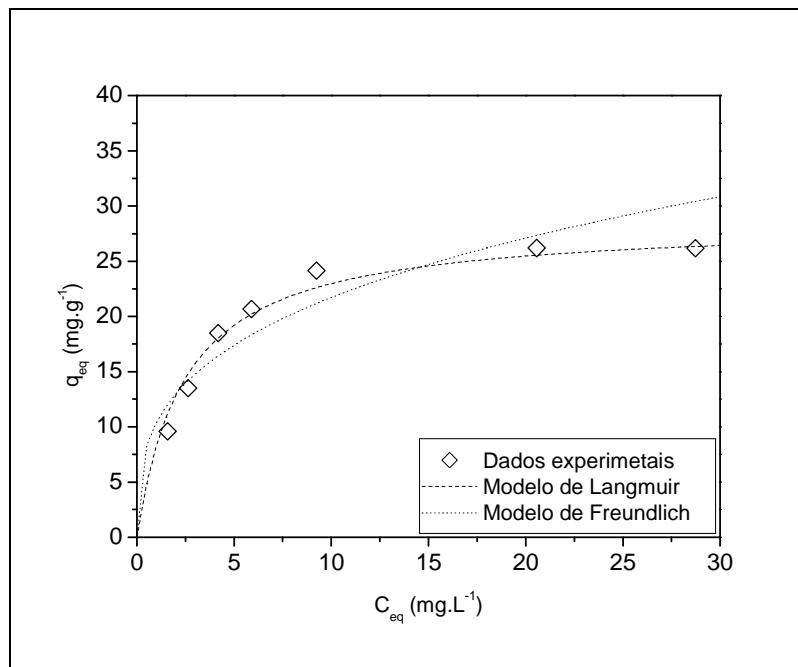


Figura 32 - Avaliação dos modelos de Langmuir e Freundlich em relação aos dados experimentais para o 2,0% La(III)/TiO<sub>2</sub>.

Conforme pode ser observado nas Figuras 30 a 32 o modelo de Langmuir é o que melhor representa os dados experimentais para os três materiais testados. O que está de

acordo com os altos valores obtidos para os coeficientes de correlação do modelo de Langmuir em relação ao de Freundlich. O melhor ajuste dos dados de equilíbrio para a isoterma de Langmuir confirma a cobertura por monocamada do corante RB5 para os três materiais estudados. Da Tabela 9 foi observado que a capacidade máxima de adsorção para o TiO<sub>2</sub>, 1,0% La(III)/TiO<sub>2</sub> e 2,0% La(III)/TiO<sub>2</sub> foram 29,85, 33,33 e 28,57 mg.g<sup>-1</sup>, respectivamente.

### **5.3. ESTUDO FOTOCATALÍTICO**

Avaliaram-se os parâmetros óticos dos fotocatalisadores. Foi realizado o estudo actinométrico do sistema a fim de avaliar a quantidade de energia incidente na janela ótica do fotorreator. Determinou-se o perfil de energia incidente no espaço reacional. Por fim, foram realizados testes fotocatalíticos preliminares no fotorreator.

#### **5.3.1. Parâmetros óticos dos fotocatalisadores**

Os coeficientes de extinção para o TiO<sub>2</sub> (P25 Degussa) e para os fotocatalisadores preparados (1,0% La(III)/TiO<sub>2</sub> e 2,0% La(III)/TiO<sub>2</sub>) foram obtidos conforme descrito no Capítulo 4 para a faixa de comprimento de onda de 350 – 400 nm e estão apresentados nas Figuras 33 a 35. Os dados obtidos para coeficiente de extinção do TiO<sub>2</sub> comercial assim como para os fotocatalisadores preparados estão dispostos no Anexo B.

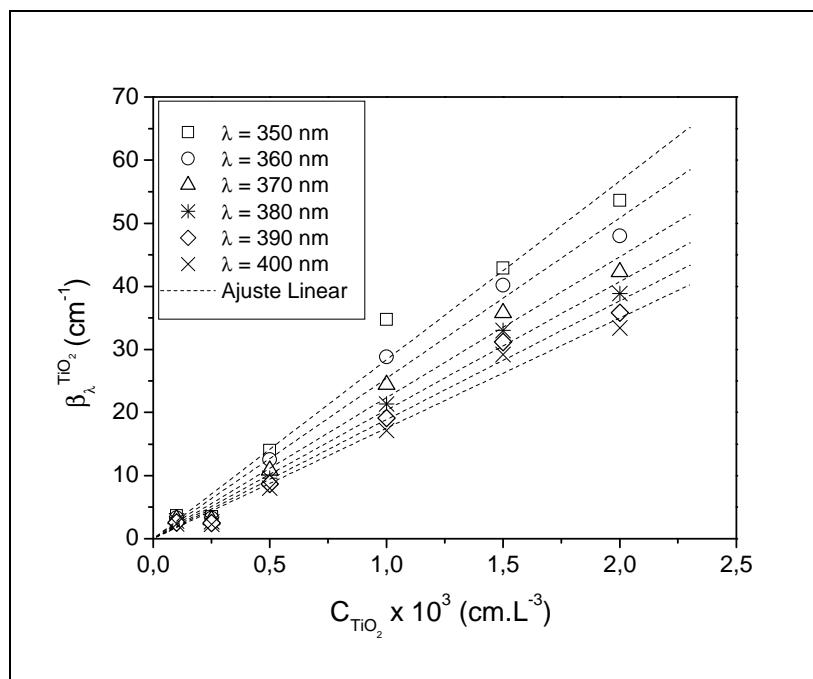


Figura 33 - Coeficientes de extinção para o **TiO<sub>2</sub>** (P25 Degussa) na faixa de 350 – 400 nm.

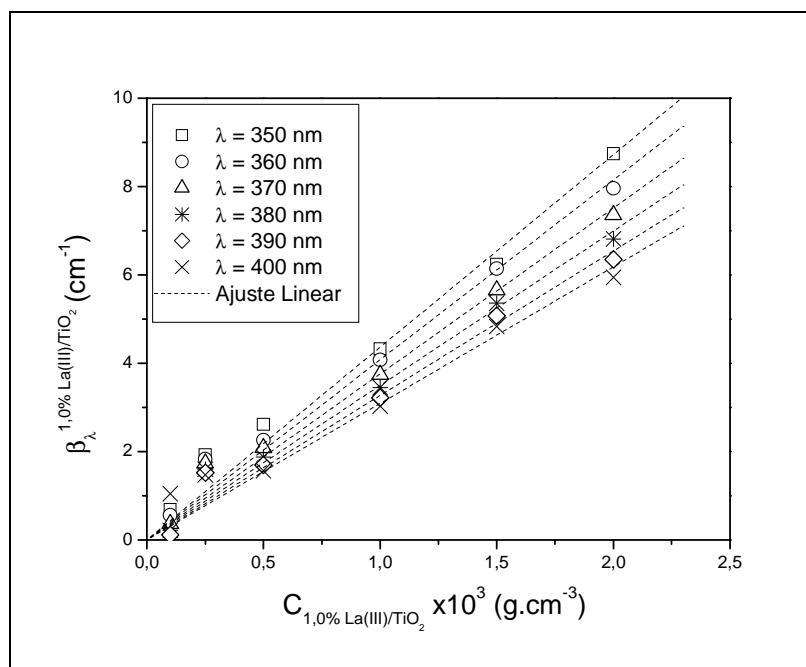


Figura 34 - Coeficientes de extinção para **1,0% La(III)/TiO<sub>2</sub>** na faixa de 350 – 400 nm.

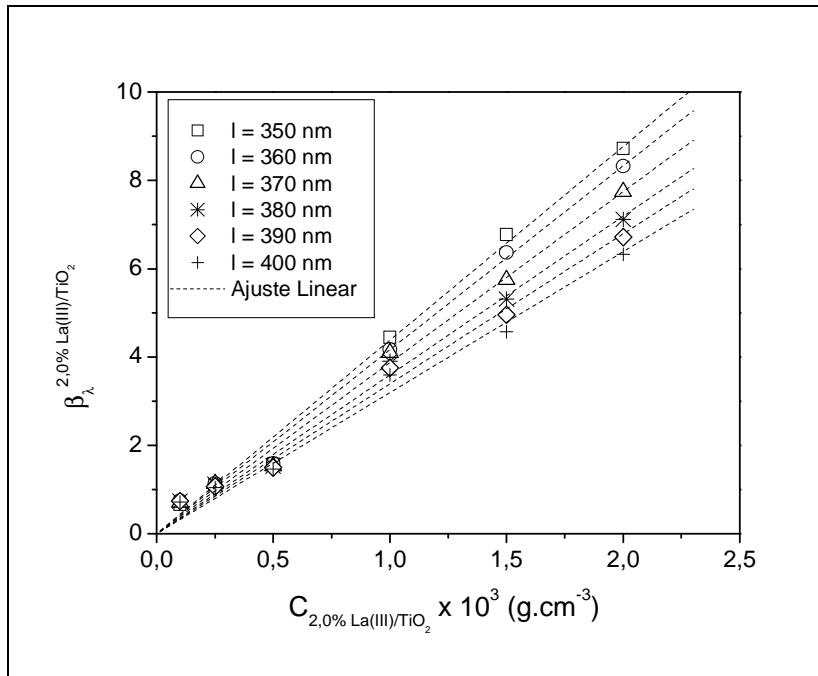


Figura 35 - Coeficientes de extinção para **2,0% La(III)/TiO<sub>2</sub>** na faixa de 350 – 400 nm.

O valor da tangente de cada curva nos dá o coeficiente de extinção específico do material para cada comprimento de onda ( $\lambda$ ). Os valores estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Coeficiente de extinção específico para os três catalisadores estudados na faixa de comprimento de onda de 350 – 400 nm.

$\lambda (nm)$	350	360	370	380	390	400
$\beta_{\lambda,TiO_2}^*(cm^2.g^{-1})$	$2,835 \cdot 10^4$	$2,54 \cdot 10^4$	$2,24 \cdot 10^4$	$2,04 \cdot 10^4$	$1,89 \cdot 10^4$	$1,75 \cdot 10^4$
$\beta_{\lambda,1,0\% La^{3+}/TiO_2}^*$	$4,36 \cdot 10^3$	$4,08 \cdot 10^3$	$3,76 \cdot 10^3$	$3,50 \cdot 10^3$	$3,27 \cdot 10^3$	$3,09 \cdot 10^3$
$\beta_{\lambda,2,0\% La^{3+}/TiO_2}^*$	$4,38 \cdot 10^3$	$4,16 \cdot 10^3$	$3,87 \cdot 10^3$	$3,59 \cdot 10^3$	$3,40 \cdot 10^3$	$3,19 \cdot 10^3$

A Figura 36 apresenta a variação do coeficiente de extinção dos photocatalisadores avaliados com o comprimento de onda.

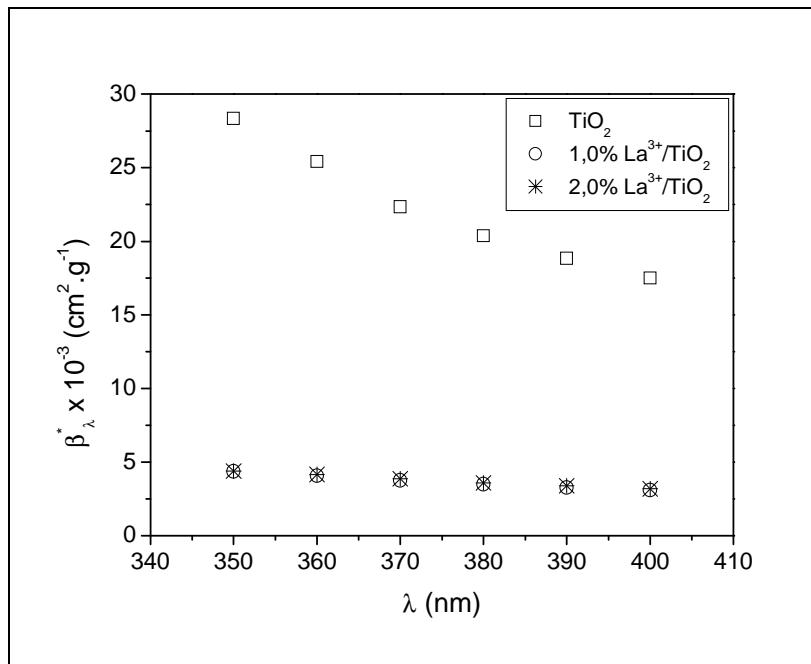


Figura 36 - Variação do coeficiente de extinção dos materiais estudados em função do comprimento de onda.

De acordo com a Figura 36 pode-se notar que para o  $\text{TiO}_2$  comercial (P25 da Degussa) houve um decréscimo do coeficiente de extinção específico em função do comprimento de onda, na faixa de 350 – 400 nm, conforme observado por Cabrera *et al.*, (1996). No entanto, para o  $\text{TiO}_2$  impregnado com lantâncio os valores obtidos para o coeficiente de extinção são menores que os do  $\text{TiO}_2$  puro, em contrapartida esses valores não variaram significativamente em função do comprimento de onda.

### 5.3.2. Parâmetros óticos do poluente modelo

O coeficiente de absorção para o corante RB5 foi obtido conforme descrito no Capítulo 4 para a faixa de comprimento de onda de 350-400 nm e os valores obtidos estão apresentados na Figura 37.

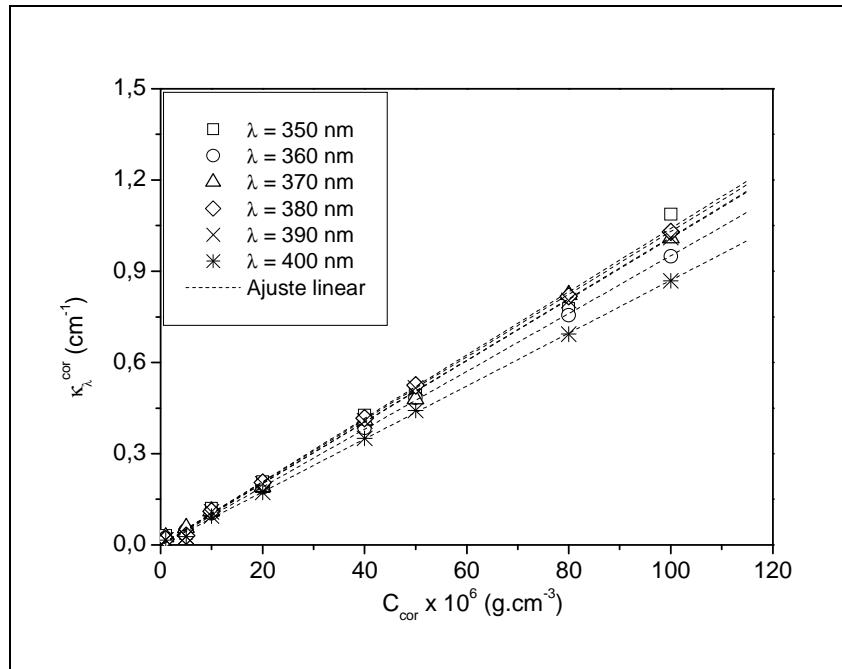


Figura 37 - Coeficientes de absorção do corante RB5 na faixa de 350 – 400 nm.

A Tabela 11 apresenta o valor da tangente da curva (coeficiente de absorção específico) para cada comprimento de onda ( $\lambda$ ).

Tabela 11 - Coeficiente de absorção específico para os três catalisadores estudados na faixa de comprimento de onda de 350 – 400 nm.

$\lambda$ (nm)	350	360	370	380	390	400
$\beta_{\lambda,cor}^*(cm^2.g^{-1})$	$1,04 \cdot 10^4$	$9,50 \cdot 10^3$	$1,01 \cdot 10^4$	$1,03 \cdot 10^4$	$1,01 \cdot 10^4$	$8,70 \cdot 10^3$

A Figura 38 apresenta a variação do coeficiente de absorção específico do corante avaliados com o comprimento de onda.

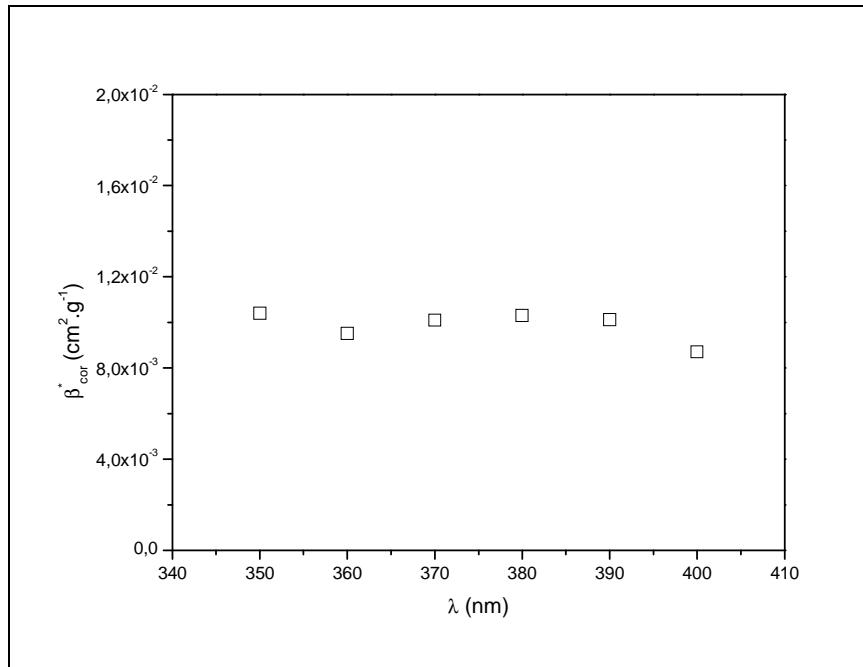


Figura 38 - Variação do coeficiente de extinção do poluente modelo.

De acordo com a Figura 38 pode-se notar que o coeficiente de absorção do corante RB5 não apresenta variação, considerável, na faixa de comprimento de onda estudado (350-400 nm). E ainda, seu coeficiente de absorção é relativamente baixo, indicando que o corante não irá competir de forma significativa pela energia disponível no meio reacional.

### 5.3.3. Energia radiante na entrada ótica do fotorreator

O valor da energia espectral radiante,  $I_{\lambda}^o$ , ou da energia radiante incidente,  $G_{\lambda}^o$ , é deveras importante no processo, pois representa o valor máximo de energia radiante no sistema que chega continuamente à entrada ótica do fotorreator, sendo este atenuado ao longo do caminho ótico, no caso  $L_R$ . São, portanto, condições de contorno necessárias para a resolução da equação diferencial de balanço de fótons particularizada para o sistema.

O campo de radiação UV homogêneo policromático (radiação UV emitida na banda de comprimento de onda de 350nm a 400nm, com pico em 365 nm, Figura 21) foi obtido por meio de um sistema refletor, composto de refletor parabólico de alumínio e lâmpada (Philips, modelo BLB TL 8W/10), Figura 20, posicionado a 12,5 cm da entrada ótica do reator. Os percentuais de potência nominal relativa  $\left( \frac{E_{\lambda}}{E_{\lambda}^{\max}} \times 100 \right)$  para a lâmpada Philips

BLB TL 8W/10 (de acordo com o fabricante) estão discretizados na Tabela 12 para os respectivos comprimentos de onda:

Tabela 12 – Discretização da potência nominal relativa da lâmpada.

$\lambda$ (nm)	350	362,5	365	375	387,5	393,5	400
$\left( \frac{E_\lambda}{E_\lambda^{\max}} \times 100 \right)$	0	50	100	70	10	5	0

Através da técnica de actinometria, conforme descrito no Capítulo 4, foi obtida a evolução dinâmica das concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  (Figura 39).

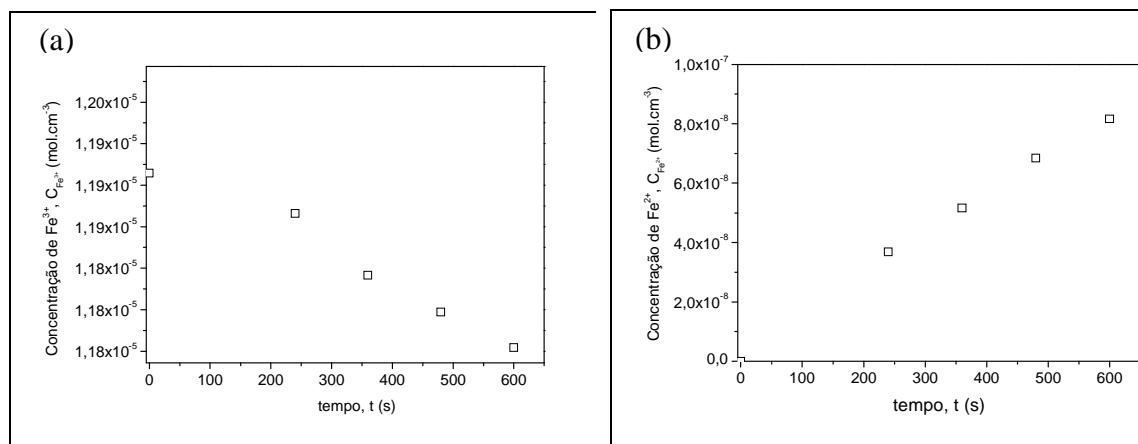


Figura 39 – Evolução dinâmica das concentrações de (a)  $\text{Fe}^{3+}$ (b) $\text{Fe}^{2+}$  ao longo do processo

Como esperado, estes perfis são lineares, este comportamento ocorre devido à conversão a  $\text{Fe}^{2+}$  estar na faixa de 1 a 12% (Figura 40) significando que assim como o íon férrico, o íon ferroso absorve grande quantidade de radiação UV na faixa de comprimento de onda 350 a 400 nm. No entanto, não o faz em quantidade considerável devido ao fato de estar presente na solução de forma diluída.

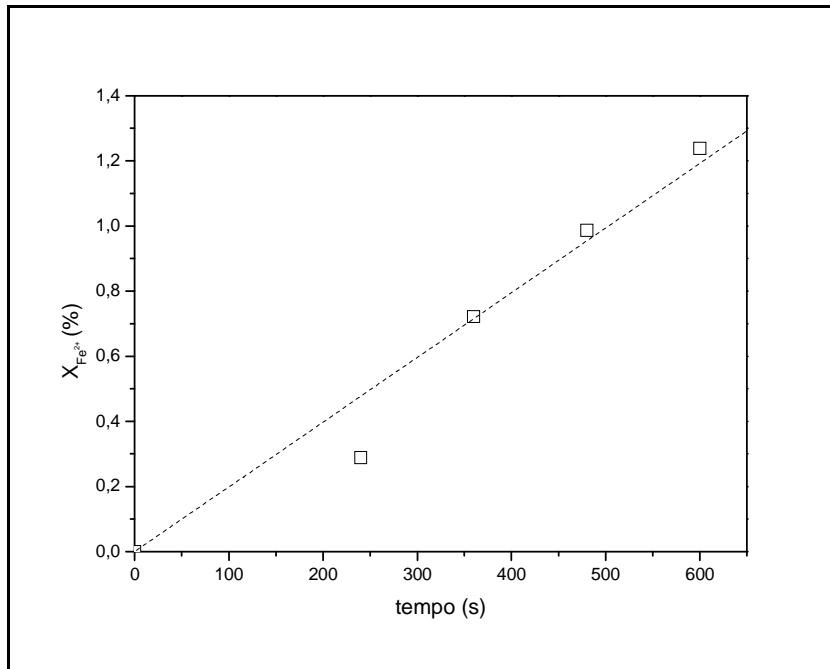


Figura 40 – Evolução dinâmica da conversão do  $\text{Fe}^{2+}$  ao longo do tempo.

De acordo com a Figura 40 pode-se perceber que a concentração do íon ferroso apresenta uma relação linear com tempo, confirmando que o sistema segue o da equação constitutiva de Lambert-Beer.

De acordo com abordagem detalhada no Capítulo 3, tem-se que o valor do termo  $m = \lim_{t \rightarrow 0} \left[ \frac{dC_{\text{Fe}^{2+}}(t)}{dt} \right]$  (Figura 39b) é dado pelo coeficiente angular do perfil da concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  com relação ao tempo. O valor obtido para a energia radiante incidente global na entrada ótica do fotorreator é  $1,64 \cdot 10^{-8}$  Einstein.  $\text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

### 5.3.4. Campo de Radiação

A propriedade de campo de radiação, energia radiante incidente -  $G_\lambda(x,t)$  - está sendo utilizada para se averiguar as características daquele campo desenvolvido no microfotorreator tubular iluminado através de sistema refletor-lâmpada para a degradação photocatalítica do corante RB5. Embora a energia radiante incidente não informe quanto de energia radiante foi absorvida no sistema, trata-se de uma das propriedades de campo mais importantes no processo fotoativado uma vez que informa o valor de energia radiante disponível para ser absorvido pelas espécies reagente e catalisador a cada instante e ponto

do sistema reacional. Estas duas propriedades do campo de radiação devem ser avaliadas num processo fotoativado. Os coeficiente espectrais de absorção dos  $\text{TiO}_2$ , 1%La(III)/ $\text{TiO}_2$  e 2%La(III)/ $\text{TiO}_2$  não puderam ser obtidos experimentalmente por não se dispor de um espectrofotômetro UV-VIS adaptado com dispositivo de refletância difusa. Portanto, neste trabalho, as características do campo de radiação desenvolvido no microfotorreator tubular foram obtidas através da análise do campo de energia radiante incidente no comprimento de onda de 350 a 400nm para os  $\text{TiO}_2$ , 1%La(III)/ $\text{TiO}_2$  e 2%La(III)/ $\text{TiO}_2$ , via modelo semi-empírico desenvolvido, ou seja:

$$G_{350-400nm}(\vec{x}, t) = G_{350-400nm}^o \exp [-\beta_{350-400nm}(t)x]$$

$$\text{Sendo : } \beta_{350-400nm} = \beta_{350-400nm}^{*, FC} x C_{FC} + \kappa_{350-400nm}^{Cor}$$

Este estudo foi realizado utilizando-se uma carga de catalisador de 1 g.L<sup>-1</sup> de solução de corante, concentração inicial de corante de 10 e 50 mg/L, pH 4 e temperatura de 25° C. O sistema refletor-lâmpada gerou continuamente um fluxo de energia radiante incidente na entrada ótica do fotorreator ( $G_{350-400nm}^0$ ) de  $1,64 \times 10^{-8}$  Einstein.s<sup>-1</sup>.cm<sup>-2</sup> medido por actinometria do ferri-oxalato de potássio. As Figuras 41 e 42 apresentam os resultados obtidos.

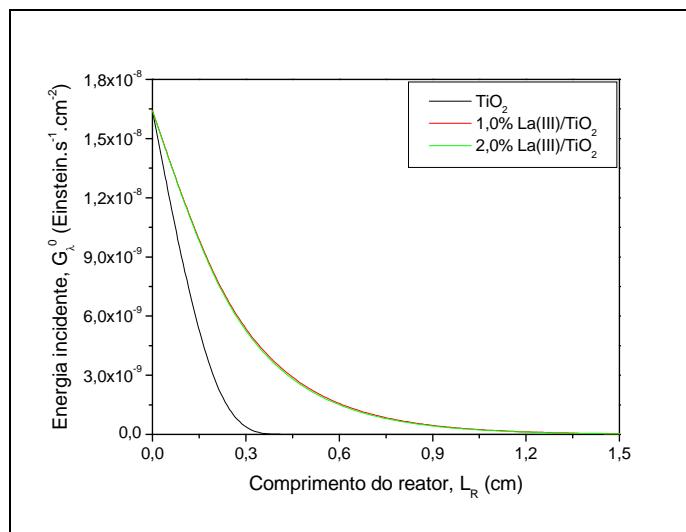


Figura 41 - Perfil de energia incidente ao longo comprimento do fotorreator

$$(G_{\lambda}^0 = 1,64 \times 10^{-8} \text{ Einstein.s}^{-1}\text{cm}^{-2}; C_{\text{cor}} = 10 \text{ mg.L}^{-1}; \\ \text{pH } 4; T = 25^\circ \text{ C}).$$

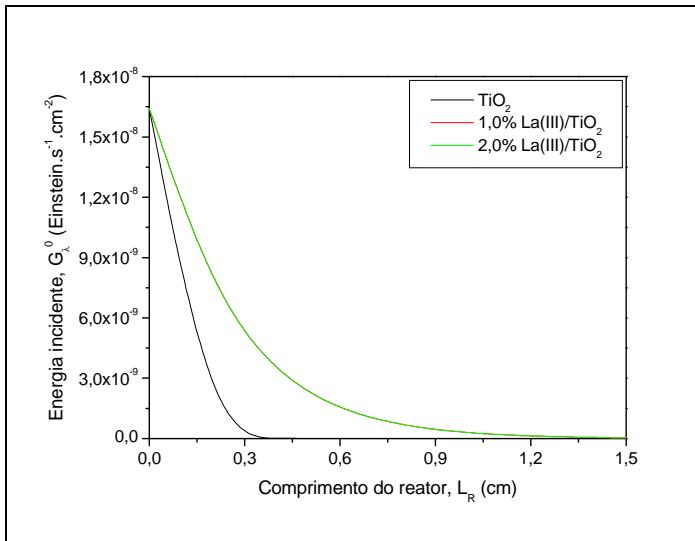


Figura 42 - Perfil de energia incidente ao longo do comprimento do fotorreator ( $G_{\lambda}^0 = 1,64 \times 10^{-8} \text{ Einstein.s}^{-1}\text{cm}^{-2}$ ;  $C_{\text{cor}} = 50 \text{ mg.L}^{-1}$ ; pH 4; T = 25° C)

De acordo com as Figuras 41 e 42 a energia radiante incidente na entrada ótica é atenuada fortemente na periferia da entrada ótica do fotorreator, chegando a zero nos comprimentos aproximados de 0,35 e 1,4 cm para o  $\text{TiO}_2$  e 1%  $\text{La(III)}/\text{TiO}_2$  e 2%  $\text{La(III)}/\text{TiO}_2$ , respectivamente. Os photocatalisadores formulados à base de Lantânia apresentaram comportamentos coincidentes. O fato do  $\text{TiO}_2$  apresentar atenuação mais acentuada nos primeiros 0,35 cm do comprimento do reator está relacionado com o valor do seu coeficiente de extinção, que é superior àqueles obtidos para os 1% $\text{La(III)}/\text{TiO}_2$  e 2% $\text{La(III)}/\text{TiO}_2$ , que apresentam atenuação a zero, aproximadamente 1,4 cm a partir da janela ótica, por terem coeficientes de extinção iguais para a faixa de comprimento de onda. Sabe-se que a atenuação de energia radiante engloba tanto os coeficiente de absorção quanto o de espalhamento, no entanto, não se pode nesta etapa da pesquisa definir se a absorção ou espalhamento de fôtons no sistema reacional influencia mais este resultado. No entanto tem-se a indicação de ser a absorção de fôtons, uma vez que, o microfotorreator tubular utilizado neste trabalho foi projetado para minimizar o espalhamento de entrada dos fôtons e garantir que não haja espalhamento reverso no sistema (face do reator em  $L_R$  não é refletiva uma vez que a energia radiante é totalmente absorvida na entrada ótica do fotorreator). Este resultado era esperado e foi encontrado por Cabrera *et al.*, (1996).

Pode-se observar ainda, das Figuras 41 e 42, que o perfil de energia radiante incidente não é afetado pela concentração do corante. Isso está relacionado com a baixa absorção do poluente (RB5) em relação aos fotocatalisadores TiO<sub>2</sub>, 1%La(III)/TiO<sub>2</sub> e 2%La(III)/TiO<sub>2</sub> embora haja dependência do coeficiente espectral de absorção em relação a concentração do corante. Consequentemente, levando a:  $\beta_{350-400nm}^* \equiv \beta_{350-400nm}^{*, FC} \times C_{FC}$ .

### 5.3.5. Degradação do corante RB5 via fotocatálise heterogênea

Neste trabalho a degradação do corante RB5 foi investigada sob condições que favorecem a adsorção deste poluente na superfície de fotocatalisador, pH 4 e m<sub>cat</sub> igual a 1g.L<sup>-1</sup>, conforme os resultados obtidos a partir do estudo adsortivo (5.2.1).

Sabe-se que a taxa global de degradação de um poluente em processo fotocatalítico pode resultar de duas rotas: a) Rota 1: Degradação do poluente via fotólise direta a um determinado comprimento de onda ou faixa de comprimento de onda; b) Rota 2: Degradação do poluente via ataque do radical pelos radicais hidroxilas gerados no processo. Estas rotas ocorrem em paralelo, ocasionando a sinergia de rotas que contribuem para o aumento da eficiência de degradação, no entanto, gera uma fonte a mais de complexidade durante a análise do processo. Quando há possibilidade de existência de sinergia de rotas de degradação de um poluente em um dado POA, postula-se que a taxa global de degradação resulte de uma combinação de contribuições de todos os processos, no caso de um processo fotocatalítico tem-se (Zalazar et al., 2005; Cabrera et al., 1997).

$$\langle R_{Cor.}^{FotoCat} \rangle_{Global} = \langle R_{Cor.}^{UV} \rangle + \langle R_{Cor.}^{OH^o} \rangle \quad (75)$$

Conseqüentemente, o modelo para o perfil diferencial dinâmico de concentração de corante obtido via balanço de matéria para o sistema, tomaria a seguinte forma:

$$\frac{dC_{Cor.}}{dt} = -\frac{V_I}{V_T} \left[ \langle R_{Cor.}^{UV} \rangle + \langle R_{Cor.}^{OH^o} \rangle \right]_{V_I}$$

Portanto, teve-se, neste trabalho, o cuidado de se investigar a possível existência de sinergia das mencionadas rotas de oxidação do corante RB5.

### 5.3.5.1. Processo de Fotólise Direta a 350 - 400 nm

A Figura 43 apresenta os resultados obtidos para fotólise do corante RB5 ao se irradiar com luz UV, emitida na faixa de comprimento de onda 350-400 nm, por 660 min a solução aquosa de corante nas concentrações de 10, 30 e 50 mg.L<sup>-1</sup>, pH 4, T= 25° C.

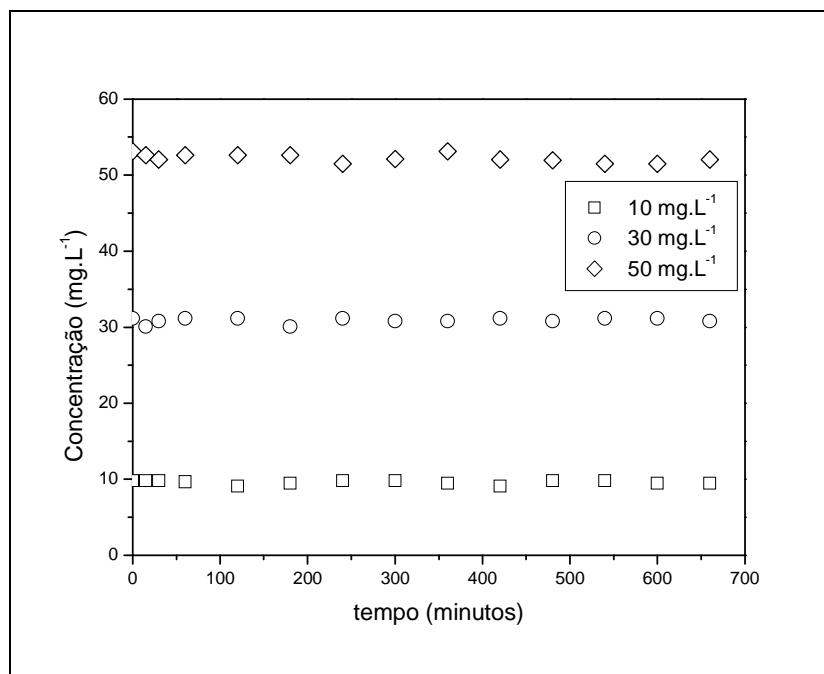


Figura 43 - Evolução dinâmica da concentração do corante RB5 ao longo do processo de Fotólise direta a 350-400 nm. (Condições operacionais: T = 25° C e pH 4,0).

De acordo com a Figura 43 pode-se notar que embora a solução do corante tenha sido submetida a um tempo relativamente longo de exposição a radiação, nenhum efeito foi observado, ou seja, não houve interferência da fotólise direta no sistema photocatalítico. Consequentemente, conclui-se que não existe sinergia de rotas de oxidação do corante RB5 no processo photocatalítico, sendo este corante degradado apenas pela ação do ataque do radical hidroxila. Desta forma, tem-se:

$$\text{Taxa global de degradação :} \quad \langle R_{Cor.}^{FotoCat} \rangle_{Global} = \langle R_{Cor}^{OH^{\circ}} \rangle$$

$$\text{Perfil diferencial dinâmico da } C_{Cor.} : \quad \frac{dC_{Cor.}}{dt} = -\frac{V_I}{V_T} \langle R_{Cor}^{OH^{\circ}} \rangle_{V_I}$$

### 5.3.5.2. Atividade Fotocatalítica

As Figuras 44 a 46 apresentam os resultados obtidos para a evolução dinâmica da concentração adimensional do corante RB5 ao longo do processo de fotocatálise heterogênea tendo como catalisadores  $\text{TiO}_2$ , 1%La(III)/ $\text{TiO}_2$  e 2%La(III)/ $\text{TiO}_2$ , respectivamente. A concentração inicial da solução variou na faixa de 10 a 50  $\text{mg.L}^{-1}$ , a massa de photocatalisador foi de 1 g por litro de solução, pH 4 e temperatura de 25° C. A região do perfil de concentração adimensional do corante referente aos tempos de processo ( $t_p$ ) inferiores ou igual 60 min é referente ao processo escuro de adsorção do corante, que foi realizado em condições hidrodinâmica e térmica similares daquele iluminado ( $t_p > 60$  min).

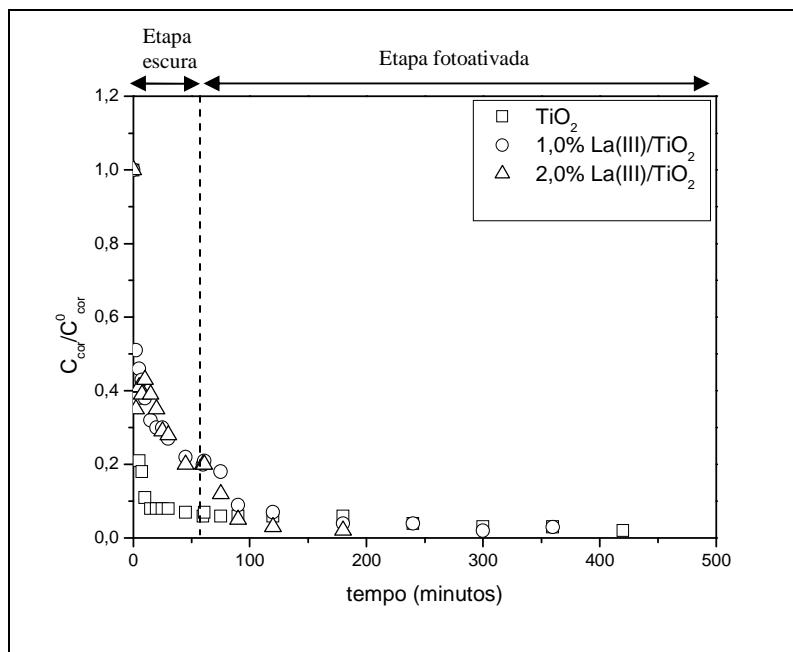


Figura 44 - Evolução dinâmica da concentração adimensional do corante RB5 ao longo do processo fotocatáltico para os  $\text{TiO}_2$ , 1% La(III)/ $\text{TiO}_2$  e 2% La(III)/ $\text{TiO}_2$ . (Condições:  $C_{\text{cor}} = 10 \text{ mg.L}^{-1}$ , pH 4, T=25° C)

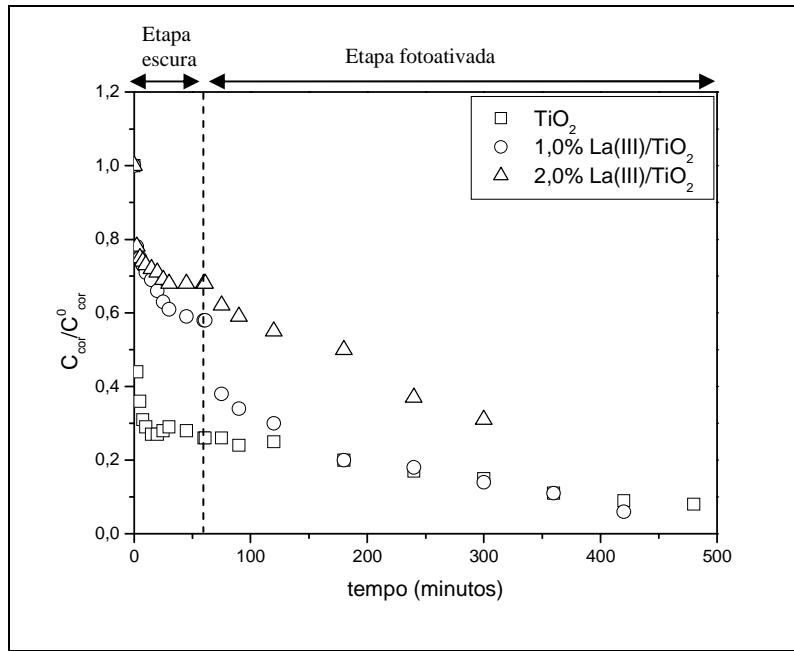


Figura 45 - Evolução dinâmica da concentração adimensional do corante RB5 ao longo do processo fotocatalítico para os  $\text{TiO}_2$ , 1% La(III)/ $\text{TiO}_2$  e 2% La(III)/ $\text{TiO}_2$ . (Condições:  $C_{\text{cor}} = 30 \text{ mg.L}^{-1}$ , pH 4,  $T = 25^\circ \text{C}$ )

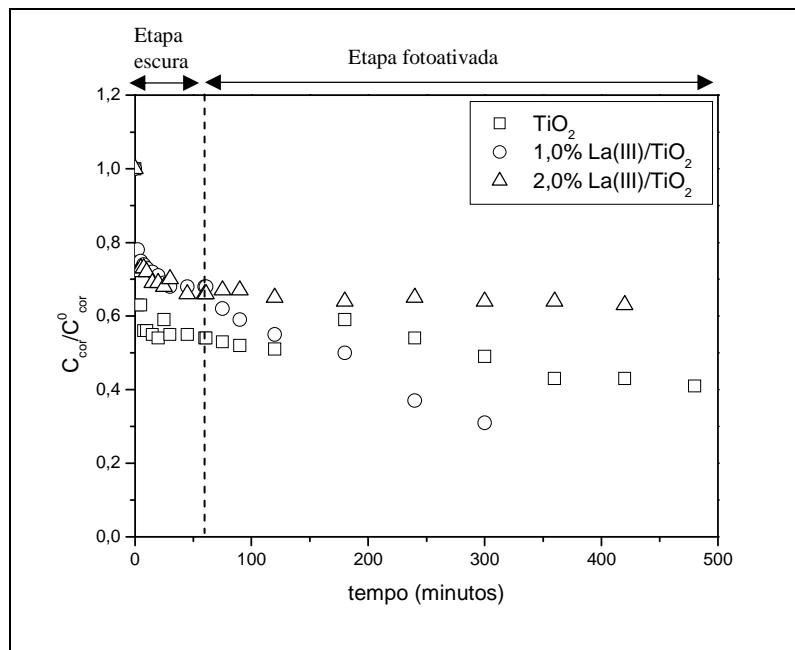


Figura 46 - Evolução dinâmica da concentração adimensional do corante RB5 ao longo do processo fotocatalítico para os  $\text{TiO}_2$ , 1% La(III)/ $\text{TiO}_2$  e 2% La(III)/ $\text{TiO}_2$ . (Condições:  $C_{\text{cor}} = 50 \text{ mg.L}^{-1}$ , pH 4,  $T = 25^\circ \text{C}$ ).

Devido à baixa concentração de corante, Figura 44, fica difícil avaliar o efeito dos photocatalisadores frente à atividade photocatalítica. No entanto, percebe-se que os photocatalisadores impregnados com Lantânia, embora tenham adsorvido uma menor quantidade do corante, atingiram a mesma concentração de corante que o TiO<sub>2</sub> em um tempo de contato de aproximadamente 300 minutos. De acordo com as Figuras 45 e 46, pode-se notar também, que embora o TiO<sub>2</sub> sempre inicie a etapa fotoativada com concentração mais baixa, devido a adsorção na etapa escura, os materiais contendo 1% em massa de Lantânia apresentou maior atividade photocatalítica (1,0% La(III)/TiO<sub>2</sub>). O percentual de remoção da cor para a concentração de corante de 30 mg.L<sup>-1</sup>, para a etapa fotoativada, foi de 68,91%, 89,89% e 66,51% para os photocatalisadores TiO<sub>2</sub>, 1,0% La(III)/TiO<sub>2</sub> e 2,0% La(III)/TiO<sub>2</sub>, respectivamente. Enquanto que o percentual de remoção da cor para a concentração de corante de 50 mg.L<sup>-1</sup> foi de 23,59%, 53,61% e 7,33% para os photocatalisadores TiO<sub>2</sub>, 1,0% La(III)/TiO<sub>2</sub> e 2,0% La(III)/TiO<sub>2</sub>, respectivamente. Confirmado que o material contendo 1% em massa Lantânia apresentou maior eficiência de remoção da cor.

Em relação a etapa escura, nota-se que o TiO<sub>2</sub> apresenta maior remoção da cor em relação aos photocatalisadores impregnados, isso pode estar relacionado com a hidrodinâmica do sistema (fotorreator - tanque de reciclo) e distribuição de tamanho das partículas, que por sua vez pode ter levado a sedimentação de uma parte dos photocatalisadores.

### 5.3.6. Cinética da Reação de Inicialização Segundo Abordagem Simplificada

A taxa de reação inicial média  $\langle R^o \rangle$  expressa o quanto eficiente é um determinado processo em relação ao outro quando desenvolvidos nas mesmas condições operacionais. No caso de uma reação photocatalítica, a taxa de reação inicial da reação de inicialização do processo informa também o quanto eficiente é o processo em relação a outro desenvolvido sob as mesmas condições, uma vez que fornece a taxa de geração dos pares de elétron e lacuna. Esta taxa é uma função direta da taxa volumétrica de absorção de fótons média no sistema reacional,  $\langle e_{\lambda}^a \rangle_v = LVRA$ , podendo ser representada por:

$$\langle R_{int,\lambda} \rangle_v = \phi_{inc,\lambda} \langle e_{\lambda}^a \rangle_v \quad (76)$$

Em que o valor da LVRPA pode ser obtido através de umas das abordagens citadas no capítulo 3 deste trabalho. Neste estudo, foi usada a abordagem simplificada apresentada por Martín *et al.* (1996 a,b), em que considera o espalhamento na entrada, causado pelas partículas do catalisador, minimizado através de condições operacionais restritas. Uma vez conhecido o valor de VRPA, a eficiência quântica,  $\phi_{inc,\lambda}$ , pode ser obtida. Por não se obter o valor do coeficiente espectral de absorção dos photocatalisadores preparados, não foi possível obter a eficiência quântica nem tampouco o perfil de energia absorvida, no entanto lançou-se mão da relação conceitual associando a eficiência quântica ao coeficiente espectral de absorção do photocatalisador através do parâmetro “P”, onde:  $P = \phi_{inc,\lambda} \times k_{\lambda}^{FC}$ .

A Tabela 13 apresenta a taxa inicial da reação de inicialização do processo de degradação do corante RB5 por fotocatálise para os  $TiO_2$ , 1,0%La(III)/ $TiO_2$  e 2,0%La(III)/ $TiO_2$ . As concentrações iniciais de corante variaram na faixa de  $10\text{ mg.L}^{-1}$  a  $50\text{ mg.L}^{-1}$  enquanto o pH e a temperatura da solução foram mantidos em 4 e  $25^\circ\text{ C}$ , respectivamente.

Tabela 13 - Taxa de reação inicial para a etapa de geração dos pares de elétrons e lacuna no processo de degradação photocatalítica do corante RB5 usando  $TiO_2$ , 1% La(III)/ $TiO_2$  e 2% La(III)/ $TiO_2$ .

Fotocatalizador	$\langle R^o \rangle \times 10^4$ ( $\text{mg.s}^{-1}.\text{g}^{-1}$ )		
	$10\text{ mg.L}^{-1}$	$30\text{ mg. L}^{-1}$	$50\text{ mg. L}^{-1}$
$TiO_2$	4,64	130,00	173,00
1% La(III)/ $TiO_2$	30,80	168,00	253,00
2% La(III)/ $TiO_2$	47,60	52,60	133,00

Tabela 14 - Parâmetro P para a reação geração dos pares de elétrons e lacuna no processo de degradação photocatalítica do corante RBS usando  $\text{TiO}_2$ , 1% La (III)/ $\text{TiO}_2$  e 2% La(III)/ $\text{TiO}_2$ .

Fotocatlisador	$P \times 10^{-4}$ (mg.einstein $^{-1}.\text{cm}^{-1}$ )		
	10 mg.L $^{-1}$	30 mg.L $^{-1}$	50 mg.L $^{-1}$
$\text{TiO}_2$	2,83	79,40	106,00
1% La(III)/ $\text{TiO}_2$	18,80	103,00	154,00
2% La(III)/ $\text{TiO}_2$	29,10	32,10	81,20

Os resultados mostrados nas Tabelas 13 e 14 estão coerentes com o comportamento de uma taxa de reação frente à concentração do reagente e o parâmetro P, no caso, o corante RB5, ou seja, em todos os casos há indicação de que a taxa inicial de reação de inicialização do processo photocatalítico e o parâmetro P são funções diretas da concentração inicial do corante (CASSANO *et al.*, 1995). Com relação ao tipo de fotocalisador, estes resultados indicam que o Lantânia, assim como o seu teor, aumenta a capacidade photocatalítica do  $\text{TiO}_2$ , portanto, o rendimento do processo, uma vez que os valores obtidos para a taxa inicial da reação de geração dos pares elétron-lacuna e o parâmetro P são maiores que aqueles observados para o  $\text{TiO}_2$  a uma dada concentração de corante RB5. Observa-se também nas Tabelas 13 e 14 que os valores obtidos para a  $\langle R^o \rangle$  e o Parâmetro P obtidos para o fotocalisador 1%La(III)/ $\text{TiO}_2$  são maiores que aqueles observados para o fotocalisador 2% La(III)/ $\text{TiO}_2$  para todas as concentrações do corante, exceto, a de 10 mg.L $^{-1}$ . Estes resultados podem ter sua explicação através das propriedades texturais destes fotocalisadores (Tabela 8), que revela que o 1% La(III)/ $\text{TiO}_2$  apresenta área interfacial BET, volume de poros e tamanho de poros superiores aqueles observados para o  $\text{TiO}_2$ . As propriedades texturais do 2%La(III)/ $\text{TiO}_2$ , entretanto, ficaram ligeiramente abaixo daquelas observadas para o 1% La(III)/ $\text{TiO}_2$ .

## 6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

### 6.1. CONCLUSÕES

Este trabalho teve como objetivo principal aumentar a atividade fotocatalítica do  $TiO_2$  – P25 da Degussa. Para tal esse semicondutor foi dopado com lantânia nas proporções de 1 e 2% em massa de lantânia. Atividade catalítica desses materiais foi investigada através da degradação fotocatalítica do corante *Remazol Black B*, na faixa de comprimento de onda de 350 a 400 nm. Utilizou-se como parâmetro de avaliação desta atividade a taxa de reação inicial da etapa de inicialização do processo de degradação do corante e Parâmetro P que está associado com a eficiência quântica dos fotocatalisadores. O processo foi desenvolvido em um fotorreator especialmente projetado para estudos cinéticos dos POA's heterogêneos.

Os fotocatalisadores à base de  $TiO_2$  preparados por impregnação úmida apresentaram maior atividade global em relação ao  $TiO_2$  puro, com o 1%La(III)/ $TiO_2$  se destacando frente ao de 2%La(III)/ $TiO_2$ . Medida de área superficial específica, volume e tamanho de poros justificam este resultado, uma vez que os valores desses parâmetros variaram na ordem 1%La(III)/ $TiO_2$  > 2%La(III)/ $TiO_2$  >  $TiO_2$ . Análises de difração de raios-X realizadas mostraram que a incorporação de lantânia não modificou a fase anatásio do  $TiO_2$ , responsável pela resposta fotônica deste, o que foi confirmado por medida de espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier.

Os fotocatalisadores 1%La(III)/ $TiO_2$  e 2%La(III)/ $TiO_2$  apresentaram coeficiente espectral de extinção mais baixo que o  $TiO_2$  na faixa de comprimento de onda de 350 a 400nm.

A taxa inicial de reação de inicialização e o Parâmetro P são relacionados também com as propriedades óticas dos fotocatalisadores.

O fotorreator apresentou desempenho esperado, o que foi evidenciado pelo comportamento do perfil de energia radiante incidente, que mostrou que a face do reator oposta à janela ótica é não reflectiva não gerando, portanto, espalhamento reverso de luz no sistema o que torna a solução da equação de balanço de energia radiante menos complexa facilitando assim, a obtenção dos parâmetros cinéticos do processo.

## 6.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para dar continuidade a este trabalho, sugere-se:

- Realizar estudo com óxido de lantânia puro;
- Testar outros métodos de preparação de catalisadores;
- Realizar estudos de caracterização por Reflectância difusa a fim de estudar a extensão da banda de absorção de energia radiante para a região do visível;
- Verificar o *band gap* dos materiais preparados;
- Analisar a cinética da reação partindo de modelos determinísticos;
- Avaliar as condições ótimas do processo;
- Estudar a hidrodinâmica do reator;
- Trabalhar com condição física que não favoreça a adsorção do poluente, para estimar a influência da adsorção-iluminado, no processo global de fotocatálise;
- Utilizar metodologia descrita por Cabrera *et al.*, (1996) que permitirá avaliação não apenas do coeficiente de extinção, mas dos coeficientes de absorção e de espalhamento do photocatalisador.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABETA, S.; YOSHIDA, T. e IMADA, K.; *Am. Dyest. Rep.*, **73**, 20, 1984

ABIT 2010, Disponível em: [www.abit.org.br](http://www.abit.org.br), Acesso em 12 de março de 2010

AKYOL, A., BAYRAMOGLU, M.; The degradation of an azo dye in a batch slurry photocatalytic reactor, *Chem. Eng. and Proc.: Process Intensification*, **47**, pp2150-2156, 2008

ALBERICI, R. M., JARDIM, W. F.; Photocatalytic destruction of VOCs in the gas-phase using titanium dioxide, *Applied Catalysis B: Environmental*, **14**, 1-2, p 55-68, 1997

AL-DEGS, Y.; KHRAISHEH, M. A. M.; ALLEN, S. J.; AHMAD, M. N. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. *Wat. Res.* **34**, p 927-935, 2000.

ALFANO, O., NEGRO, A., CABRERA, M., CASSANO, A., Scattering effects produced by inert particles in photochemical reactors. I. Model and experimental verification. *Industrial and Engineering Chemical Research*, **34**, p 488-499, 1995

ALFANO, O. M., ROMERO, R. L., CASSANO, A. E., Radiation field modelling in photoreactors – I. Homogeneous Media, *Chem. Eng. Sci.*, **41**, 421, 2000

ANJANEYULU, Y.; CHARY, N. S.; RAJ, D.; SAMUEL, S. Decolourization of industrial effluents – available methods and emerging technologies – a review, *Review in Environmental Science and Bio/Technology*, **4**, p245-273, 2005

ANLIKER, R., STEINLE, D.; *J. Soc. Dyes and Colour*, **104**, 377, 1988

ANLIKER, R.; DURIG, G.; STEINLE, D., MORICONI, E. J.; *J. Soc. Dyes and Colour*, p104, 223, 1988

BECKMANN, W., SEWEKOW, U.; Oxidative decolorization of textile waste water with advanced oxidation process, *Textil Praxis*, **4**, 346, 1991

- BOSCHLOO, G., HAGFELDT, A., Photoinduced absorption spectroscopy of dyesensitized nanostructured TiO<sub>2</sub>, *Chem. Phys. Lett.*, p370- 381, 2003
- BRANDI, R. J., ALFANO, O. M., CASSANO, A. E., Evaluation of radiation absorption in slurry photocatalytic reactors. E. Experimental verification of the proposed method. *Environmental Science and Technology*, **34**(12), p2631-2639, 2000
- CABRERA, M. I., ALFANO, O. M., CASSANO, A. E., *Ind. Eng. Chem. Res.* **34**, 500, 1995
- CABRERA, M. I., ALFANO, O. M., CASSANO, A. E., *J. Phys. Chem.* **100**, 20043, 1996
- CABRERA, M. I., NEGRO, A. C., ALFANO, O. M., CASSANO, A. E., P-hotocatalytic reactions involving hydroxyl radical attack II: Kinetics of the decomposition of trichloroethylene using titanium dioxide. *Journal of Catalysis*, **172**(2), p380-390 1997
- CARMO, R. L. ; OJIMA, A. L. R.; OJIMA, R.; NASCIMENTO, L. T. N.; Virtual water, scarcity and management: Brazil as a large water exporter. Disponível em: [www.brasildasaguas.com.br](http://www.brasildasaguas.com.br); acesso realizado em: 11/11/2009
- CARNEIRO, A. P.; UMBUZEIRO, OLIVEIRA, G. A. D. P.; ZANONI, M. V. B.; Assessment of water contamination caused by a mutagenic textile effluent/dyehouse effluent bearing disperse dyes. *Journal of Hazardous Materials*. **174**, p694–699, 2010.
- CASSANO, A. E., MARTÍN, C. M., BRANDI, R. J., ALFANO, O. M., Photoreactor analysis and design: fundamentals and application, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34** (7), p2155-2201, 1995, CASSANO, A. E., ALFANO, O. M., Reaction engineering of suspended solid heterogeneous photocatalytic reactors, *Catalysys Today*, p167-197, 2000
- CATANHO, M.; MALPASS, G. R. P.; OTHEO, A. J., Avaliação dos tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis, *Quim. Nova*, **29**(5), São Paulo, 2006
- CHENTHAMARAKSHAN, C. R.; MING, Y.; RAJESHWAR, K.; *Chem. Mat.*, **12**, 3538, 2000

CLARKE, E. A., ANLIKER, R.; *Organic O. Hutzinger* (Ed.) in *Handbook of Environmental chemistry*, **3A**, Springer Berlin, 1980

CLARKE, E. A.; STEINLE, D.; *J. Soc. Dyes Colour*, **25**, 5, 1995

COOPER, P., *Colour in Dyehouse Effluent*, England, Society of Dyers and Colourists, 1995.

COOPER, P.; *J. Soc. Dyes and Colour*, **100**, 98, 1993,

CRINI, G., Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresource Technology*, **97**, p1061-1085, 2005

CHUN, H.; IZHONG, W.; HONGXIAO, T., *Appl. Catal. B: Environ.* **30**, 277, 2001

DONNAPERNA, L.; DUCLAUX, L.; GADIOU, R.; HIRN, M. P.; MERLI, C.; PIETRELLI, L., Comparison of adsorption of Remazol Black B and Acidol Red on microporous activated carbon felt. *Journal of Colloid and Interface Science*, **339**, p275–284, 2009

El-BAHY, M., ISMAIL, A. A., MOHAMED, R. M., Enhancement of titania by doping rare earth for photodegradation of organic dye (Direct Blue), *Journal of Hazardous Materials*, **166**, p138–143, 2009

EREN, Z.; ACAR, F. N., Adsorption of Reactive Black 5 from an aqueous solution: equilibrium and kinetic studies, *Desalination*, **194**, p1–10, 2006

FERNÁNDEZ, J.; KIWI, J.; BAEZA, J.; FREER, J.; LIZAMA C.; MANSILLA, H. D. Orange II photocatalysis on immobilized TiO<sub>2</sub>. Effect of the pH and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental*, **48**, p205-211, 2004

FOO, K.Y., HAMEED, B.H., Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, **156**, p2–10, 2010

FOX, M.; DULAY, M. T., Heterogeneous photocatalysis. *Chemical Reviews*, **93**, p341-357, 1993

FRANCISCO, M.S.P., MASTELARO, V.R., Inhibition of the anatásio-rutile phase transformation with addition of CeO<sub>2</sub> to CuO–TiO<sub>2</sub> system: Raman spectroscopy, X-ray diffraction, and textural studies, *Chem. Mater.* **14**, 2514, 2002

GÁLVEZ, J. B.; RODRÍGUEZ, S. M.; GASCA, C. A. E.; BANDALA, E. R.; GELOVER, S.; LEAL, T. Purificación de aguas por fotocatálisis heterogénea: estado del arte. In: CYTED. Eliminación de contaminantes por fotocatálisis heterogénea, 2001

GOLÇALVES, M. S. T., CAMPOS, A. M. F. O., PINTO, E. M. M. S., PLASENCIA, P. M. S., QUEIROZ, M. J. R. P., Photochemical treatment of solutions of azo dyes containing TiO<sub>2</sub>, *Chemosphere*, **39(5)**, p.781-786, 1999.

GOPALAN, R.; LIN, Y. S, Evolution of pore and phase structure of sol–gel derived lanthana doped titania at high temperatures, *Ind. Eng. Chem. Res.* **34**, 1189, 1995

GOUVÊA, C. A. K.; WYPYCHA, MORAES, F.; SANDRA, B.; DURÁNB, G.; NAGATAB, N.; ZAMORA, N.; PERALTA-ZAMORA, P., Semiconductor-assisted photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous solution. *Chemosphere*, **40**, p433-440, 2000

GUARATINI, C. C. I., ZANONI, M. V. B., Corantes têxteis, *Química Nova*, **23 (1)**, p.71-78, 2000

HABIBI, M. H.; HASSANZADEH, A.; MAHDAVI, S. The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of three textile azo dyes in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. **172**, p89-96, 2005

HAN, F.; KAMBALA, V. S. R.; SRINIVASAN, M.; RAJARATHNAM, D.; NAIDU, R., Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: A review , *Applied Catalysis A: General*. **359**, p25–40, 2009

HASSEMER, M. E. N., Tratamento de efluente têxtil: processo físico-químico com ozônio e floculação em meio granular, Florianópolis, 2000.151f.

HERRMANN, J. M. Photocatalytic degradation of various types of dyes (alizarin S, crocein orange G, methyl red, congo red, methylene blue) in water by UV-irradiated titania. *Applied Catalysis B: Environmental*. **39**, p75-90, 2002

HIGARASHI, M. M.; MOREIRA, J. C.; OLIVEIRA, A. S.; FERREIRA, L. F. V., A Utilização de processos oxidativos avançados na descontaminação do meio ambiente, 2000 apud CASTRO, J.P.;

FARIA, P. Oxidação química com reagente Fenton –Projeto de investigação. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto – Departamento de Engenharia Química. 2001.

HITZ, H. R.; HUBER, W. ; REED, R. H.; *J. Soc. Dyes and Colour*, **94**, 71, 1978

HOFFMANN, M. R.; MARTINS, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical Reviews*. **95**, p69-96, 1995

HOLME, J.; *Developments in the chemistry and technology of organic dyes*; J. Griffiths Ed.; Blackwell Scient. Publ.; Oxford, 1984

HU, C.; YU, J. C.; ZHENGPING, H.; WONG, P. K. Photocatalytic degradation of triazine contain azo dyes in aqueous TiO<sub>2</sub> suspension. *Applied Catalysis B: Environmental*. **43**, 47-55, 2003

HWANG, D.W., LEE, J. S., LI, W., OH, S. H., Electronic band structure and photocatalytic activity of Ln<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Ln) La, Pr, Nd), *J. Phys. Chem., B* 107, 2003, 4963.

JUNG, K.Y., PARK, S. B. Park, Anatásio - phase titania: preparation by embedding silica and photocatalytic activity for the decomposition of trichloroethylene, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **127**, 117, 1999

KARKMAZ, M.; PUZENAT, E.; GUILLARD, J.; HERRMANN, J. M. Photocatalytic degradation of the alimentary azo dye amaranth, mineralization of the azogroup to nitrogen. *Applied Catalysis B: Environmental*, **51**, 181-192, 2004.

KONSTANTINOU, I. M; ALBANIS, T. A. TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, **49**, p11-14, 2004

KRAMER, J. B., CANONICA, S. and HOIGNÉ, J., Degradation of fluorescent Whitening agents in sunlit natural waters, *Environ. Sci. Technol.*, 1996, 30 (7), pp 2227–2234

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; DE MORAES S. G.; DURÁN N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Química Nova*, **25**, p78-82. 2002

LAKSHMI, S.; RENGANATHAN, R.; FUJITA, S., Study on TiO<sub>2</sub>-mediated photocatalytic degradation of methylene blue. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. **88**, p163-167, 1995

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M., Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.*, **93**(2), 671-698, 1993

LIANG, C. H., LI, F. B., LIU, C. S. LU, X. G. W., The enhancement of adsorption and photocatalytic activity of rare earth ions doped TiO<sub>2</sub> for the degradation of Orange I, *Dyes and Pigments*, **76**, p477 – 484, 2008

LIQIANG, J.; XIAOJUN, S.; BAIFU, X.; BAIQI W.; WEIMIN, C.; HONGGANG, F., The preparation and characterization of La doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles and their photocatalytic activity, *Journal of Solid State Chemistry*, **177**, p3375–3382, 2004

LIN, J., YU, J.C., An investigation on photocatalytic activities of mixed TiO<sub>x</sub> - rare earth oxides for the oxidation of acetone in air, *J. Photochem. Photobiol.*, **116**, 63, 1998

LIN, S.H., PENG, C.F.; Water Research, **28**(2), p 277-282, 1994

LIN, J., YU J., LAM, S.K., Photocatalytic activity of rutile Ti<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> solid solutions, *J. Catal.* **183**, 368, 1999

LITTER, M. Heterogeneous photocatalysis, transition metal ions in photocatalytic systems. *Applied Catalysis B: Environmental*. **23**, p89- 114, 1999

LUCHINGER, M. B. Synthesis and Functionalization of Mesoporous Silica and its Application as a Support for Immobilized Metal Catalysts. Zurich. Dissertação de doutorado submetida ao SWISS Federal Institute Of Technology Zurich para obtenção do grau de Doctor of Natural Sciences, 2004

McCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOT, P., Unit operations of chemical engineering, 4<sup>th</sup> Edition, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1985

MARTÍN, C., A., BALTANÁS, M. A., CASSANO, A. E., Photocatalytic reactors II. Quantum efficiencies allowing for scattering effects. An experimental approximation, *Journal Photochemistry nd Photobiology A: Chemistry* **94**, p173-189, 1996

MATSUI, M.; SHIBATA, K.; TAKASE, Y.; *Dyes and Pigments*, **5**, 321, 1984

MILLS, A.; DAVIES, R. H.; WORSLEY, D. Water purification by semiconductor photocatalysis. *Chemical Society*, 417-425, 1993

MOTTA SOBRINHO, M. A. Processos Oxidativos Avançados. UFPE, Recife-PE, Brasil, 2009

MOTSCHI, H.; *Chemical Safety*; M. Richardson Ed.; V. C. H. Publ.; 329, 1994

MOUNIR, B.; PONS, M. N.; ZAHRA, O.; YAACOUBI, A.; BENHAMMOUE, A., Discoloration of a red cationic dye by supported TiO<sub>2</sub> photocatalysis. *Journal of Hazardous Materials*. **148**, 513–520, 2007

MUROV, S. L., CARMICHAEL, I., HUG, G. L., Handbook of Photochemistry 2<sup>nd</sup> ed., New York: Marcel Dekker, 1993

MURUGANANDHAM, M.; SWAMINATHAN, M. ,Photocatalytic decolourisation and degradation of reactive orange 4 of TiO<sub>2</sub>-UV process. *Dyes and Pigments*. **68**, 133-142, 2006

NILSSON, R.; *Brit. J. Ind. Med.* **50**, 65, 1993

NOGUEIRA, R. F. P., JARDIM, W. F. A, Fotocatálise heterogênea e sua aplicação ambiental, *Química Nova*, **21**,(1), p.69-72, 1998

OGAWA, T.; YATOME, C.; IDAKA, E.; KAMIYA, H.; *J. Soc. Dyers Colour*, **102**, 12, 1986

OPPENLANDER, T., Photochemical purification of water and air. 1<sup>st</sup> ed., Ed. Wiley, London, UK, 172-177, 2003

- OZISIK, M. N., 1993, Radiative transfer and interactions with conduction and convection, New York: Wiley, 1973
- PARIDA, K.M., SAHU, N., Visible light induced photocatalytic activity of rare earth titania nanocomposites, *Journal of Molecular Catalysis, A: Chemical*, **287**, p151–158, 2008,
- PARMON, V. N. ,Photocatalysis as a phenomenon: aspects of terminology. *Catalysis Today*,**39**, p137-144, 1997
- PEKAKIS, P. A.; XEKOUKOULOTAKIS, N. P.; MANTZAVINOS, D., Treatment of textile dyehouse wastewater by TiO<sub>2</sub> photocatalysis, *Water Research*, **40**, p1276 – 1286, 2006
- PENG, T.; ZHAO, D.; SONG, H.; YAN, C. , *J. Mol. Catal. A: Chem.* **238**, 119, 2005
- PETERS, R. H.; *Textile Chemistry*; Vol. 3; Elsevier; Amsterdam, 1975
- POULIOS, I.; TSACHPINIS, I., Photodegradation of the textile dye reactive black 5 in the presence of semiconducting oxides. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. **74**, p349-357, 1999
- QUAN, X.; TAN, H.; ZHAO, Q.; SANG, X., Preparation of lanthanum-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts by coprecipitation, *J Mater Sci* **42**, p6287–6296, 2007
- RANJIT, K. T., WILLNER, I., BOSSMANN, S. H., BRAUN, A. M., Lanthanide oxide-doped titanium dioxide photocatalysts: novel photocatalysts for the enhanced degradation of p-Chlorophenoxyacetic acid, *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 2001
- RAUF, M. A. & ASHRAF, S. S. ,Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution *Chemical Engineering Journal*. **151**, 10–18, 2009.
- RUTHVEN, D. M., Principles of adsorption and adsorption process, John Wiley & Sons,New York, 1984. 433 p.

SAIF , M.; MOTTALEB, M. S. A. A., Titanium dioxide nanomaterial doped with trivalent lanthanide ions of Tb, eu and Sm: Preparation, characterization and potential applications, *Inorganica Chimica Acta*, **360**, p 2863-2874, 2007

SANTANA, V.S. *Estudo da descoloração de efluentes de indústrias têxteis, sintéticos e naturais, pela ação fotocatalítica de óxidos semicondutores*, 2002, Dissertação (Mestrado), Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2002.

SCLAFANI, A.; MOZZANEGA, M. N.; *J. Photochem. Photobiol.* **59**, 181, 1991

SARASA, J.; ROCHE, M. P.; ORMAD, M. P.; GIMENO, E.; PUIG, A.; OVELLEIRO, J. L., Treatment of a wastewater resulting from dyes manufacturing with ozone and chemical coagulation. *Water Research*. **32**, p2721-2727, 1998

SAUER, T., Degradação fotocatalítica de corante e efluente têxtil. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 2002

SHANNON R.D., *Acta Crystallogr.* **32**, 751, 1976

SHOURONG, Z.; HUANG, Q.; ZHOU, J.; WANG, B., A study on dye photoremoval in TiO<sub>2</sub> suspension solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. **108**, p235-238, 1997

SIBU, C. P.; KUMAR, S.; MUKUNDAN, R.; WARRIER, K. G. K., Structural modifications and associated properties of lanthanum oxide doped sol-gel nanosized titanium oxide, *Chem. Mater.*, **14** (7), p 2876–2881, 2002

SIEGEL, R., HOWELL, J. R., Thermal radiation heat transfer, 3<sup>rd</sup> Edition, Hemisphere, Bristol, PA, 1992

SILVA, G. L. Redução de corante em efluente de processo de tingimento de lavanderias industriais por adsorção em argila. Tese (Doutorado em Engenharia Química) Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade de Campinas, 2005

SILVA, S. S.; MAGALHÃES, F.; SANSIVERO, M. T. C., Nanocompósitos semicondutores ZnO/TiO<sub>2</sub>. Testes fotocatalíticos, *Química Nova* ,**33** (1), 2010

- SOUTSAS, K.; KARAYANNIS, V.; POULIOS, I.; RIGA, A.; NTAMPEGLIOTIS, K.; SPILIOTIS, X.; PAPAPOLYMEROU, G., Decolorization and degradation of reactive azo dyes via heterogeneous photocatalytic processes. *Desalination*, **250**, p345–350, 2010
- SOUZA, K. V., TIBURTIUS, E. L., WYPYCH, F., MORAES, S. G., CAMARGO, F. A., DURAN, N., PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de soluções aquosas de corantes reativos utilizando-se processo de co-precipitação seguido de fotocatálise heterogênea, *Química Têxtil*, **76**, p. 58-63, 2004
- SUBRAMANIAN, V.; KAMAT, P.V.; WOLF E. E. Mass-transfer and kinetic studies during the photocatalytic. Degradation of on azo dye on optically transparent electrode thin film. *Ind. Eng. Chem. Res.* **42**, p2131-2138, 2003
- TEIXEIRA, C. P. A. B., JARDIM, W. F., Processos oxidativos avançados – Conceitos Teóricos. Caderno Temático, **3**, UNICAMP, Campinas – SP, Brasil, 2004.
- TANG, C., CHEN V., The photocatalytic degradation of reactive black 5 using TiO<sub>2</sub>/UV in an annular photoreactor, *Water Research*, **38**, p 2775-2781,
- WANG, Y., CHENG, H., ZHANG, L., HAO, Y., MA, J., XUI B., Li, W., The preparation, characterization, photoelectrochemical and photocatalytic properties of lanthanide metal-ion-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *J. Mol. Catal.*, **151**, 205, 2000
- WANG, Y., Solar Photocatalytic Degradation of eight commercial dyes in TiO<sub>2</sub> suspension, *Water Research*, **34**(3), p. 990-994, 2000
- WEBER, E. J.; STICKNEY, V. C.; *Water Res.* **27**, 63, 1993
- WEI, T. Y.; WAN, C. C., Heterogeneous photocatalytic oxidation of phenol with titanium dioxide powders. *Ind. Eng. Chem. Res.* **30**, 1293- 1300, 1991
- XIA, H., ZHUANG, H., XIAO, D., ZHANG, T., Photocatalytic activity of La<sup>3+</sup>/S/TiO<sub>2</sub> photocatalyst under visible light, *Journal of Alloys and Compounds*, **465**, p328–332, 2008
- XU, W. Y. GAO, LIU, H.-Q., The preparation, characterization, and their photocatalytic activities of rare-earth-doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticles, *J. Catal.*, **207**, p151–157,2002

YESILADA, O.; ASMA, D.; CING, S. Decolorization of textile dyes by fungal pellets, *Process Biochemistry*, **38**, p933-938, 2003

YUE, P. L. Modeling of Kinetics and Reactor for Watern purification by photo-oxidation, *Chem. Eng. Sci.*, **48** (1), 1-11, 1993

ZALAZAR, C. S., ROMERO, R. L., MARTÍN, C. A., CASSANO, A. E., Photocatalytic intrinsic reaction kinetics i: Mineralization of dichloroacetic acid, *Chem. Eng. Sci.*, **60**, p5240 – 5254, 2005

ZHANG, Y. ; XU, H.; XU,Y.; ZHANG, H.; WANG Y., The effect of lanthanide on the degradation of RB in nanocrystalline Ln/TiO<sub>2</sub> aqueous solution *Journal of Photochem. and Photobiology A:Chemistry*, **170**, p 279-285, 2005

ZHANG, Y. H., ZHANG, H. X., XU, Y.; WANG, Y.G., Europium doped nanocrystalline titanium dioxide: preparation phase transformation and photocatalytic properties, *J. Mater. Chem.*, **13**, 2261, 2003

ZHANG, Y; ZHANG, H.; XU, Y.; WANG, Y., Significant effect of lanthanide doping on the texture and properties of nanocrystalline mesoporous TiO<sub>2</sub>, *J. Solid State Chem*, **177**, 3490, 2004

ZHANG, J.; LI, M.; FENG, Z.; CHEN, J.; LI, C.; *J. Phys. Chem. B* **110**, 927, 2006

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO<sub>2</sub>, *Química Nova*, **21**, (3), p.319-25, 1998

## ANEXO

ANEXO A – Curva de calibração para corante *Remazol Black B*

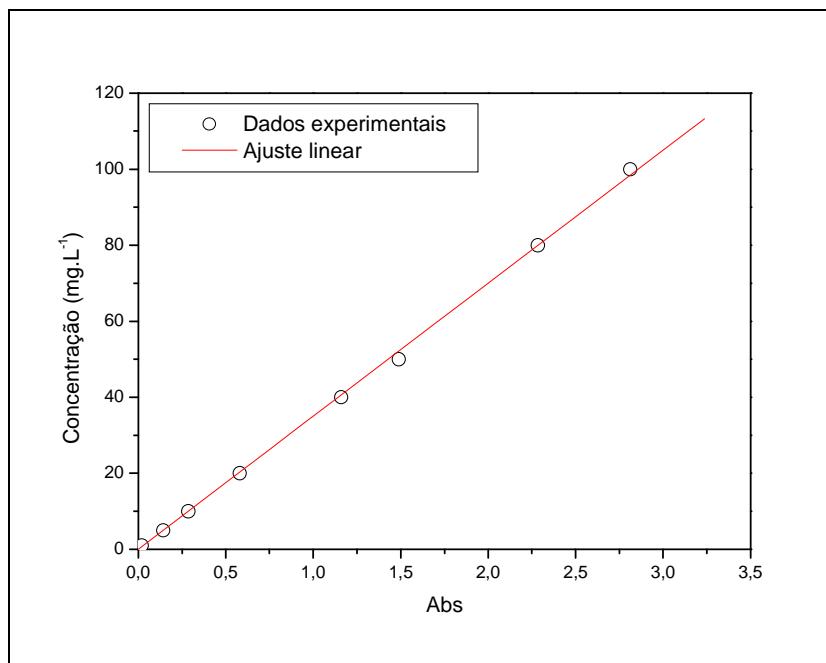


Figura A.1 - Curva de calibração para o corante Remazol Black B.

Tabela A.1 - Equação da curva de calibração para o corante.

Equação da reta	$R^2$
$C_{cor} = 35,01 \times Abs$	0,99926
$C_{cor}$ - concentração da solução do corante ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),	
Abs – absorbância da solução do corante.	

**ANEXO B - Dados experimentais provenientes do estudo adsortivo.**

Tabela B.1- Efeito do pH sobre a concentração do adsorvato. (Condições operacionais:  $C_{cor}^i = 54,92 \text{ mg. L}^{-1}$ ;  $m_T = 0,03\text{g}$ ;  $V = 30\text{mL}$ ).

pH	$C_{cor} (\text{mg. L}^{-1})$	%
2,00	49,00	10,77
3,00	40,99	25,37
4,00	27,58	49,78
5,00	41,97	23,58
6,00	50,47	8,09
7,00	48,90	10,96
9,00	51,77	5,74

(%) – percentual de remoção da cor.

( $C_{cor}$ ) - concentração do corante.

( $m_T$ ) - massa do  $\text{TiO}_2$ .

( $V$ ) – Volume da solução.

Tabela B.2 - Efeito do pH sobre a concentração do adsorvato. (Condições operacionais:  $C_{cor}^i = 54,92 \text{ mg. L}^{-1}$ ;  $m_{LT1} = 0,03\text{g}$ ;  $V = 30\text{mL}$ ).

pH	$C_{cor} (\text{mg. L}^{-1})$	%
2,00	49,74	9,43
3,00	39,87	27,41
4,00	29,61	46,08
5,00	43,44	20,91
6,00	47,74	13,07
7,00	50,47	8,09
9,00	52,15	5,04

(%) – percentual de remoção da cor.

( $C_{cor}$ ) - concentração do corante.

( $m_{LT1}$ ) – massa do catalisador de 1,0% La(III)/ $\text{TiO}_2$ .

( $V$ ) – Volume da solução.

Tabela B.3 - Efeito do pH sobre a concentração do adsorvato. (Condições operacionais:  $C_{cor}^i = 54,92 \text{ mg. L}^{-1}$ ;  $m_{LT2} = 0,03\text{g}$ ;  $V = 30\text{mL}$ ).

pH	$C_{cor} (\text{mg. L}^{-1})$	%
2,00	48,93	10,90
3,00	38,01	30,78
4,00	28,56	47,99
5,00	33,88	38,30
6,00	40,25	26,70
7,00	50,72	7,65
9,00	54,92	0,00

(%) – percentual de remoção da cor.

( $C_{cor}$ ) - concentração do corante.

( $m_{LT2}$ ) – massa do catalisador de 2,0% La(III)/TiO<sub>2</sub>.

(V) – Volume da solução.

Tabela B.4 - Efeito da massa de catalisador sobre a concentração adsorvato. (Condições operacionais:  $C_{cor}^i = 52,15 \text{ mg. L}^{-1}$ ; pH = 4,0; V = 30mL).

Catalisador	$m_{cat} (\text{g})$	$C_{cor} (\text{mg. L}^{-1})$	%
$\text{TiO}_2$	0,015	39,06	25,10
	0,030	26,01	50,13
	0,060	25,59	50,94
1,0% La(III)/TiO <sub>2</sub>	0,5	48,20	7,58
	1,0	27,97	46,38
	2,0	24,01	53,96
2,0% La(III)/TiO <sub>2</sub>	0,5	40,25	22,82
	1,0	26,01	50,13
	2,0	20,44	60,81

(%) – percentual de remoção da cor.

( $C_{cor}$ ) - concentração do corante.

( $m_{cat}$ ) - massa do catalisador.

(V) – Volume da solução.

Tabela B.5 - Evolução dinâmica da concentração do adsorvato e da quantidade adsorvida no processo de adsorção do corante. (Condições operacionais:  $C_{cor}^i = 10,96 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $m_T = 0,20\text{g}$ ;  $V = 200\text{mL}$ ;  $\text{pH} = 4,0$ ).

t (min)	$C_{cor} (\text{mg.L}^{-1})$	%	$q_t (\text{mg.g}^{-1})$
0	10,96	0,00	0,00
2,5	2,94	73,16	8,02
5	2,28	79,23	8,68
7,5	1,82	83,39	9,14
10	1,36	87,54	9,59
15	1,16	89,46	9,80
20	0,91	91,69	10,04
25	0,70	93,61	10,26
30	0,70	93,61	10,26
45	0,70	93,61	10,26
60	0,70	93,61	10,26

(%) – percentual de remoção da cor.

( $C_{cor}$ ) - concentração do corante.

( $m_T$ ) – massa do  $\text{TiO}_2$ .

( $V$ ) – Volume da solução.

( $q_t$ ) - quantidade adsorvida por grama de catalisador.

Tabela B.6 - Evolução dinâmica da concentração do adsorvato e da quantidade adsorvida no processo de adsorção do corante. (Condições operacionais:  $C_{cor}^i = 32,13 \text{ mg. L}^{-1}$ ;  $m_T = 0,20 \text{ g}$ ;  $V = 200 \text{ mL}$ ;  $\text{pH} = 4,0$ ).

t (min)	$C_{cor} (\text{mg. L}^{-1})$	%	$q_t (\text{mg. g}^{-1})$
0	32,13	0,00	0,00
2,5	16,52	48,58	15,61
5	18,52	42,37	13,62
7,5	14,07	56,21	18,06
10	11,41	64,49	20,72
15	9,63	70,04	22,51
20	8,51	73,53	23,63
25	8,05	74,95	24,08
30	6,27	80,50	25,87
45	7,18	77,67	24,96
60	7,39	77,02	24,75

(%) – percentual de remoção da cor.

( $C_{cor}$ ) - concentração do corante.

( $m_T$ ) – massa do  $\text{TiO}_2$ .

( $V$ ) – Volume da solução.

( $q_t$ ) - quantidade adsorvida por grama de catalisador.

Tabela B.7 - Evolução dinâmica da concentração do adsorvato e da quantidade adsorvida no processo de adsorção do corante. (Condições operacionais:  $C_{cor}^i = 53,34 \text{ mg. L}^{-1}$ ;  $m_T = 0,20 \text{ g}$ ;  $V = 200 \text{ mL}$ ;  $\text{pH} = 4,0$ ).

t (min)	$C_{cor} (\text{mg. L}^{-1})$	%	$q_t (\text{mg. g}^{-1})$
0	53,34	0,00	0,00
2,5	37,31	30,05	15,63
5	35,11	34,19	17,78
7,5	32,31	39,44	20,51
10	30,70	42,45	22,08
15	27,79	47,90	24,91
20	26,78	49,80	25,90
25	25,83	51,57	26,82
30	25,48	52,23	27,16
45	25,59	52,03	27,06
60	25,17	52,82	27,47

(%) – percentual de remoção da cor.

( $C_{cor}$ ) - concentração do corante.

( $m_T$ ) – massa do  $\text{TiO}_2$ .

( $V$ ) – Volume da solução.

( $q_t$ ) - quantidade adsorvida por grama de catalisador.

Tabela B.8 - Evolução dinâmica da concentração do adsorvato e da quantidade adsorvida no processo de adsorção do corante. (Condições operacionais:  $C_{cor}^i = 10,61 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $m_{LT1} = 0,20\text{g}$ ;  $V = 200\text{mL}$ ;  $\text{pH} = 4,0$ ).

t (min)	$C_{cor} (\text{mg.L}^{-1})$	%	$q_t (\text{mg.g}^{-1})$
0	10,61	0,00	0,00
2,5	5,67	46,53	4,94
5	3,96	62,71	6,65
7,5	3,01	71,62	7,60
10	2,45	76,90	8,16
15	1,12	89,44	9,49
20	0,74	93,07	9,87
25	0,74	93,07	9,87
30	0,53	95,05	10,08
45	0,35	96,70	10,26
60	0,35	96,70	10,26

(%) – percentual de remoção da cor.

( $C_{cor}$ ) - concentração do corante.

( $m_{LT1}$ ) – massa do catalisador de 1,0% La(III)/TiO<sub>2</sub>.

(V) – Volume da solução.

( $q_t$ ) - quantidade adsorvida por grama de catalisador.

Tabela B.9 - Evolução dinâmica da concentração do adsorvato e da quantidade adsorvida no processo de adsorção do corante. (Condições operacionais:  $C_{cor}^i = 32,83 \text{ mg. L}^{-1}$ ;  $m_{LT1} = 0,20\text{g}$ ;  $V = 200\text{mL}$ ;  $\text{pH} = 4,0$ ).

t (min)	$C_{cor} (\text{mg. L}^{-1})$	%	$q_t (\text{mg. g}^{-1})$
0	32,83	0,00	0,00
2,5	20,76	36,78	12,08
5	18,55	43,50	14,28
7,5	16,91	48,51	15,93
10	14,74	55,12	18,10
15	11,97	63,54	20,86
20	10,33	68,55	22,51
25	9,77	70,26	23,07
30	7,60	76,87	25,24
45	7,60	76,87	25,24
60	5,95	81,88	26,88

(%) – percentual de remoção da cor.

( $C_{cor}$ ) - concentração do corante.

( $m_{LT1}$ ) – massa do catalisador de 1,0% La(III)/TiO<sub>2</sub>.

(V) – Volume da solução.

( $q_t$ ) - quantidade adsorvida por grama de catalisador.

Tabela B.10 - Evolução dinâmica da concentração do adsorvato e da quantidade adsorvida no processo de adsorção do corante. (Condições operacionais:  $C_{cor}^i = 56,46 \text{ mg. L}^{-1}$ ;  $m_{LT1} = 0,20\text{g}$ ;  $V = 200\text{mL}$ ;  $\text{pH} = 4,0$ ).

t (min)	$C_{cor} (\text{mg. L}^{-1})$	%	$q_t (\text{mg. g}^{-1})$
0	56,46	0,00	0,00
2,5	35,35	37,38	21,11
5	36,05	36,14	20,41
7,5	32,10	43,15	24,36
10	31,75	43,77	24,71
15	28,88	48,85	27,58
20	27,93	50,53	28,53
25	18,80	66,71	37,66
30	25,62	54,62	30,84
45	25,06	55,61	31,40
60	24,85	55,98	31,61

(%) – percentual de remoção da cor.

( $C_{cor}$ ) - concentração do corante.

( $m_{LT1}$ ) – massa do catalisador de 1,0% La(III)/TiO<sub>2</sub>.

(V) – Volume da solução.

( $q_t$ ) - quantidade adsorvida por grama de catalisador.

Tabela B.11 - Evolução dinâmica da concentração do adsorvato e da quantidade adsorvida no processo de adsorção do corante. (Condições operacionais:  $C_{cor}^i = 11,17 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $m_{LT2} = 0,20\text{g}$ ;  $V = 200\text{mL}$ ;  $\text{pH} = 4,0$ ).

t (min)	$C_{cor} (\text{mg.L}^{-1})$	%	$q_t (\text{mg.g}^{-1})$
0	11,17	0,00	0,00
2,5	6,93	37,93	4,24
5	1,82	83,70	9,35
7,5	1,82	83,70	9,35
10	2,03	81,82	9,14
15	2,24	79,94	8,93
20	2,03	81,82	9,14
25	1,82	83,70	9,35
30	1,58	85,89	9,59
45	1,37	87,77	9,80
60	1,58	85,89	9,59

(%) – percentual de remoção da cor.

( $C_{cor}$ ) - concentração do corante.

( $m_{LT2}$ ) – massa do catalisador de 2,0% La(III)/TiO<sub>2</sub>.

(V) – Volume da solução.

( $q_t$ ) - quantidade adsorvida por grama de catalisador.

Tabela B.12 - Evolução dinâmica da concentração do adsorvato e da quantidade adsorvida no processo de adsorção do corante. (Condições operacionais:  $C_{cor}^i = 33,39 \text{ mg. L}^{-1}$ ;  $m_{LT2} = 0,20\text{g}$ ;  $V = 200\text{mL}$ ;  $\text{pH} = 4,0$ ).

t (min)	$C_{cor} (\text{mg. L}^{-1})$	%	$q_t (\text{mg. g}^{-1})$
0	33,39	0,00	0,00
2,5	11,41	65,83	21,98
5	16,91	49,37	16,49
7,5	15,82	52,62	17,57
10	16,91	49,37	16,49
15	15,26	54,30	18,13
20	14,18	57,55	19,22
25	12,53	62,47	20,86
30	11,41	65,83	21,98
45	9,77	70,75	23,63
60	9,24	72,33	24,15

(%) – percentual de remoção da cor.

( $C_{cor}$ ) - concentração do corante.

( $m_{LT2}$ ) – massa do catalisador de 2,0% La(III)/TiO<sub>2</sub>.

(V) – Volume da solução.

( $q_t$ ) - quantidade adsorvida por grama de catalisador.

Tabela B.13 - Evolução dinâmica da concentração do adsorvato e da quantidade adsorvida no processo de adsorção do corante. (Condições operacionais:  $C_{cor}^i = 54,92 \text{ mg. L}^{-1}$ ;  $m_{LT2} = 0,20\text{g}$ ;  $V = 200\text{mL}$ ; pH = 4,0).

t (min)	$C_{cor} (\text{mg. L}^{-1})$	%	$q_t (\text{mg. g}^{-1})$
0	54,92	0,00	0,00
2,5	37,38	31,93	17,54
5	38,36	30,15	16,56
7,5	36,05	34,35	18,87
10	34,72	36,78	20,20
15	34,72	36,78	20,20
20	30,73	44,04	24,19
25	30,42	44,61	24,50
30	29,09	47,04	25,83
45	27,44	50,03	27,48
60	28,74	47,67	26,18

(%) – percentual de remoção da cor.

( $C_{cor}$ ) - concentração do corante.

( $m_{LT2}$ ) – massa do catalisador de 2,0% La(III)/TiO<sub>2</sub>.

(V) – Volume da solução.

( $q_t$ ) - quantidade adsorvida por grama de catalisador.

Tabela B.14 - Efeito da dopagem do TiO<sub>2</sub> com La sobre o equilíbrio de adsorção.  
 (Condições operacionais:  $m_{cat} = 0,20\text{g}$ ;  $V = 200\text{mL}$ ;  $\text{pH} = 4,0$ ).

$C_{cor}$ (mg. L <sup>-1</sup> )	TiO <sub>2</sub>		1,0% La(III)/TiO <sub>2</sub>		2,0% La(III)/TiO <sub>2</sub>	
	$C_{eq}$ (mg. L <sup>-1</sup> )	$q_{eq}$ (mg. g <sup>-1</sup> )	$C_{eq}$ (mg. L <sup>-1</sup> )	$q_{eq}$ (mg. g <sup>-1</sup> )	$C_{eq}$ (mg. L <sup>-1</sup> )	$q_{eq}$ (mg. g <sup>-1</sup> )
10	0,70	10,26	0,35	10,26	1,58	9,59
15	1,61	13,86	1,77	16,58	2,63	13,50
20	3,36	16,64	2,98	19,12	4,17	18,50
25	4,52	21,46	3,63	24,17	5,89	20,68
30	7,39	24,75	5,95	26,88	9,24	24,15
45	17,15	27,85	9,18	28,40	20,57	26,19
50	25,17	27,47	18,76	29,94	28,74	26,18

( $C_{cor}$ ) - concentração do corante.

( $m_{cat}$ ) - massa de catalisador.

( $C_{eq}$ ) - Concentração do equilíbrio.

( $q_{eq}$ ) - quantidade máxima adsorvida no equilíbrio.

( $V$ ) – Volume da solução.

## ANEXO C – Estudo fotocatalítico

Tabela C.1 - Caracterização ótica dos materiais: **TiO<sub>2</sub>**; **1,0% La(III)/TiO<sub>2</sub>** e **2,0% La(III)/TiO<sub>2</sub>** na faixa de comprimento de onda de 350 nm a 400 nm.

$C_{cat} \times 10^{-3}$ (g.cm <sup>-3</sup> )	TiO <sub>2</sub>		1,0% La(III)/TiO <sub>2</sub>		2,0% La(III)/TiO <sub>2</sub>	
	$Ext_\lambda$	$\beta_\lambda$ (cm <sup>-1</sup> )	$Ext_\lambda$	$\beta_\lambda$ (cm <sup>-1</sup> )	$Ext_\lambda$	$\beta_\lambda$ (cm <sup>-1</sup> )
$\lambda = 350\text{ nm}$						
0,10	1,59	3,67	0,30	0,68	0,29	0,66
0,25	1,52	3,50	0,84	1,92	0,48	1,11
0,50	6,09	14,03	1,14	2,61	0,69	1,58
1,00	15,09	34,74	1,88	4,32	1,93	4,45
1,50	18,64	42,93	2,71	6,24	2,94	6,77
2,00	23,28	53,62	3,80	8,75	3,79	8,72
$\lambda = 360\text{ nm}$						
0,10	1,43	3,30	0,24	0,56	0,32	0,75
0,25	1,41	3,26	0,79	1,83	0,50	1,14
0,50	5,45	12,55	0,98	2,26	0,69	1,59
1,00	12,52	28,83	1,77	4,08	1,81	4,17
1,50	17,46	40,20	2,67	6,14	2,77	6,37
2,00	20,83	47,97	3,46	7,96	3,62	8,33
$\lambda = 370\text{ nm}$						
0,10	1,34	3,08	0,16	0,37	0,31	0,70
0,25	1,28	2,96	0,75	1,73	0,49	1,13
0,50	4,69	10,79	0,90	2,08	0,67	1,53
1,00	10,60	24,42	1,62	3,74	1,78	4,10
1,50	15,55	35,82	2,46	5,66	2,49	5,75
2,00	18,38	42,32	3,20	7,36	3,36	7,74
$\lambda = 380\text{ nm}$						
0,10	1,21	2,78	0,09	0,21	0,32	0,74
0,25	1,16	2,68	0,70	1,60	0,49	1,12
0,50	4,16	9,57	0,81	1,88	0,67	1,53
1,00	9,28	21,37	1,50	3,45	1,69	3,90
1,50	14,33	33,00	2,33	5,36	2,31	5,31
2,00	16,88	38,87	2,96	6,81	3,09	7,11
$\lambda = 390\text{ nm}$						
0,10	1,11	2,56	0,05	0,11	0,32	0,74
0,25	1,07	2,46	0,66	1,52	0,46	1,06
0,50	3,77	8,68	0,74	1,70	0,65	1,50
1,00	8,30	19,11	1,40	3,22	1,63	3,75
1,50	13,55	31,20	2,20	5,08	2,15	4,96
2,00	15,55	35,82	2,76	6,35	2,92	6,72
$\lambda = 400\text{ nm}$						
0,10	1,02	2,36	0,45	1,04	0,31	0,72
0,25	0,98	2,26	0,64	1,47	0,45	1,04
0,50	3,47	7,99	0,68	1,57	0,63	1,46
1,00	7,45	17,15	1,31	3,03	1,56	3,60
1,50	12,67	29,17	2,10	4,83	1,99	4,57
2,00	14,51	33,41	2,58	5,94	2,75	6,33

 $(C_{cat})$  - concentração do catalisador. $(Ext_\lambda)$  - extintância do catalisador em um comprimento de onda específico. $(\beta_\lambda)$  - coeficiente de extinção em um comprimento de onda específico.

Tabela C.2 - Evolução dinâmica da concentração de corante durante o processo de fotólise direta a 350nm - 400nm.

t (minutos)	9,80 mg.L <sup>-1</sup>		31,15 mg.L <sup>-1</sup>		53,13 mg.L <sup>-1</sup>	
	C <sub>cor</sub>	C <sub>cor</sub> /C <sub>cor</sub> <sup>i</sup>	C <sub>cor</sub>	C <sub>cor</sub> /C <sub>cor</sub> <sup>i</sup>	C <sub>t</sub>	C <sub>cor</sub> /C <sub>cor</sub> <sup>i</sup>
0	9,80	1,00	31,15	1,00	53,13	1,00
15	9,80	1,00	30,10	0,97	52,61	0,99
30	9,80	1,00	30,80	0,99	52,05	0,98
60	9,66	0,99	31,15	1,00	52,61	0,99
120	9,10	0,93	31,15	1,00	52,61	0,99
180	9,45	0,96	30,10	0,97	52,61	0,99
240	9,80	1,00	31,15	1,00	51,49	0,97
300	9,80	1,00	30,80	0,99	52,12	0,98
360	9,45	0,96	30,80	0,99	53,13	1,00
420	9,10	0,93	31,15	1,00	52,05	0,98
480	9,80	1,00	30,80	0,99	51,94	0,98
540	9,80	1,00	31,15	1,00	51,49	0,97
600	9,45	0,96	31,15	1,00	51,49	0,97
660	9,45	0,96	30,80	0,99	52,05	0,98

(C<sub>cor</sub>) - concentração do corante

(C<sub>cor</sub>/C<sub>cor</sub><sup>i</sup>) - normalização da concentração do corante.

**Tabela C.3 - Evolução dinâmica da concentração do corante no processo TiO<sub>2</sub>-UV**

t (minutos)	9,80 mg.L <sup>-1</sup>		30,87 mg.L <sup>-1</sup>		49,77 mg.L <sup>-1</sup>	
	C <sub>cor</sub>	C <sub>cor</sub> /C <sub>cor</sub> <sup>i</sup>	C <sub>cor</sub>	C <sub>cor</sub> /C <sub>cor</sub> <sup>i</sup>	C <sub>t</sub>	C <sub>cor</sub> /C <sub>cor</sub> <sup>i</sup>
0	9,80	1,00	30,87	1,00	49,77	1,00
2,5	3,68	0,38	13,51	0,44	31,15	1,60
5	2,03	0,21	11,20	0,36	31,15	1,60
7,5	1,72	0,18	9,70	0,31	27,97	1,78
10	1,12	0,11	9,03	0,29	27,97	1,78
15	0,81	0,08	8,30	0,27	27,20	1,83
20	0,81	0,08	8,30	0,27	26,78	1,86
25	0,81	0,08	8,65	0,28	29,58	1,68
30	0,74	0,08	8,96	0,29	27,58	1,80
45	0,65	0,07	8,79	0,28	27,23	1,83
60	0,63	0,06	7,98	0,26	26,78	1,86
*61	<b>0,65</b>	<b>0,07</b>	<b>8,01</b>	<b>0,26</b>	<b>26,75</b>	<b>1,86</b>
75	0,62	0,06	7,96	0,26	26,54	1,88
90	0,63	0,06	7,52	0,24	26,05	1,91
120	0,6	0,06	7,67	0,25	25,20	1,98
180	0,54	0,06	6,23	0,20	29,16	1,71
240	0,39	0,04	5,25	0,17	26,78	1,86
300	0,25	0,03	4,59	0,15	24,40	2,04
360	0,32	0,03	3,29	0,11	21,28	2,34
420	0,21	0,02	2,70	0,09	21,25	2,34
480	----	----	2,49	0,08	20,44	2,43

\* - **início do processo fotoativado.**

(C<sub>cor</sub>) – concentração do corante.

(C<sub>cor</sub>/C<sub>cor</sub><sup>i</sup>) - normalização da concentração do corante.

Tabela C.4 - Evolução dinâmica da concentração do corante no processo 1,0% La(III)/TiO<sub>2</sub> – UV.

t (minutos)	7,14 mg.L <sup>-1</sup>		28,18 mg.L <sup>-1</sup>		45,22 mg.L <sup>-1</sup>	
	C <sub>cor</sub>	C <sub>cor</sub> /C <sub>cor</sub> <sup>i</sup>	C <sub>cor</sub>	C <sub>cor</sub> /C <sub>cor</sub> <sup>i</sup>	C <sub>t</sub>	C <sub>cor</sub> /C <sub>cor</sub> <sup>i</sup>
0	7,14	1,00	28,18	1,00	45,22	1,00
2,5	3,61	0,51	22,05	0,78	35,11	0,78
5	3,26	0,46	21,25	0,75	33,95	0,75
7,5	3,05	0,43	20,62	0,73	33,64	0,74
10	2,7	0,38	20,13	0,71	33,01	0,73
15	2,28	0,32	19,32	0,69	32,34	0,72
20	2,14	0,30	18,52	0,66	31,89	0,71
25	2,14	0,30	17,71	0,63	31,22	0,69
30	1,96	0,27	17,22	0,61	30,73	0,68
45	1,54	0,22	16,59	0,59	30,65	0,68
60	1,45	0,20	16,34	0,58	30,61	0,68
<b>*61</b>	<b>1,48</b>	<b>0,21</b>	<b>16,32</b>	<b>0,58</b>	<b>30,57</b>	<b>0,68</b>
75	1,27	0,18	10,82	0,38	27,86	0,62
90	0,63	0,09	9,52	0,34	26,57	0,59
120	0,49	0,07	8,4	0,30	24,96	0,55
180	0,32	0,04	5,5	0,20	22,54	0,50
240	0,25	0,04	5,01	0,18	16,77	0,37
300	0,14	0,02	4,03	0,14	14,18	0,31
360	0,7	0,10	3,08	0,11	-----	-----
420	-----	-----	1,65	0,06	-----	-----

\* - **início do processo fotoativado.**

(C<sub>cor</sub>) – concentração do corante.

(C<sub>cor</sub>/C<sub>cor</sub><sup>i</sup>) - normalização da concentração do corante.

Tabela C.5 - Evolução dinâmica da concentração do corante no processo 2,0% La(III)/TiO<sub>2</sub> – UV.

t (minutos)	10 mg.L <sup>-1</sup>		30 mg.L <sup>-1</sup>		50 mg.L <sup>-1</sup>	
	C <sub>cor</sub>	C <sub>cor</sub> /C <sub>cor</sub> <sup>i</sup>	C <sub>cor</sub>	C <sub>cor</sub> /C <sub>cor</sub> <sup>i</sup>	C <sub>t</sub>	C <sub>cor</sub> /C <sub>cor</sub> <sup>i</sup>
0	8,23	1,00	28	1,00	48,93	1,00
2,5	2,91	0,35	19,18	0,69	35,25	0,72
5	3,4	0,41	17,92	0,64	35,56	0,73
7,5	3,22	0,39	17,22	0,62	35,56	0,73
10	3,57	0,43	16,77	0,60	35,42	0,72
15	3,22	0,39	16,1	0,58	33,95	0,69
20	2,91	0,35	16,1	0,58	33,64	0,69
25	2,42	0,29	14,35	0,51	33,32	0,68
30	2,28	0,28	14,67	0,52	34,13	0,70
45	1,65	0,20	13,02	0,47	32,52	0,66
60	1,61	0,20	12,78	0,46	32,2	0,66
*61	<b>1,61</b>	<b>0,20</b>	<b>12,54</b>	<b>0,45</b>	<b>33,01</b>	<b>0,67</b>
75	0,97	0,12	11,66	0,42	32,12	0,66
90	0,38	0,05	11,66	0,42	33,01	0,67
120	0,21	0,03	10,54	0,38	32,03	0,65
180	0,14	0,02	9,66	0,35	31,22	0,64
240	----	----	8,3	0,30	32,03	0,65
300	----	----	6,76	0,24	31,22	0,64
360	----	----	5,85	0,21	31,08	0,64
420	----	----	5,11	0,18	30,59	0,63
480	----	----	4,2	0,15	----	----

\* - **início do processo fotoativado.**

(C<sub>cor</sub>) – concentração do corante.

(C<sub>cor</sub>/C<sub>cor</sub><sup>i</sup>) - normalização da concentração do corante.