



**UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO GRANDE DO NORTE – UERN**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS NATURAIS- PPGCN**  
**MESTRADO EM CIÊNCIAS NATURAIS**

**ADRIENE KELLY GOIS OLIVEIRA**

**APLICAÇÃO DE NANOMATERIAIS À BASE DE TITANATO PARA ADSORÇÃO E  
FOTODEGRADAÇÃO DE CORANTES**

Mossoró - RN  
2019

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS NATURAIS- PPGCN**

**MESTRADO EM CIÊNCIAS NATURAIS**

**ADRIENE KELLY GOIS OLIVEIRA**

**APLICAÇÃO DE NANOMATERIAIS À BASE DE TITANATO PARA ADSORÇÃO E  
FOTODEGRADAÇÃO DE CORANTES**

Trabalho de dissertação apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais-PPGCN do Mestrado em Ciências Naturais, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências Naturais.

Orientador: Dr. Vinícius Patrício da Silva Caldeira (UERN)

Coorientador: Dr<sup>a</sup>. Adriana Paula Batista dos Santos (UERN)

Mossoró - RN  
2019

© Todos os direitos estão reservados a Universidade do Estado do Rio Grande do Norte. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do(a) autor(a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei n° 9.279/1996 e Direitos Autorais: Lei n° 9.610/1998. A mesma poderá servir de base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu(a) respectivo(a) autor(a) sejam devidamente citados e mencionados os seus créditos bibliográficos.

Catálogo da Publicação na Fonte.  
Universidade do Estado do Rio Grande do Norte.

G616a Gois Oliveira, Adriene Kelly  
APLICAÇÃO DE NANOMATERIAIS À BASE DE  
TITANATO PARA ADSORÇÃO E FOTODEGRADAÇÃO  
DE CORANTES. / Adriene Kelly Gois Oliveira. Mossoró/RN,  
2019. 84p.

Orientador(a): Profa. M<sup>a</sup>. Vinícius Patrício da Silva  
Caldeira.

Dissertação (Mestrado em Programa de Pós-Graduação  
em Ciências Naturais). Universidade do Estado do Rio  
Grande do Norte.

1. Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais  
Corantes; adsorção; fotodegradação; nanomateriais de  
titanato. I. Silva Caldeira, Vinícius Patrício da. II.  
Universidade do Estado do Rio Grande do Norte. III. Título.

O serviço de Geração Automática de Ficha Catalográfica para Trabalhos de Conclusão de Curso (TCC's) foi desenvolvido pela Diretoria de Informatização (DINF), sob orientação dos bibliotecários do SIB-UERN, para ser adaptado às necessidades da comunidade acadêmica UERN.

**ADRIENE KELLY GOIS OLIVEIRA**

**APLICAÇÃO DE NANOMATERIAIS À BASE DE TITANATO PARA ADSORÇÃO E FOTODEGRADAÇÃO DE CORANTES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais-PPGCN da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte como requisito obrigatório para a conclusão e obtenção do título de Mestra em Ciências. Naturais.

Mossoró, 26 de março de 2019

**BANCA EXAMINADORA**

---

Orientador: Prof. Dr. Vinícius Patrício da Silva Caldeira - UERN

---

Coorientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Adriana Paula Batista dos Santos - UERN

---

Prof. Dr. Luiz Di Souza – UERN

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Anne Gabriella Dias Santos – UERN

---

Prof. Dr. Daniel Freitas Freire Martins – UFRSA

A Deus, meus pais, família, amigos e professores.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço:

Primeiramente à Deus, detentor de todo o conhecimento e sabedoria, dono de toda a ciência;

Em segundo lugar, minha mãe, dona Maria Vênus, pelo seu amor e apoio em todo o tempo e de todas as formas;

Ao professor Vinicius Patrício e à professora/técnica Adriana Paula, pela orientação desempenhada com tanta responsabilidade, compromisso e encorajamento;

Aos professores Anne Gabriela e Luiz Di Souza pelo apoio, encorajamento e sugestões para o aprimoramento deste trabalho;

Aos professores convidados para compor a banca, pela disponibilidade e gentileza em fazer parte da mesma;

Ao professor Geraldo Luz, assim como à Universidade do Estado do Piauí (UESPI) e o Laboratório de Biotecnologia e Catálise (LABIOCAT), pelo suporte para análises e testes fotocatalíticos;

À Universidade Federal do Ceará (UFC), pela análise disponibilizada na Central Analítica;

Ao laboratório de Análises Magnéticas e Ópticas (LAMO<sub>p</sub>), bem como, ao Centro de Síntese e Análise de Materiais Avançados (CSAMA), pelas análises estruturais, em especial à Jesyka Guedes e Wesley Paiva, que realizaram as mesmas;

Ao Laboratório de Catálise, Ambiente e Materiais (LACAM), por todo o suporte técnico, assim como, pelo apoio da equipe que o compõe, em especial, aos meus amigos Bianca Moreira, Ana Cláudia e Rafael Barbalho, pela ajuda nos testes de adsorção e fotocatalise e à Kaline Amorim, pela realização das análises termogravimétricas;

Aos meus amigos e irmãos em Cristo, Filipe de Souza e Jonas Alves, pela revisão do abstract;

Ao Programa de Mestrado em Ciências Naturais (MCN) e à Universidade do Estado do Rio Grande do Norte (UERN), pela oportunidade de realização deste trabalho;

Aos demais amigos e familiares;

Por último, mas não menos importante, à igreja do Senhor, por sempre me cobrir de orações durante essa árdua jornada.

## **Epígrafe**

As investigações científicas revelam novas maneiras com as quais Deus trabalha e nos trazem revelações mais profundas do total desconhecido.

Maria Mitchell

## RESUMO

Os efluentes contendo corantes orgânicos são preocupantes, devido ao fato de serem tóxicos e recalcitrantes. Sendo necessário o desenvolvimento de novas tecnologias para a sua remoção. Para isto, a adsorção/fotodegradação por nanomateriais de titanato de sódio é eficiente, pois estes possuem alta área específica, espaços entre as camadas, taxas de transferência de carga interfaciais eficientes e semicondutividade. Assim, o presente trabalho teve por objetivo sintetizar nanomateriais de titanato de sódio puros e dopados e estudar seu uso para a remoção de poluentes orgânicos do meio aquoso. Os materiais foram sintetizados através do método hidrotérmico, sem o uso de templates, utilizando  $\text{TiO}_2$  como material de partida em meio alcalino (NaOH 10M). Para a obtenção do material dopado foi acrescentado  $\text{NH}_4\text{Cl}$  durante a síntese. Os materiais tiveram suas propriedades estruturais, morfológicas, térmicas e ópticas determinadas e posteriormente foram testados na adsorção e na fotocatalise de corantes orgânicos. As microscopias eletrônicas de varredura exibiram a formação de morfologia fibrilar para todos os materiais sintetizados. O DRX indicou a formação de quatro fases cristalográficas de titanatos lamelares, majoritariamente de titanato dissódico, de simetria monoclínica. Os espectros de reflectância, mostraram que não houve estreitamento da energia de gap para o material dopado, indicando assim, que a dopagem não foi bem-sucedida. Assim, os resultados mostram que houve a formação de nanomateriais de titanato. Os testes com azul de metileno mostraram promissora adsorção dos materiais obtidos em relação ao óxido de partida, apresentando até 95% de remoção do corante em 60 min. Os testes com Rodamina B, além da capacidade adsortiva elevada, apresentaram foto-atividade na região UV promovendo 94,6% da remoção do corante. Os testes com vermelho de metila e alaranjado de metila mostraram que para estes, não houve significativa adsorção, devido a natureza aniônica dos mesmos, sendo 17,8% para o vermelho de metila e 6,33% para o alaranjado de metila. Diante disto, pode-se concluir que é pertinente o estudo destes materiais e suas possíveis aplicações em tratamentos ambientais, pois os resultados obtidos neste trabalho indicam que os mesmos são promissores para remediação de ecossistemas aquáticos contaminados por poluentes orgânicos, podendo assim, beneficiar a saúde do homem e de organismos aquáticos.

**Palavras-chave:** Corantes; adsorção; fotodegradação; nanomateriais de titanato.

## ABSTRACT

The effluents containing organic dyes are worrisome due to the fact that they are toxic and recalcitrant. It is necessary to develop new technologies for their removal. For this, adsorption / photodegradation by nanomaterials of sodium titanate is efficient, since these have high specific area, spaces between layers, efficient interfacial charge transfer rates and semiconductivity. Thus, the present work aimed to synthesize pure and doped sodium titanate nanomaterials and to study their use for the removal of organic pollutants from the aqueous medium. The materials were synthesized by the hydrothermal method, without the use of templates, using  $\text{TiO}_2$  as a starting material in alkaline medium (10M NaOH). To obtain the doped material  $\text{NH}_4\text{Cl}$  was added during the synthesis. The materials had their structural, morphological, thermal and optical properties determined and were later tested on adsorption and photocatalysis of organic dyes. Scanning electron microscopy exhibited the formation of fibrillar morphology for all synthesized materials. The XRD indicated the formation of four crystallographic phases of lamellar titanates, mostly disodium titanate, of monoclinic symmetry. The reflectance spectra showed that there was no narrowing of the gap energy to the doped material, thus indicating that doping was not successful. Thus, the results show that there was formation of titanate nanomaterials. The methylene blue tests showed promising adsorption of the materials obtained with respect to the starting oxide, with up to 95% dye removal in 60 min. The tests with Rhodamine-B, besides the high adsorption capacity, showed photoactivity in the UV region, promoting 94.6% of the dye removal. The tests with methyl red and orange of methyl showed that for these, there was no significant adsorption due to their anionic nature, being 17.8% for methyl red and 6.33% for methyl orange. In view of this, it can be concluded that the study of these materials and their possible applications in environmental treatments is pertinent, since the results obtained in this work indicate that they are promising for the remediation of aquatic ecosystems contaminated by organic pollutants and can thus benefit the health of man and of aquatic organisms.

**Keywords:** Dyes; adsorption; photodegradation; titanate nanomaterials.

## LISTA DE SIGLAS

**AdM:** Alaranjado de metila;

**ANA:** Agência Nacional das águas;

**AzM:** Azul de metileno;

**C<sub>f</sub>:** concentração final;

**C<sub>i</sub>:** concentração inicial

**CONAMA:** Conselho Nacional do Meio Ambiente;

**DRX:** Difração de Raios-x;

**DTG:** Termogravimetria Derivada;

**ICSD:** *Inorganic Crystal Structure Database*;

**MEV:** Microscopia Eletrônica de Varredura;

**N-TTNT:** Nanotubos de titanato dopados com hidróxido de amônio;

**ONU:** Organização das Nações Unidas;

**q:** capacidade de adsorção no equilíbrio;

**RoB:** Rodamina B;

**TG:** Termogravimetria;

**TiO<sub>2</sub>:** Dióxido de titânio;

**TTNF1:** Nanofitas de titanato de sódio sintetizadas em 72 horas;

**TTNF2:** Nanofitas de titanato de sódio sintetizadas em 96 horas;

**TTNF3:** Nanofitas de titanato de sódio sintetizadas em 120 horas;

**TTNT:** Nanotubos de titanato;

**VM:** Vermelho de Metila;

**WWAP:** *World Water Assessment Programme;*

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Distribuição de água no planeta.....	21
Tabela 2. Picos de reflexão do dióxido de titânio (TiO <sub>2</sub> ). .....	62
Tabela 3. Parâmetros estruturais do TiO <sub>2</sub> , obtidos pelo refinamento automático, pela técnica Rietveld usando utilizando os dados de difração de raios-X.....	62
Tabela 4. Estruturas químicas propostas para o TTNT e seus respectivos parâmetros de rede.....	64
Tabela 5. Quantificação das etapas de perda de massa obtidas da curva TG.....	66

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Percentual de água doce por região hidrográfica.....	22
<b>Figura 2.</b> Poluição da água causada por indústrias têxteis de vários países. ....	26
<b>Figura 3.</b> Perda maciça de corantes globais nas águas residuais. ....	27
<b>Figura 4.</b> Rio Ipojuca no trecho da cidade (esquerda) e o Canal de água pluvial de Caruaru/PE (direita), exibindo coloração azul, devido ao despejo de efluentes contendo corantes. ....	28
<b>Figura 5.</b> Estrutura química do Azul de Metileno.....	31
<b>Figura 6.</b> Estrutura química da Rodamina-B.....	31
<b>Figura 7.</b> Estrutura química do vermelho de metila. ....	32
<b>Figura 8.</b> Estrutura química do alaranjado de metila. ....	32
<b>Figura 9.</b> Corte de um sorvente, indicando seus poros e os processos de adsorção e absorção. ....	34
<b>Figura 10.</b> (a) Estação de tratamento de efluentes têxteis no município de São Gabriel da Palha-ES que utiliza o sistema físico carvão ativado como tratamento secundário. (b) Lodo seco proveniente da transferência de fase oriunda do sistema.....	36
<b>Figura 11.</b> Representação esquemática para a formação de camadas de adsorvato segundo o processo de adsorção por quimissorção e/ou fisissorção.....	38
<b>Figura 12.</b> Fotoativação de um semicondutor durante o processo fotocatalítico.....	39
<b>Figura 13.</b> Mecanismo de formação dos nanotubos de titanato de sódio.....	44
<b>Figura 14.</b> Modelo do mecanismo microscópico de formação dos nanotubos e nanofitas de titanato.....	44
<b>Figura 15.</b> Modelo do mecanismo microscópico de formação dos nanotubos de titanato de sódio e sua transformação em nanofitas de titanato de sódio.....	45
<b>Figura 16.</b> Mecanismo geral da degradação fotocatalítica de compostos corantes orgânicos utilizando nanomateriais à base de TiO <sub>2</sub> . ....	46
<b>Figura 17.</b> Esquema que ilustra todas as etapas e parâmetros de sínteses hidrotérmica alcalina utilizadas no trabalho. ....	50
<b>Figura 18.</b> Imagens do reator fotocatalítico utilizado para os testes com AzM, VM e AdM. .	52
<b>Figura 19.</b> Resultados de adsorção do AzM, utilizando solução de AzM com concentração inicial de 10 ppm em função do tempo para 20 e 50 mg de TTNT (a). Resultados de adsorção do AzM, utilizando solução de AzM com concentração inicial de 20 ppm em função do tempo para 20 e 50 mg de TTNT (b). ....	54
<b>Figura 20.</b> Esquema representativo dos testes fotocatalíticos com o corante azul de metileno.....	55
<b>Figura 21.</b> Esquema representativo dos testes fotocatalíticos com o corante Rodamina B.	56
<b>Figura 22.</b> Esquema representativo dos testes fotocatalíticos com os corantes alaranjado de metila e vermelho de metila. ....	57
<b>Figura 23.</b> Imagens de MEV do TiO <sub>2</sub> (a), ampliado 5.000 vezes (b) parte em destaque na imagem ao lado ampliada 50.000 vezes (c). ....	58
<b>Figura 24.</b> Imagens de MEV do TTNT, ampliado 65.000 vezes (a), e 200.00 vezes (b).....	59
<b>Figura 25.</b> Imagens de MEV do N-TTNT, ampliado 65.000 (a) e 200.000 vezes (b). ....	59
<b>Figura 26.</b> Imagens de MEV da TTNF1, ampliado 65.000 vezes e 200.000 vezes (b). ....	60
<b>Figura 27.</b> Imagens de MEV da TTNF2, ampliado 65.000 vezes (a) e 200.000 vezes (b)....	60
<b>Figura 28.</b> Imagens de MEV da TTNF3, ampliado 65.000 vezes (a) e 200.000 vezes (d)....	60
<b>Figura 29.</b> Difratoograma da titânia anatase de partida. ....	61
<b>Figura 30.</b> Refinamento estrutural de TiO <sub>2</sub> , apresentando uma única fase anatase.....	62

<b>Figura 31.</b> Difractogramas de Raios-X das amostras do TTNT nas fases cristalinas $\text{Na}_2\text{O}_3\text{Ti}_{1.25}$ ■; $\text{H}_2\text{O}_7\text{Ti}_3$ ▲; $\text{Na}_2\text{O}_{19}\text{Ti}_9$ ●; e $\text{Na}_2\text{O}_7\text{Ti}_3^*$ .....	63
<b>Figura 32.</b> Difractogramas de Raios-X da amostra de $\text{TiO}_2$ em comparação com as amostras de TTNT, N-TTNT, TTNF1, TTNF2 e TTNF3. ....	64
<b>Figura 33.</b> Curvas de TG e DTG das amostras (A) $\text{TiO}_2$ ; (B) TTNT; (C) N-TTNT; (D) TTNF3; (E) TTNF2 e (F) TTNF1.....	66
<b>Figura 34.</b> Espectroscopia de reflectância do Uv-Vis para o $\text{TiO}_2$ , TTNT, TTNF3 e N-TTNT. ....	68
<b>Figura 35.</b> Resultados de adsorção e fotocatalise do AzM, utilizando solução de 10ppm e 100 mg dos catalisadores $\text{TiO}_2$ , TTNT e a TTNF3.....	69
<b>Figura 36.</b> Percentual de remoção (%) do AzM em função do tempo, utilizando solução de 10 ppm e 100 mg dos catalisadores $\text{TiO}_2$ , TTNT e a TTNF3. ....	69
<b>Figura 37.</b> Concentração (10ppm) de AzM, em função do tempo, para 20 mg dos catalisadores $\text{TiO}_2$ , TTNT, N-TTNT e TTNF3.....	70
<b>Figura 38.</b> Percentual de remoção (%) de AzM, com concentração inicial de 10 ppm em função do tempo para 20 mg dos catalisadores $\text{TiO}_2$ , TTNT, N-TTNT e TTNF3.....	70
<b>Figura 39.</b> Concentração de AzM após 60 min de reação para os diferentes fotocatalisadores utilizados.....	72
<b>Figura 40.</b> Espectros de absorção UV-Vis das amostras de $\text{TiO}_2$ , TTNT, N-TTNT e TTNF3. ....	72
<b>Figura 41.</b> Concentração (10ppm) de RoB em função do tempo, para os testes realizados com 50 mg de $\text{TiO}_2$ , TTNT, N-TTNT e TTNF3.....	73
<b>Figura 42.</b> Resultados do percentual de de remoção (%) do RoB, com concentração inicial de 10 ppm em função do tempo para os testes realizados com 50 mg de $\text{TiO}_2$ , TTNT, N-TTNT e TTNF3.....	73
<b>Figura 43.</b> Percentual de adsorção para o corante AzM, RoB, VM e AdM, em 30 minutos, utilizando TTNT como adsorvente, ao lado estão apresentadas as estruturas químicas dos corantes. ....	74

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	17
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	19
2.1. OBJETIVO GERAL.....	19
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	19
<b>3. REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	21
3.1. DISTRIBUIÇÃO DE ÁGUA NO PLANETA .....	21
3.2. DISPONIBILIDADE, DISTRIBUIÇÃO E ESCASSEZ DE ÁGUA EM ALGUMAS REGIÕES DO BRASIL .....	21
3.3. QUALIDADE DA ÁGUA DOCE NO BRASIL.....	22
3.4. CONTAMINAÇÃO DE ECOSISTEMAS AQUÁTICOS PELO SETOR INDUSTRIAL ...	25
3.5. CARACTERÍSTICAS E POLUIÇÃO DE CORANTES ORGÂNICOS .....	29
3.6. PROCESSOS PARA A REMOÇÃO DE CORANTES EM EFLUENTES.....	33
3.7. PROCESSOS DE SORÇÃO.....	33
3.8. ADSORÇÃO .....	35
3.9. TIPOS DE ADSORÇÃO.....	36
3.10. FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.....	38
3.11. DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO <sub>2</sub> ).....	40
3.12. NANOMATERIAIS À BASE DE TITÂNIO .....	41
<b>3.12.1. Nanofitas de titanato de sódio (TTNF)</b> .....	41
<b>3.12.2. Nanotubos de titanato de sódio (TTNT)</b> .....	42
3.13. MECANISMO DE FORMAÇÃO DOS NANOTUBOS DE TITANATO DE SÓDIO .....	43
3.14. USO DE TTNT E TTNF EM PROCESSOS DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA ...	46
3.15. DOPAGEM COM NITROGÊNIO.....	47
<b>4. METODOLOGIA</b> .....	49
4.1. MATERIAIS E MÉTODOS.....	49
4.2. SÍNTESES DAS NANOESTRUTURAS DE TITANATO DE SÓDIO .....	49
4.3. CARACTERIZAÇÕES.....	50
4.4. TESTES DE ADSORÇÃO E FOTOCATÁLISE.....	52
<b>4.4.1. Teste de adsorção e fotocatalise com azul de metileno</b> .....	53
<b>4.4.2. Teste de adsorção/fotodegradação da Rodamina B</b> .....	55
<b>4.4.3. Teste de adsorção de vermelho de metila e alaranjado de metila</b> .....	56
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	58
5.1. CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS .....	58
<b>5.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</b> .....	58

<b>5.1.2. Difração de Raios-X (DRX)</b> .....	61
<b>5.1.3. Análises Termogravimétricas (TG/DTG)</b> .....	65
<b>5.1.4. Determinação da Energia de Gap (<math>E_{gap}</math>)</b> .....	67
<b>5.2. APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE CORANTES VIA ADSORÇÃO E FOTOCATÁLISE</b> ...	68
<b>5.2.1. Teste de adsorção e fotocatalise</b> .....	68
<b>5.2.2. Testes de Adsorção</b> .....	74
<b>6. CONCLUSÃO</b> .....	76

## 1. INTRODUÇÃO

A água doce disponível no planeta é utilizada para diversas atividades básicas do cotidiano e produção industrial. Entretanto, dados coletados pela *World Water Assessment Programme* (WWAP, 2014), indicam que a escassez e poluição de recursos hídricos tem se tornado cada vez mais grave e tende a piorar nas próximas décadas. Corroborando essas informações, de acordo com Castelo (2018), o contexto de crescimento econômico para o uso da água pela indústria corresponde à 20 % das retiradas globais.

Para Fagnani *et al.*, (2013), a indústria têxtil é uma das que utiliza maior volume de água e possui alta taxa de poluição. Vários processos de produção têxtil, tais como limpeza, lavagem, tingimento, branqueamento, colagem e acabamento, consomem elevados volumes de água doce, levando ao descarte de grandes volumes de efluentes, geralmente de cor intensa, alta concentração de compostos orgânicos e grandes variações na composição (CHEN, 2016). Além disso, segundo Vinu e Madras (2009), no descarte de 700 mil toneladas de efluentes contendo 10 mil tipos de corantes, cerca de 10% à 15% foram despejados sem tratamentos físicos e químicos adequados.

Entre os mais variados resíduos presentes nos efluentes descartados pela indústria têxtil, merece especial atenção os corantes sintéticos, (GUARATINI; ZANONI, 2000 e FAGNANI *et al.*, 2013) tais como, o azul de metileno (AzM) e rodamina B (RoB). Pois eles, além de apresentarem toxicidade são substâncias recalcitrantes e devido sua baixa taxa de fixação, soltam-se das fibras dos tecidos durante a lavagem, colorindo o efluente e, conseqüentemente, contaminando o ambiente no qual é descartado podendo ainda provocar o fenômeno de eutrofização, causando grande prejuízo à vida aquática (GUARANI; ZANONI, 2000; GARCIA-MONTANA, 2008; AKPAN E HAMEED, 2009; KOSWOJO *et al.*, 2010 e MEROUANI, 2010). Outro conjunto de corantes ainda mais preocupante, são os corantes azoicos, à semelhança do vermelho de metila e o alaranjado de metila. Estes, apresentam grupos azo mutagênicos e carcinogênicos em sua estrutura química, sendo assim, são nocivos ao homem e aos organismos aquáticos. Além disso, também, são ambientalmente recalcitrantes. (GUARANI; ZANONI, 2000; COSTA, 2009 e GENG *et al.*, 2015).

Diante do exposto, é necessária a utilização de técnicas adequadas para o tratamento dos efluentes gerados pela indústria têxtil, antes do descarte. Segundo Schwarz *et al.*, (2015), o uso de nanomateriais de titanato mostram-se promissores para o tratamento de efluentes contaminados por corantes orgânicos sintéticos, que envolvam etapas de adsorção, tal como, a fotocatalise heterogênea (Affam e Chaudhuri, 2013). Para isso, Lai, (2014), diz que, os nanomateriais à base de  $\text{TiO}_2$ , tais como, os nanotubos e nanofitas de titanato de sódio, têm sido amplamente estudados como os mais promissores fotocatalisadores para remediação ambiental, sendo eficientes na purificação de ar e água, degradação de metais pesados e remediação de resíduos perigosos. Além disso, os mesmos são semicondutores, o que proporcionam uma melhor eficiência fotocatalítica (NATARAJAN, 2013).

Entre os diversos nanomateriais de titânio, os nanotubos de titanato (TTNTs) tem atraído a atenção de diversos pesquisadores, em virtude de sua elevada área superficial específica, alto volume de poros, canais nanoscópicos unidimensionais, espaços entre as camadas, taxas de transferência de carga interfaciais eficientes e método de síntese barato. Tais vantagens os tornam promissores como fotocatalisadores (DONG *et al.*, 2012). Porém, apesar de todas as vantagens destes materiais, seu precursor, o  $\text{TiO}_2$ , possui limitação quanto à atividade fotocatalítica, pois ele atua apenas na faixa ultravioleta abaixo de 387 nm (NASIRIAN, 2017), o que confere aos nanomateriais sintetizados a partir deste, a mesma limitação. Contudo, essa desvantagem pode ser remediada pelo processo de dopagem com nitrogênio, pois tal elemento demonstrou melhorar a atividade fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$  e dos nanotubos e nanofitas de titanato de sódio, em regiões de luz visível (OLYA, 2015). Além disso, tem sido comprovada maior eficiência em nanotubos de titanato dopados com nitrogênio, no que diz respeito à fotodegradação de corantes orgânicos sintéticos (Hu, 2013).

Diante dessa problemática, é importante desenvolver tecnologias alternativas, que sejam viáveis economicamente e que garantam a resolução ou minimização do problema, ou seja, a remoção ou degradação de poluentes aquáticos, afim de que, os efluentes industriais sejam tratados e descartados sem causar problemas a saúde e danos ambientais e sociais. Para tal, os nanomateriais de titanato são uma alternativa promissora, uma vez que, possuem propriedades físicas e químicas adequadas à remoção de corantes orgânicos sintéticos através de técnicas de adsorção e fotocatalise.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. OBJETIVO GERAL

Sintetizar, caracterizar e aplicar nanomateriais de titanato de sódio puros e dopados com nitrogênio na adsorção e fotocatalise de corantes orgânicos.

### 2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar nanotubos e nanofitas de titanato de sódio (TTNT's e TTNF's), por método hidrotérmico alcalino, livre de direcionadores orgânicos;
- Realizar o procedimento de dopagem com composto nitrogenado, afim de obter nanotubos de titanato de sódio dopados com nitrogênio (N-TTNT);
- Caracterizar os materiais sintetizados através de Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise Térmica (TG/DTG);
- Aplicar os TTNT's, os N-TTNT's e as TTNF's em testes de adsorção e fotocatalise dos corantes Azul de metileno (AzM), Rodamina-B (RB), utilizando Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Visível para monitoramento;
- Verificar a eficiência de cada nanomaterial sintetizado como catalisador em comparação com seu precursor o dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) na fase anatase;
- Examinar a influência da temperatura e tempo de tratamento hidrotérmico nos materiais sintetizados;
- Comparar entre si a eficiência adsortiva e fotocatalítica dos catalisadores utilizados;

- Submeter os corantes de natureza aniônica, vermelho de metila (VM) e alaranjado de metila (AIM) a testes de adsorção, utilizando como adsorvente, o catalisador que apresentou melhor comportamento adsortivo nos testes anteriores;
- Verificar como a estrutura e natureza iônica dos corantes e dos catalisadores afetam os processos de adsorção e fotocatalise.

### 3. REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1. DISTRIBUIÇÃO DE ÁGUA NO PLANETA

A terra possui singularidade em relação aos demais planetas conhecidos no universo. A principal condição para tal, é a existência de água, o que confere ao mesmo a designação de planeta azul, pois 70% de sua superfície é composta pelo líquido da vida. Contudo, apesar da abundância de água presente no planeta, somente aproximadamente 3% é doce e apenas 0,4% deste percentual está facilmente disponível (CASTELO, 2018), como apresentado na Tabela 1.

Tabela 1. Distribuição de água no planeta.

<b>Localidade</b>	<b>Porcentagem (%)</b>
Oceanos	97,2
Calotas Geleiras / Glaciares	2,0
Águas Subterrâneas	0,62
Lagos de água doce	0,009
Mares Internos / Lagos Salgados	0,008
Atmosfera	0,001
Rios	0,0001

Fonte: <https://worldwaterreserve.com/water-crisis/percentage-of-drinkable-water-on-earth/>

#### 3.2. DISPONIBILIDADE, DISTRIBUIÇÃO E ESCASSEZ DE ÁGUA EM ALGUMAS REGIÕES DO BRASIL

De acordo com a Agência Nacional de Águas – ANA, o Brasil possui cerca de 12 % da disponibilidade da água doce do planeta, mas esta água não é distribuída de forma equilibrada nas 12 regiões hidrográficas do país. Por exemplo, a região Norte dispõe de 80 % da água disponível e representa apenas 5% da população brasileira. Já as regiões próximas ao Oceano Atlântico correspondem à 45% da população e dispõe de menos de 3% dos recursos hídricos do país. Assim como pode ser observado na Figura 1, a água doce é regionalmente mal distribuída ao longo do território brasileiro. E ainda por cima, muitas regiões que já sofrem com pouca disponibilidade de água, tem sua situação agravada nas estações de seca, tal como, as regiões de sequeiro localizadas no Nordeste (ZHANG, 2016).

**Figura 1.** Percentual de água doce por região hidrográfica.

### As 12 Regiões Hidrográficas Brasileiras



Fonte: <http://www3.ana.gov.br/porta/ANA/panorama-das-aguas/divisoes-hidrograficas>.

### 3.3. QUALIDADE DA ÁGUA DOCE NO BRASIL

No que diz respeito a qualidade da água doce em território brasileiro, o relatório de conjuntura dos recursos hídricos do Brasil disponibilizado pela Agência Nacional das Águas – ANA (2013) relata a média do índice de qualidade das águas nos pontos de coleta em 17 estados do país:

Observou-se condição ótima em 6%, boa em 76%, regular em 11%, ruim em 6% e péssima em 1% dos pontos de monitoramento. Águas com condições ótima, boa e regular são próprias para o abastecimento público sem (ótima) tratamento ou após tratamento convencional. Águas ruins ou péssimas são impróprias para o abastecimento público e necessitam de tratamentos mais avançados e estão localizadas em corpos hídricos que atravessam áreas urbanas densamente povoadas. Quando considerados apenas os 148 pontos de monitoramento dessas áreas, o percentual de pontos péssimos sobe para 12% e de ruins, para 32%. Entre as bacias que apresentaram mais número de pontos com melhorias (entre 2001 e 2011) estão as bacias do Tietê (34% dos pontos) e do Paraíba do Sul (24%), em ambos os casos a razão da melhora são investimentos em coleta e tratamento de esgoto.

O secretário-geral<sup>1</sup> da ONU (2009), relata que a água de má qualidade para consumo, o saneamento básico deficiente e a falta de condições de higiene, são fatores responsáveis pela morte de dois milhões de pessoas anualmente. Sendo que,

<sup>1</sup> KI-MOON, B. Ban Ki-moon diz que combater a mudança climática é "questão moral". **Revista Visão**

quase um quinto (400 milhões) desse valor deve-se a má qualidade da água. Tal informação condiz com o fato de que a água doce acessível ao homem, tem sido cada vez mais contaminada em decorrência da poluição antrópica. Sendo assim, são necessárias medidas governamentais para o monitoramento e tratamento das mesmas.

Com base nessa problemática, a Resolução CONAMA 01/86 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2009), diz que é possível considerar o impacto ambiental como qualquer alteração das propriedades físicas, químicas e biológicas do meio ambiente causada por qualquer forma de matéria ou energia resultante das atividades humanas. No caso de ambientes aquáticos a resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011, classifica os corpos d'água e as diretrizes ambientais para o seu enquadramento e estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências necessárias.

Mediante o aparato de leis que limitam a descarga de efluentes nos recursos hídricos, pode-se deduzir que a poluição aquática está diretamente relacionada a ações antrópicas. Pois o homem tem despejado resíduos provenientes de esgotos domésticos e industriais diretamente nos recursos hídricos acessíveis. No caso da descarga de efluentes contendo corantes orgânicos, a resolução indica os parâmetros que tem seus valores alterados pela presença dos mesmos. Tais parâmetros, são apresentados na Tabela 2, onde podemos ver os mais relevantes em destaque. Dessa forma, além da mudança na coloração, há o aumento da demanda química de oxigênio (DQO) e concentração de sólidos dissolvidos, além disso, também ocasionam variação no pH do efluente (CERQUEIRA *et al.*, 2009). Pode ser observada também, a ausência nos valores de alguns destes parâmetros em uma das regiões mais afetadas pelo descarte inadequado de efluentes contendo corantes orgânicos, que é a pernambucana.

---

**Socioambiental: Cultura e sustentabilidade.** Vaticano, 2009. Disponível em: <[http://www.visaosocioambiental.com.br/site/index.php?option=com\\_contenttask=viewid=932Itemid=71](http://www.visaosocioambiental.com.br/site/index.php?option=com_contenttask=viewid=932Itemid=71)>. Acesso em: 01.mai.2017.

Tabela 2. Exigências para lançamentos de efluentes líquidos têxteis diretos e indiretos, em diversas legislações federais e estaduais do Brasil.

Parâmetro	Unidade	Federal	Rio de Janeiro	São Paulo	Santa Catarina	Pernambuco
		Art. 21 Res. CONAMA Nº 20	Diretriz DZ-205	Art. 18 Dec. Nº 8468	Art. 19 Dec. Nº 14.250	Art. 29 Dec. Nº 7.269
pH		5,0-9,0		5,0-9,0	6,0-9,0	5,0-9,0
Temperatura	°C	< 40		< 40	< 40	< 40
Material Sedimentável	mL/L	1,0		1,0	< 1,0	< 1,0
Material Flutuante	mg/L	ausente				ausente
DBO <sub>5,20</sub>	mg/L			60 (4)	60	
Red. DBO <sub>5,20</sub>	%			80	80	
Carga ≤ 100 kg/d	%		70 (5)			
Carga > 100 kg/d	%		90 (5)			
DQO	mg/L		200 (6)			
P, total	mg/L				1,0 (1)	
N-NH <sub>4</sub>	mg/L	5,0				
Fe	mg/L	15		15	15	
As	mg/L	0,5		0,2	0,1	
Ba	mg/L	5,0		5,0	5,0	
B	mg/L	5,0		5,0	5,0	
Cd	mg/L	0,2		0,2	0,1	
Pb	mg/L	0,5		0,5	0,5	
Cr VI	mg/L	0,5		0,1	0,1	
Cr III	mg/L	2,0				
Cu	mg/L	1,0		1	0,5	
Cr total	mg/L			5	5	
Ni	mg/L	2,0		2	1	
Ag	mg/L	0,1		0,02	0,002	
Se	mg/L	0,05		0,05	0,002	
Zn	mg/L	5,0		5	1	
F <sup>-</sup>	mg/L	10,0		10	10	
CN <sup>-</sup>	mg/L	0,2		0,2	0,2	
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	mg/L	1,0				
S <sup>2-</sup>	mg/L	1,0			1	
OG mineral	mg/L	50		100	20 (2) 30 (3)	
Fenóis	mg/L	0,5		0,5	0,2	
Tricloro-eteno	mg/L	1,0			1,0	
Tetracloro-eteno	mg/L	1,0			1,0	
Tetracloro-metano	mg/L	1,0			1,0	
Dicloro-eteno	mg/L	1,0			1,0	

(1) Limite máximo para lançamentos em trechos de corpos de água contribuintes de lagoas, lagunas e estuários.

(2) Óleos minerais.

(3) Óleos vegetais e gorduras animais.

(4) O valor da DBO<sub>5,20</sub> não deve ultrapassar 60 mg/L ou a redução deve ser de 80 %.

(5) A redução mínima de DBO<sub>5,20</sub> exigida depende da carga orgânica gerada.

(6) O valor de DQO vale somente para indústrias têxteis.

Fonte: Companhia Pernambucana do Meio Ambiente, 2001.

### 3.4. CONTAMINAÇÃO DE ECOSSISTEMAS AQUÁTICOS PELO SETOR INDUSTRIAL

O crescimento populacional no século XXI agregado ao estilo de vida urbanizado, leva à um maior desenvolvimento do setor industrial, uma vez que, a maior parte da população consome produtos gerados pelas indústrias. Portanto, o aumento de consumidores e usuários de produtos acarreta no contínuo aumento da demanda de produção e conseqüentemente, na utilização de maiores quantidades de água, pelas indústrias que a utiliza em seus respectivos processos de produção. A *World Water Assessment Programme (WWAP)*, relatou em 2014, que o setor industrial é responsável por cerca de 20% das retiradas globais de água. O que corrobora com a afirmativa de Chen e Hu, em 2014, de que “a escassez de água é ainda mais agravada pela incompatibilidade, especialmente, entre a distribuição dos recursos hídricos e das atividades industriais e a população. ”

São vários os setores indústrias que usam água. Contudo, o volume de água utilizado, varia de acordo com os processos de produção empregados, o que depende dos produtos fabricados. Na Tabela 3, há dados disponibilizados pela gerente de outorga da superintendência de recursos hídricos<sup>2</sup>, em 2010, mostrando o exacerbado volume de água utilizado pelo setor têxtil, que ultrapassa significativamente o volume de água utilizado por outros setores industriais que também estão entre os maiores consumidores de água no mundo.

Tabela 3. Tipos de indústrias e volume de água usado por tonelada de produto fabricado.

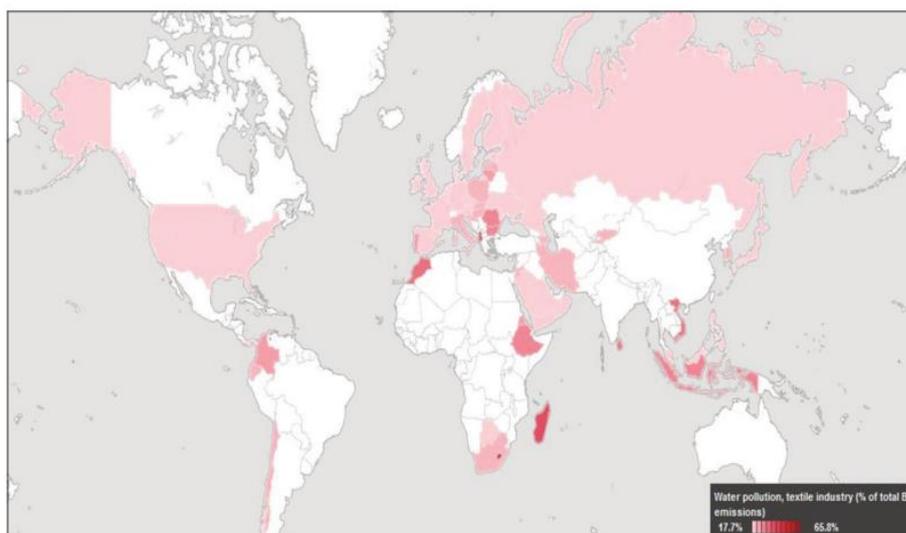
<b>Tipos de indústria</b>	<b>Consumo de água (m<sup>3</sup>)</b>
Saboarias	2 m <sup>3</sup> /ton
Matadouros	3 m <sup>3</sup> /ton
Fábrica de conservas	20 m <sup>3</sup> /ton
Curtumes	55 m <sup>3</sup> /ton
Lavanderias	100 m <sup>3</sup> /ton
Papel	250 m <sup>3</sup> /ton
<b>Têxtil</b>	<b>1.000 m<sup>3</sup>/ton</b>

Fonte: E. Matyjas e E. Rybicki (2003).

<sup>2</sup> Ana Paula Fiorese, Gerente de outorga. Superintendência de recursos hídricos. 29 de jul de 2010. Disponível em: <<https://pt.slideshare.net/fernandovideo/usos-e-conflitos-por-recursos-hdricos>>. Acesso em: 15.nov.2018.

De acordo com dados fornecidos por Chan *et al.*, (2011), estima-se que as indústrias têxteis de vários países são responsáveis por aproximadamente 17% a 20% da poluição industrial da água em escala global. A Figura 2, apresenta um mapa, onde os territórios de coloração mais escura representam um nível mais elevado de poluição da água, baseado na medida da demanda bioquímica de Oxigênio (DBO). Observando o mapa é possível ver que não há destaques em território nacional, entretanto, o Brasil enfrenta a problemática ambiental do despejo inadequado de corantes (CHAGAS, 2009; MARCELINO, 2013). Com isso, pode-se aferir que, apenas um parâmetro não é suficiente para mensurar o impacto do descarte de corantes orgânicos em ambientes aquáticos, podendo estes corantes passarem despercebidos e persistirem no ambiente sem que as autoridades governamentais possam intervir na situação, uma vez que, não tem ciência de sua existência no meio ambiente.

**Figura 2.** Poluição da água causada por indústrias têxteis de vários países.



Fonte: The World Bank, "Water pollution, têxtil industry (% of total BOD emissions), 2013.

Segundo Twardokus (2004), os maiores consumidores de água doce são os setores agrícolas e industriais, sendo as indústrias têxteis responsáveis pelo consumo de 15% dessa água. O autor ainda diz que:

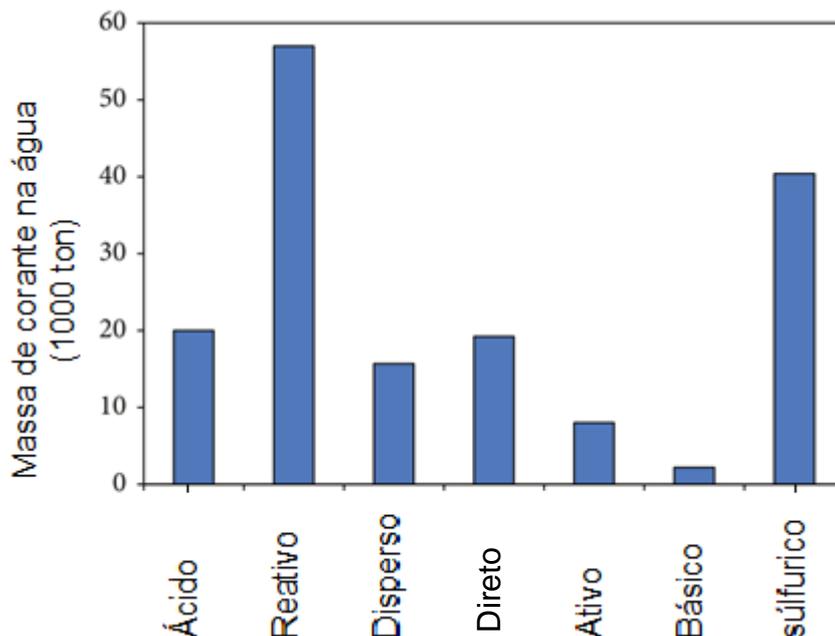
A água é usada na indústria têxtil como meio de transporte para os produtos químicos que entram no processo, bem como para a remoção do excesso daqueles produtos considerados indesejáveis para o substrato têxtil. A maior parte da carga contaminante dos efluentes aquosos contém impurezas inerentes à matéria-prima, tais como os produtos adicionados para facilitar os processos de fiação e tecelagem, produtos químicos auxiliares e corantes eliminados durante as diferentes etapas do acabamento. A quantidade e a

qualidade da carga poluidora se encontram intimamente relacionada com as fibras utilizadas para elaborar os tecidos crus.

No descarte de 700 mil toneladas de efluentes contendo 10 mil tipos de corantes, cerca de 10% a 15% foram despejados sem tratamento físico-químico adequado (VINU; MADRAS, 2009).

Ainda, segundo o levantamento de dados, apresentado na Figura 3, Lai *et al* (2014), estima que, os corantes reativos são os mais presentes, sendo descartadas 57 mil toneladas deles, em virtude de sua baixa taxa de fixação. Pois, corantes reativos possuem taxas de fixação bastante baixas e de acordo com Epolito (2005), a taxa de fixação é influenciada pela amplitude da hidrólise do corante, o que significa a consequente vulnerabilidade dos corantes reativos à hidrólise durante o tingimento (LAI *et al.*, 2014).

**Figura 3.** Perda maciça de corantes globais nas águas residuais.



Fonte: VANHULLE *et al.*, 2008.

Um exemplo regional da problemática gerada pelo despejo de efluentes contaminados por corantes são as fábricas de tecido Jeans localizadas no Agreste pernambucano (região de caruaru), onde durante o processo de tingimento o corante não se fixa totalmente na malha, fazendo com que durante a lavagem, boa parte dele seja transferido para a água. Sendo que, o efluente, mais tarde é despejado nos recursos hídricos da região gerando sérios problemas ambientais (MARCELINO, 2013). Para elucidar a problemática ambiental na região pernambucana são exibidas,

na Figura 4, o canal de água pluvial, à direita, que deságua no rio Ipojuca, à esquerda, onde é significativamente visível a coloração azul, proveniente dos efluentes das lavanderias têxteis do município (CHAGAS, 2009).

**Figura 4.** Rio Ipojuca no trecho da cidade (esquerda) e o Canal de água pluvial de Caruaru/PE (direita), exibindo coloração azul, devido ao despejo de efluentes contendo corantes.



Fonte: CHAGAS, 2009.

No Brasil a fiscalização dos recursos hídricos é realizada através da Agência Nacional de Águas - ANA, sendo que a mesma diz o seguinte, sobre tal assunto:

A fiscalização é uma atividade exercida pelo poder público, que usa seu poder de polícia para garantir o cumprimento dos atos normativos em vigor. A ANA tem como atribuição fiscalizar os usos de recursos hídricos nos corpos de água de domínio da União (aqueles que passam por mais de um estado ou fazem fronteiras). Assim, a fiscalização da ANA verifica o cumprimento de termos e condições previstas na outorga e em regulamentos específicos. A Agência identifica e autua usuários irregulares, buscando garantir disponibilidade de água para os diferentes usos e dirimir conflitos, sobretudo em bacias críticas. [...] A água é usada para diversos fins, como consumo humano, lazer, irrigação, entre outros. Para saber se esse recurso natural está apropriado aos diversos usos, a Agência Nacional de Águas (ANA) monitora a qualidade das águas superficiais e subterrâneas do país, com base nos dados fornecidos pelos órgãos estaduais gestores de recursos hídricos. Além disso, por intermédio desse acompanhamento, a ANA consegue fazer uma gestão mais eficiente, essencial para conceder outorgas de direito de uso da água e realizar estudos e planos, entre outras atividades.

Apesar do posicionamento da ANA sobre a fiscalização e qualidade das águas em todo o território brasileiro, o Ministério da Saúde (2006)<sup>3</sup> diz que, as ações de controle e vigilância da qualidade da água têm sido extremamente tímidas. Pois, muitos municípios e localidades não dispõem de pessoal e de laboratórios capazes de

<sup>3</sup> Brasil. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. Vigilância e controle da qualidade da água para consumo humano/ Ministério da Saúde, Secretaria de Vigilância em Saúde. – Brasília: Ministério da Saúde, 2006. 212 p. – (Série B. Textos Básicos de Saúde). ISBN.

realizar o monitoramento da qualidade da água, do manancial ao sistema de distribuição, tendo, até mesmo, dificuldades em cumprir as exigências da Portaria número 36/1990 do Ministério da Saúde, sobre as competências e responsabilidades quanto ao fornecimento de água.

### 3.5. CARACTERÍSTICAS E POLUIÇÃO DE CORANTES ORGÂNICOS

Entre as principais fontes de poluição das águas estão os corantes oriundos de diversos setores industriais como, por exemplo, indústrias têxteis, indústrias de papel e celulose, indústrias de corantes, indústrias farmacêuticas, curtumes e indústrias de branqueamento, às quais são consideradas fontes de uma enorme variedade de poluentes orgânicos persistentes, que são introduzidos nos ecossistemas aquáticos ou permanecem, nos reservatórios dos sistemas de tratamento de efluentes (ZAHARIA; SUTEU, 2012).

Em conformidade com essa informação, Santos (1997) e Twardokus (2004), dizem que no setor têxtil a água é um dos elementos básicos utilizados nos processos de produção, principalmente nas etapas de beneficiamento da malha de algodão, no qual ocorre o tingimento do tecido.

Os efluentes gerados pelas industriais têxteis possuem grande variedade de corantes, os quais se descartados sem o devido tratamento causam impactos negativos ao meio ambiente, tornando-se tóxicos para a vida aquática e microrganismos. Além disso, geram também prejuízo à saúde humana, pois são carcinogênicos ou mutagênicos, ou seja, podem causar mutações genéticas, devido á compostos, como benzidina, naftaleno e outros aromáticos, presentes em suas estruturas (CHAUDHARI 2002; ZHARIA *et al.*, 2009; MANU; SUTEU *et al.*, 2011; LAI *et al.*, 2014).

Além disso, os corantes também podem causar fenômenos de eutrofização, pois devido sua intensa coloração quando dissolvidos em água, bloqueiam a passagem da luz, reduzindo assim, a diversidade aquática. E não apenas isso, mas também há subprodutos formados da oxidação, hidrólise e outras reações químicas comuns em águas residuais, que podem causar irritação nos olhos, na pele, no trato respiratório, assim como, provocam dor de garganta, asma e dermatite alérgica. (AKPAN E HAMEED, 2009; KOSWOJO *et al.*, 2010; MEROUANI, 2010).

Sabe-se ainda, que mais de 100.000 corantes estão disponíveis no comércio e anualmente são produzidos quase 1 milhão de toneladas de corantes sintéticos (PE-ARCE *et al.*, 2001 e SINHA *et al.*, 2013). O que é preocupante, pois, de acordo com Peixoto *et al.*, (2013), os mesmos são recalcitrantes, resistentes e devido tal característica podem permanecer no ambiente durante longo tempo.

Há cada ano, estima-se que 12% de corantes têxteis sintéticos, tais como, vermelho índigo, rodamina B, azul de metileno (AzM), negro de eriocromo T e alaranjado de metila, perdem-se durante a fabricação e operações de processamento. Se reconhece que 20% destes corantes podem adentrar no ambiente, através de efluentes derivados do processo de tratamento de águas residuárias industriais e que dependendo do tratamento utilizado, pode ocorrer a geração de substâncias ainda mais nocivas (HSIAO; ZHANG, 2014).

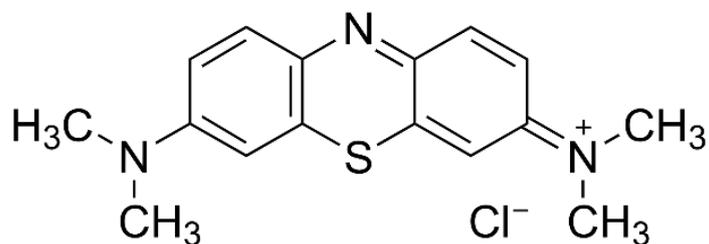
Entre os diversos corantes orgânicos utilizados na indústria têxtil, destacam-se o azul de metileno, o índigo de carmina, o verde de malaquita, o vermelho congo e o rodamina B, devido a sua alta quantidade aplicada e/ou a sua toxicidade. Garcia-Montana (2008) enfatiza, que o azul de metileno, faz parte do grupo de corantes recalcitrantes de maior destaque. O mesmo diz o seguinte:

Azul de metileno é um corante orgânico redox fenotiazínico descoberto por Heinrich Caro em 1876, que inicialmente ganhou prestígio como corante citológico e como indicador de óxido-redução. Devido às suas propriedades fotoquímicas, têm sido desenvolvidos estudos visando sua aplicação na inativação de bactérias e vírus, em células foto-galvânicas e, mais recentemente, na preparação de eletrodos quimicamente modificados. Possui aplicabilidade também como corante na indústria têxtil.

O mesmo autor apresenta o azul de metileno, como um corante encontrado no grupo dos recalcitrantes, que é o de maior destaque. Sobre suas propriedades físicas e químicas, pode-se dizer que ele é um composto orgânico, aromático, heterocíclico, pouco tóxico, que em temperatura ambiente apresenta-se no estado sólido, sendo que sua coloração é verde escuro e possui solubilidade em água e álcool. Quando dissolvido sua cor torna-se azul, ele é inodoro, possui fórmula molecular:  $C_{16}H_{18}ClN_3S$ , massa molar 319,85 g/mol, e por fim, tem intensa absorção na região do UV-visível ( $\lambda_{m\acute{a}x} = 664$  nm em água).

A Figura 5 apresenta a estrutura química do azul de metileno. É interessante observar que, o corante apresenta centros catiônicos, capazes de reagir com outras moléculas.

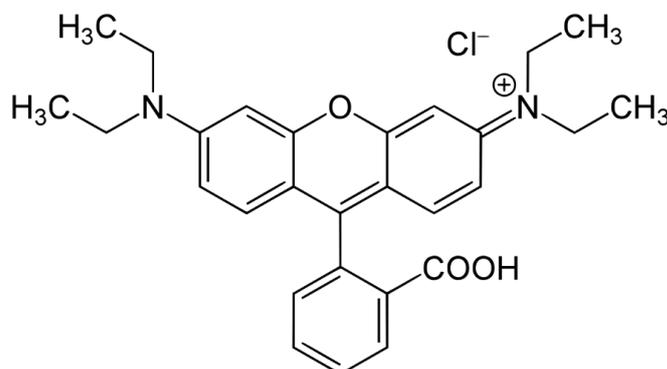
**Figura 5.** Estrutura química do Azul de Metileno.



Fonte: [http://www.wikiwand.com/pt/Azul\\_de\\_metileno](http://www.wikiwand.com/pt/Azul_de_metileno).

Já o rodamina-B (também utilizado nas indústrias têxteis), é um corante catiônico, utilizado em aplicações biotecnológicas ou como corante básico para o tingimento de papel e derivados de celulose. Faz parte do grupo dos xantenos e família das fluoronas, com fórmula molecular  $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$ . Ele é tóxico, solúvel em água, metanol e etanol, com solução de coloração rosa e apresenta absorção na região UV-Vis do espectro de luz correspondente à 545nm. Sua estrutura química é apresentada na Figura 6 (BAGNARA, 2011; PAULINO *et al.*, 2015).

**Figura 6.** Estrutura química da Rodamina-B.



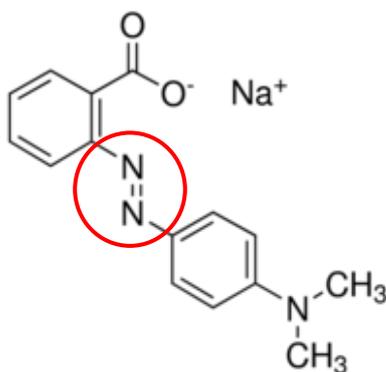
Fonte: BAGNARA, 2011.

Por sua vez, o Vermelho de metila, também chamado Acid Red 2, é um corante aniônico, indicador de *pH*, que se torna vermelho em soluções ácidas e amarelo em *pH* neutro ou básico. Pertence ao grupo de corantes azóicos (em destaque na Figura 7), e possui fórmula molecular  $C_{15}H_{15}N_3O_2$  (Nile Chemicals)<sup>4</sup>. Este corante, também, é utilizado no tingimento de tecidos nas indústrias têxteis (Guarani;

<sup>4</sup> Nile chemicals. <http://www.nilechemicals.com/METHYL%20RED%20INDICATOR%20MSDS%201.htm>

Zanoni, 2000; GENG *et al.*, 2015) e apresenta absorção na região UV-Vis do espectro de luz correspondente à 523-526 nm em pH 4,5 e 430-434 nm em pH 6,2. Sua estrutura química está representada na Figura 7.

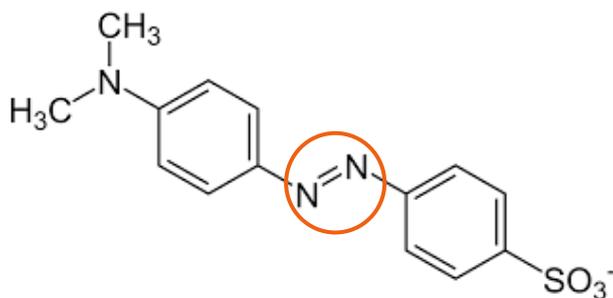
**Figura 7.** Estrutura química do vermelho de metila.



Fonte: Nile Chemicals.

Semelhantemente, o alaranjado de metila é um corante aniônico, indicador de pH frequentemente usado em titulações que possui fórmula química  $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ . Ele é solúvel em água e tanto o reagente quanto sua solução apresentam coloração alaranjada. Quimicamente, faz parte do grupo de corantes azoicos (em destaque na Figura 8), sendo, portanto, mutagênico e carcinogênico e também é utilizado no setor têxtil para o tingimento de tecidos (Guarani; Zanoni, 2000; GENG *et al.*, 2015). Além disso, apresenta absorção na região UV-Vis do espectro de luz correspondente à 501-504 nm em pH 3 e 467-471 nm, em pH 4,4. Sua estrutura química está representada na Figura 8.

**Figura 8.** Estrutura química do alaranjado de metila.



Fonte: Nile Chemicals.

### 3.6. PROCESSOS PARA A REMOÇÃO DE CORANTES EM EFLUENTES

Efluentes contendo corantes recalcitrantes permanecem no ambiente por um longo período de tempo quando são descartados após tratamentos incompletos ou inadequados (MANU; CHAUDHARI 2002). Em conformidade, Nyamukamba *et al.*, (2017), diz que o problema da poluição ambiental tem suscitado muitas pesquisas voltadas para o desenvolvimento de tratamentos eficientes para a remoção de contaminantes perigosos lançados no meio ambiente. Ele acrescenta que, caso esses contaminantes não sejam removidos, provocarão um impacto adverso à saúde humana e ao meio ambiente.

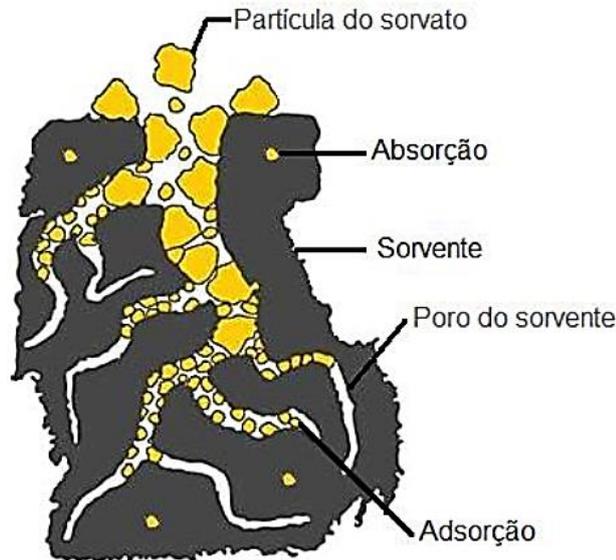
As tecnologias físico-químicas mais utilizadas para a remoção de efluentes contendo corantes são a adsorção por carbono ativado, uso de membranas, coagulação-floculação e troca iônica. Entretanto, tais tratamentos, apenas transferem compostos orgânicos da fase líquida para a fase sólida ou gasosa, dessa forma, acaba sendo necessário um tratamento adicional envolvendo a regeneração do adsorvente ou a substituição da membrana, o que aumenta os custos do tratamento (Tang; An, 1995; Konstantinou; Albanis, 2004).

### 3.7. PROCESSOS DE SORÇÃO

Inicialmente, é preciso saber que os processos de sorção se tornaram bastante utilizados no setor industrial, isso se deve ao fato de que, esses processos possuem capacidade de separação e purificação de misturas químicas. O que os torna, um meio de separação alternativo e eficiente para o tratamento de efluentes que apresentam substâncias poluentes (RIBAS, 2016). Para Montanher *et al.*, (2007), a sorção compreende os processos de adsorção e absorção. Sendo que, a principal diferença entre esses dois processos é o fato de que na adsorção o sorvato é retido, ou seja, adsorvido na superfície do material sorvente, já no processo de absorção o sorvato é retido na estrutura interna do sorvente. Pode-se observar, na Figura 9, que na adsorção as partículas do sorvato se aderem aos poros do sorvente, já na absorção as

mesmas aderem-se à estrutura interna do sorvato, representada pela parte cinza da imagem.

**Figura 9.** Corte de um sorvente, indicando seus poros e os processos de adsorção e absorção.



Fonte: Ribas, 2016

Nos processos de sorção ocorre, também, a dessorção, que segundo Atkins e Paula, (2004), é o processo inverso à sorção, ou seja, se no processo de sorção o sorvato se adere ao sorvente, durante o processo de dessorção ele é liberado para o meio. Quando a sorção ocorre em fase líquida, a dessorção pode ser induzida, utilizando uma solução extratora adequada, cujo pH e força iônica sejam adequados ao sorvato em questão.

A sorção acontece por causa da posição incomum dos átomos da superfície em relação aos átomos do interior do sólido. Pois, os átomos presentes na superfície apresentam um campo de força resultante, que comumente deve estar balanceado, já o campo dos elementos da rede interna não está balanceado, sendo assim, as espécies sorvidas sobre uma superfície são mantidas por forças que provêm apenas desta superfície (CIOLA, 2002). Ou seja, em outras palavras, pode-se dizer que há excesso de energia na superfície do sorvato. Para Borges (2002), o processo de sorção é justamente o resultado da existência deste excesso de energia na superfície do sorvato acrescentando que o conhecimento do tipo de forças de interação entre sor-

vato e sorvente, presentes durante o processo, bem como, das propriedades de ambos, proporcionam a determinação das diferentes formas de interação. Pois, as mesmas podem ser forças de natureza hidrofóbica, forças de interação eletrostática, forças de Van Der Waals ou ligações covalentes, oriundas do compartilhamento de elétrons entre sorvato e sorvente.

### 3.8. ADSORÇÃO

Dentre vários métodos físicos e químicos para o tratamento de águas residuais, a adsorção é favorável, no que diz respeito à eliminação de uma grande variedade de contaminantes na água, principalmente para o controle da poluição do meio ambiente em grande escala, e também para a purificação e recuperação ambiental, como é o caso de águas contaminadas por corantes provenientes de indústrias têxteis (ZHANG, YU, GENG, 2006). Igualmente, Ribas (2016), afirma que “a adsorção apresenta várias vantagens, como alta eficiência de remoção da cor, facilidade de operação, tratamento contínuo de grandes volumes de efluentes e possibilidade de recuperação do corante e do adsorvente”. Segundo Pires (2009):

Um adsorvente é uma substância, geralmente de carácter poroso e com uma elevada área superficial, que pode reter substâncias na sua superfície devido a distintas forças intermoleculares. Para que um processo de adsorção seja viável, é necessário um adsorvente com alta capacidade, seletividade e longo tempo de vida. Além disso, deve oferecer pouca resistência à transferência de matéria e ser facilmente regenerável. Na indústria usam-se grandes quantidades de adsorventes sendo os mais utilizados os carvões ativados, as aluminas e as zeólitas. Os adsorventes podem-se classificar segundo um fator controlador da separação que produzem.

Quando acontece a colisão de uma molécula com uma superfície pode haver vários fenômenos, porém, se ocorrer perda de energia durante o processo, a molécula poderá se ligar à superfície do adsorvente com forças de intensidade e natureza variáveis, o que vai depender dos tipos de átomos ou espécies envolvidas (COULSON; RICHARDSON, 1996). Tratando-se da adsorção na fase líquida, o sistema é composto por solvente, adsorvente e adsorbato, o que faz com que, as forças atuantes no processo sejam de repulsão entre o soluto e o solvente e afinidade específica entre o adsorbato e adsorvente. Sendo que, na maioria dos sistemas, a combinação entre

essas duas forças distintas será responsável pelos resultados obtidos no processo de adsorção (RIBAS, 2016). Para exemplificar, o que foi exposto, a Figura 10, mostra estações de tratamento de efluentes têxteis que utilizam o processo de adsorção pelo carvão ativado.

**Figura 10.** (a) Estação de tratamento de efluentes têxteis no município de São Gabriel da Palha-ES que utiliza o sistema físico carvão ativado como tratamento secundário. (b) Lodo seco proveniente da transferência de fase oriunda do sistema.



Fone: DONADIA, 2011.

### 3.9. TIPOS DE ADSORÇÃO

O processo de adsorção pode ser classificado de duas formas distintas, através da adsorção física (fisissorção) ou adsorção química (quimissorção). O mecanismo pelo qual o processo irá ocorrer, dependerá das forças de interação presentes na superfície do adsorvente e adsorbato durante o processo de adsorção (RIBAS, 2016).

Para Ho e McKay (1999), o tipo de interação que acontece entre o adsorvente e o adsorbato, se deve ao posicionamento dos grupos funcionais presentes nas superfícies, o que por sua vez, irá definir a natureza do processo de adsorção. Entretanto, não é simples fazer essa diferenciação entre as duas formas de adsorção, pois, em alguns casos, podem ocorrer os dois tipos ao mesmo tempo e há, também, a possibilidade de uma situação intermediária. Embora, os dois tipos de adsorção sejam distintos, vale ressaltar que ambos ocorrem exotermicamente (VOLESKY, 1990).

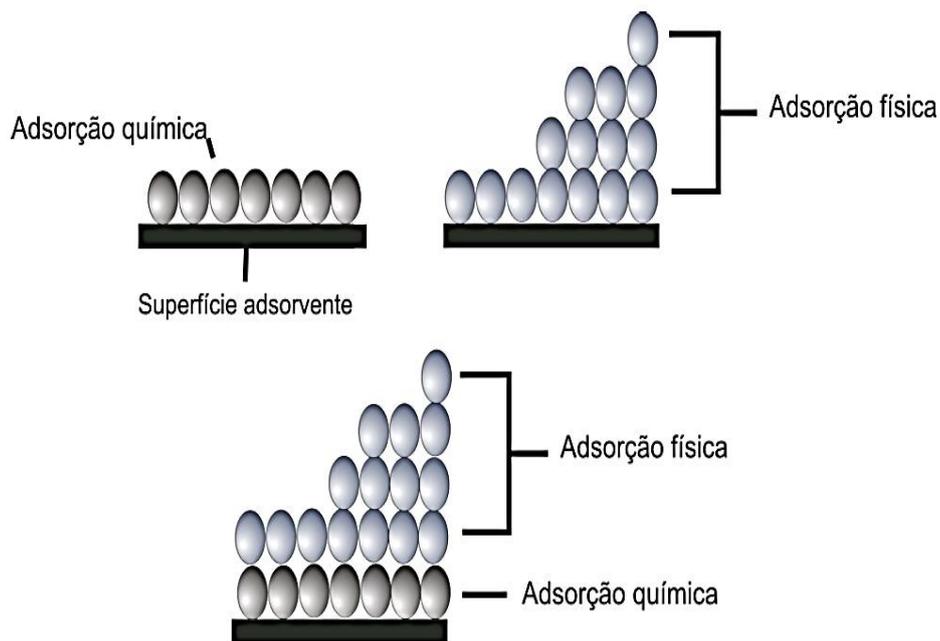
Sendo que, a adsorção química ou quimissorção, ocorre por meio de uma reação química, cujo processo é irreversível, uma vez que, ocorre efetiva troca de elétrons entre a superfície do adsorvente e as moléculas do adsorbato, por intermédio de ligações iônicas ou covalentes polares. Por esta razão, a ligação do adsorbato com a superfície do adsorvente é mais forte e conseqüentemente, mais difícil de ser revertida (MELO, 2009). Segundo, Guimarães (2015), a quimissorção se torna também limitada à área superficial, o que faz com que sua deposição seja em uma única camada (monocamada). O mesmo autor ainda acrescenta que:

Se uma molécula é adsorvida quimicamente, esta pode ser submetida a uma reação ou dissociação, resultando em um composto diferente daquele presente no volume, alterando a identidade anterior e, como consequência, não pode ser recuperada por dessorção. A energia envolvida na adsorção química é da mesma ordem de grandeza que a variação de energia em uma reação química comparável. O processo geralmente terá uma energia de ativação e pode ser mais lento que a adsorção física.

Já a adsorção física, ou fisissorção, acontece sem que haja uma reação química, quando as moléculas do adsorbato estão próximas ao adsorvente e aderem-se à superfície do mesmo, devido a existência de forças de Van Der Waals, que podem ser do tipo íon-dipolo, dipolo-dipolo ou dipolo induzido. A energia de ativação é relativamente baixa, o que proporciona ao processo caráter de reversibilidade. Vale salientar, que esse tipo de reação atinge o equilíbrio rapidamente. E o caráter fraco das forças de interação ainda proporciona a possível recuperação do adsorbato através do processo de dessorção. Na adsorção física as partículas do adsorbato se depositam em multicamadas sob a superfície do adsorvente, isso significa que o total de moléculas adsorvidas não é limitado pela área superficial disponível, pois pode haver a sobreposição das moléculas. Essas multicamadas de moléculas adsorvidas fisicamente podem existir, também, acima de uma camada adsorvida quimicamente (ADAMSON; GAST, 1997; GUIMARÃES, 2015).

A Figura 11 exemplifica os processos adsorptivos. Na imagem, é possível observar a diferença na deposição das partículas durante o processo.

**Figura 11.** Representação esquemática para a formação de camadas de adsorvato segundo o processo de adsorção por quimissorção e/ou fisissorção.



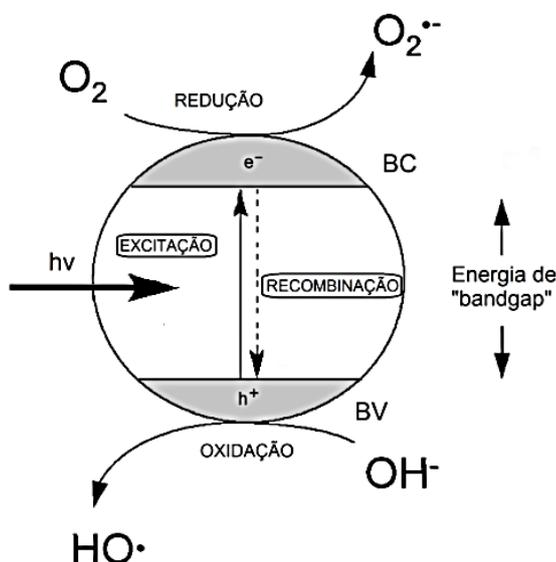
Fonte: Guimarães, 2015.

### 3.10. FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Diante das altas concentrações e aumento da estabilidade dos corantes sintéticos, os métodos tradicionais para o tratamento de efluentes contendo tais corantes, estão se tornando cada vez menos eficazes. Por esta razão os pesquisadores estão se voltando para técnicas fotocatalíticas (BEHNAJADY *et al.*, 2008; KHAMBHATY *et al.*, 2009; KITANO *et al.*, 2010; e LI *et al.*, 2013 WANG *et al.*, 2015). Em concordância com o que os autores afirmaram acima, Hu (2013), diz que, a comunidade científica tem se esmerado em desenvolver pesquisas sobre fotodegradação de corantes nocivos que poluem o meio ambiente, afim de que eles se tornem mais biodegradáveis ou que ocorra a mineralização do mesmo, em CO<sub>2</sub> e outros compostos inorgânicos.

A fotocatalise heterogênea ocorre através da formação de radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), bastante reativos, que se formam quando um sólido semiconductor é irradiado com radiação de energia igual ou superior à sua banda de gap, o que provoca a excitação e transferência dos elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), formando assim pares elétron-lacuna ( $\text{H}^+/\text{e}^-$ ) em sua superfície. Os radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), gerados por esses pares elétron-lacuna ( $\text{H}^+/\text{e}^-$ ) convertem os poluentes orgânicos adsorvidos na superfície do fotocatalisador em moléculas menores e, possivelmente, menos nocivas (LI *et al.*, 2006; BAGNARA, 2011; CHEN; MAO, 2012; SUBASH *et al.*, 2012; OLYA; PIRKARAMI, 2015 e NASIRIAN *et al.*, 2017). A Figura 12 apresenta o processo fotocatalítico explicado acima.

**Figura 12.** Fotoativação de um semiconductor durante o processo fotocatalítico.



Fonte: (Ferreira, 2005). Adaptado por Balbino (2015).

Segundo Herrmann (2010), o processo fotocatalítico ocorre nas seguintes etapas:

1. Transferência dos reagentes da fase fluida para a superfície do fotocatalisador;
2. Adsorção dos reagentes na superfície;
3. Reação
  - 3.1. Absorção de fótons pelo sólido;
  - 3.2. Criação de elétrons e lacunas fotoinduzidas;

- 3.3. Reações de transferência de elétrons (neutralização de cargas, formação de radicais, reações na superfície).
4. Dessorção dos produtos finais;
5. Remoção dos produtos finais da fase fluida.

### 3.11. DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO<sub>2</sub>)

Para um material ser utilizado em fotocatalise heterogênea, ele precisa ser um semicondutor. Segundo Sleiman *et al.*, (2007), são vários os semicondutores disponíveis para aplicação em fotocatalise, TiO<sub>2</sub>, CdS, ZnS, CdTe, ZnSe, CdSe, ZnO, WO<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SnO<sub>2</sub>. Porém, o dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) é muito utilizado e investigado por possuir várias vantagens, sendo uma delas a estabilidade química. Ele também apresenta diversas aplicabilidades, sendo elas, remoção de óleo (no caso de derramamento), atividade antibacteriana e desinfetante, utilização em produtos que necessitem de pigmentação branca, geração de energia, e tratamentos de água e ar (NAKANISHI *et al.*, 2001; SUAREZ; OMIL, 2009; DAMONAR; YOU, 2010; BONAKDARPOUR *et al.*, 2011; DESHPANDE *et al.*, 2011; SHAH; MADAMWAR, 2013; HOSSAIN *et al.*, 2013 e NYAMUKAMBA *et al.*, 2017).

Ao investigar o possível uso de um dado material com propriedades aplicáveis à fotocatalise, a primeira questão a pensar é a viabilidade de custo, principalmente, tratando-se de metais. Pois bem, uma das principais vantagens de utilizar o dióxido de titânio para a síntese de nanomateriais fotocatalíticos é que, embora o valor do metal titânio seja elevado, seu minério, o dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), é muito abundante e está presente em quase todos os lugares, o que confere ao mesmo baixo custo no mercado. Além da vantagem econômica, o dióxido de titânio apresenta baixa toxicidade (TANAKA, 2002; YU, 2007; GRAY, 2011 e OLYA, 2015).

## 3.12. NANOMATERIAIS À BASE DE TITÂNIO

### 3.12.1. Nanofitas de titanato de sódio (TTNF)

Várias estruturas unidimensionais podem ser sintetizadas usando  $\text{TiO}_2$  em meio altamente alcalino e temperatura adequada. A técnica, sob essas condições é chamada de tratamento hidrotérmico. As estruturas que podem ser formadas a partir deste método são os nanofios, nanofibras, nanobastões, nanoparedes, nanotubos e nanofitas. Sendo que, para Bessegato et al., (2014), atualmente há várias pesquisas voltadas para a atividade fotocatalítica destes nanomateriais e sua otimização.

Tais relatos, corroboram com os estudos de Schwarz *et al.*, (2015), onde o mesmo diz que, o uso de material nanoestruturado à base de óxido de titânio mostrou-se promissor para o tratamento de efluentes contendo corantes, o qual envolve etapas de adsorção. Tais materiais, também apresentam um proeminente desempenho fotocatalítico, o que o torna um fotocatalisador propício, na utilização eficiente da energia proveniente do sol para tratamento de águas residuais até mesmo em moléculas que contenham cromo VI em sua estrutura, conforme relato de Lei *et al.*, (2015).

Tratando-se de nanofitas de titanato de sódio, de acordo com Schwarz *et al.*, (2015), as mesmas têm sido enquadradas como uma nova classe de nanomateriais. Ainda de acordo com o mesmo, “as nanofitas de titanato podem ser consideradas promissoras no uso de tratamento de efluentes com uma primeira etapa de adsorção e, posteriormente, a fotodecomposição”. Além da estrutura morfológica, as nanofitas diferem dos nanotubos quanto a porosidade. Pois, enquanto os nanotubos de titanato possuem alto volume de poros, as nanofitas não possuem porosidade.

Particularmente, as nanofitas tem chamado a atenção da comunidade científica, graças à sua elevada proporção de espessura nanométrica e largura. As nanofitas comumente são compostas por algumas camadas de titanato (compostas por Ti, O, H e Na) empilhadas (MA *et al.*, 2005; ZHANG e LIU, 2010; ZHANG *et al.*, 2010 e WANG, 2015). Pode-se dizer que, elas possuem geometria uniforme e espessuras muito finas, menores que cinco nanômetros (< 5 nm) e podem ser obtidas em altas temperaturas, na faixa de 180 – 250 °C (YUAN; SU, 2004). Através de várias técnicas de caracterização espectroscópicas, pode-se verificar que às nanofitas tem estrutura

comum de titanato lamelar e um padrão ordenado quando comparado à outras nanoestruturas de titanato (YU *et al.*, 2006).

### **3.12.2. Nanotubos de titanato de sódio (TTNT)**

Entre as várias nanoestruturas de titanato, os nanotubos se apresentam como os mais promissores, por proporcionarem maior área superficial (Costa, 2018). Além disso, Schwarz *et al.*, (2015), diz que, diferentemente das nanofitas, os nanotubos possuem porosidade, o que confere maior capacidade de adsorção aos mesmos. A forma tubular do titanato é particularmente atraente porque fornece acesso a três diferentes regiões de contato, que são as superfícies internas e externas e as extremidades do tubo.

Segundo Lee (2009), a alta área superficial e o elevado volume de poros dos TTNT's podem oferecer um espaço especial para adsorção de cátions grandes, tais como corantes catiônicos, como o Azul de Metileno e Rodamina B, através do mecanismo de troca catiônica, que ocorre por meio de atrações eletrostáticas. Vale salientar, também, que quando os cátions de sódio são substituídos por outros cátions orgânicos (surfactantes, por exemplo) da solução imersa em TTNTs, as propriedades da superfície dos nanotubos (habilidade e capacidade de adsorção) são alteradas. Assim, com efeito, a natureza catiônica do corante azul de metileno, possivelmente possibilitará maior interação com os nanotubos de titanato, proporcionando eficiente adsorção, devido ao mecanismo de troca catiônica citado acima.

Em complemento Xiong (2010), diz que os TTNT's por apresentarem estruturas abertas em multicamadas tem grande área superficial interna, externa e espaços intercalares, que os torna microestruturas de grande potencial para serem aplicados como adsorventes e fotocatalisadores. O mesmo ainda acrescenta que é de grande importância investigar o processo de adsorção de poluentes orgânicos na superfície de nanotubos de titanato para esclarecer o mecanismo dessas reações catalíticas.

### 3.13. MECANISMO DE FORMAÇÃO DOS NANOTUBOS DE TITANATO DE SÓDIO

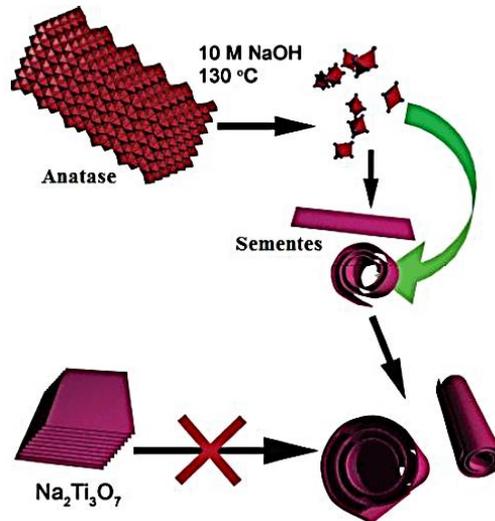
Inicialmente, os pesquisadores acreditavam que, somente materiais lamelares, tais como, folhas de grafite poderiam assumir a forma tubular sob condições de baixa energia, removendo as ligações soltas (*dangling bonds*) nas bordas das folhas. Entretanto, alguns pesquisadores começaram a obter nanotubos a partir de óxidos metálicos, como o  $\text{TiO}_2$ , sendo que, tais óxidos não possuem estrutura lamelar, devido às fortes interações iônicas nas três dimensões que ligam o cátion metálico ao oxigênio. Inicialmente os nanotubos eram sintetizados com o uso de direcionadores de estrutura (templates), utilizados para acoplar os óxidos em torno de moldes nanoporosos pré-formados (SILVA, 2012).

No entanto, em 1998, Kasuga sintetizou os primeiros nanotubos de titanato de sódio de forma espontânea, ou seja, sem o uso de templates para induzir a estrutura morfológica desejada. Isso se deu através de uma reação hidrotérmica simples, utilizando o  $\text{TiO}_2$  como material de partida e foi caracterizada por ampla distribuição de parâmetros morfológicos e orientação nanotubular aleatória. Sendo assim, pode-se entender que, a reação realizada por Kasuga, forçou o óxido de titânio a formar uma estrutura lamelar intermediária e posteriormente nanotubular (JÚNIOR, 2007 e SILVA, 2012).

No que diz respeito ao mecanismo de formação (em nível microscópico) dos nanotubos e demais nanoestruturas obtidas à base de titânio, através de tratamento hidrotérmico, há controvérsias (NETO, 2009). Contudo, Tratando-se de nanotubos, estudos têm sido realizados por vários pesquisadores, através de cálculos teóricos (cálculos *ab initio*) e experimentais (análise microscópica), os quais indicam que a reação acontece em várias etapas. Primeiramente, o  $\text{TiO}_2$  é diluído lentamente em meio alcalino concentrado, em seguida, ocorre o crescimento epitaxial de camadas de nanofolhas de titanatos de sódio. Logo após, essas nanofolhas começam a sofrer esfoliação, e posteriormente, em virtude de estresse térmico e eletrostático elas se curvam convertendo-se em estruturas tubulares e estas seguem crescendo ao longo do eixo. Após formados e submetidos a lavagem ácida, os íons de sódio presente são trocados por prótons, até que os nanotubos se separem (BAVYKIN et al., 2009).

A Figura 13, apresenta um esquema deste mecanismo de formação dos nanotubos proposto por KUKOVECZ *et al.*, (2005) e Adaptado por Silva (2012).

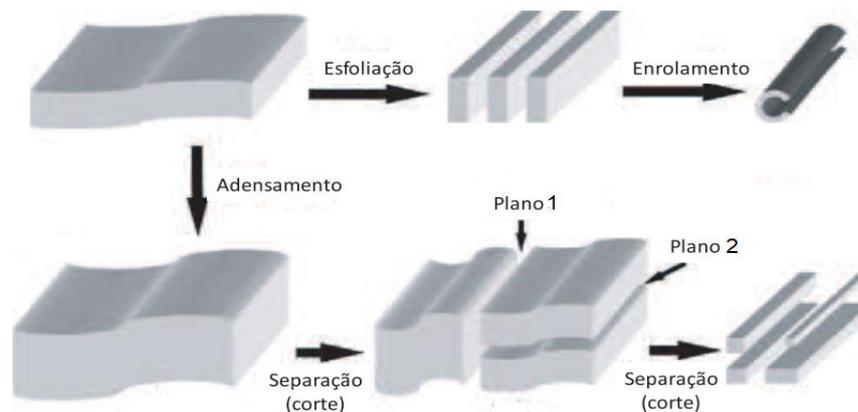
**Figura 13.** Mecanismo de formação dos nanotubos de titanato de sódio.



Fonte: KUKOVECZ *et al.*, (2005) e Adaptado por Silva (2012).

Em relação às nanofitas de titanato, para Wu *et al.*, (2005), a formação se daria através de um mecanismo semelhante ao exposto anteriormente. A Figura 14, apresenta um esquema deste mecanismo de formação dos nanotubos e nanofitas proposto por Wu *et al.*, (2005), onde, como pode ser visto, há um adensamento das nanofolhas logo após a esfoliação, posteriormente, as mesmas sofrem separação seguida de cortes transversais em planos simétricos distintos, e por fim, as nanofitas formadas se sobrepõem e seguem crescendo ao longo do eixo (NETO, 2009).

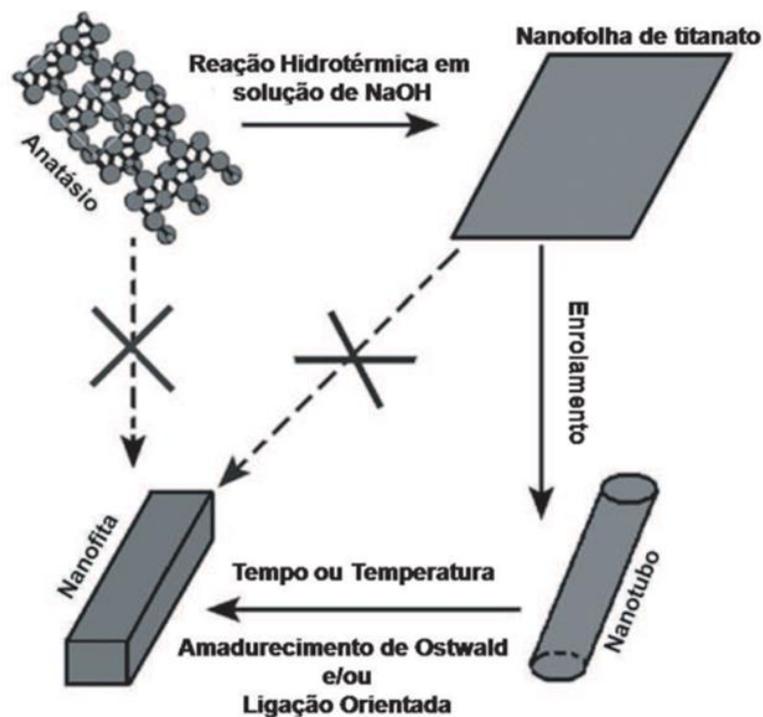
**Figura 14.** Modelo do mecanismo microscópico de formação dos nanotubos e nanofitas de titanato.



Fonte: Adaptado (Wu *et al.*, 2005).

Contudo, de acordo com Gao *et al.*, (2008), a formação das nanofitas ocorre por intermédio do amadurecimento de Ostwald e/ou da ligação orientada dos nanotubos de titanato, ambos induzidos pela temperatura ou tempo de tratamento hidrotérmico. A figura 15 expõe o mecanismo de formação dos nanotubos e nanofitas de titanato, onde é possível ver a conversão dos nanotubos em nanofitas, através da ligações orientadas de átomos presentes na estrutura ou do processo de amadurecimento de Ostwald, que consiste no crescimento de estruturas maiores mediante as menores, dessa forma, a quantidade de nanofitas vai aumentando enquanto a quantidade de nanotubos diminui, esse processo é contínuo, pois novas nanofitas vão sendo formadas até que não existam mais nanotubos.

**Figura 15.** Modelo do mecanismo microscópico de formação dos nanotubos de titanato de sódio e sua transformação em nanofitas de titanato de sódio.

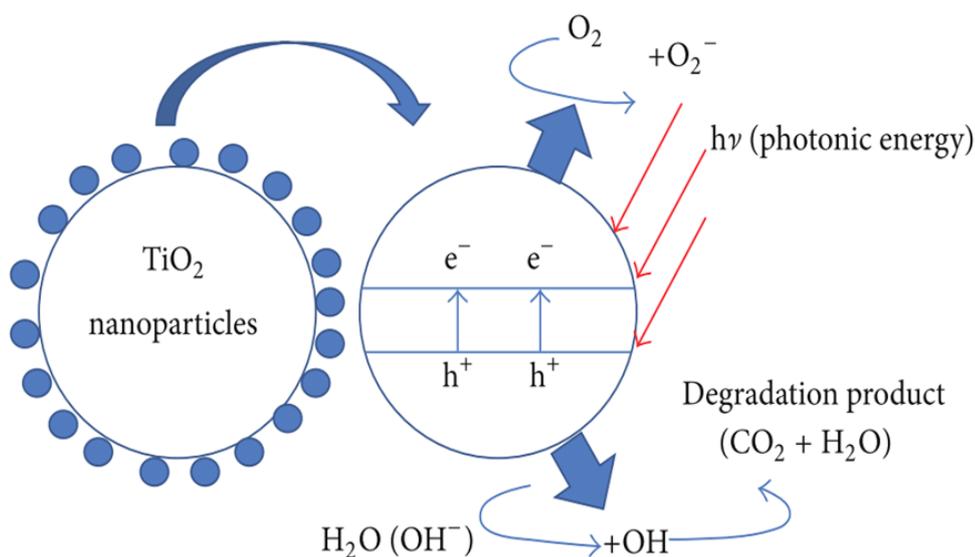


Fonte: Gao *et al.*, 2008. Adaptado por Neto 2009.

### 3.14. USO DE TTNT E TTNF EM PROCESSOS DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

O processo de fotocatalise heterogênea já foi explicado anteriormente, contudo, será elucidado de forma específica para o uso de  $\text{TiO}_2$ , assim como, de nanomateriais sintetizados utilizando o mesmo como precursor. Os mais promissores fotocatalisadores de  $\text{TiO}_2$  possuem estrutura altamente cristalina, área específica elevada, para a aceleração da velocidade de reação interfacial e abundância de grupos OH em sua superfície, os quais, são necessários para a geração de radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) durante as reações fotocatalíticas. Todas estas características estão presentes nos nanotubos e nanofitas de titanato de sódio. De acordo com Ibhaddon e Fitzpatrick (2013), o fundamento da fotocatalise envolve a fotoexcitação dos óxidos metálicos com energia luminosa, conforme exemplificado na Figura 16.

**Figura 16.** Mecanismo geral da degradação fotocatalítica de compostos corantes orgânicos utilizando nanomateriais à base de  $\text{TiO}_2$ .

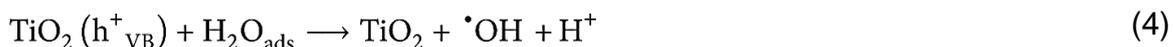


Fonte: Lai *et al*, 2014.

Sendo usado, apenas luz UV ( $38 \leq 387 \text{ nm}$ ) maior que a banda de gap do  $\text{TiO}_2$  ( $bg = 3.2 \text{ eV}$ ) para poder gerar pares elétron lacuna como mostrado na equação 3 abaixo.



Os elétrons e lacunas fotoinduzidos migram até a superfície da partícula do TiO<sub>2</sub>, onde podem ser úteis para vários processos redox. As lacunas onde há prótons positivos reagem com a água, que será nesse caso um doador de elétrons, para produzir os radicais livres oxidantes mais cruciais e poderosos, de acordo com a equação 4.



Dessa forma, todo composto orgânico adsorvido na superfície dos fotocatalisadores é oxidado pelo radical  $\cdot\text{OH}$ , como indicado pela equação 5 e os elétrons negativos fotoexcitados irão reagir com o oxigênio para se tornar radicais superóxidos ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ), que oxidam os compostos orgânicos:



### 3.15. DOPAGEM COM NITROGÊNIO

Apesar de todas as vantagens do TiO<sub>2</sub>, para Nasirian (2017) e Nyamukamba (2017), uma grande limitação da atividade fotocatalítica, desse material é o fato de sua banda de gap ser muito larga (bg = 3,2 eV), e assim, absorver luz apenas no comprimento de onda inferior a 387 nm, o que representa apenas 4% da radiação solar total recebida, e faz com que esse material seja ativo apenas sob luz UV. Para atingir maior absorção com este material na região visível pode ser realizado o procedimento de dopagem, afim de alcançar o estreitamento da banda de gap do material. Essa técnica consiste em induzir o posicionamento de um elemento heterovalente, tal como, o nitrogênio, em locais da rede cristalina de Ti<sup>4+</sup> (BAGNARA, 2011). E de acordo com o autor, os nanotubos de titanato de sódio (TTNT's), quando dopados com composto nitrogenado tem a área específica aumentada, o que gera maior eficiência na adsorção.

Elucidando melhor o efeito do dopante sob o TiO<sub>2</sub>, Vitiello *et al.* (2006), explica que os íons nitrogênio substituem os átomos de oxigênio na rede cristalina do TiO<sub>2</sub>, formando assim estados N (2p) localizados acima do limite da banda de valência. Tal

interação dos estados N (2p) com os O (2p) proporciona a redução da banda de gap do TiO<sub>2</sub> quando dopados com nitrogênio e em decorrência disso, pode-se atingir uma maior eficiência fotoeletroquímica sob irradiação de luz visível.

Em seus estudos, Vaiano (2015), relatou que a atividade fotocatalítica do TiO<sub>2</sub> dopado aumentou, tanto a descoloração do azul de metileno, quanto a remoção do negro de eriocromo T na presença de irradiação UV e luz visível, e que o material apresentou elevada atividade catalítica após quatro ciclos de uso. Sendo assim, a dopagem favorece, também, a adsorção, no que diz respeito ao tratamento de efluentes contaminados por corantes orgânicos que possuem sítios iônicos. Pois, a dopagem promove maior interação do corante com a superfície do adsorvente, uma vez que, a interação eletrostática (forças de van der waals) é a responsável pela forte fixação do corante às fibras de tecido, nos processos de tingimento em indústrias têxteis (TWARDOKUS, 2004). Dessa forma, espera-se que ocorra o mesmo em relação ao adsorvente/adsorbato, uma vez que, é a mesma força de interação que atua durante o processo de adsorção.

## 4. METODOLOGIA

### 4.1. MATERIAIS E MÉTODOS

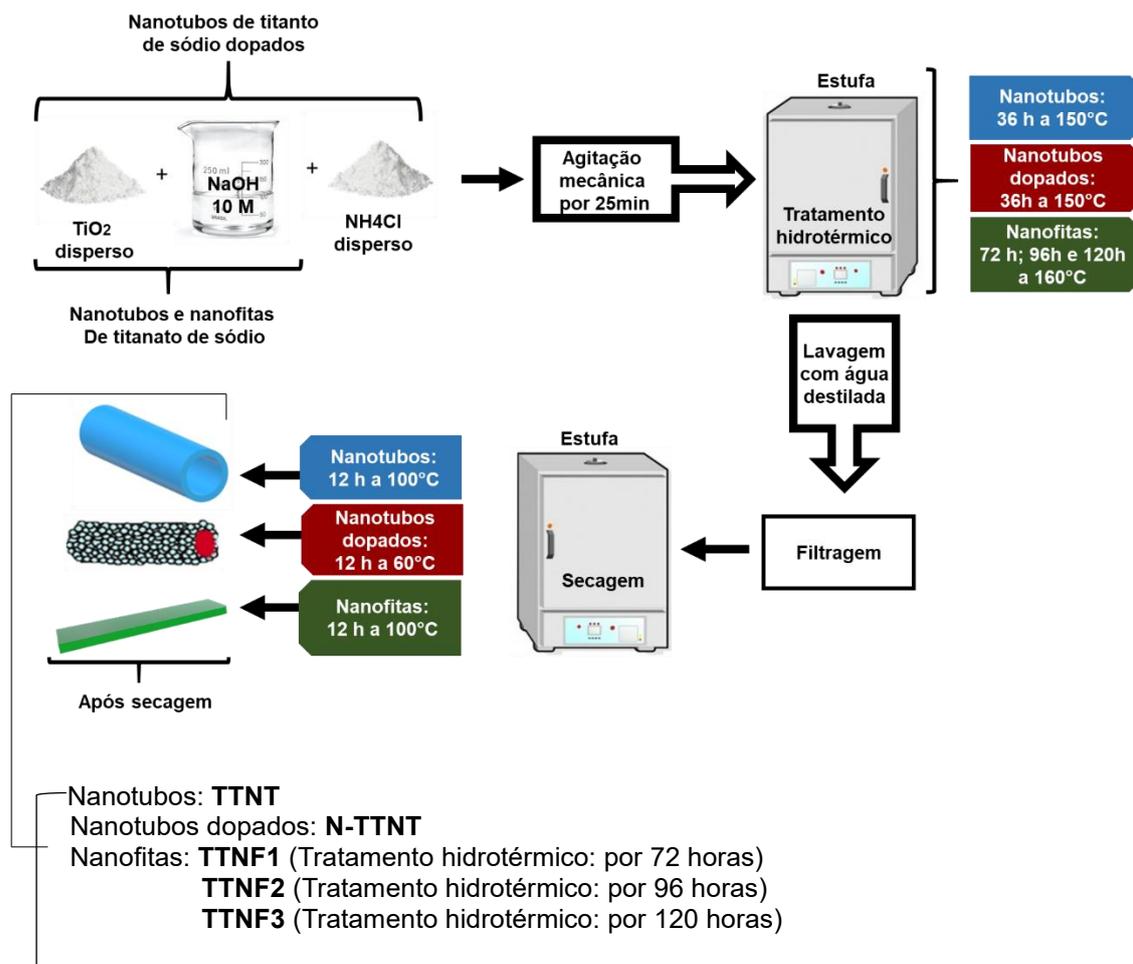
Nesta seção será explanada a síntese de nanoestruturas de titanato de sódio, sintetizadas através do método hidrotérmico, livre de templates, sendo que, para a síntese dos nanotubos foi utilizado o procedimento empregado por Silva (2012), já para a obtenção das nanofitas foi utilizado o procedimento adaptado de Dong et al., (2012), e por fim, para a obtenção dos nanotubos dopados foi empregado o procedimento adaptado de Dong et al., (2012), utilizando, para tal, o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e os reagentes PA hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ), na forma de Lentilhas e o sal cloreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). Também serão abordadas nesta seção, as técnicas de caracterização utilizadas e os testes adsortivos e fotocatalíticos empregados com os materiais obtidos no presente trabalho.

### 4.2. SÍNTESES DAS NANOESTRUTURAS DE TITANATO DE SÓDIO

Primeiramente 1,0g de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) foi disperso em solução de  $\text{NaOH}$  10 M, essa mistura ficou sob agitação magnética e em seguida foi transferida para um recipiente de teflon revestido por aço inoxidável, e mantida em estufa, para tratamento hidrotérmico. Os precipitados formados após reação hidrotérmica foram então lavados com água destilada, até atingir pH neutro e, posteriormente, os materiais obtidos foram filtrados e secos em estufa. Sendo que, para a síntese dos nanotubos dopados foi acrescentado 0,05 g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  à mistura alcalina antes de ser submetido à agitação mecânica, a fim de que, o nitrogênio presente no composto adentre na rede cristalina do titânio e o cloro presente seja removido da mistura durante a lavagem. Vale salientar que, apesar de as etapas de síntese serem semelhantes houveram variações nos tempos e temperaturas de um material para outro, visando a obtenção de diferentes nanoestruturas de titanato de sódio. Desse modo, a Figura 17 apresenta um esquema das etapas elucidadas acima com detalhes de tempo e temperatura, para cada material, bem como, a designação das amostras obtidas ao final das sínteses. Ressaltando que, as nanofitas de titanato de sódio foram sintetizadas em três tempos diferentes de reação hidrotérmica, sendo que, para cada

tempo foi obtida uma amostra, sendo os nanotubos puros designados como TTNT e os dopados como N-TTNT, já as nanofitas foram designadas como TTNF1 para as sintetizadas em 72 horas, TTNF2 para as sintetizadas em 96 horas e TTNF3 para as sintetizadas em 120 horas.

**Figura 17.** Esquema que ilustra todas as etapas e parâmetros de sínteses hidrotérmica alcalina utilizadas no trabalho.



Fonte: Autoria própria.

#### 4.3. CARACTERIZAÇÕES

Todos os materiais foram caracterizados com Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de Raios-x (DRX) Análises Térmicas (TG/DTG) e UV-Visível. O material dopado foi submetido a caracterizações antes e após a dopagem. As medidas de DRX foram realizadas nas instalações da Universidade do Estado do Rio Grande

do Norte (UERN), no laboratório de Análises Magnéticas e Ópticas (LAMOp), do Centro de Síntese e Análise de Materiais Avançados (CSAMA), pelo método de varredura, em  $2\theta$  de 1 a  $90^\circ$ , em equipamento da Rigaku modelo Mini Flex II, radiação  $\text{Cu K}\alpha$ , passo de 0.02 graus/s e tempo de 1s. Os dados de DRX do  $\text{TiO}_2$  foram submetidos à refinamento automático, através da técnica Rietveld, utilizando o software Maud e a carta cristalográfica nº 7206075, já os dados das nanoestruturas foram comparados à cartas cristalográficas (nº 2110464 - 4336945 - 2310730 - 2310331) para identificação das fases cristalinas presentes nos materiais, as cartas cristalográficas foram fornecidas pelo banco de dados *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD). As curvas TG/DTG foram obtidas no Laboratório de Catálise Ambiente e Materiais (LACAM), localizado na UERN, em equipamento da Shimadzu, modelo TGA-50, com aproximadamente 5,0 mg de amostra, aquecimento até  $900^\circ\text{C}$ , com  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  em fluxo de  $100\text{ mL}/\text{min}$ , em atmosfera inerte de  $\text{N}_2$ . As imagens de MEV foram obtidas em microscópio de varredura FEG Quanta 450 ambiental, sendo que, as amostras foram previamente dispersas com auxílio de um processador ultrassônico e posteriormente, colocadas em porta amostras por intermédio de uma fita de carbono, e posteriormente submetidas à metalização. Técnica esta, que consistia na deposição de uma fina camada de ouro para aumentar a condutividade elétrica dos materiais e obter-se melhor resolução de imagem, na Central Analítica da Universidade Federal do Ceará (UFC). O equipamento de espectroscopia de reflectância UV-Vis utilizado para medir as energias dos materiais foi o espectrofotômetro de UV-Vis da Shimadzu, modelo 46 UV-2600 com duplo feixe na Universidade Estadual do Piauí (UESPI), sendo as medidas realizadas através de alíquotas coletadas nos intervalos de tempo dos testes fotocatalíticos para o corante rodamina-B e submetidas à análise de varredura espectral para acompanhar o perfil absorptivo do corante na região Ultravioleta do espectro de luz, no decorrer do teste. A eficiência da degradação fotocatalítica foi calculada utilizando a equação 6.

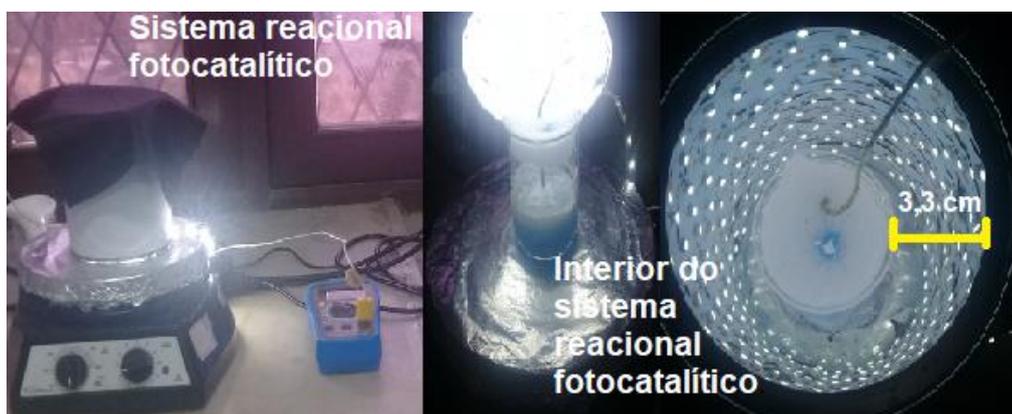
$$(\%) = \left( \text{Ci} - \frac{\text{Ct}}{\text{Ci}} \right) * 100 \quad (6)$$

- $\text{Ci}$  = concentração inicial do corante (mg/L).
- $\text{Ct}$  = concentração do corante após o tempo de irradiação (mg/L).

#### 4.4. TESTES DE ADSORÇÃO E FOTOCATÁLISE

Primeiramente, é preciso mencionar que os testes de adsorção e fotocatalise, para os corantes azul de metileno (AzM), vermelho de metila (VM) e alaranjado de metila (AdM), foram feitos em um reator simples, conforme mostrado na Figura 18 (com imagens reais do sistema), utilizando uma lâmpada Led de 12 W, com comprimento de onda de 395-405 nm, no Laboratório de Catálise Ambiente e Materiais, localizado da UERN. O processo ocorreu, inicialmente, pela dispersão do catalisador em um béquer contendo a solução de corante, essa mistura foi então, submetida à agitação mecânica com um agitador magnético que mantinha o sistema em constante e contínua agitação, em velocidade de 350 rpm. Sendo que, todo o sistema era mantido coberto com um pano negro, mas, na parte superior do béquer havia uma tampa de Polipropileno expandido (isopor), com aberturas para a retirada de alíquotas com auxílio de uma pipeta e também para a introdução do sensor de temperatura de um voltímetro e em volta do béquer, a uma distância de 3,3 cm havia um utensílio metálico, no qual estava acoplada a fonte de luz que iluminava o béquer em todas as direções.

**Figura 18.** Imagens do reator fotocatalítico utilizado para os testes com AzM, VM e AdM.



Fonte: Autoria própria.

As alíquotas retiradas eram submetidas à centrifugação e novas alíquotas eram retiradas do sobrenadante e submetidas à leitura, com absorvância já determinada em um espectrofotômetro Uv-Vis, modelo Mini 1240 da Shimadzu, utilizando cubeta de vidro, sendo esta, relacionada às concentrações do corante e transformadas para concentração em ppm, através de uma curva padrão previamente feita no aparelho.

Vale salientar que, o precipitado formado após centrifugação, bem como, o sobrenadante submetido à leitura, voltavam para o sistema reacional, imediatamente, após a leitura. A curva de calibração foi construída com os comprimentos de onda de 664 nm para o AzM, 504 nm para o AdM e 440 nm para o VM, pois estes comprimentos são os pontos de máxima absorvância para tais corantes.

Já os testes adsorptivos e fotocatalíticos com o corante Rodamina B (RoB), foram realizados na UESPI, utilizando uma lâmpada de vapor de mercúrio de 100 W, com comprimento de onda de 365 nm, em um espectrofotômetro de UV-Vis (Shimadzu, modelo 46 UV-2600 com duplo feixe). Os detalhes de cada teste estão descritos nos tópicos a seguir.

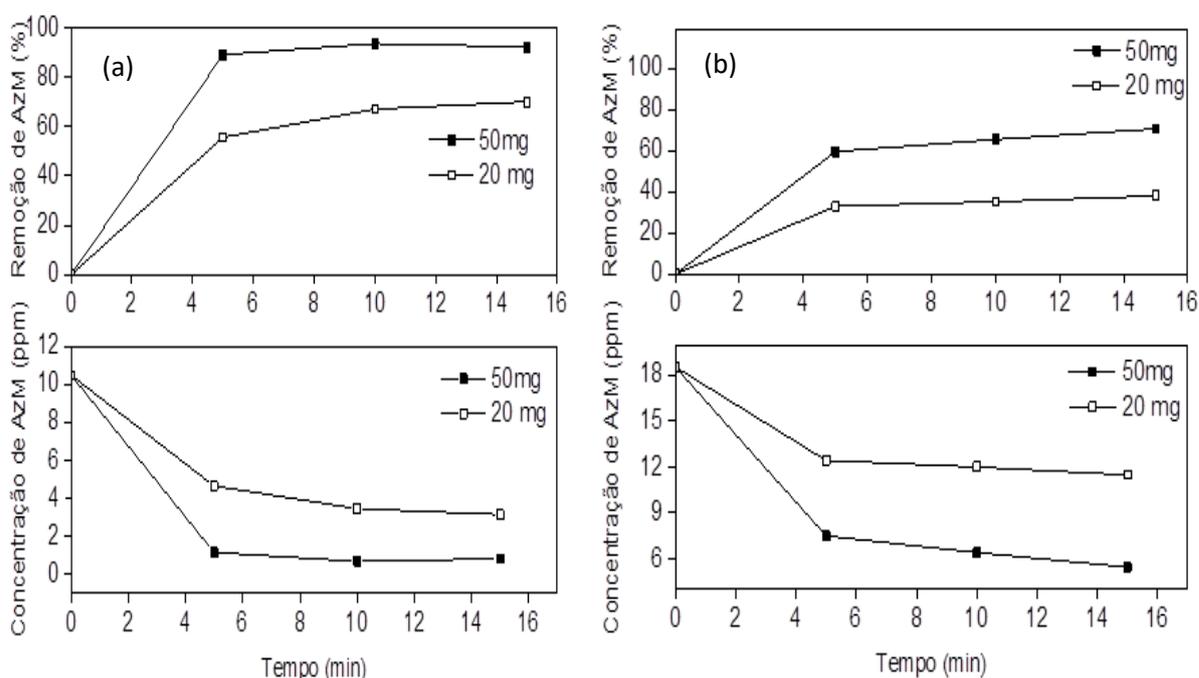
#### **4.4.1. Teste de adsorção e fotocatalise com azul de metileno**

Foram realizadas três séries de testes adsorptivos e fotocatalíticos. Para o primeiro teste, 100 mg de cada catalisador ( $\text{TiO}_2$ , TTNT, N-TTNT e TTNF3) foi adicionado em 50 mL de solução de azul de metileno na concentração de 10 ppm. Inicialmente, a mistura foi posta sob agitação, em ausência de radiação por 120 min, para atingir equilíbrio de adsorção/dessorção. Em seguida, a solução foi irradiada e permaneceu sob agitação por mais 360 min. Durante todo o tempo do teste foram coletadas alíquotas, em intervalos curtos de tempo, essas alíquotas foram centrifugadas e posteriormente analisadas em espectrofotômetro de UV-Vis. Todas as séries de testes com o azul de metileno foram realizadas em pH 10 e com monitoramento contínuo da temperatura, que variou de 21 a 42 °C. E vale salientar, que as nanofitas (TTNF3) foram as únicas utilizadas para os testes, devido sua maior distribuição morfológica e estabilidade, quando comparada as demais.

Com base nestes testes foram realizados novos testes, onde, variou-se a massa do catalisador e a concentração da solução de AzM. A massa de catalisador foi reduzida afim de visualizar melhor o comportamento adsorptivo do mesmo, uma vez que, nos testes anteriores, os adsorventes rapidamente tornaram-se saturados. Essa segunda série de testes foi realizada inteiramente em ausência de radiação, por 15 min, utilizando 50 e 20 mg do catalisador que apresentou melhor desempenho adsorptivo no teste anterior (TTNT) e solução de AzM nas concentrações 10 e 20 ppm.

A Figura 19 (a), mostra os resultados para os dois testes com concentração inicial de azul de metileno de 10 ppm e massa de catalisador de 20 e 50 mg de TTNT. É possível observar que o decaimento da concentração do corante ocorre de forma mais linear usando 20 mg de catalisador, apresentando um percentual máximo de adsorção de 38%. Já na Figura 19 (b), são exibidos os resultados dos testes, aumentando a concentração inicial do corante para 20 ppm e mantendo a massa de catalisador de 20 mg e 50 mg de TTNT. Observa-se que neste caso, também, ocorre um decaimento da concentração do corante de forma mais linear usando 20 mg de catalisador. Então, pode-se deduzir que, dentre as condições testadas é melhor utilizar 20 mg de catalisador e concentração de AzM de 10 ppm, uma vez que a absorbância no espectrofotômetro UV-Vis para este corante só é possível de ser analisada até esta concentração, para utilizar uma solução de 20 ppm seria necessário diluir a amostra e utilizar o fator de correção em seguida, o que aumentaria a margem de erro.

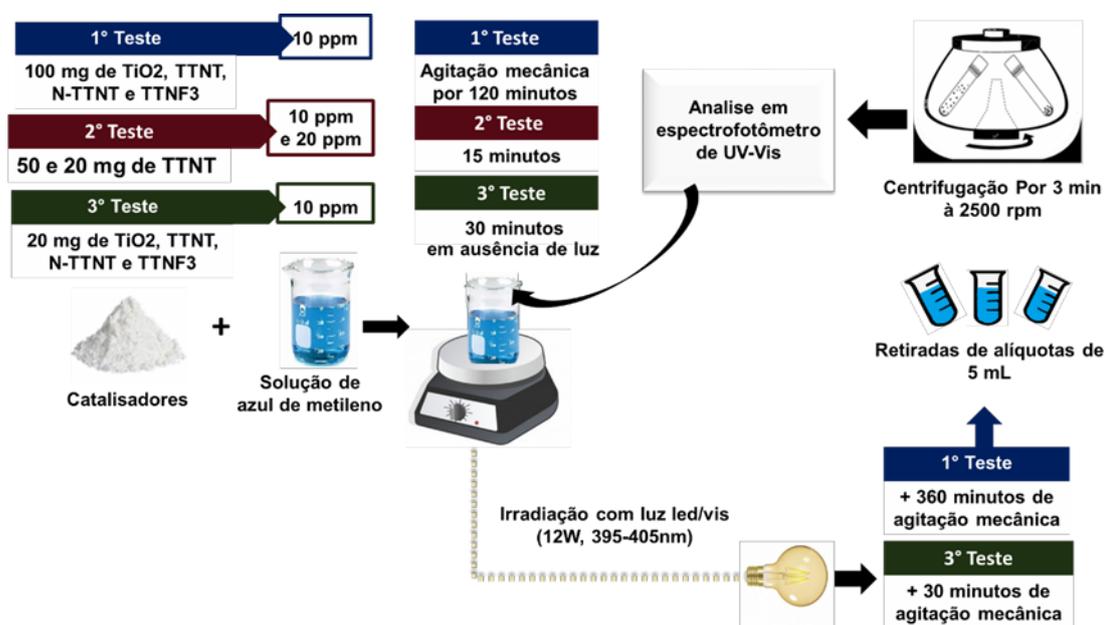
**Figura 19.** Resultados de adsorção do AzM, utilizando solução de AzM com concentração inicial de 10 ppm em função do tempo para 20 e 50 mg de TTNT (a). Resultados de adsorção do AzM, utilizando solução de AzM com concentração inicial de 20 ppm em função do tempo para 20 e 50 mg de TTNT (b).



Após verificar melhor a concentração e massa de catalisador a ser utilizada, foram realizados novos testes reduzindo a massa do catalisador para 20 mg e solução de AzM de 10 ppm. Para a realização dos testes seguiu-se as mesmas etapas dos

primeiros testes, utilizando os mesmos catalisadores, entretanto, com duração menor de tempo (30 min em ausência de luz e mais 30 min sob irradiação). A figura 20 mostra um esquema com as etapas e detalhes de todos os testes e os intervalos de retirada das alíquotas.

**Figura 20.** Esquema representativo dos testes fotocatalíticos com o corante azul de metileno.

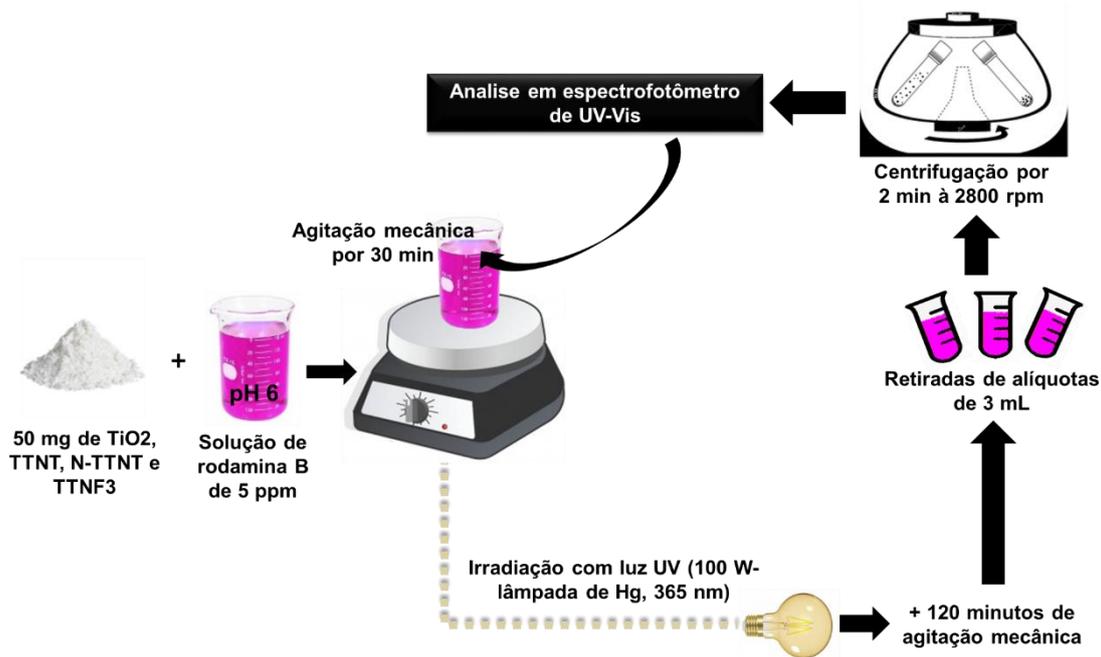


Fonte: Autoria própria

#### 4.4.2. Teste de adsorção/fotodegradação da Rodamina B

A atividade fotocatalítica foi testada para uma solução aquosa de Rodamina B com pH 6, sob irradiação UV. Para isso, 50 mg de cada catalisador (TiO<sub>2</sub>, TTNT, N-TTNT e TTNF3) foi adicionada em 50 mL de solução de Rodamina B (5 ppm) e a mistura foi submetida a agitação, em ausência de radiação UV por 30 minutos para atingir equilíbrio de adsorção/dessorção. Em seguida, a solução foi irradiada com luz UV por mais 120 minutos. Durante todo o tempo do teste foram coletadas alíquotas, às quais foram centrifugadas e posteriormente analisadas em espectrofotômetro de UV-Vis e após leitura retornavam para o meio reacional. Houve monitoramento da temperatura e a mesma permaneceu constante (25°C). Na Figura 21 há um esquema com as etapas e detalhes dos testes.

**Figura 21.** Esquema representativo dos testes fotocatalíticos com o corante Rodamina B.

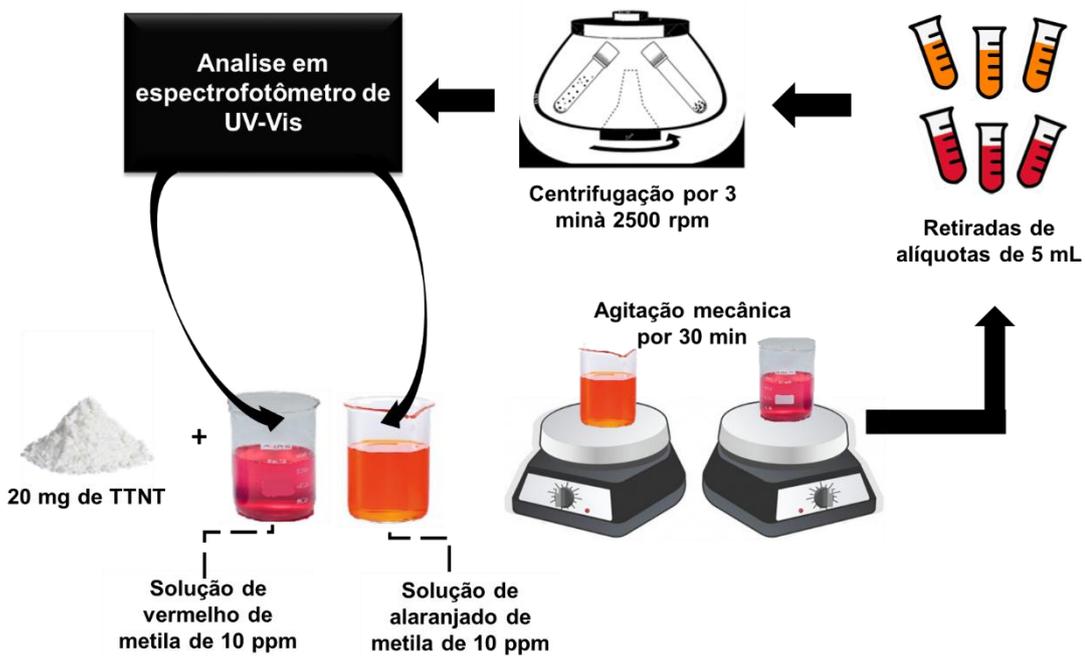


Fonte: Autoria própria.

#### 4.4.3. Teste de adsorção de vermelho de metila e alaranjado de metila

A atividade adsorptiva foi testada para soluções aquosas de alaranjado de metila (AdM), de  $\text{pH}=7$  e vermelho de metila (VM), de  $\text{pH}=6$ . Para isso, 20 mg de cada catalisador de TTNT foi adicionado em 50 mL de solução de AdM e VM, ambos com concentração de 10 ppm. A mistura foi posta sob agitação, em ausência de radiação por 30 minutos para atingir equilíbrio de adsorção/dessorção. No decorrer do teste foram coletadas alíquotas, que eram centrifugadas e posteriormente analisadas em espectrofotômetro de UV-Vis. Durante todo o teste a temperatura foi monitorada e variou de 23 a 29 °C para VM e 22 à 28°C para o AdM. A Figura 22 exibe um esquema com as etapas e detalhes dos testes.

**Figura 22.** Esquema representativo dos testes fotocatalíticos com os corantes alaranjado de metila e vermelho de metila.



Fonte: Autoria própria.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

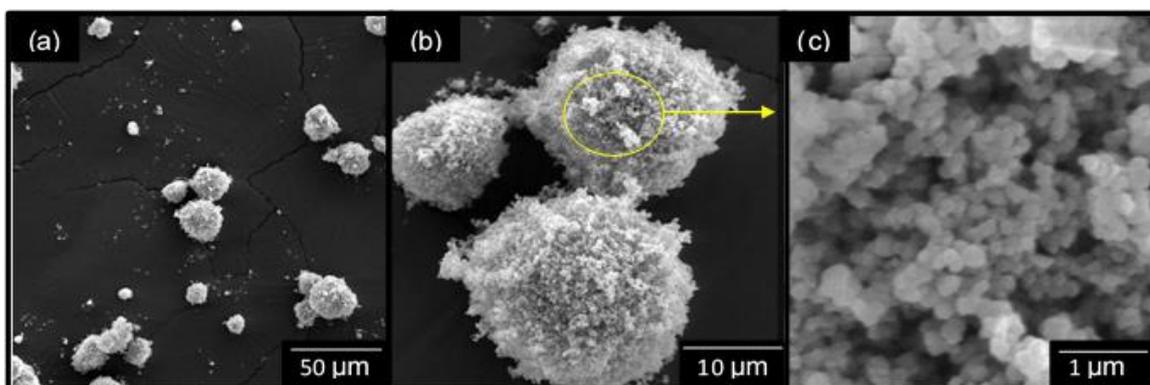
Nesta seção serão apresentados os resultados e discussões para os materiais estudados no presente trabalho. Sendo que, inicialmente, serão discutidos os resultados das caracterizações tanto do óxido quanto dos nanomateriais obtidos e, posteriormente, discutir-se-á os resultados dos testes de adsorção para os óxidos, nanotubos e nanofitas sintetizadas.

### 5.1. CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS

#### 5.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Através das micrografias eletrônicas de varredura para o dióxido de titânio, (Figura 23), é possível identificar a presença de aglomerados de nanopartículas com diâmetro micrométrico. Contudo, a ampliação da imagem mostra monocristais de anatásio ( $\text{TiO}_2$ ), na forma de nanopartículas esféricas com diâmetro de 23,1  $\mu\text{m}$  (Figura 1a), o que está de acordo com o difratograma de Raios-x para este material, o que está de acordo com o encontrado na literatura (MA *et al.*, 2006).

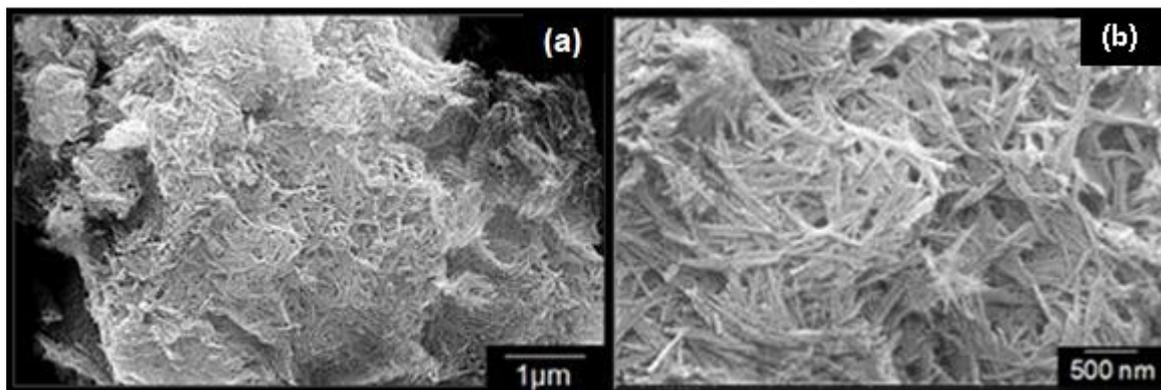
**Figura 23.** Imagens de MEV do  $\text{TiO}_2$  (a), ampliado 5.000 vezes (b) parte em destaque na imagem ao lado ampliada 50.000 vezes (c).



As micrografias dos nanotubos puros (TTNT) e dopados (N-TTNT) sintetizados a partir do  $\text{TiO}_2$ , são exibidas nas Figuras 24 e 25, respectivamente. Os materiais podem ser descritos morfológicamente como filamentos fibrosos, que se encontram entrelaçados e aglomerados em direções aleatórias, típicos de estruturas unidimensionais de titanato, tais como, as nanotubulares encontradas na literatura (GAO *et al.*,

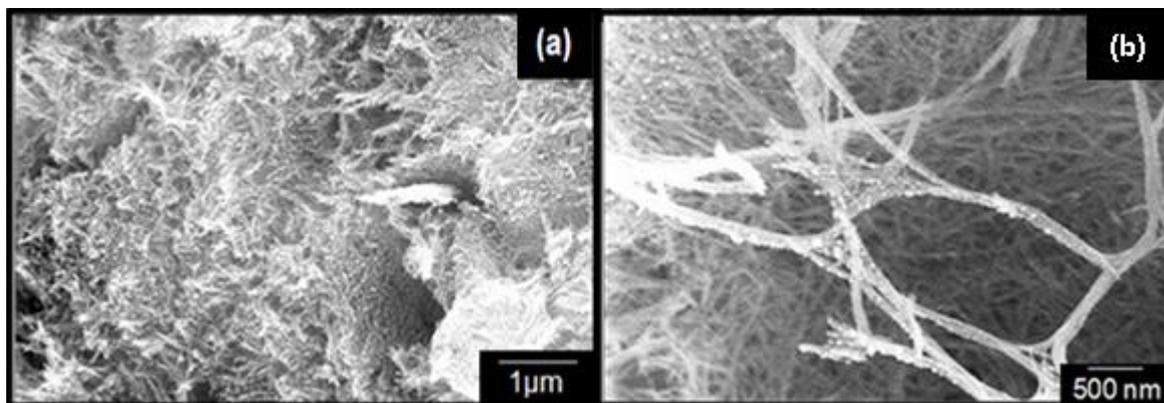
2009; NATARAJAN *et al*, 2013). Tais resultados demonstram que a síntese utilizada foi eficiente, pois as micrografias mostram alto rendimento da morfologia fibrilar, o que difere totalmente da morfologia esférica do óxido de partida exibidas na Figura 23.

**Figura 24.** Imagens de MEV do TTNT, ampliado 65.000 vezes (a), e 200.00 vezes (b).



No material submetido à dopagem (Figura 25) é possível visualizar filamentos fibrosos semelhantes aos do TTNT. Sendo assim, o procedimento de dopagem realizado não comprometeu a morfologia fibrilar característica do material.

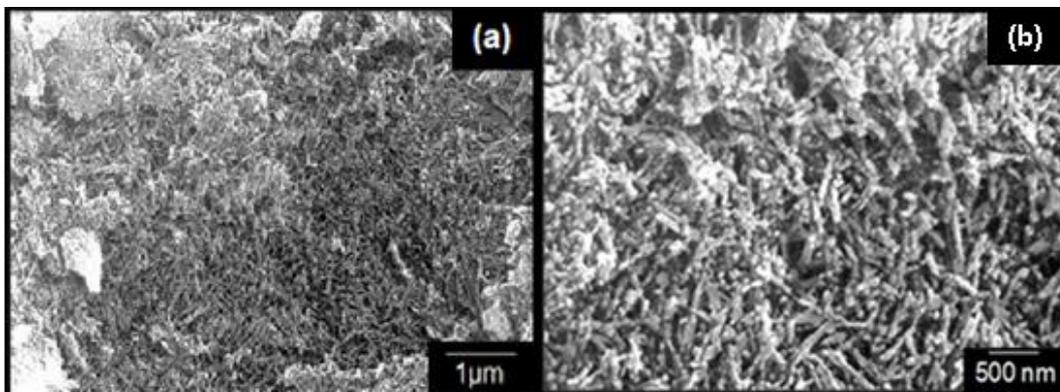
**Figura 25.** Imagens de MEV do N-TTNT, ampliado 65.000 (a) e 200.000 vezes (b).



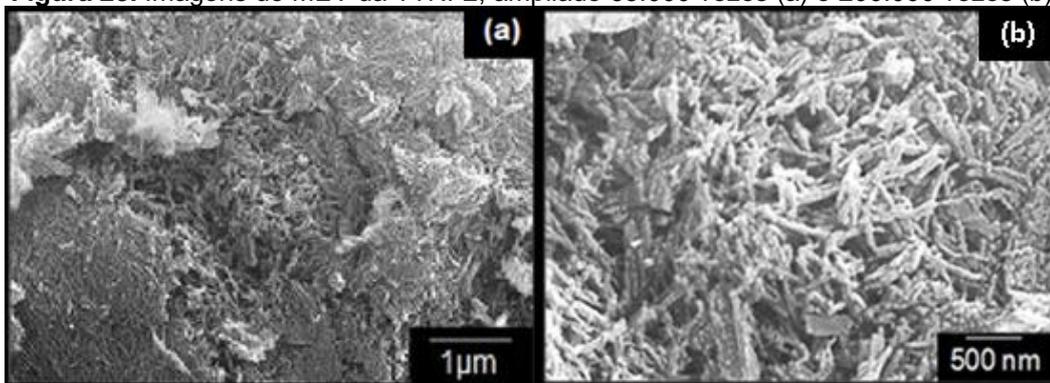
Os materiais sintetizados em diferentes tempos de síntese hidrotérmica, ou seja, as nonofitas (TTNF1, TTNF2 e TTNF3) tem suas micrografias exibidas nas Figuras 26, 27 e 28, respectivamente. A morfologia observada apresenta uma rede de filamentos fibrosos, entrelaçados em direções aleatórias e formação de aglomerados, semelhante aos TTNT's. Para Peng *et al.*, (2005), as nanofitas passam por uma forma metaestável de  $\text{TiO}_2$  e durante esta fase vários buracos se formam na superfície das mesmas, possivelmente, em decorrência da desidratação. Mas, sobretudo, as imagens mostram que, houve maior distribuição morfológica qualitativa nas amostras submetidas ao tratamento hidrotérmico por tempos mais prolongados de 96 e 120 horas.

Pode ser observado também materiais com tamanho maiores com o aumento do tempo de síntese, porém, isso só poderá ser confirmado com análise de MET.

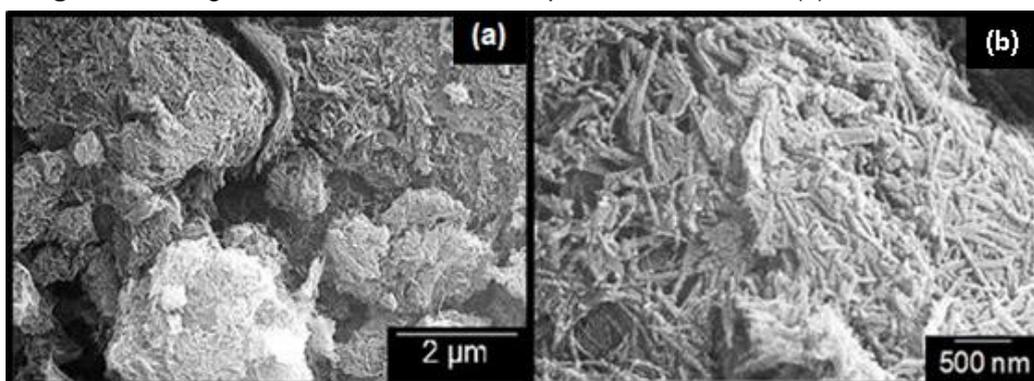
**Figura 26.** Imagens de MEV da TTNF1, ampliado 65.000 vezes e 200.000 vezes (b).



**Figura 28.** Imagens de MEV da TTNF2, ampliado 65.000 vezes (a) e 200.000 vezes (b).



**Figura 27.** Imagens de MEV da TTNF3, ampliado 65.000 vezes (a) e 200.000 vezes (d).



É relevante ressaltar que, não foi possível obter imagens com melhores aproximações pela resolução do microscópio utilizado para a análise. Vale salientar ainda que, mesmo utilizando procedimentos que viabilizem a dispersão do pó no ultrassom, para que os grandes aglomerados presentes nas amostras se separassem antes de realizar imagens de MEV, não foi possível identificar os nanotubos e nanofitas através desta técnica. Para isso, é necessário realizar análise complementar de microscopia

eletrônica de transmissão (MET). Contudo, é possível observar a diferença morfológica entre os materiais sintetizados e o óxido de partida, o que confirma a formação de materiais nanoestruturados de titanato, inclusive, com características semelhantes às descritas na literatura para as morfologias desejadas.

### 5.1.2. Difração de Raios-X (DRX)

O difratograma do óxido de partida ( $\text{TiO}_2$ ), utilizado como fonte de titânio nas sínteses, é apresentado na Figura 29, no qual é possível observar picos de reflexão bem definidos, sendo que, uma das reflexões que apresenta alta intensidade ( $2\theta=25,3^\circ$ ) é característica de óxidos de titânio. A única fase cristalográfica encontrada foi a anatase, sendo que a mesma foi identificada ao relacionar os picos de reflexão (Tabela 4) com os dados de uma carta cristalográfica e submetida ao refinamento de estrutura com função automática através da técnica Rietveld (Figura 30), já a estrutura química identificada e parâmetros de rede são apresentados na Tabela 5.

**Figura 29.** Difratograma da titânia anatase de partida.

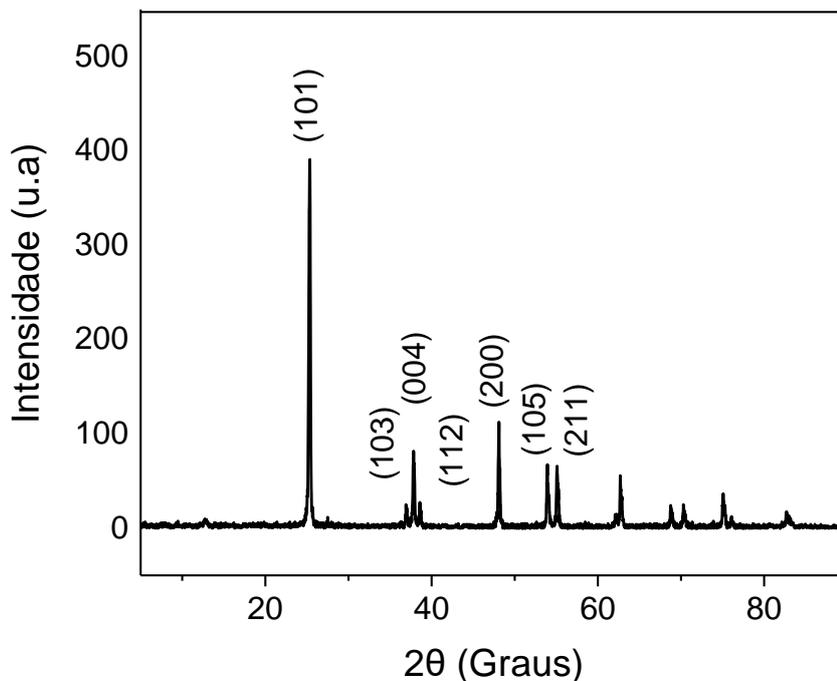


Figura 30. Refinamento estrutural de TiO<sub>2</sub>, apresentando uma única fase anatase.

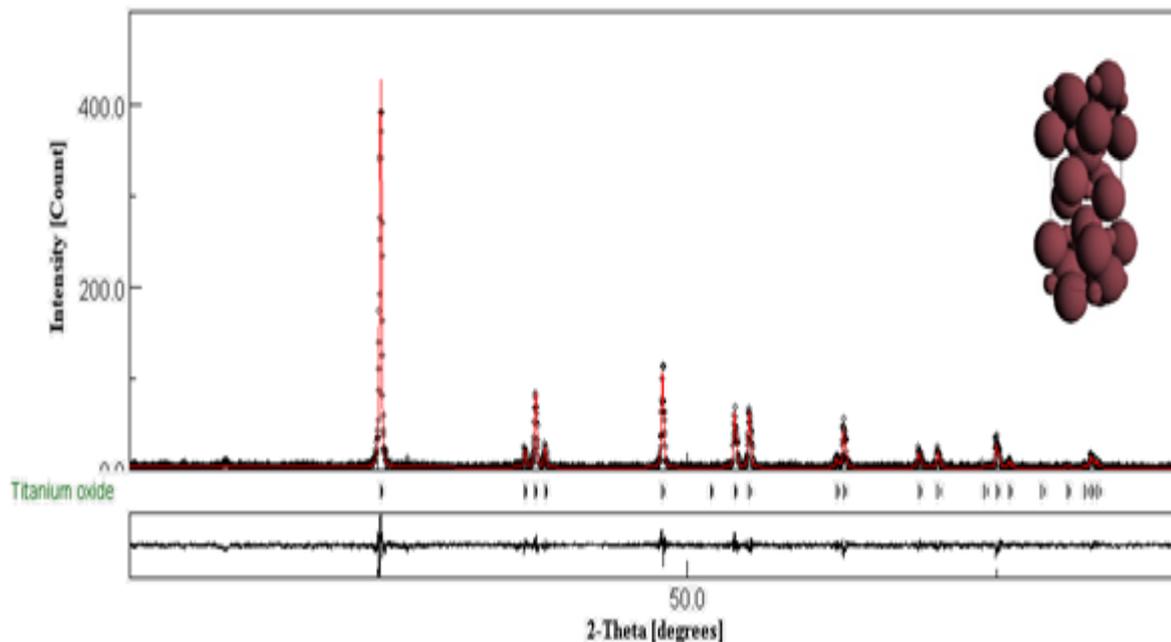


Tabela 2. Picos de reflexão do dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>).

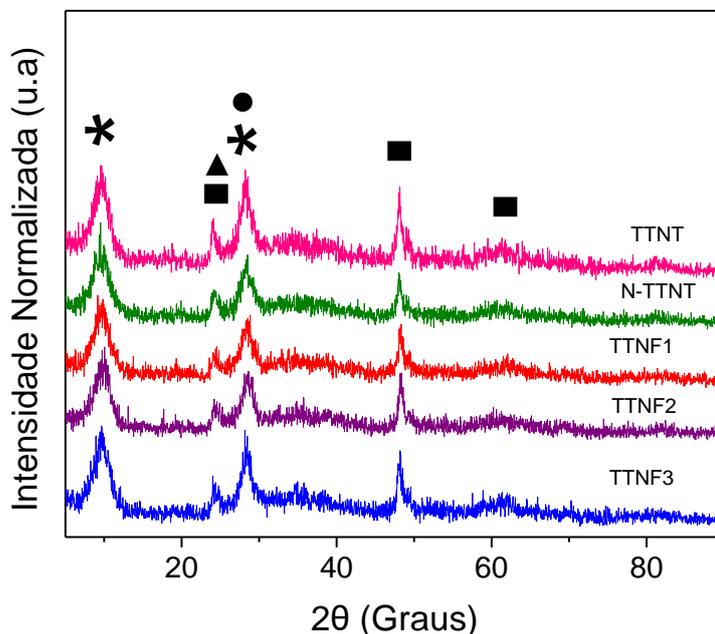
2 theta	d(A°)
25.3	3.517
36.9	2.430
37.7	.378
38.5	2.332
48.0	1.892
53.8	1.758
55.0	1.700
62.1	1.666
62.6	1.493
68.7	1.480
70.2	1.364
75.0	1.338
76.0	1.279
82.6	1.250

Tabela 3. Parâmetros estruturais do TiO<sub>2</sub>, obtidos pelo refinamento automático, pela técnica Rietveld usando utilizando os dados de difração de raios-X.

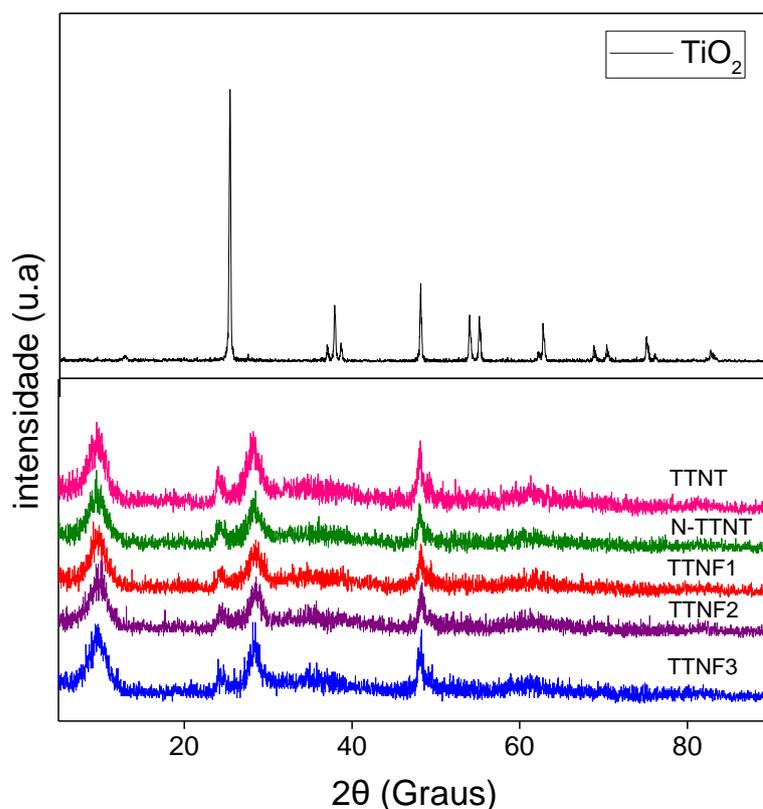
Fase Cristalográfica	Simetria	Volume de célula	Parâmetros de rede / nm			
			a	b	c	$\beta$
TiO <sub>2</sub>						
Anatase	Tetragonal	136.38 A°	3,78	3,78	9,52	90°

Os difratogramas das amostras de nanotubos e nanofitas de titanato de sódio são apresentados na Figura 31. É possível observar que, os difratogramas de todas as amostras apresentam quatro reflexões largas e bem características, sendo esse um padrão similar ao de titanatos lamelares do tipo  $A_2Ti_nO_{2n+1}$ , podendo A corresponder à átomos de hidrogênio ou sódio. Esse padrão de difração difere totalmente do observado para o  $TiO_2$ , o qual apresenta apenas uma fase cristalográfica e picos bem mais intensos (SILVA, 2012). É possível observar, também, na Figura 32, o desaparecimento do principal pico de reflexão do óxido de partida, sendo esse um forte indicio de que ocorreu transformação estrutural no material. Esse fato corrobora com as micrografias, onde foi possível observar a diferença morfológica, saindo de uma estrutura esférica do óxido (Figura 23) para estruturas fibrilares (Figuras 24, 25, 26, 27 e 28). Pois, com base nas duas técnicas de caracterização, percebe-se que mudanças estruturais são acompanhadas por mudanças morfológicas após a síntese hidrotérmica.

**Figura 31.** Difratogramas de Raios-X das amostras do TTNT nas fases cristalinas  $Na_2O_3Ti_{1.25}$  ■;  $H_2O_7Ti_3$  ▲;  $Na_2O_{19}Ti_9$  ●; e  $Na_2O_7Ti_3$  \*.



**Figura 32.** Difratogramas de Raios-X da amostra de TiO<sub>2</sub> em comparação com as amostras de TTNT, N-TTNT, TTNF1, TTNF2 e TTNF3.



Comparando-se os dados de difração de raios-x com cartas cristalográficas disponíveis no banco de dados ICSD, é possível conjecturar que há uma mistura de fases cristalinas, todas com simetria monoclinica, contudo, as fases de titanatos de sódio são predominantes (ver tabela 6), sobretudo, o titanato dissódico (Na<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Ti<sub>1.25</sub>).

Tabela 4. Estruturas químicas propostas para o TTNT e seus respectivos parâmetros de rede.

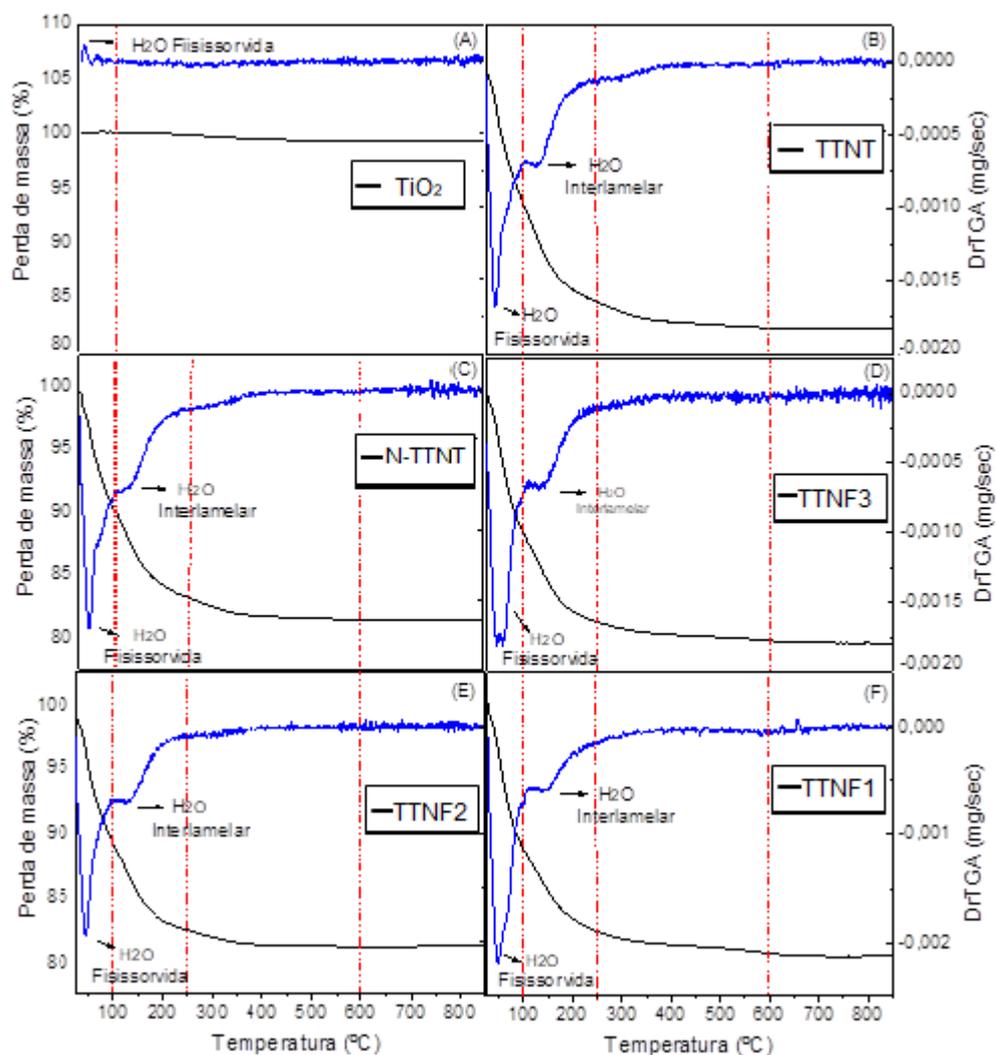
ICSD (n°)	Fases Cristalográficas	Percentual de fases (%)	Tamanho do Cristalito	Parâmetros de rede / nm			
				a	b	c	β
210464	Titanato dissódico Na <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ti <sub>1.25</sub>	62,5	53.8 nm	2.24	3.77	13.3	137.1°
4336945	Trititanato protônico H <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Ti <sub>3</sub>	4,91	41.0 nm	15.7	3.49	9.04	101.3°
2310730	Trititanato de sódio Na <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Ti <sub>3</sub>	27,4	29.1 nm	8.94	3.69	9.66	113.0°
2310331	Nonatitanato de sódio Na <sub>2</sub> O <sub>19</sub> Ti <sub>9</sub>	5,03	36.2 nm	11.5	3.65	15.7	105.1°

Há fatores que interferem no entendimento da estrutura cristalina de nanotubos de titanato, assim como, de nanofitas de mesma composição. Tal como, os arranjos cristalinos diferentes, tanto de  $\text{TiO}_2$ , quanto de formas protonadas de ácidos politi-tânicos ( $\text{A}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ ). Outra questão é o pequeno tamanho dos cristais que resulta em um baixo valor da área de coerência, o que leva ao alargamento das reflexões e instabilidade dos materiais, os quais podem sofrer alterações durante o tratamento (BAVYKIN *et al.*, 2006; BAGNARA, 2011).

### 5.1.3. Análises Termogravimétricas (TG/DTG)

A Figura 33 apresenta as curvas TG/DTG do óxido de titânio e dos materiais obtidos. Primeiramente, é possível observar a diferença entre os materiais sintetizados e o óxido de partida ( $\text{TiO}_2$ ), pois neste não se observa nenhum evento térmico significativo. Para os materiais sintetizados houve três eventos de perda de massa em função da temperatura. Sendo que, as perdas inferiores à  $100^\circ\text{C}$ , são decorrentes da água fisissorvida na superfície dos materiais. Já as perdas de massa na faixa de temperatura entre  $100\text{-}250^\circ\text{C}$  são decorrentes da liberação da água quimissorvida entre as lamelas dos mesmos. Acima de  $250^\circ\text{C}$  até  $600^\circ\text{C}$  as perdas de massa são decorrentes, tanto da quimissorção interlamelar quanto da desidroxilação que ocorre na superfície dos materiais (JUNIOR, 2007).

**Figura 33.** Curvas de TG e DTG das amostras (A) TiO<sub>2</sub>; (B) TTNT; (C) N-TTNT; (D) TTNF3; (E) TTNF2 e (F) TTNF1.



A Tabela 7, apresenta o percentual das perdas de massa em função da temperatura para todas as amostras. Comparando as perdas de massa dos TTNT's com os N-TTNT's, verifica-se que o percentual de perda de massa para água fisissorvida para o N-TTNT é 1,1 % maior.

Tabela 5. Quantificação das etapas de perda de massa obtidas da curva TG.

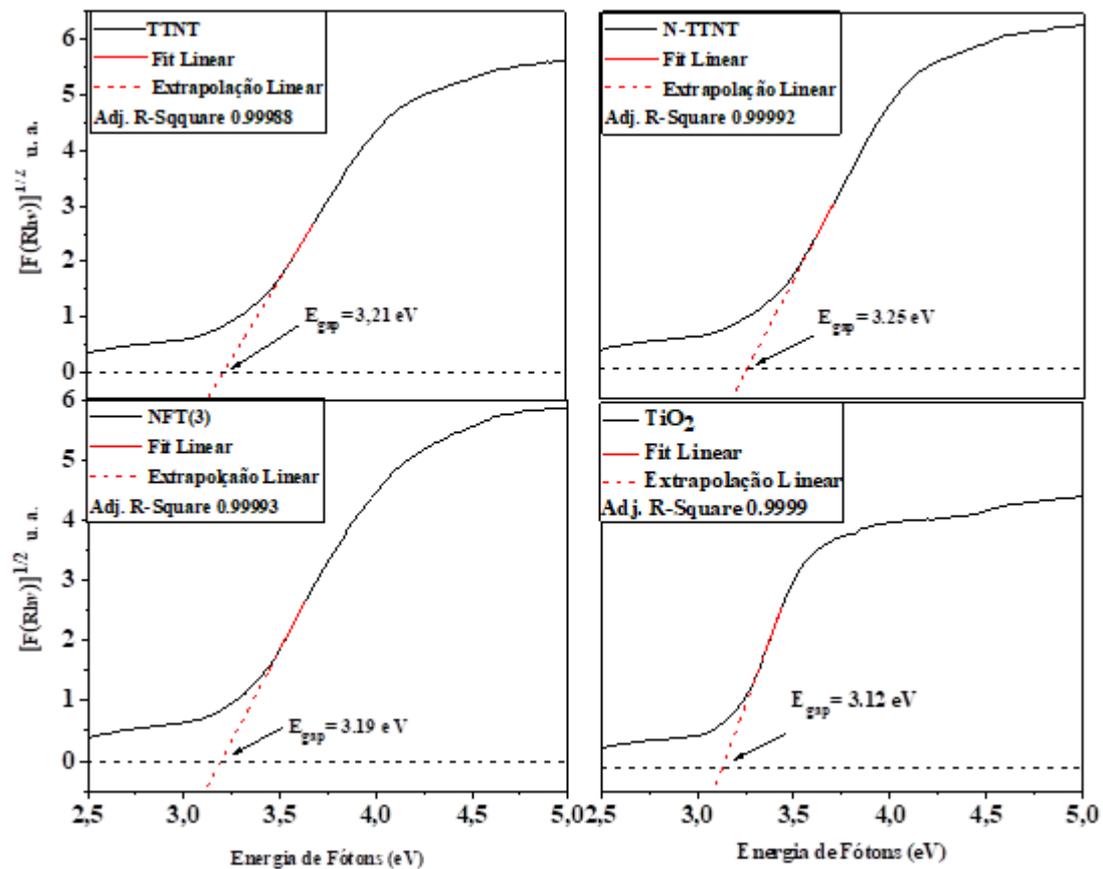
Amostras	% de perda de massa em função da temperatura		
	(25-100°C)	(100-250°C)	(250°C-600°C)
TiO <sub>2</sub>	0,1		
TTNT	9,8	6,5	1,8
N-TTNT	10,9	5,6	1,7
TTNF1	11,7	6,7	1,5
TTNF2	11,0	6,4	1,3
TTNF3	12,7	6,7	1,8

Tratando-se das nanofitas de titanato é possível observar que, a amostra sintetizada por mais tempo, apresenta perdas de massa superiores, sendo 12,7%, no primeiro evento e 1,8%, no terceiro. De modo geral não há grandes diferenças nos eventos de perda de massa das amostras de titanatos, o que corresponde com os difratogramas de Raio-X, onde constatou-se que as fases predominantes nos materiais correspondem a titanatos de sódio de composições diferentes. Diante das baixas perdas de massa dos materiais sintetizados, é possível conjecturar que os mesmos apresentam notável estabilidade térmica.

#### **5.1.4. Determinação da Energia de Gap ( $E_{gap}$ )**

A Figura 34 apresenta as energias de gap dos catalisadores utilizados nos testes de adsorção/fotocatálise obtidos através de UV-Vis. Há um aumento na Gap de energia dos nanomateriais sintetizados (3,21 eV para o TTNT; 3,25 eV para o N-TTNT e 3,19 eV para o TTNF3) a partir do óxido de partida (3,12 eV). Esse aumento da energia de gap pode estar relacionado à mudança da estrutura de anatásio para a de um titanato lamelar (Júnior, 2007). Em relação a dopagem com nitrogênio, que deveria favorecer o estreitamento da energia de gap, pode-se confirmar, com base nestes resultados que o nitrogênio não foi incorporado a rede cristalina do titanato lamelar, ou seja, a dopagem não foi bem-sucedida.

**Figura 34.** Espectroscopia de reflectância do Uv-Vis para o TiO<sub>2</sub>, TTNT, TTNF3 e N-TTNT.

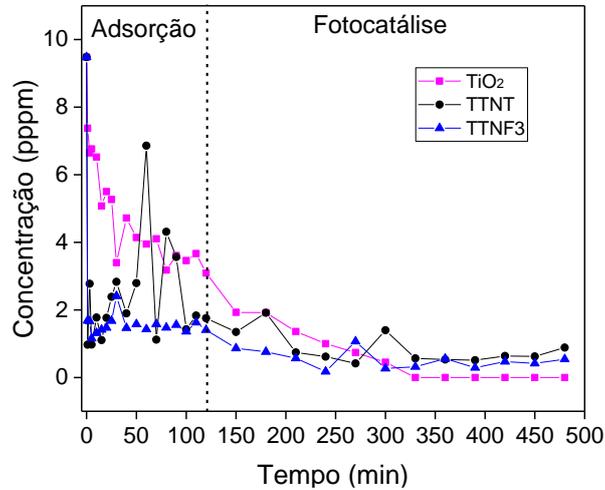


## 5.2. APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE CORANTES VIA ADSORÇÃO E FOTOCATÁLISE

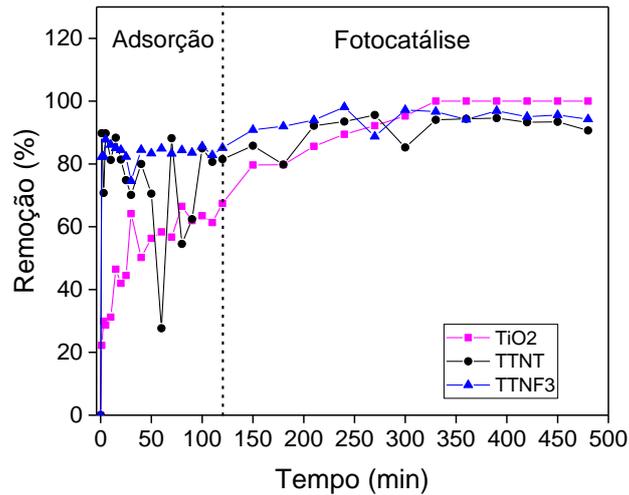
### 5.2.1. Teste de adsorção e fotocatalise

As Figuras 35 e 36 apresentam os valores provenientes dos testes de adsorção e fotodegradação da solução do AzM de 10 ppm, em 100 mg de catalisador TiO<sub>2</sub>, TTNT e TTNF3 em função do tempo máximo de 480 min.

**Figura 35.** Resultados de adsorção e fotocatálise do AzM, utilizando solução de 10ppm e 100 mg dos catalisadores TiO<sub>2</sub>, TTNT e a TTNF3.



**Figura 36.** Percentual de remoção (%) do AzM em função do tempo, utilizando solução de 10 ppm e 100 mg dos catalisadores TiO<sub>2</sub>, TTNT e a TTNF3.



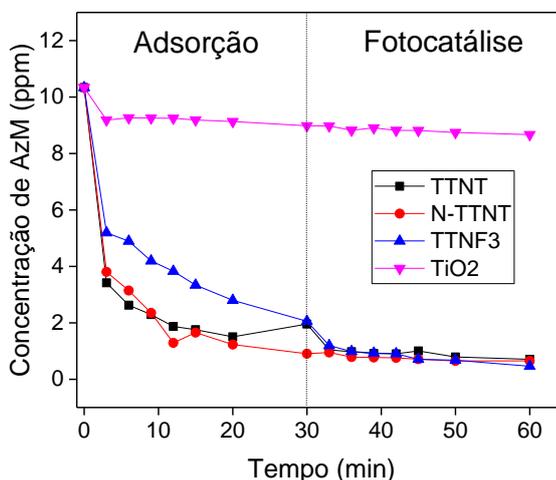
É possível observar uma rápida adsorção do corante pelo TTNT, sendo que a concentração do AzM caiu de 9,48 ppm para 0,96 ppm, adsorvendo assim 89% do corante. A TTNF3, também atingiu o equilíbrio de adsorção rapidamente, e a concentração do corante diminuiu para 1,68 ppm, adsorvendo 82% de AzM. Ambos apresentaram maior adsorção que o óxido de partida, sendo que este apresentou concentração de 7,37 ppm, adsorvendo 22% do corante. O processo de adsorção foi contínuo, no entanto, houveram alguns picos na curva de concentração e adsorção, devido ao retorno das moléculas de corante para o meio, em decorrência da dessorção, após saturação dos adsorventes.

Após os primeiros 120 min, iniciou-se o teste fotocatalítico. Diferente da adsorção, é possível observar que o TTNT e a TTNF3 não apresentaram rápida resposta

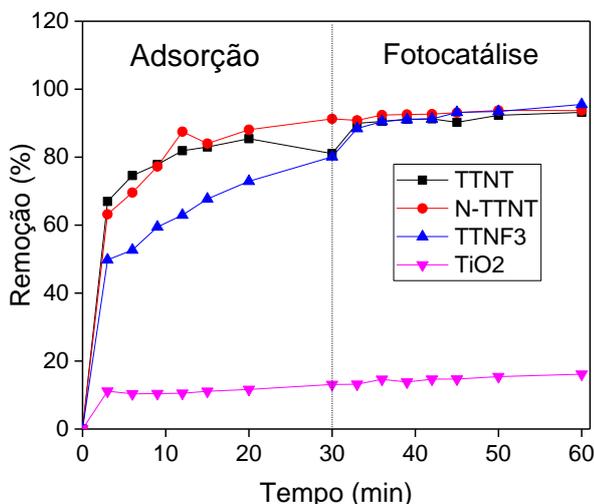
fotocatalítica, como ocorreu no teste em ausência de luz, pois o TTNT atingiu seu equilíbrio apenas em 330 min (0,512 ppm), já a TTNF3 atingiu equilíbrio posteriormente, aos 360 min (0,291 ppm), removendo 96,9% das moléculas do corante. O comportamento do TiO<sub>2</sub> durante todo o teste foi lento, em comparação aos demais, contudo, não se detecta vantagem nesta condição de adsorvente em excesso.

As Figuras 37 e 38 apresentam os valores provenientes dos testes de adsorção e fotocatalise da solução de AzM na concentração de 10 ppm em 20 mg de TiO<sub>2</sub>, TTNT, N-TTNT e TTNF3 durante 60 min.

**Figura 37.** Concentração (10ppm) de AzM, em função do tempo, para 20 mg dos catalisadores TiO<sub>2</sub>, TTNT, N-TTNT e TTNF3.



**Figura 38.** Percentual de remoção (%) de AzM, com concentração inicial de 10 ppm em função do tempo para 20 mg dos catalisadores TiO<sub>2</sub>, TTNT, N-TTNT e TTNF3.

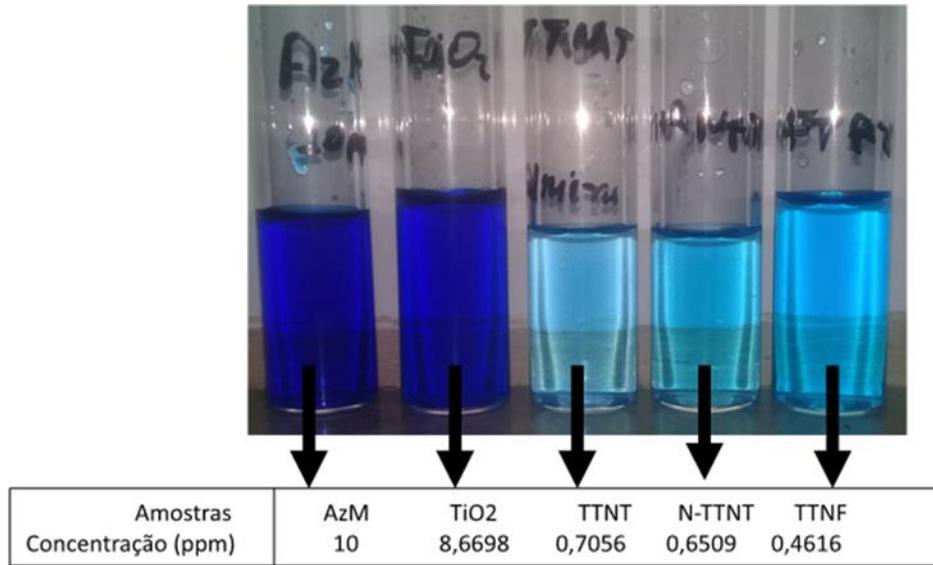


É possível observar uma rápida, porém, gradual adsorção do corante pelo TTNT, sendo que a concentração do AzM passou de 10,3 ppm para 3,41 ppm, adsorvendo assim 66% do corante em 3 min. Resultados praticamente iguais, considerando o erro experimental, de adsorção foram obtidos no N-TTNT (3,81 ppm e 63%). Esse resultado indica que o processo utilizado para a inserção de nitrogênio nos TTNT's pode não ter sido eficiente. Para a TTNF, a concentração decaiu para 5,19 ppm, adsorvendo 49% do corante, nesse primeiro tempo. O melhor resultado de adsorção para os nanotubos em relação as nanofitas, provavelmente, é decorrente da porosidade dos nanotubos, e do fato de que a estrutura nanotubular fornece regiões de contato externa e interna, o que aumenta a área superficial e favorece muito a adsorção. Independentemente do catalisador usado o equilíbrio de adsorção ocorreu após ser ligada a lâmpada.

Os nanotubos e as nanofitas apresentaram capacidade adsorviva superior ao óxido de partida durante todo o teste de adsorção e fotocatalise, sendo a concentração e a adsorção do óxido em 3 min de 9,18 ppm e 11%, respectivamente, e em 60 min 8,66 ppm e 16%, respectivamente. Após os primeiros 30 min, iniciou-se o teste fotocatalítico. Diferente da adsorção, é possível observar que os materiais não apresentaram uma rápida resposta fotocatalítica, como ocorreu no teste em ausência de luz, pois suas largas bandas de gap (Figura 34), proporcionam foto-atividade apenas na região UV dos espectros de luz. Entretanto, para os testes fotocatalíticos realizados neste trabalho foi utilizada uma fonte de luz com comprimento de onda na região do visível. No entanto, a adsorção no decorrer do processo foi satisfatória, uma vez que o TTNT e N-TTNT removeram 93% do corante, chegando à concentração de 0,70 ppm e 0,65 ppm, respectivamente, já a TTNF3 removeu 95% do corante, atingindo uma concentração de 0,46 ppm, ao final do teste.

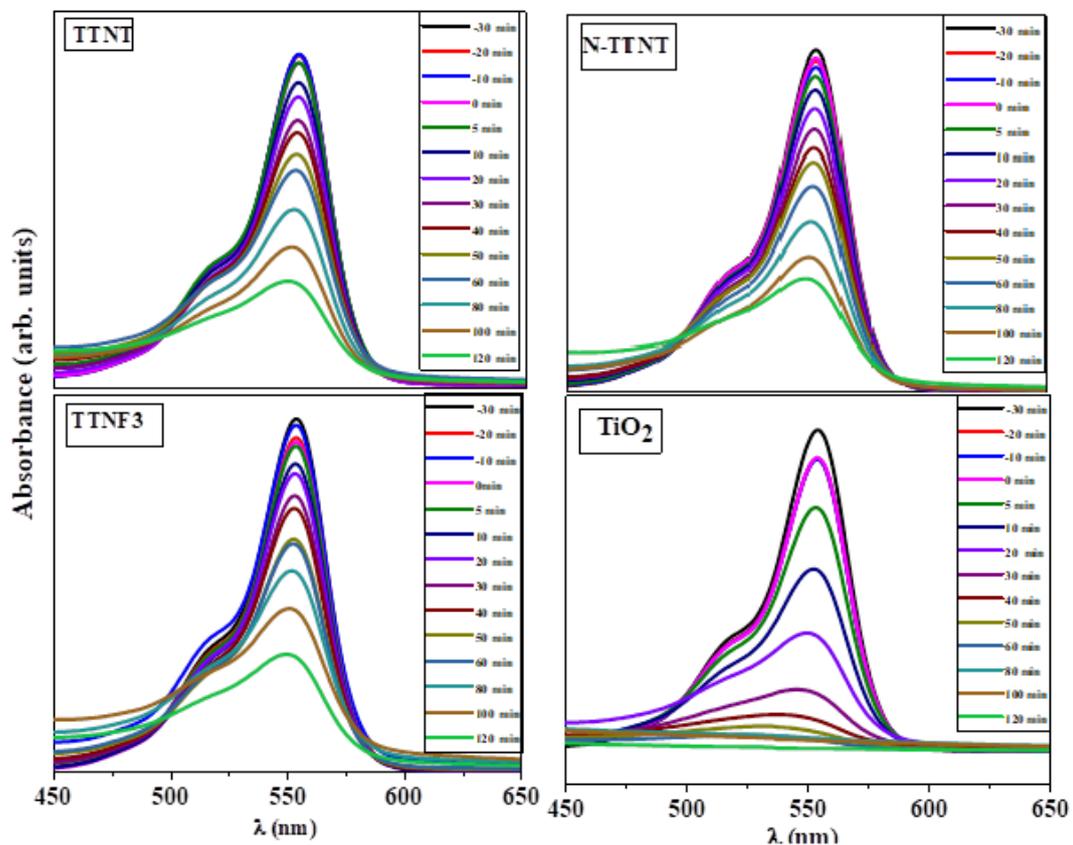
A Figura 39 exhibe as alíquotas das soluções com os respectivos catalisadores ao término dos testes usando 20 mg de adsorvente e solução de corante na concentração de 10 ppm e suas respectivas concentrações finais, onde é possível observar visualmente e numericamente a nítida descoloração da solução de azul de metileno nas amostras contendo os nanomateriais sintetizados.

**Figura 39.** Concentração de AzM após 60 min de reação para os diferentes fotocatalisadores utilizados.



A Figura 40 exibe os espectros de absorção no UV-Vis para Rodamina B, com as absorbâncias das amostras em cada tempo de atividade fotocatalítica (até 120 min).

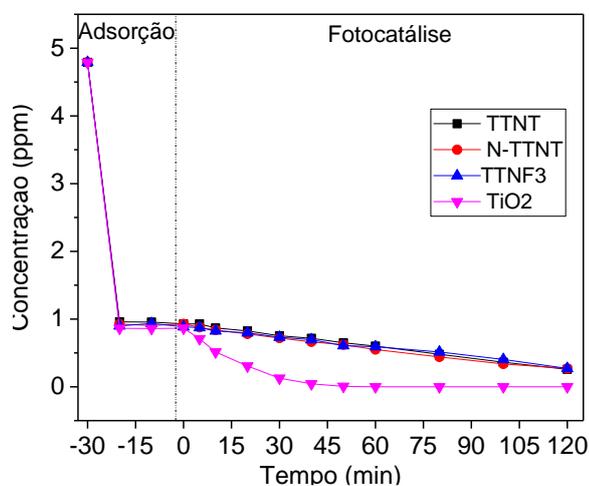
**Figura 40.** Espectros de absorção UV-Vis das amostras de TiO<sub>2</sub>. TTNT. N-TTNT e TTNF3.



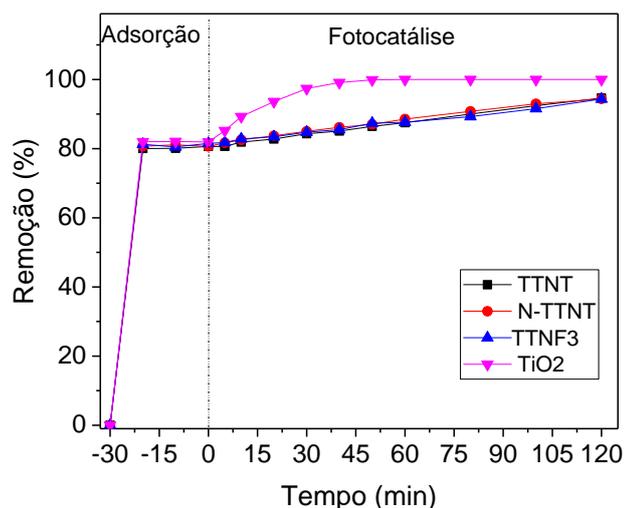
A variação espectral do Rodamina B no decorrer da reação mostra uma banda em cerca de 550 nm, que segundo Paulino *et al.*, (2015), pode ser atribuída ao grupo cromóforo do corante de classe xanteno, sendo possível ver uma redução significativa desse pico, frente à aplicação do catalisador no decorrer do teste em ausência de luz.

As Figuras 41 e 42 exibem os resultados para os testes de adsorção e fotocatalise para o rodamina-B (RoB), usando  $TiO_2$ , TTNT, N-TTNT e TTNF3 como catalisadores, no tempo de 120 minutos.

**Figura 41.** Concentração (10ppm) de RoB em função do tempo, para os testes realizados com 50 mg de  $TiO_2$ , TTNT, N-TTNT e TTNF3.



**Figura 42.** Resultados do percentual de de remoção (%) do RoB, com concentração inicial de 10 ppm em função do tempo para os testes realizados com 50 mg de  $TiO_2$ , TTNT, N-TTNT e TTNF3.



É possível observar que, todos os materiais apresentaram atividade fotocatalítica, utilizando uma fonte de irradiação atuante na UV do espectro de luz, uma vez que, sua banda de gap larga (Figura 34) proporciona foto-atividade na região UV. Além disso, todos os materiais apresentaram elevado potencial de adsorção, sendo 82%

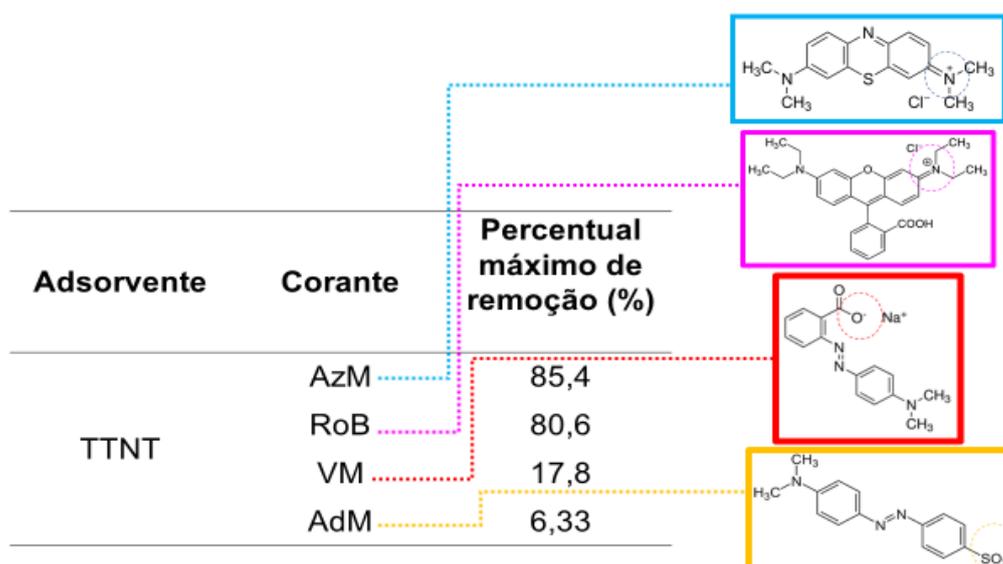
para o  $\text{TiO}_2$ , atingindo assim uma concentração de 0,95 ppm e 80,6% para o TTNT e TTNF3, chegando à concentração de 0,86 ppm. Com isso, pode-se dizer que os nanomateriais apresentaram desempenho semelhante ao óxido quanto à adsorção do corante RoB. Contudo, o  $\text{TiO}_2$  se sobressaiu aos demais quanto à sua atividade fotocatalítica.

A presença do sódio nos materiais sintetizados pode explicar o melhor desempenho fotocatalítico do  $\text{TiO}_2$ , pois, de acordo com os dados de DRX, as quatro fases cristalinas presentes nos materiais correspondem a titanatos lamelares de sódio (Figura 31). A presença de sódio contribui para a recombinação de elétrons excitados que acabam preenchendo as lacunas na banda de valência ao invés de as mesmas serem preenchidas pelas moléculas do corante, assim, pode-se dizer que a presença de sódio diminui a atividade fotocatalítica dos nanomateriais, tornando-se um fator prejudicial à mesma (YU *et al*, 2006; LEE *et al*, 2007).

### 5.2.2. Testes de Adsorção

A Figura 43 apresenta os valores percentuais de adsorção para os corantes azul de metileno (AzM), rodamina B (RoB), vermelho de metila (VM) e alaranjado de metila (AdM), utilizando nanotubos de titanato de sódio (TTNT) e as estruturas químicas dos corantes.

**Figura 43.** Percentual de adsorção para o corante AzM, RoB, VM e AdM, em 30 minutos, utilizando TTNT como adsorvente, ao lado estão apresentadas as estruturas químicas dos corantes.



Os corantes, vermelho de metila e alaranjado de metila apresentam um percentual de adsorção muito baixo frente aos nanotubos de titanato como adsorvente, isso pode estar associado à falta de interação eletrostática dos sítios aniônicos destes corantes com a superfície também aniônica dos nanotubos de titanato. Um outro fator interessante que dificultou a remoção de ambos os corantes aniônicos foi o pH das soluções utilizadas (pH=6 para o VM e pH=7 para o AdM), uma vez que, relatos encontrados na literatura afirmam que apenas em condições bastante ácidas tanto das soluções de corantes aniônicos quanto do adsorvente proporcionam condições de adsorção em corantes dessa natureza (BESSEGATO *et al*, 2014).

Em contrapartida, a natureza catiônica dos corantes azul de metileno e rodamina-B favoreceram a ação adsorvente dos nanotubos, pois seus sítios catiônicos tendem a reagir eletrostaticamente com a superfície aniônica do TTNT (BESSEGATO *et al.*, 2014). No caso do azul de metileno a adsorção foi ainda mais favorável, devido seu pH básico (pH=10), em comparação com o pH=6 da RoB, o que explica o maior percentual de adsorção do azul de metileno.

## 6. CONCLUSÃO

A realização deste trabalho permitiu as seguintes conclusões:

Os resultados de MEV indicaram que as morfologias desejadas foram obtidas, através do método hidrotérmico utilizado, uma vez que, os materiais sintetizados apresentaram em sua morfologia filamentos fibrosos, característicos de nanoestruturas de titanato, totalmente distintas da morfologia esférica do óxido de partida.

Através dos difratogramas de Raios-X, foram vistos picos de reflexão distintos das reflexões do óxido de partida, indicando que os materiais são formados por uma mistura de quatro fases cristalográficas, sendo a majoritária titanato dissódico. Contudo, todas as fases correspondem à titanatos lamelares de sódio, de simetria monoclínica.

As perdas de massa das análises de TG/DTG comprovaram que os materiais obtidos possuem em sua constituição moléculas de água física e quimicamente sorvidas. Os eventos de perda de massa apresentados são coerentes com os resultados de DRX. Contudo, não foi possível confirmar a eficiência da dopagem pelas perdas de massa da amostra dopada.

. Os espectros de reflectância, apresentaram o aumento da energia de gap dos nanomateriais, o que pode estar relacionado ao efeito de redução manométrica, e à mudança de estrutura de anatásio para titanato lamelar. Os espectros mostraram também que não houve estreitamento da energia de gap para o material dopado, indicando assim, que a dopagem não foi bem-sucedida.

Os testes de adsorção mostraram que a melhor razão entre a massa de catalisador e a concentração da solução de azul de metileno para se verificar o comportamento adsorptivo dos nanomateriais é de 20 mg de catalisador e concentração máxima da solução de AzM sendo 10 ppm.

Os testes de adsorção foram promissores, mostrando elevado potencial adsorptivo dos materiais obtidos via tratamento hidrotérmico para adsorção de corantes catiônicos e desempenho muito superior ao dióxido de partida para o azul de metileno. Contudo, o caráter fotodegradante do catalisador para o Azul de metileno não pôde ser observado com eficiência, uma vez que, os titanatos, assim como, o  $\text{TiO}_2$ , são ativos apenas na região ultravioleta e para os testes fotocatalíticos foi utilizado lâmpada LED, atuante na região visível do espectro de luz.

Os testes de adsorção e fotocatalise para o corante rodamina-B confirmaram a ação fotocatalítica do óxido e dos titanatos na região UV. Entretanto, o melhor desempenho fotocatalítico do  $\text{TiO}_2$  mostrou que o sódio presente nos nanomateriais pode ser prejudicial ao desempenho fotocatalítico dos mesmos.

Os testes de adsorção para o alaranjado de metila e vermelho de metila corroboraram com os resultados da literatura de que há pouca interação eletrostática entre as moléculas de corantes aniônicos e a superfície de nanomateriais de titanato.

Diante do exposto, pode-se concluir que é fundamental estudar, caracterizar e aplicar os nanomateriais de titanato lamelares, pois estes, fazem parte das novas tecnologias, necessárias para a remediação de prejuízos ambientais acarretados pelo homem diante do acelerado crescimento industrial. Principalmente, no que diz respeito a seu uso para o tratamento de ecossistemas aquáticos contaminados por poluentes orgânicos, uma vez que, o presente trabalho mostrou resultados promissores em seu uso na remoção de corantes orgânicos, que costumam ser recalcitrantes, nocivos e tóxicos. Sendo assim, a remoção de tais poluentes promove a manutenção dos ecossistemas aquáticos, proporcionando assim, melhores condições de saúde para a vida humana e aquática.

## REFERÊNCIAS

ADAMSON, A.W.; GAST, A.P. **Physical chemistry of Surfaces**: ed. 6, New York: John Wiley e Sons, 1997.

AFFAM, A. C.; CHAUDHURI, M. Degradation of pesticides chlorpyrifos, cypermethrin and chlorothalonil in aqueous solution by TiO<sub>2</sub> photocatalysis. **Journal of Environmental Management**, 2013, p. 130-160.

Akpan, U.G., Hameed, B.H., 2009. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts: a review. **Journal Hazard Materials**, 2009, p. 05.039.

ASAH, R., MORIKAWA, T., OHWAKI, T., AOKI, K., TAGA, Y. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides, Science. **American Association for the Advancement of Science**, 2001, p. 269–271.

ATKINS, P.; PAULA, J. Físico-Química. RJ: Livros Técnicos e Científicos Editora: ed. 7, v. 3, Rio de Janeiro, 2004.

BAGNARA, M. **Estudo da atividade fotocatalítica de nanotubos de TiO<sub>2</sub> dopados com nitrogênio**. 2011. 85 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

BAVYKIN. D. V., FRIEDRICH. J. M. WALSH F. C. Protonated Titanates and TiO<sub>2</sub> Nanostructured Materials: Synthesis, Properties, and Applications. **Advanced Materials**, 2006, v. 18, p. 2807-2824.

BEHNAJADY, M., MODIRSHAHLA, N., TABRIZI S., MOLANEE, S. Ultrasonic degradation of Rhodamine B in aqueous solution: Influence of operational parameters. **Journal of hazardous materials**, 2008, p. 152, 381.

BESSEGATO, G.C.; GUARALDO, T.T. ZANONI, M.V.B. Enhancement of photocatalysis efficiency by using nanostructured electrodes. **Surface and Corrosion Science**, 2014.

BONAKDARPOUR, B., VYRIDES, I., STUCKEY, D. Comparison of the performance of one stage and two stage sequential anaerobic–aerobic biological processes for the treatment of reactive-azo-dye-containing synthetic wastewaters. **International Biodegradation e biodegradation**, 2011.

BORGES, A. M. **Utilização do resíduo do processamento de camarão na adsorção de ânions**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Meio Metalúrgica e de Materiais) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

BRASIL. Agência nacional das águas. Relatório de conjuntura dos recursos hídricos no Brasil. Ministério do Meio Ambiente, Brasília, 2013. Disponível em: < <http://arqui->

vos.ana.gov.br/institucional/spr/conjuntura/ANA\_Conjuntura\_Recursos\_Hidricos\_Brasil/ANA\_Conjuntura\_Recursos\_Hidricos\_Brasil\_2013\_Final.pdf > Acesso em: 12 mai. 2017.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009. CONAMA: resoluções e outros atos. Diário Oficial da União, Brasília, 2009. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>>. Acesso em: 15 nov. 2018.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 430, de 18 de maio de 2011. CONAMA: resoluções e outros atos. Diário Oficial da União, Brasília, 2009. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 15 nov. 2018.

CASTELO, JEREMIAH. **What is the Percentage of Drinkable Water on Earth?** World Water Reserve, 2018. Disponível em < <https://worldwaterreserve.com/water-crisis/percentage-of-drinkable-water-on-earth/>> Acessado em 19. nov. 2018.

CHAGAS, M. A. **Tratamento de efluente têxtil por processos físico-químico e biológico.** 2009. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, 2009.

CHAN, S., WU, T., JUAN, J., TEH. C. Recent developments of metal oxide semiconductors as photocatalysts in advanced oxidation processes (AOPs) for treatment of dye waste-water. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, 2011, vol. 86, n. 9, p. 1130–1158.

CHEN, L., WANG, L., WU, X., DING, X. A process-level water conservation and pollution control performance evaluation tool of cleaner production technology in textile industry. **Journal of Cleaner Production**, 2016, p. 12.006

CHEN. X., MAO, S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. **Chemical Reviews**, 2007, p. 2891.

CHENG, Y. H., HUANG, Y., KANHERE, P. D., SUBRAMANIAM, V. P. Dual-Phase Titanate / Anatase with Nitrogen Doping for Enhanced Degradation of Organic Dye under Visible Light. **Chemistry a European journal**, p. 2575–2578, 2011.

**Companhia Pernambucana do Meio Ambiente**, 2001.CPRH/GTZ. Roteiro complementar de licenciamento e fiscalização para tipologia têxtil, p. 125.

Companhia Pernambucana do Meio Ambiente. CPRH/GTZ. Roteiro complementar de licenciamento e fiscalização para tipologia têxtil, 2001, p. 125.

COONEY, D O. Adsorption design for wastewater treatment. CRC Press, 1999.

COULSON, J. M.; RICHARDSON; J. F. Chemical Engineering: ed. 4, Butterworth Heinemann, 1996.

DAMODAR, R., YOU., S., OU, S. Wastewater Treatment and Reuse Technologies. **Applied Sciences**, 2010, p. 76, 64.

DESHPANDE, P., POLISETTI, S., MADRAS, Langmuir, G. Catalytic Synthesis of CO Free Hydrogen. **New and Future Developments in Catalysis**, 2011, p. 27, 3578.

- DONG, P., WANG, Y., LIU, B., L. GUO, HUANG, Y., YIN, S. Photocatalytic Activity of (B, N)-Codoped Titanate Nanotubes. **The American Ceramic Society**, 2012, p. 2011–2012.
- EPOLITO, W., LEE, H., BOTTOMLEY, L., PAVLOSTATHIS, S. Characterization of the têxtil anthraquinone dye Reactive Blue 4. **Dyes and Pigments**, 2005, v. 67, n. 1, p. 35–46.
- FAGNANI, E.; GUDAGNINI, R. A.; SILVA, G.A.; GUIMARÃES, R. Degradação de cafeína e azul de metileno por processos oxidativos avançados (poa). **Holos**, Campinas, v. 13, p. 85-97, 2013.
- GENG, J.; DAI, Y.; QIAN H. F.; WANG, N.; HUANG, W. 2-Amino-4-chloro-5-formylthiophene-3-carbonitrile derived azo dyes. **Dyes and Pigments**, v. 117, p. 133- 140, 2015.
- GRAY, Theodore. Os elementos: Uma exploração visual dos átomos conhecidos no universo. *Nanoscale Research Letters*, China, 2. Ed. São Paulo: Ed Edgard Blücher, 2011, p. 240.
- GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 01, p. 71-78, 2000.
- HERRMANN, Jean-Marie. Photocatalysis Fundamentals revisited to avoid several misconceptions. **Applied Catalysis B: Environmental**, 2010, v. 99, p. 461–468.
- HO, Y.S.; McKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, 1999, p. 451-465.
- HONG, J., CAO, J., SUN, J., LI, H., CHEN, H., WANG, M., Electronic structure of titanium oxide nanotubules. **Chemical Physics Letters**, v.380, p. 366–371, 2003.
- HU, C. C., HSU, T. C., LU, S. Y. Effect of nitrogen doping on the microstructure and visible light photocatalysis of titanate nanotubes by a facile cohydrothermal synthesis via urea treatment. **Applied Surface Science**, 2013, p. 171–178.
- HU, C. C., HSU, T. C., LU, S. Y. Effect of nitrogen doping on the microstructure and visible light photocatalysis of titanate nanotubes by a facile cohydrothermal synthesis via urea treatment. **Applied Surface Science**, 2013, p. 171–178.
- JAIN, R. M., MODY, K. H., KESHRI, J., JHA, B. Biological neutralization and biosorption of dyes of alkaline têxtil industry wastewater. **Marine Pollution Bulletin**, 2014.
- JAQUELINE FRIGERIO DONADIA. **Degradação de efluentes têxtis pelos processos foto fenton e redutivo utilizando-se ferro proveniente de descarte de atividade mineradora**. Dissertação (Mestrado em Química), UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO, Vitória - ES, 2011.
- JIANG, Z., YANG, F., LUO, N., CHU, B., SUN, D., SHI, H., XIAO, T., EDWARDS, P. Solvothermal synthesis of N-doped TiO<sub>2</sub> nanotubes for visible-light-responsive photocatalysis. **The Royal Society of Chemistry**, 2008, p. 6372–6374.
- JINXIA W., LIU, W., YIN, G., LI, H., LIU, H., ZHOU, W. Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects Delaminated Sodium Titanate Nanobelts in Synergy with Cationic Polyacrylamide to Induce Flocculation on Kaolin Clay. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 2012.

KITANO, S., HASHIMOTO, K., KOMINAMI, H. Selective oxidation of alcohols in aqueous suspensions of rhodium ion-modified TiO<sub>2</sub> photocatalysts under irradiation of visible light. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 2010, p. 39, 627.

KONSTANTINO, I.K., 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**, 2004.

KOSWOJO, R., UTOMO, R., JU, Y. Acid green 25 removal from wastewater by organo-bentonite from Pacitan. **Applied Clay Science**, 2010, v.48, n.1-2, p. 81–86.

LAI, C. W., JUAN, J. C., KO, W. B., BEE, S., HAMID, A. An Overview : Recent Development of Titanium Oxide Nanotubes as Photocatalyst for Dye Degradation. **International Journal of Photoenergy**, 2014.

LEE, C.; LIU, S.; JUANG, L.; WANG, C.; LYU, M.; HUNG, S. Application of titanate nanotubes for dyes adsorptive removal from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, Taiwan, 2009, v. 147, p. 188-193.

LEI, X. F.; XUEB, X. X.; YANGB, H.; CHENA, C.; LIA, X.; NIUA, M.C.; GAOA., X. Y.; YANG, Y.T. Effect of calcination temperature on the structure and visible-light photocatalytic activities of (N, S and C) co-doped TiO<sub>2</sub> nano-materials. **Applied Surface Science**, China , 2015, p. 172-180.

LI, J., LI, L., ZHENG, L., XIAN, Y., JIN, L. Effect of intensive insulin therapy on beta-cell function and glycaemic control in patients with newly diagnosed type 2 diabetes: a multicentre randomised parallel-group trial. **The Lancet**, 2006, p. 4942.

Li, X., Zhang, T., Gu, S., Kang, S., Li, G., Mu, J. Invasive candidiasis in intensive care units in China: a multicentre prospective observational study. **Journal of Antimicrobial Chemotherapy**, 2013, p. 108, 139.

MA, R., FUKUDA, SASAKI, T., OSADA, Y. Bando, Structural features of titanate nanotubes/nanobelts revealed by Raman, X-ray absorption fine structure and electron diffraction characterizations. **Journal of Physical Chemistry B**, 2005, p. 6210– 6214.

MANU, B., CHAUDHARI, S. Anaerobic decolorisation of simulated têxtil wastewater containing azo dyes. **Bioresource Technology**, 2002, v. 82, n. 3, p. 225–231.

MARIELEN COZER RIBAS. **remoção de corantes têxtis pelo processo de adsorção utilizando carvão ativado produzido a partir de subprodutos agroindustriais - estudos em batelada e coluna de leito fixo**. UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL (UFRGS) - Porto Alegre – RS. Dissertação (mestrado em engenharia química), 2016

MATYJAS, E, RYBICKI, E. Novel reactive red eyes. **Autex Research Journal**. vol.3, n. 2, pp.90–95, 2003.

MATYJAS, E., RYBICKI, E. Novel reactive red eyes. **Autex Research Journal**, 2003, v. 3, n. 2, p.90–95.

MELO, C.R. **Síntese de zeólita tipo 5a a partir de caulim para adsorção de metais pesados de soluções aquosas. – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química**. Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) – Florianópolis - SC, 2009.

MILON, M., HOSSAIN, M., MAHMUD, I., PARVEZ, S., CHO, M. Impact of Current Density, Operating Time and pH of Têxtil Wastewater Treatment by Electrocoagulation Process. **Environmental Engineering Research**, 2013.

MONTANHER, S.F.; OLIVEIRA, E.A.; ROLLEMBERG, M.C. Utilization of Agro-residues in the metal ions removal from aqueous solutions. In: LEWINSKY, A.A. (Ed). Hazardous Materials and Wastewater: Treatment, Removal and Analysis. Nova York: **Nova Science Publishers**, 51-78, 2007.

Moreira, J., Vidart, M. **Simulação da difusão de corantes reativos em fibras de algodão**. 2013. Dissertação (mestrado). UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, Campinas, 2013.

NAKANISHI, N., YATOME, C., ISHIDA, N., KITADE, Y. Putative ACP phosphodiesterase gene (ACPD) encodes an azoreductase. **Journal of Biological Chemistry**, 2001, p. 276, 46394.

NASIRIAN, M., BUSTILLO-LECOMPTE, C. F., MEHRVAR, M. Photocatalytic efficiency of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / TiO<sub>2</sub> for the degradation of typical dyes in têxtil industries: Effects of calcination temperature and UV-assisted thermal synthesis. **Journal Environment Manage**, 2017, 196, 487–498.

NASIRIAN, M., BUSTILLO-LECOMPTE, C. F., MEHRVAR, M. Photocatalytic efficiency of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / TiO<sub>2</sub> for the degradation of typical dyes in têxtil industries: Effects of calcination temperature and UV-assisted thermal synthesis. **Journal of Environmental Management**, 2017, p. 196, 487–498.

NATARAJAN, T., BAJAJ, K., TAYADE, R., Enhanced photocatalytic activity of bismuth-doped TiO<sub>2</sub> nanotubes under direct sunlight irradiation for degradation of Rhodamine B dye. **Electronic supplementary material**, 2013, p. 11051-1669.

NYAMUKAMBA, P., TICHAGWA, L., MAMPHWELI, S., PETRIK, L. Silver/ Carbon Codoped Titanium Dioxide Photocatalyst for Improved Dye Degradation under Visible Light. *International Journal of Photoenergy*, 2017.

OLIVEIRA, C. R.; **Adsorção-remoção de íons sulfato e isopropilxantato em zeólita natural funcionalizada**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) – Porto Alegre - RS. Dissertação (mestrado), 2006.

OLYA, M. E., PIRKARAMI, A. On the positive role of doping Cu and N<sub>2</sub> on TiO<sub>2</sub> in improving dye degradation efficiency: Providing reaction mechanisms. **Korean Journal Chemistry Engineering**, 2015, p. 32, 1–12.

PEARCE, I., LLOYD, J., GUTHRIE, J. The removal of colour from têxtil wastewater using whole bacterial cells: a review. **Dyes and Pigments**, 2003, v.58, n.3, p. 179–196.

PEIXOTO, F., MARINHO, G., RODRIGUES, K. Corantes têxteis: Uma revisão. **Holos**, 2013, v. 5, p. 98-106.

PENG, Y., LO, S., OU, H., LAI, S. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of N-doped titanate nanotubes for visible-light-responsive photocatalysis. **Journal Hazard Materials**. 2010, p 754–758.

SCHWARZ, S.C.; SANCHES, A.C.; FAGAN, S. B.; RAFFIN, R.P.; BULHÕES, L.O.S. Adsorção de alaranjado de metila em titanatos nanoestruturados. **Disciplinarum Scientia**, Santa Maria, 2015, v. 16, n. 2, p. 277-283.

SHAH, V., MADAMWAR, D. Taxonomic Profiling and Metagenome Analysis of a Microbial Community from a Habitat Contaminated with Industrial Discharges. **Microbial Ecology**, 2013.

SILVA, Edjane fabiola burti d'. **Síntese hidrotérmica e caracterização estrutural de titanatos nanotubulares para aplicação na captura do dióxido de carbono**. 2012, 118 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

SINHA, A., PRADHAN, M., SARKAR, S., PAL, T. Large-scale solid-state synthesis of Sn–SnO<sub>2</sub> nanoparticles from layered SnO by sunlight: a material for dye degradation in water by photocatalytic reaction. **Environmental Science e Technology**, 2013, v. 47, n. 5, p.2339–2345.

SLEIMAN, M., VILDOZO, D., FERRONATO, C., CHOVELON, J. Photocatalytic degradation of azo dye Metanil Yellow: Optimization and kinetic modeling using a chemometric approach. **Applied Catalysis B: Environmental**, 2007.

SUAREZ, S., LEMA, J., OMIL, F. Removal of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) under nitrifying and denitrifying conditions. **Water Research**, 2009, p. 100, 2138.

SUBASH, B., KRISHNAKUMAR, B., VELMURUGAN, R., SWAMINATHAN, M. Synthesis of Ce co-doped Ag–ZnO photocatalyst with excellent performance for NBB dye degradation under natural sunlight illumination. **Catalysis Science e Technology**, 2012, p. 101, 98.

SUTEU, C. ZAHARIA, T., MALUTAN, T. Removal of orange 16 reactive dye from aqueous solutions by waste sunflower seed shells. **Journal of the Serbian Chemical Society**, 2011, v. 76, n. 4, p. 607–624.

SUZUKI, Y., YOSHIKAWA, S., Synthesis and thermal analyses of TiO<sub>2</sub>-derived nanotubes prepared by the hydrothermal method. **Journal of Materials Research**, v.19, p.982-985, 2004.

TANG, W.Z., AN, H. UV/TiO<sub>2</sub> photocatalytic oxidation of commercial dyes in aqueous solutions. **Chemosphere**, 1995.

The World Bank, “Water pollution, têxtil industry (% of total BOD emissions), 2013. Disponível em < <http://data.worldbank.org/indicador/EE.BOD.TXTL.ZS/countries/1Wdisplay=map>> Acessado em 19. nov. 2018.

TWARDOKUS, Rolf Guenter. **Reuso de água no processo de tingimento da indústria têxtil**. 2004, 136 f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e meio ambiente) – Curso de pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

VANHULLE, S., TROVASLET, M., ENAUD E. Decolorization, cytotoxicity, and genotoxicity reduction during a combined ozonation/fungal treatment of dye-contaminated wastewater. **Environmental Science and Technology**, 2008, v. 42, n. 2, p. 584– 589.

VERIDIANA GARCIA GUIMARÃES. **Adsorção-Dessorção de Partículas Neutras em Sistemas com Superfícies Não-Idênticas**. - Programa de Pós Graduação em Física. Universidade Estadual de Maringá, maio de 2015.

VINU, R., MADRAS, G. Kinetics of sonophotocatalytic degradation of anionic dyes with nano-TiO<sub>2</sub>. **Environmental Science and Technology**, 2009, v.43, n. 2, p. 473–479.

VOLESKY, B. Biosorption of heavy metals. Boca Raton, Flórida: **CRC Press**, ed. 396 p, 1990.

WANG, X., WANG, J., GUO, P, GUO, W., WANG, C. J. Trends in cardiac biomarker testing in China for patients with acute myocardial infarction, 2001 to 2011: China PEACE-retrospective AMI study. **Journal of hazardous materials**, 2015, p. 169, 486.

WANG, J. LIU. W., YIN, G., LI. H., LI. H. “Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects Delaminated sodium titanate nanobelts in synergy with cationic polyacrylamide to induce flocculation on kaolin clay”. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. 2012, 414:9–16.

WU, Q. Ultrasound-assisted synthesis and visible-light-driven photocatalytic activity of Fe-incorporated TiO<sub>2</sub> nanotube array photocatalysts. **Journal of Hazardous Materials**, 200, 2012, p. 410–417.

WWAP (United Nations World Water Assessment Programme)/UN-Water. The United Nations World Water Development Report 2018: **Nature-Based Solutions for Water**. Paris, UNESCO: 2018.

XIONG, L. YAN, Y.; MAI, J.; SUN, W.; ZHANG, C.; WEI, D.; CHEN, Q.; NI, J. Adsorption behavior of methylene blue onto titanate nanotubes. **Chemical Engineering Journal**, 2010, v.156, p. 313-320.

YAN, C.; LIU, J.; LIU, F.; WU, J.; GAO, K.; XUE, D. Tube Formation in Nanoscale Materials. **Nanoscale Research Letters**, 2008, v. 3, p. 473-480.

YU, J., HUOGEN, Y., CHENG, B., ZHAO, X., ZHANG, Q., Preparation and photocatalytic activity of mesoporous anatase TiO<sub>2</sub> nanofibers by a hydrothermal method. **Journal of Photochemistry and Photobiology A**, 2006, p.121-127.

YUAN, Z.-Y., SU, B. -L., Titanium oxide nanotubes, nanofibers and nanowires. **Colloids and Surfaces**, 2004, v. 241, p.173-183.

ZAHARIA C., SUTEU, D., MURESAN, A., MURESAN, R., POPESCU, A. Têxtil wastewater treatment by homogeneous oxidation with hydrogen peroxide. **Environmental Engineering and Management Journal**, 2009, v. 8, n. 6, p.1359–1369.

ZAHARIA, C., SUTEU, D. Têxtil organic dyes—characteristics, polluting effects and separation/elimination procedures from industrial effluents—a critical overview. **In Organic Pollutants Ten Years after the Stockholm Convention—Environmental and Analytical Update**, 2012.

ZANONI, M. V. B.; CARNEIRO, P. A. Corantes Têxtis e Meio-Ambiente. **Ciência Hoje**, 2001, v. 29, n.174, p. 61-64.

ZHANG, D., KIM, C., KANG, Y. A study on the crystalline structure of sodium titanate nanobelts prepared by the hydrothermal method. **Journal of Physical Chemistry A**, 2010, p. 8294–8301.

ZHANG, S., FOERSTER, S., MEDEIROS, P., ARAÚJO, J., MOTAGH, M., WASKE, B. Science of the Total Environment Bathymetric survey of water reservoirs in north-eastern Brazil based on TanDEM-X satellite data. **Science of the Total Environment**, 2016.

ZHANG, S.J.; YU, H.Q.; FENG, H.M.; PVA-based activated carbon fibers with lotus root-like. **Carbon**, 2006, v. 44, p. 2059-2068.

ZHANG, X., LIU, W. Sodium titanate nanobelt as a microparticle to induce clay flocculation with CPAM. **Bioresource Technology**, 2010, p. 1895–1907.

CERQUEIRA, A; RUSSO, C; MARQUES, M R C. Electroflocculation for têxtil waste water treatment. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, 2009.

GAO, T. Topological properties of titanates nanotubes. **Journal of Physical Chemistry**, v. 112, n. 25, p. 9272–9277, Jun 2008.

WU, D. Sequence of events for the formation of titanate nanotubes, nanofibers, nanowires, and nanobelts. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 2, p. 547–553, 2006.

RODRIGUES, M. B. **Degradação de espécies químicas de relevância ambiental utilizando-se processos oxidativos avançados**. Dissertação (Mestrado em Química), UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ, Curitiba, 2001.

BARTOLOMEU CRUZ VIANA NETO. **Propriedades estruturais e vibracionais de nanotubos e nanofitas de titanato**. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-Ce, 2009.