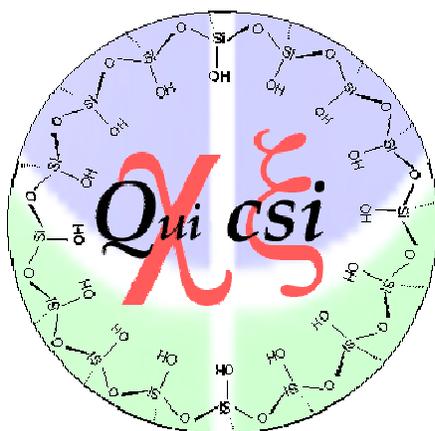


UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

***Aplicação de nanotubos de titânia na
fotodegradação de corantes***



Tese apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de Brasília
como parte do requisito para obtenção
do título de Doutor em Química.

Leonardo Lopes da Costa

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Gustavo Soares do Prado

Brasília-DF

2009

Os químicos são uma estranha classe de mortais, impelidos por um impulso quase insano a procurar seus prazeres em meio a fumaça e vapor, fuligem e chamas, venenos e pobreza, e no entanto, entre todos esses males, tenho a impressão de viver tão agradavelmente que preferiria morrer a trocar de lugar com o rei da Pérsia.

Johann Joachim Becher, *Physica Subterranea* (1667)

Dedico este trabalho a Deus, a minha mãe Vilma, meu pai José, meu irmão Leomir, minha esposa Viviane e ao meu querido filho Raul Neto.

Agradecimentos

A Deus.

Ao Professor Dr. Alexandre Gustavo Soares do Prado pela orientação, paciência e amizade durante todo o período de desenvolvimento da tese. Através de sua orientação, apoio, incentivo, compreensão sou uma pessoa realizada pessoalmente e profissionalmente. Muito obrigado meu grande amigo.

Aos meus pais José e Vilma, aos quais eu devo tudo que tenho. Com o apoio, luta e sofrimento de ambos, eles me ajudaram a chegar a este momento especial.

A minha esposa Viviane pelo amor, apoio, incentivo, companheirismo, a qual me acompanha desde o mestrado, participando de momentos difíceis e alegres.

Ao meu filho Raul Neto que é a maior alegria de minha vida.

Ao meu irmão Leomir, pelo companheirismo e amizade.

Aos amigos do QuiCSI, Alex Malué, Alécio, Aline, Augusto, Carolina, Fernando Honorato (companheiro desde o mestrado), Guilherme, Jonas, Lucas, Rômulo, pela amizade e ajuda durante o desenvolvimento do trabalho.

Aos amigos da UNB, Ricardo (small), Adolfo, Cláudio (companheiro da geologia), pelos momentos de descontração no CABIO.

Aos alunos de iniciação científica Adriano Ramiro, Domingas Silva, Flávio de Almeida, Leonardo Caixeta e Lívia Suziane, os quais ajudaram e contribuíram para o desenvolvimento do trabalho.

Agradecimento especial às minhas bicicletas, companheiras inseparáveis, e aos meus amigos de pedal, que me ajudaram a relaxar e descontraír durante o desenvolvimento do trabalho.

Ao laboratório do instituto de química, que também serviu como residência durante o desenvolvimento do trabalho, onde por várias vezes eu repousei em minha folhinha de cheque.

Ao Professor Dr. Osvaldo Serra da USP pelos MEV.

A CAPES pelo apoio financeiro que foi de grande importância para conclusão deste trabalho.

Aos professores e funcionários do Instituto de Química da Universidade de Brasília.

Ao Instituto de Química da Universidade de Brasília por todo apoio concedido no desenvolvimento deste trabalho.

A todos aqueles que não foram citados, mas que contribuíram de alguma forma para o desenvolvimento deste trabalho, muito obrigado.

RESUMO

Nanotubos de TiO_2 foram sintetizados em um sistema hidrotérmico. Os nanomateriais foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de espalhamento Raman (FT-Raman), espectroscopia na região do infravermelho, densidade de carga superficial, e área superficial. Estes nanocatalisadores foram aplicados na fotocatalise heterogênea dos corantes índigo de carmina, verde malaquita, azul de metileno, rodamina B e vermelho congo. A capacidade de fotodegradação dos nanotubos de TiO_2 foi comparada com a atividade fotocatalítica do TiO_2 anatase. Os corantes foram degradados em tempos que variaram de 60 a 145 min de reação catalisada por nanotubos de TiO_2 e TiO_2 anatase. Nanotubos de TiO_2 apresentaram alta atividade de fotodegradação em pH 2 e o TiO_2 anatase em pH 4. Nanotubos de TiO_2 foram facilmente reciclados, todavia o reuso do TiO_2 anatase não foi efetivo. Os nanotubos mantêm 90% da atividade após 10 ciclos catalíticos enquanto a atividade do TiO_2 anatase apresentou somente 10% da atividade após 10 ciclos catalíticos.

Palavras chave: corantes, fotocatalise, nanotubos, TiO_2 .

ABSTRACT

TiO₂ nanotubes have been synthesized in a hydrothermal system. Nanomaterials were characterized by scanning electronic microscopy (SEM), FT-Raman spectroscopy, FTIR surface charge density and by surface area analyzer. These nanocatalysts were applied to photocatalyse indigo carmine degradation, malachite green, congo red, methylene blue and rodamin B dyes. Photocatalytic activity of the TiO₂ nanotubes was compared with TiO₂ anatase photoactivity. Dyes were completely degraded at 60 and 145 min of reaction catalysed by TiO₂ nanotubes and TiO₂ anatase, respectively. TiO₂ nanotubes presented high photodegradation activity at pH 2 and TiO₂ anatase at pH 4. TiO₂ nanotubes were easily recycled whereas the reuse of TiO₂ anatase was not effective. Nanotubes maintained 90% of activity after 10 catalytic cycles and TiO₂ anatase presented only 10% of activity after 10 cycles.

Keywords: dye, photocatalysis, nanotubes, TiO₂.

Índice

RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xvi
Lista de Abreviaturas	xvii
1. Introdução	1
1.1 Poluição ambiental	1
1.2 Corantes	3
1.3 Tratamento da água	8
1.4 Processos oxidativos avançados	9
2. Objetivos	16
3. Procedimento Experimental	17
3.1 Reagentes	17
3.2 Síntese dos nanotubos de TiO ₂	17
3.3 Caracterização	17
3.3.1 Análise por difração de Raios X (DRX)	17
3.3.2 Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV)	18
3.3.3 Área superficial (BET)	18
3.3.4 Espectroscopia vibracional no Infravermelho	18

3.3.5 Espectroscopia vibracional de espalhamento Raman	18
3.3.6 Densidade de carga superficial	19
3.4 Estudos fotocatalíticos	19
3.4.1 Desenvolvimento do Foto-reator	19
3.4.2 Cinética de degradação comparativa entre o TiO ₂ e nanotubo de TiO ₂	20
3.4.3 Estudo do efeito do pH	21
3.4.4 Reciclagem dos nanotubos de TiO ₂ e de TiO ₂ anatase	21
3.4.5 Ensaio de toxicidade	22
4. Resultados e Discussão	23
4.1 Caracterização da superfície	23
4.2 Atividade fotocatalítica	31
4.3 Estudo do pH	36
4.4 Reciclagem	42
4.5 Ensaio de toxicidade	47
5. Conclusões	51
6. Referências Bibliográficas	53
7. Anexos	58

Lista de Figuras

Figura 1. Estrutura molecular do corante Índigo de Carmina.	4
Figura 2. Estrutura molecular do corante Verde Malaquita.	5
Figura 3. Estrutura molecular do corante azul de metileno.	6
Figura 4. Estrutura molecular do corante vermelho congo.	7
Figura 5. Estrutura molecular do corante Rodamina-B.	7
Figura 6. (A)- Etapas primárias do mecanismo fotoeletroquímico. (1) formação de cargas por fóton; (2) recombinação da carga seguido de liberação de calor; (3) oxidação através da banda de valência; (4) redução através da banda de condução; (5) hidrólise ou reação com espécies de oxigênio e reações fotocatalíticas com a mineralização de compostos; (6) aprisionamento do elétron na banda de condução (7) manutenção da lacuna da banda de valência (B)- Diferença entre os níveis de energia em diversos sistemas.	10
Figura 7. Posição de Band Gap para diversos semicondutores em contato com eletrólitos em pH=1.	11
Figura 8. Formas alotrópicas do TiO ₂ : a) Anatase, b) Rutilo.	12
Figura 9. Esquema do mecanismo de geração de radicais livres que ocorre na superfície do TiO ₂ causada pela irradiação eletromagnética, na presença de água e/ou O ₂ .	13
Figura 10. Representação esquemática do foto-reator.	20
Figura 11. Experimento de toxicidade realizado com <i>Allium Cepa</i> .	22
Figura 12. Imagem de MEV dos nanotubos de TiO ₂ .	23

Figura 13. Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ para os catalisadores: TiO ₂ nanotubo (A) e TiO ₂ anatase (B), sendo (■) para a adsorção e (○) para a dessorção.	25
Figura 14. Espectro Raman para os catalisadores TiO ₂ (a) e nanotubos de titânia (b).	26
Figura 15. Espectros na região do infravermelho do TiO ₂ (A) e dos nanotubos de TiO ₂ (B).	27
Figura 16. Difratoograma de raio-X para TiO ₂ anatase (A) e para nanotubos de TiO ₂ (B).	28
Figura 17. Curvas de titulação condutimétrica-potenciométrica simultâneas das suspensões de TiO ₂ anatase (A) e nanotubos de titânio (B).	29
Figura 18. Densidade de carga superficial em função do pH para o TiO ₂ anatase.	30
Figura 19. Densidade de carga superficial em função do pH para o nanotubos de TiO ₂ .	30
Figura 20. Fotodegradação do índigo de carmina utilizando 0,05 g de nanotubos de TiO ₂ (■) e TiO ₂ anatase (○).	32
Figura 21. Fotodegradação do verde malaquita utilizando TiO ₂ (○) nanotubos de TiO ₂ (■).	33
Figura 22. Fotodegradação do azul de metileno utilizando TiO ₂ (Δ) nanotubos de TiO ₂ (●).	33
Figura 23. Fotodegradação do corante vermelho congo utilizando TiO ₂ (○) nanotubos de TiO ₂ (■).	34
Figura 24. Fotodegradação do corante rodamina B utilizando TiO ₂ (○) nanotubos de TiO ₂ (■).	34

- Figura 25.** Fotodegradação dos corantes índigo de carmina (■), verde malaquita (●), azul de metileno (▲), vermelho congo (Δ) e rodamina B (○) utilizando TiO₂ anatase.
- Figura 26.** Fotodegradação dos corantes índigo de carmina (■), verde malaquita (●), azul de metileno (▲), vermelho congo (Δ) e rodamina B (○) utilizando nanotubos de TiO₂. 35
- Figura 27.** O efeito do valor de pH na atividade fotocatalítica do TiO₂ anatase (A) e nanotubos de TiO₂ (B) na degradação do índigo de carmina. 37
- Figura 28.** O efeito do valor de pH na atividade fotocatalítica do TiO₂ anatase (A) e TiO₂ nanotubos (B) na degradação do verde malaquita. 38
- Figura 29.** O efeito do valor de pH na atividade fotocatalítica do TiO₂ anatase (A) e TiO₂ nanotubos (B) na degradação do azul de metileno. 38
- Figura 30.** O efeito do valor de pH na atividade fotocatalítica do TiO₂ anatase (A) e TiO₂ nanotubos (B) na degradação do vermelho congo. 39
- Figura 31.** O efeito do valor de pH na atividade fotocatalítica do TiO₂ anatase (A) e TiO₂ nanotubos (B) na degradação do rodamina B. 40
- Figura 32.** O efeito do valor de pH na atividade fotocatalítica do TiO₂ anatase na degradação de índigo de carmina (A), verde malaquita (B), azul de metileno (C), vermelho congo (D) e rodamina B (E). 40
- Figura 33.** O efeito do valor de pH na atividade fotocatalítica do nanotubo de TiO₂ na degradação de índigo de carmina (A), verde malaquita (B), azul de metileno (C), vermelho congo (D) e rodamina B (E). 41
- Figura 34.** TiO₂ anatase em suspensão (A). Nanotubos de titânia sedimentados (B). 42

- Figura 35.** Rendimento catalítico do nanotubos de TiO_2 (A) e TiO_2 anatase (B) em função da sua reutilização para a degradação do índigo de carmina. 43
- Figura 36.** Rendimento catalítico dos nanotubos de TiO_2 (A) e TiO_2 anatase (B) em função da sua reutilização na degradação do verde de malaquita. 43
- Figura 37.** Rendimento catalítico dos nanotubos de TiO_2 (A) e TiO_2 anatase (B) em função da sua reutilização na degradação do azul de metileno. 44
- Figura 38.** Rendimento catalítico dos nanotubos de TiO_2 (A) e TiO_2 anatase (B) em função da sua reutilização na degradação do rodamina B. 44
- Figura 39.** Rendimento catalítico dos nanotubos de TiO_2 (A) e TiO_2 anatase (B) em função da sua reutilização na degradação do vermelho congo. 45
- Figura 40.** Rendimento catalítico de TiO_2 anatase em função da sua reutilização na degradação do índigo de carmina (A), verde malaquita (B), azul de metileno (C), vermelho congo (D) e rodamina B (E). 45
- Figura 41.** Rendimento catalítico dos nanotubos de TiO_2 em função da sua reutilização na degradação do índigo de carmina (A), verde malaquita (B), azul de metileno (C), vermelho congo (D) e rodamina B (E). 46
- Figura 42.** Imagem de MEV dos nanotubos de titânio após 10 ciclos catalíticos. 47
- Figura 43.** Crescimento radicular para cebolas na presença de corante fotodegradado (A) e cebolas na presença de corante sem degradação (B). 48

Figura 44. Crescimento radicular da *Allium cepa* sendo que CO é a média de crescimento das amostras controle, RB é o crescimento na presença de rodamina B, AM na presença de azul de metileno, IC na presença de índigo de carmina, VC na presença de vermelho congo e VM na presença de verde de malaquita; para o corante a 1×10^{-5} mol/L (A), degradado por TiO_2 (B) e degradado pelos nanotubos (C).

Lista de Tabelas

- Tabela 1.** Propriedades físicas tais como: área superficial (AS), volume de poros (V_p) e diâmetro de poros (D_p) dos catalisadores. TiO_2 anatase e nanotubos de TiO_2 . 32

Lista de Abreviaturas

AS – Área Superficial

BC – Banda de Condução

BET – Equação formulada por S. Brunauer, P. Emmet e E. Teller para cálculo da área superficial de um sólido.

BV – Banda de Valência

DRX – Difração de Raios X

Dp – Diâmetro de poro

DQO – Demanda Química de Oxigênio

FH – Fotocatálise Heterogênea

FTIR – Infravermelho com transformada de Fourier

FTRaman – Espalhamento Raman com transformada de Fourier

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

POA – Processos Oxidativos Avançados

PCZ – Ponto de carga zero

UV – Ultravioleta

Vp – Volume de poro

PCB – Bifenila Policlorada

1. Introdução

1.1 Poluição ambiental

A poluição ambiental pode, sem dúvida nenhuma, ser hoje em dia apontada como um dos grandes problemas dos países desenvolvidos e em desenvolvimento. Este fato é decorrente, não apenas de um, mas de uma série de fatores, como o mau uso dos recursos naturais, a ineficiência da legislação e a falta de consciência ambiental. Felizmente, nos últimos anos tem sido observada uma tendência de mudança. Uma série de estudos científicos e o próprio histórico dos passivos existentes são utilizados como uma importante ferramenta no desenvolvimento de novas tecnologias de tratamento e mesmo na implantação de processos ou ações ambientalmente corretas.¹

No limiar do século XXI, a humanidade vem se defrontando com uma série de problemas globais, ambientais, financeiros, econômicos, sociais e de mercado. Neste quadro, as preocupações com o ambiente, em geral, e com a água, em particular, adquirem especial importância, pois as demandas estão se tornando cada vez maiores, sob o impacto do crescimento acelerado da população e do maior uso da água, imposto pelos padrões de conforto e bem-estar da vida moderna. Entretanto, a qualidade das águas da Terra: rios, lagos naturais e represas, em particular, dos ecossistemas e da vida, em geral, vem sendo degradada de uma maneira alarmante, e esse processo pode logo ser irreversível, sobretudo nas áreas mais densamente povoadas dos países emergentes, como o Brasil.²

Entre outras crises sérias, a crise da água é uma ameaça permanente à humanidade e à sobrevivência da biosfera como um todo. Esta crise tem grande importância e interesse geral: além de colocar em perigo a sobrevivência do componente biológico, incluindo o Homo sapiens, ela impõe dificuldades ao desenvolvimento, aumenta a tendência a doenças de veiculação hídrica, produz estresses econômicos e sociais e aumenta as desigualdades entre regiões e países.³

Os usos da água geram conflitos em razão de sua multiplicidade e finalidade diversas, as quais demandam quantidades e qualidades diferentes. Águas para abastecimento público, hidroeletricidade, agricultura, transporte, recreação, turismo, disposição de resíduos e indústria. Todos esses usos podem vir a ser conflitantes, gerando tensões que em muitos casos são resolvidas nos tribunais.³

No entanto, amplia-se a percepção de que a água é um recurso finito, de que há limites em seu uso e de que os custos do tratamento estão cada vez mais elevados.

Além disso, embora o volume de água presente na Terra seja grande (1,41 bilhões de Km³), 98% da mesma encontra-se como água salgada, nos oceanos e mares e 2% como água doce. Destes 2%, 87% se encontram na forma de geleiras e o restante divide-se em águas subterrâneas, de superfície, no solo, na atmosfera e nos seres vivos. Como o processo de dessalinização é custoso, o homem dispõe somente de 2.000 Km³ de água doce (na forma de rios) para satisfazer suas necessidades. Diante disso surge o ponto conflitante: de um lado tem-se a água, que é um recurso escasso, e do outro tem o aumento na demanda, pelo crescimento populacional e pela busca por água de alta qualidade.^{4,5}

A poluição causada por resíduos orgânicos perigosos é importante devido à toxicidade dos seus componentes. Os efeitos adversos desses compostos na saúde humana são causados pelo uso de fontes de água poluída e pela ingestão de alimentos contaminados por acúmulo de substâncias tóxicas.⁶

Mais ainda, a contaminação humana não é exclusiva para pessoas envolvidas em atividades industriais e agrícolas, mas também para todas aquelas envolvidas com trabalho em laboratório, onde geralmente são produzidas e acumuladas soluções contaminadas.⁶

Atividade industrial é a que mais contribui para a contaminação ambiental, principalmente as águas dos rios, visto que a maioria dos processos industriais utiliza grandes volumes de água levando conseqüentemente a

produção de rejeitos líquidos contendo espécies tóxicas ou difíceis de serem degradadas.⁷

Destas atividades, as indústrias têxteis tem se destacado pelo seu alto grau poluidor, por meio de corantes provenientes das etapas de tingimento e que são descartados após o tratamento biológico, com uma intensa coloração. Essa forte coloração pode ser altamente interferente nos processos fotossintéticos naturais nos leitos dos rios provocando alterações na biota aquática.⁸

1.2 Corantes

A indústria têxtil gera efluentes com composição extremamente heterogênea e uma grande quantidade de material tóxico e recalcitrante, o que torna seu tratamento mais difícil. Esses efluentes apresentam uma forte coloração, uma grande quantidade de sólidos suspensos, pH altamente flutuante, temperatura elevada, grandes concentrações de DQO, considerável quantidade de metais pesados (ex. Cr, Ni ou Cu), compostos orgânicos principalmente clorados e surfactantes.⁹

Devido à sua própria natureza, os corantes são altamente detectáveis a olho nu, sendo visíveis em alguns casos mesmo em concentrações tão baixas quanto 1 ppm (1 mg/L). Este comportamento apresenta vantagens, pois uma pequena quantidade lançada em efluentes aquáticos pode causar uma acentuada mudança de coloração dos rios a qual pode ser facilmente detectada pelo público e autoridades que controlam os assuntos ambientais.¹⁰ Dentre os diversos corantes orgânicos utilizados na indústria têxtil, deve-se destacar o azul de metileno, o índigo de carmina, verde de malaquita, vermelho congo e rodamina B devido a sua alta quantidade aplicada e/ou a sua toxicidade.

Corante índigo de carmina

O índigo de carmina (nome de acordo com a IUPAC: 3,3'-dioxo-2,2'-bis-indolideno-5,5'-dissulfonato de disódio) é comercialmente conhecido como sal de Indigotina 5,5 dissulfonato de disódio, FD & C Azul 2 ou Ácido Azul W (Figura 1).

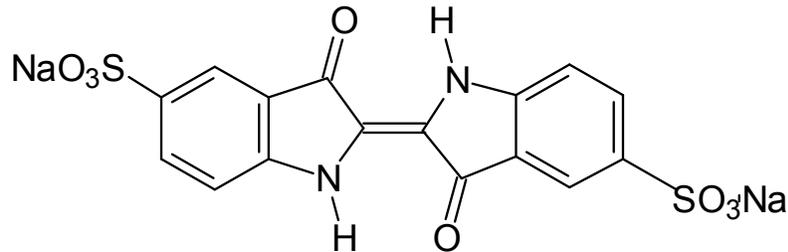


Figura 1. Estrutura molecular do corante Índigo de Carmina.

Ele não é somente um dos corantes mais antigos conhecidos como também ainda é um dos mais importantes: ele representa 3% da produção total de corantes. Por possuir uma ótima tonalidade, ele tem um grande interesse tecnológico. É naturalmente derivado de uma variedade de espécies de plantas. Sua principal aplicação industrial é no tingimento de roupas (blue jeans).¹¹

Embora o índigo de carmina seja utilizado na alimentação, alguns estudos o consideram um corante altamente tóxico. Seus testes de toxicidade revelaram danos em longo prazo em ratos e em curto prazo em porcos.¹² Em seres humanos, o contato com a pele e com os olhos podem causar irritações. Ele também pode causar lesões permanentes na córnea e na região conjuntiva do olho. A ingestão de corante pode também ser fatal, assim como ele é carcinogênico, pode conduzir a toxicidades agudas que afetam o sistema reprodutivo, neurológico e no crescimento do indivíduo.^{12,13} Foi comprovado também que o corante conduz a formação de tumores no local em que foi aplicado. Quando administrado intravenosamente em pacientes para determinar a potência do sistema excretor urinário, foi também observado que o mesmo é a causa de leves a severos problemas cardiovascular, respiratório e de hipertensão.¹² Ele também pode causar irritação gastrointestinal com náusea, vômito e diarreia.^{12,13}

Corante verde de malaquita

O verde de malaquita (Figura 2) também chamado de Anilina Verde, Verde Básico 4, Verde Diamante B ou 4-[(4-dimetilaminofenil)-fenil-metil]-N,N-dimetil-anilina (IUPAC) é um pigmento sintético trifenilmetano catiônico usado para tingir seda, lã, juta, couro, algodão e papel; bem como na indústria alimentícia para colorir alimentos. Também é usado em baixas concentrações como agente fungicida e ectoparasiticida na aquicultura e em peixarias desde 1936.¹⁴

Testes realizados em laboratório revelaram que ratos alimentados com verde de malaquita em concentrações de 100 ppb por mais de dois anos mostraram sinais de tumores.¹⁴

O verde de malaquita é conhecido como altamente tóxico para alguns peixes de água fresca, depositando-se em sua forma “leuco” nos músculos e tecidos.¹⁴

Dessa maneira, tendo em alerta acerca da toxicidade destes corantes faz-se necessário estudos para a eliminação dos mesmos de meios aquáticos.

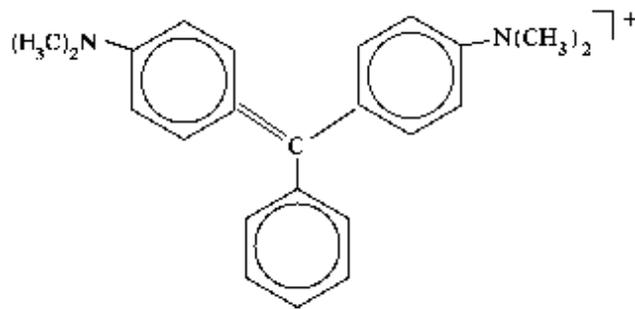


Figura 2. Estrutura molecular do corante Verde Malaquita.

Corante azul de metileno

O azul de metileno (Figura 3) é um composto aromático composto heterocíclico, sólido verde escuro, solúvel em água, produzindo solução azul,

inodoro, com fórmula molecular: $C_{16}H_{18}ClN_3S$ e massa molar 319,85 g/mol. O azul de metileno é usado como um corante bacteriológico e como indicador.¹⁵

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.¹⁵

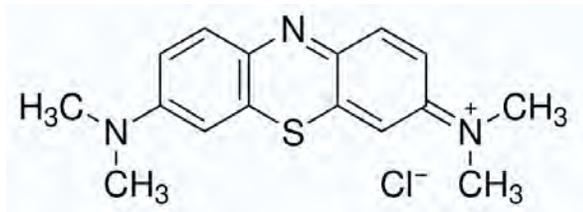


Figura 3. Estrutura molecular do corante Azul de metileno.

Corante vermelho congo

O corante chamado Vermelho Congo (Figura 4) ou vermelho do Congo, um sal sódico do ácido benzidinodiazobis-1-naftilamina-4-sulfônico, cuja fórmula molecular é $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$ e peso molecular de 696,66 g/mol. Vermelho do Congo é solúvel em água, produzindo uma solução coloidal vermelha, sendo de sua solubilidade é melhor em solventes orgânicos tais como o etanol.¹⁶

Ele tem uma forte afinidade a fibras de celulose, por isso mesmo, é muito utilizado na coloração de tecidos. Porém, o uso de vermelho do Congo na indústria de celulose foi abandonado, pois este apresenta alta toxicidade.¹⁶

O corante vermelho congo foi utilizado no presente trabalho na tentativa de sua fotodegradação, que possui ainda diversas aplicações, principalmente dentro das indústrias têxteis.¹⁶

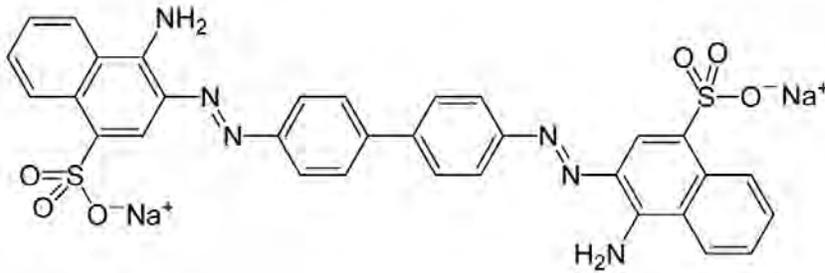


Figura 4 – Estrutura molecular do corante vermelho congo.

Corante Rodamina B

Rodamina é um nome genérico para uma família de compostos orgânicos, corantes chamados fluoronas cuja fórmula molecular é $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$ e peso molecular de 479,02 g/mol. Exemplos são rodamina 6G e rodamina B (Figura 5). As fluoronas são usadas como corantes e como corantes laser como meio amplificador. São oferecidas como corantes traçantes para determinação de vazão e direção de fluxos d'água. Os corantes de rodamina fluorescem e podem ser medidos facilmente e a baixo custo com instrumento chamado fluorímetro. Os corantes do tipo Rodamina são usados extensivamente em aplicações biotecnológicas tais como a microscopia de fluorescência, citometria de fluxo e os testes do tipo ELISA.^{17,18}

Corantes do tipo rodamina são geralmente tóxicos, e são solúveis em água, metanol e etanol.^{17,18}

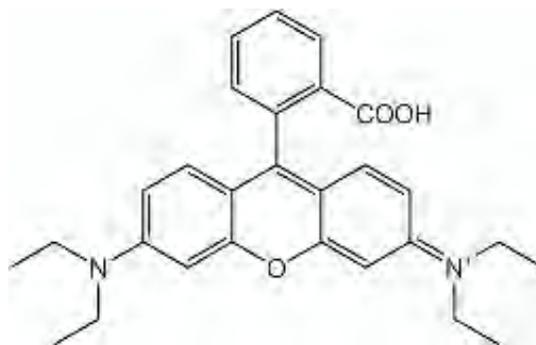


Figura 5 – Estrutura molecular do corante Rodamina B.

Devido ao excesso de corantes despejados no meio-ambiente, métodos para remoção da cor das águas de rejeito têm recebido enorme atenção nos últimos anos.¹⁹ O desenvolvimento de tecnologia adequada para tratamento de efluentes tem sido objeto de grande interesse nos últimos tempos devido ao aumento da conscientização e rigidez das regras ambientais.¹⁹ As principais técnicas disponíveis na literatura para descoloração das águas de rejeito envolvem principalmente processos de adsorção, precipitação, degradação química, eletroquímica e fotoquímica, biodegradação e outros.¹⁰

Nesta direção, este trabalho tem por base sintetizar nanotubos de TiO₂, caracterizar e aplicar na fotodegradação de corantes para demonstrar suas vantagens fotocatalíticas.

1.3.Tratamento da água

Diante do exposto, tem crescido a busca por novas tecnologias aplicáveis ao tratamento de efluentes domésticos e industriais, que sejam mais inovadoras, menos onerosas e que priorizem a componente ambiental. Entretanto, não basta desenvolver tecnologias para qualificar, quantificar, controlar e tratar os efluentes.²⁰

Uma questão tão importante quanto tratar o que já está poluído, é desenvolver processos "limpos", com a mínima geração de resíduo, evitando assim a produção de mais efluente a ser tratado. Neste sentido são necessárias mudanças de tecnologia, de qualidade da matéria prima e até mesmo comportamentais. Além disso, considerando que em algumas áreas o suprimento de água não é suficiente para atender o aumento da demanda, o reuso de água tem sido considerado como uma alternativa para resolver parte deste problema.²⁰

Em relação aos processos de tratamento de resíduos industriais, existem aqueles tradicionais e ainda muito utilizados, como adsorção em carvão ativado, tratamento biológico e incineração, entre outros. Cada um deles apresenta uma série de vantagens e desvantagens e assim, na sua seleção, devem ser levados em conta parâmetros como: eficiência, segurança,

simplicidade, formação de lodo, custos de construção e operação, espaço requerido e impactos no meio receptor.²¹

Nos últimos anos, entretanto, tem sido muito investigados os Processos Oxidativos Avançados, onde há mineralização da grande maioria dos contaminantes orgânicos, isto é, o composto não é apenas transferido de fase, mas destruído e transformado em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos (não tóxicos, ou de menor potencial tóxico, visto que se sabe como tratá-los).²¹

Cabe acrescentar, entretanto, que uma boa política de gerenciamento de resíduos começa não com o seu tratamento, mas com a minimização da geração desses compostos nos processos. Em seguida vem o seu reuso ou a sua reciclagem, podendo ser reinserido no mesmo processo, em outro e até mesmo visto como produto final. Após todas essas alternativas terem sido realizadas ou descartadas, tem-se o tratamento e disposição final.²²

Além disso, muitas vezes os efluentes são gerados por processos que não tem reprodutibilidade, podendo mudar de um dia para o outro ou até no mesmo dia, dependendo do que esteja sendo produzido.

1.4 Processos oxidativos avançados

A remoção de poluentes orgânicos no meio ambiente tem sido um grande desafio tecnológico, pois, inúmeras vezes, tecnologias de tratamento convencionais não são capazes de fazê-lo de forma eficiente. Por este motivo tem crescido a busca por tecnologias efetivas para destruí-los.²³

Nos últimos 20 anos, os processos oxidativos avançados (POA) têm merecido destaque devido à sua alta eficiência na degradação de inúmeros compostos orgânicos e custo operacional relativamente baixo.²⁴ A fotocatalise heterogênea (FH) pertence à classe dos processos oxidativos avançados (POA) que se baseiam na geração do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) altamente reativo. Estes radicais são gerados na FH quando um fotocatalisador (sólido semiconductor) é irradiado por radiação com energia igual ou superior ao seu

"band-gap", provocando a transferência de um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), formando um par elétron/lacuna em sua superfície (Figura 6).¹⁹

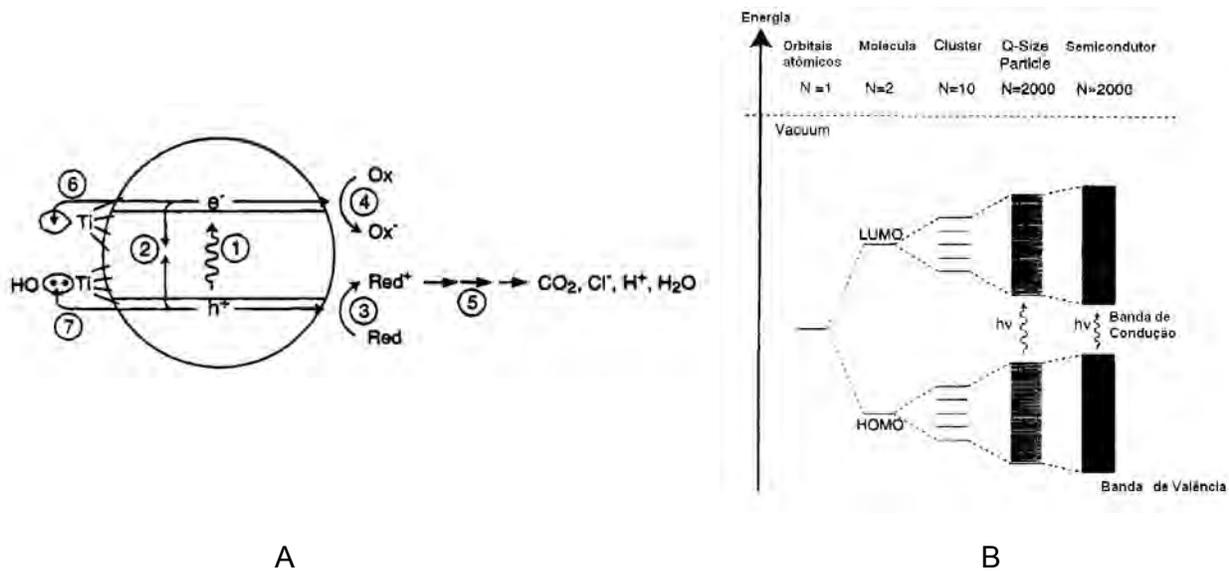


Figura 6. (A)- Etapas primárias do mecanismo fotoeletroquímico. (1) formação de cargas por fóton; (2) recombinação da carga seguido de liberação de calor; (3) oxidação através da banda de valência; (4) redução através da banda de condução; (5) hidrólise ou reação com espécies de oxigênio e reações fotocatalíticas com a mineralização de compostos; (6) aprisionamento do elétron na banda de condução (7) manutenção da lacuna da banda de valência (B)- Diferença entre os níveis de energia em diversos sistemas.

Esta lacuna pode oxidar água adsorvida na superfície do catalisador formando radicais hidroxila, enquanto que o elétron na BC reage com o O₂, formando espécies de oxigênio reativas como peróxido e ânions superóxidos.²⁵ Um aspecto crítico da eficiência deste processo é a alta probabilidade da recombinação elétron/lacuna, que compete com a separação entre as cargas fotogeradas.²⁶

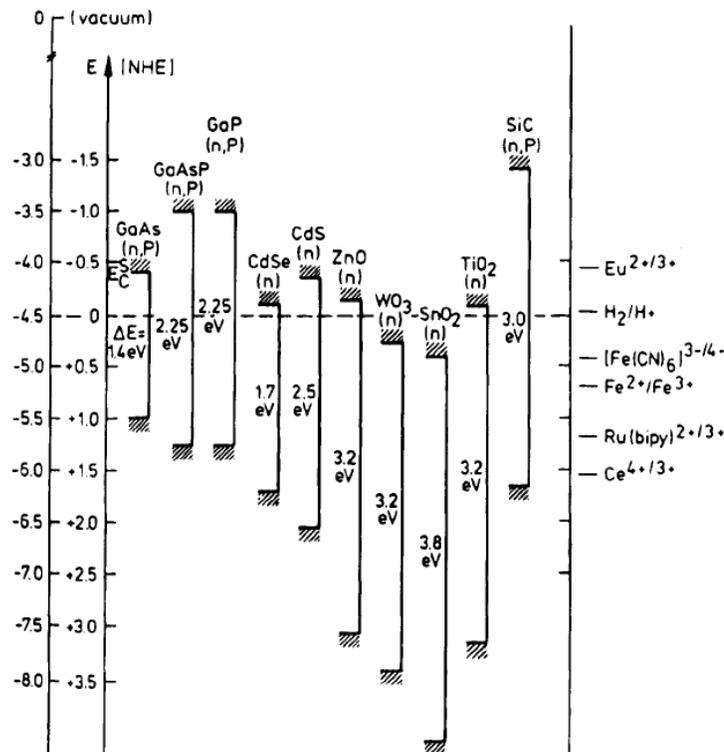


Figura 7. Posição de Band Gap para diversos semicondutores em contato com eletrólitos em pH=1.²⁶

Geralmente, os fotocatalisadores utilizados na FH são óxidos, sulfetos ou selenetos de metais de transição que apresentam baixos valores de “band gap”, tais como ZnO, ZnS, ZnSe, CdS, CdSe e TiO₂ (Figura 7). Alguns destes como o CdS e o CdSe apesar de terem um valor baixo de band gap, não são utilizados por serem bastante instáveis em meio aquoso.

O dióxido de titânio é o mais utilizado devido a algumas propriedades, como: (a) alta fotosensibilidade, (b) natureza não-tóxica, (c) valor de “band-gap” ideal para utilização com radiação UV, inclusive luz solar, (d) elevada estabilidade química, (e) é normalmente empregado à temperatura e pressão ambientes, (f) apresenta custo relativamente baixo, (g) dispensa o uso de reagentes coadjuvantes.²⁷⁻²⁹

O TiO₂ possui três formas alotrópicas: anatase, rutilo e brookita (Figura 8). As três formas ocorrem naturalmente. O rutilo é a forma mais comum de ser encontrada e todas podem ser preparadas sinteticamente. Dados cristalográficos mostram que em todas elas o átomo de titânio está hexa-

coordenado por seis átomos de oxigênio eqüidistantes, e cada átomo de oxigênio por três átomos de titânio. O rutilo e a anatase possuem estrutura tetragonal e a brookita ortorrômbica. Porém, somente a forma anatase apresenta atividade fotocatalítica considerável.³⁰

Os fotocatalisadores podem ser utilizados em suspensão ou suportados em uma matriz. No caso do catalisador suportado, os métodos normalmente utilizados para o preparo são os processos sol-gel³¹⁻³³, a partir de alcóxidos de titânio, ou ainda a simples diluição do catalisador em água e outros solventes, seguida da deposição num substrato, finalizando, com a remoção do solvente.^{29,34}

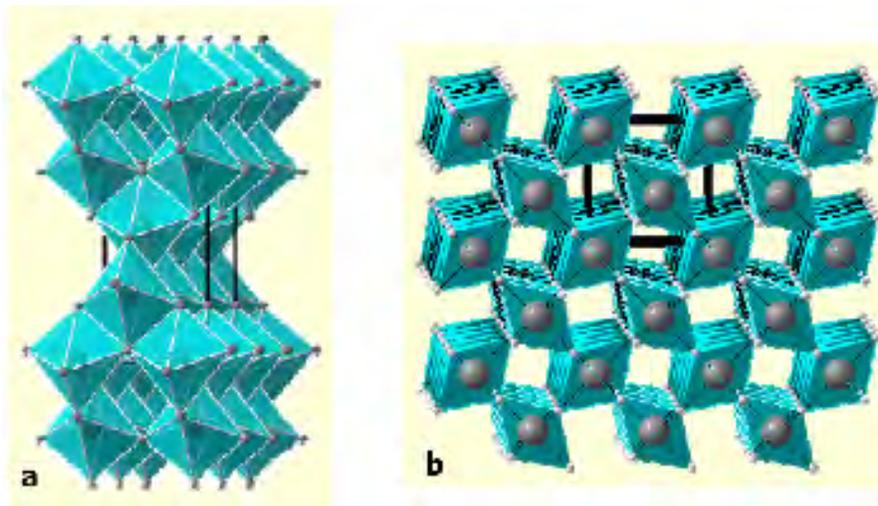


Figura 8. Formas alotrópicas do TiO_2 : a) Anatase, b) Rutilo.

Os dois pesquisadores pioneiros, em cujos trabalhos foi utilizado TiO_2 como catalisador foram Bard, em 1977, que mostrou que as reações químicas ocorrem devido aos elétrons e lacunas geradas pela irradiação UV, e Carey, em 1976, que degradou bifenilas policloradas (PCB).²⁷ Além disso, cabe acrescentar que desde 1972, quando Fujishima e Honda relataram em seu trabalho a quebra fotolítica de água em oxigênio e hidrogênio utilizando uma

célula foto-eletrólítica possuindo um ânodo de TiO_2 , a fotocatalise tem se tornado a maior área de investigação em relação a esta área.³⁵

O TiO_2 é um semiconductor, isto é, em seu estado normal seus níveis de energia não são contínuos e, com isso, não conduz eletricidade. Entretanto, quando irradiado com fótons ($h\nu$) de energia igual ou superior à energia de "band-gap" (3,2 eV), ocorre uma excitação eletrônica e o elétron é promovido da banda de valência para a banda de condução, gerando um par elétron/lacuna. Esse par pode sofrer recombinação interna ou migrar para a superfície do catalisador. Na superfície, ele pode sofrer recombinação externa ou participar de reações de oxi-redução, com absorção de espécies como H_2O , OH^- , O_2 e compostos orgânicos. Um mecanismo simplificado para a fotoativação do dióxido de titânio é ilustrado na Figura 9.³⁶

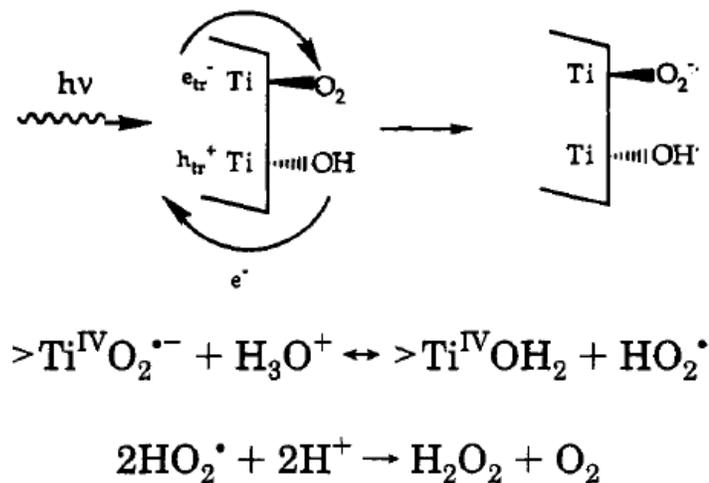


Figura 9. Esquema do mecanismo de geração de radicais livres que ocorre na superfície do TiO_2 causada pela irradiação eletromagnética, na presença de água e/ou O_2 .³⁶

As reações de oxidação podem ocorrer entre a lacuna da banda de valência e a água ou com os íons hidroxila, produzindo radicais hidroxila. As reações de redução podem ocorrer entre o elétron da banda de condução e o oxigênio, produzindo o íon radical superóxido (O_2^-), o qual pode produzir peróxido de hidrogênio; este, por sua vez, produz radicais hidroxila.³⁷

Com o advento da nanotecnologia, que é a ciência de materiais no domínio de partículas e interfaces com dimensões extremamente pequenas, da ordem de um a cem nanômetros, tem-se procurado desenvolver materiais nano estruturados com propriedades fotocatalíticas. Partículas que apresentam este tamanho, ou “nanopartículas”, apresentam uma grande área superficial e, freqüentemente, exibem propriedades mecânicas, ópticas, magnéticas ou químicas distintas de partículas e superfícies micro e macroscópicas. O aproveitamento dessas novas propriedades em aplicações tecnológicas forma a base da nanotecnologia de materiais.³⁸

Nano (grego “anão”) refere-se a um prefixo usado na ciência para designar um bilionésimo; portanto um nanômetro (1 nm) corresponde a um bilionésimo de metro (10^{-9} m). Como referência comparativa, o diâmetro médio de um átomo é de 0,2 nm, um vírus tem um tamanho variável de 10 a 100 nm, uma bactéria mede em torno de um milionésimo do metro, ou seja, 1000 nm e o diâmetro de um fio de cabelo humano corresponde a cerca de 30 mil nm.³⁸

O grande interesse em materiais nanométricos estruturados, com partículas que apresentem tamanho menor que 100 nm se deve ao fato de que suas propriedades físicas e químicas dependem fortemente da forma e do tamanho das partículas. Deste modo, as propriedades gerais desses materiais podem ser otimizadas através da variação do tamanho das partículas, tornando-os elementos a serem utilizados tecnologicamente em dispositivos magnéticos, ópticos, bem como em catalisadores.³⁹

Os semicondutores TiO_2 e ZnO além de serem aplicados na fotodegradação de contaminantes, também são muito usados em células fotovoltaicas, catálise, baterias, bem como sensores eletroquímicos.⁴⁰ Recentemente, o desenvolvimento dos nanomateriais baseados em óxidos de zinco e titânio tem sido estudado, com as vantagens de apresentarem maiores valores de áreas superficiais e maior reatividade.⁴¹

Experimentos fotoquímicos utilizando semicondutores para catalisar a degradação de corantes tem sido bastante utilizado.⁴²⁻⁴⁴ TiO_2 é o semicondutor mais utilizado para promover a degradação destes contaminantes. Todavia, o hidrocolóide formado pelo TiO_2 é altamente estável, dificultando assim sua

remoção e o seu reaproveitamento como catalisador. Para contornar esse problema várias pesquisas estão sendo desenvolvidas no intuito de criar nanoestruturas a base de TiO_2 . Desde a descoberta dos nanotubos de carbono nos anos 90 foi aberta uma nova área para pesquisa na área de materiais, surgindo assim uma série de materiais nanométricos como: nanopartículas, nanotubos, nanoesferas, nanofibras as quais podem apresentar novas propriedades, como exemplo uma habilidade catalítica a nível micro e macro.⁴⁵

O óxido de titânio em seus polimorfos mais comuns não ocorrem com estrutura lamelar e a primeira preparação de nanotubos de TiO_2 foi realizada com auxílio de templates. Em 1996 obteve-se nanotubos de TiO_2 empregando uma réplica polimérica obtida a partir de uma membrana de alumina porosa, no qual TiO_2 foi eletrodepositado. A remoção da estrutura porosa utilizada como molde, levou a obtenção de nanotubos. Entretanto, neste caso as paredes dos nanotubos são formadas por nanopartículas de TiO_2 e seus diâmetros externos são controlados pelo diâmetro dos poros do molde. Em 1998, Kasuga e col., reportaram a obtenção de nanotubos de óxido de titânia a partir do tratamento hidrotérmico de pós de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, obtido através da hidrólise de isopropóxido de titânio e tetraetilortossilicato (TEOS) e submetido a tratamento térmico a 600 °C levando a formação de forma anatásio em solução aquosa. Mais tarde os pesquisadores removeram SiO_2 do meio e observaram que os nanotubos poderiam ser obtidos sem a utilização de SiO_2 .

A síntese hidrotérmal dos nanotubos de titânio é um processo realizado em etapa simples, não requer equipamentos especiais e apresenta custo relativamente baixo. Em uma síntese típica, obtém-se nanotubos de TiO_2 pelo tratamento de TiO_2 anatase em pó com uma solução aquosa de NaOH em um sistema de reação hidrotérmica.^{41,46}

2. Objetivos

Este trabalho possui como objetivo principal a síntese e aplicação dos nanotubos de titânia na fotodegradação dos corantes índigo de carmina, verde malaquita, vermelho congo, rodamina B e azul de metileno como uma proposta alternativa de fotocatalisador na degradação de contaminantes orgânicos.

Os objetivos específicos do trabalho são os seguintes:

1. Caracterizar superficialmente e estruturalmente os nanotubos de titânia;
2. Realizar estudos comparativos entre a atividade fotocatalítica do TiO_2 com os nanotubos de titânia;
3. Estudar o efeito do pH na atividade fotocatalítica dos nanotubos de titânia;
4. Fazer o estudo de reciclagem e reaplicação dos nanotubos de titânia na fotodegradação dos corantes.

3. Procedimento Experimental

3.1 Reagentes

Os reagentes: TiO_2 anatase (Acros), índigo de carmina P.A. (Vetec), verde de malaquita P.A. (Vetec), rodamina-B P. A. (Vetec), azul de metileno P. A. (Vetec), vermelho congo P. A. (Vetec), NaOH P.A. (Vetec), HNO_3 P. A. (Vetec) foram utilizados sem prévia purificação.

3.2 Síntese dos nanotubos de TiO_2

TiO_2 (anatase) em pó foi utilizado como material de partida. Um total de 2 g de TiO_2 em pó e 25 mL de uma solução aquosa de NaOH 10 mol L^{-1} foram colocados em autoclave. O sistema foi aquecido a uma temperatura de 170°C por um período de 72 h. Após este período, foi esperado que o sistema atingisse a temperatura ambiente, para que o produto obtido fosse lavado com H_2O e filtrado em vácuo. Ao precipitado obtido foi adicionado 500 mL de solução aquosa de HCl a um pH igual a 2 e agitada por um período de 4 horas. Esse procedimento foi repetido por 3 vezes. O pó obtido por este procedimento foi seco em estufa a 110°C e o mesmo é constituído por nanotubos com um resíduo de íons Na^+ .⁴⁷

3.3 Caracterização

3.3.1 Análise por difração de raios X (DRX)

A DRX permite verificar se a estrutura possui plano de cristalinidade característico, ou diferenciar se a amostra apresenta uma espécie de polimorfismo que a classifica em algum grupo cristalino. A amostra foi

analisada em um difratômetro Rigaku D/Max-2A/C, onde foi usada a radiação de $\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$, com o ângulo de difração 2θ no intervalo de 2 a 50° e com velocidade angular de $2^\circ/\text{min}$.

3.3.2 *Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV)*

A MEV permite observar a morfologia e o tamanho das partículas do óxido. A amostra de nanotubos de titânia foi analisada em um microscópio eletrônico de varredura Zeiss EVO 50. A amostra foi fixada com fita adesiva dupla face em suporte próprio para o MEV e submetida à metalização em ouro em um metalizador Baltec SCD 050. O equipamento foi operado com um feixe de elétrons de 20 keV.

3.3.3 *Área superficial específica (BET)*

A área superficial do TiO_2 e dos nanotubos de titânia foi calculada através da isoterma de adsorção de nitrogênio usando a equação de BET em um analisador Quantachrome Nova 2200.

3.3.4 *Espectroscopia vibracional no Infravermelho*

O estudo estrutural do TiO_2 e dos nanotubos de titânia foi feito através da análise espectroscópica no infravermelho, utilizando um espectrofotômetro Bruker Equinox 55 com 32 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} .

3.3.5 *Espectroscopia vibracional de espalhamento Raman*

O espectro vibracional no Raman do TiO_2 e dos nanotubos de titânia foi obtido no espectrofotômetro Bruker Equinox 55 com 640 varreduras e

resolução de 4 cm^{-1} no comprimento de onda (Nd-YAG) de 1064 nm e potência de laser de 30 mW.

3.3.6 Densidade de carga superficial

A densidade de carga superficial em função do pH foi calculada a partir dos dados de titulações condutimétricas e potenciométricas simultâneas, as quais foram realizadas utilizando 50,0 mL de uma suspensão aquosa de nanotubos de titânia 40,0 g/L. Os nanotubos de titânia foram totalmente desprotonados pela adição de 0,4 mL de NaOH 1,0 mol/L. Os mesmos foram titulado com uma solução aquosa de HNO_3 0,1 mol/L. A densidade superficial dos nanotubos foram determinadas através da eq. 1:⁴⁸

$$\rho_0 = \frac{F}{A} \left(\frac{10^{-2\text{pH}} - K_1 K_2}{10^{-2\text{pH}} + K_1 \cdot 10^{-\text{pH}} + K_1 K_2} \right) N_T \quad (1)$$

onde ρ_0 é a densidade superficial de carga, F a constante de Faraday, A área superficial, N_T é o número total de sítios superficiais e K_1 e K_2 são respectivamente a primeira e a segunda constantes de dissociação, as quais foram obtidas a partir das titulações simultâneas potenciométricas e condutimétricas.

As medidas potenciométricas foram obtidas em um pHmetro PHTEK PHS-3B, enquanto as condutimétricas foram obtidas num condutivímetro da Cole Parmer.

3.4 Estudos fotocatalíticos

3.4.1 Desenvolvimento do Foto-reator

O foto-reator foi construído a partir de um recipiente cilíndrico em aço inoxidável de 36 cm de altura e 19 cm de diâmetro (Figura 10). Na tampa do recipiente, foi fixado um soquete para lâmpadas de 27 mm, onde foi colocada uma lâmpada de vapor de mercúrio sem o bulbo de proteção. Na mesma

tampa, foram feitos dois orifícios para a passagem dos cabos elétricos. Esta tampa permite a utilização de lâmpadas de vapor de mercúrio de 80 e 125 W. Em outra tampa, foi colocado um soquete de 40 mm para utilização de uma lâmpada de 250 W de potência.⁴⁹

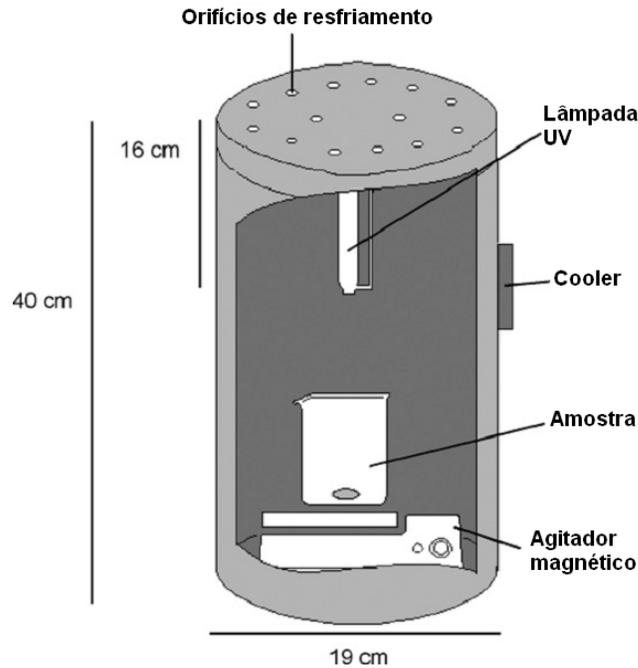


Figura 10. Representação esquemática do foto-reator.⁴⁹

As lâmpadas de vapor de mercúrio chegam a temperaturas de aproximadamente 300 °C. Para a diminuição da temperatura do reator foi colocado um ventilador de resfriamento de microcomputador de 12 V e 2 A na lateral do cilindro na altura da lâmpada (16 cm da tampa), e foram confeccionados diversos orifícios na tampa do sistema para a refrigeração do reator. Na base do recipiente cilíndrico foi colocado um pequeno agitador magnético para homogeneizar a solução de estudo.⁴⁹

3.4.2 Cinética de degradação comparativa entre o TiO_2 e nanotubo de TiO_2

Para efeito de comparação com os semicondutores, foi feita a cinética de degradação dos corantes (índigo de carmina, azul de metileno, vermelho congo, rodamina B e verde malaquita) usando TiO_2 e nanotubo de TiO_2 . As cinéticas de fotodegradação de 100 mL dos corantes com concentração $1,0 \times 10^{-5}$ mol/L foram realizadas usando 1,0 g/L dos catalisadores, TiO_2 ou nanotubos de TiO_2 no foto-reator com uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W.³⁴ As alíquotas foram coletadas em diversos intervalos de tempo durante 3 h. Para se observar a cinética de degradação dos corantes, foi utilizado um espectrofotômetro UV-Vis Cary 50. O oxigênio imerso na solução, quando exposto à radiação UV, transforma-se em ozônio, que conseqüentemente degrada o corante. Assim, para remover o O_2 , antes de cada experimento fotoquímico foi borbulhado N_2 gasoso na solução de estudo durante 30 min.

3.4.3 Estudo do efeito do pH

Catalisadores com concentração de 1,0 g/L foram usados na degradação de 100 mL de corantes $1,0 \times 10^{-5}$ mol/L em diversos valores de pH. Os valores de pH das soluções foram ajustados através da adição de HCl ou NaOH, monitorada pelo pHmetro PHTEK. As soluções ficaram sob irradiação UV durante 60 minutos e a quantidade degradada foi determinada por um espectrofotômetro UV-Vis Cary 50. Antes de cada experimento fotoquímico, foi borbulhado N_2 gasoso na solução de estudo durante 30 min.

3.4.4 Reciclagem dos nanotubos de TiO_2 e de TiO_2 anatase

Para esta etapa, foi utilizada uma solução de 100 mL contendo 1,0 g/L de nanotubo de titânio e $1,0 \times 10^{-5}$ mol/L de corante durante 60 min. O catalisador foi separado por filtração e foi lavado com água e por fim, o catalisador foi reutilizado para degradar os corantes nas mesmas condições reacionais. Este procedimento foi acompanhado em dez ciclos reacionais. Antes de cada experimento fotoquímico, foi borbulhado N_2 gasoso na solução de estudo durante 30 minutos a fim de retirar o oxigênio da solução.³⁹

3.4.5 Ensaio de toxicidade

Avaliação da toxicidade dos corantes e dos produtos gerados na degradação dos corantes catalisados por TiO_2 e pelos nanotubos foram realizados através da medida do crescimento das raízes com indivíduos saudáveis da espécie *Allium cepa* (cebola).^{50,51}

As cebolas foram adquiridas junto ao supermercado Pão de Açúcar, as quais foram selecionadas segundo peso e tamanho, procurando a maior homogeneidade possível dos espécimes.

A túnica marrom e as raízes primárias secas foram removidas com um bisturi, mantendo o anel de brotamento intacto. As cebolas foram colocadas em copos de polipropileno transparentes de 150 mL da COPOBRAS contendo 100 mL da solução dos corantes $1,0 \times 10^{-5}$ mol/L, dos corantes degradados por TiO_2 e degradados pelos nanotubos durante 2 h. As amostras controle foram feitas com 100 mL de água destilada. Cada conjunto de testes foi constituído de 10 cebolas (Figura 11)



Figura 11. Experimento de toxicidade realizado com *Allium cepa*.

O crescimento das raízes foi acompanhado durante 5 dias, as raízes foram medidas com um paquímetro e comparadas com os valores obtidos nas amostras controle.

4. Resultados e Discussão

4.1 Caracterização da superfície

A degradação de compostos orgânicos através de fotocatalise heterogênea, assim como os princípios que fundamentam o processo, têm sido bastante documentados.^{49, 52-56}

Quando um semicondutor é exposto a luz ultravioleta, este é promovido a um estado eletronicamente excitado que se caracteriza pela geração de um par elétron-lacuna (e^- , h^+). As características oxidantes do radical hidroxila gerado por reação da lacuna e o caráter fortemente oxidante da própria lacuna, fazem com que as moléculas orgânicas adsorvidas na superfície da partícula do catalisador possam ser oxidadas até completa mineralização, através de um processo bastante simples.

A figura 12 mostra claramente o sucesso da síntese dos nanotubos de titânio, os quais apresentaram uma morfologia de tubos com diâmetro inferior a 100 nm.

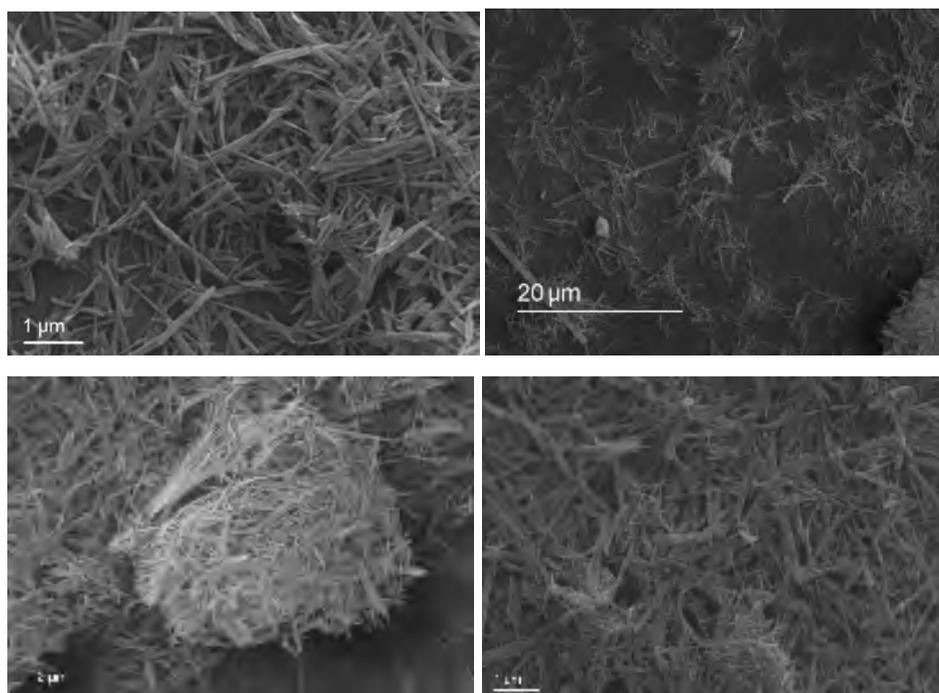


Figura 12. Imagens de MEV dos nanotubos de TiO₂.

Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 em TiO_2 anatase e TiO_2 nanotubos (Figura 13) foram realizadas para se obter informações sobre a área superficial específica e a estrutura porosa dos catalisadores.⁵⁷

As isotermas mostram a relação entre a quantidade molar do gás adsorvido e/ou dessorvido por um sólido, a uma temperatura constante em função da pressão do gás. O formato da isoterma é função do efeito da área superficial e do tamanho do poro sobre o fenômeno da adsorção. A área superficial dos materiais foi determinada através da aplicação da equação de BET e a distribuição de tamanhos e de volume de poros é um parâmetro muito importante para o estudo de estrutura porosa. Estes foram determinados pela equação BJH.⁵⁸ Todos os dados de área superficial e de distribuição do tamanho dos poros são apresentados na Tabela 1.

O tipo de isoterma é função do formato do poro sobre o fenômeno de adsorção. A isoterma dos nanotubos de TiO_2 descreve uma isoterma de adsorção/dessorção do tipo IV, apresentando uma pequena histerese ente os valores 0,8 e 1 de pressão relativa resultado de uma condensação capilar do N_2 nos poros do catalisador, o que caracteriza que este material apresenta sítios microporos contendo aglomerados com sítios mesoporosos. Os dados de BJH (Tabela 1) mostram que os nanotubos de TiO_2 está limite entre os materiais microporosos e mesoporosos, com um diâmetro de poro de 2,17 nm.^{59,60}

Já o catalisador TiO_2 anatase apresenta isoterma do tipo II, com ausência de histerese, confirmando que este catalisador apresenta uma estrutura microporosa.^{42,60} Tal fato é confirmado pelos dados de BJH na Tabela 1.

Tabela 1. Propriedades físicas tais como: área superficial (AS), volume de poros (Vp) e diâmetro de poros (Dp) dos catalisadores . TiO_2 anatase e nanotubos de TiO_2 .

Catalisador	AS/ $m^2 g^{-1}$	Vp/ $cm^3 g^{-1}$	Dp/nm
Nanotubos TiO_2	49,79	0,06	2,17
TiO_2 anatase	14.79	0,02	1,76

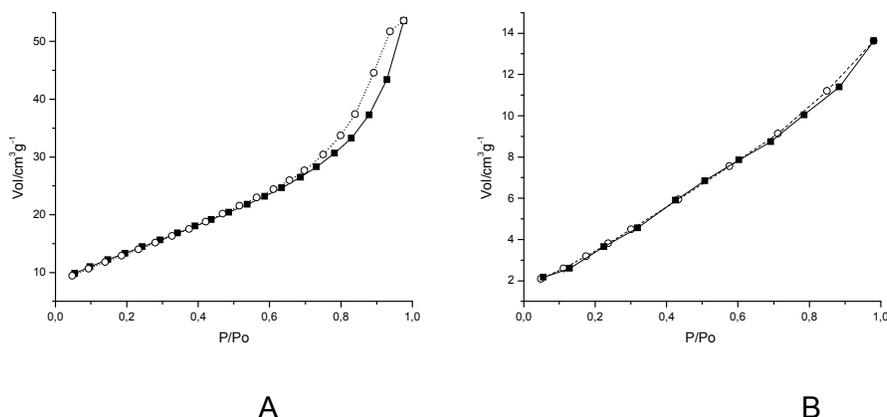


Figura 13. Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ para os catalisadores: nanotubos de TiO₂ (A) e TiO₂ anatase (B), sendo (■) para a adsorção e (○) para a dessorção.

A partir da equação BET foi determinada a área superficial dos fotocatalisadores. O TiO₂ apresentou uma área superficial de 14 m²g⁻¹, enquanto os nanotubos de TiO₂ apresentaram uma área superficial de 50 m²g⁻¹. Estes resultados sugerem que os nanotubos de titânia apresentem propriedades catalíticas favoráveis, tendo em vista que o mesmo apresenta uma área superficial maior que a de seu precursor.

Os espectros de FT-Raman do TiO₂ precursor e dos nanotubos de titânia estão apresentados na Figura 14. O espectro do TiO₂ (Figura 14A) apresentou somente bandas relacionados com a fase anatase em 141, 195, 396, 515 e 639 cm⁻¹.^{61,62} A figura 14B apresenta bandas relacionados a formação de nanotubos em 153, 191, 605, e 671 cm⁻¹, além das bandas da fase anatase.^{61,62} Mais ainda, o espectro da figura 14B apresenta bandas característicos de estrutura nanotubular em 269, 446 e 671 cm⁻¹ corroborando com sucesso da síntese dos nanotubos.^{63,64} A banda em 446 é relacionada com estrutura pura da vibração Ti–O–Ti da fase rutila e picos em 269 e 671 cm⁻¹ são associadas as ligações Ti-O-H das regiões interlamelares das paredes dos nanotubos em fase rutila.⁶³⁻⁶⁷

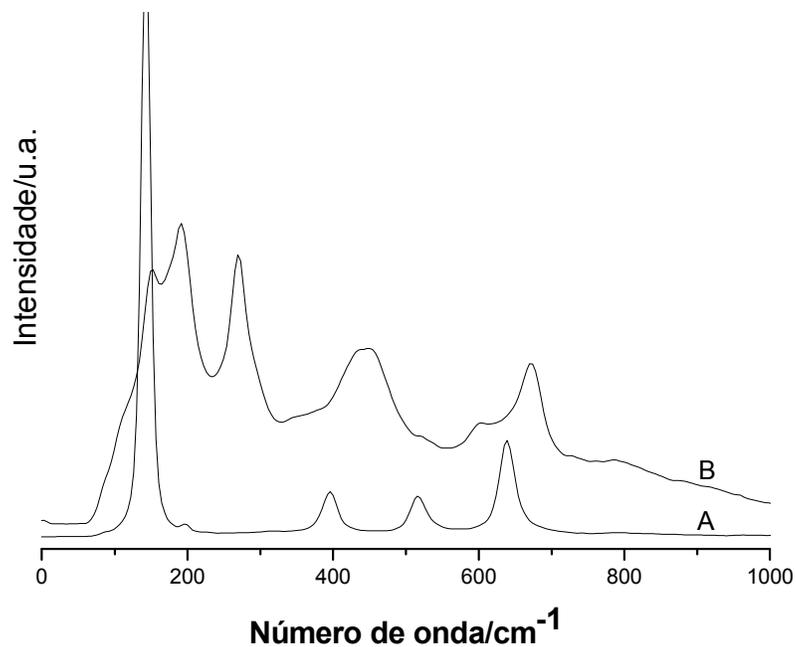


Figura 14. Espectros FT-Raman para os catalisadores TiO_2 (A) e nanotubos de titânia (B).

O espectro na região do infravermelho (Figura 15) apresenta algumas bandas características dos catalisadores: O estiramento O-H da água residual e dos sítios Ti-OH presentes na superfície do TiO_2 e dos nanotubos pode ser observada em 3300 cm^{-1} e a deformação H-O-H da água adsorvida é observada em 1640 cm^{-1} . Também podem ser observados um ombro em 930 cm^{-1} atribuído ao estiramento Ti-O-Ti, um ombro e uma banda em 690 cm^{-1} , e uma banda em 490 cm^{-1} atribuídos ao estiramento Ti-OH da superfície dos materiais.⁶⁸⁻⁷⁰

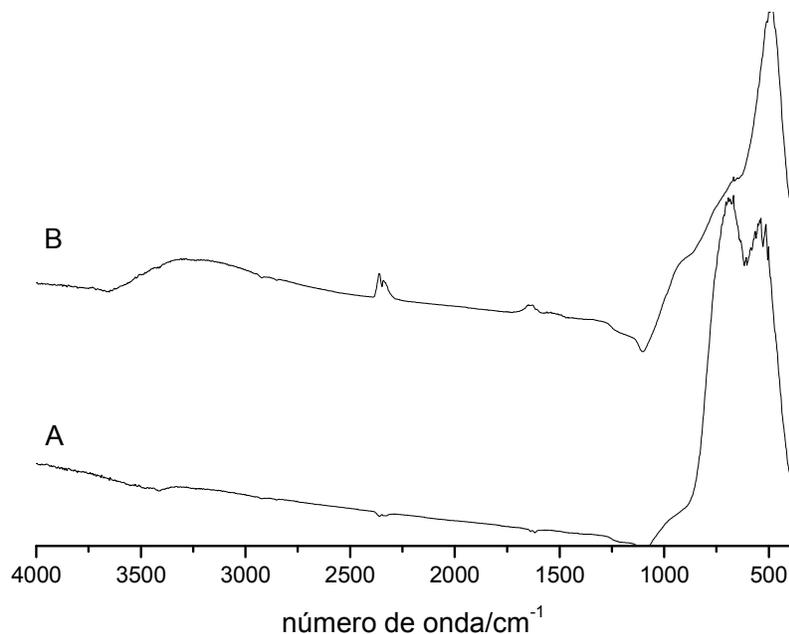


Figura 15. Espectros na região do infravermelho do TiO_2 (A) e dos nanotubos de TiO_2 (B).

O difratograma de raios X para o TiO_2 anatase (A) e dos nanotubos de titânio (B) são apresentados na figura 16. O TiO_2 anatase apresenta planos de difração em $2\theta = 25, 37, 38, 39, 48, 54, 55, 63, 69, 70$ e 75 o que está relacionado com a estrutura cristalina do TiO_2 anatase. Por outro lado, os nanotubos de TiO_2 apresentam planos de difração em $2\theta = 25$ e 49 . Um pico em $2\theta = 45$ é observado e o mesmo pode ser relacionado com uma fase de rutila. Picos relacionados com a formação de nanotubos são observados em $2\theta = 10, 31$ e 61 os quais estão relacionados com a composição $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$.⁷¹⁻⁷⁴

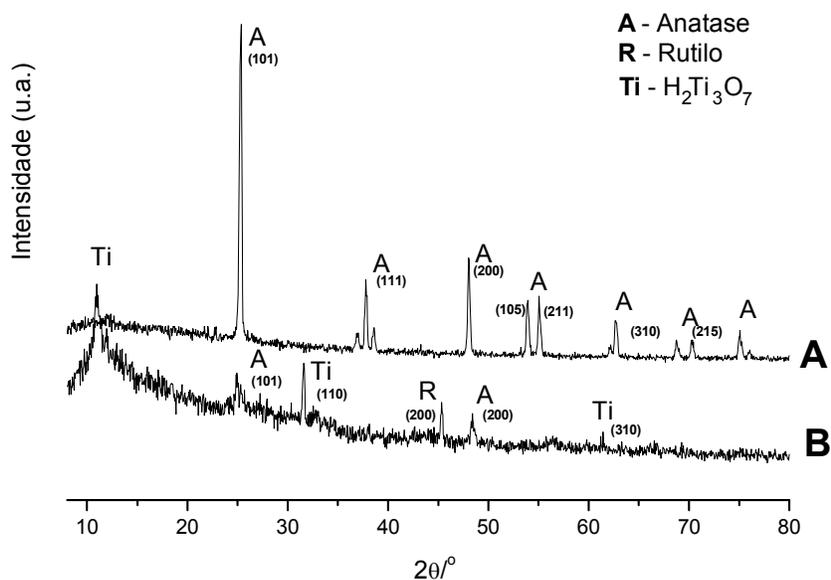


Figura 16. Difratoograma de raios X para TiO_2 anatase (A) e para nanotubos de TiO_2 (B).

Uma suspensão dos óxidos em solução aquosa deve resultar em locais distintos de carga superficial, isso é resultado de duas etapas de protonação dos grupos superficiais do óxido pela hidratação da superfície do mesmo, conduzindo a três sítios distintos relacionados à superfície, o que estaria de acordo com a eq. 2 e 3.^{75,76}



A superfície deste material é dependente dos valores de pH, os quais podem apresentar uma carga superficial acidificada (MOH_2^+) em meio ácido, uma característica anfôtera (MOH) em um meio neutro e um sítio básico (MO^-) em meio fortemente básico. As constantes de equilíbrio K_1 e K_2 podem ser determinadas experimentalmente pela aplicação da equação de Henderson-Hasselbach através de uma titulação potenciométrica e condutimétrica como mostrado na Figura 17.

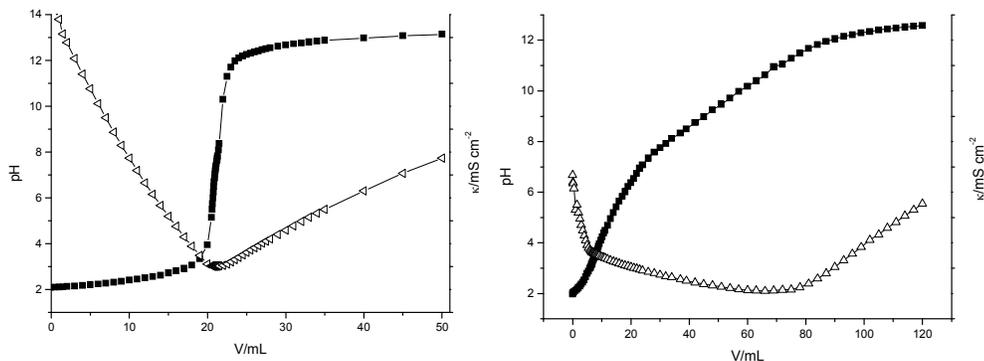


Figura 17. Curvas de titulação condutimétrica-potenciométrica simultâneas das suspensões de TiO₂ anatase (A) e nanotubos de titânio (B).

Através das constantes de equilíbrio, a densidade de carga superficial dos nanotubos de TiO₂ em função do pH podem ser calculada através da utilização da equação 1.^{77,78}

A Figura 18 e 19 foi obtida pela aplicação da eq. 1. Estas figuras mostram três regiões distintas. A primeira região é atribuída a superfície protonada, corresponde a sítios ácidos MOH₂⁺ em um pH abaixo de 5,9 e 4,0 para TiO₂ anatase (Figura 18) e nanotubos de TiO₂ (Figura 19), respectivamente. TiO₂ anatase apresenta uma pequena região de sítios superficiais anfóteros (MOH) entre pH 5,9 e 6,4. Todavia, os nanotubos de TiO₂ apresentam uma região anfótera larga com pH entre 4,0 e 7,0. Acima de pH 6,4 e 7,0 pode ser observado a desprotonação (MO⁻) dos sítios superficiais para TiO₂ anatase e nanotubos de TiO₂, respectivamente. O ponto de carga zero (pzc) foi observado a um pH = 6,2 e 5,6 para TiO₂ anatase e nanotubos de TiO₂, respectivamente. Estes dados são extremamente importantes para a interpretação dos resultados de atividade fotocatalítica.

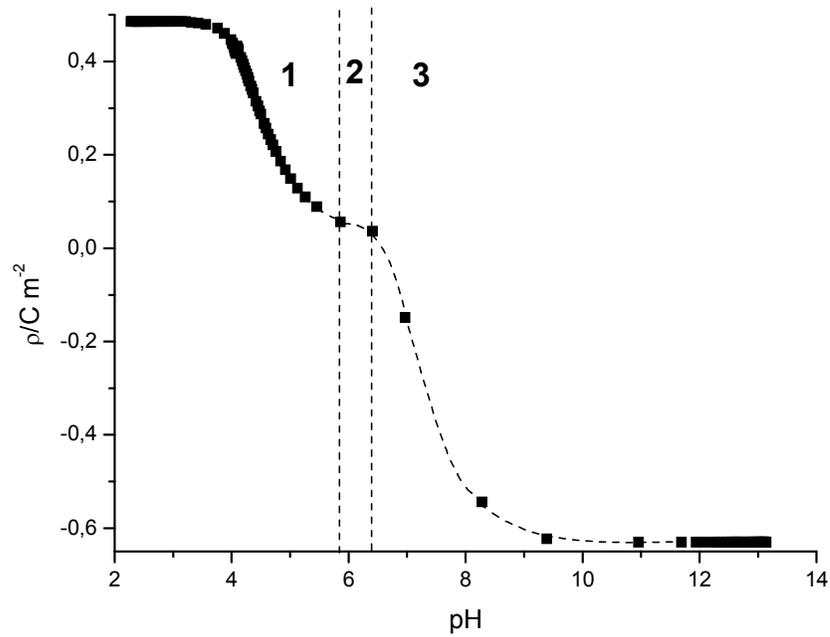


Figura 18. Densidade de carga superficial em função do pH para o TiO₂ anatase, onde (1) região ácida, (2) região anfótera e (3) região básica.

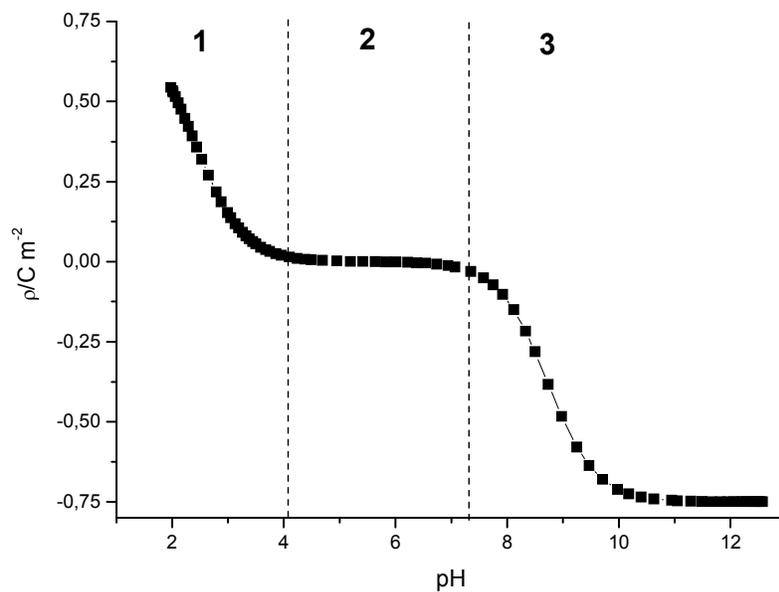


Figura 19. Densidade de carga superficial em função do pH para o nanotubo de TiO₂, onde (1) região ácida, (2) região anfótera e (3) região básica.

4.2 Atividade fotocatalítica

TiO₂ anatase é um dos catalisadores mais utilizados na fotodegradação de contaminantes. Entretanto, a atividade fotocatalítica dos nanotubos de TiO₂ é pouco investigada.⁴⁷ Com isso, um detalhado estudo das propriedades fotocatalíticas do nanotubos de TiO₂ se faz necessário. Nesta direção, um estudo da degradação dos corantes índigo de carmina, verde malaquita, vermelho congo, rodamina B e azul de metileno foi realizado utilizando para isto nanotubos de titânia e TiO₂ anatase para a degradação dos corantes. Este procedimento foi realizado com o intuito de comparar a atividade catalítica de ambos fotocatalisadores.

A Figura 20 mostra a fotodegradação do índigo de carmina catalisada pelos nanotubos de TiO₂ e pelo TiO₂ anatase em função do tempo. Pode se observar que os nanotubos de titânia são bons catalisadores para fotodegradação do índigo de carmina, onde ao final de 120 minutos todo índigo de carmina foi quase totalmente degradado deixando a solução em questão totalmente incolor. Por outro lado, o gráfico mostra claramente que o TiO₂ anatase degrada totalmente o corante em 60 minutos, ou seja, TiO₂ anatase apresenta uma maior velocidade na degradação que o os nanotubos. Tal fato pode ser explicado pela alta estabilidade da suspensão hidrocóloidal do TiO₂ anatase, o que aumenta o seu contato com o contaminante e como consequência, promove uma degradação mais rápida do corante. Porém, este óxido apresenta um problema operacional que é a sua difícil recuperação do meio reacional, devido a sua dispersão coloidal altamente estável. Neste contexto, os nanotubos de titânia apresentam uma grande vantagem, pois podem ser facilmente separados do meio e reciclado.

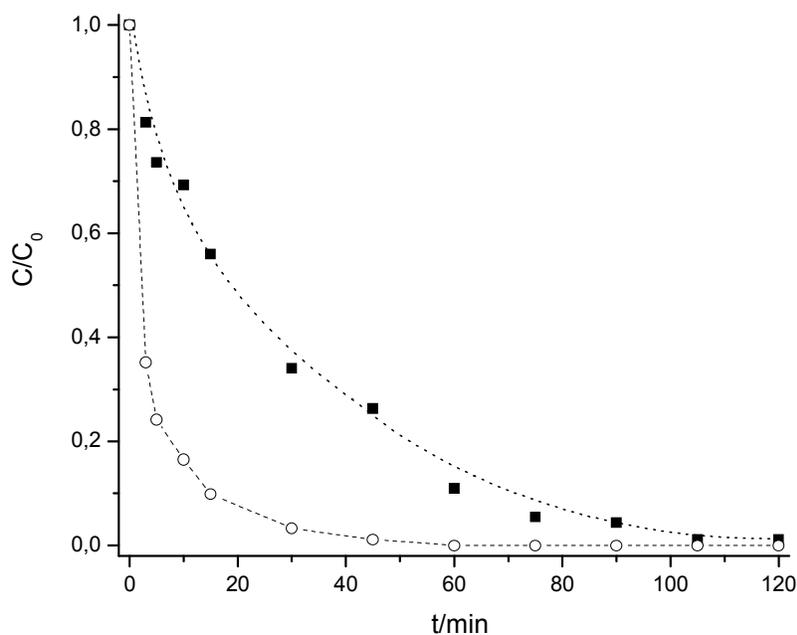


Figura 20. Fotodegradação do índigo de carmina utilizando 0,05 g de nanotubos de TiO₂ (■) e TiO₂ anatase (○).

A Figura 21, 22, 23 e 24 apresentam resultados referentes a degradação do verde malaquita, azul de metileno, vermelho congo e rodamina B utilizando para isso nanotubos de TiO₂ e TiO₂ anatase. Na degradação dos corantes, o comportamento dos catalisadores foi similar a degradação do índigo de carmina, isto é, o TiO₂ anatase age mais rapidamente na degradação do corante, devido a alta estabilidade do seu hidrocolóide. Após 100 minutos os corantes verde malaquita e azul de metileno foram degradados quase que por completo pela ação de ambos os catalisadores. Para os corantes vermelho congo e rodamina B este tempo foi um pouco maior, passando dos 140 minutos.

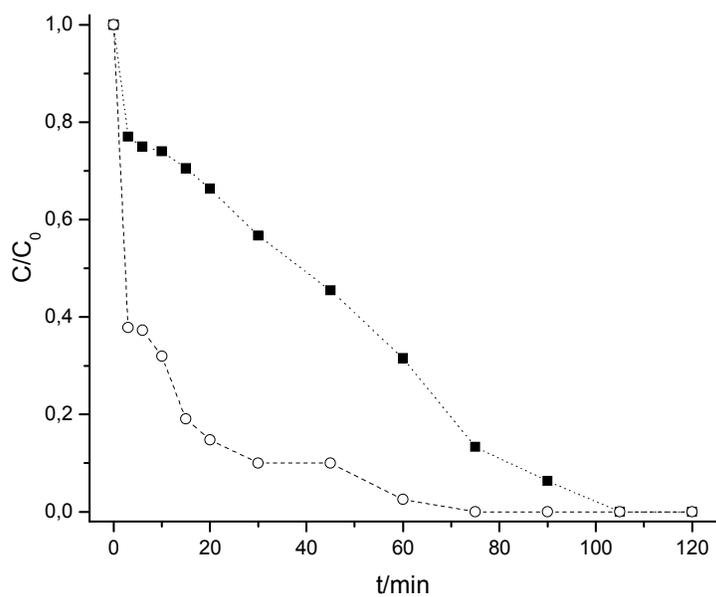


Figura 21. Fotodegradação do verde malaquita utilizando TiO₂ (o) nanotubos de TiO₂ (■).

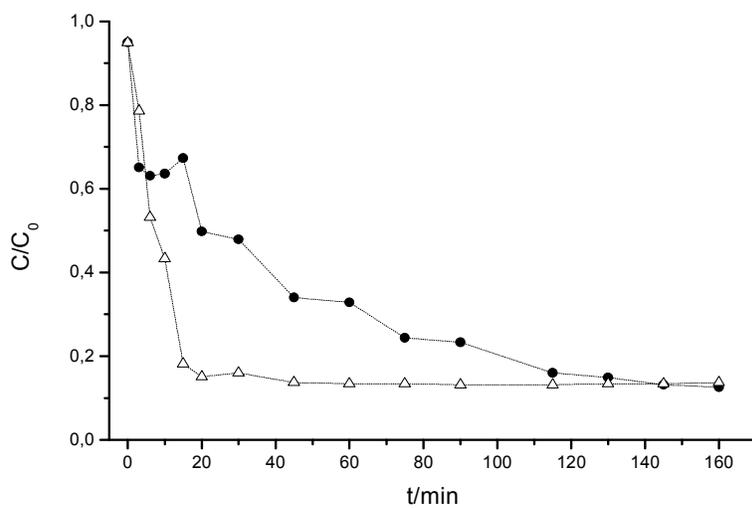


Figura 22. Fotodegradação do azul de metileno utilizando TiO₂ (Δ) nanotubos de TiO₂ (●).

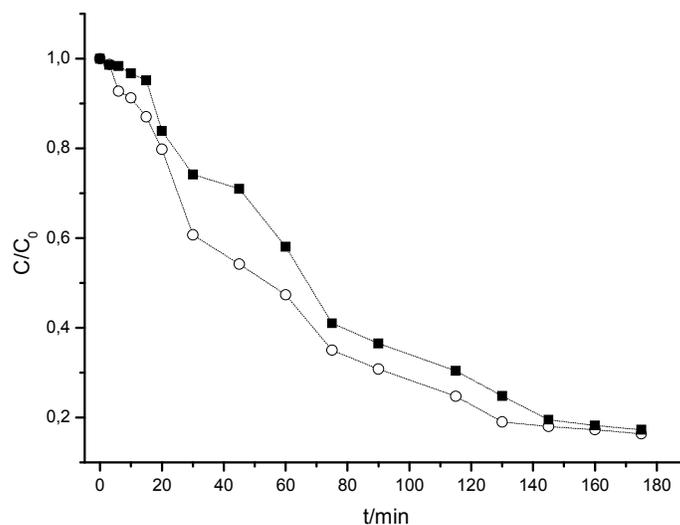


Figura 23. Fotodegradação do corante vermelho congo utilizando TiO₂ (○) nanotubos de TiO₂ (■).

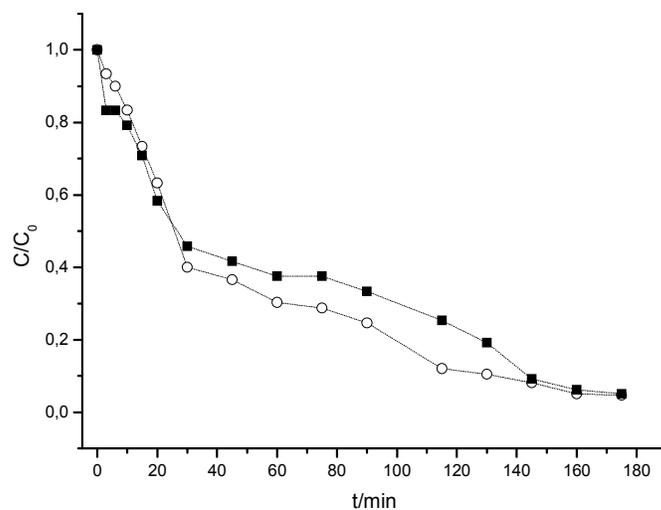


Figura 24. Fotodegradação do corante rodamina B utilizando TiO₂ (○) nanotubos de TiO₂ (■).

A Figura 25 apresenta resultados comparativos para a fotodegradação dos corantes índigo de carmina, verde malaquita, azul de metileno, vermelho congo e rodamina B utilizando TiO₂ anatase. Pode-se observar que para todas

as amostras após um tempo de 120 minutos todas as amostras atingem uma região de degradação, onde grande parte dos corantes foram degradados.

A figura 26 mostra resultados da fotodegradação dos corantes índigo de carmina, verde malaquita, azul de metileno, vermelho congo e rodamina B utilizando nanotubos de TiO_2 . É possível observar que após um tempo de 100 minutos grande parte dos corantes já foram degradados.

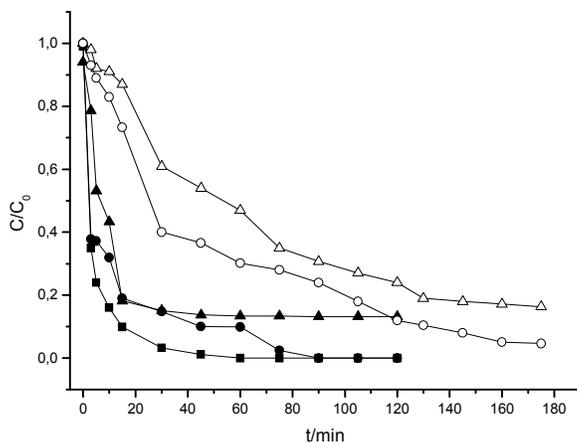


Figura 25. Fotodegradação dos corantes índigo de carmina (■), verde malaquita (●), azul de metileno (▲), vermelho congo (Δ) e rodamina B (○) utilizando TiO_2 anatase.

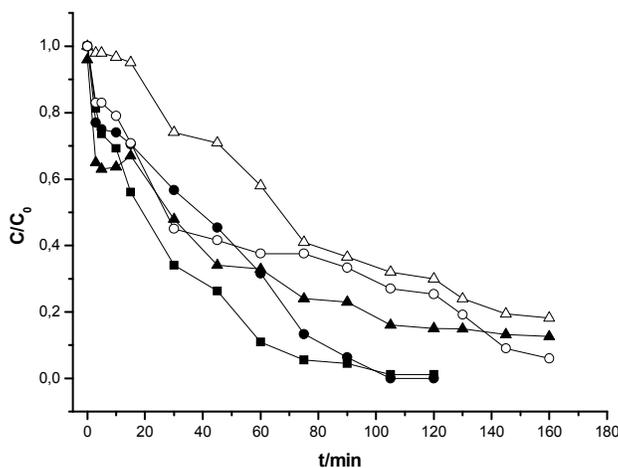


Figura 26. Fotodegradação dos corantes índigo de carmina (■), verde malaquita (●), azul de metileno (▲), vermelho congo (Δ) e rodamina B (○) utilizando nanotubos de TiO_2 .

A Figura 25 apresenta resultados comparativos referentes à degradação de diversos corantes utilizando TiO_2 anatase. Os corantes índigo de carmina e verde malaquita são os corantes que se degradam com maior facilidade, onde a partir de 60 minutos os três corantes foram degradados quase que por completos. Os corantes azul de metileno, vermelho congo e rodamina-B apresentam uma dificuldade maior em se degradar quando comparado como os demais corantes. Mesmo após certo tempo é possível observar um patamar de estabilidade da curva que indica um certo resíduo de corantes, o que indica que uma certa quantidade dos mesmos não foi degradada.

A Figura 26 apresenta resultados de degradação para diversos corantes utilizando nanotubos de TiO_2 . É possível observar um comportamento similar quando comparado a degradação utilizando TiO_2 anatase. Os corantes índigo de carmina e verde malaquita são completamente degradados após 120 minutos, enquanto para os outros corantes, mesmo após certo tempo ainda fica resíduos dos corantes.

4.3 Estudo do pH

Estudos da influência do pH na fotodegradação dos corantes índigo de carmina e verde malaquita foram realizados.

Índigo de carmina

Para a degradação do índigo de carmina observou-se que a quantidade de corante degradado aumenta com a redução do valor de pH. Este fato pode ser explicado pelo decréscimo dos sítios com carga negativa e pelo aumento dos sítios com cargas positivas na superfície dos catalisadores, os quais promovem uma forte interação com os grupos SO_3^{2-} do corante, o que está de acordo com os estudos de carga superficial realizados em função do pH. O caso específico do TiO_2 anatase mostra uma alta atividade catalítica em $\text{pH} = 4$, onde abaixo deste valor a atividade diminui. Figura 27 mostra que abaixo de $\text{pH} = 4$, a superfície do TiO_2 anatase é altamente protonada, e uma acidez adicional a suspensão neste pH pode causar o incremento da concentração de

prótons e cloreto, os quais podem colapsar a dupla camada elétrica o que causaria uma repulsão de cargas,⁴² como consequência uma diminuição da atividade fotocatalítica seria observado abaixo do pH = 4, estes dados são confirmados pelo comportamento da densidade de carga superficial deste catalisador (Figura 18 e 19).

O aumento do pH acima da região de pzc também causa repulsão das cargas diminuindo a atividade catalítica dos catalisadores.

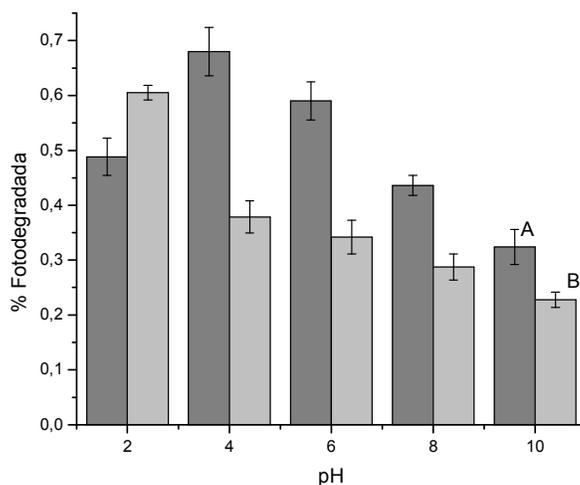


Figura 27. O efeito do valor de pH na atividade fotocatalítica do TiO₂ anatase (A) e nanotubos de TiO₂ (B) na degradação do índigo de carmina.

Verde malaquita

Estudo semelhante foi realizado com o corante verde malaquita. Os resultados obtidos assemelharam-se com os observados para o índigo de carmina como pode ser observado na Figura 28. Estas similaridades podem ser justificadas pelo comportamento da densidade de carga superficial dos catalisadores em função do pH (Fig. 18 e 19)

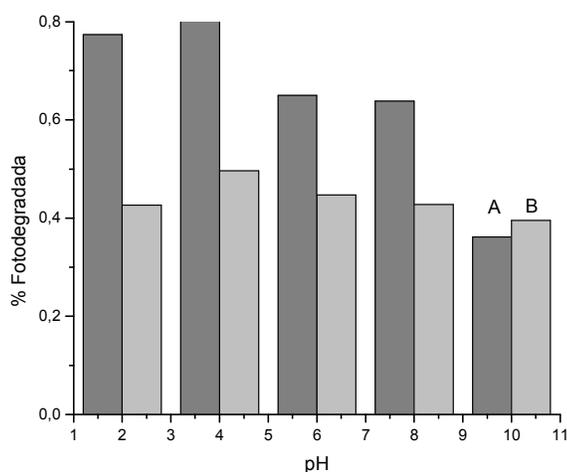


Figura 28. O efeito do valor de pH na atividade fotocatalítica do TiO₂ anatase (A) e TiO₂ nanotubos (B) na degradação do verde malaquita.

Azul de metileno

Estudo semelhante foi realizado com o corante azul de metileno. Os resultados obtidos assemelharam-se com os observados para o índigo de carmina como pode ser observado na Figura 29. Estas similaridades podem ser justificadas pelo comportamento da densidade de carga superficial dos catalisadores em função do pH (Fig. 18 e 19).

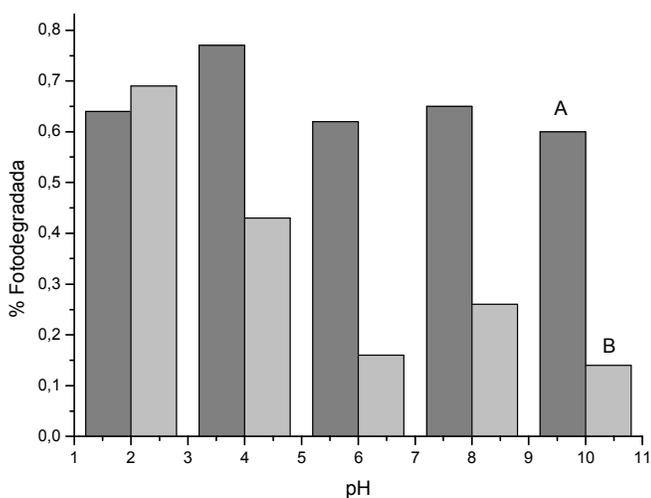


Figura 29. O efeito do valor de pH na atividade fotocatalítica do TiO₂ anatase (A) e TiO₂ nanotubos (B) na degradação do azul de metileno.

Vermelho Congo

Estudo semelhante foi realizado com o corante vermelho congo. Os resultados obtidos assemelharam-se com os observados para os corantes acima relatados, como pode ser observado na Figura 30. Estas similaridades podem ser justificadas pelo comportamento da densidade de carga superficial dos catalisadores em função do pH (Fig. 18 e 19)

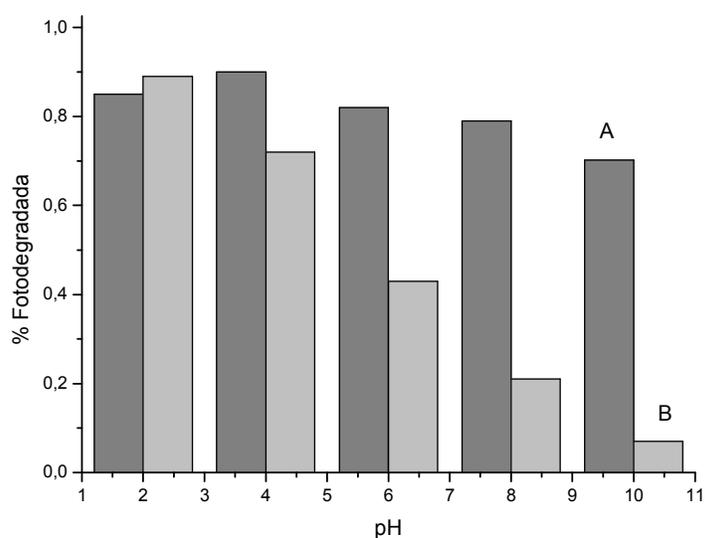


Figura 30. O efeito do valor de pH na atividade fotocatalítica do TiO₂ anatase (A) e TiO₂ nanotubos (B) na degradação do vermelho congo.

Rodamina B

Estudo semelhante foi realizado com o corante rodamina B. Os resultados obtidos assemelharam-se com os observados para os corantes acima relatados, como pode ser observado na Figura 31. Estas similaridades podem ser justificadas pelo comportamento da densidade de carga superficial dos catalisadores em função do pH (Fig. 18 e 19).

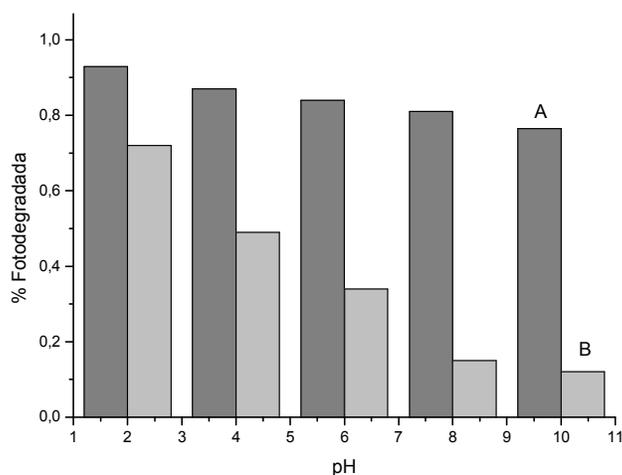


Figura 31. O efeito do valor de pH na atividade fotocatalítica do TiO₂ anatase (A) e TiO₂ nanotubos (B) na degradação do rodamina B.

A Figura 32 apresenta o efeito do valor de pH na atividade fotocatalítica do TiO₂ anatase na degradação de índigo de carmina, verde malaquita, azul de metileno, vermelho congo e rodamina B. Para todos os corantes é possível observar uma tendência maior de se degradarem em meio ácido, quando a superfície do óxido está protonada.

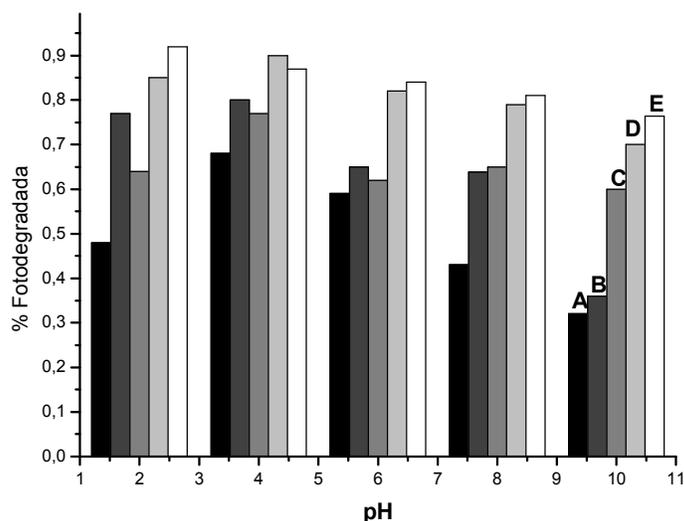


Figura 32. O efeito do valor de pH na atividade fotocatalítica do TiO₂ anatase na degradação de índigo de carmina (A), verde malaquita (B), azul de metileno (C), vermelho congo (D) e rodamina B (E).

A Figura 33 apresenta o efeito do valor de pH na atividade fotocatalítica do nanotubo de TiO_2 na degradação de índigo de carmina, verde malaquita, azul de metileno, vermelho congo e rodamina B. Através do gráfico é possível observar uma tendência do corante se degradar na presença do nanotubo em meio ácido.

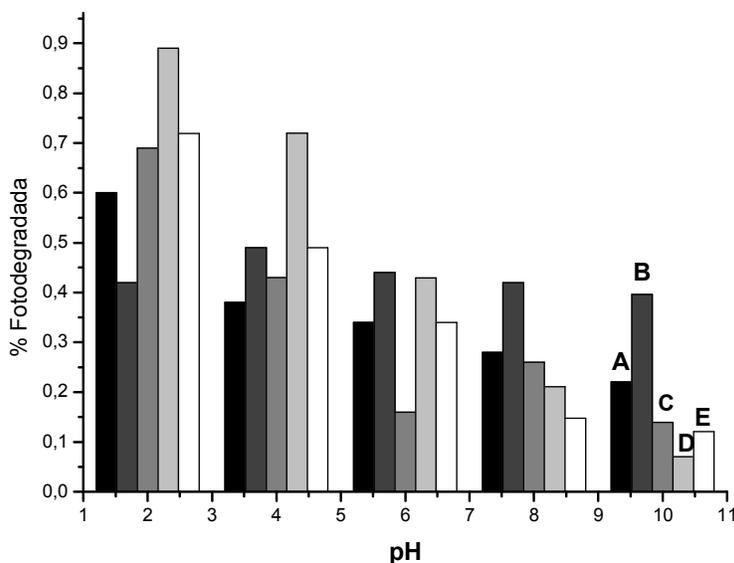


Figura 33. O efeito do valor de pH na atividade fotocatalítica do nanotubo de TiO_2 na degradação de índigo de carmina (A), verde malaquita (B), azul de metileno (C), vermelho congo (D) e rodamina B (E).

Através da Figura 32 é possível observar que em ampla faixa de pH o índigo de carmina é o corante degradado com maior intensidade seguido pelo azul de metileno, verde malaquita vermelho congo e por último o corante rodamina-B, quando se utiliza de TiO_2 anatase em sua degradação.

A Figura 33 apresenta resultados em que é possível observar uma degradação uniforme para índigo de carmina e verde malaquita, onde independente do pH os dois corantes são degradados com praticamente a mesma intensidade. Para os demais corantes observa-se uma discrepância maior quando ocorre variação do pH, onde em valores mais altos a degradação ocorre com menor intensidade e valores de pH menores a quantidade de corante degradado é maior. Em todos os casos quando se utiliza nanotubos de TiO_2 .

4.4 Reciclagem

A grande desvantagem do TiO_2 anatase é a alta estabilidade do hidrocolóide formado, o que dificulta a sua separação do meio reacional, bem como a sua recuperação. Estudos revelaram que o TiO_2 é dificilmente recuperado pelo processo de filtragem simples e a re-aplicação deste catalisador não é efetiva como evidência a Figura 34. Já os nanotubos de titânia são facilmente separados e podem ser reciclados de forma simples, o que vai de encontro com os princípios fundamentais da Química Verde.



Figura 34. TiO_2 anatase em suspensão (A). Nanotubos de titânia sedimentados (B).

Os estudos de reciclagem foram realizados com TiO_2 anatase e com nanotubos de TiO_2 para comparar a atividade catalítica, como mostrado na figura 35, 36, 37, 38 e 39 para corante o índigo de carmina, verde de malaquita, azul de metileno, rodamina B e vermelho congo respectivamente.

A atividade do TiO_2 anatase diminui drasticamente para 10% de corante degradado após 10 ciclos catalíticos. Por outro lado, nanotubos de TiO_2 foram facilmente reciclados e mantiveram a capacidade de 90% de degradação do corante após 10 ciclos catalíticos, indicando a possibilidade dos nanotubos de TiO_2 serem reutilizados em reações de fotodegradação. Assim, a aplicação dos nanotubos no lugar da titânia anatase está melhor vinculada aos princípios da química verde, pois além de catalisar a degradação do contaminante

(princípios 9 e 10 da Química Verde) ele pode ser facilmente reciclado para ser re-aplicado apresentando alta eficiência (Princípio 10 da Química Verde).⁷⁹

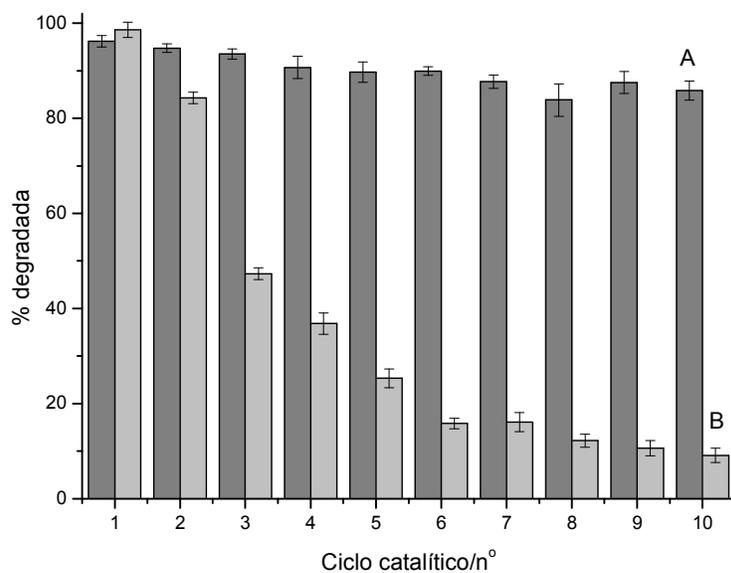


Figura 35. Rendimento catalítico do nanotubos de TiO_2 (A) e TiO_2 anatase (B) em função da sua reutilização para a degradação do índigo de carmina.

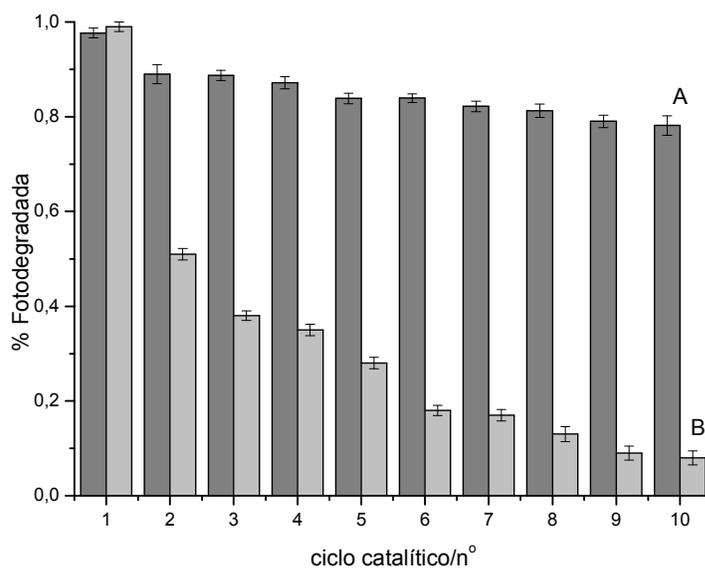


Figura 36. Rendimento catalítico dos nanotubos de TiO_2 (A) e TiO_2 anatase (B) em função da sua reutilização na degradação do verde de malaquita.

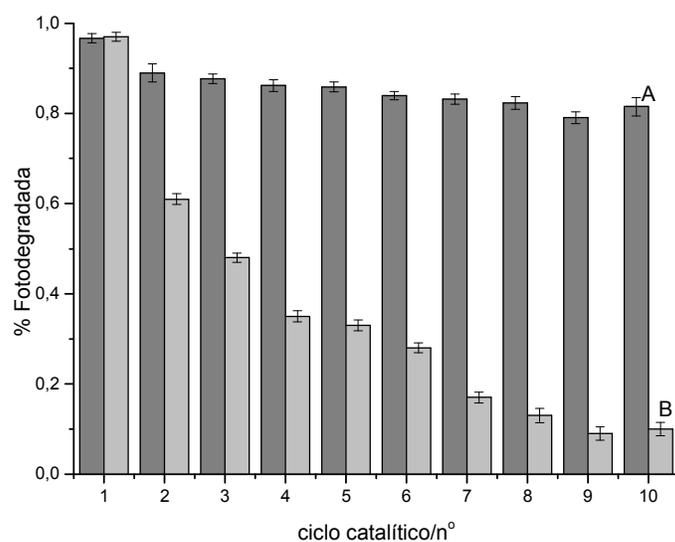


Figura 37. Rendimento catalítico dos nanotubos de TiO_2 (A) e TiO_2 anatase (B) em função da sua reutilização na degradação do azul de metileno.

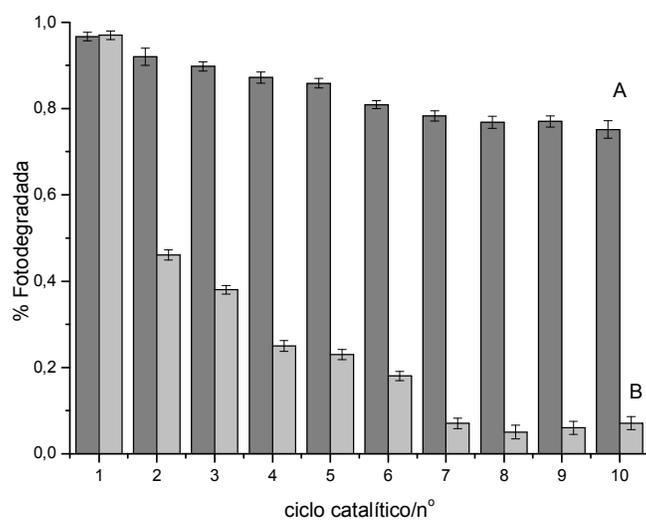


Figura 38. Rendimento catalítico dos nanotubos de TiO_2 (A) e TiO_2 anatase (B) em função da sua reutilização na degradação do rodamina B.

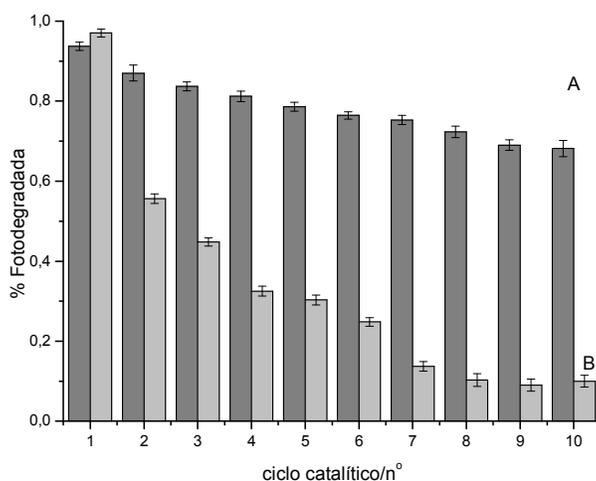


Figura 39. Rendimento catalítico dos nanotubos de TiO₂ (A) e TiO₂ anatase (B) em função da sua reutilização na degradação do vermelho congo.

A Figura 40 mostra o rendimento catalítico de TiO₂ anatase em função da sua reutilização para os corantes índigo de carmina, verde malaquita, azul de metileno, vermelho congo e rodamina B. Pelo gráfico é possível observar a tendência de diminuição na capacidade degradativa independente do corante. Ao final de 10 ciclos catalíticos o TiO₂ anatase não apresenta a mesma capacidade de degradação inicial.

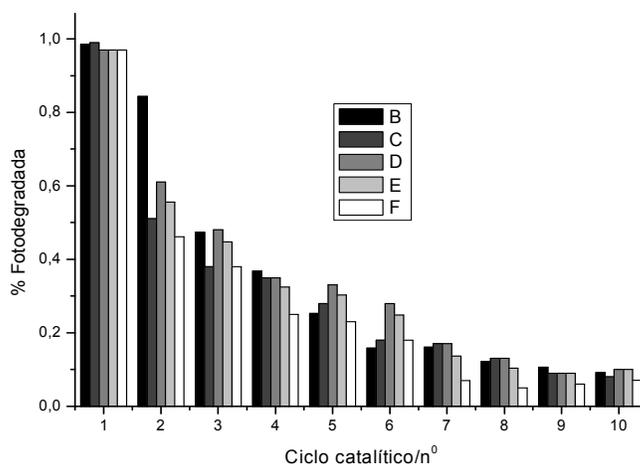


Figura 40. Rendimento catalítico de TiO₂ anatase em função da sua reutilização na degradação do índigo de carmina (A), verde malaquita (B), azul de metileno (C), vermelho congo (D) e rodamina B (E).

Pela Figura 40 observa-se que os cinco corantes apresentam um mesmo patamar de degradação para o primeiro ciclo, onde todos são altamente degradados. No segundo ciclo catalítico observa-se que o índigo de carmina é o corante que se degrada em maior intensidade quando comparado com os demais. Nos ciclos restantes é possível observar que todos os corantes foram degradados em menor intensidade.

A Figura 41 mostra o rendimento catalítico do nanotubo de TiO_2 em função da sua reutilização para os corantes índigo de carmina, verde malaquita, azul de metileno, vermelho congô e rodamina B. Pelo gráfico é possível observar a tendência de manutenção da capacidade do material degradativa independente do corante. Ao final de 10 ciclos catalíticos os nanotubos de TiO_2 apresentam uma capacidade de degradação superior ao TiO_2 anatase.

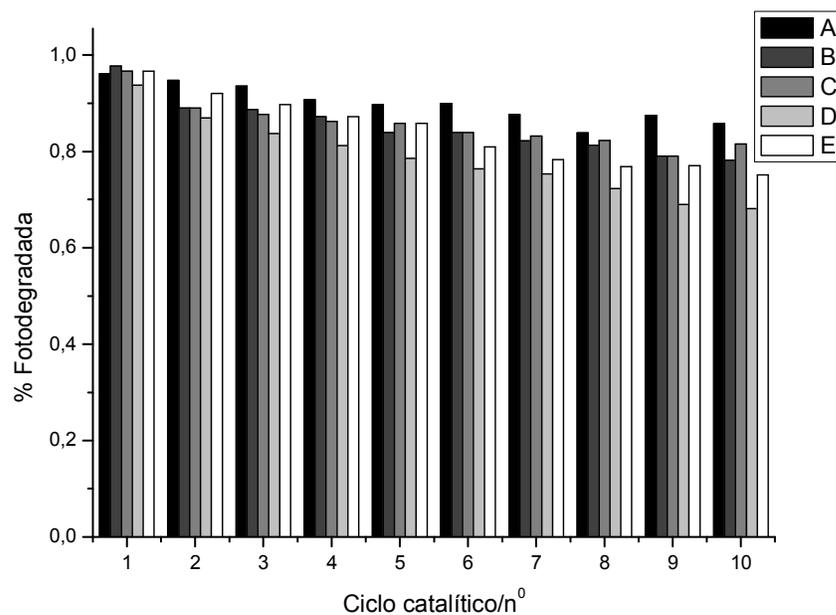


Figura 41. Rendimento catalítico dos nanotubos de TiO_2 em função da sua reutilização na degradação do índigo de carmina (A), verde malaquita (B), azul de metileno (C), vermelho congô (D) e rodamina B (E).

Com o passar dos ciclos catalíticos foi possível observar (figura 41) que o índigo de carmina se manteve em um patamar de degradação utilizando nanotubos de TiO_2 , o qual não se alterou com o passar dos ciclos. Os corantes verde malaquita e azul de metileno foram degradados com a mesma intensidade a medida que os ciclos eram repetidos, mas esse patamar de degradação está um pouco abaixo do índigo de carmina. Para os corantes vermelho congo e rodamina-B esse patamar de degradação cai um pouco, quando comparado aos demais corantes, com o passar dos ciclos catalíticos.

Após os 10 ciclos catalíticos foram feitas análises de FTIR, FTRaman, e MEV dos nanotubos os quais mostraram as mesmas características iniciais dos nanotubos. A Figura 42 mostra que a morfologia dos nanotubos manteve-se inalterada após os diversos ciclos catalíticos, mostrando a eficiência e a robustez do catalisador.

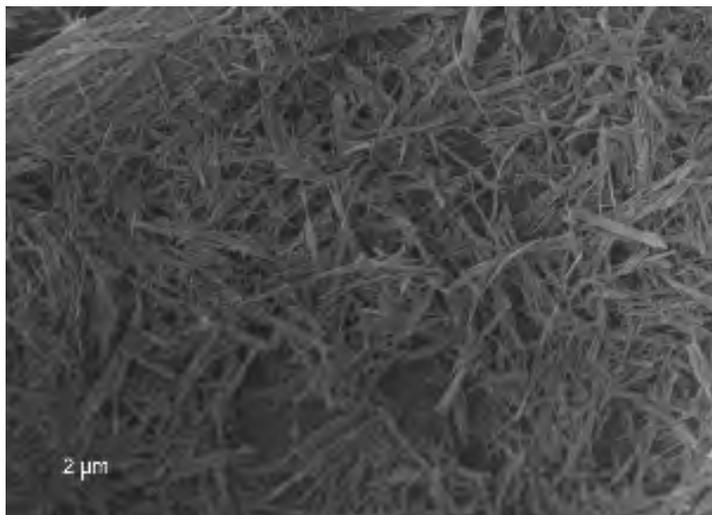


Figura 42. Imagem de MEV dos nanotubos de titânio após 10 ciclos catalíticos.

4.5 Ensaios de toxicidade

Ensaio de toxicidade foi realizado para avaliar o grau de toxicidade do produto final, após os corantes serem degradados. Cebolas foram colocadas

em copos descartáveis juntamente com soluções dos corantes e com soluções provenientes da degradação dos corantes. Após 5 dias de experimento foram realizadas medidas de crescimento radicular e com isso avaliar o grau de toxicidade do produto obtido. A Figura 43 ilustra como o experimento foi realizado.

O crescimento radicular observado nas 160 amostras de *Allium cepa* durante os 5 dias de experimento foi de 0,9 a 7,2 cm.

A Figura 43 mostra cebolas as quais apresentaram crescimentos radiculares entre 1,0 e 7,0 cm.



Figura 43. Crescimento radicular para cebolas na presença de corante fotodegradado (A) e cebolas na presença de corante sem degradação (B).

As cebolas colocadas juntamente com o corante, sem que o mesmo tivesse passado pelo processo de fotodegradação, apresentaram crescimento radicular médio próximo a 1,0 cm. As cebolas colocadas em solução aquosa, provinda do processo de fotodegradação, apresentaram crescimento radicular médio de 7,0 cm.

A Figura 44 mostra o crescimento radicular médio em relação ao crescimento das amostras controle.

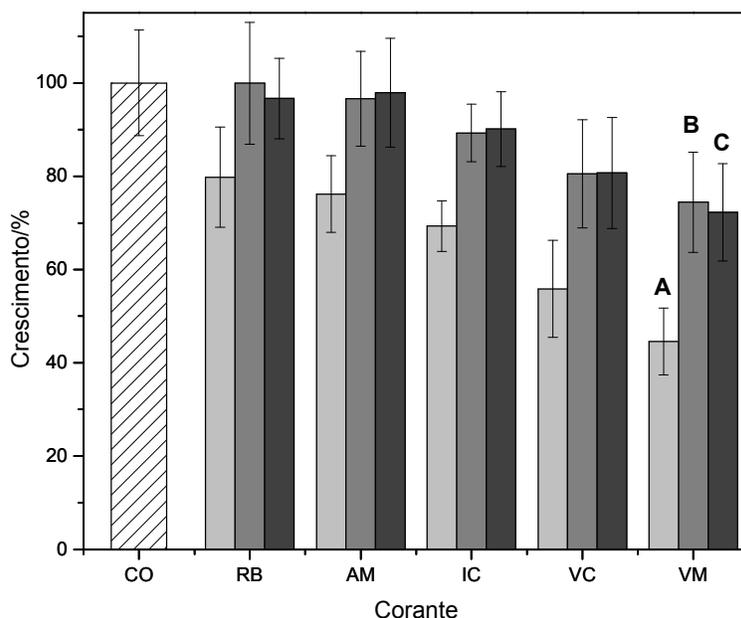


Figura 44. Crescimento radicular da *Allium cepa* sendo que CO é a média de crescimento das amostras controle, RB é o crescimento na presença de rodamina B, AM na presença de azul de metileno, IC na presença de índigo de carmina, VC na presença de vermelho congô e VM na presença de verde de malaquita; para o corante a 1×10^{-5} mol/L (A), degradado por TiO_2 (B) e degradado pelos nanotubos (C).

A Figura 44 mostra que todos os corantes apresentam um certo nível de toxicidade, seguindo a seguinte sequência de toxicidade: rodamina B < azul de metileno < índigo de carmina < vermelho congô < verde de malaquita. No caso do vermelho congô e verde de malaquita, a presença de 1×10^{-5} mol/L do corante é suficiente para inibir praticamente 50 % do crescimento radicular. Já os corantes degradados geraram metabólitos muito menos tóxicos do que os corantes propriamente ditos. Os metabólitos gerados pela degradação catalisada por TiO_2 e pelos nanotubos tiveram praticamente o mesmo nível de toxicidade, o qual felizmente foi inferior a nível tóxico do corante propriamente dito.

No caso dos corantes rodamina B e azul de metileno, os metabólitos gerados pela fotodegradação catalisada tanto por TiO_2 e pelos nanotubos praticamente não apresentaram efeito tóxico no crescimento radicular.

Estes experimentos comprovam que aplicação destes catalisadores não somente descolore a água, mas também gera produtos de menor toxicidade.

5. Conclusões

Nanotubos de titânia são sintetizados facilmente, os quais apresentaram uma morfologia de tubos com diâmetro inferior a 100 nm.

Pode ser observado que os nanotubos de titânia apresentaram um bom comportamento catalítico para fotodegradação do índigo de carmina, onde ao final de 120 minutos todo índigo de carmina foi quase totalmente degradado deixando a solução em questão totalmente incolor. O TiO_2 agiu mais rapidamente na degradação deste corante, onde ao final de 60 minutos o corante foi degradado.

Para a degradação do índigo de carmina observou-se que a quantidade de corante degradado aumenta com a redução do valor de pH até pH igual a 4,0.

O caso específico do TiO_2 anatase mostra uma alta atividade catalítica em $\text{pH} = 4$, onde abaixo deste valor a atividade diminui.

Para a degradação do verde de malaquita, o TiO_2 age mais rapidamente na degradação do corante, devido a alta estabilidade do seu hidrocólóide. Porém, após 105 minutos o corante verde malaquita foi totalmente degradado pela ação de ambos os catalisadores.

Para a degradação do verde malaquita observou-se que a quantidade de corante degradado aumenta com a redução do valor de pH.

Na degradação do corante azul de metileno, o TiO_2 age mais rapidamente na degradação do corante, devido a alta estabilidade do seu hidrocólóide. Porém, após 110 minutos o corante azul de metileno foi totalmente degradado pela ação de ambos os catalisadores.

Para a degradação do azul de metileno observou-se que a quantidade de corante degradado aumenta com a redução do valor de pH.

Na degradação do corante vermelho congo, o TiO_2 age mais rapidamente na degradação do corante, devido a alta estabilidade do seu hidrocólóide. Porém, após 145 minutos o corante vermelho congo foi totalmente degradado pela ação de ambos os catalisadores.

Para a degradação do vermelho congo observou-se que a quantidade de corante degradado aumenta com a redução do valor de pH.

Na degradação do corante rodamina B, o TiO_2 age mais rapidamente na degradação do corante, devido a alta estabilidade do seu hidrocólóide. Porém, após 145 minutos o corante rodamina B foi totalmente degradado pela ação de ambos os catalisadores.

Para a degradação do rodamina B observou-se que a quantidade de corante degradado aumenta com a redução do valor de pH.

Estudos de reciclagem revelaram que o TiO_2 é dificilmente recuperado pelo processo de filtragem simples e a re-aplicação deste catalisador não foi efetiva. A alta estabilidade do TiO_2 anatase em meio aquoso, o qual gera alta atividade fotocatalítica, faz com que sua separação seja muito difícil.

A atividade do TiO_2 anatase diminui drasticamente para 10% de corante degradado após 10 ciclos catalíticos.

Nanotubos de TiO_2 foram facilmente reciclados e mantiveram a capacidade de 90% de degradação do corante após 10 ciclos catalíticos, indicando a possibilidade dos nanotubos de TiO_2 serem reutilizados em reações de fotodegradação.

A morfologia dos nanotubos manteve-se inalterada após os diversos ciclos catalíticos, mostrando a eficiência e a robustez do catalisador.

A aplicação destes catalisadores não somente descolore a água, mas também gera produtos de menor toxicidade, o que foi comprovado por um experimento com as amostras de *Allium cepa*.

Cebolas na presença de água com corantes degradados cresceram mais do que as amostras de *Allium cepa* na presença de água com corantes sem passar pelo processo de degradação.

6. Referências Bibliográficas

1. Nogueira, R. F. P.; Jardim, W. F. *Quím. Nova* **1998**, 21.
2. Rebouças, A.C.; Braga, B.; Tundisi, J.G.; *Águas doces no Brasil: capital ecológico, uso e conservação*, 2.ed. São Paulo:Escrituras Editora, **2002**.
3. Rocha, J. C.; Rosa, A. H.; Cardoso, A. A.; *Introdução à Química Ambiental*; Bookman, Porto Alegre, **2004**.
4. Ministério do Meio Ambiente; Plano Nacional de Recursos Hídricos – Documento de Introdução; Centro de Informação, Documentação Ambiental e Editoração; Brasil, **2003**.
5. <http://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno3.pdf>, acessada em junho de **2007**.
6. Davis, A. P.; Huang, C. P.; *Water Sci. Technol.* **1989**, 21, 455.
7. Freire, R. S.; Pelegrine, R.; Kubota, L. T.; Duran, N.; Peralta-Zamora, P. *Quím. Nova* **2000**, 23, 504.
8. Ceron-Rivera, M.; Davila-Jimenez, M. M.; Elizalde-Gonzalez, M. P. *Chemosphere* **2004**, 55, 1.
9. Cisneros, R. L.; Espinoza, A. G.; Litter, M. I. *Chemosphere* **2002**, 48, 393
10. Guaratini, C. C. I.; Zanoni, M. V. B. *Quím. Nova* **2000**, 23, 71.
11. Vautier, M.; Guillard, C.; Herrmann, J. M. *J. Catal.* **2001**, 201, 46.
12. Mittal, A.; Mittal, J.; Kurup, L.; *J. Hazard. Mater. B.* **2006**, 137, 591.
13. Othman, I.; Mohamed, R. M.; Ibrahim F. M.; *J. Photochem. Photobiol. A.* **2007**, 189, 80.
14. Malik, R.; Ramteke, D. S.; Wate, S. R. *Waste Management* **2007**, 27, 1129.
15. Scotti, R.; Lima, E. C.; Benvenuto, E. V.; Piatnicki, C. M. S.; Dias, S. L. P. *Quím. Nova* **2006**, 29, 208.
16. Lian, L. L.; Guo, L. P.; Guo, C. J. *J. Hazard. Mater.* **2009**, 161, 126.
17. Yoshihiro, T.; Takashi, K.; Masayuki, N.; Kengi, U.; Takaya, Y. *J. Luminesc.* **1994**, 60, 451.
18. Sadkowski, P. J.; Fleming, G. R. *Chem. Phys. Lett.* **1978**, 57, 526.
19. Kunz, A.; Peralta-Zamora, P.; Moraes, S. G.; Duran, N. *Quim. Nova* **2002**, 25, 78.

- 20 Kondo, M. M.; Jardim, W.F. *Water Res.* **1991**, 25, 7, 823.
21. Sperling, M. V. *Wat. Sci. Tech.* **1996**, 33, 3, 59.
22. Jardim, W. F. *Quím. Nova* **1998**, 21, 5, 671.
23. Muruganandham, M.; Swaminathan, M.; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2004**, 81, 439.
24. Nogueira, R. F. P.; Jardim, W. F. *Quím. Nova* **1998**, 21.
25. Rincón, A. G.; Pulgarin, C. *Sol. Energy* **2004**, 77, 635.
26. Suri, R. P. S.; Liu, J.; Hand, D. W.; Crittend, J. C.; Perram, D. L.; Mullins, M. E. *Water Environ. Res.* **1993**, 65, 665.
27. Bahnemann, D. *Sol. Energy* **2004**, 77, 445.
28. Sakthivel, S.; Shankar, M. V.; Palanichamy, M.; Arabindoo, B.; Bahnemann, D.W.; Murugesan, V. *Wat. Res.* **2004**, 38, 3001.
29. Alberici, R. M.; Jardim, W. F. *Appl. Catal., B* **1997**, 14, 55.
30. Ziolli, R. L.; Jardim, W. F. *Quím. Nova* **1998**, 21, 319.
31. Guillard, C.; Beaugiraud, B.; Dutriz, C.; Herrmann, J.; Jaffrezic, H.; Jaffrezic-Reault, N.; Lacroic, M. *Appl. Catal., B* **2002**, 39, 331.
32. Airoidi, C.; Farias, R. F. *Quim. Nova* **2004**, 27, 84.
33. Iketani, K.; Sun, R.; Toki, M.; Hirota, K.; Yamaguchi, O. *J. Phys. Chem.* **2003**, 64, 507.
34. Cho, M.; Chung, H.; Choi, W.; Yoon, J. *Wat. Res.* **2004**, 38, 1069.
35. Fujishima, A.; Honda, K. *Nature* **1972**, 238, 37.
36. Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D. W. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 69.
37. Okamoto, K., Yamamoto, Y. Tanaka, H., Tanaka, M., Itaya, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, 58, 2015.
38. Duran, H.; Mattoso, L. H. C.; Morais, P. C. *Nanotecnologia, Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação*, Artliber, **2006**.
39. Gouveia, P. S.; Escote, M. T.; Longo, E.; Leite, E. R.; Carreno, N. L. V.; Fonseca, F. C.; Jardim, R. F. *Quím. Nova* **2005**, 28.
40. Lee, J. H.; Leu, I. C.; Hsu, M. C.; Chung, Y. W.; Hon, M. H. *J. Of Phys. Chem. B* **2005**, 109, 13056.

41. Kasuga, T.; Hiramatsu, M.; Hoson, A.; Sekino, T.; Niihara, K. *Langmuir* **1998**, 14, 3160.
42. Torres, J. D.; Faria, E. A.; SouzaDe, J. R.; Prado, A. G. S. *J. Mol. Catal A* **2005**, 237, 115.
43. Mahmoodi, N. M.; Arami, M. *J. Photochem. Photob. A* **2006**, 182, 60.
44. Torres, J. D.; Faria, E. A.; SouzaDe, J. R. Prado, A. G. S. *J. Photochem. Photob.* **2006**, 182, 202.
45. Toma, H. E. *Quim. Nova* **2005**, 48.
46. Yao, B. D.; Chan, Y. F.; Zhang, X. Y.; Zhang, W. F.; Yang, Z. Y.; Wang, N. *Appl. Phys. Letters* **2003**, 82, 281.
47. Costa, L. L.; Prado, A. G. S. *J. Photochem and Photob. A. Chem.* **2009** 201, 45.
48. Campos, A. F. C.; Tourinho, F. A.; Silva, G. J.; Lara, M. C. F. L.; Depeyrot, J. *Eur. Phys. J. E.* **2001**, 6, 29.
49. Bolzon, L. B.; SouzaDe, J. R.; Prado, A. G. S. *Rev. Bras. Ens. Quim.* **2006**, 1, 25.
50. Fernandes, T. C. C.; Mazzeo, D. E. C.; Marin-morales, M. A. *Pest. Biochem. Phys.* **2007**, 88, 252.
51. Fiskesjo, G. *Hereditas* **1985**, 102, 99.
52. DeOliveira, E.; Neri, C.R.; Ribeiro, AO.; Garcia, V.S.; Costa, L.L.; Moura, A.O.; Prado, AG.S.; Serra, O.A.; Iamamoto, Y. *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, 323, 98
53. Cristante, V. M.; Prado, A. G. S.; Jorge, S. M. A.; Valente, J. P. S.; Florentino, A. O.; Padilha, P. M. *J. Photochem. Photobiol. A* **2008**, 195, 23.
54. DiPaola, A.; Garcia-López, E.; Ikedab, S.; Márcia, G.; B. Ohtani, B.; Palmisano, L. *Catal. Today* **2002**, 75, 87.
55. Konstantinou, K.; Albanis, T. A. *Appl. Catal., B* **2004**, 49, 1.
56. Sahoo, C.; Gupta, A. K.; Anjali Pal *Dyes Pigm.* **2005**, 66, 189.
57. DeOliveira, E.; Prado, A. G. S. *J. Mol Catal.* **2007**, 271, 64.
58. Prado, A. G. S. *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 3823.
59. Corma, A. *Chem Rev.* **1997**, 97, 2373.
60. Moura, A. O.; Prado A. G. S. *J. Coll. Interf. Scien.* **2009** 330, 392.

61. Hsiao, P. T.; Wang, K. P.; Cheng, C. W.; Teng, H. S. *J. Photochem. Photobiol. A* **2007**, 188, 19.
62. Qian, L.; Du, Z. L.; Yang, S. Y.; Jin, Z. S. *J. Mol. Struct.* **2005**, 749, 103.
63. Toledo-Antonio, J. A.; Capula, S.; Cortes-Jacome, M. A.; Angeles-Chavez, C.; Lopez-Salinas, E.; Ferrat, G.; Navarrete, J.; Escobar, J. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 10799.
64. Cortes-Jacome, M. A.; Ferrat-Torres, G.; Ortiz, L. F. F.; Angeles-Chavez, C.; Lopez-Salinas, E.; Escobar, J.; Mosqueira, M. L.; Toledo-Antonio, J. A. *Catal. Today* **2007**, 126, 248.
65. Hodos, M.; Horvath, E.; Haspel, H.; Kukovecz, A.; Konya, Z.; Kiricsi, I. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 399, 512.
66. Kukovecz, A.; Hodos, M.; Konya, Z.; Kiricsi, I. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, 411, 445.
67. Bavykin, D. V.; Friedrich, J. M.; Lapkin, A. A.; Walsh, F. C. *Chem. Mater.* **2006**, 18, 1124.
68. Zhu, J.; Yang, D.; Geng, J.; Chen, D.; Jiang, Z. *J Nanopart Res* **2008**, 10, 729.
69. Kasuga, T.; Hiramatsu, M.; Hoson, A.; Sekino, T.; Niihara, K. *Adv Mater* **1999**, 11, 1307.
70. Liu, T.; Li, F.; Li, X. *J. of Hazard. Mater.* **2008**, 152, 347.
71. Cortes-Jacome, M. A.; Ferrat-Torres, G.; Ortiz, L. F. F.; Angeles-Chavez, C.; Lopez-Salinas, E.; Escobar, J.; Mosqueira, M. L.; Toledo-Antonio, J. A. *Catal. Today* **2007**, 126, 248.
72. Kukovecz, A.; Hodos, M.; Konya, Z.; Kiricsi, I. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, 411, 445.
73. Bavykin, D. V.; Friedrich, J. M.; Lapkin, A. A.; Walsh, F. C. *Chem. Mater.* **2006**, 18, 1124.
74. Horvath, E.; Kukovecz, A.; Konya, Z.; Kiricsi, I. *Chem. Mater.* **2007**, 19, 927.
75. Kallay, N.; Madic, T.; Kucej, K.; Preocanin, T. *Colloid. Surf. A.* **2004**, 250, 289.
76. Preocanin, T.; Kallay, N. *Croat. Chem. Acta* **2006**, 79, 95.
77. Campos, A. F. C.; Tourinho, F. A.; Silva, G. J.; Lara, M. C. F. L.; Depeyrot, J. *Eur. Phys. J. E* **2001**, 6, 29.
78. Prado, A. G. S.; Bolzon, L. B.; Pedroso, C. P.; DaCosta, L. L. *Appl. Catal. B* **2008**, 82, 219.

79. Prado, A. G. S. *Quim Nova* **2003**, 26, 738.

Anexos

Nb₂O₅ as efficient and recyclable photocatalyst for indigo carmine degradation

Alexandre G.S. Prado^{*}, Lucas B. Bolzon, Carolina P. Pedroso,
Aline O. Moura, Leonardo L. Costa

Instituto de Química, Universidade de Brasília, Caixa Postal 4478, 70904-970 Brasília, DF, Brazil

Received 2 October 2007; received in revised form 14 December 2007; accepted 25 January 2008

Available online 5 February 2008

Abstract

Heterogeneous photocatalysis is a significant green technology for application in water purification. The application of Nb₂O₅ catalyst for the photodegradation of contaminants is few reported in the literature. Thus, the Nb₂O₅ catalyst was characterized by SEM, FTIR, surface area and charge surface density. This catalyst was applied to degrade indigo carmine dye, which was compared with degradation catalyzed by TiO₂ and ZnO. Almost 100% of dye degradation occurred at 20, 45 and 90 min for TiO₂, ZnO and Nb₂O₅, respectively. The effect of Nb₂O₅ catalyst concentration, pH and ionic strength (μ) was investigated. The Nb₂O₅ activity increased at 0.7 g/L and for higher catalyst concentrations the degradation was kept constant. Degradation of indigo carmine dye catalyzed by Nb₂O₅ was improved at pH < 4.0 and $\mu = 0.05$ mol/L. TiO₂, ZnO and Nb₂O₅ were recovered and re-applied in other nine reaction cycles. While TiO₂ and ZnO have an abrupt loss of their catalytic activity, Nb₂O₅ maintained 85% of catalytic activity after 10 reaction cycles.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Nb₂O₅; Photodegradation; Dye

1. Introduction

The photoinduced water cleavage on TiO₂ electrodes was discovered by Fujishima and Honda [1]. Since the publication of this paper, a myriad of studies have been developed using TiO₂ and other semiconductors for degradation of organic compounds in water and in air [2–5]. Thus, the heterogeneous photocatalytic oxidation using semiconductors as catalysts becomes an elegant alternative for environmental remediation technology, which offers several advantages over conventional technologies such as the organic pollutant degradation into innocuous final products (e.g., CO₂ and H₂O) [6,7]. Among the organic contaminants, dyes must be highlighted, because they can present toxic effects. Besides, they prevent light penetration in contaminated water. One of most industrial dyes is the indigo carmine dye, which is extensively used as textile colouring agent and widely used in the dyeing of clothes. Thus, environmental studies are necessary to remove this contaminant from water [8].

In these reactions, pure or doped metal oxide semiconductors (e.g., TiO₂ and ZnO) are commonly used as photocatalysts [9,10]. An important step of the photoreaction is the formation of electron–hole pairs, which needs energy to overcome the band gap between the valence and conduction bands (Fig. 1) [11]. Electron–hole pairs are created at the semiconductor surface by irradiation, thus, a charge will transfer between electron–hole pairs and adsorbed species (reactants) onto semiconductor surface, resulting in the photodegradation of contaminants. Among the semiconductors, TiO₂ is the most suitable for the photodegradation of contaminants due to its chemical stability, low cost and low band gap value (3.2 eV). On the other hand, TiO₂ forms hydrocolloids with high stability in water, which favors the catalytic activity. However, such stability difficult the separation of this catalyst from water. Recuperation and re-application of catalysts in other decontamination reactions is part of the green chemistry principles and, in this sense, the use of Nb₂O₅ catalyst can be a new alternative for the photodegradation of contaminants. Considering that Nb₂O₅ presents a band gap value similar to that of TiO₂ (Fig. 1), and that Nb₂O₅ hydrocolloid is not stable, it can be concluded that this catalyst is easily recycled. Due to its acid character

^{*} Corresponding author. Tel.: +55 61 3307 2156; fax: +55 61 3273 4149.

E-mail address: agspradus@gmail.com (A.G.S. Prado).

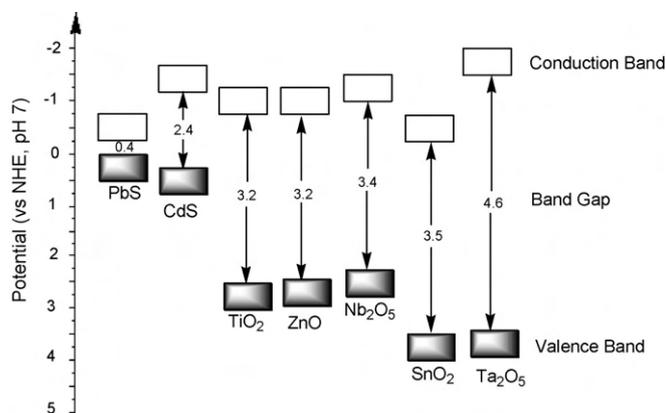


Fig. 1. Position of conduction and valence bands and band gap values for some semiconductors.

[12], Nb_2O_5 is widely used as catalyst in a myriad of reactions such as dehydration [13], hydration [14], etherification [15], hydrolysis [16], condensation [17], alkylation [18], dehydrogenation [19], and mainly, oxidation reactions [20,21]. However, the application of Nb_2O_5 for the photodegradation of contaminants is not well explored in the literature [22–24].

In this direction, this present paper reports the application and re-application of Nb_2O_5 in the photodegradation of indigo carmine dye.

2. Experimental

2.1. Chemicals

Niobium pentoxide (CBMM), carmine indigo (Vetec), TiO_2 (Acros), ZnO (Merck), NaCl (Vetec), NaOH (Vetec) and HNO_3 (Vetec) were used without further purification.

2.2. Characterization of Nb_2O_5 photocatalyst

Scanning electron microscopy (SEM) was performed on a Zeiss EVO 50 microscope. The samples were coated with carbon using a Bal-Tec SCD-050 sputtering system. The equipment was operated at 20 keV.

The surface area was calculated by the Brunauer–Emmett–Teller (BET) method from Nitrogen adsorption–desorption data, which were measured on a Quantachrome Nova 2200 analyzer.

The FTIR spectrum of the solid samples was obtained on a Bruker Equinox 55. The resulting spectrum was the sum of 64 scans. The spectral resolution was 4 cm^{-1} .

The surface charge density of Nb_2O_5 catalyst as a function of pH was calculated by applying Eq. (1) and using the K_1 and K_2 values obtained from simultaneous potentiometric and conductimetric titrations [25,26]. These titrations were carried out with 50.0 mL of a 40.0 g/L Nb_2O_5 aqueous suspension. Firstly, the Nb_2O_5 was fully deprotonated by addition of 0.4 mL of a 1.0 mol/L NaOH solution. This sample was titrated with a 0.1 mol/L solution of HNO_3 . The potentiometric readings were done with a PHS-3B pHmeter pHtek and the conductivity was measured with a Cole Parmer conductometer.

2.3. Indigo carmine photocatalytic degradation

Photolysis of indigo carmine dye was carried out in a homemade photo-reactor (Fig. 2) [27] using 100.0 mL of a 2.5×10^{-5} mol/L dye solution and 1.0 g/L of the Nb_2O_5 , TiO_2 and ZnO catalysts. These solutions were illuminated with a 125 W mercury-vapour lamp OSRAM HQL 125 with temperature being monitored during the reaction. The irradiation intensity per time was monitored by Instrutherm UV-MRU-201 radiometer, which was 15 J cm^{-2} during 3 h of experiment. The dye degradation was followed on a Beckman DU-650 UV–vis spectrophotometer.

2.4. Effect of Nb_2O_5 photocatalyst concentration

About 100.0 mL of a 2.5×10^{-5} mol/L dye solution containing different concentrations of Nb_2O_5 (from 0 to 4.0 g/L) was illuminated in a photo-reactor for 60 min.

2.5. Effect of ionic strength

About 100.0 mL of a 2.5×10^{-5} mol/L dye and 0.1 g/L Nb_2O_5 solution was used to degrade a 1.0×10^{-5} mol/L indigo carmine dye solution at different ionic strength values, which were adjusted by addition of NaCl . Irradiation in a photo-reactor was carried out for 60 min.

2.6. Effect of pH

About 100.0 mL of a 2.5×10^{-5} mol/L dye and Nb_2O_5 0.1 g/L solution was used to degrade a 1.0×10^{-5} mol/L indigo carmine dye solution at different pH values, which were adjusted by addition of HCl or NaOH . Irradiation in a photo-reactor was carried out for 60 min.

2.7. Recycling of Nb_2O_5 compared with ZnO and TiO_2

After each indigo carmine photodegradation reaction, solution was centrifuged by Centrebro Model 80-2B with a rotation of 4000 rpm for 2 h. Solid phase was carefully separated, and the liquid phase was filtered off by a simple filtration system by using filter paper Quanty JP-41 black belt with density of 80 g cm^{-3} , $28\text{ }\mu\text{m}$ of porous diameter, and air permeability of $55\text{ L s}^{-1}\text{ m}^{-2}$. Then, the separated catalyst was added again to a photo-reactor to be used in the subsequent reactions.

3. Results

3.1. Characterization

The SEM images were acquired in order to understand the morphology of the Nb_2O_5 particles. A representative SEM image of this catalyst is depicted in Fig. 3 which shows that the Nb_2O_5 particles are very polydisperse, so, the particles sizes could not be correctly determined. However, the most of the particles presented sizes ranging from 2 to $20\text{ }\mu\text{m}$.

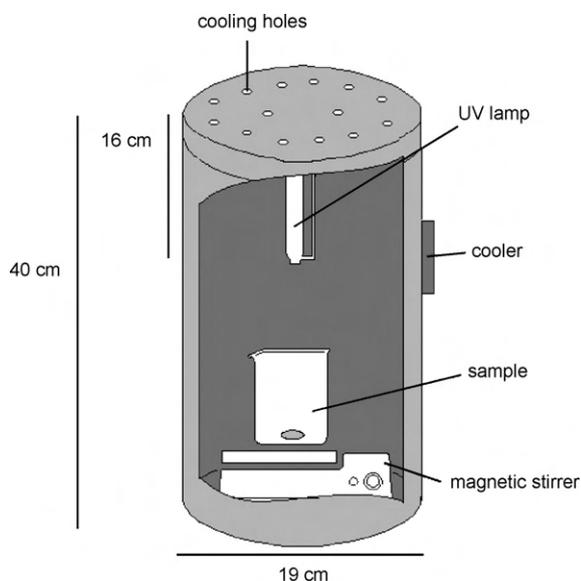
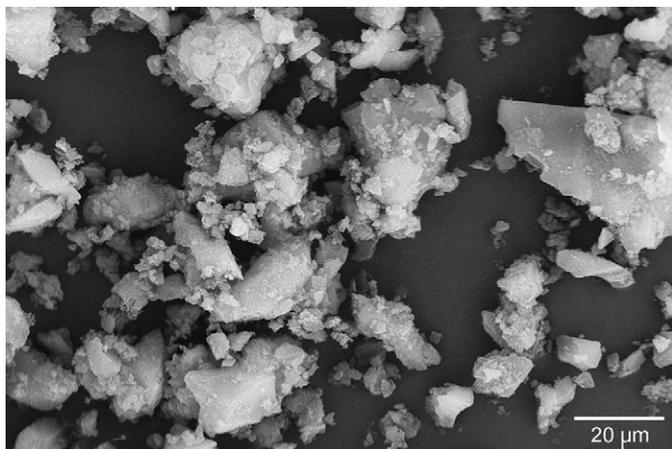
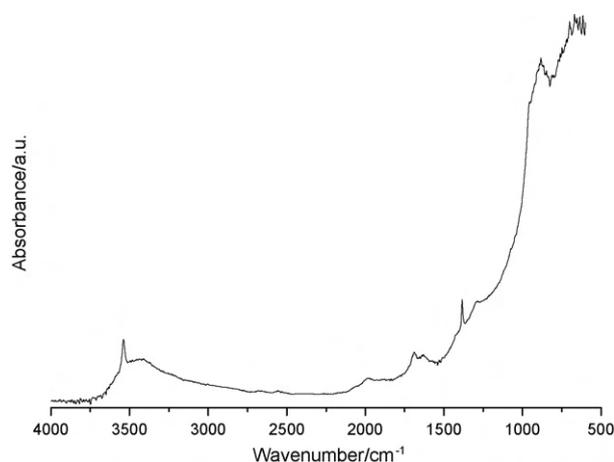


Fig. 2. Schematic draw of home-made photo-reactor.

The FTIR spectrum of Nb_2O_5 (Fig. 4) presents the characteristic peaks of this catalyst: a peak at 3530 cm^{-1} assigned to the OH stretching of Nb–OH, a broad band between 1700 and 1500 cm^{-1} related to adsorbed water on the Nb_2O_5 surface, a shoulder at 953 cm^{-1} and a peak 880 cm^{-1} assigned to Nb=O stretchings, and bands between at 700 and 600 cm^{-1} related to Nb–O–Nb angular vibration [28–30].

Fig. 5 shows the nitrogen isotherm of Nb_2O_5 , which was classified as a typical Type IV isotherm. A small hysteresis loop in the P/P_0 range of 0.4 – 1.0 is observed, showing that the adsorption–desorption process is not reversible. This is a consequence of the hysteresis loops caused by the capillary condensation and the pore size. Thus, this isotherm is characteristic of the predominant presence of micropores having mesoporous sites with an agglomerate structure [31–33].

In order to know the effect of pH on Nb_2O_5 surface and, consequently, its catalytic ability, the density charge surface was followed as a function of pH (Fig. 6). The $\text{p}K_1$ and $\text{p}K_2$ values were obtained from potentiometric titration of acidified Nb_2O_5 and applied in Eq. (1) to find the density charge surface

Fig. 3. SEM image of Nb_2O_5 photocatalyst.Fig. 4. FTIR spectrum of Nb_2O_5 catalyst.

(ρ_0) [34]:

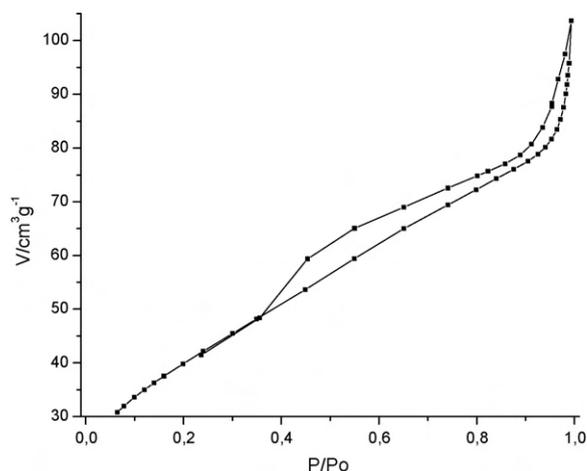
$$\rho_0 = \frac{F}{A} \left(\frac{10^{-2\text{pH}} - K_1 K_2}{10^{-2\text{pH}} + K_1 \times 10^{-\text{pH}} + K_1 K_2} \right) N_T \quad (1)$$

where F is the Faraday constant, A is the total surface area, N_T is the total number of moles of surface sites, and K_1 and K_2 correspond to the acid equilibria constants.

Fig. 6 shows three distinct regions. The first region is assigned to the protonated surface corresponding to the MOH_2^+ acid sites up to pH 3.8. The pH values between 3.8 and 5.4 are related to uncharged amphoteric surface sites (MOH). Above pH 5.4, the surface of Nb_2O_5 is fully deprotonated (MO^-). The point of zero charge (pzc) was observed at pH 4.54.

3.2. Photocatalytic activity of Nb_2O_5

The main catalysts used to photodegrade contaminants are TiO_2 and ZnO , both having a band gap of 3.2 eV. Nb_2O_5 has a band gap similar to that of TiO_2 and ZnO catalysts, i.e., 3.4 eV, and has commonly been used as dopant of photocatalysts [35–37]. However, there are few reports in the literature on the application of this oxide in photodegradation [22–24]. Thus, a

Fig. 5. N_2 Adsorption isotherm of Nb_2O_5 .

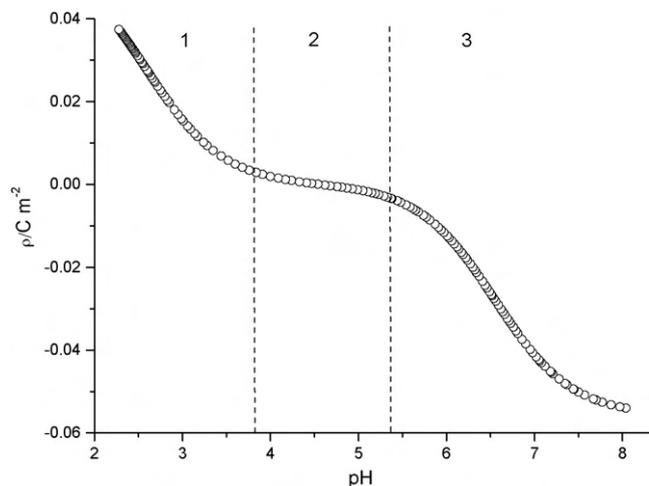


Fig. 6. Variation of density surface charge as a function of pH for Nb₂O₅.

detailed study of the photocatalytic properties of Nb₂O₅ is necessary. In this sense, the degradation of indigo carmine dye was followed as a function of time in the presence of Nb₂O₅ catalyst. Indigo carmine dye degradation was also followed in the presence of TiO₂ and ZnO catalysts in order to evaluate the photocatalytic ability of niobium pentoxide in comparison with the key photocatalysts. Fig. 7 shows that TiO₂ presented high photocatalytic activity to degrade indigo carmine, degrading practically 100% of dye at 25 min of reaction. This ability was followed by ZnO catalyst activity, which degraded almost all dye at 45 min of reaction, while Nb₂O₅ degraded the dye only at 90 min. These results showed that TiO₂ acts faster than ZnO and Nb₂O₅, which could be explained by the high stability of TiO₂ and ZnO hydrocolloids. The low stability of Nb₂O₅ causes the precipitation of the oxide and, as consequence, decreases its catalytic activity. On the other hand, the stability of TiO₂ and ZnO makes their separation from reaction solution difficult. In this sense, the photocatalytic activity of Nb₂O₅ should be more explored, and that is the reason for which some reaction parameters have been studied in this paper.

The effect of Nb₂O₅ concentration on the photodegradation of indigo carmine dye was followed, as shown in Fig. 8. It can

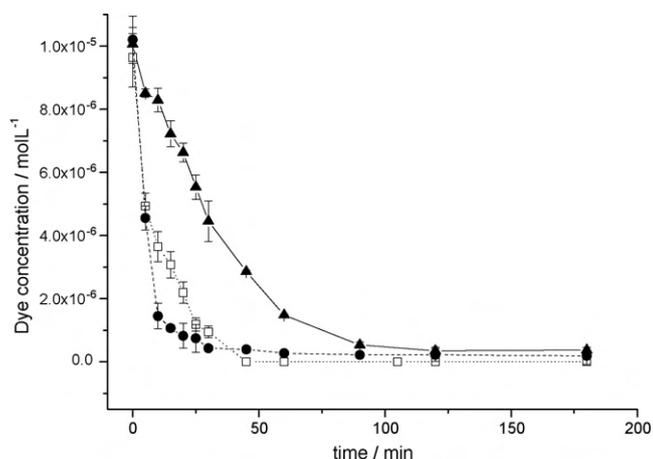


Fig. 7. Kinetics of photocatalytic degradation of 1×10^{-5} mol/L indigo carmine dye solution using 1.0 g/L of ZnO (□), TiO₂ (●) and Nb₂O₅ (▲).

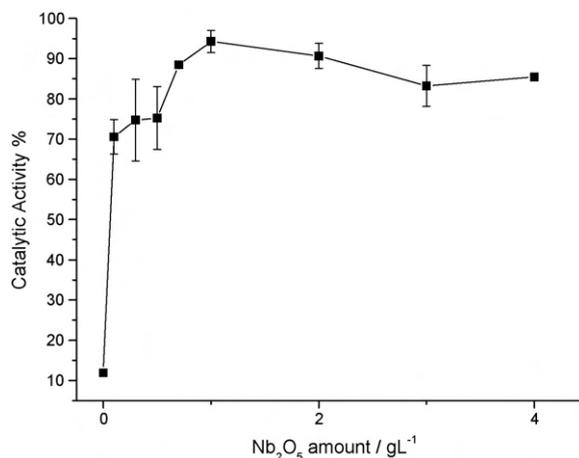


Fig. 8. Photocatalytic activity of Nb₂O₅ as a function of its concentration.

be seen that the photocatalytic activity increased with Nb₂O₅ concentration up to 0.7 g/L, due to the increase of photon absorption by increase of catalyst amount, which generates more electron–hole pairs, and consequently, increases photodegradation activity [38]. Above this concentration, the activity was kept constant. This fact can be explained by absorption and scattering of light by Nb₂O₅ particles, which decreases light intensity in reaction medium [38].

The effect of ionic strength on the catalytic activity of Nb₂O₅ to degrade indigo carmine dye was followed, as shown in Fig. 9. In the first stage, the addition of salt resulted in a distribution of ions near the Nb₂O₅ surface, leading to a potential difference on the solid/liquid interface [39]. Thus, up to an ionic strength of 0.05 mol/L (NaCl), it was verified a colloidal stabilization of Nb₂O₅. The colloidal stabilization reflects directly on the catalytic activity of Nb₂O₅, due to a large amount of oxide suspended in water capable of catalyzing the indigo carmine degradation. Above this ionic strength value, the double layer thickness must be decreased, and at high salt concentration the double layer collapses to an extent that the ever-present attractive van der Waals forces overcome the charge repulsion [40]. Indeed, electrostatically stabilized colloidal suspensions

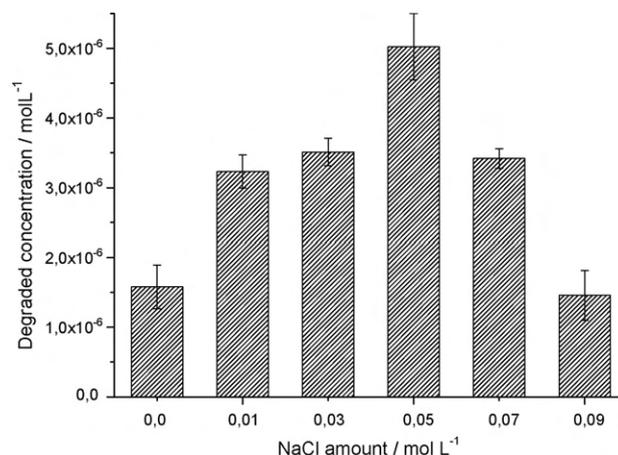


Fig. 9. Photodegradation of indigo carmine dye by Nb₂O₅ as a function of NaCl amount in solution.

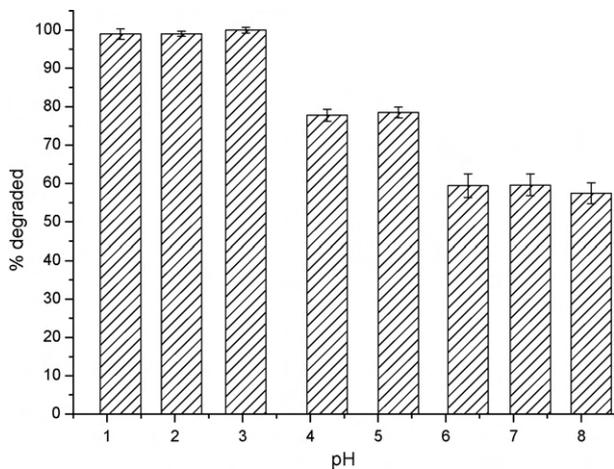


Fig. 10. Photodegradation of indigo carmine by Nb₂O₅ with different mean pH values.

of Nb₂O₅ became unstable upon addition of 0.05 mol/L of NaCl. The double layer collapse results in the precipitation of niobium pentoxide and, as consequence, the photocatalytic activity of Nb₂O₅ decreased above 0.05 mol/L of NaCl.

The effect of pH values on the photodegradation was also studied, as shown in Fig. 10. The degradation was higher in acid medium (pH 3), with almost all dye being degraded. Up to a value of 5.5, the dye degradation decreased to 80%. Above pH 5.5, the degradation continued to decrease. This catalyst behaviour can be explained by the surface charge density of Nb₂O₅. The Nb₂O₅ surface is fully protonated below pH 4 and is deprotonated for pH values higher than 5.5. Considering the indigo carmine structure (Fig. 11), the positive charge excess in the Nb₂O₅ surface promotes a strong interaction with SO₃⁻ groups of the dye (Fig. 11a). In the region of the amphoteric

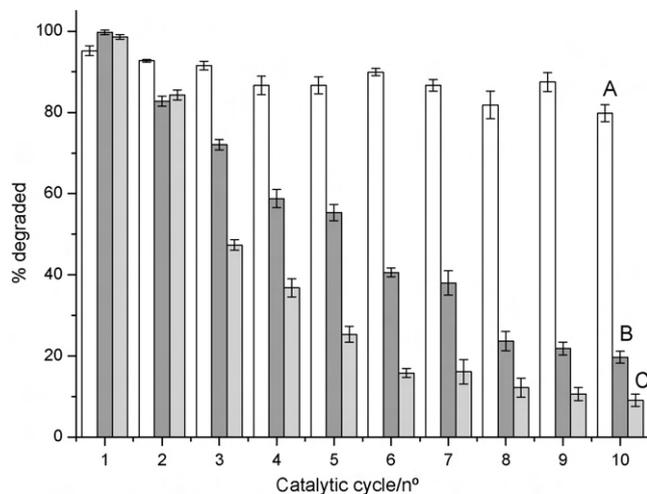


Fig. 12. Catalytic yields of Nb₂O₅ (A), ZnO (B) and TiO₂ (C) as a function of their re-application.

sites the interaction is made only by hydrogen bonds and, consequently, is weaker (Fig. 11b). Finally, the negative charge excess promotes the repulsion of the dye by the niobia surface, diminishing the catalytic activity of this semiconductor (Fig. 11c). The surface charge density of Nb₂O₅ shows that its surface is fully protonated in pH < 3.8 (Fig. 6), which corroborates the pH effect on the photocatalytic activity.

The catalyst was recycled and re-applied to degrade the dye. The recycling studies were followed with TiO₂ and ZnO in order to compare catalytic activity of Nb₂O₅, as shown in Fig. 12. These studies revealed that TiO₂ and ZnO recovery is difficult and the re-use of these catalysts is not effective. The activity of ZnO and TiO₂ catalysts decreased drastically to 20 and 10% of dye degradation, respectively, after 10 reaction cycles. On the other hand, Nb₂O₅ maintained 85% of dye

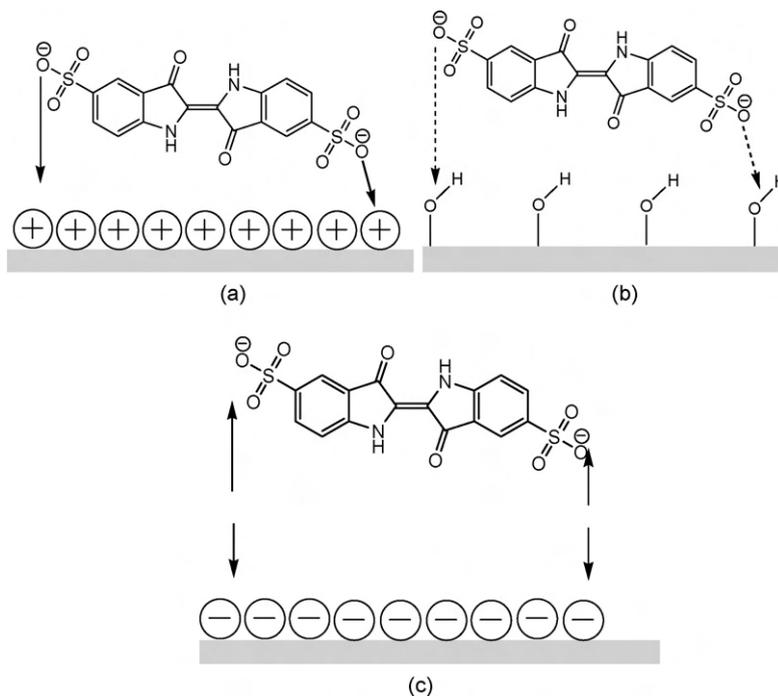


Fig. 11. Schematic interaction model for indigo carmine and Nb₂O₅: (a) acid sites, (b) amphoteric sites and (c) basic sites.

degradation after 10 catalytic cycles, evidencing the Nb₂O₅ ability to be re-applied in photodegradation reactions. This ability goes towards the key principles of green chemistry [41].

4. Conclusion

Nb₂O₅ presented photocatalytic activity to degrade indigo carmine dye. This catalyst presented the best activity at pH < 4 and ionic strength of 0.05 mol L⁻¹. The great advantage of Nb₂O₅ in comparison with other traditional photocatalysts (TiO₂ and ZnO) is its easy recovery and, as consequence, the fact that Nb₂O₅ can be recycled and re-applied in many photodegradation steps, maintaining 85% of activity after 10 cycles of reaction.

Acknowledgments

The authors acknowledge FINATEC, FUNPE/UnB and CT/ENERG for supporting this research. The authors also thank CNPq for the fellowships.

References

- [1] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* 238 (1972) 37.
- [2] M. Abu Tariq, M. Faisal, M. Muneer, D. Bahnemann, *J. Mol. Catal. A* 265 (2007) 231.
- [3] D.W. Chen, A.K. Ray, *Appl. Catal. B* 23 (1999) 143.
- [4] L. Ge, M.X. Xu, H.B. Fang, *J. Mol. Catal. A* 258 (2006) 68.
- [5] P. Calza, V.A. Sakkas, C. Medana, C. Baiocchi, A. Dimou, E. Pelizzetti, T. Albanis, *Appl. Catal. B* 67 (2006) 197.
- [6] J. Zhao, X. Yang, *Build. Environ.* 38 (2003) 645.
- [7] V.M. Cristante, A.G.S. Prado, S.M.A. Jorge, J.P.S. Valente, A.O. Florentino, P.M. Padilha, *J. Photochem. Photobiol. A* 195 (2008) 23.
- [8] A.G.S. Prado, B.S. Miranda, G.V.M. Jacintho, *Surf. Sci.* 542 (2003) 276.
- [9] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, *Chem. Rev.* 95 (1995) 69.
- [10] E. Evgenidou, K. Fytianos, I. Poullos, *Appl. Catal. B* 59 (2005) 81.
- [11] H.H. Kung, H.S. Jarrett, A.W. Sleight, A. Ferretti, *J. Appl. Phys.* 48 (1977) 2463.
- [12] E.A. Faria, A.G.S. Prado, *React. Funct. Polym.* 67 (2007) 655.
- [13] P. Carniti, A. Gervasini, S. Biella, A. Auroux, *Catal. Today* 118 (2006) 373.
- [14] Y. Li, S. Yan, L. Qian, W. Yang, Z. Xie, Q. Chen, B. Yue, H. He, *J. Catal.* 241 (2006) 173.
- [15] T.A. Peters, N.E. Benes, A. Holmen, J.T.F. Keurentjes, *Appl. Catal. A* 297 (2006) 182.
- [16] T. Okuhara, M. Kimura, T. Kawai, Z. Xu, T. Nakato, *Catal. Today* 45 (1998) 73.
- [17] M. Paulis, M. Martin, D.B. Soria, A. Diaz, J.A. Odriozola, M. Montes, *Appl. Catal. A* 180 (1999) 411.
- [18] K. Yamashita, M. Hirano, K. Okumura, M. Niwa, *Catal. Today* 118 (2006) 385.
- [19] J.B. de Paiva, W.R. Monteiro, M.A. Zacharias, J.A.J. Rodrigues, G.G. Cortez, *Braz. J. Chem. Eng.* 23 (2006) 517.
- [20] V.S. Braga, F.A.C. Garcia, J.A. Dias, S.C.L. Dias, *J. Catal.* 247 (2007) 68.
- [21] F.B. Noronha, D.A.G. Aranda, A.P. Ordine, M. Schmal, *Catal. Today* 57 (2000) 275.
- [22] H. Kominami, K. Oki, M. Kohno, S. Onoue, Y. Kera, B. Ohtani, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 604.
- [23] A.G.S. Prado, E.A. Faria, J.R. SouzaDe, J.D. Torres, *J. Mol. Catal. A* 237 (2005) 115.
- [24] J.D. Torres, E.A. Faria, J.R. SouzaDe, A.G.S. Prado, *J. Photochem. Photobiol. A* 182 (2006) 202.
- [25] N. Kallay, T. Madic, K. Kucej, T. Preocanin, *Colloids Surf. A* 250 (2004) 289.
- [26] G.A. Parks, P.L.D. Bruyn, *J. Phys. Chem.* 66 (1962) 967.
- [27] L.B. Bolzon, J.R. SouzaDe, A.G.S. Prado, *Rev. Bras. Ens. Quím.* 1 (2006) 25.
- [28] L.J. Burcham, J. Datka, I.E. Wachs, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 6015.
- [29] J.M. Jehng, I.E. Wachs, *Chem. Mater.* 3 (1991) 100.
- [30] V.S. Braga, J.A. Dias, S.C.L. Dias, J.L. Macedo, *Chem. Mater.* 17 (2005) 690.
- [31] E. DeOliveira, A.G.S. Prado, *J. Mol. Catal. A* 271 (2007) 63.
- [32] P. Klobes, H. Preiss, K. Meyer, D. Shultze, *Mikrochim. Acta* 125 (1997) 343.
- [33] A.K.H. Norman, H.M. Ismail, *Colloids Surf. A* 136 (1998) 237.
- [34] A.F.C. Campos, F.A. Tourinho, G.J. Silva, M.C.F.L. Lara, J. Depeyrot, *Eur. Phys. J. E* 6 (2001) 29.
- [35] H.Y. Xiao, Q.X. Dai, W.S. Li, C.T. Au, X.P. Zhou, *J. Mol. Catal. A* 245 (2006) 17.
- [36] H. Cui, K. Dwight, S. Soled, A. Wold, *J. Solid State Chem.* 115 (1995) 187.
- [37] G.B. Saupe, Y. Zhao, J. Bang, N.R. Yesu, G.A. Carballo, R. Ordonez, T. Bubphamala, *Microchem. J.* 81 (2005) 156.
- [38] Y. Zang, R. Farnood, *Appl. Catal. B* 57 (2005) 275.
- [39] P.A. Albertsson, *Partition of Cell Particles and Macromolecules*, third ed., John Wiley & Sons, New York, 1985.
- [40] W. Stumm, J.J. Morgan, *Aquatic Chemistry: An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters*, John Wiley & Sons, New York, 1981.
- [41] A.G.S. Prado, *Quim. Nova* 26 (2003) 738.



Hexagonal mesoporous silica modified with copper phthalocyanine as a photocatalyst for pesticide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid degradation

Edimar DeOliveira^a, Cláudio R. Neri^a, Anderson O. Ribeiro^b, Vinícius S. Garcia^a, Leonardo L. Costa^c, Aline O. Moura^c, Alexandre G.S. Prado^c, Osvaldo A. Serra^{a,*}, Yassuko Iamamoto^a

^a Laboratórios de Terras Raras e Bioinorgânica, Departamento de Química, FFCLRP-USP, Av. Bandeirantes 3900, 14040-901, Ribeirão Preto, SP, Brasil

^b Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC–UFABC, R. Santa Adélia 166, 09210-170, Santo André, SP, Brasil

^c Instituto de Química, Universidade de Brasília, Caixa Postal 4478, 70904-970 Brasília, DF, Brasil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 28 January 2008

Accepted 6 April 2008

Available online 16 April 2008

Keywords:

Silica

Copper phthalocyanine

2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D)

Photodegradation

ABSTRACT

A new mesoporous catalyst was prepared by the reaction between 3-aminopropyltrimethoxysilane and Cu(II)-hexadecafluorophthalocyanine, followed by co-condensation of tetraethylorthosilicate around a micelle formed by *n*-dodecylamine. The surfactant was removed from the pores by continuous extraction with ethanol, giving the Si–CuF₁₆Pc catalyst. This catalyst was characterized by SEM, FTIR, TGA, ²⁹Si NMR, N₂ adsorption and X-ray diffraction. SEM images confirmed that the catalyst material is formed by nanoaggregates with a diameter of 100 nm. N₂ adsorption isotherms showed that Si–CuF₁₆Pc has a surface area of approximately 200 m² g^{−1} and a porous diameter of 7.7 nm, characterizing the mesoporosity of this product. This novel material shows an excellent photocatalytic activity, degrading almost 90% of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) up to 30 min, while only approximately 40% of photodegradation was obtained in its absence.

© 2008 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

The amounts of several pesticides present in the surface and underground waters have increased in the last years. The consequent effects on environment and mankind are leading to efforts for the development of efficient technologies for water treatment in order to remove and/or degrade organic contaminants from water [1–4]. In this sense, photodegradation processes based on heterogeneous semiconductor catalysts have been extensively studied in recent years [3–6]. However, these methods are based on high energetic UV light excitation, which contains only 4–5% of the sunlight. Environmentally friendly processes move toward energy economy and, therefore, the use of hydrogen peroxide or molecular oxygen as the oxidant and water as the solvent are well accepted [7,8].

As a result, removal of recalcitrant and toxic chlorinated phenols in water by green chemical method has been investigated lately [7,8]. Green chemistry means the quest for environmentally friendly processes such as the activation of H₂O₂ by supported metallophthalocyanine (MPc), which allows visible light irradiation to degrade contaminants. In this direction, metallophthalocyanines are efficient photocatalysts for the degradation of organic contaminants. One of the most accepted reaction mechanisms for the

photodegradation of organic compounds depends on the interaction of the excited triplet MPc sensitizer with ground state oxygen to generate the singlet oxygen by a triplet–triplet energy transfer process, as shown in Eqs. (1)–(3) [4,9].



On the other hand, phthalocyanines have a good solubility in water, which difficulties their separation from solution and catalyst recycling. In order to solve this problem, the immobilization of this catalyst must allow its simple recuperation as well as facilitate its reutilization [10–15].

Nowadays, an excessive diversity of man-made pesticides is associated to current agricultural practices. The use of pesticides, mainly herbicides, is common procedure in the extensive modern agriculture [16,17]. These kinds of xenobiotics are used to eliminate different undesirable forms of life in agriculture and in urban areas. The pesticide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) is normally used to control a wide range of broad-leaved weeds and grasses in plantation crops and along highways [16,17]. The pesticide is commonly used in Brazilian agriculture, mainly in sugar cane plantations [16,17]. Thus, the development of degradation methods of this agrochemical is of paramount importance to environment and to mankind.

* Corresponding author. Fax: +55 16 36024838.

E-mail address: osaserra@usp.br (O.A. Serra).

In this sense, the current investigation reports a methodology for the attachment of Cu(II)-hexadecafluorophthalocyanine to mesoporous silica by a co-condensation process and applies this material in the photodegradation of pesticide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D).

2. Experimental

2.1. Chemicals

The silica source for the inorganic framework formation was derived from tetraethylorthosilicate (TEOS) (Acros). The silylant agent, 3-aminopropyltrimethoxysilane (APTS) (Aldrich), Cu(II)-hexadecafluorophthalocyanine (CuF₁₆Pc) (Aldrich), 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) (Aldrich), H₂O₂ (Vetec), the surfactant *n*-dodecylamine (Sigma), *N,N*-dimethylethanolamine (DMEA) (Acros) and ethanol (Aldrich) were all of reagent grade.

2.2. Catalyst preparation

CuF₁₆Pc (21.5 mg; 0.025 mmol) was dissolved in DMEA (10 mL) at 80 °C for 4 h, resulting in a blue solution.

The catalyst was prepared by stirring *n*-dodecylamine (1.25 g; 6.75 mmol) in water/ethanol (100 mL; 3:1, v/v) for 30 min until an opalescent solution was obtained as a consequence of micelle formation. To this micellar suspension were added in sequence: TEOS (0.556 mL; 2.5 mmol), APTS (0.07 mL; 0.3 mmol) and the CuF₁₆Pc blue solution. This suspension was stirred for 48 h at room temperature, resulting in a precipitate that was then filtered. The *n*-dodecylamine inside the pores of the synthesized compound was extracted with ethanol in a Soxhlet apparatus for 72 h producing the final bluish material Si-CuF₁₆Pc.

Hexagonal mesoporous silica (HMS) without CuF₁₆Pc was synthesized in order to carry out the blank of the photocatalytic studies. The parent mesostructure of HMS was prepared by stirring *n*-dodecylamine (4.3 g; 23.2 mmol) in water/ethanol (100 mL; 3:1, v/v) for 30 min until an opalescent solution was obtained. TEOS (23.65 mL; 106 mmol) was then added and the mixture was stirred for 24 h. The resultant solid was filtered and dried in air for 24 h. Dodecylamine was extracted with ethanol in a Soxhlet apparatus for 72 h producing the material named HMS.

2.3. Characterization

Thermal gravimetric analysis (TGA) curves of the samples were acquired in a TA Instruments mod. SDT 2960 equipment in air flux from 25 to 1200 °C with a heating rate of 10 °C/min.

The amount of Cu present in the catalyst was measured by Atomic absorption spectrometry (AAS) using an atomic absorption spectrometer (Buck mod. A-200) after treating 5.0 mg of the catalyst with 10 mL of HF/HNO₃ (1:2, w/w) at 70 °C for 3 h. All experiments were realized in triplicate.

Fourier transform infrared (FTIR) spectra of all samples were taken in KBr pellets in the 4000–400 cm⁻¹ region with 4 cm⁻¹ resolution, using a Perkin-Elmer FTIR 502 spectrophotometer.

Nuclear magnetic resonance (²⁹Si NMR) spectrum of the solid sample was obtained on a Varian Mercury Plus 300 spectrometer at room temperature. For each run, approximately one gram of catalyst was compacted into a 7 mm silicon nitride rotor. The measurements were obtained at frequencies of 59.61 MHz for silicon, with a magic-angle spinning speed of 3 kHz. In order to increase the signal-to-noise ratio of the solid-state spectra, the coupled plasma/mass atomic spectrometry (CP/MAS) technique was used with pulse repetitions of 1 s and contact times of 1 ms.

Nitrogen adsorption-desorption data were acquired on a Quantachrome Nova 2200 analyzer, at 77 K. The surface area was calculated by the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method, and the pore

size distribution was derived from the adsorption branches of the isotherms using the Barrett-Joyner-Halenda (BJH) method.

Scanning electron microscopy (SEM) images were carried out on a Zeiss EVO 50 equipment. The samples were coated with a gold film in a controlled deposition by using a Bal-Tec SCD 050 sputtering system.

Powder X-ray diffraction (XRD) patterns were measured on a D 5005 X-Siemens diffractometer using CuK_α radiation.

2.4. Photodegradation of pesticide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D)

The photolysis of the pesticide 2,4-D was carried out in a homemade photo-reactor with 50.0 mL of aqueous solution have H₂O₂ (1.2 wt%) and containing 10 mg L⁻¹ of 2,4-D solution. This photolysis was followed in the presence of Si-CuF₁₆Pc (0.5 g L⁻¹), in the presence of HMS and in the absence of these materials. The reaction solutions were illuminated with a 125 W mercury vapor lamp and the temperature of the reactor was kept at 30 °C [18]. The solution irradiation was followed by an Instrutherm MRU-201 radiometer, which was maintained at 970 μW/cm² during the reaction.

2.5. Degradation analysis of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D)

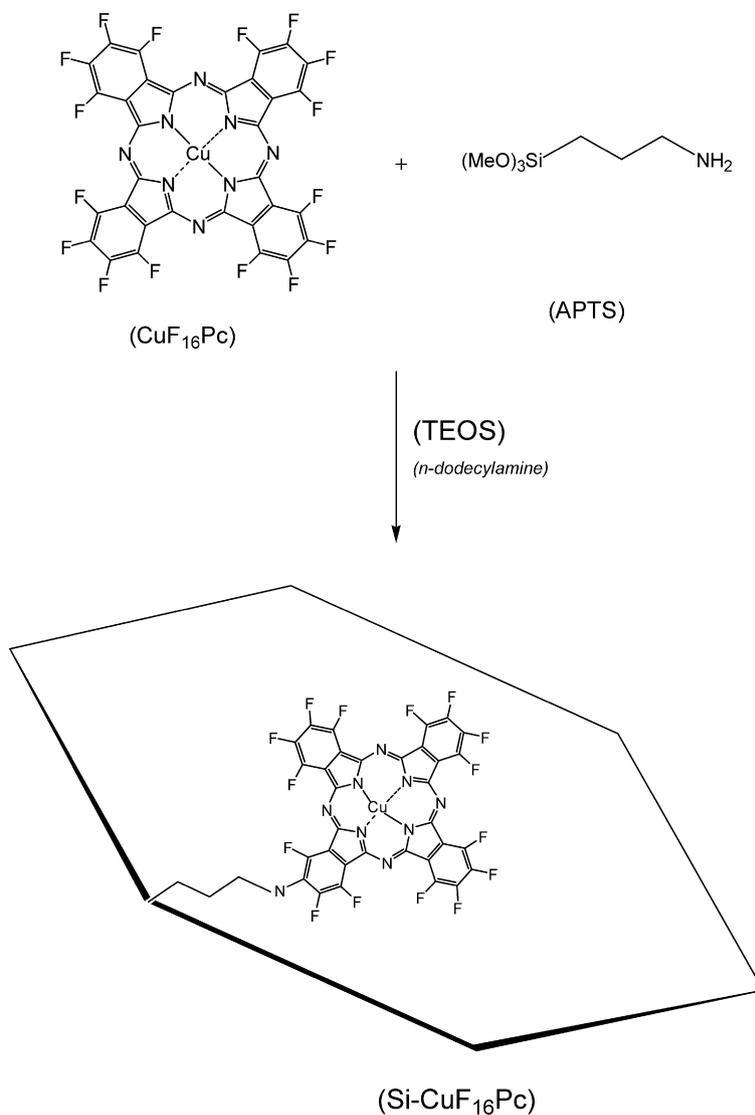
The amount of 2,4-D degraded by the reaction catalyzed by Si-CuF₁₆Pc was determined on a high performance liquid chromatography (HPLC) system from Perkin-Elmer, Series 200, equipped with an LC Series 200 pump, a Series 200 UV-vis detector with wavelength set at 280 nm, and a Spheri-5 RP-18 column with partial size of 5 mm. Manual injection was carried out with a 20 mL loop, using water with 2% of acetic acid/acetonitrile (60:40, v/v) as the mobile phase [7]. After the end of the reaction, the solution was filtered to recover the catalyst, which was subsequently washed with water and used again. The amount of leached Cu(II)-hexadecafluorophthalocyanine was determined after each photodegradation cycle by Cu amount in reaction solution after each cycle. This solution was analyzed by atomic absorption spectrometry using a Buck A-200 atomic absorption spectrometer after treatment of the solution with 15 mL of HNO₃ at 70 °C for 3 h.

3. Results and discussion

The synthetic route to produce the catalyst was based on a modification of CuF₁₆Pc by aromatic substitution reaction with APTS, followed by the co-condensation with TEOS in the presence of *n*-dodecylamine as the micellar template. The template was removed from the catalyst pores by hot solvent extraction [19,20], forming an hexagonally ordered mesoporous catalyst named Si-CuF₁₆Pc, as shown in Scheme 1.

The organic phthalocyanine pendent group content was determined with confidence by TGA through use of residual data as reported previously [20–22]. The TGA curve of HMS (Fig. 1) presented a mass loss of 6.47% up to 100 °C, related to adsorbed water, and presented a mass loss of 7.11% above 200 °C, assigned to lost water from condensation of silanol groups that formed siloxane groups. The TGA curve of the Si-CuF₁₆Pc catalyst (Fig. 1) presented a mass loss of 8.35%, assigned to adsorbed water up to 100 °C. Above this temperature, a mass loss of 18.57% was observed, characterizing 0.67 mmol of CuF₁₆Pc per gram of silica. The atomic absorption data showed that the Si-CuF₁₆Pc catalyst gave 0.65 ± 0.03 mmol of Cu per gram of catalyst, a value that is in agreement with the pendant group amount determined by TGA.

The FTIR spectra of Cu(II)-hexadecafluorophthalocyanine, HMS and modified silica (Si-CuF₁₆Pc) present some characteristic peaks



Scheme 1. Co-condensation of TEOS, APTS and CuF₁₆Pc to produce the hexagonal mesoporous Si-CuF₁₆Pc catalyst.

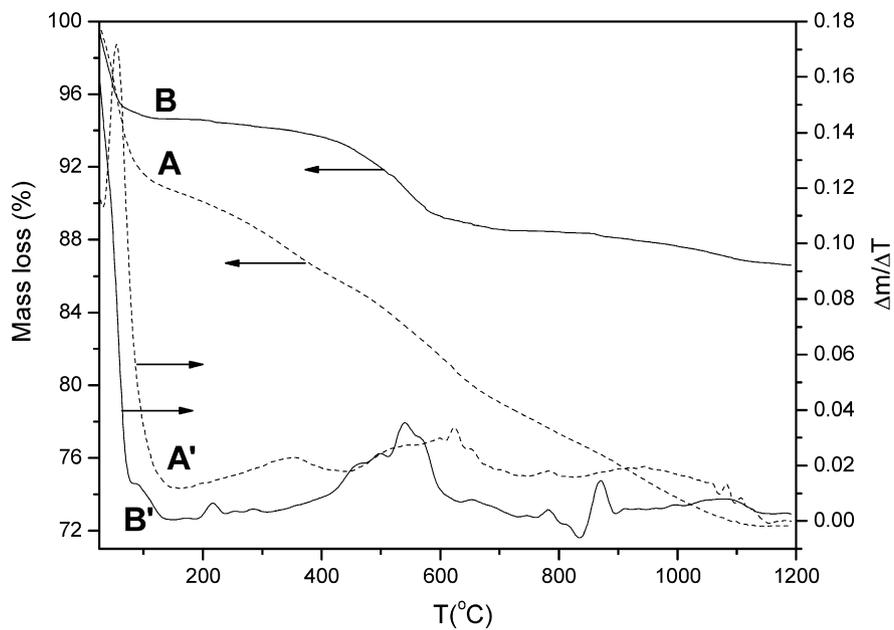


Fig. 1. Thermogravimetric curves of Si-CuF₁₆Pc (A) and HMS (B) and DTG curves of Si-CuF₁₆Pc (A') and HMS (B').

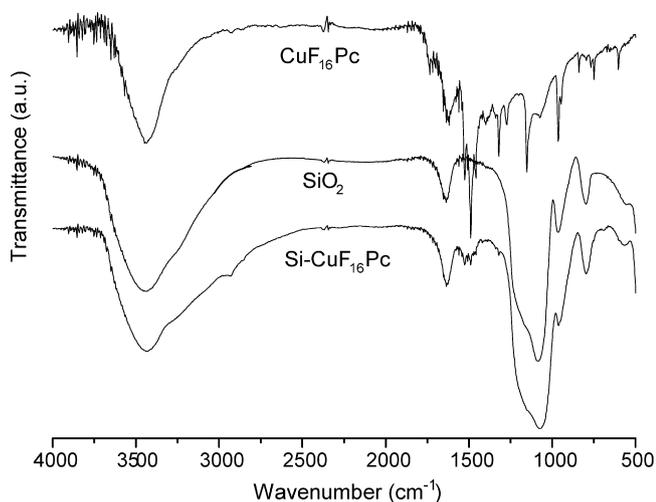


Fig. 2. Infrared spectra of HMS, CuF₁₆Pc and Si-CuF₁₆Pc.

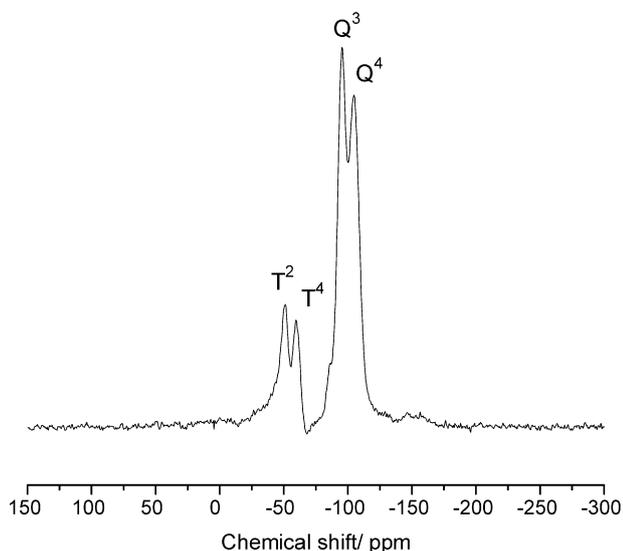


Fig. 3. Solid state ²⁹Si NMR spectrum of Si-CuF₁₆Pc.

(Fig. 2), such as: (1) a broad band due to the OH stretching of silanol groups bonded to the inorganic structure, and also hydrogen bonds between adsorbed water at 3449 cm⁻¹; (2) an angular vibration peak from adsorbed water molecules at 1635 cm⁻¹; (3) an intense band related to the ν_{as} (Si-O-Si) asymmetric stretching at 1068 cm⁻¹; (4) a shoulder band assigned to the Si-OH bending frequency at 964 cm⁻¹; (5) the ν (N=C=N) stretching was confirmed by a band at 1618 cm⁻¹; (6) a weak peak at 1500 cm⁻¹ assigned to the ν (-N=) stretching, (7) the ν (-C=C-N=) stretching at 1320 cm⁻¹, (8) a peak at 798 cm⁻¹ assigned to the bending of a secondary amine (-NH) [23,24]. These peaks confirm that the CuF₁₆Pc molecule is attached on the silica surface by covalent bonds.

The solid-state ²⁹Si NMR spectrum of Si-CuF₁₆Pc presents four peaks (Fig. 3): -54 ppm assigned to Si-OH of RSi(OSi)(OH)₂ group (T²) and -62 ppm assigned to RSi(OSi)₃ group (T⁴), which should be related to the presence of the organic part chemically bonded to the inorganic backbone silica structure. Two other typical peaks correspond to the inorganic polymeric structure of silica: -104 ppm assigned to Si(OSi)₄ group (Q⁴) and -96 ppm assigned to the free silanol group of Si(OSi)₃OH (Q³) [25,26].

Fig. 4 presents the nitrogen adsorption isotherms of the Si-CuF₁₆Pc and HMS materials. The isotherms reveal that the adsorption-

desorption process is not reversible and, in addition, is caused by the moment where the capillary tension in the pores exceeds the intermolecular forces between nitrogen molecules [27–29]. The isotherm is reversible up to a relative pressure of about 0.65. Irreversibility is observed between 0.65 and 0.95, whereas the pores of the material abruptly lose their adsorbate, which is a characteristic of the condensation in primary mesopores [27–29]. From the nitrogen adsorption isotherms it was calculated the BET surface area of the materials, which gave 820 and 198 m²g⁻¹ for HMS and Si-CuF₁₆Pc, respectively. The BJH pore diameters calculated from the adsorption branch of the isotherm were 6.4 and 7.7 nm for HMS and Si-CuF₁₆Pc, respectively, thus confirming the mesoporosity of these materials.

SEM images showed that Si-CuF₁₆Pc presents mostly agglomerates consisting of hollow spheres with mean size of 2 μ m (Fig. 5A). A more accurate investigation of the surface showed some fragmented spheres (Fig. 5B). SEM images of HMS (Figs. 5C and 5D) present polydisperse spheres with high level of aggregation, which is caused by supramolecular formation of the hydrogen bonds among the silanol groups of the silica particles. SEM images of HMS also showed that most of the HMS particles present a radius lower than 100 nm. In the concave surface of these agglomerates it is possible to observe very well-defined, narrowly-distributed nanoparticles with an average diameter of 100 nm.

The X-ray diffraction powder patterns of HMS and the synthesized catalyst are depicted in Fig. 6. Single diffraction peaks appear at the low values of $2\theta = 2.14^\circ$ and 2.31° for HMS and Si-CuF₁₆Pc, which are characteristic of the hexagonal structure with interplanar distances of 4.03 and 3.82 nm for HMS and Si-CuF₁₆Pc, respectively. The characteristic [30] peak of CuF₁₆Pc at $2\theta = 6.1^\circ$ was not observed, meaning that the macrocycle is completely bonded to the silica matrix. Both diffractions exhibit a single diffraction line consistent with the expected hexagonal framework structure, which can be considered as an indication of the ordered mesoporous channels [31–36].

Fig. 7 shows the 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) degradation in the presence and absence of Si-CuF₁₆Pc and in the presence of HMS. These experiments were also followed with and without UV irradiation. In the experiments under UV irradiation, it can be observed that 2,4-D degraded abruptly up to 30 min in the presence of the Si-CuF₁₆Pc catalyst. However, the degradation of 2,4-D in the absence of Si-CuF₁₆Pc or in the presence of HMS was much lower than in the presence of the catalyst, as observed in Fig. 7. These plots show that 90% of this pesticide was degraded up to 30 min of reaction by using Si-CuF₁₆Pc as catalyst, while the same reaction without catalyst or in the presence of HMS degraded only 40% of 2,4-D up to 60 min.

In the experiments without application of UV irradiation, the degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) was much lower than that seen for the irradiated experiments. Almost 24.9% of 2,4-D was degraded in the presence of the catalyst after 1 h, while only 8 and 6% of 2,4-D was degraded in the absence of the catalyst and in the presence of HMS, respectively. These results suggest that Si-CuF₁₆Pc can be explored as a photocatalyst to degrade contaminants from water. The development of new materials with these properties moves toward a sustainable science, which is fundamental for life in Earth.

Langmuir-Hinshelwood kinetic model should be applied in order to understand such a heterogeneous degradation catalysis [37, 38]:

$$r_{LH} = -\frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{1 + KC} \quad (4)$$

where r_{LH} is the reaction rate, k the kinetic constant, K the Langmuir adsorption constant and C is the concentration of the degraded product.

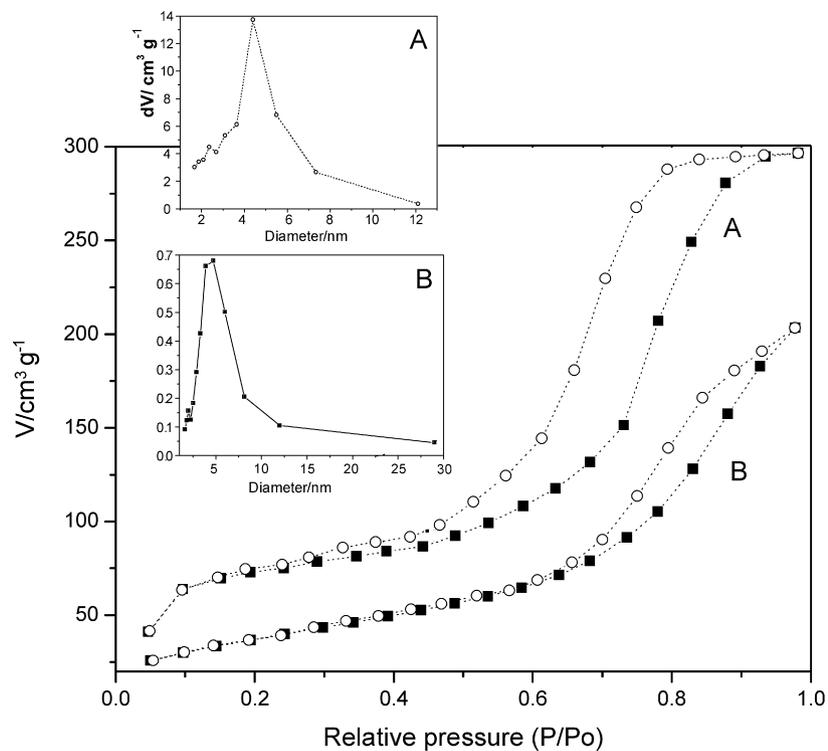
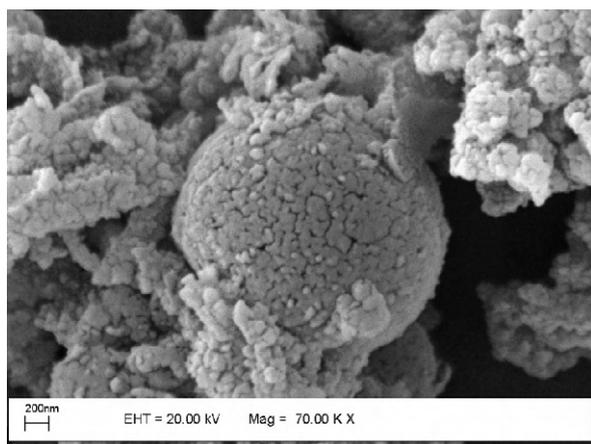
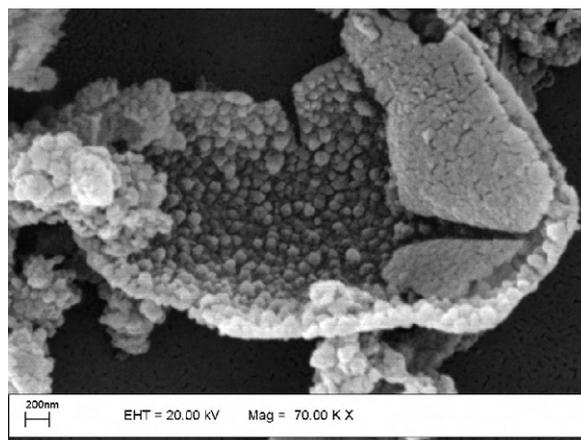


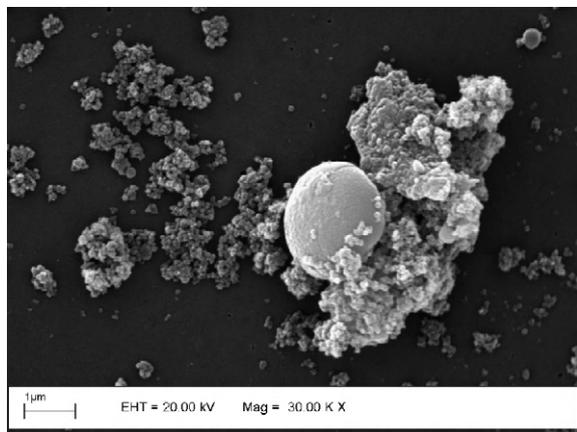
Fig. 4. Nitrogen adsorption-desorption isotherms of HMS (A) and Si-CuF₁₆Pc (B). The inserts show the corresponding BJH pore size distribution curves.



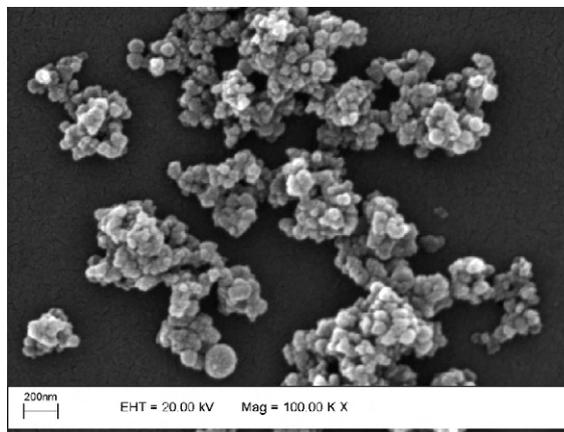
(A)



(B)



(C)



(D)

Fig. 5. SEM images of Si-CuF₁₆Pc (A, B) and HMS (C, D).

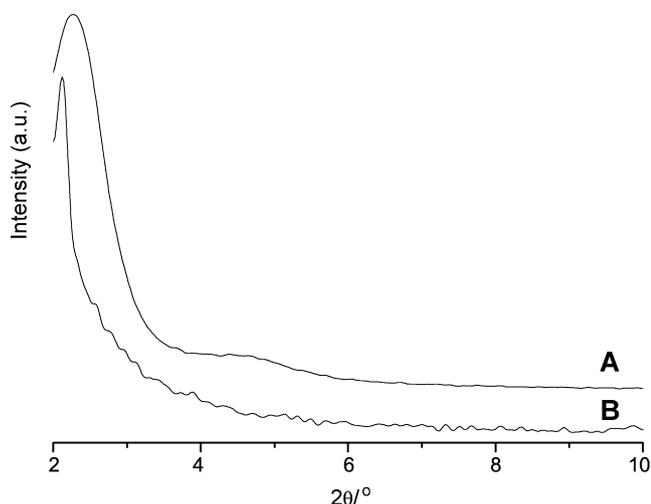


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of Si-CuF₁₆Pc (A) and HMS (B).

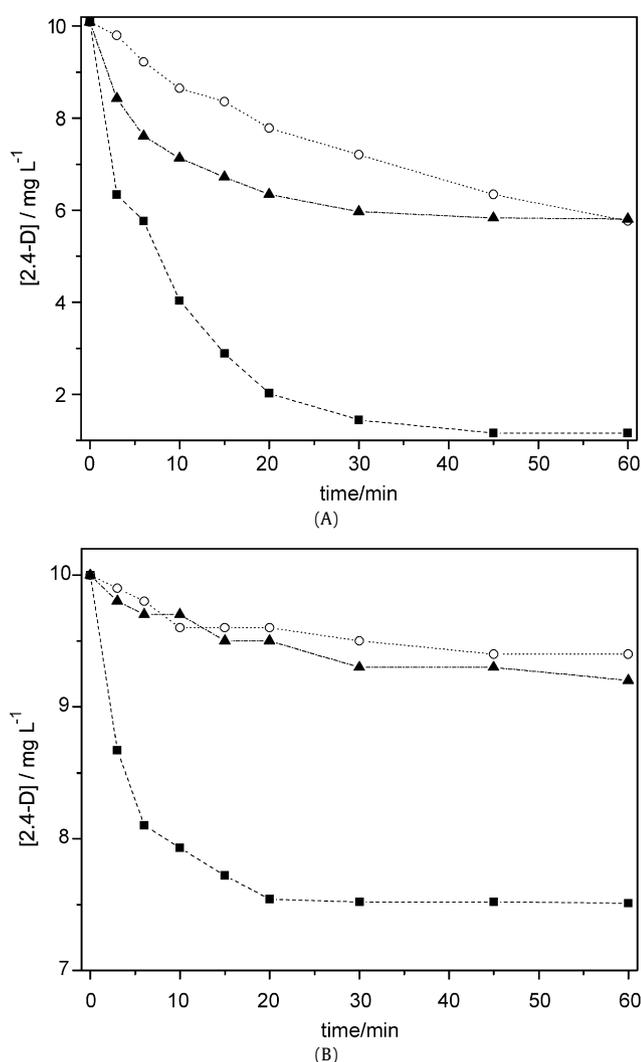


Fig. 7. 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) pesticide degradation by Si-CuF₁₆Pc (■), HMS (▲) and in the absence of any material (○) under UV irradiation (A) and without UV irradiation (B).

2,4-D degradation catalyzed by Si-CuF₁₆Pc was adjusted for Langmuir–Hinshelwood model, and presented an excellent square

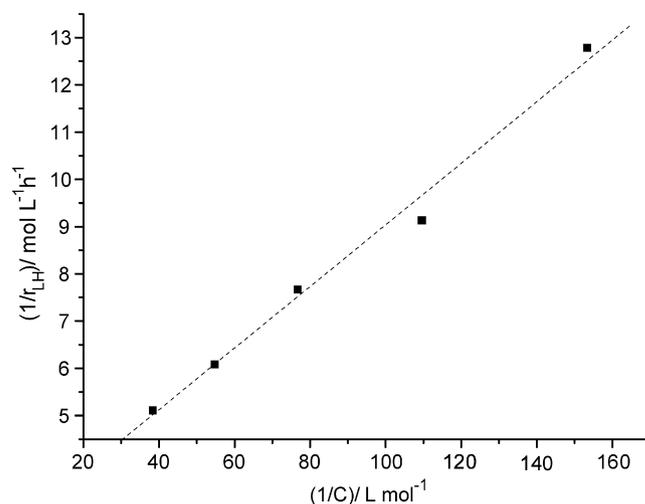


Fig. 8. Linear curve obtained using the Langmuir–Hinshelwood kinetic model of the 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) degradation catalyzed by Si-CuF₁₆Pc.

correlation coefficient ($R^2 = 0.9947$), showing that this catalysis can be explained by this model. From Fig. 8, it was obtained $k = 0.3969 \pm 0.0552 \text{ mol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ and $K = 38.54 \pm 2.39 \text{ L mol}^{-1}$.

According to the Langmuir–Hinshelwood model, the number of surface adsorption sites at the equilibrium is constant, and only one substrate can bind to each surface active site. Thus, the substrate adsorption rate is the same for all sites, does not depend on the surface coverage, and there is no interaction between the adjacently adsorbed molecules. Therefore, the 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) degradation depends on its adsorption on the Si-CuF₁₆Pc surface, as well as on the reaction rate. K and k data showed that this degradation is based on a fast adsorption followed by a lower reaction rate. Indeed, this model suggests that its kinetic reaction is dependent on the degradation reaction.

Fig. 9 shows the recycling experiments of the catalyst and the quantification of CuF₁₆Pc leached. Recycling experiments showed a photocatalytic activity reduction from 90% to 60% of 2,4-D degradation after six catalytic cycles, after which the activity maintained constant up to the tenth cycle. The activity reduction observed during the recyclings might have occurred by leaching of part of CuF₁₆Pc attached on the silica according to Fig. 9, which shows that 3.1 mmol g⁻¹ of CuF₁₆Pc was leached after ten cycles. However, the CuF₁₆Pc practically does not leach after the sixth application of the Si-CuF₁₆Pc, which makes this catalyst proper for degradation of water contaminants.

4. Summary

The phthalocyanine CuF₁₆Pc covalently bonded to silica gel by the co-condensation reaction directed with *n*-dodecylamine shows a favorable process to obtain the functionalized hexagonal mesoporous silica Si-CuF₁₆Pc. The characterization methods by TGA, FTIR, SEM, ²⁹Si NMR, N₂ adsorption and XRD confirm that the phthalocyanine was incorporated on the hexagonal mesoporous inorganic surface. The novel material demonstrates to have an excellent catalytic activity (90%) for the 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) photodegradation in approximately 30 min, while in its absence the photodegradation was lower than 40%. This catalyst demonstrates its efficacy for photodegradation of organochloride compounds, industrial dyes and pesticides with unproblematic recuperation from the reaction medium.

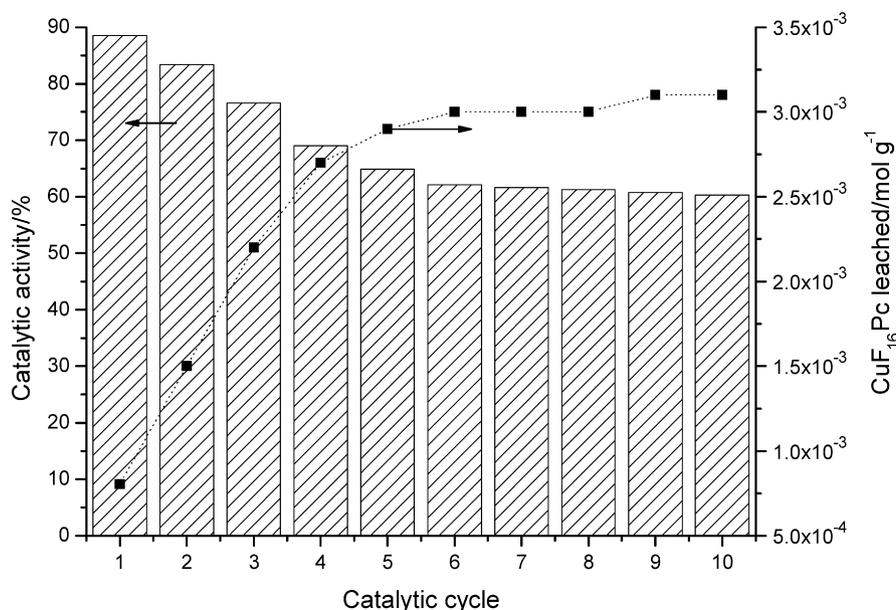


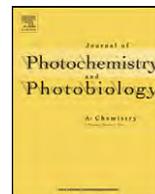
Fig. 9. Conversion rate for recycling experiments of the Si-CuF₁₆Pc catalyst at 25 °C after 1 h reaction and amount of CuF₁₆Pc leached after each recycling.

Acknowledgments

The authors acknowledge FAPESP, CNPq and CAPES for the fellowships and financial support.

References

- [1] S.L.H. Rebelo, A. Melo, R. Coimbra, M.E. Azenha, M.M. Pereira, H.D. Burrows, M. Sarakha, *Environ. Chem. Lett.* 5 (2007) 29.
- [2] A.G.S. Prado, B.S. Miranda, G.V.M. Jacintho, *Surf. Sci.* 542 (2003) 276.
- [3] L. Wu, A. Li, G. Gao, Z. Fei, S. Xu, Q. Zhang, *J. Mol. Catal. A* 269 (2007) 183.
- [4] E. Marais, R. Klein, E. Antunes, T. Nyokong, *J. Mol. Catal. A* 261 (2007) 36.
- [5] A.G.S. Prado, E.A. Faria, J.R. SouzaDe, J.D. Torres, *J. Mol. Catal. A* 237 (2005) 115.
- [6] J.D. Torres, E.A. Faria, J.R. SouzaDe, A.G.S. Prado, *J. Photochem. Photobiol. A* 182 (2006) 202.
- [7] S.X. Campos, E.M. Vieira, *Chem. Lett.* 35 (2006) 642.
- [8] M.A. Keane, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 80 (2005) 1211.
- [9] T. Inabe, H. Tajima, *Chem. Rev.* 104 (2004) 5503.
- [10] A.D.Q. Ferreira, F.S. Vinhado, Y. Iamamoto, *J. Mol. Catal. A* 243 (2006) 111.
- [11] S. Nagakaki, Y. Iamamoto, O. Baffa, O.R. Nascimento, *Inorg. Chim. Acta* 186 (1991) 39.
- [12] Y. Iamamoto, M.D. Santos, P.R. Martins, P.A. Santos, R. Bortocan, N.P. Lopes, *Eur. J. Pharm. Sci.* 2 (2005) 62.
- [13] F.S. Vinhado, M.E.F. Gandini, Y. Iamamoto, A.M.G. Silva, M.M.Q. Simões, M.G.P.M.S. Neves, A.C. Tomé, S.L.H. Rebelo, A.M.V.M. Pereira, J.A.S. Cavaleiro, *J. Mol. Catal. A* 239 (2005) 138.
- [14] A.J.B. Melo, Y. Iamamoto, A.P.J. Maestrin, J.R.L. Smith, M.D. Santos, N.P. Lopes, P.S. Bonato, *J. Mol. Catal. A* 226 (2005) 23.
- [15] E.R. Milaeva, O.A. Gerasimova, A.L. Maximov, E.A. Ivanova, E.A. Karachanov, N. Hadjiliadis, M. Loulodi, *Catal. Commun.* 8 (2007) 2069.
- [16] A.G.S. Prado, C. Airoidi, *Pest Manage. Sci.* 56 (2000) 419.
- [17] A.G.S. Prado, C. Airoidi, *Thermochim. Acta* 349 (2000) 17.
- [18] A.G.S. Prado, L.B. Bolzon, C.P. Pedrosa, A.O. Moura, L.L. Costa, *Appl. Catal. B* 82 (2008) 219.
- [19] A.G.S. Prado, C. Airoidi, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 3823.
- [20] E. DeOliveira, C.R. Neri, O.A. Serra, A.G.S. Prado, *Chem. Mater.* 19 (2007) 5437.
- [21] A.R. Cestari, C. Airoidi, *J. Therm. Anal.* 44 (1995) 79.
- [22] S.A. Alekseev, V.N. Zaitsev, J. Fraissard, *Chem. Mater.* 18 (2006) 1981.
- [23] E.F.C. Alcântara, E.A. Faria, D.V. Rodrigues, S.M. Evangelista, E. DeOliveira, L.F. Zara, D. Rabelo, A.G.S. Prado, *J. Colloid Interface Sci.* 311 (2007) 1.
- [24] J.C. Biazotto, H.C. Sacco, K.J. Ciuffi, A.G. Ferreira, O.A. Serra, Y. Iamamoto, *J. Non-Cryst. Solids* 273 (2000) 186.
- [25] A.G.S. Prado, E. DeOliveira, *J. Colloid Interface Sci.* 291 (2005) 53.
- [26] K. Kosuge, P.S. Singh, *Chem. Mater.* 13 (2001) 2476.
- [27] E. DeOliveira, A.G.S. Prado, *J. Mol. Catal. A* 271 (2007) 64.
- [28] P.J. Branton, P.G. Hall, K.S.W. Sing, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1993) 1257.
- [29] O. Franke, G. Schulz-Ekloff, J. Rathousky, J. Starek, A. Zukal, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1993) 724.
- [30] E. Kol'tsov, T. Basova, P. Semyannikov, I. Igumenov, *Mater. Chem. Phys.* 86 (2004) 222.
- [31] M. Ogawa, N. Yamamoto, *Langmuir* 15 (1999) 2227.
- [32] M. Ogawa, K. Kuroda, J.I. Mori, *Langmuir* 18 (2002) 744.
- [33] T.J. Pauly, Y. Liu, T.J. Pinnavaia, S.J.L. Billinge, T.P. Rieker, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 8835.
- [34] P.T. Tanev, T.J. Pinnavaia, *Chem. Mater.* 8 (1996) 2068.
- [35] L. Mercier, T.J. Pinnavaia, *Chem. Mater.* 12 (2000) 188.
- [36] J.A.A. Sales, A.G.S. Prado, C. Airoidi, *Surf. Sci.* 590 (2005) 51.
- [37] E. DeOliveira, J.D. Torres, C.C. Silva, A.A.M. Luz, P. Bakuzis, A.G.S. Prado, *J. Braz. Chem. Soc.* 17 (2006) 994.
- [38] P.K.J. Robertson, L.A. Laton, B. Munch, J. Rouzade, *Chem. Commun.* (1997) 393.



TiO₂ nanotubes as recyclable catalyst for efficient photocatalytic degradation of indigo carmine dye

Leonardo L. Costa, Alexandre G.S. Prado*

Instituto de Química, Universidade de Brasília, Caixa Postal 4478, 70904-970 Brasília, Distrito Federal, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 11 April 2008

Received in revised form

21 September 2008

Accepted 26 September 2008

Available online 15 October 2008

Keywords:

Nanotubes

TiO₂

Photodegradation

Indigo carmine

ABSTRACT

TiO₂ nanotubes have been synthesized in a hydrothermal system. The nanotubes were characterized by scanning electronic microscopy (SEM), FT-Raman spectroscopy and surface charge density by surface area analyzer. These nanocatalysts were applied to photocatalyse indigo carmine dye degradation. Photodegradation ability of TiO₂ nanotubes was compared to TiO₂ anatase photoactivity. Indigo carmine dye was completely degraded at 60 and 110 min of reaction catalysed by TiO₂ nanotubes and TiO₂ anatase, respectively. TiO₂ nanotubes presented high photodegradation activity at pH 2 and TiO₂ anatase at pH 4. TiO₂ nanotubes were easily recycled whereas the reuse of TiO₂ anatase was not effective. Nanotubes maintained 90% of activity after 10 catalytic cycles and TiO₂ anatase presented only 10% of its activity after 10 cycles.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Many semiconductors have been used in heterogeneous photocatalysis. However, titanium(IV) oxide (titania) has been extensively applied as a photocatalyst due to its high stability and semiconductor abilities capable of generating charge carriers by absorbing energy [1–5].

The application of TiO₂ in photocatalysis and the mechanisms which involve these processes have also been discussed in several papers in the literature [6–8]. TiO₂ has three crystal phases: anatase, rutile, and brookite. However, only anatase phase shows good photocatalytic activity [9]. On the other hand, TiO₂ has two major disadvantages: (i) a relative large dosage of catalyst is needed and (ii) after photocatalysis processes it is difficult to recover the catalyst by filtration [10].

Separation of TiO₂ from effluents after dye degradation is very difficult due to its fine size and high stability of its hydrocolloid [11]. Hence, it needs a very costly filtration process before its disposal. Immobilization of TiO₂ on transparent supports and the modification of other metal ions have been developed in order to solve the problems with separation of TiO₂ from effluents [12,13].

Many researchers report several methods to develop nanosized TiO₂ in order to improve the photocatalytic abilities of this oxide [14,15]. Since the discovery of carbon nanotubes in the early 1990s, a new research area in material science was opened, and nano-

sized materials such as: nanoparticles, nanotubes, nanospheres and nanofibers, generally present new properties and behaviors, as well as better photocatalytic abilities than micro and macro materials [16].

Nanotubes obtained from TiO₂ have also been synthesized by many routes by using porous anodic alumina or organogel as templates via a sol–gel process. However, these nanotubes generally have large diameters, and their walls are composed of nanoparticles. High quality TiO₂ nanotubes have been obtained via simple hydrothermal treatment of crystalline TiO₂ particles with NaOH aqueous solutions [17,18].

In this direction, TiO₂ nanotubes were synthesized, characterized and applied to the photodegradation of indigo carmine dye. Recycling studies were followed and compared to traditional TiO₂ anatase photocatalyst in order to demonstrate the advantages of nanostructured TiO₂ in photocatalysis.

2. Experimental

2.1. Chemicals

TiO₂ (anatase) (Acros), indigo carmine dye (Vetec), NaOH (Vetec), NaCl (Vetec), and HNO₃ (Vetec) were used without further purification.

2.2. TiO₂ nanotubes synthesis

The titania nanotubes were synthesized by a hydrothermal reaction between NaOH solution and TiO₂ anatase. A total of 2 g of TiO₂

* Corresponding author. Fax: +55 61 32734149.

E-mail address: agspradus@gmail.com (A.G.S. Prado).

was suspended in 25 mL of 10 mol/L NaOH aqueous solution. This suspension was stirred for 15 min at room temperature and the mixture was reacted in an autoclave at 150 °C for 72 h. The obtained material was washed with H₂O and filtered off. This washed material was suspended in 500 mL of HCl aqueous solution at pH 2 and stirred for 24 h. HCl treatment was repeated 3 times in order to remove residual Na ions. After the HCl treatment, the suspension was centrifuged in order to separate the nanocatalyst from suspension.

2.3. Characterization

Scanning electron microscopy (SEM) was performed on a Zeiss EVO 50 microscope. Samples were coated with carbon using a metalliser Baltec SCD 50. Apparatus was operated at 20 keV.

Surface area was calculated by the Brunauer–Emmett–Teller (BET) method from Nitrogen adsorption–desorption data, which was measured on a Quantachrome Nova 2200 analyzer.

Infrared spectra of all samples were performed in KBr pellets in the 4000–400 cm⁻¹ region with a resolution of 4 cm⁻¹, by accumulating 64 scans using a MB-100 Bomem FTIR spectrophotometer.

FT-Raman spectra of the solid samples were obtained on a Bruker Equinox 55 equipped with a Raman accessory. The resulting spectra were the sum of 128 scans and the laser power was set to 200 mW with spectral resolution of 4 cm⁻¹.

Powder X-ray diffraction patterns were measured on a Rigaku model D/Max-2A/C diffractometer using CuK α radiation. All the samples were scanned in the 2 θ range of 2–50° at a scan rate of 2° min⁻¹.

Surface charge density of TiO₂ catalyst as a function of pH was calculated by applying Eq. (1) using K_1 and K_2 values obtained from simultaneous potentiometric and conductimetric titrations [19,20]. These titrations were carried out with a 50.0 mL aqueous suspension of TiO₂ nanotubes 40.0 g/L. Firstly, the TiO₂ nanotubes were fully deprotonated by addition of 0.4 mL of NaOH 1.0 mol/L. This sample was titrated with HNO₃ 0.1 mol/L. The potentiometric readings were done with a pHmeter pHtek PHS-3B and the conductivity was measured by means of a Cole Parmer conductometer.

2.4. Indigo carmine photocatalytic degradation

The photolysis of indigo carmine dye was obtained in a homemade photoreactor [21] using 100.0 mL a 5 × 10⁻⁵ mol/L dye solution and 0.1 g/L of the photocatalysts TiO₂ nanotubes and TiO₂ anatase. These suspensions were illuminated by a mercury-vapour lamp “125 W” and the temperature was monitored during the reaction. The dye degradation was followed on a Beckman DU UV–vis spectrophotometer.

2.5. pH effect

100.0 mL of a 5 × 10⁻⁵ mol/L of dye solution and TiO₂ nanotubes 0.1 g/L were applied to degrade indigo carmine dye 1.0 × 10⁻⁵ mol/L at different pH values, which were adjusted by addition of HCl or NaOH. The irradiation in photoreactor was carried out during 60 min.

2.6. Recycling of TiO₂ nanotubes compared with TiO₂ anatase

After indigo carmine photodegradation, the photocatalysts were filtered by simple filtration using a filter paper Whatman Grade 42 with a pore size of 2.5 μ m and washed with 300 mL of water. Then, they were added to a photoreactor to be reused in another indigo carmine dye solution, in order to perform the same photodegradation.

3. Results and discussion

3.1. Characterization

SEM images were carried out in order to understand the morphology of TiO₂ nanotubes. A representative scanning electron microscopic image of this photocatalyst obtained can be seen in Fig. 1, which shows that the TiO₂ nanotubes presented a diameter size of 20 nm.

Fig. 2 presents the N₂ isotherm of adsorption for TiO₂ anatase (Fig. 2B) and TiO₂ nanotubes (Fig. 2A). The isotherm of TiO₂ anatase shows that the adsorption–desorption processes are reversible, which is a typical characteristic of microporous material. On the other hand, this material presented a small hysteresis loop in the P/P_0 range of 0.8–1.0, showing that the adsorption–desorption process is not reversible. This irreversibility is a consequence of capillary condensation in mesopores. Indeed, this isotherm shows that the TiO₂ nanotubes are predominantly formed by micropores with mesoporous sites forming an agglomerate structure [22–26].

The surface area values of catalysts were calculated by application of the BET equation in N₂ isotherms, which gave 8.0; and 76.0 m² g⁻¹ for TiO₂ anatase and TiO₂ nanotubes, respectively. This fact evidences that the formation of nanotubes from TiO₂ anatase causes a significant increase on the surface area of the material, which is one of the new qualities of this nanocatalyst when compared with the start material.

Raman spectra of the precursor TiO₂ and titania nanotubes are presented in Fig. 3. The precursor TiO₂ spectrum presented only peaks related to the anatase phase at 141.7; 195.7; 396.2; 515.8; and 639.3 cm⁻¹ [27,28]. Fig. 3b also shows peaks assigned to anatase phase of the nanotubes at 153.2; 191.8; 605.6 and 671.3 cm⁻¹ [27,28]. However, this spectrum showed other characteristic peaks of nanotubular structure at 269.0; 446.4; and 671.3 cm⁻¹ [29,30]. The bands at the 446.4 peak were assigned to a pure framework Ti–O–Ti vibration of rutile phase and the peaks at 269.0 and 671.3 cm⁻¹ were assigned to the Ti–O–H bonds in interlayer regions of nanotube walls of rutile phase [29–33].

DRX patterns are presented in Fig. 4. Precursor TiO₂ presented a broad reflections at 2 θ = 25, 37, 38, 39, 48, 54, 55, 63, 69, 70, and 75 related to anatase structure. On the other hand, TiO₂ nanotubes also showed reflections of anatase phase at 2 θ = 25 and 49. Besides anatase peaks, one reflection at 2 θ = 45 related to rutile phase was observed. Characteristic peaks of the nanotube formation at 2 θ = 10, 31, and 61 related to H₂Ti₃O₇ were observed [30,32–34].

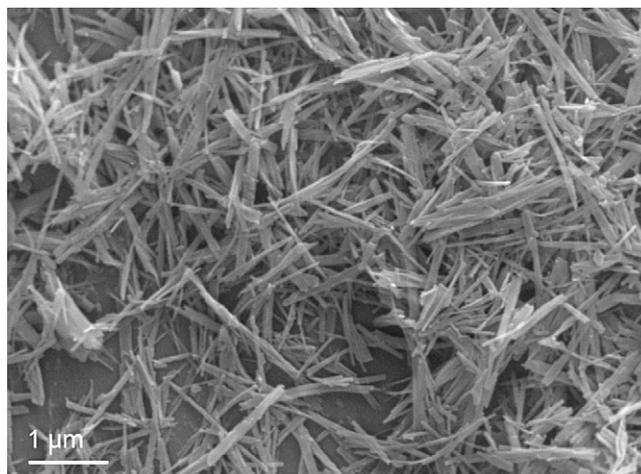


Fig. 1. SEM image of TiO₂ nanotubes.

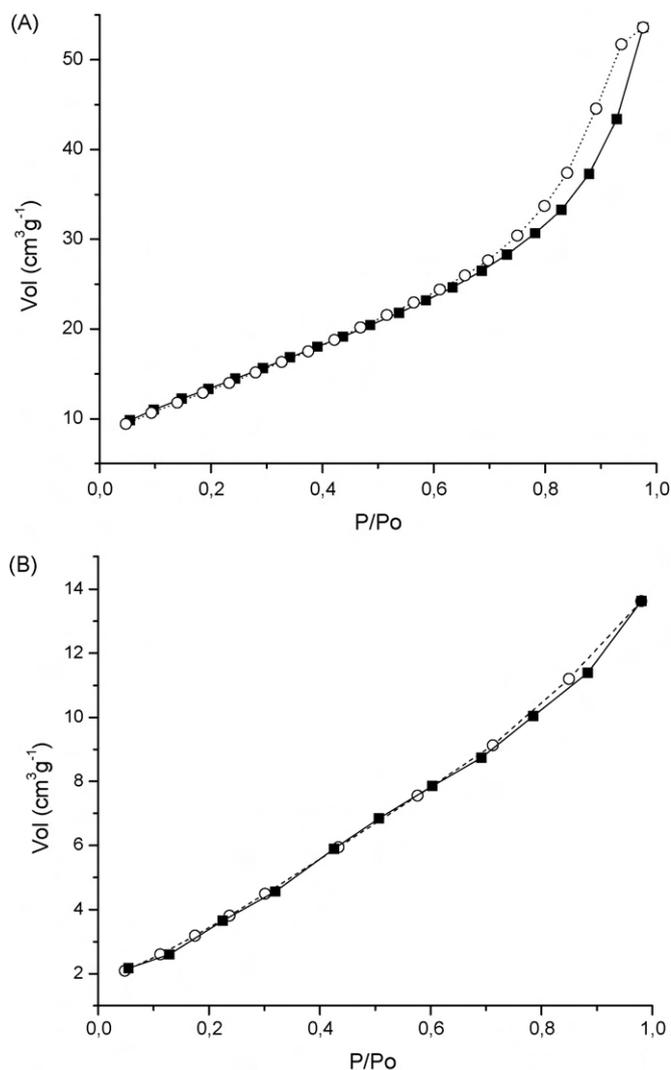


Fig. 2. Nitrogen adsorption-desorption isotherm for TiO₂ nanotubes (A) and TiO₂ anatase (B).

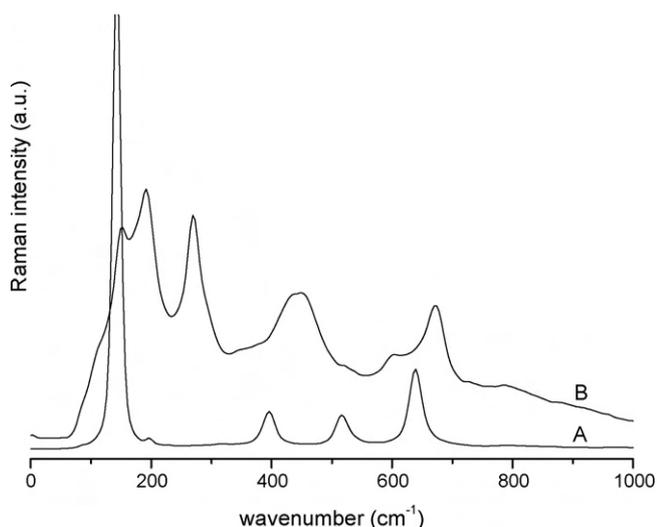


Fig. 3. FT-Raman spectra of the TiO₂ anatase (A) and titania nanotubes (B).

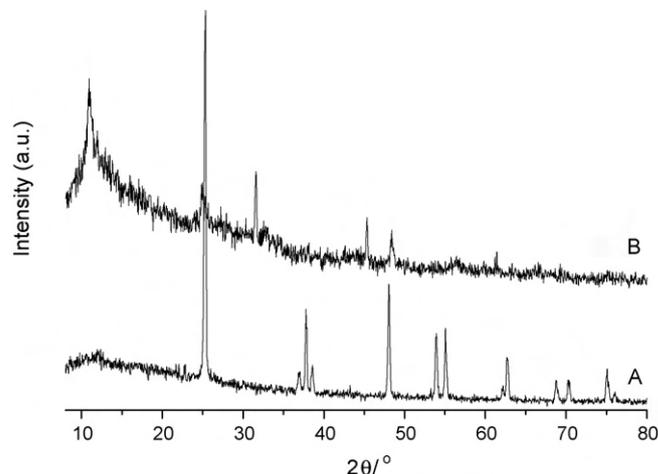


Fig. 4. DRX patterns for TiO₂ anatase (A) and TiO₂ nanotubes (B).

The suspension of oxides in aqueous solution must form distinct surface charge sites as a result of two steps of protonation of the surface groups by hydration of the oxide surface leading to three distinct surface sites as according to Eqs. (1) and (2) [19].



The surface of this material is dependent on pH values, which can present an acidified surface (MOH₂⁺) in strong acidic medium, amphoteric surface sites (MOH) in intermediate media, and basic surface sites (MO⁻) in strong basic medium. The equilibrium constants K_1 and K_2 can be experimentally determined by the application of the Henderson-Hasselbach equation in the simultaneous potentiometric and conductimetric titration data, as shown in Fig. 5. From equilibrium constants, the surface charge density of TiO₂ nanotubes as a function of pH values can be calculated by application of Eq. (3) [35,36].

$$\rho_0 = \left(\frac{F}{A} \right) \left[\frac{(10^{-2\text{pH}} - K_1 K_2)}{(10^{-2\text{pH}} + 10^{-\text{pH}} K_1 + K_1 K_2)} \right] N_T \quad (3)$$

where F is the Faraday constant, A is the total surface area, N_T is the total number of moles of surface sites, and K_1 and K_2 correspond to the acid equilibria constants.

Fig. 6 is plotted by applying Eq. (3). This figure shows three distinct regions. The first region is assigned to the protonated surface corresponding to the MOH₂⁺ acid sites up to pH 5.9 and 4.0 for TiO₂ anatase and TiO₂ nanotubes, respectively. TiO₂ anatase presented a small region of amphoteric surface sites (MOH) between pH 5.9 and 6.4, whereas TiO nanotubes presented large amphoteric surface sites between pH 4.0 and 7.0. Above pH 6.4 and 7.0, it can be observed the deprotonated (MO⁻) surface sites for TiO₂ anatase and TiO₂ nanotubes, respectively, can be observed. The point of zero charge (pzc) was observed at pH 6.2 and 5.6 for TiO₂ anatase and TiO₂ nanotubes, respectively.

3.2. Photocatalytic activity

The TiO₂ anatase is the main catalyst used in the contaminants photodegradation. However, the photocatalytic activity of TiO₂ nanotubes has been little explored in the literature [37,38]. Thus, a detailed study of the photocatalytic properties of TiO₂ nanotubes is necessary. In this direction, the degradation of indigo carmine dye was followed as a function of time in the presence of TiO₂ nanotubes and this dye degradation was also followed in the presence of TiO₂

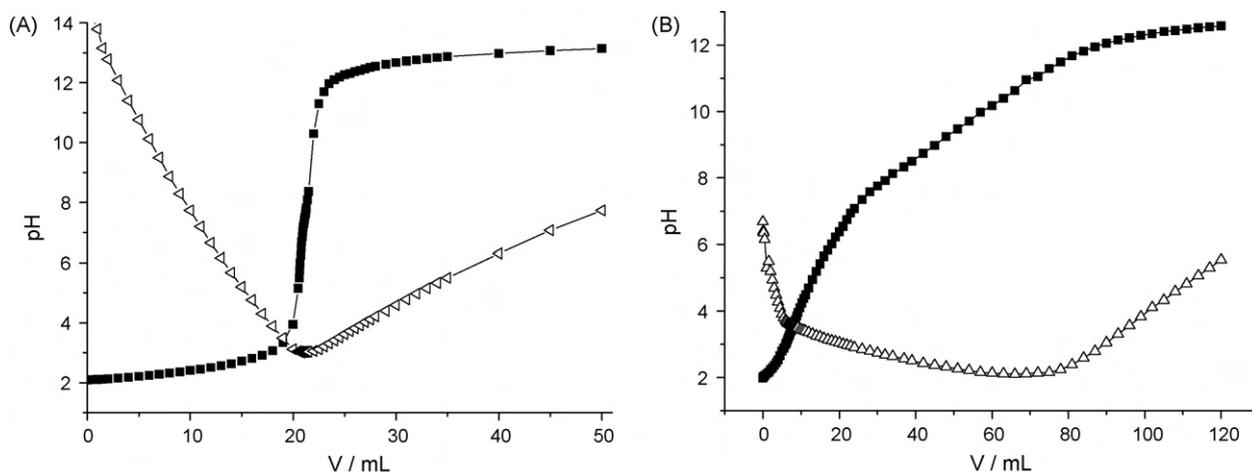


Fig. 5. Simultaneous conductimetric (■) potentiometric (Δ) titration curves of the suspensions of TiO₂ anatase (A) and titania nanotubes (B).

anatase in order to evaluate the photocatalytic ability of nanotubes in comparison with the key photocatalyst. Fig. 7 shows that TiO₂ presented high photocatalytic activity to degrade indigo carmine, degrading practically 100% of dye at 60 min of reaction, whereas the TiO₂ nanotubes degraded the dye only at 110 min. These results

showed that TiO₂ acts faster than TiO₂ nanotubes even if taking into account that nanotubes present a surface area higher than TiO₂. This fact can be explained by the high stability of TiO₂ suspension in water, which increases the contact between contaminant and catalyst. Consequently, TiO₂ anatase presents photocatalytic activity higher than TiO₂ nanotubes, which was supported by the literature [39]. The effect of pH value in photocatalytic activity can be observed in Fig. 8.

The degradation was lower in basic medium for both catalysts. The degraded dye amount increases with the reduction of pH value. This behavior can be explained by the decrease of negative charge sites and by the increase of positive charge sites surfaces, which promotes a strong interaction with SO₃⁻ groups of the dye as according to studies of surface charge density as a function of pH values (Fig. 7). In the specific case of TiO₂ anatase, the highest activity was observed at pH 4 and below this value its activity decreased. Fig. 6 shows that below pH 4, the TiO₂ anatase surface is fully protonated. The addition of more acid in suspension at this pH must cause the increase of proton and chloride concentration, which can collapse the double layer to an extent that the ever-present attractive van der Waals forces overcome the charge repulsion [40]. As a consequence, the decrease of photocatalytic activity was observed in pH below 4.

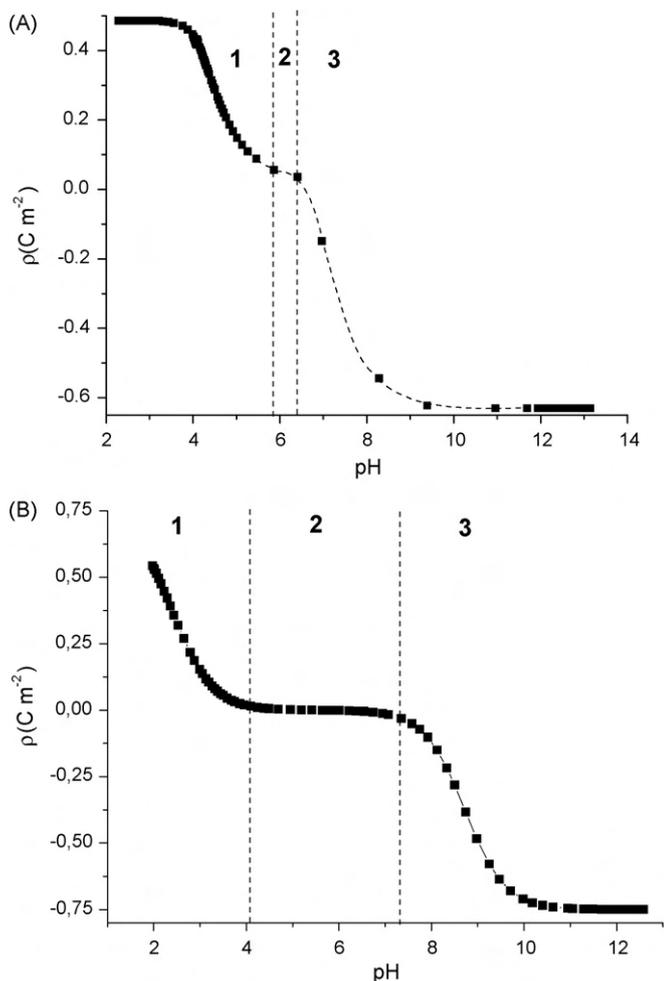


Fig. 6. Density surface charge as a function of pH for TiO₂ anatase and TiO₂ nanotubes. The region indexed 1, 2, and 3 correspond to the acidified surface (MOH₂⁺), amphoteric surface sites (MOH), and basic surface sites (MO⁻), respectively.

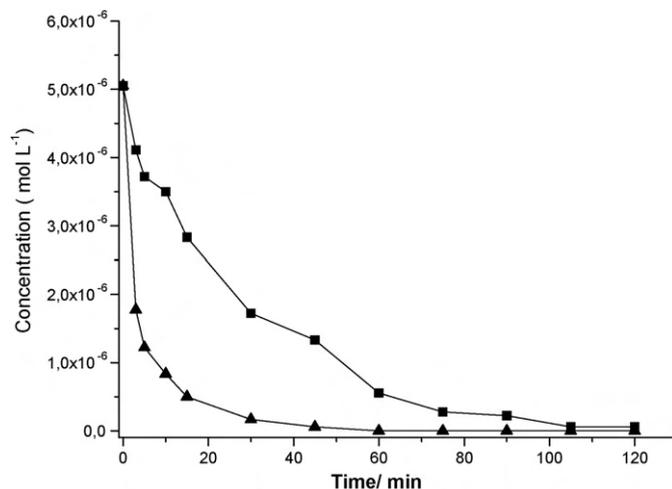


Fig. 7. Rates of photocatalysed degradation of the indigo carmine dye in the presence of TiO₂ anatase (▲) and TiO₂ nanotubes (■).

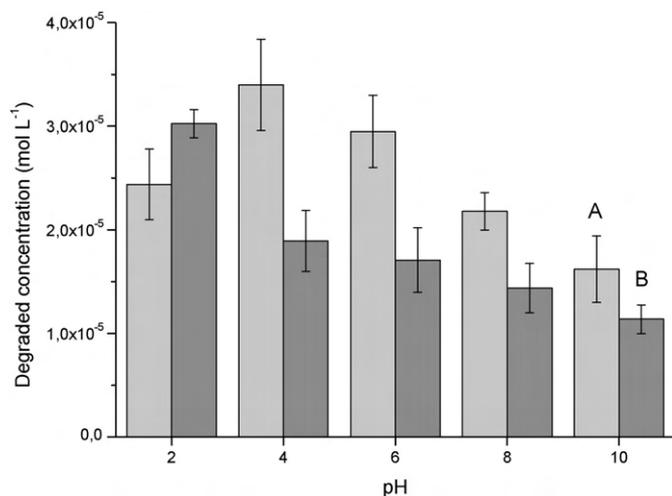


Fig. 8. The effect of pH value in photocatalytic activity of TiO₂ anatase (A) and TiO₂ nanotubes (B).

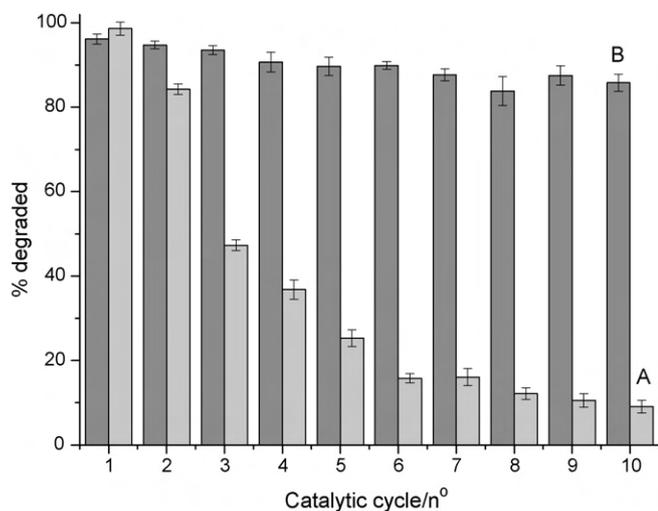


Fig. 9. Indigo carmine dye degradation for the recycling experiments of the TiO₂ anatase (A) and TiO₂ nanotubes photocatalysts (B).

The recycling studies were followed with TiO₂ anatase and TiO₂ nanotubes in order to compare the catalytic activity, as shown in Fig. 9. The filtration of TiO₂ nanotubes was very quick and easy, whereas the filtration of TiO₂ anatase was very slow and not efficient, due to a loss of approximately 15% of this catalyst during this procedure. These studies revealed that TiO₂ recovery is difficult and the re-application of these catalysts is not effective. The high stability of TiO₂ anatase in aqueous medium, which generates a high photocatalytic activity, makes its separation from reaction solution difficult. The activity of TiO₂ anatase decreased dramatically to 10% of dye degradation after 10 catalytic cycles, caused by the material loss during the recovering procedure. On the other hand, TiO₂ nanotubes were easily recycled and maintained 90% of dye degradation after 10 catalytic cycles, showing the TiO₂ nanotubes' ability to be reused in photodegradation reactions.

4. Conclusion

The synthesis of TiO₂ nanotubes is simple and occurred with success. TiO₂ nanotubes presented a photocatalytic activity lower

than TiO₂ anatase to degrade indigo carmine dye. The nanotubes presented the best activity at pH 2 whereas TiO₂ anatase showed its highest activity at pH 4. The great advantage of TiO₂ nanotubes in comparison with traditional TiO₂ catalyst is its easy recovery. Consequently, the nanotubes can be recycled and re-applied in many photodegradation cycles, maintaining 90% of their activity after 10 cycles of reaction. The precursor TiO₂ catalyst lost its activity on the second catalytic cycle. Thus, the procedure presented here is according to the key principles of green chemistry.

Acknowledgments

The authors wish to thank CNPq and CAPES for financial support and for fellowships to AGSP and LLC.

References

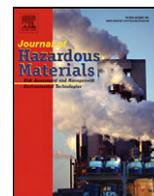
- [1] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, *Chem. Rev.* 95 (1995) 69–96.
- [2] V.F. Stone, R.J. Davis, *Chem. Mater.* 10 (1998) 1468–1474.
- [3] M. Adachi, Y. Murata, M. Harada, S. Yoshikawa, *Chem. Lett.* 8 (2000) 942–943.
- [4] T. Sreethawong, Y. Suzuki, S. Yoshikawa, *Catal. Commun.* 6 (2005) 119–124.
- [5] C.C. Tsai, J.N. Nian, H. Teng, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2006) 1898–1902.
- [6] I.K. Konstantinou, T.A. Albanis, *Appl. Catal. B* 49 (2004) 1–14.
- [7] J.K. Zhou, Y.X. Zhang, X.S. Zhao, A.K. Ray, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 3503–3511.
- [8] A. Mills, R.H. Davies, D. Worsley, *Chem. Soc. Rev.* 22 (1993) 417–425.
- [9] M.A. Fox, M.T. Dulay, *Chem. Rev.* 93 (1993) 341–357.
- [10] S. Zhang, Z. Zheng, J. Wang, J. Chen, *Chemosphere* 65 (2006) 2282–2288.
- [11] J.D. Torres, E.A. Faria, J.R. SouzaDe, A.G.S. Prado, *J. Photochem. Photobiol. A* 182 (2006) 202–206.
- [12] C. Sahoo, A.K. Gupta, A. Pal, *Dyes Pigm.* 66 (2005) 189–196.
- [13] V.M. Cristante, A.G.S. Prado, S.M.A. Jorge, J.P.S. Valente, A.O. Florentino, P.M. Padilha, *J. Photochem. Photobiol. A* 195 (2008) 23–26.
- [14] B. Mahltig, E. Gutmann, E.C. Meyer, M. Reibold, B. Dresler, K. Gunther, D. Fassler, H. Bottcher, *J. Mater. Chem.* 17 (2007) 2367–2374.
- [15] Y. Sakatani, D. Grosso, L. Nicole, C. Boissiere, G.J.D.A. Soler-Illia, C. Sanchez, *J. Mater. Chem.* 16 (2006) 77–82.
- [16] L.M. Huang, Z. Jia, S. O'Brian, *J. Mater. Chem.* 17 (2007) 3863–3874.
- [17] B.D. Yao, Y.F. Chan, X.Y. Zhang, W.F. Zhang, Z.Y. Yang, N. Wang, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 281–283.
- [18] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, *Langmuir* 14 (1998) 3160–3163.
- [19] N. Kallay, T. Madic, K. Kucej, T. Preocanin, *Colloid. Surf. A* 250 (2004) 289–292.
- [20] G.A. Parks, P.L.D. Bruyn, *J. Phys. Chem.* 66 (1962) 967.
- [21] L.B. Bolzon, J.R. SouzaDe, A.G.S. Prado, *Rev. Bras. Ens. Quím* 1 (2006) 25–32.
- [22] E. DeOliveira, A.G.S. Prado, *J. Mol. Catal. A* 271 (2007) 63–69.
- [23] P. Klobes, H. Preiss, K. Meyer, D. Shultze, *Mikrochim. Acta* 125 (1997) 343–347.
- [24] E. DeOliveira, C.R. Neri, O.A. Serra, A.G.S. Prado, *Chem. Mater.* 19 (2007) 5437–5442.
- [25] A.K.H. Nohman, H.M. Ismail, *Colloid. Surf. A* 136 (1998) 237–243.
- [26] A.G.S. Prado, C. Airoidi, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 3823–3826.
- [27] P.T. Hsiao, K.P. Wang, C.W. Cheng, H.S. Teng, *J. Photochem. Photobiol. A* 188 (2007) 19–24.
- [28] L. Qian, Z.L. Du, S.Y. Yang, Z.S. Jin, *J. Mol. Struct.* 749 (2005) 103–107.
- [29] J.A. Toledo-Antonio, S. Capula, M.A. Cortes-Jacome, C. Angeles-Chavez, E. Lopez-Salinas, G. Ferrat, J. Navarrete, J. Escobar, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 10799–10805.
- [30] M.A. Cortes-Jacome, G. Ferrat-Torres, L.F.F. Ortiz, C. Angeles-Chavez, E. Lopez-Salinas, J. Escobar, M.L. Mosqueira, J.A. Toledo-Antonio, *Catal. Today* 126 (2007) 248–255.
- [31] M. Hodos, E. Horvath, H. Haspel, A. Kukovecz, Z. Konya, I. Kiricsi, *Chem. Phys. Lett.* 399 (2004) 512–515.
- [32] A. Kukovecz, M. Hodos, Z. Konya, I. Kiricsi, *Chem. Phys. Lett.* 411 (2005) 445–449.
- [33] D.V. Bavykin, J.M. Friedrich, A.A. Lapkin, F.C. Walsh, *Chem. Mater.* 18 (2006) 1124–1129.
- [34] E. Horvath, A. Kukovecz, Z. Konya, I. Kiricsi, *Chem. Mater.* 19 (2007) 927–931.
- [35] A.F.C. Campos, F.A. Tourinho, G.J. da Silva, M.C.F.L. Lara, J. Depyrot, *Eur. Phys. J. E* 6 (2001) 29–35.
- [36] A.G.S. Prado, L.B. Bolzon, C.P. Pedrosa, L.L. DaCosta, *Appl. Catal. B* 82 (2008) 219–224.
- [37] C.A. Grimes, *J. Mater. Chem.* 17 (2007) 1451–1457.
- [38] D.V. Bavykin, V.N. Parmon, A.A. Lapkin, F.C. Walsh, *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 3370–3377.
- [39] Y.X. Yu, D.S. Xu, *Appl. Catal. B* 73 (2007) 166–171.
- [40] W. Stumm, J.J. Morgan, *Aquatic Chemistry: An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters*, John Wiley & Sons, New York, 1981.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Hazardous Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jhazmat



Photocatalytic decoloration of malachite green dye by application of TiO₂ nanotubes

Alexandre G.S. Prado*, Leonardo L. Costa

Instituto de Química, Universidade de Brasília, Caixa Postal 4478, 70904-970 Brasília, Distrito Federal, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 15 November 2008
Received in revised form 29 January 2009
Accepted 20 March 2009
Available online xxx

Keywords:

Malachite green dye
Nanotubes
Photodegradation

ABSTRACT

The nanotubes of titania were synthesized in a hydrothermal system and characterized by scanning electronic microscopy (SEM), FT-IR, FT-Raman, and surface charge density by surface area analyzer. These nanomaterials were applied to photocatalyse malachite green dye degradation. Photodegradation capacity of TiO₂ nanotubes was compared to TiO₂ anatase photoactivity. Malachite dye was completely degraded in 75 and 105 min of reaction photocatalysed by TiO₂ nanotubes and TiO₂ anatase, respectively. Catalysts displayed high photodegradation activity at pH 4. TiO₂ nanotubes were easily recycled whereas the reuse of TiO₂ anatase was not effective. Nanotubes maintained 80% of their activity after 10 catalytic cycles and TiO₂ anatase presented only 8% of its activity after 10 cycles.

© 2009 Published by Elsevier B.V.

1. Introduction

High amount of unconsumed dyes produced by textile and printing industries are discharged into the waters every day. The presence of dyes and pigments in water causes considerable damage to the aquatic environment [1–3]. These contaminants result in high chemical oxygen demand (COD), high biochemical oxygen demand (BOD), toxicity, bad smell, and mainly, are responsible for the coloration of wastewaters [3,4]. Even at very low concentrations, the color of this kind of contaminants can be recognized, because the presence of dyes in water is highly visible. This effect is undesirable because the color blocks the sunlight access to aquatic flora and fauna, and it reduces the photosynthetic action within the ecosystem [5,6]. Among many dyes that are applied in manufacture products, malachite green must be highlighted. This dye has been used as a food coloring additive, as a dye for silk, jute, leather, wool, cotton and paper [7,8]. Moreover, this compound has also been used as a medical disinfectant, antihelminthic, as well as, in aquaculture as a fungicide and antiseptic [9,10].

The application of malachite green in aquaculture dates back 1933, due to its high effect against protozoal and fungal infections [11,12]. However, the use of malachite green has been contested due to the effects on the reproductive and immune systems and its potential genotoxic and carcinogenic effects. Thus, its use in aquaculture has not been authorized in Europe and in the United

States of America [13]. Many processes have extensively applied the treatment of dye-containing wastewater such as: incineration, biological treatment, ozonation, adsorption on solid phases [14–17]. However, these procedures have some limitations. The incineration can produce toxic volatiles; biological treatment demands long periods of treatment and bad smell; ozonation presents a short half-life, ozone stability is affected by the presence of salts, pH, and temperature and the adsorption results in phase transference of contaminant, not degrading the contaminant and producing sludge [14–17].

In this way, the heterogeneous photocatalysis becomes an elegant alternative for dye degradation. This technique presents many advantages over conventional technologies such as the dye degradation into innocuous final products [18,19].

Many photocatalysts have been used to degrade organic pollutants such as ZnO, Nb₂O₅, TiO₂. Among these catalysts, TiO₂ is highlighted because of its high catalytic efficiency, high chemical stability, low cost and toxicity. On the other hand, TiO₂ suspension in water presents a hydrocolloid with a high stability, which makes difficult the separation of this catalyst from water. Consequently, the recuperation and re-application of this catalyst in other photodegradation reactions becomes hard and with a low efficiency [18–20].

In order to avoid this difficult recuperation, the TiO₂ nanotubes were synthesized, characterized and applied to the photodegradation of malachite green dye. Recycling studies were followed and compared to traditional TiO₂ anatase photocatalyst in order to demonstrate the advantages of nanostructured TiO₂ in photocatalysis.

* Corresponding author. Fax: +55 61 32734149.

E-mail addresses: agspradus@gmail.com, agsprado@unb.br (A.G.S. Prado).

2. Experimental

2.1. Chemicals

TiO₂ (anatase) (Acros), malachite green dye (Vetec), NaOH (Sigma), NaCl (Vetec), NaOH (Vetec) and HNO₃ (Vetec) were used without further purification.

2.2. TiO₂ nanotubes synthesis

The titania nanotube was synthesized by a hydrothermal reaction between NaOH solution and TiO₂ anatase. A total of 8 g of TiO₂ was suspended in 100 mL of 10 mol L⁻¹ NaOH aqueous solution. This suspension was stirred during 15 min at room temperature and the mixture was reacted into hydrothermal autoclave at 150 °C for 72 h. The obtained material was washed with H₂O and filtered off. This washed material was suspended in 500 mL of HCl aqueous solution at pH 2 and stirred for 24 h. HCl treatment was repeated 3 times in order to remove the residual Na ions. After the HCl treatment, the suspension was centrifuged in order to separate the nanocatalyst from the solution [21].

2.3. Characterization

Infrared spectra of all samples were performed in KBr pellets in the 4000–400 cm⁻¹ region with a resolution of 4 cm⁻¹, by accumulating 64 scans using a MB-100 Bomem FT-IR spectrophotometer.

FT-Raman spectra of the solid samples were obtained on a Bruker Equinox 55 equipped with a Raman accessory. The resulting spectra were the sum of 128 scans and the laser power was set to 200 mW with spectral resolution of 4 cm⁻¹.

Powder X-ray diffraction patterns were measured on a Bruker D8 Focus diffractometer using Cu K α radiation. All the samples were scanned in the 2 θ range of 2–50° at a scan rate of 2° min⁻¹.

Surface area was calculated by the Brunauer–Emmett–Teller (BET) method from nitrogen adsorption–desorption data, which was measured on a Quantachrome Nova 2200 analyzer.

Scanning electron microscopy (SEM) was performed on a Zeiss EVO 50 microscope. Samples were coated with carbon using a metalliser Baltec SCD 50. Apparatus was operated at 20 keV.

Surface charge density of TiO₂ catalyst as function of pH was calculated by using K₁ and K₂ values obtained from the simultaneous potentiometric and conductimetric titrations [20,22]. These titrations were carried out by using 50.0 mL of TiO₂ nanotubes aqueous suspension 40.0 g L⁻¹. Firstly, the TiO₂ nanotubes were fully deprotonated by adding of 0.4 mL of NaOH 1.0 mol L⁻¹. This sample was titrated with HNO₃ 0.1 mol L⁻¹. The potentiometric readings were done by using a pHmeter pHTEK PHS-3B and the conductivity was measured by means of a Cole Parmer conductometer.

2.4. Malachite green photocatalytic degradation

The photodegradation of malachite green dye was carried out in a homemade photo-reactor [23,24] using 100.0 mL of a 5 × 10⁻⁵ mol L⁻¹ dye solution and 0.1 g L⁻¹ of the catalysts TiO₂ nanotubes and TiO₂ anatase. These solutions were illuminated by a mercury vapor lamp 125 W and the temperature was monitored during the reaction. The irradiation intensity per time was monitored by an Instrutherm UV-MRU-201 radiometer, which was 15 J cm⁻² during 3 h of experiment. The dye degradation was followed on a Beckman DU-650 UV-Vis spectrophotometer.

2.5. pH effect

100.0 mL of a 5 × 10⁻⁵ mol L⁻¹ of dye solution and TiO₂ nanotubes 0.1 g L⁻¹ were applied to degrade malachite green dye

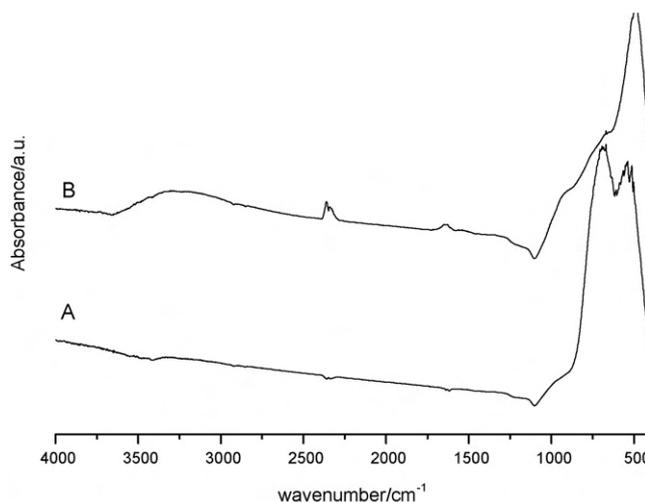


Fig. 1. FT-IR spectra of the TiO₂ anatase (A) and titania nanotubes (B).

1.0 × 10⁻⁵ mol L⁻¹ at different pH values, which were adjusted by the addition of HCl or NaOH solutions. The irradiation in the photo-reactor was carried out during 60 min.

2.6. Recycling of TiO₂ nanotubes compared with TiO₂ anatase

After malachite green photodegradation, the catalysts were filtered and washed with water. Then, they were added to a photo-reactor to be reused in another malachite green dye solution, in order to perform the same photodegradation.

3. Results and discussion

3.1. Characterization

FT-IR spectra (Fig. 1) shows some characteristic peaks of the catalysts such as: O–H stretching peak at 3300 cm⁻¹ assigned to residual water and Ti–OH surface sites and a peak at 1640 cm⁻¹ related to H–O–H bending mode. One peak at 930 cm⁻¹ can also be observed, which is assigned to Ti–O–Ti bending mode and the peak at 490 cm⁻¹ is related to Ti–OH stretching of surface materials [24–27].

Raman spectra of the precursor TiO₂ and titania nanotubes are presented in Fig. 2. Precursor TiO₂ spectrum presented only peaks related to the anatase phase at 141.7, 195.7, 396.2, 515.8 and 639.3 cm⁻¹ [28,29]. Fig. 2B also showed peaks assigned to anatase phase of the nanotubes at 153.2, 191.8, 605.6 and 671.3 cm⁻¹ [28,29]. However, this spectrum showed other characteristic peaks of nanotubular structure at 269.0, 446.4 and 671.3 cm⁻¹ [30,31]. The bands at 446.4 peak were assigned to a pure framework Ti–O–Ti vibration of rutile phase and the peaks at 269.0 and 671.3 cm⁻¹ were assigned to the Ti–O–H bonds in the interlayer regions of nanotube walls of rutile phase [30–34].

XRD patterns are presented in Fig. 3. Precursor TiO₂ presented a broad diffractions at 2 θ = 25, 37, 38, 39, 48, 54, 55, 63, 69, 70 and 75 related to anatase structure (Fig. 3A). On the other hand, TiO₂ nanotubes also showed diffractions of anatase phase at 2 θ = 25 and 49. Besides anatase peaks, one diffraction at 2 θ = 45 related to rutile phase was observed (Fig. 3B). Characteristic peaks of the nanotube formation at 2 θ = 10, 31 and 61 related to H₂Ti₃O₇ were also observed [31,33–35].

Fig. 4 shows the N₂ isotherm of adsorption for TiO₂ anatase (Fig. 4A) and TiO₂ nanotubes (Fig. 4B). The isotherm of TiO₂ anatase shows that the adsorption–desorption processes are reversible,

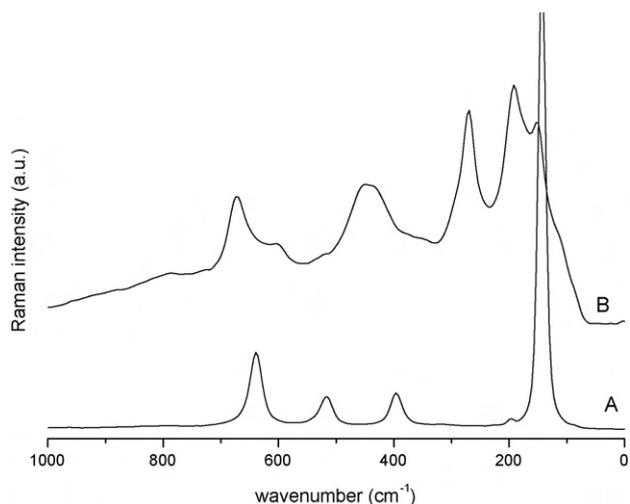


Fig. 2. FT-Raman spectra of the TiO₂ anatase (A) and titania nanotubes (B).

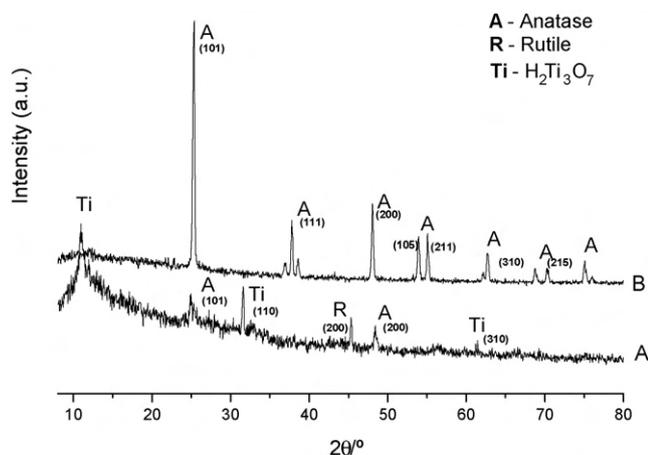


Fig. 3. XRD patterns for TiO₂ nanotubes (A) and TiO₂ anatase (B).

which is a typical characteristic of microporous material. On the other hand, this material presented a small hysteresis loop in the *P/P*₀ range of 0.8–1.0, showing that the adsorption–desorption

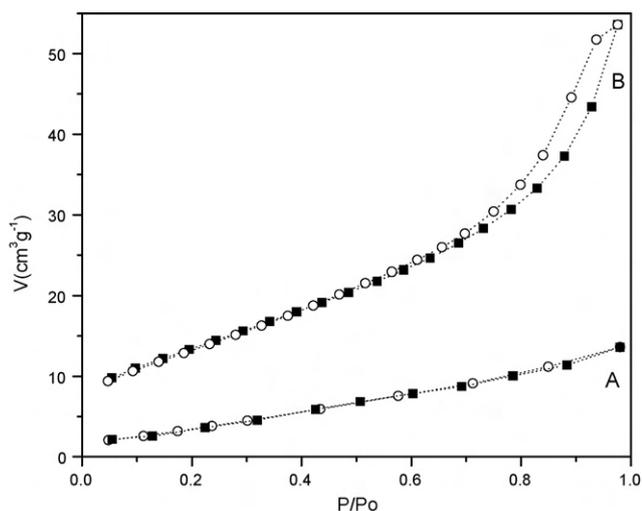


Fig. 4. Nitrogen adsorption–desorption isotherm for TiO₂ anatase (A) and TiO₂ nanotubes (B). Adsorption (■) and desorption (○) curves.

process is not reversible. This irreversibility is a consequence of capillary condensation in mesopores. Indeed, this isotherm shows that the TiO₂ nanotubes are predominantly formed by micropores with mesoporous sites forming an agglomerate structure [36–38]. The surface area values of catalysts were calculated by the application of BET equation in N₂ isotherms, which gave 8.0 and 76.0 m² g^{−1} for TiO₂ anatase and TiO₂ nanotubes, respectively. This fact proves that the formation of nanotubes from TiO₂ anatase causes a significant increase on the surface area of the material, which is one of the new qualities of this nanocatalyst when it is compared with the start material.

SEM images (Fig. 5) were carried out in order to understand the morphology of TiO₂ nanotubes, which shows that the TiO₂ nanotubes presented a diameter size of 20 nm.

The suspension of oxides in aqueous solution must form distinct surface charge sites as a result of two steps of protonation of the surface groups by hydration of the oxide surface leading to three distinct surface sites as according to Eqs. (1) and (2) [20,39].



The surface of this material is dependent on pH values, which can present an acidified surface (MOH₂⁺) in strong acidic medium, amphoteric surface sites (MOH) in intermediate media, and basic surface sites (MO[−]) in strong basic medium. The equilibrium constants *K*₁ and *K*₂ can be experimentally determined by the application of Henderson–Hasselbach equation in the simultaneous potentiometric and conductimetric titration data. From equilibrium constants, the surface charge density (*σ*) of TiO₂ nanotubes as function of pH values can be calculated by the application of Eq. (3) [20,40].

$$\rho_0 = \left(\frac{F}{A} \right) \left[\left(\frac{10^{-2\text{pH}} - K_1 K_2}{10^{-2\text{pH}} + 10^{-\text{pH}} K_1 + K_1 K_2} \right) N_T \right] \quad (3)$$

where *F* is the Faraday constant, *A* is the total surface area, *N*_T is the total number of moles of surface sites, and *K*₁ and *K*₂ correspond to the acid equilibria constants.

Fig. 6 was plotted by applying Eq. (3). This figure shows three distinct regions. The first region is assigned to the protonated surface corresponding to the MOH₂⁺ acid sites up to pH 5.9 and 4.0 for TiO₂ anatase and TiO₂ nanotubes, respectively. TiO₂ anatase presented a small region of amphoteric surface sites (MOH) between pH 5.9 and 6.4, whereas TiO nanotubes presented a large amphoteric surface sites between pH 4.0 and 7.0. Above pH 6.4 and 7.0,

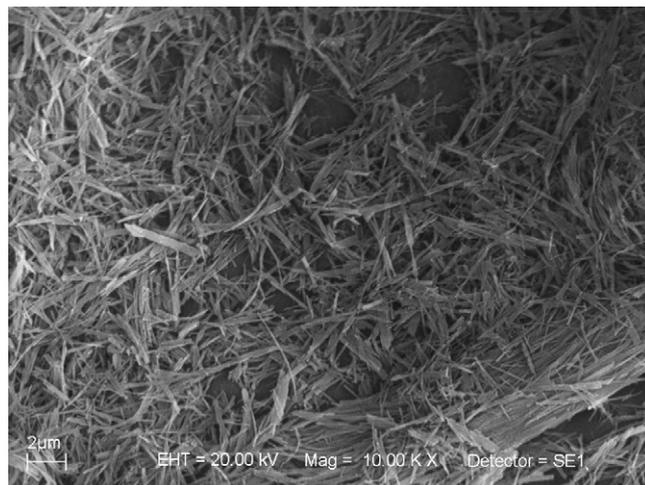


Fig. 5. SEM image of TiO₂ nanotubes.

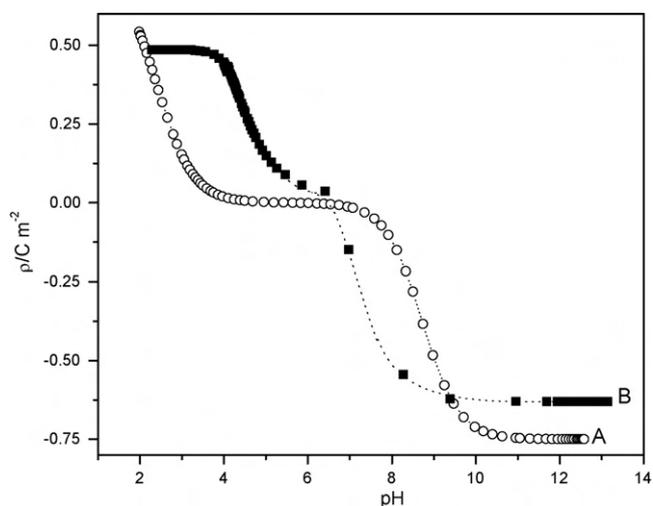


Fig. 6. Density surface charge as a function of pH for to TiO₂ anatase (■) and TiO₂ nanotubes (○).

it can be observed the deprotonated (MO⁻) surface sites for TiO₂ anatase and TiO₂ nanotubes, respectively. The point of zero charge (pzc) was observed at pH 6.2 and 5.6 for TiO₂ anatase and TiO₂ nanotubes, respectively.

3.2. Photocatalytic activity

The TiO₂ anatase is the main catalyst used in the contaminants photodegradation. However, the photocatalytic activity of TiO₂ nanotubes has not been developed so much according to the literature [41–43]. Thus, it is necessary a detailed study of the photocatalytic properties of TiO₂ nanotubes. In this way, the degradation of malachite green dye was followed as a function of time in the presence of TiO₂ nanotubes. This dye degradation was also followed in the presence of TiO₂ anatase in order to evaluate the photocatalytic ability of nanotubes in comparison with the key photocatalyst.

Fig. 7 shows that the TiO₂ presented a high photocatalytic activity to degrade malachite green, degrading practically 100% of dye at 75 min of reaction, whereas the TiO₂ nanotubes degraded the dye only at 105 min. These results showed that TiO₂ acts faster than TiO₂ nanotubes even taking into account that nanotubes present a surface area higher than TiO₂. This fact can be explained by the

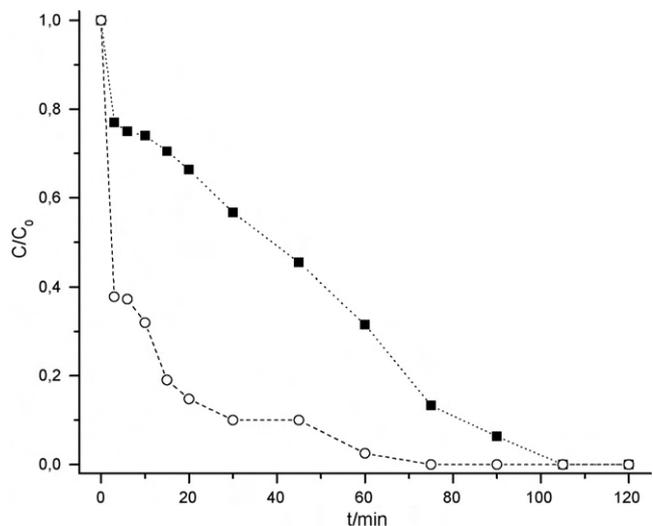


Fig. 7. Rates of photocatalysed degradation of the malachite green dye in the presence of TiO₂ anatase (○) and TiO₂ nanotubes (■).

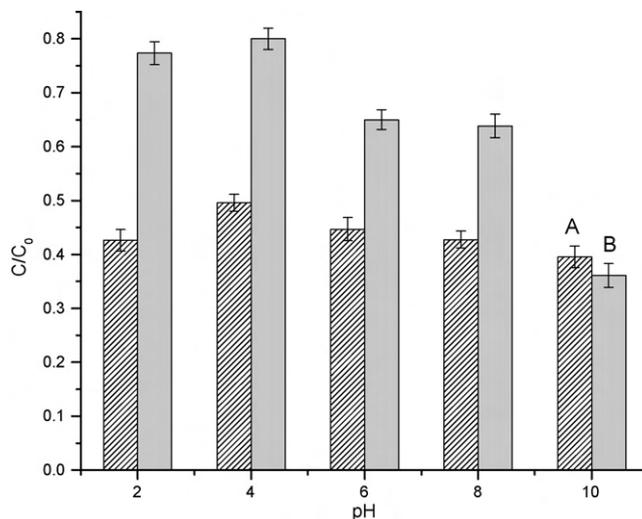


Fig. 8. The effect of pH value in photocatalytic activity of TiO₂ nanotubes (A) and TiO₂ anatase (B).

high stability of TiO₂ suspension in water, which increases the contact between contaminant and catalyst. Consequently, TiO₂ anatase presents photocatalytic an activity higher than TiO₂ nanotubes, which was according to the literature [43]. The effect of pH value in photocatalytic activity can be observed in Fig. 8.

The degradation was lower in basic medium for both catalysts. The degraded dye amount increases with the reduction of pH value. This behaviour suggests that the interaction between catalyst and dye must be occurred because of the interaction of acid sites MOH₂⁺ or amphoteric sites MOH of catalysts with amine or aromatic groups of malachite green dye (Fig. 8). For both catalysts, the highest activity was observed at pH 4 and below this value their activities decreased. The addition of more acid in suspension at this pH must cause the increase of proton and chloride concentration, which can collapse the double layer to an extent that the ever-present attractive van der Waals forces overcome the charge repulsion [44]. As a consequence, the decrease of photocatalytic activity was observed in pH below 4.

The recycling studies were followed with TiO₂ anatase and TiO₂ nanotubes in order to compare their catalytic activities, as shown in Fig. 9. These studies revealed that TiO₂ recovery is difficult and

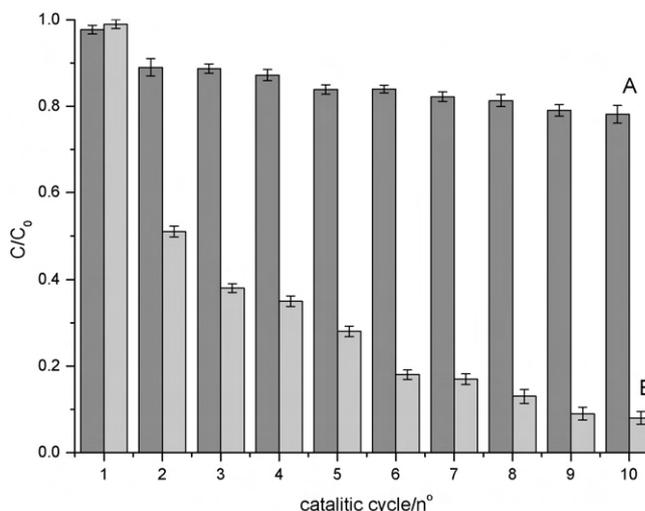


Fig. 9. Malachite green dye degradation for the recycling experiments of the TiO₂ nanotubes (A) and TiO₂ anatase photocatalysts (B).

the re-application of these catalysts is not effective. The high stability of TiO₂ anatase in aqueous medium, which generates a high photocatalytic activity, makes its separation from reaction solution difficult. The activity of TiO₂ anatase decreased dramatically to 8% of dye degradation after 10 catalytic cycles. On the other hand, TiO₂ nanotubes were easily recycled and maintained 80% of dye degradation after 10 catalytic cycles, showing the TiO₂ nanotubes ability to be reused in photodegradation reactions. The catalysis and the catalyst recovery to decrease contaminants from water are according to the key principles of green chemistry [45].

4. Conclusion

TiO₂ nanotubes presented a photocatalytic activity lower than TiO₂ anatase to degrade malachite green dye. The catalysts presented their best activity at pH 4. The great advantage of TiO₂ nanotubes is its easy recovery in comparison with traditional TiO₂ catalyst. Consequently, the nanotubes can be recycled and re-applied in many photodegradation cycles, maintaining 80% of their activity after 10 cycles of reaction. The precursor TiO₂ catalyst lost its activity on the second catalytic cycle.

Acknowledgments

The authors wish to thank FAPDF and CNPq for the financial support and CNPq and CAPES for the fellowships to AGSP and LLC.

References

- [1] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Biores. Technol.* 77 (2001) 247–255.
- [2] C.I. Pearce, J.R. Lloyd, J.T. Guthrie, The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review, *Dyes Pigment* 58 (2003) 179–196.
- [3] A. Mahdavi Talarposhti, T. Donnelly, G.K. Anderson, Colour removal from a simulated dye wastewater using a two-phase anaerobic packed bed reactor, *Water Res.* 35 (2001) 425–432.
- [4] A.B. dos Santos, F.J. Cervantes, J.B. van Lier, Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: perspectives for anaerobic biotechnology, *Biores. Technol.* 98 (2007) 2369–2385.
- [5] A.G.S. Prado, J.D. Torres, E.A. Faria, S.C.L. Dias, Comparative adsorption studies of indigo carmine dye on chitin and chitosan, *J. Colloid Interface Sci.* 277 (2004) 43–47.
- [6] M.S. Chiou, H.Y. Li, Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of reactive dye on cross-linked chitosan beads, *J. Hazard. Mater.* 93 (2002) 233–248.
- [7] S. Srivastava, R. Sinha, D. Roy, Toxicological effects of malachite green, *Aqua. Toxicol.* 66 (2004) 319–329.
- [8] W. Cheng, S.G. Wang, L. Lu, W.X. Gong, X.W. Liu, B.Y. Gao, H.Y. Zhang, Removal of malachite green (MG) from aqueous solutions by native and heat-treated anaerobic granular sludge, *Biochem. Eng. J.* 39 (2008) 538–546.
- [9] S.J. Culp, F.A. Beland, Malachite green: a toxicological review, *J. Am. Coll. Toxicol.* 15 (1996) 219–238.
- [10] C.C. Chen, C.S. Lu, Y.C. Chung, J.L. Jan, UV light induced photodegradation of malachite green on TiO₂ nanoparticles, *J. Hazard. Mater.* 141 (2007) 520–528.
- [11] I.A. Rahman, B. Saad, S. Shaidan, E.S. Sya Rizal, Adsorption characteristics of malachite green on activated carbon derived from rice husks produced by chemical–thermal process, *Biores. Technol.* 96 (2005) 1578–1583.
- [12] Z. Bekçi, C. Ozveri, Y. Seki, K. Yurdakoç, Sorption of malachite green on chitosan bead, *J. Hazard. Mater.* 154 (2008) 254–261.
- [13] L.A. Perez-Estrada, A. Aguera, M.D. Hernando, S. Malato, A.R. Fernandez Alba, Photodegradation of malachite green under natural sunlight irradiation: kinetic and toxicity of the transformation products, *Chemosphere* 70 (2008) 2068–2075.
- [14] J.K. Lee, J.H. Gu, M.R. Kim, H.S. Chun, Incineration characteristics of dye sludge in a fluidized bed incinerator, *J. Chem. Eng. Jpn.* 34 (2001) 171–175.
- [15] J. Garcia-Montano, X. Domenech, J.A. Garcia-Hortal, F. Torrades, P. Peral, The testing of several biological and chemical coupled treatments for Cibacron Red FN-R azo dye removal, *J. Hazard. Mater.* 154 (2008) 484–490.
- [16] W. Chu, C.W. Ma, Quantitative prediction of direct and indirect dye ozonation kinetics, *Water Res.* 34 (2000) 3153–3160.
- [17] A.G.S. Prado, B.M. Santos, G.V.M. Jacintho, Interaction of indigo carmine dye with silica modified with humic acid at solid/liquid interface, *Surf. Sci.* 543 (2003) 276–282.
- [18] A.G.S. Prado, E.A. Faria, J.R. SouzaDe, J.D. Torres, Ammonium complex of niobium as a precursor for the hydrothermal preparation of cellulose acetate/Nb₂O₅ photocatalyst, *J. Mol. Catal. A* 237 (2005) 115–119.
- [19] J.D. Torres, E.A. Faria, J.R. SouzaDe, A.G.S. Prado, Preparation of photoactive chitosan–niobium (V) oxide composites for dye degradation, *J. Photochem. Photobiol. A* 182 (2006) 202–206.
- [20] A.G.S. Prado, L.B. Bolzon, C.P. Pedroso, A.O. Moura, L.L. Costa, Nb₂O₅ as efficient and recyclable photocatalyst for indigo carmine degradation, *Appl. Catal. B* 82 (2008) 219–224.
- [21] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, Formation of titanium oxide nanotube, *Langmuir* 14 (1998) 3160–3163.
- [22] N. Kallay, T. Madic, K. Kucej, T. Preocanin, Enthalpy of interfacial reactions at TiO₂ aqueous interface, *Colloid. Surf. A* 230 (2003) 3–11.
- [23] E. DeOliveira, C.R. Neri, A.O. Ribeiro, V.S. Garcia, L.L. Costa, A.O. Moura, A.G.S. Prado, O.A. Serra, Y. Iamamoto, Hexagonal mesoporous silica modified with copper phthalocyanine as a photocatalyst for pesticide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid degradation, *J. Colloid Interface Sci.* 323 (2008) 98–104.
- [24] J. Zhu, D. Yang, J. Geng, D. Chen, Z. Jiang, Synthesis and characterization of bamboo-like CdS/TiO₂ nanotubes composites with enhanced visible-light photocatalytic activity, *J. Nanopart. Res.* 10 (2008) 729–736.
- [25] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, Titania nanotubes prepared by chemical processing, *Adv. Mater.* 11 (1999) 1307–1311.
- [26] V.M. Cristante, A.G.S. Prado, S.M.A. Jorge, J.P.S. Valente, A.O. Florentino, P.M. Padilha, Synthesis and characterization of TiO₂ chemically modified by Pd(II) 2-aminothiazole complex for the photocatalytic degradation of phenol, *J. Photochem. Photobiol. A* 195 (2008) 23–29.
- [27] T. Liu, F. Li, X. Li, TiO₂ hydrosols with high activity for photocatalytic degradation of formaldehyde in a gaseous phase, *J. Hazard. Mater.* 152 (2008) 347–355.
- [28] P.T. Hsiao, K.P. Wang, C.W. Cheng, H.S. Teng, J. Nanocrystalline anatase TiO₂ derived from a titanate-directed route for dye-sensitized solar cells, *J. Photochem. Photobiol. A* 188 (2007) 19–24.
- [29] L. Qian, Z.L. Du, S.Y. Yang, Z.S. Jin, Raman study of titania nanotube by soft chemical process, *J. Mol. Struct.* 749 (2005) 103–107.
- [30] J.A. Toledo-Antonio, S. Capula, M.A. Cortes-Jacome, C. Angeles-Chavez, E. Lopez-Salinas, G. Ferrat, J. Navarrete, J. Escobar, Low-temperature FTIR study of CO adsorption on titania nanotubes, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 10799–10805.
- [31] M.A. Cortes-Jacome, G. Ferrat-Torres, L.F.F. Ortiz, C. Angeles-Chavez, E. Lopez-Salinas, J. Escobar, M.L. Mosqueira, J.A. Toledo-Antonio, In situ thermo-Raman study of titanium oxide nanotubes, *Catal. Today* 126 (2007) 248–255.
- [32] M. Hodos, E. Horvath, H. Haspel, A. Kukovecz, Z. Konya, I. Kiricsi, Photo sensitization of ion-exchangeable titanate nanotubes by CdS nanoparticles, *Chem. Phys. Lett.* 399 (2004) 512–515.
- [33] A. Kukovecz, M. Hodos, Z. Konya, I. Kiricsi, Complex-assisted one-step synthesis of ion-exchangeable titanate nanotubes decorated with CdS nanoparticles, *Chem. Phys. Lett.* 411 (2005) 445–449.
- [34] D.V. Bavykin, J.M. Friedrich, A.A. Lapkin, F.C. Walsh, Stability of aqueous suspensions of titanate nanotubes, *Chem. Mater.* 18 (2006) 1124–1129.
- [35] E. Horvath, A. Kukovecz, Z. Konya, I. Kiricsi, Hydrothermal conversion of self-assembled titanate nanotubes into nanowires in a revolving autoclave, *Chem. Mater.* 19 (2007) 927–931.
- [36] E. DeOliveira, A.G.S. Prado, Ethylenediamine attached to silica as an efficient, reusable, nanocatalyst for the addition of nitromethane to cyclopentenone, *J. Mol. Catal. A* 271 (2007) 63–69.
- [37] P. Klobes, H. Preiss, K. Meyer, D. Shultz, Pore formation during the pyrolysis of C–Nb₂O₅ and C–Ta₂O₅ xerogels, *Mikrochim. Acta* 125 (1997) 343–347.
- [38] E. DeOliveira, C.R. Neri, O.A. Serra, A.G.S. Prado, Antenna effect in highly luminescent Eu³⁺ anchored on hexagonal mesoporous silica, *Chem. Mater.* 19 (2007) 5437–5442.
- [39] T. Preocanin, N. Kallay, Point of zero charge and surface charge density of TiO₂ in aqueous electrolyte solution as obtained by potentiometric mass titration, *Croat. Chem. Acta* 79 (2006) 95–106.
- [40] A.F.C. Campos, F.A. Tourinho, G.J. da Silva, M.C.F.L. Lara, J. Depeyrot, Nanoparticles superficial density of charge in electric double-layered magnetic fluid: a conductimetric and potentiometric approach, *Eur. Phys. J. E* 6 (2001) 29–35.
- [41] C.A. Grimes, Synthesis and application of highly ordered arrays of TiO₂ nanotubes, *J. Mater. Chem.* 17 (2007) 1451–1457.
- [42] D.V. Bavykin, V.N. Parmon, A.A. Lapkin, F.C. Walsh, The effect of hydrothermal conditions on the mesoporous structure of TiO₂ nanotubes, *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 3370–3377.
- [43] Y.X. Yu, D.S. Xu, Single-crystalline TiO₂ nanorods: highly active and easily recycled photocatalysts, *Appl. Catal. B* 73 (2007) 166–171.
- [44] W. Stumm, J.J. Morgan, *Aquatic Chemistry: An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters*, John Wiley & Sons, New York, 1981.
- [45] A.G.S. Prado, Green chemistry, the chemical challenges of the new millennium, *Quim. Nova* 26 (2003) 738–744.

Experimento Didático para Demonstração do Efeito Estufa

Leonardo L. Costa

Carolina P. Pedroso

Alexandre G. S. Prado*

Instituto de Química, Universidade de Brasília

Resumo

Um sistema simples com materiais de baixo custo foi desenvolvido para demonstrar o efeito estufa. Uma lâmpada de tungstênio de 40 W, um termômetro, e uma torneira foram adaptados em um pote plástico usado de azeitonas. O gás CO_2 foi gerado pela reação entre o HCl e o Na_2CO_3 , e a quantidade de do gás foi monitorada pelo controle estequiométrico da reação entre o HCl e o Na_2CO_3 . Estes experimentos mostraram que a quantidade de gás CO_2 age diretamente na temperatura do sistema, ilustrando como deve ocorrer o efeito estufa na Terra.

Palavras-chaves: Efeito estufa; experimento didático; emissão de gases.

Abstract

Teaching experiment for demonstration of the greenhouse effect.

A simple system was developed with low-cost materials in order to demonstrate greenhouse effect. One tungsten lamp 40 W, one thermometer and one tap to allow gas passage were adapted in used olive bottle. The CO_2 gas was generate by reaction between HCl and Na_2CO_3 , and the amount of this gas was monitored by stoichiometric control of reaction between HCl and Na_2CO_3 . These experiments showed the amount of CO_2 gas acts directly in temperature of system, illustrating how greenhouse effect must occur in the earth.

Keywords: Greenhouse effect; teaching experiment; gas emissions.

Introdução

A Terra absorve parte da energia solar e outra parte é perdida para o espaço. A maioria da energia irradiada pelo sol é concentrada na região do visível (cerca de 43 % do total da energia irradiada). Apenas 7 a 8 % da energia emitida pelo está em comprimentos de onda inferiores da região do visível. Porém, entre 49 a 50 % da energia emitida pelo sol possui comprimentos de onda superiores a 700 nm (Figura1) [1].

A atmosfera terrestre apresenta gases que são responsáveis para filtrar certos comprimentos de onda, outros gases chamados de “gases da estufa” que funcionam como paredes de uma estufa para manter a temperatura

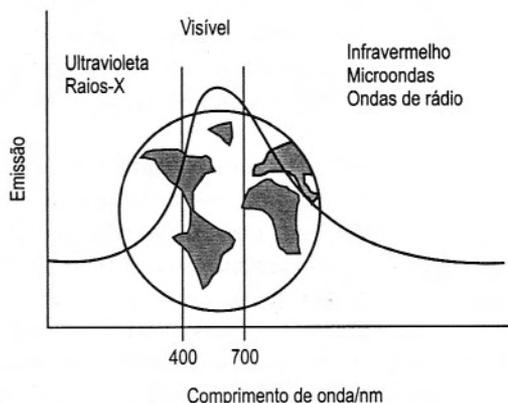


Figura 1. Esquema da distribuição da irradiação solar recebida pela Terra.

* E-mail: agspradus@gmail.com

foi adicionado rapidamente no kitassato, com isso o CO_2 foi formado (Equação 1) e transferido para o recipiente que estava sob vácuo através da mangueira (Figura 3).

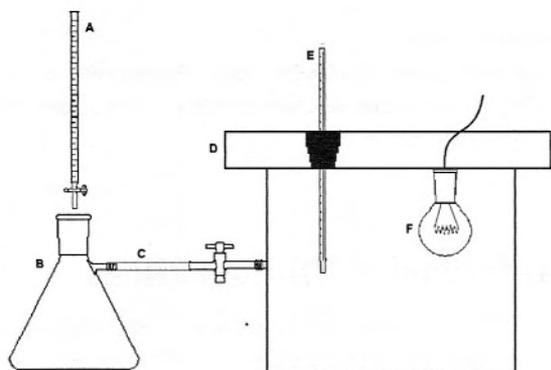
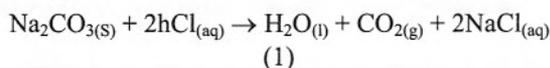


Figura 3. Esquema do aparato experimental utilizado na demonstração do efeito estufa: (A) Bureta, (B) Kitassato, (C) Mangueira de condução CO_2 , (D) Recipiente, (E) Termômetro, (F) Lâmpada de filamento de tungstênio de 40 W.

Resultados e discussão

Este simples experimento foi planejado e testado com o intuito de demonstrar em sala de aula para os alunos, de que maneira ocorre o fenômeno do efeito estufa. A produção de várias quantidades de CO_2 foi feita para poder observar a influencia da quantidade de CO_2 no aumento da temperatura em um sistema fechado, sistema esse que pode ser comparado com a Terra.

Em uma primeira etapa mediu-se a variação de temperatura em função do tempo estando o recipiente sob efeito de vácuo. Após estas medidas produziu-se CO_2 o qual foi injetado no recipiente e da mesma maneira observou-se a variação de temperatura.

A Figura 4 apresenta os gráficos da variação de temperatura no interior do recipiente na ausência e presença de CO_2 . A quantificação de CO_2 gerado no sistema foi realizada através da quantidade de carbonato de sódio (reagente limitante) que reagiu com HCl adicionado (em excesso) no kitassato através da bureta. Para a produção de 0,5; 1,5; 3,0 g de dióxido de carbono foram usados HCl adicionados em 1,2; 3,6 e 7,2 g de carbonato de sódio, respectivamente.

Os gráficos da Figura 4 mostram que ao longo do tempo, a temperatura sofre uma variação positiva, tendendo a estabilidade térmica a partir de 30 min, resultado trocas energéticas do sistema com o meio. Estes resultados são interessantes, pois o sistema funciona de maneira similar ao planeta Terra, que armazena parte da energia e troca outra parte com o espaço mantendo a temperatura constante.

A Figura 4 mostra o aumento da temperatura do sistema em função do tempo, no qual a temperatura inicial dos experimentos foi de 27°C . O aumento da temperatura devido a irradiação da lâmpada pode ser observado, chegando em 30 min de irradiação a $44,7^\circ\text{C}$ para o sistema evacuado e alcançando as temperaturas de $45,6$; $47,1$ e 48°C para o sistema contendo 0,5; 1,5 e 3,0 g de CO_2 , respectivamente.

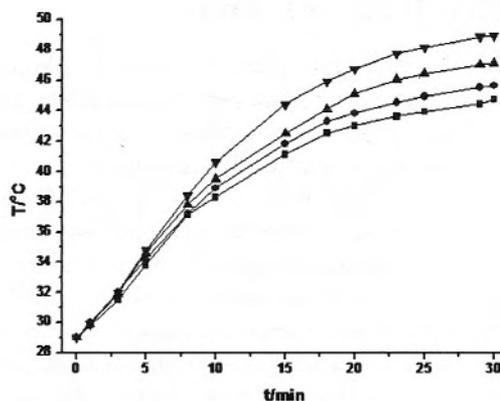


Fig. 4. Variação da temperatura no interior do recipiente em função do tempo na ausência de CO_2 (■) e contendo 0,5 (●), 1,5 (▲) e 3,0 g (▼) de CO_2 .

A Figura 5 mostra a variação da temperatura em função da quantidade de CO_2 . Esta figura mostra claramente que a temperatura aumenta quase que linearmente com a quantidade de CO_2 adicionada no sistema. Assim, os gráficos mostram claramente que o aumento da quantidade de CO_2 causa um aumento na temperatura do sistema evidenciando influência do CO_2 em relação a essa retenção de calor em um ambiente fechado. Este sistema simples e de baixo custo permite fazer uma analogia com o aquecimento global da Terra, pois exemplifica muito bem o efeito estufa, onde pode ser observado que a quantidade de CO_2 no ambiente resulta em um aumento na temperatura.

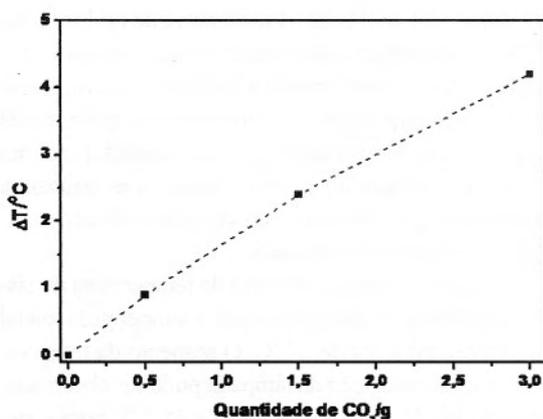


Figura 5. Variação da temperatura no interior do recipiente em função da quantidade de CO₂.

Considerações finais

Este experimento simples permite o contato do aluno de uma forma experimental com o efeito estufa, tema bastante atual e que está em grande evidência na mídia. Através destes experimentos, é possível observar o efeito do CO₂ na variação da temperatura de um recipiente fechado. Mais ainda, pode-se relacionar este experimento com fenômeno do efeito estufa, bem como mostrar que a temperatura aumenta em função da quantidade de CO₂ no meio. O experimento proposto também possui um caráter educativo na área ambiental, onde os alunos podem ser conscientizados com relação à emissão de CO₂ e outros gases na atmosfera.

Neste experimento, algumas questões foram colocadas aos estudantes para que pudessem direcionar a confecção dos seus relatórios:

1. Qual a semelhança entre uma estufa e a atmosfera terrestre?
2. Qual a função dos “gases da estufa”?
3. Apresente as principais fontes de emissão de CO₂.
4. Por que CO₂ e água apresentam a capacidade de absorver radiação na região do infravermelho?
5. O que podemos fazer para evitar o aquecimento global?

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES e ao CNPq pelas bolsas concedidas e aos alunos de Química Geral Experimental do segundo semestre de 2006.

Referências Bibliográficas

- [1] Houghton, J. *Global Warming*, 3th, Cambridge University Press, Cambridge, 1997.
- [2] Rocha, J. C.; Rosa, A. H.; Cardoso, A. A. *Introdução à Química Ambiental*. Bookman, Porto Alegre, 2004.
- [3] Baird, C. *Química Ambiental*, 2ed., Bookman, Porto Alegre, 2002.
- [4] Houghton, R. A., *Can. J. Forest Res.* 21 (1991) 87.
- [5] Dunnivant, F. M.; Moore, A.; Alfano, M. J.; Brzenk, R.; Buckley, P. T.; Newman, M. E.; *J. Chem. Educ.* 77 (2000) 1602.
- [6] DeOliveira, E.; Quirino, R.L.; Suarez, P.A.Z.; Prado, A.G.S. *Thermochim. Acta*, 450 (2006) 87.
- [7] Erod, M. J. *J. Chem. Educ.*, 76 (1999) 1702.
- [8] Adelhelm. M.; Hohn E. G. *J. Chem. Educ.*, 70 (1993) 73.