



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



# Síntese solvotérmica de $\text{TiO}_2$ e análise da atividade fotocatalítica

*Autora: Iasmin Cáceres Leite Rocha*

*Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Mariliz Gutterres Soares*

*Coorientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ana Paula Garcia*

Porto Alegre, julho de 2017

## SUMÁRIO

SUMÁRIO	ii
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	iv
ABSTRACT	v
LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABELAS	vii
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	viii
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	4
2.1 Objetivos Específicos	4
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1 Fotocatálise Heterogênea	5
3.2 Dióxido de Titânio (TiO <sub>2</sub> )	7
3.3 Método dos Peróxidos Oxidantes (OPM)	9
3.4 Tratamento Solvotermal	10
3.5 Fotocatálise Aplicada a Corantes	11
4 METODOLOGIA	14
4.1 Materiais	14
4.2 Métodos	15
4.2.1 Síntese de TiO <sub>2</sub> nanoestruturado	15
4.2.2 Caracterização dos pós obtidos	16
4.2.3 Avaliação da atividade fotocatalítica dos pós obtidos	17
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	19
6 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS	27
7 REFERÊNCIAS	28

## AGRADECIMENTOS

A minha família, especialmente aos meus pais, José Ianto Cáceres da Rocha e Rita Viviane Leite Rocha, e meu irmão Ianto Cáceres Leite Rocha, pelo apoio, dedicação e paciência durante meus estudos.

A minha amiga e coorientadora, Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ana Paula Garcia (chefa), pelos ensinamentos, amizade e ajuda na elaboração deste trabalho.

A Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Mariliz Gutterres Soares pela orientação neste trabalho.

Ao meu amigo Paulo pelas várias horas que passamos no laboratório juntos, pela ajuda e apoio que me deu sempre que necessário.

Ao meu amigo Vinícius pelas palavras de incentivo e paciência, além da ajuda com a formatação deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann, a Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Annelise Kopp Alves e a todos os integrantes do Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) por permitirem que os experimentos fossem feitos neste laboratório, por anos de bolsa de iniciação científica e pelo companheirismo e ajuda de todos sempre que precisei.

A todos que colaboraram para o sucesso deste trabalho.

## RESUMO

O dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) pertence à família dos óxidos de metais de transição que pode ser encontrado sob as formas polimórficas: anatase (tetragonal), rutilo (tetragonal) e brookita (ortorrômbica). TiO<sub>2</sub> é, por sua vez, um semicondutor que possui amplo *band gap*; 3,2; 3,02 e 2,96 eV para anatase, rutilo e brookita, respectivamente. Em decorrência desta ampla energia de *band gap*, TiO<sub>2</sub> tem sido extensivamente utilizado como fotocatalisador, sendo a fase anatase a preferida para este tipo de aplicação. O TiO<sub>2</sub> é um sólido branco, insolúvel em água, foto e quimicamente estável, não é tóxico e é resistente à corrosão. Além de ser um material considerado muito promissor para aplicações ambientais, como para tratamento de efluentes. Dentro deste contexto, o objetivo geral do presente trabalho foi produzir TiO<sub>2</sub> por um método com baixo consumo de energia, caracterizar sua microestrutura e avaliar a atividade fotocatalítica na degradação de corante. O óxido foi preparado baseado na rota dos peróxidos oxidantes combinado com tratamento solvotermal assistido por micro-ondas nos tempos 15 e 45 minutos e nas temperaturas de 150 e 200°C. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica (ATG) e teoria Brunauer-Emmett-Teller (BET). Para realização dos ensaios de fotocatalise, foi utilizado o corante vermelho ácido 357 como composto modelo. Em um experimento típico, 100 mg de catalisador foram adicionados em 100 mL de uma solução 20 ppm do corante. Os resultados indicaram que foi possível obter TiO<sub>2</sub> na fase anatase a partir da rota dos peróxidos oxidantes combinado com tratamento solvotermal. Além disso, os catalisadores sintetizados exibiram boa adsorção e atividade fotocatalítica na remoção de poluentes da água como o corante vermelho ácido, não sendo necessário dopagem ou calcinação para alcançar tal desempenho.

**Palavras-chave:** TiO<sub>2</sub>, método dos peróxidos oxidantes, tratamento solvotermal assistido por micro-ondas.

## ABSTRACT

Titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) belongs to the transition metal oxides family and occurs in three different polymorphic forms: anatase (tetragonal), rutile (tetragonal) and brookite (orthorhombic).  $\text{TiO}_2$  is a semiconductor that has broad band gap; 3,2; 3,02 e 2,96 eV for anatase, rutile and brookite, respectively. As a result of this broad band gap energy,  $\text{TiO}_2$  has been extensively used as a photocatalyst, and the anatase phase is the preferred one for this type of application. Titanium dioxide is a white, insoluble in water, photochemical and chemically stable, non-toxic and corrosion resistant. Besides being a material considered promising for environmental applications, such as effluent treatment. In this context, the general objective of the present work was to produce  $\text{TiO}_2$  by a low energy consumption method, to characterize its microstructure and to evaluate the photocatalytic activity in dye degradation. The oxide was prepared based on oxidant peroxide method combined with microwave-assisted solvothermal treatment at 15 and 45 minutes and at temperatures of 150 and 200 °C. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), thermal gravimetric analysis (TGA) and Brunauer Emmett-Teller theory (BET). The dye acid red 357 was used as the model compound to the photocatalysis tests. In a typical experiment, 100 mg of catalyst was added in 100 mL of a 20 ppm dye solution. The results indicated that it was possible to obtain  $\text{TiO}_2$  in the anatase phase via the oxidant peroxide method and microwave-assisted solvothermal treatment. In addition, the catalysts synthesized exhibited good adsorption and photocatalytic activity in the removal of pollutants from water as the dye acid red 357, with no doping or calcination required to achieve such performance.

**Keywords:**  $\text{TiO}_2$ , oxidant peroxide method, microwave-assisted solvothermal treatment.

**LISTA DE FIGURAS**

Figura 1.1– Número de publicações nos últimos anos relacionadas à pesquisa na área de degradação de corantes utilizando $\text{TiO}_2$ . .....	2
Figura 3.1– Esquema simplificado do mecanismo para foto-ativação do $\text{TiO}_2$ .....	6
Figura 3.2– Estruturas cristalinas de $\text{TiO}_2$ : (a) anatase, (b) rutilo e (c) brookita. ....	8
Figura 4.1 – Fluxograma das etapas envolvidas no procedimento experimental e as técnicas utilizadas na caracterização das amostras sintetizadas. ....	14
Figura 4.2 – Equipamento micro-ondas com sistema de digestão/extração que foi utilizado neste trabalho para o tratamento térmico das amostras sintetizadas. ....	15
Figura 5.1– Difractogramas de raios X das amostras de $\text{TiO}_2$ sintetizadas nas temperaturas e tempos escolhidos. ....	19
Figura 5.2– Curvas termogravimétricas das amostras de $\text{TiO}_2$ sintetizadas durante 15 e 45 min nas temperaturas: 150°C e 200°C. ....	21
Figura 5.3– Imagens de MEV das amostras de $\text{TiO}_2$ obtidas a 150°C durante 15 min.....	22
Figura 5.4– Imagens de MEV das amostras de $\text{TiO}_2$ obtidas a 150°C durante 45 min.....	23
Figura 5.5 – Imagens de MEV das amostras de $\text{TiO}_2$ obtidas a 200°C durante 15 min.....	23
Figura 5.6– Imagens de MEV das amostras de $\text{TiO}_2$ obtidas a 200°C durante 45 min.....	24
Figura 5.7– Atividade fotocatalítica e capacidade de adsorção das amostras de $\text{TiO}_2$ sintetizadas a 150°C e 200°C nos tempos de 15 min e 45 min e do $\text{TiO}_2$ P25.....	25

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 3.1– Mecanismo geral das reações fotocatalíticas do TiO <sub>2</sub> .....	7
Tabela 3.2 – Materiais compósitos usados para degradação de corantes. ....	13
Tabela 5.1– Tamanho médio de cristalito das amostras de TiO <sub>2</sub> sintetizadas a 150°C e 200°C.....	20
Tabela 5.2 – Área superficial das amostras de TiO <sub>2</sub> sintetizadas a 150°C e 200°C. ....	21

**LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS**

<b>ATG</b>	Análise Termogravimétrica
<b><math>\beta</math></b>	Medida da meia altura do pico no difratograma
<b>BET</b>	Brunauer, Emmett e Teller
<b>BC</b>	Banda de condução
<b>BV</b>	Banda de valência
<b>C</b>	Concentração molar
<b>C<sub>0</sub></b>	Concentração molar inicial
<b>D<sub>c</sub></b>	Tamanho médio de cristalito
<b>DRX</b>	Difração de raios X
<b>e<sup>-</sup></b>	Elétron
<b>e<sub>BC</sub><sup>-</sup></b>	Elétron na banda de condução
<b>E<sub>BG</sub></b>	Energia de <i>band gap</i>
<b>h<sup>+</sup></b>	Lacuna
<b>h<sub>BV</sub><sup>+</sup></b>	Lacuna na banda de valência
<b>h<math>\nu</math></b>	Energia do fóton
<b>K</b>	Constante utilizada nos cálculos de tamanho médio de cristalito
<b><math>\lambda</math></b>	Comprimento de onda
<b><math>\theta</math></b>	Ângulo
<b>OPM</b>	Método dos peróxidos oxidantes
<b>MEV</b>	Microscopia eletrônica de varredura
<b>P25</b>	TiO <sub>2</sub> comercial
<b>pH</b>	Potencial hidrogeniônico
<b>POA</b>	Processo oxidativo avançado
<b>R</b>	Substrato
<b>R<sup>+</sup></b>	Substrato oxidado
<b>S<sub>ad</sub></b>	Poluente orgânico adsorvido
<b>u.a.</b>	Unidade arbitrária



## 1 INTRODUÇÃO

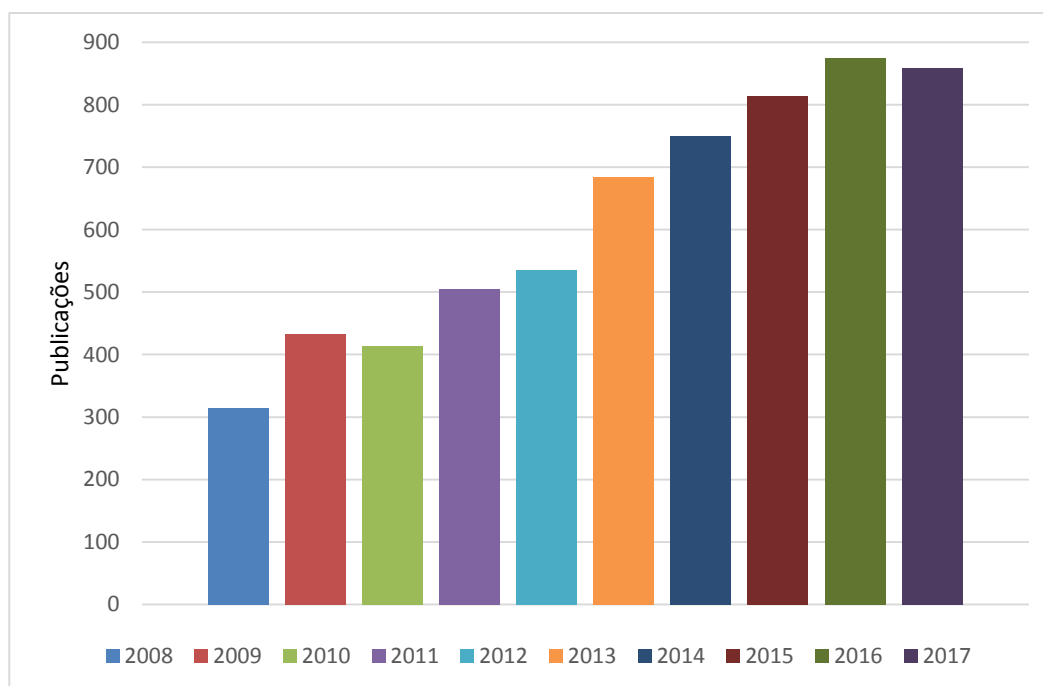
O consumo de água tratada aumentou consideravelmente no século XX, cerca de seis vezes, enquanto que nesse mesmo período de tempo, a população triplicou. Espera-se ainda que a população aumente em aproximadamente 50% nos próximos 50 anos. Desta forma, o aumento da demanda de água potável será cada vez maior, e com isso o controle da contaminação dos corpos d'água será cada vez mais importante e necessário (TEH; MOHAMED, 2011).

Quanto aos poluentes orgânicos em efluentes, pode-se destacar o elevado poder de contaminação que os corantes têxteis possuem. Devido a sua coloração, que é perceptível até em concentrações muito baixas, ocorrem alterações significativas nos ciclos biológicos, afetando principalmente a fotossíntese (KUNZ; PERALTA-ZAMOURA, 2002). Sem contar os graves problemas para saúde humana que algumas classes de corantes e seus subprodutos podem causar, como alergias e irritações, além de câncer e/ou mutações (DA DALT; ALVES; BERGMANN, 2013). Por estas razões surge a necessidade de desenvolvimento de novas tecnologias para o tratamento de efluentes.

Dentro deste contexto, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) vêm ao encontro desta necessidade, devido principalmente à sua simplicidade e elevada eficiência na degradação de inúmeros poluentes orgânicos (AMAT *et al.*, 2005). Tais processos ocorrem através da formação de radicais hidroxilas que oxidam os contaminantes, tornando-os menos poluentes, ou até mesmo transformando-os em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. Um exemplo deste tipo de processo é a fotocatalise heterogênea (CHAN; EL-DIN; BOLTON, 2012).

O TiO<sub>2</sub> é um dos catalisadores mais usados na fotocatalise devido as suas características, como a não-toxicidade, baixo custo, estabilidade termodinâmica e suas notáveis propriedades físicas e químicas (ZHANG *et al.*, 2011). O TiO<sub>2</sub> é um excelente fotocatalisador na faixa de luz ultravioleta próxima ao visível e em decorrência disso, observou-se que o número de pesquisas relacionadas à utilização de TiO<sub>2</sub> na degradação de corantes praticamente triplicou desde 2008, como pode ser visto na Figura 1.1.

Figura 1.1– Número de publicações nos últimos anos relacionadas à pesquisa na área de degradação de corantes utilizando  $\text{TiO}_2$ .



Fonte: Banco de dados do Science Direct, acessado em 02/07/2017.

As propriedades como tamanho, forma e distribuição de partículas do  $\text{TiO}_2$ , entre outras, podem ser alteradas dependendo das condições de preparo, sendo essas características determinantes para a boa atividade do fotocatalisador. Diferentes métodos já foram empregados na síntese desse óxido, tais como sol-gel, deposição química a vapor, síntese eletroquímica, rota hidrotermal, precipitação, oxidação direta, eletrodeposição, evaporação térmica, síntese por combustão e muitas outras (CHEN; MAO, 2007; WANG *et al.*, 2014).

A rota dos peróxidos oxidantes (OPM) merece destaque, uma vez que proporciona a síntese de materiais homogêneos e com elevado grau de pureza sob condições reacionais simples e livres da contaminação por carbono e haletos (NOGUEIRA *et al.*, 2014).

Para melhorar as propriedades das nanoestruturas sintetizadas alguns estudos combinam a rota OPM com uma etapa de tratamento hidrotermal (AVANSI JUNIOR *et al.*, 2014). Com a combinação do método hidrotermal é possível obter  $\text{TiO}_2$  na fase cristalina com menor custo, baixas temperaturas de síntese e com tamanho e morfologia controlados (BYRAPPA; ADSCHIRI, 2007). Ainda para aumentar a cinética de cristalização, e desta forma diminuir o tempo de síntese reduzindo o gasto energético, é possível

utilizar micro-ondas para promover o aquecimento durante a etapa de tratamento hidrotérmico.

Isto posto, este trabalho visa investigar a síntese do  $\text{TiO}_2$  pela rota OPM combinado com tratamento solvotermal, além de analisar a sua atividade fotocatalítica na degradação do corante vermelho ácido 357. A síntese foi feita utilizando os precursores propóxido de titânio, peróxido de hidrogênio e álcool isopropílico, depois esta solução foi submetida a tratamento solvotermal assistido por micro-ondas em diferentes tempos e temperaturas, por fim o pó sintetizado foi caracterizado através de análises de sua microestrutura e a degradação do corante foi feita e investigada.

## 2 OBJETIVOS

O objetivo geral do presente trabalho é a síntese de TiO<sub>2</sub> pelo método dos peróxidos oxidantes (OPM) combinado com tratamento solvotermal assistido por micro-ondas, realizar a caracterização microestrutural dos pós obtidos e avaliar a atividade fotocatalítica do material produzido na degradação do corante vermelho ácido 357.

### 2.1 Objetivos Específicos

- Sintetizar TiO<sub>2</sub> através da rota OPM e tratamento solvotermal assistido por micro-ondas em diferentes tempos e temperaturas;
- Caracterizar os produtos quanto às suas características morfológicas (microscopia eletrônica de varredura - MEV), fases presentes e tamanho médio de cristalito (difração de raios X - DRX) e área superficial (método BRUNAUER, EMMETT e TELLER - BET);
- Analisar a perda de massa das amostras em função da temperatura (análise termogravimétrica – ATG);
- Avaliar a influência dos parâmetros investigados na atividade fotocatalítica do material produzido na degradação do corante vermelho ácido 357;
- Comparar a atividade fotocatalítica do TiO<sub>2</sub> sintetizado com a do TiO<sub>2</sub> comercial (P25).

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Fotocatálise Heterogênea

A grande produção de efluentes com poluentes tóxicos, que são por sua vez, um risco ao meio ambiente e a saúde humana, está diretamente ligada ao desenvolvimento industrial. As indústrias têxteis é um dos setores industriais responsáveis pela produção e descarte de grande volume de efluentes contaminados. É estimado que 15% dos corantes produzidos no mundo são descartados através dos efluentes das indústrias que os utilizam (ZANGENEH *et al.*, 2015).

O descarte de efluentes coloridos pode causar desde alergias, dermatites e irritações de pele até câncer e mutações em humanos (DA DALT; ALVES; BERGMANN, 2013), sem contar que a forte coloração pode interferir de forma grave na atividade fotossintética natural dos cursos d'água gerando problemas na biótica aquática (BAHNEMANN; MUNEER; HAQUE, 2007).

Diante desse cenário, os processos oxidativos avançados (POAs) figuram como uma promissora alternativa para a destruição de espécies orgânicas sintéticas que são resistentes aos métodos mais convencionais de tratamento de efluentes, além disso, permite que a maioria dos poluentes tratados sejam mineralizados até compostos inócuos como gás carbônico e água (GAYA; ABDULLAH, 2008).

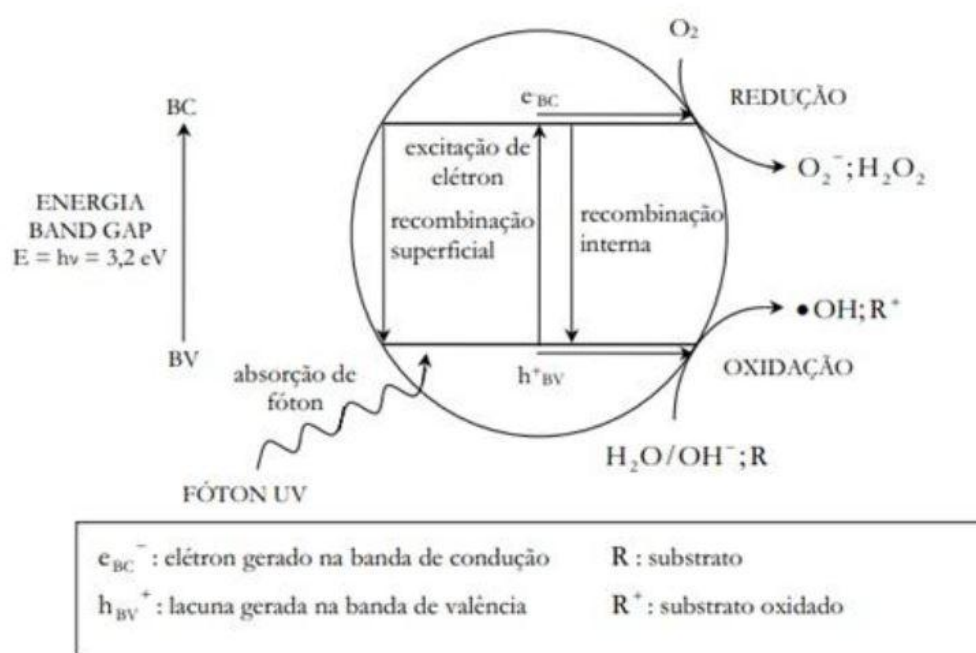
Um exemplo dos POAs, bastante utilizado no tratamento de efluentes aquosos, é a fotocatálise heterogênea, que corresponde por sua vez, a um processo que desencadeia reações catalíticas em sólidos semicondutores através da utilização de fótons, sendo este semicondutor ativado através de luz solar ou artificial (SILVA, 2012).

As reações fotocatalíticas sobre o material semicondutor iniciam-se com a absorção, pela superfície, de fótons com energia igual ou superior a energia de seu *band gap* (Figura 1). Através da absorção do fóton, ocorre a promoção de um elétron da banda de valência (BV) do semicondutor para a banda de condução (BC), formando vacâncias positivas na banda de valência e criando assim uma separação de cargas (GERVEN *et al.*, 2007).

Com a separação de cargas formam-se sítios redutores e oxidantes que se recombinam entre si muito rapidamente. A eficiência do processo fotocatalítico está por sua vez, relacionada diretamente com estas recombinações.

A Figura 3.1 mostra um esquema simplificado da excitação de uma partícula do semicondutor TiO<sub>2</sub> sob radiação eletromagnética.

Figura 3.1– Esquema simplificado do mecanismo para foto-ativação do TiO<sub>2</sub>.



Fonte: Adaptado de NOGUEIRA; JARDIM, 1998.

Os catalisadores para a fotocatalise heterogênea devem ser semicondutores com capacidade de promoção de elétrons, além de ser um sólido cristalino com um valor de condutividade elétrica entre o de um material condutor e um isolante. Para ser considerado um bom catalisador, o semicondutor deve possuir: elevada área específica, distribuição uniforme de tamanho de partícula, não deve ser tóxico e nem solúvel em água (HERRMANN, 2005)

Desta forma, existem alguns semicondutores amplamente utilizados em fotocatalise heterogênea, são estes: TiO<sub>2</sub>, ZnO, CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, além de alguns sulfetos, como ZnS e CdS (TEIXEIRA; JARDIM, 2004; ZANGENEH *et al.*, 2015).

A Tabela 3.1 mostra o mecanismo geral das reações fotocatalíticas do TiO<sub>2</sub> sob influência da luz.

Tabela 3.1– Mecanismo geral das reações fotocatalíticas do TiO<sub>2</sub>.

Processo	Passos da reação
TiO <sub>2</sub> foto-excitado gera pares elétron-lacuna ( $h\nu > E_{BG}$ )	$TiO_2 + h\nu \rightarrow e_{BC}^- + h_{BV}^+$
As lacunas fotogeradas ( $h_{BV}^+$ ) migram para superfície do catalisador e reagem com as moléculas de água adsorvidas ( $H_2O_{ad}$ ) na superfície do mesmo	$TiO_2(h_{BV}^+) + H_2O_{ad} \rightarrow TiO_2 + HO\cdot + h_{BV}^+$
Os elétrons fotogerados ( $e_{BC}^-$ ) migram para a superfície do catalisador e as moléculas de oxigênio agem como espécie receptora na reação de transferência de elétrons	$TiO_2(e_{BC}^-) + O_2 \rightarrow TiO_2 + O_2^-$
Reações dos ânions superóxidos, $O_2^-$	$O_2^- + H^+ \rightarrow HO\cdot_2$ $O_2^- + 3HO\cdot_2 \rightarrow HO\cdot + 3O_2 + H_2O + e^-$ $2HO\cdot_2 \rightarrow O_2 + H_2O_2$
Foto-conversão do peróxido de hidrogênio para gerar mais radicais livres, $HO\cdot$	$H_2O_2 + TiO_2(e_{BC}^-) \rightarrow TiO_2 + HO^- + HO\cdot$
Oxidação de poluentes orgânicos adsorvidos ( $S_{ad}$ ) na superfície do TiO <sub>2</sub> pelo radical $HO\cdot$	$HO\cdot_2 + S_{ad} \rightarrow \text{Intermediários}$
Reação genérica	$\xrightarrow{TiO_2/h\nu}$ Poluente Orgânico $\rightarrow$ Intermediários $\rightarrow$ $CO_2 + H_2O$

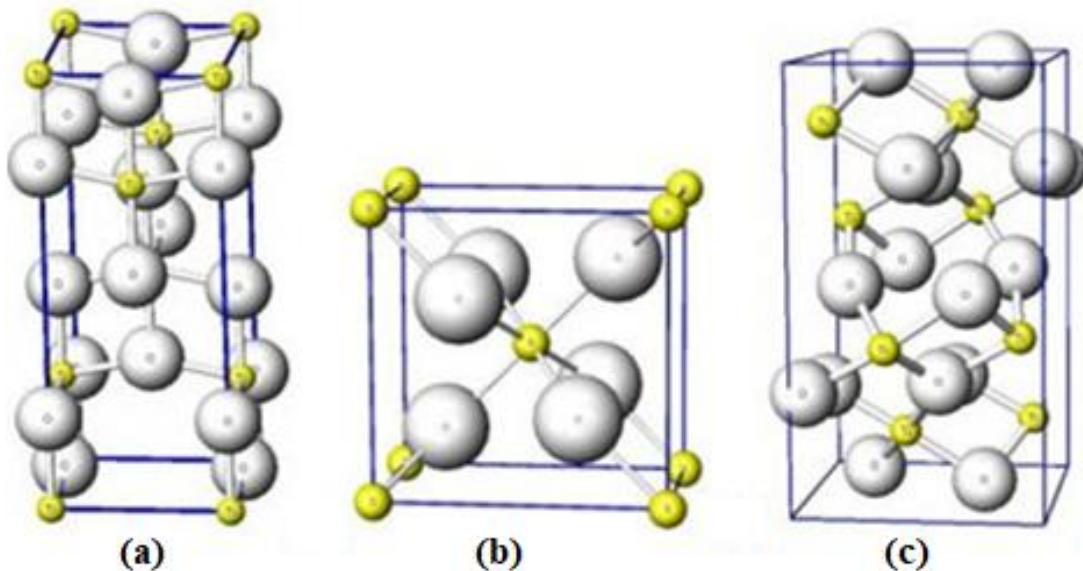
Fonte: Adaptação de TEH; MOHAMED, 2011.

### 3.2 Dióxido de Titânio (TiO<sub>2</sub>)

O dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) é um pó com coloração branca, que reflete a luz visível, muito utilizado como pigmento no setor de tintas, alimentos, medicamentos, produtos de higiene, papéis e outros (LAN; LU; REN, 2013). TiO<sub>2</sub> é um material versátil, pois pode também ser empregado na geração de energia e na degradação de poluentes orgânicos. Possui baixo custo, é química e biologicamente inerte, insolúvel em água e atóxico (OU; LO, 2007; CABELLO; DAVOGLIO; PEREIRA, 2017).

Existem três diferentes estruturas cristalinas para  $\text{TiO}_2$ , conforme pode ser visto na Figura 3.2. A anatase (tetragonal) e a brookita (ortorrômbica) são fases metaestáveis de  $\text{TiO}_2$  que se transformam exotérmica e irreversivelmente em rutilo (tetragonal) (TANAKA; HIZANAGA; RIVERA, 1993; WANG *et al.*, 2014).

Figura 3.2– Estruturas cristalinas de  $\text{TiO}_2$ : (a) anatase, (b) rutilo e (c) brookita.



Fonte: OHBA's LABORATORY HP, 2010.

Tanto a anatase como o rutilo são capazes de absorver radiação na região do ultravioleta, porém o rutilo consegue absorver comprimentos de onda mais próximos à luz visível. No entanto, a forma anatase apresenta uma maior taxa de formação de radicais hidroxilas ( $\text{HO}\bullet$ ) quando comparada com as outras fases, por esta razão é considerada mais efetiva (TANAKA; HIZANAGA; RIVERA, 1993). E é esta capacidade de gerar radicais  $\text{HO}\bullet$ , que permite ao  $\text{TiO}_2$  ser um potencial fotocatalisador para degradação de poluentes orgânicos em água, sendo inclusive capaz de decompor os contaminantes em gás carbônico e água (SILVALINGAM *et al.*, 2003; WANG *et al.*, 2008).

A escolha da rota de síntese do  $\text{TiO}_2$  é extremamente importante, pois a partir dela será possível prever o tipo de microestrutura formada e controlar o tamanho, forma e a distribuição das partículas do produto obtido (MOURÃO *et al.* 2009). São exemplos de métodos de obtenção de  $\text{TiO}_2$ : sol-gel, deposição química a vapor, síntese eletroquímica, rota hidrotermal, precipitação, oxidação direta, eletrodeposição, evaporação térmica, síntese por combustão e muitas outras (CHEN; MAO, 2007; WANG *et al.*, 2014).



### 3.3 Método dos Peróxidos Oxidantes (OPM)

Centenas de anos atrás, o método mais utilizado para a síntese de materiais sólidos era a reação direta de óxidos e carbonatos. Porém, os compostos resultantes por estas rotas possuíam propriedades que dependiam diretamente da composição, homogeneidade e microestrutura dos precursores das reações. Por esta razão se fez necessário o desenvolvimento de novas técnicas de síntese que atuassem a nível molecular e atômico (CAMARGO; DANCINI; KAKIHANA, 2014).

Foram então desenvolvidos métodos de síntese através da via úmida, que de maneira geral, possibilitam sintetizar materiais com alta aplicabilidade utilizando, por exemplo, baixas temperaturas. Todavia, as rotas químicas por via úmida podem ser onerosas, complexas, podem necessitar da utilização de solventes tóxicos ao meio ambiente e gerar muitos subprodutos (CAMARGO; DANCINI; KAKIHANA, 2014).

Na tentativa de contornar as desvantagens listadas acima para os métodos de síntese por via úmida, a rota dos peróxidos oxidantes (Oxidant Peroxide Method -OPM), merece destaque e atenção, pois é uma rota característica por produzir materiais homogêneos e com elevado grau de pureza sob condições reacionais simples e livre da contaminação por carbono e haletos (NOGUEIRA *et al.*, 2014).

A síntese de materiais através da rota OPM proporciona, por sua vez, ganhos significativos ao meio ambiente, devido à baixa temperatura de processamento usada para a cristalização dos óxidos nanoestruturados e a ausência de qualquer subproduto potencialmente tóxico (CAMARGO; KAKIHANA, 2001; CAMARGO *et al.*, 2004). Outra grande vantagem da rota OPM é a atmosfera oxidante constante promovida pelo próprio precursor durante o processo de cristalização do produto (NOGUEIRA *et al.*, 2014).

A rota OPM pode ser descrita como uma reação entre os íons do metal e o peróxido de hidrogênio formando um precipitado reativo, homogêneo e livre de impurezas (CAMARGO *et al.*, 2004). Esta rota vem sendo apontada por diversas pesquisas como um ótimo método de síntese de pós cerâmicos altamente reativos e com grande variedade morfológica de partículas, tamanhos e composições. Os materiais produzidos a partir dessa rota são de grande interesse tecnológico e comercial (CAMARGO; DANCINI; KAKIHANA, 2014; NOGUEIRA *et al.*, 2014; NOGUEIRA *et al.*, 2015).

No caso do TiO<sub>2</sub>, os peroxo-complexos podem ser obtidos pela reação direta entre titânio metálico e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ou até mesmo pela adição de uma solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a propóxidos de titânio (TENGVALL *et al.*, 1993).

Conforme encontrado na literatura, muitos trabalhos demonstraram que através da rota OPM é possível sintetizar TiO<sub>2</sub> com diferentes morfologias e com boa aplicabilidade para a fotocatalise (MIAO; GAO, 2012; CASTRO; AVANSI JUNIOR; RIBEIRO, 2014).

Dentro desse contexto, a presente proposta de trabalho teve como um dos objetivos, associar a rota OPM com um tratamento térmico assistido por micro-ondas, na tentativa de produzir TiO<sub>2</sub> com boa atividade fotocatalítica na degradação do corante vermelho ácido 357.

### 3.4 Tratamento Solvotermal

O tratamento solvotermal está se tornando uma das mais importantes ferramentas para a síntese de materiais avançados, pois permite a síntese de materiais com distribuição homogênea de tamanho das partículas (BYRAPPÀ; ADSCHIRI, 2007).

O processo solvotermal ou hidrotérmal, denominação dada ao tratamento quando o solvente utilizado é a água, pode ser definido como qualquer reação heterogênea na presença de solventes ou mineralizantes que ocorre sob condições de alta pressão e temperatura, no entanto a maioria dos autores fixam um limite mínimo de 100°C e 1 atm para considerar a síntese como uma síntese hidrotérmal. É importante ressaltar que, com esse tipo de processamento, é possível ter um controle maior das etapas de nucleação e crescimento dos cristais (BYRAPPÀ; ADSCHIRI, 2007; SOUZA FILHO; SERRA, 2015).

O tratamento solvotermal tem recebido muita atenção pois apresenta baixos custos e tempo de processamento. Além do fato de que com a síntese ocorrendo em um sistema fechado, observa-se uma diminuição considerável da poluição contribuindo assim para a preservação do meio ambiente (KOMAMENI, 2003; BYRAPPÀ; ADSCHIRI, 2007).

Pequenas mudanças em alguns parâmetros da síntese solvotermal, como pH, concentração do precursor e temperatura do meio reacional, podem ocasionar alterações significativas na morfologia, tamanho de cristalitos, constituição química e em outras propriedades dos materiais obtidos (MOURÃO *et al.*, 2009).

Devido às condições solvotermiais serem bastante energéticas, os materiais produzidos não precisam ser submetidos a tratamentos térmicos posteriores (calcinação) para apresentar alta cristalinidade (SOUZA FILHO; SERRA, 2015).

Para diminuir o consumo de energia durante a preparação de  $\text{TiO}_2$  nanoestruturado através do método hidrotérmico, foi proposto por Shen e colaboradores (2015), a troca do método convencional de tratamento hidrotermal utilizando autoclave pelo aquecimento através das micro-ondas.

Os benefícios do aquecimento por micro-ondas em comparação com os métodos convencionais de síntese se baseiam principalmente na rapidez, uniformidade e eficiência de aquecimento. Resultam em um menor tempo e temperatura de síntese, o que torna o processo mais barato e com menor consumo de energia. Como consequência direta do menor tempo e temperatura, uma restrição no crescimento das partículas ocorre, assim como uma melhora na uniformidade do produto, da sua microestrutura e do rendimento químico (CABELLO; DAVOGLIO; PEREIRA, 2017).

### **3.5 Fotocatálise Aplicada a Corantes**

Corantes são substâncias coloridas que possuem afinidade com o substrato no qual estão sendo aplicadas, são compostos orgânicos ionizantes e aromáticos. São aplicados em praticamente todos os tipos de indústria, no entanto a têxtil é a que mais utiliza diferentes classes de corantes baseadas nos tipos de fibras que se deseja tingir. Alguns dos tipos de corantes mais empregados são os corantes ácidos, básicos e reativos (NATARAJAN; BAJAJ; TAYADE, 2017).

Entre as várias técnicas de degradação de corantes como a biodegradação, adsorção e oxidação química, os processos oxidativos avançados (POAs) que utilizam um forte oxidante como o radical hidroxila são considerados as técnicas mais poderosas. A maioria dos tratamentos convencionais são ineficientes, não destrutivos e transferem o corante da água para outra fase causando uma poluição secundária. A fotocatálise heterogênea é um POA eficiente devido a uma série de importantes características como temperatura e pressão de operação suaves, mineralização completa dos poluentes não gerando poluentes secundários, baixo consumo de energia e baixo custo (MAHMOODI; KESHAVARZI; GHEZELBASH, 2017).

Natarajan e colaboradores (2017) observaram através de vários estudos anteriores que muitos parâmetros podem afetar a eficiência tanto da adsorção quanto da degradação fotocatalítica de corantes, dependendo principalmente do tipo e da estrutura química dos corantes, assim como da natureza dos substituintes ligados as moléculas de corantes, como por exemplo: grupos metila, hidroxila, carboxila, com a presença de cloro e sulfonados, entre outros.

Epling e Lin (2002) verificaram a fotodegradação com luz visível de diversos tipos de corantes com características aniônicas, catiônicas e neutras, utilizando Degussa P-25TiO<sub>2</sub> como fotocatalisador. Foi observado que corantes aniônicos possuem uma degradação mais eficiente quando comparados com os corantes catiônicos e neutros. Nos corantes catiônicos, a presença de grupos ávidos por elétrons os tornam resistentes a fotodegradação. Em contrapartida, Rauf e Ashraf (2009) observaram em sua pesquisa que corantes catiônicos possuem uma taxa de degradação mais rápida do que os aniônicos e que corantes diarilmetanos e antraquinônicos exibiram as taxas mais rápidas e lentas de degradação respectivamente. Eles sugeriam em seus estudos que durante a fotocatalise a estrutura molecular dos corantes tem papel imprescindível na degradação e baseado nisso eles correlacionaram a porcentagem de degradação com o tipo de corante utilizado.

Para melhorar a capacidade de degradação efetiva e adsorção de corante na superfície do catalisador, empregos de materiais compósitos foram relatados em vários estudos com o objetivo de desenvolver materiais fotocatalíticos com alta adsorção, eficiência na recombinação elétron/lacuna e degradação efetiva de corantes. Esses materiais compósitos principalmente incluem alguns materiais de alta área superficial, como zeólitas, carbono ativado, nanotubos de carbono, grafeno e materiais fotocatalíticos como TiO<sub>2</sub> e ZnO (NATARAJAN; BAJAJ; TAYADE, 2017).

Na tabela 3.2 são apresentados alguns materiais compósitos utilizados para degradação de diferentes corantes encontrados na literatura.

Tabela 3.2 – Materiais compósitos usados para degradação de corantes.

Nome do corante	Fotocatalisador	Porcentagem de degradação	Referência
Vermelho Ácido 27	2 mol% W-dopado TiO <sub>2</sub>	42,90	Shahmorad <i>et al.</i> (2011)
	5 mol% W-dopado TiO <sub>2</sub>	74,39	
Vermelho Ácido B	Er <sup>3+</sup> -dopado YAlO <sub>3</sub> /ZnO	~85	Wang <i>et al.</i> (2009)
Preto Dispersatyl	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	38,14	Silva <i>et al.</i> (2002)
	Ag/ Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	96,24	
Preto Neutracyl	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	9,89	Silva <i>et al.</i> (2002)
	Ag/ Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	90,0	
Azul Dispersatyl	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	22,39	Silva <i>et al.</i> (2002)
	Ag/ Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	98,35	
Azul Direto 53	ZnO/AC	0,0519/min	Xu <i>et al.</i> (2010)
Laranja Dispersatyl	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	32,24	Silva <i>et al.</i> (2002)
	Ag/ Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	98,16	
Amarelo Neutracyl	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	14,96	Silva <i>et al.</i> (2002)
	Ag/ Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	95,79	

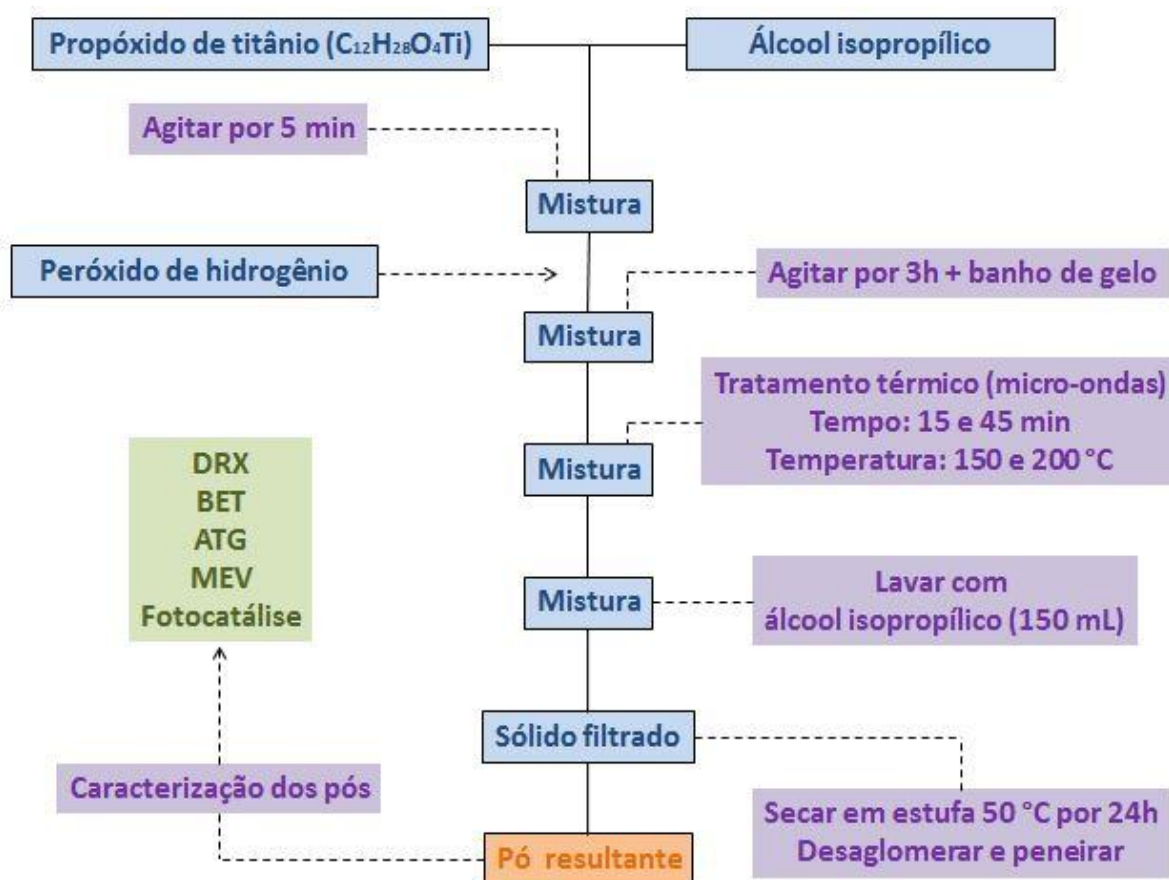
Fonte: Adaptação de NATARAJAN; BAJAJ; TAYADE, 2017.

## 4 METODOLOGIA

Neste trabalho, nanoestruturas de TiO<sub>2</sub> foram sintetizadas utilizando a rota OPM combinada com tratamento térmico assistido por micro-ondas.

A Figura 4.1 apresenta de maneira sucinta as etapas do procedimento experimental e as técnicas utilizadas na caracterização das amostras obtidas.

Figura 4.1 – Fluxograma das etapas envolvidas no procedimento experimental e as técnicas utilizadas na caracterização das amostras sintetizadas.



Fonte: Elaborada pela autora.

### 4.1 Materiais

Os reagentes utilizados foram: propóxido de titânio (98%, Sigma Aldrich), álcool isopropílico (99,5%, Nuclear) e o peróxido de hidrogênio (35%, solução aquosa, Dinâmica). Os reagentes foram utilizados sem purificação adicional.

Para a solução aquosa de corante foi utilizado o Vermelho Ácido 357, de nome comercial Baygenal Vermelho GT, um corante diazo-dissulfonado cromo complexado de

fórmula molecular  $C_{32}H_{20}CrN_{10}O_{14}S_2.3Na$ , de caráter aniônico, com massa molecular 956,7  $g\text{mol}^{-1}$  e n.º CAS 57674-14-3 (PICCIN *et al.*, 2017).

## 4.2 Métodos

### 4.2.1 Síntese de $TiO_2$ nanoestruturado

As reações de síntese das nanoestruturas de  $TiO_2$  foram baseadas no trabalho de Garcia (2016), onde foram utilizados os reagentes mencionados anteriormente nas seguintes quantidades: 3 mL de propóxido de titânio como precursor e fonte de titânio, 15 mL de álcool isopropílico e 10 mL de peróxido de hidrogênio.

A solução resultante foi colocada em um banho de gelo por três horas sob agitação magnética e, posteriormente, acomodada em um reator revestido de teflon, que foi conectado ao equipamento micro-ondas da marca Sineo (Figura 4.2) com sistema de digestão/extração (modelo MDS-8G). O tratamento térmico foi realizado nos tempos 15 min e 45 min e nas temperaturas 150°C e 200°C.

Figura 4.2 – Equipamento micro-ondas com sistema de digestão/extração que foi utilizado neste trabalho para o tratamento térmico das amostras sintetizadas.



Fonte: Manual do Equipamento.

Após o tratamento térmico foi realizada a lavagem dos sólidos obtidos com cerca de 150 mL de álcool isopropílico. Os sólidos foram filtrados e posteriormente, secos em

uma estufa a 50°C por 24 h. Por fim, foi feita a desaglomeração e peneiramento das amostras (mesh 325) para a caracterização das mesmas.

#### 4.2.2 Caracterização dos pós obtidos

Os pós obtidos foram caracterizados através das seguintes técnicas: difração de raios X (DRX), método Brunauer-Emmet-Teller (BET), análise termogravimétrica (ATG) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

##### DRX

As fases cristalinas e os tamanhos de cristalitos dos pós obtidos foram determinados por DRX. As análises foram realizadas utilizando um difratômetro da marca Philips, modelo X'pert MPD, com radiação de CuK $\alpha$  ( $\lambda = 0,1541$  nm), operando a 40 kV e 40 mA. Os parâmetros para as análises de fases do DRX foram um passo de 0,025°/2s na faixa de  $2\theta$  de 20 a 80°.

A equação de Scherrer (Equação 4.1) foi aplicada para estimar o tamanho médio de cristalito ( $D_c$ ) das amostras sintetizadas, com base no pico mais intenso da fase anatase localizado em 25,28° ( $\theta$ ). A meia altura do pico ( $\beta$ ) foi obtida através do *software* WinFit. O valor da constante (K) considerado nos cálculos foi 0,94.

$$D_c = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (\text{Equação 4.1})$$

##### BET

A área superficial específica foi determinada por BET, com o auxílio de um equipamento da marca Quantachrome, modelo NOVA 1000. Antes das análises, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento térmico para remoção da umidade, no qual os pós preparados foram mantidos na temperatura de 100°C durante 24 h e posteriormente, a 300°C durante 2 h.



## ATG

As análises termogravimétricas dos pós sintetizados foram realizadas em um equipamento da marca TA Instruments, modelo SDT Q600. Para as análises, utilizou-se uma atmosfera de ar sintético com uma taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  até a temperatura de  $1000^{\circ}\text{C}$ .

## MEV

As imagens de MEV das amostras foram obtidas com auxílio de um microscópio eletrônico da marca JOEL, modelo JSM-6060, operando a 20 kV. Os pós foram depositados sobre um porta amostras e recobertos com uma fina camada de ouro, a fim de tornar as amostras mais condutoras e proporcionar melhores imagens da superfície dos pós.

### *4.2.3 Avaliação da atividade fotocatalítica dos pós obtidos*

Os ensaios fotocatalíticos foram feitos utilizando o corante vermelho ácido 357. Para a realização dos ensaios, foram utilizados 100 mg de catalisador e 100 mL da solução aquosa do corante com concentração de  $20 \text{ mg L}^{-1}$ . Para analisar a atividade fotocatalítica foi feita a relação  $C/C_0$ , onde  $C$  é a concentração molar da solução aquosa de corante com o catalisador no tempo da análise e  $C_0$  é a concentração molar inicial da solução aquosa de corante sem a presença do catalisador.

Uma sonda ultrassônica foi utilizada para dispersar a mistura por 15 min no escuro. Na sequência, a mistura foi vertida em um frasco reator de vidro, com borbulhamento de ar, onde foi mantida sob agitação magnética e temperatura constante e igual a  $30^{\circ}\text{C}$ . Um conjunto de iluminação com 12 lâmpadas negras 8 W, modelo Fluor BLB T5 da marca Sadokin, foi a fonte de iluminação para o sistema fotocatalítico.

Após início da reação fotocatalítica, alíquotas de aproximadamente 5 mL foram retiradas em intervalos de 15 min para acompanhar a diminuição da concentração da solução em função do tempo. Para separar o catalisador da solução nas alíquotas retiradas, foi utilizado um filtro de membrana poliestersulfona com poro de  $0,22 \mu\text{m}$ . A

primeira alíquota foi retirada logo após a etapa de dispersão e antes da aplicação do sistema de luz, da circulação de água e do borbulhamento de ar.

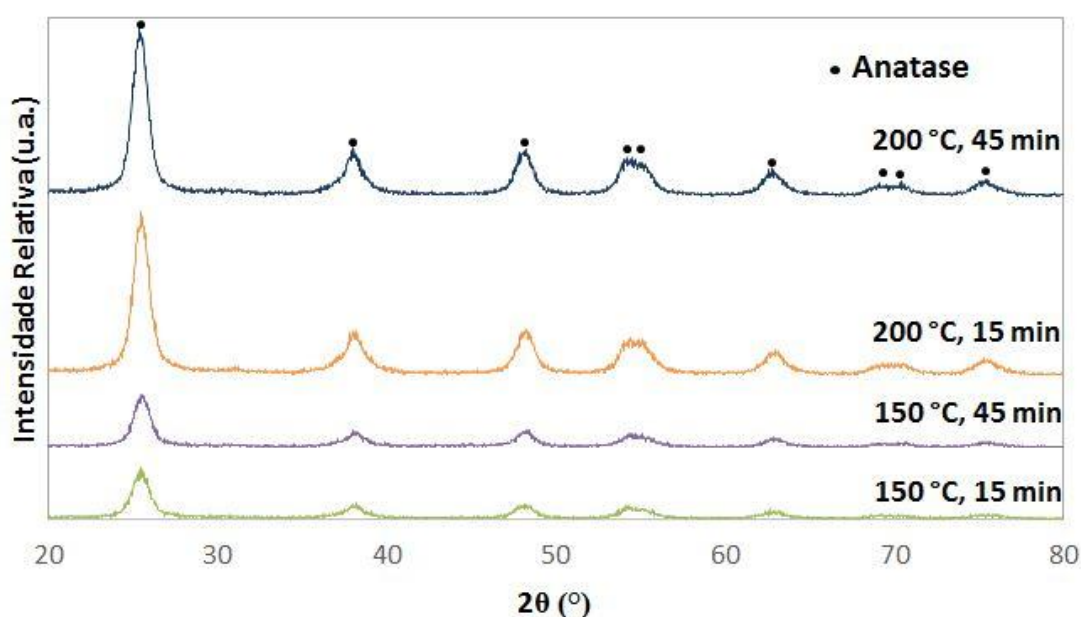
O monitoramento do desaparecimento da coloração da solução contendo o corante vermelho ácido 357 foi realizado utilizando-se um espectrofotômetro da marca Agilent, modelo Cary 7000 em  $\lambda=494$  nm. A determinação da absorbância de cada alíquota foi realizada em triplicata.

A fim de comparação, testes fotocatalíticos com o TiO<sub>2</sub> comercial P25 (Evonik) como catalisador, foram realizados seguindo o mesmo método experimental explicado anteriormente.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 5.1 apresenta os difratogramas de raios X das amostras de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas a  $150^\circ\text{C}$  e  $200^\circ\text{C}$  nos tempos de 15 e 45 min. De acordo com os resultados, é possível verificar que foram encontrados picos da fase anatase (PDF 00-001-0562) em todas as amostras.

Figura 5.1– Difratogramas de raios X das amostras de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas nas temperaturas e tempos escolhidos.



Fonte: Elaborada pela autora.

As amostras sintetizadas a  $200^\circ\text{C}$  durante 15 min apresentaram bom grau de cristalinidade, mostrando que a rota de síntese empregada foi bastante eficiente. Isto porque, a amostra sintetizada com apenas 15 min de tratamento solvotermal, apresentou cristalinidade superior quando comparada à cristalinidade observada no trabalho de Chang e colaboradores (2009), no qual a rota OPM também foi empregada. No caso da pesquisa de Chang e colaboradores (2009), as amostras não foram submetidas a um tratamento térmico assistido por micro-ondas.

Foi possível notar, quanto ao tratamento solvotermal, que o aumento no tempo e na temperatura das sínteses, produziu amostras mais cristalinas, por exemplo, a amostra

sintetizada a 200°C durante 45 min apresentou os picos de difração de raios X com maior intensidade conforme pode ser visto na Figura 5.1.

É importante ressaltar que foi possível sintetizar TiO<sub>2</sub> cristalino e na fase anatase em temperaturas relativamente baixas (150°C e 200°C), e isto provavelmente está relacionado à decomposição exotérmica que ocorre na rota OPM. Durante a síntese por OPM, os compostos orgânicos que foram utilizados como precursores são degradados com o calor liberado, originando materiais cristalinos sem a necessidade de empregar grandes quantidades de energia (WANG; CHE; HU, 2000; NOGUEIRA *et al.*, 2014).

A Tabela 5.1 apresenta o tamanho médio de cristalito das amostras sintetizadas a 150°C e 200°C. Pode-se observar que os tamanhos dos cristalitos foram muito semelhantes para todas as amostras, independente da temperatura e do tempo de reação.

Tabela 5.1– Tamanho médio de cristalito das amostras de TiO<sub>2</sub> sintetizadas a 150°C e 200°C.

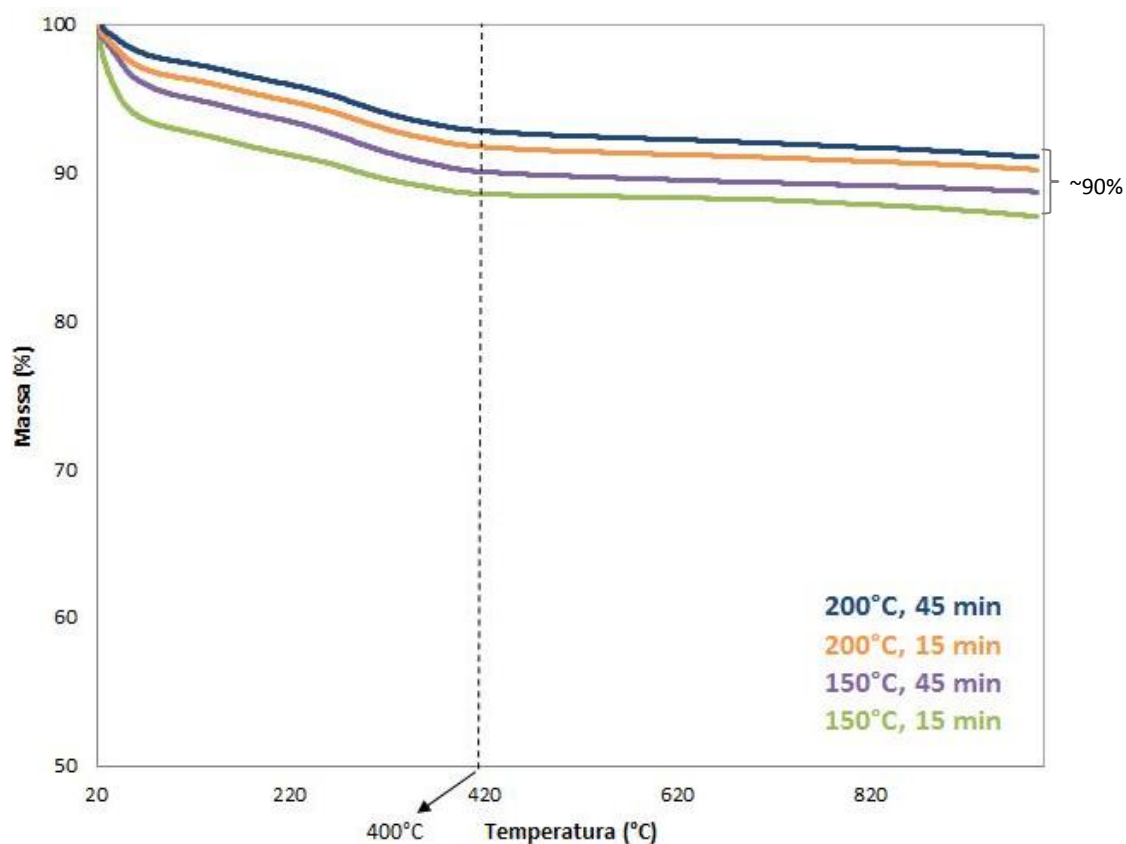
Temperatura (°C)	Tempo (min)	Tamanho de cristalito (nm)
150	15	6,5
	45	6,8
200	15	7,0
	45	7,4

Fonte: Elaborada pela autora.

A Figura 5.2 apresenta as curvas termogravimétricas das amostras sintetizadas. De acordo com a figura, é possível observar que a perda de massa foi relativamente baixa e em torno de 10% para todas as amostras.

A perda de massa que ocorre até a temperatura 400°C, segundo a literatura, está provavelmente relacionada às perdas da água de hidratação e dos grupos hidroxilas superficiais, e com a degradação dos compostos orgânicos utilizados como precursores nas reações de síntese. (ALEMANY *et al.*, 2000 *apud* GARCIA, 2016).

Figura 5.2– Curvas termogravimétricas das amostras de TiO<sub>2</sub> sintetizadas durante 15 e 45 min nas temperaturas: 150°C e 200°C.



A Tabela 5.2 apresenta os valores obtidos para área superficial das amostras preparadas nesse trabalho. Nela é possível observar que aparentemente, as temperaturas e os tempos investigados no tratamento solvotermal não influenciaram significativamente nesse parâmetro.

Tabela 5.2 – Área superficial das amostras de TiO<sub>2</sub> sintetizadas a 150°C e 200°C.

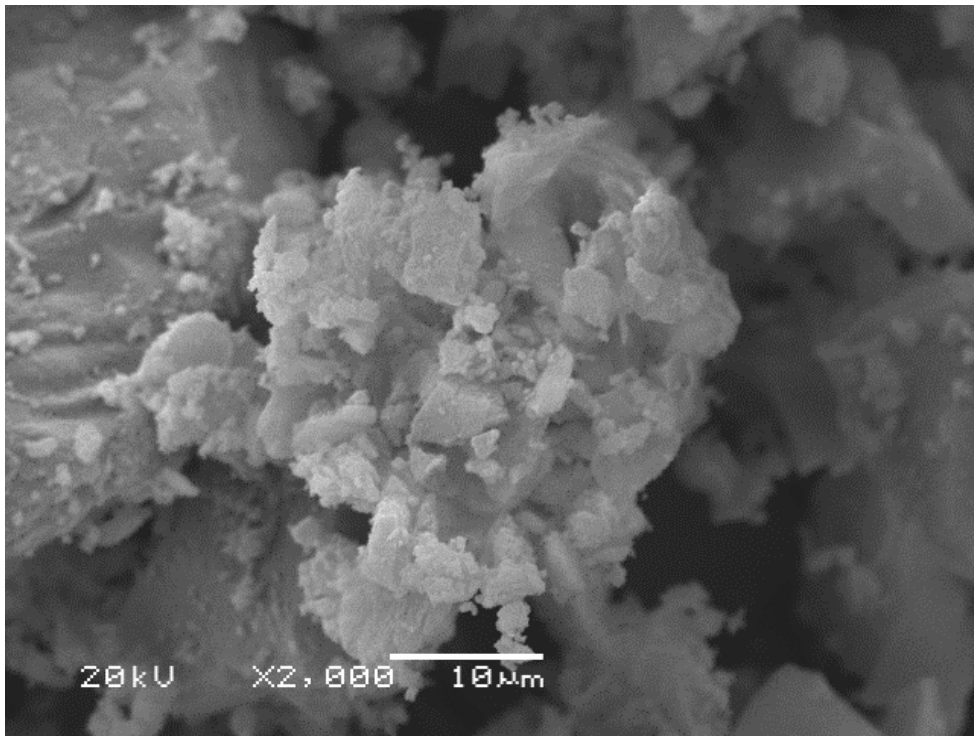
Temperatura (°C)	Tempo (min)	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)
150	15	180,1
	45	163,9
200	15	174,3
	45	160,4

Fonte: Elaborada pela autora.

As imagens de MEV para as amostras sintetizadas a 150°C são apresentadas nas Figuras 5.3 e 5.4 e as imagens de MEV para as amostras sintetizadas a 200°C são

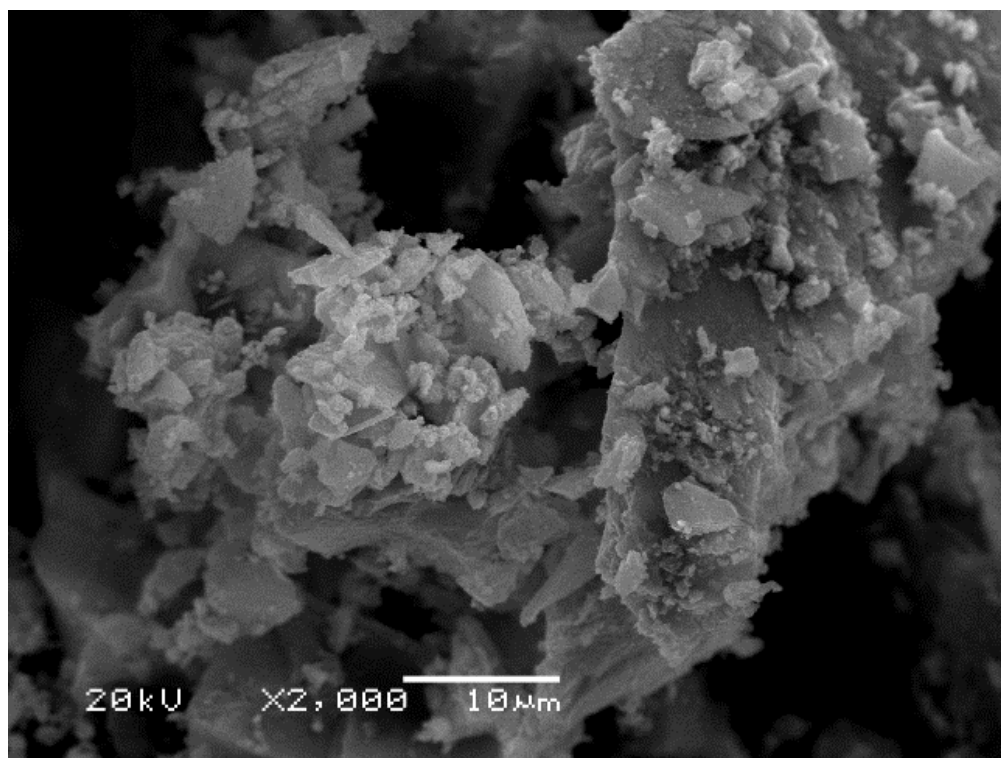
apresentadas nas Figuras 5.5 e 5.6. A partir dessas imagens é possível observar que todas as amostras possuem uma grande similaridade quanto à morfologia da estrutura dos seus agregados. Podem ser observados grandes aglomerados de partículas com formatos irregulares e complexos em todas as amostras.

Figura 5.3– Imagens de MEV das amostras de  $\text{TiO}_2$  obtidas a  $150^\circ\text{C}$  durante 15 min.



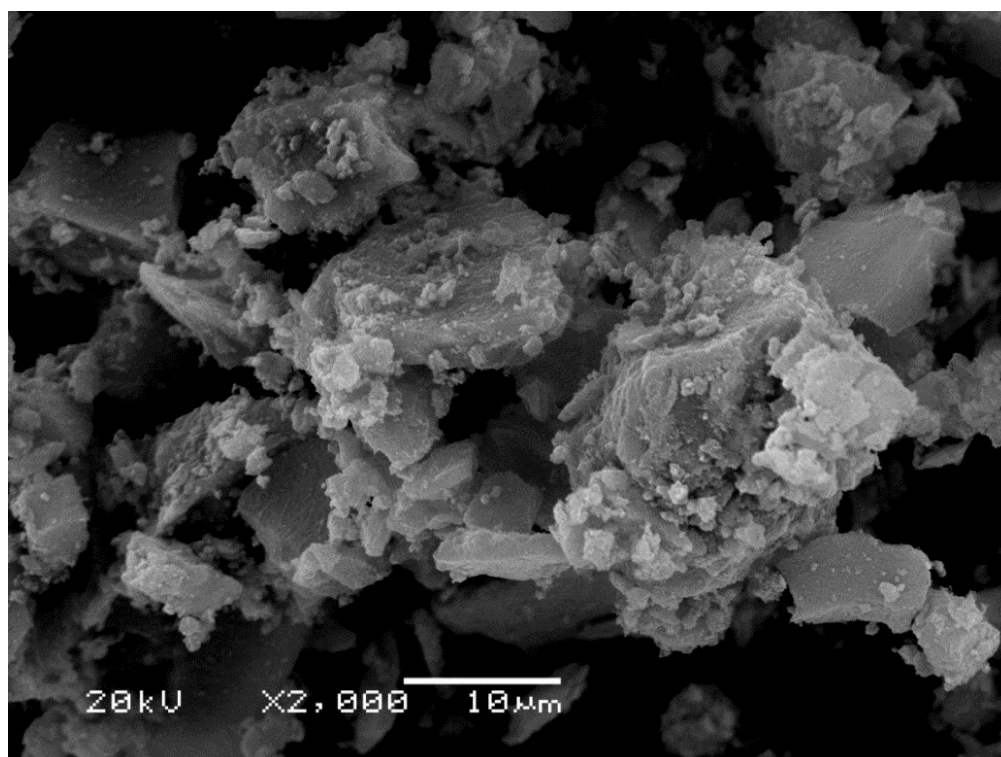
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 5.4– Imagens de MEV das amostras de  $\text{TiO}_2$  obtidas a  $150^\circ\text{C}$  durante 45 min.



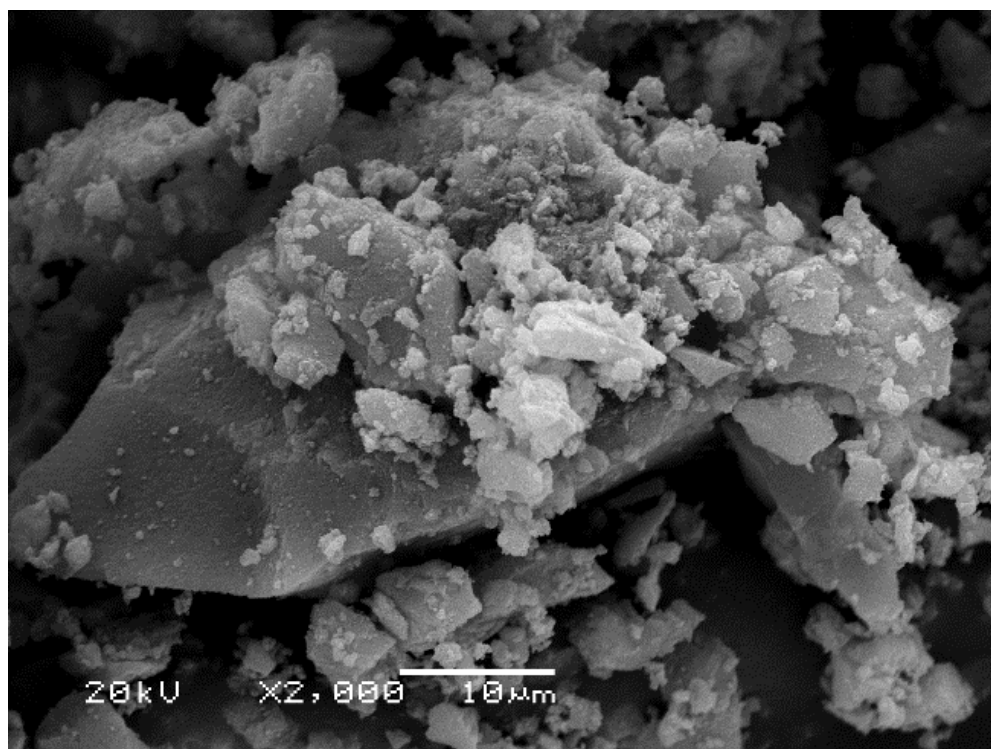
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 5.5 – Imagens de MEV das amostras de  $\text{TiO}_2$  obtidas a  $200^\circ\text{C}$  durante 15 min.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 5.6– Imagens de MEV das amostras de TiO<sub>2</sub> obtidas a 200°C durante 45 min.



Fonte: Elaborada pela autora.

A Figura 5.7 apresenta a atividade fotocatalítica das amostras de TiO<sub>2</sub> sintetizadas a 150°C e 200°C nos tempos de 15 e 45 min e do TiO<sub>2</sub> P25. De acordo com esses resultados, verifica-se que as amostras sintetizadas no presente trabalho apresentaram grande capacidade de adsorção do corante vermelho ácido 357, pois após os 15 min de teste no escuro, houve diminuição considerável da razão  $C/C_0$  em todos os experimentos realizados com os pós produzidos via rota OPM e tratamento solvotermal.

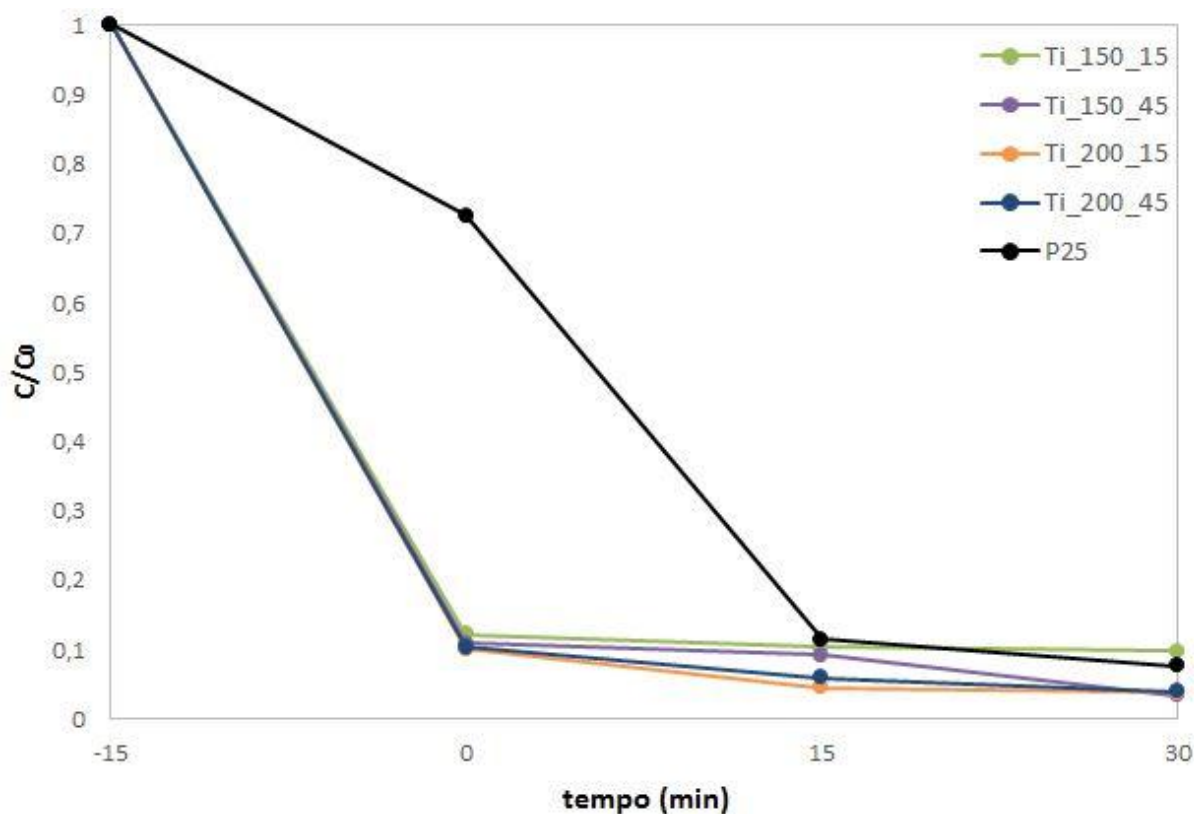
Aparentemente para a amostra sintetizada a 150°C durante 15 min de tratamento solvotermal, não foi observado atividade fotocatalítica, e por isto a remoção final do corante a partir da utilização dessa amostra se manteve em 90%. Uma possível explicação para isso está no fato de que essa amostra apresentou cristalinidade menor quando comparada com as outras e teve a maior perda de massa durante a análise termogravimétrica, indicando a presença de material orgânico e fase amorfa em sua constituição. Esse comportamento pode estar relacionado ao fato de que o tempo de tratamento solvotermal não tenha sido suficiente para converter todos os precursores em produtos cristalinos.



Conforme a literatura, a existência, mesmo que em pequenas quantidades, da fase amorfa (que possui quase nenhuma atividade fotocatalítica) em um material pode afetar de forma negativa o desempenho do catalisador, por causa dos defeitos localizados nas estruturas e superfícies de materiais amorfos. (OHTANI; OGAWA; NISHIMOTO, 1997 *apud* GARCIA, 2016).

No tempo 0 min, todas as amostras adsorveram em torno de 90% do corante, e após 30 min de fotocatalise, para as amostras que apresentaram atividade fotocatalítica, a remoção final do corante ficou em torno de 97%.

Figura 5.7– Atividade fotocatalítica e capacidade de adsorção das amostras de TiO<sub>2</sub> sintetizadas a 150°C e 200°C nos tempos de 15 min e 45 min e do TiO<sub>2</sub> P25.



Fonte: Elaborada pela autora.

A grande capacidade adsorvente das amostras sintetizadas neste trabalho pode estar associada ao fato de que o pH durante a síntese via rota OPM é extremamente baixo, com valores entre 2 – 3. Em decorrência disso, a superfície do catalisador pode estar carregada positivamente, em função do excesso de H<sup>+</sup> da solução, ou seja, a superfície pode estar protonada. Uma vez que o corante vermelho ácido 357 é do tipo aniônico, a aproximação e interação entre as moléculas do corante e a superfície do

catalisador foi favorecida pela atração entre as espécies de cargas opostas presentes em ambos.

O teste envolvendo o TiO<sub>2</sub> P25, realizado com finalidade de comparação, mostrou que o óxido comercial, apresentou capacidade de adsorção menor do que as amostras sintetizadas neste trabalho, em torno de 30%. A remoção do corante pelo TiO<sub>2</sub> P25 após 30 min de reação foi de aproximadamente 90%.

Por fim, os experimentos fotocatalíticos mostraram, de maneira geral, que o TiO<sub>2</sub> sintetizado via rota OPM e tratamento solvotermal com baixo consumo de energia, sem tratamento térmico adicional e sem dopagem com metais, apresentou grande capacidade de adsorção do corante vermelho ácido 357 e desempenho fotocatalítico na remoção do poluente, comparável com o desempenho fotocatalítico apresentado pelo TiO<sub>2</sub> P25.

## 6 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados deste trabalho, pode-se inferir as seguintes conclusões:

- Foi possível obter nanoestruturas de  $\text{TiO}_2$  na fase anatase a partir da utilização da rota OPM combinada com tratamento solvotermal assistido por micro-ondas nas temperaturas de 150°C e 200°C independente do tempo reacional;
- As amostras obtidas tiveram perda de massa máxima em torno de 10%, independente do tempo e temperatura investigados;
- A morfologia dos pós sintetizados não variou em função do tempo e da temperatura do processo;
- Todos os catalisadores sintetizados apresentaram elevada capacidade de adsorção do corante vermelho ácido 357;
- As amostras sintetizadas no presente trabalho apresentaram atividade fotocatalítica na degradação do corante vermelho ácido 357, com exceção da amostra sintetizada a 150°C durante 15 min;
- Todas as amostras sintetizadas possuíram maior capacidade de adsorção do corante vermelho ácido 357 do que o  $\text{TiO}_2$  P25.

A partir dos resultados apresentados pode-se propor como trabalhos futuros:

- Utilização de outros corantes nos processos de degradação;
- Variação do pH do meio reacional da síntese dos catalisadores para verificar mudanças na morfologia e na capacidade de degradação dos corantes.

## 7 REFERÊNCIAS

ALEMANY, L. J. *et al.* Morphological and structural characterization of a titanium dioxide system. **Materials Characterization**, v. 44, p. 271 -275, 2000.

AMAT, A. M., *et al.* Use of ozone and/or UV in the treatment of effluents from board paper industry. **Chemosphere**, v. 60, p. 1111-1117, 2005.

AVANSI JUNIOR, W. *et al.* Vanadium-doped TiO<sub>2</sub> anatase nanostructures: the role of V in solid solution formation and its effect on the optical properties. **CrystEngComm**, v. 16, p. 5021 -5027, 2014.

BAHNEMANN, W.; MUNEER, M.; HAQUE, M. M. Titanium dioxide-mediated photocatalysed degradation of few selected organic pollutants in aqueous suspensions. **Catalysis Today**, v. 124, p. 133-148, 2007.

BYRAPPA, K.; ADSCHIRI, T. Hydrothermal technology for nanotechnology. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, v. 53, p. 117-166, 2007.

CABELLO, G.; DAVOGLIO, R. A.; PEREIRA, E. C. Microwave-assisted synthesis of anatase-TiO<sub>2</sub> nanoparticles with catalytic activity in oxygen reduction. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 794, p. 36-42, 2017.

CAMARGO, E. R. *et al.* Phase evolution of lead titanate from its amorphous precursor synthesized by the OPM wet-chemical route. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 177, p. 1994-2001, 2004.

CAMARGO, E. R.; DANCINI, M. G.; KAKIHANA, M. The oxidant peroxo method (OPM) as a new alternative for the synthesis of lead-based and bismuth-based oxides. **Journal of Materials Research**, v. 29, p. 131 -138, 2014.

CAMARGO, E. R.; KAKIHANA, M. Peroxide-based route free from halides for synthesis of lead titanate powder. **Chemical Materials**, v. 13, p. 1181-1184, 2001.

CASTRO, I. A.; AVANSI JUNIOR W.; RIBEIRO, C. WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> heterostructures tailored by the oriented attachment mechanism: insights from their photocatalytic properties. **CrystEngComm**, v. 16, p. 1514-1524, 2014.

CHAN, P. Y.; EL-DIN, M. G.; BOLTON, J. R. A solar-driven UV/Chlorine advanced oxidation process. **Water Research**, v. 46, p. 5672-5682, 2012.

CHANG, J. A. *et al.* Morphological and phase evolution of TiO<sub>2</sub> nanocrystals prepared from peroxotitanate complex aqueous solution: influence of acetic acid. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 182, p. 749-756, 2009.

CHEN, X.; MAO, S. S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. **Chemical Reviews**, v. 107, p. 2891 -2959, 2007.

DA DALT, S.; ALVES, A. K.; BERGMANN, C. P. Photocatalytic degradation of methyl orange dye in water solutions in the presence of MWCNT/TiO<sub>2</sub> composites. **Materials Research Bulletin**, v. 48, p. 1845-1650, 2013.

EPLING, G. A.; LIN, C. Photoassisted bleaching of dyes utilizing TiO<sub>2</sub> and visible light. **Chemosphere**, v. 46, p. 561-570, 2002.

GARCIA, A. P. Síntese e caracterização de nanoestruturas de TiO<sub>2</sub> de alta eficiência fotocatalítica obtidas pelo método dos peróxidos oxidantes combinado com tratamento solvothermal assistido por microondas. **Tese de Doutorado**, UFRGS, Porto Alegre, 2016.

GAYA, U. I.; ABDULLAH, A. H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry reviews**, v. 9, p. 1-12, 2008.

GERVEN, T. V. *et al.* A review of intensification of photocatalytic processes. **Chemical Engineering and Processing**, v. 46, p. 781 -789, 2007.

HERRMANN, J. M. Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present application. **Topics in Catalysis**, v. 34, p. 49-65, 2005.

KOMAMENI, S. Nanophase materials by hydrothermal, microwave-hydrothermal and microwave-solvothermal methods. **Current Science**, v. 85, p. 1730, 2003.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMOURA, P. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, p. 78-82, 2002.

LAN, Y.; LU, Y.; REN, Z. Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications. **Nano Energy**, v. 2, p. 1031-1045, 2013.

MAHMOODI, N. M.; KESHAVARZI, S.; GHEZELBASH, M. Synthesis of nanoparticle and modelling of its photocatalytic dye degradation ability from colored wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 2017.

MIAO, Y.; GAO, J. Preparation of {0 1 0}-faceted anatase TiO<sub>2</sub> nanocuboids from peroxotitanium complex solution. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 196, p. 372- 378, 2012.

MOURÃO, H. A. J. L. *et al.* Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala manométrica. **Química Nova**, v. 32, p. 2181 - 2190, 2009.

NATARAJAN, S.; BAJAJ, H. C.; TAYADE, R. J. Recent advances based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from waste water using photocatalytic process. **Journal of Environmental Sciences**, 2017.

NOGUEIRA, A. E. *et al.* Synthesis and photocatalytic properties of bismuth titanate with different structures via oxidant peroxo method (OPM). **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 415, p. 89-94, 2014.

NOGUEIRA, A. E. *et al.* Visible-light photocatalysis with bismuth titanate (B<sub>12</sub>TiO<sub>20</sub>) particles synthesized by the oxidant peroxide method (OPM). **Ceramics International**, v. 41, p. 12073-12080, 2015.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. TiO<sub>2</sub>-fixed-bed reactor for water decontamination using solar light. **Solar Energy**, v. 56, n° 5, p. 471-477, 1998.

OHBA's LABORATORY HP. **Crystal structure**. Japão, 2010. il. color. Disponível em: <[http://www.geocities.jp/ohba\\_lab\\_ob\\_page/structure6.html](http://www.geocities.jp/ohba_lab_ob_page/structure6.html)>. Acesso em: 25 jun. 2017.

OHTANI, B.; OGAWA, Y.; NISHIMOTO, S.-I. Photocatalytic activity of amorphous anatase mixture of titanium(IV) oxide particles suspended in aqueous solutions. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 101 p. 3746-3752, 1997.

OU, H.; LO, S. Review of titania nanotubes synthesized via the hydrothermal treatment: Fabrication, modification, and application. **Separation and Purification Technology**, v. 58, p. 179-191, 2007.

PICCIN, J. S. *et al.* Mass transfer models for the adsorption of Acid Red 357 and Acid Black 210 by tanner y solid wastes. **Adsorption Science & Technology**, v. 35, p. 300-316, 2017.

RAUF, M. A.; ASHRAF, S. S. Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 151, p. 10-18, 2009.

SHEN, P. S. *et al.* Microwave-assisted synthesis of titanium dioxide nanocrystalline for efficient dye-sensitized and perovskite solar cells. **Solar Energy**, v. 120, p. 345-356, 2015.

SILVA, W. L. Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica de catalisadores nanoestruturados de TiO<sub>2</sub> dopado com metais. **Tese de Mestrado**, UFRGS, Porto Alegre, 2012.

SILVALINGAM, G.; NAGAVENI, K.; HEGDE, M. S.; MADRAS, G. Photocatalytic degradation of various dyes by combustion synthesized nano anatase TiO<sub>2</sub>. **Appl. Catal. B: Environmental**, v. 45, p. 23-38, 2003.

SOUZA FILHO, P. C.; SERRA, O. A. Metodologias de síntese em fase líquida para a obtenção de nanomateriais inorgânicos à base de terras raras. **Química Nova**, v. 38, p. 679-696, 2015.

TANAKA, K.; HISANAGA, T.; RIVERA, A. Effect of crystal form of TiO<sub>2</sub>, on the photocatalytic degradation of pollutants. In: Photocatalytic purification and treatment of water and air, OLLIS, D.F.; AL-EKABI, H., **Elsevier Science Publishers**, Amsterdam, p. 169-178, 1993.

TEH, C. M.; MAHOMED, A. R. Roles of titanium dioxide and ion-doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants (phenolic compounds and dyes) in

aqueous solutions: A review. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, p. 1648-1660, 2011.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. Processos oxidativos avançados. Conceitos teóricos. **Caderno Temático**, v. 3, Instituto de Química UNICAMP, Campinas/SP, 2004.

TENGVALL, P. *et al.* FT-Raman spectroscopic studies of degradation of titanium peroxy gels made from metallic titanium and hydrogen peroxide. **Journal Colloid Interface Sci.**, v. 160, p. 10, 1993.

ZHANG, J. *et al.* Carbon-coated TiO<sub>2</sub> composites for the photocatalytic degradation of low concentration benzene. **New Carbon Materials**, v. 26, p. 63-70, 2011.

ZANGENEH, H. *et al.* Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides: a comparative review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 26, p. 1-36, 2015.

WANG, W. *et al.* Preparation and characterization of nanostructured MWCNT-TiO<sub>2</sub> composite materials for photocatalytic water treatment applications. **Mater. Res. Bull.** v. 43, p. 958-967, 2008.

WANG, Y. *et al.* Review of the progress in preparing nano TiO<sub>2</sub>: an important environmental engineering material. **Journal of Environmental Sciences**, v. 26, p. 2139-2177, 2014.

WANG, Z.-C.; CHEN, J.-F.; HU, X.-F. Preparation of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> powders at near room temperature from peroxy-polytitanic acid gel. **Materials Letters**, v. 43, p. 87-90, 2000.