

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

FRANCINE RAMOS SCHEFFER

NANOESTRUTURAS DE TiO₂: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO.

Porto Alegre, 2011.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

FRANCINE RAMOS SCHEFFER

NANOESTRUTURAS DE TiO₂: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO.

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentado junto à Disciplina de ensino “Trabalho de Conclusão de Curso” do Curso de Química, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química.

Prof. Dr. Jairton Dupont

Orientador

Prof. Dr. Daniel E. Weibel

Co-orientador

Porto Alegre, 2011.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família, por possibilitar essa realização, mesmo com tantas dificuldades: Mãe e Pai, amo vocês, incondicionalmente.

Agradeço aos meus professores, Jairton Dupont e Daniel E. Weibel, pelo apoio financeiro, científico e psicológico – obrigada pelo aprendizado.

Agradeço aos meus amigos, pelos momentos de debates, suporte nas horas difíceis e pelos momentos de distração, viu.. Alinne, Val, Dessa (Thais), Diego, Harry, Jesus, Eto... essa é pra vocês.

Agradeço também aos Felipe's, que me aguentam a cada momento de surto, me acalmam e ajudam: Obrigada, vocês são muito especiais.

Agradeço à FAPERGS pelo apoio financeiro.

RESUMO

Neste trabalho, relatamos a obtenção de nanotubos e nanofibras de TiO_2 a partir do método hidrotérmico com vistas a obter-se maior fotoatividade destes materiais. Estes materiais foram caracterizados por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia no Infravermelho (IV), Espectroscopia de Refletância Difusa no Ultravioleta e Visível (DRS UV-Vis), Isotermas de adsorção e desorção de N_2 (BET). Apesar da grande controvérsia existente entre a fase cristalina obtida a partir de tal método, mostrou-se que a fase não é anatase nem rutilo, sendo assim, os *band gaps* (GAPs de energia) obtidos – NT = 3,07 eV e NF = 3,26 eV – não podem ser comparados aos valores das fases anatase e rutilo. Também mostra-se que a fase cristalina da estrutura é essencial para a atividade fotocatalítica de semicondutores, como TiO_2 . Além disso, há o indício de que tanto a recombinação do par elétron/lacuna quanto a capacidade de adsorção superficial controlam a velocidade do processo.

PALAVRAS CHAVES: dióxido de titânio, fotocatalise, geração de gás hidrogênio.

SUMARIO

1. INTRODUÇÃO	5
2. OBJETIVOS	15
3. METODOLOGIA	16
3.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS	16
3.2. SÍNTESE	16
3.3. TRATAMENTO TÉRMICO	17
3.4. CARACTERIZAÇÃO	17
3.4.1. Difração de Raios X	17
3.4.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão	18
3.4.3. BET	20
3.4.4. Espectroscopia de absorção no Infravermelho	20
3.4.5. Espectroscopia de Refletância Difusa no Ultravioleta Visível	21
3.5. APLICAÇÃO: FOTÓLISE DA ÁGUA	23
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
4.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO	25
4.2. APLICAÇÃO: FOTÓLISE DA ÁGUA	35
5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	38
6. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	39

1. INTRODUÇÃO

Desde o século passado, os combustíveis fósseis são fontes de energias muito populares, pois possuem propriedades úteis e específicas que não estão presentes em fontes chamadas não convencionais de energia como hidroelétrica, eólica, solar, etc. De acordo com a estimativa da *Energy Information Administration*, em 2005, a queima de combustíveis fósseis produziram cerca de 86% da energia mundial¹. O principal problema com os combustíveis fósseis, além de serem fontes não renováveis, é a poluição ambiental produzida pela sua utilização. Os sistemas que utilizam esse tipo de combustíveis geram um grande número de poluentes, que são emitidos ao meio ambiente como CO, CO₂, C_nH_m, SO_x, NO_x, metais pesados, cinzas (radiatividade), etc..

Levando-se em conta que, nas últimas décadas, a demanda mundial por energia aumentou, a expansão de distribuições de fontes de energia fósseis tornou-se um problema de interesse primário. O mundo tem se confrontado com crises energéticas, tanto devido a este crescimento, quanto com a instabilidade política nos países que possuem as maiores reservas. Atualmente, o uso de combustível fóssil ainda é a principal fonte de energia para as atividades industriais, totalizando cerca de 86% das necessidades energéticas totais – Figura 1 – enquanto as fontes de energia renovável suprem apenas cerca de 6%².

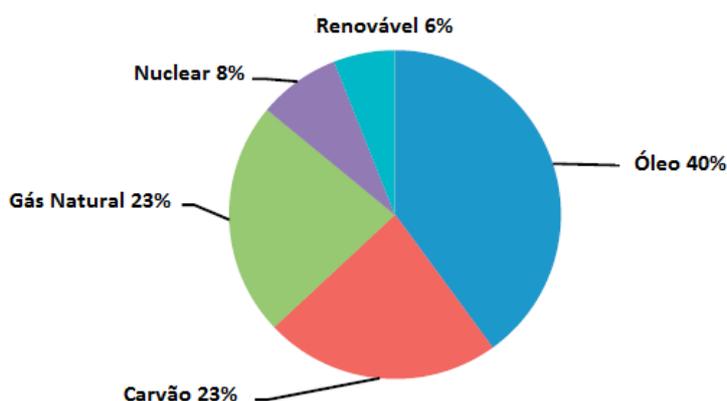


Figura 1: Estatística do consumo de fontes energéticas em 2005².

Toda essa problemática leva a busca de combustíveis renováveis como alternativa. Esses, além de sustentáveis, apresentam diversos benefícios como a redução de impactos ambientais associados à mineração, redução de emissão de gases causadores do efeito estufa, auxílio nas estratégias de gestão de resíduos sólidos, benefícios econômicos, proximidade da sustentabilidade social, etc.².

No âmbito industrial, estudos mostraram que a utilização de combustíveis alternativos nos países industrializados experimentam 20 anos de sucesso, sendo a Holanda e a Suíça os líderes mundiais na sua utilização. Os EUA vêm suprindo cerca de 20 a 70% de suas necessidades energéticas nas indústrias de cimento com derivados de fontes de energia alternativa². Diversos tipos de fontes alternativas já são aplicadas, como o óleo de peixe, por exemplo. Há estudos que mostram que ele pode ser utilizado em motores a diesel. Contudo, quando utilizado puro ou combinado com outros tipos de óleo, apresenta um aumento na taxa de emissão de NO².

Já a biomassa agrícola – que envolve casca de arroz, palha de trigo, milho, folhas e bagaços de cana-de-açúcar, etc. – é mais utilizada por países já desenvolvidos. A quantidade de resíduos de biomassa agrícola, necessária para substituir uma tonelada de carvão, varia de 1,6 a 2 toneladas, conforme o teor de água presente. Em contrapartida, as fontes de biomassa não agrícolas – subprodutos de origem animal, lodo de esgoto, lodo de papel, etc. – variam de 1,6 a 10,3 toneladas de resíduos². Analisando estes dados, podemos ver que a cadeia de abastecimento de combustíveis alternativos deve continuar sendo desenvolvida, visto que precisa-se superar desafios como a cadeia de suprimento, manutenção dos novos sistemas, barreira econômica, política e institucional. Essa busca, faz com que as células combustíveis de hidrogênio, etanol, óleos vegetais e combustíveis sintéticos comecem a despertar um grande interesse para o desenvolvimento das cidades³.

A nível acadêmico, objetivando a melhora de sistemas de energia, alguns pesquisadores têm proposto modelos para a estratégia ideal de um sistema híbrido de geração de energia renovável e de armazenamento da energia⁴. Outros pesquisadores buscam a utilização da energia solar como fonte de energia.

A energia solar é considerada, em muitas partes do mundo, uma das alternativas mais promissora e abundante das fontes de energia renováveis. Isto se deve a capacidade de se converter radiação solar em outras formas de energia, como em eletricidade – para uso imediato – conversão química – que poderá ser armazenada e utilizada posteriormente – ou convertido em calor. Além disso, o somatório da energia solar que atinge a Terra em uma hora ($4,3 \times 10^{20} \text{J}$) é superior à energia total consumida – de energia fóssil – pelo planeta em um ano ($4,1 \times 10^{20} \text{J}$)⁵.

A aplicação em conversão de calor é muito utilizada na China, onde o sistema consiste em um coletor solar térmico interligado a um tanque de armazenamento de água, através de tubulações. O desempenho térmico do sistema depende de fatores como o coeficiente térmico

de absorção da radiação solar incidente, o coeficiente de perda entre o sistema e o meio ambiente, entre outros⁶.

A conversão da energia solar em eletricidade é também muito utilizada a partir dos dispositivos de células solares (DSSCs)⁷. A DSSC é composta por uma camada porosa de nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2 - ânodo), dopada com corante – complexos que absorvem no UV-VIS – que amplia a absorção do semicondutor. Esta camada é imersa em uma solução eletrolítica, acima do qual é depositado um catalisador a base de platina (cátodo). A luz solar passa então sobre a camada do corante, excitando os elétrons, que fluem para o TiO_2 . Eles são coletados e alimentam uma carga externa. Após, são reintroduzidos no dispositivo através do eletrólito. Atualmente, a eficiência de conversão dos DSSCs é cerca de 11,2%⁸.

A fotocatalise fornece um método de armazenamento de energia solar em ligações químicas. Esta pode ser liberada posteriormente, sem a produção de subprodutos nocivos⁹. O princípio desse método é a transferência de carga que ocorre quando um semicondutor é imerso em uma solução eletrolítica. Após atingido o equilíbrio entre o nível de Fermi do eletrodo e o potencial eletroquímico do eletrólito, formam-se camadas de lacunas (buracos) no semicondutor. Os elétrons ejetados e as lacunas formadas, reagem então com o meio, conferindo assim o caráter oxidativo e/ou redutivo do semicondutor¹⁰. Sendo assim, as reações fotocatalíticas resultam da interação de fótons (com adequados comprimentos de ondas) com o semicondutor (catalisador)¹¹, sendo semelhante ao mecanismo de fotossíntese de plantas – Figura 2.

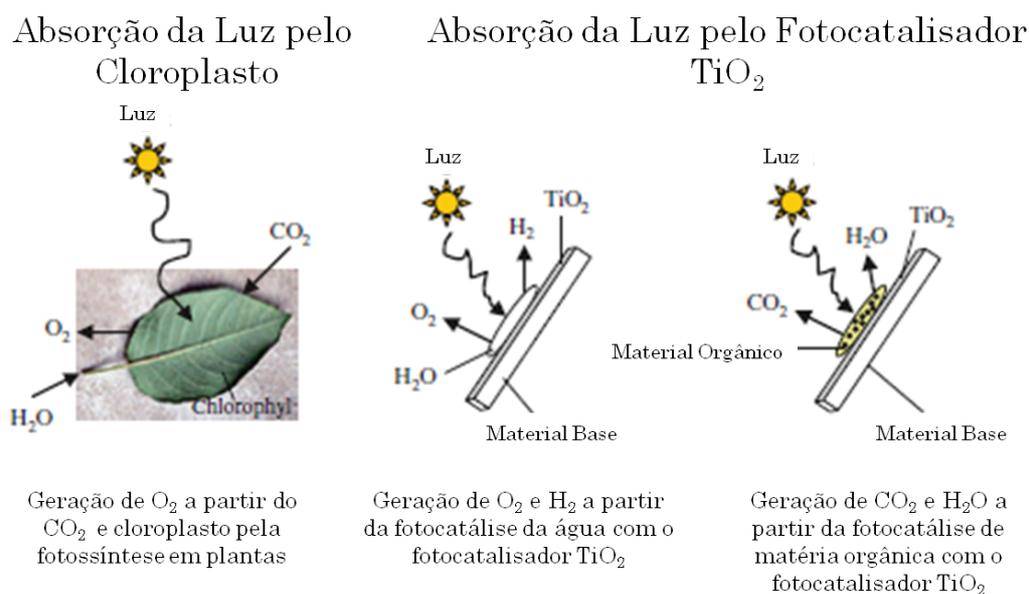


Figura 2: Comparação entre fotocatalise e fotossíntese em plantas¹².

Para obtermos um rendimento aceitável na reação fotocatalítica que deseja-se realizar, deve-se levar em conta que a escolha adequada do semicondutor é primordial para um bom rendimento. Para tal, deve-se analisar a possibilidade de formação do par elétron-lacuna (par e^-/h^+) na superfície do semicondutor, no qual, é necessário que a energia incidida ($h\nu$) seja igual ou superior ao *band gap* do semicondutor em questão¹³. Após a formação do par e^-/h^+ , o elétron (e^-) e a lacuna (h^+) podem seguir diferentes caminhos, que são esquematizados na Figura 3. Os quatro caminhos mostrados competem entre si, onde os caminhos 1 e 2 levam à recombinação do par formado seja na superfície (1) ou no volume (2) da partícula do semicondutor, não levando então à atividade fotocatalítica esperada. Já nos caminhos 3 e 4, tanto o e^- quanto a h^+ fotoinduzidos migram até a superfície do semicondutor, para então, reagir com o substrato adsorvido na superfície do mesmo. Assim, a superfície do semicondutor pode doar elétrons reduzindo o substrato (íons hidrônio em hidrogênio) – caminho 3 – ou pode receber elétrons oxidando o substrato (água em oxigênio) – caminho 4¹⁴.

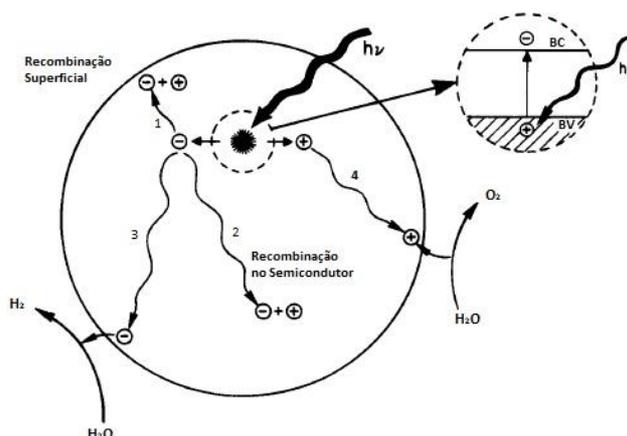


Figura 3: Excitação do Semicondutor gerando o par e^-/h^+ e algumas possíveis rotas de desexcitação¹⁴.

A segunda característica a ser analisada, é a capacidade do semicondutor de sofrer transferência de e^- fotoinduzida para a(s) espécie(s) adsorvida(s) em sua superfície, que é regida pela posição da banda de energia do semicondutor e o potencial redox do adsorbato. Para ser aceito termodinamicamente, o potencial de redução da espécie aceptora deve ser menor (mais positivo) que o potencial da banda de condução do semicondutor, enquanto o potencial de redução da espécie doadora deve ser maior (menos positivo) que o potencial da banda de valência¹⁴. Isso é esquematizado na Figura 4, que mostra o diagrama de energia potencial para reações fotocatalíticas de quebra da água na presença de um catalisador genérico (reações *water-splitting*), em meio com pH zero, com relação a um eletrodo normal de hidrogênio (ENH).

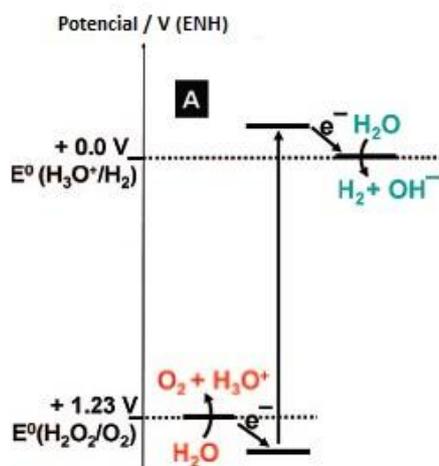
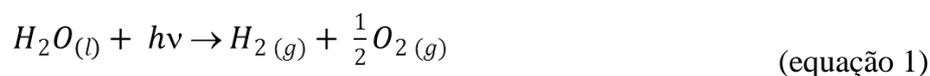


Figura 4: Diagrama de energia potencial de uma reação fotocatalítica de *water-splitting* a pH=0.

Considerando, então, tais características, surgem diversas possibilidades de semicondutores para as reações fotocatalíticas. Visto que nosso substrato de trabalho é a água, precisamos de catalisadores que abranjam a zona de energia potencial de +1,23V à +0V. Na atualidade, TiO₂, titanatos, óxido de zircônio, óxido de tântalo, tantalatos, óxidos de nióbio, etc. são os óxidos metálicos mais estudados¹⁵. Dentre os óxidos citados, o TiO₂ é largamente utilizado por ser um material básico em nosso cotidiano, além de atuar tanto em purificação ambiental como em conversão fotoquímica da energia solar¹⁶.

Os estudos sobre *water-splitting* com TiO₂ como fotocatalisador, mostraram-se possível há mais de 30 anos, com o descobrimento da divisão da água em hidrogênio (H₂) e oxigênio (O₂) a partir de reações fotoquímicas com eletrodos de TiO₂, por Fujishima e Honda¹⁷. Este trabalho foi de alta relevância, por mostrar que a oxidação da água ao oxigênio poderia ser alcançada com um potencial significativamente mais negativo, em comparação com o potencial redox padrão do par redox H₂O/O₂. Fujishima e Honda chamaram esse efeito de “oxidação eletrolítica fotossensível”, ou fotoeletrólise, e sugeriram sua aplicação para o problema de utilização da luz solar para a quebra da água em H₂ e O₂, que é extremamente importante devido ao potencial do H₂ como combustível e portador de energia¹⁸. O TiO₂ tem três fases cristalinas bem conhecidas: anatase, rutilo e brookita. A fase anatase geralmente mostra maior fotoatividade quando comparada com as demais, apesar de apresentar maior *band gap*.

A fotólise da água é dada pela reação 1:



Pode-se observar que este é um processo altamente endergônico, com uma entalpia de $\Delta H^\circ = 285,9 \text{ kJ/mol}$ e $\Delta G^\circ = 237,2 \text{ kJ/mol}$.

Durante a ativação do TiO_2 pela luz solar ou ultravioleta, dois fenômenos são induzidos simultaneamente na superfície do catalisador (Figura 5): Geração de radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$) e íons superóxidos ($\cdot\text{O}_2^-$) que conferem um forte poder de decomposição; e um alto poder de molhabilidade gerado pela superhidrofilicidade fotoinduzida (atração de moléculas de água através de grupos hidroxila)¹².

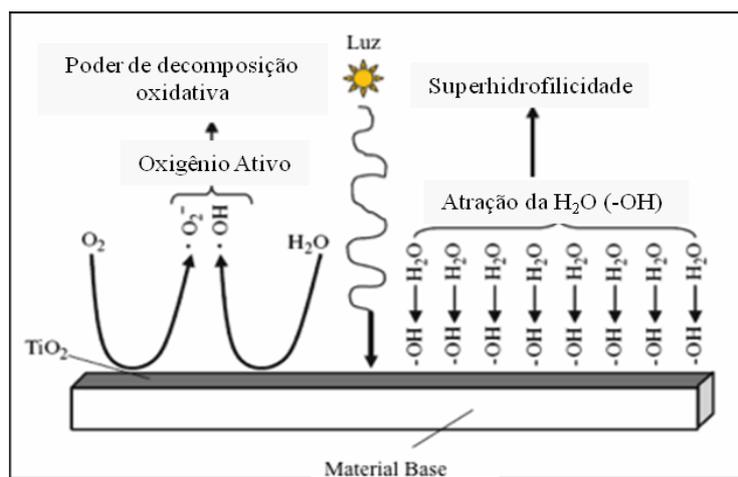


Figura 5: Fenômenos induzidos simultaneamente na superfície do catalisador TiO_2 ¹².

Em 2001, foi desenvolvido TiO_2 dopado com nitrogênio, para aumentar a absorção da luz visível para a fotocatalise¹⁹, e desde então a atenção dos cientistas têm se voltado para pesquisas deste tipo. Em nível de materiais de construção, busca-se desenvolver um maior e melhor desempenho com TiO_2 atuando como fotocatalisador – Figura 6 – com base em ambos os efeitos de poder de decomposição da água e de alta molhabilidade¹².

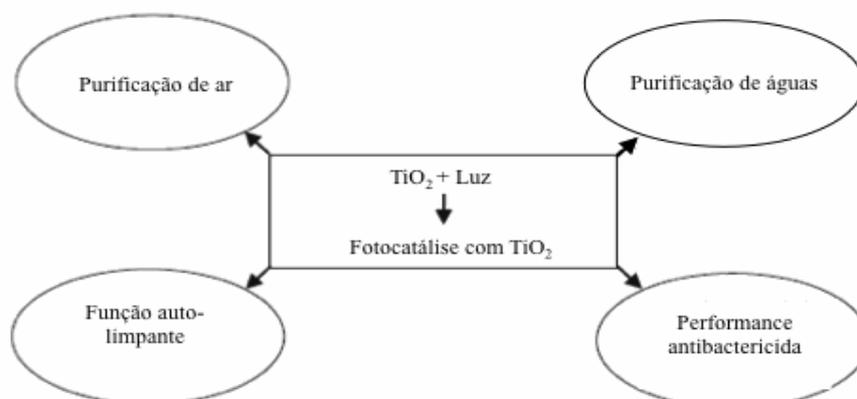


Figura 6: Funções desenvolvidas para materiais de construção a partir da fotocatalise com TiO_2 ¹².

Por esse motivo, nos últimos 20 anos, a tecnologia de fotocatalise com TiO_2 progrediu rapidamente e tornou-se muito atraente para o desenvolvimento da construção materiais como

telhas cerâmicas, concreto, vidros, tintas auto-limpantes, ou purificação de água e funções antibacterianas. Como resultado, vários materiais de construção estão sendo desenvolvidos utilizando TiO_2 ²⁰.

Na área da fotólise da água, estudos anteriores mostraram que a reação fotocatalítica gera H_2 , mas quando há presença de oxigênio – adição no meio reacional – temos geração do par e^-/h^+ no sólido (TiO_2 P25 da Degussa) mas não temos geração de H_2 . Demonstram também que a reação da quebra da água é foto-assistida pelo par e^-/h^+ ²¹. Outros estudos, mostram que pode-se suprimir a retro combinação entre o H_2 e o O_2 formados na reação fotocatalítica com adição de iodeto de sódio²² ou com adição de líquidos de sacrifício, como álcoois²³⁻²⁶, alcançando, então, rendimentos superiores aos obtidos quando a reação se dá apenas em presença de água destilada.

Até agora, os catalisadores conhecidos geram um rendimento quântico máximo de 10%, que é o limite inferior para aplicações comerciais²⁷, sendo por isso tão importante a busca por novos catalisadores ou mesmo o aperfeiçoamento dos mesmos. Infelizmente, apenas cerca de ~3 a 4% da luz solar que chega na Terra, é aproveitada pelo TiO_2 . Sendo assim, novos estudos vêm sendo realizados com o intuito de aumentar a absorção da luz visível pelo catalisador. Para tal, utiliza-se de processos de dopagem do semicondutor²⁸⁻³¹, ou mesmo diferentes rotas de síntese e estruturas^{29, 32-37}.

Com o intuito de buscar novas estruturas para o TiO_2 e verificar suas atividades fotocatalíticas, nos propusemos a realizar a síntese de Nanotubos (NTs) e Nanofibras (NFs) via método hidrotérmico^{37, 38}. Após a finalização da síntese, realizamos a caracterização dos produtos obtidos para então fazer os testes de geração de hidrogênio. Estes, serão comparados com resultados obtidos através da modificação estrutural de lâminas de titânio a partir do método de anodização, realizada em estudos anteriores²⁹.

A tabela 1 mostra um breve histórico de pesquisas realizadas sobre fotoeletrolise e fotólise da água utilizando TiO_2 como fotocatalisador. Vale a ressalva de que esta área está em grande progresso, e novos artigos vêm sendo publicados ao longo do ano.

Tabela 1: Trabalhos recentes (a partir de ~1985) sobre o uso de TiO_2 para fotoeletrolise da água. Tabela adaptada a partir da referência³⁹.

Entrada	Título do artigo	Comentários
1	<i>Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode</i>	Primeira demonstração da viabilidade das reações de quebra da água.
2	<i>The Quantum Yield of Photolysis of Water on TiO_2 Electrodes</i>	Quando uma corrente externa é aplicada obtêm-se um baixo rendimento quântico ($\sim 10^{-3}$).

3	<i>Photoelectrolysis of Water Using Semiconducting TiO₂ Crystals</i>	Mostra a necessidade da aplicação de uma corrente externa para fotoânodos de rutile.
4	<i>Photoelectrolysis of Water in Cells with TiO₂ anodes</i>	Mede-se o rendimento quântico de TiO ₂ mono e policristalino.
5	<i>A Photo-Electrochemical Cell with Production of Hydrogen and Oxygen by a Cell Reaction</i>	Emprega-se como fotoânodo p-GaP.
6	<i>Photoassisted Electrolysis of Water by Irradiation of a TiO₂ Electrode</i>	Correlaciona a resposta do comprimento de onda com o rendimento do produto e a corrente.
7	<i>Semiconductor Electrodes I. The Chemical Vapor Deposition and Application of Polycrystalline n-Type TiO₂ Electrodes to the Photosensitized Electrolysis of Water</i>	Comparação entre o comportamento de CVD e cristais de n-TiO ₂ .
8	<i>Formation of Hydrogen Gas with an Electrochemical Photo-Cell</i>	Mostra o aumento no rendimento de geração de hidrogênio ao adicionar-se ácido no compartimento do cátodo e base no compartimento do TiO ₂ .
9	<i>Hydrogen Production under Sunlight with an Electrochemical Photo-cell</i>	Formação de radicais OH na superfície do TiO ₂ , resultando num alto rendimento na degradação de poluentes.
10	<i>Photoproduction of Hydrogen: Potential Dependence of the Quantum Efficiency as a Function of Wavelength</i>	Mostra-se que os valores máximos na relação Q-E (Eficiência Quântica e Energia do fóton, respectivamente) são deslocados para fótons com menor energia e o potencial torna-se mais positivo.
11	<i>Photoelectrolysis of Water with TiO₂-Covered Solar-Cell Electrodes</i>	Estudo de uma estrutura híbrida envolvendo uma junção p-n em uma célula de Si com um filme de TiO ₂ preparado por CVD.
12	<i>Electrochemical Investigation of an Illuminated TiO₂ Electrode</i>	Estudo de filmes de TiO ₂ formados anodicamente e por plasma.
13	<i>Intensity Effects on the Electrochemical Photolysis of Water at the TiO₂ Anode</i>	Estudo da eficiência quântica a baixas intensidades de luz.
14	<i>Improved Solar Energy Conversion Efficiencies for the Photocatalytic Production of Hydrogen via TiO₂ semiconductors Electrodes</i>	Mostra que tratamento térmico de placas de Ti metálico não oferecem influência na reação.
15	<i>Near UV Photon Efficiency in a TiO₂ Electrode: Application to Hydrogen Productions from Solar Energy</i>	Mostra-se que a saturação da corrente independe do pH e é proporcional à intensidade de luz, com comprimento de onda irradiado de 365 nm e sem tensão externa aplicada.

16	<i>Novel Semiconductor Electrodes for the Photosensitized Electrolysis of Water</i>	Primeiro estudo com TiO ₂ dopado, para estender a absorção no visível.
17	<i>Photoelectrolysis of Water in Sunlight with Sensitized Semiconductor Electrodes</i>	Estudo da quebra da água com TiO ₂ dopado com íons Al ³⁺ .
18	<i>Photoelectrolysis</i>	Estudo do comportamento de TiO ₂ com diferentes orientações cristalinas (\perp e \parallel ao eixo c) e de TiO ₂ policristalino.
19	<i>The Quantum Yields of Photoelectric Decomposition of Water at TiO₂ Anodes and p-Type GaP Cathodes</i>	Estudo mais detalhado da entrada 5.
20	<i>Anomalous Photoresponse of n- TiO₂ Electrode in a Photoelectrochemical Cell</i>	Estudo sobre o comportamento das superfície da interface TiO ₂ -eletrólito.
21	<i>Na Effect of Heat Treatment on the Activity of TiO₂ Film Electrodes for Photosensitized Oxidation of Water</i>	Mostra que o tratamento térmico influencia na performance de filmes de TiO ₂ preparados pelo método anódico e pirólico.
22	<i>Preparation of TiO₂ Films as Solar Photocatalysts</i>	Preparação de filmes de TiO ₂ utilizando como base plástico de poliimida de baixo custo.
23	<i>Photoelectrochemical Behavior of TiO₂ and Formation of Hydrogen Peroxide</i>	Estudo da redução de O ₂ para H ₂ O ₂ .
24	<i>Photodeposition of Water over Pt/TiO₂ Catalyst</i>	Emprego de TiO ₂ (pó) dopado com platina.
25	<i>Photocatalytic Decomposition of gaseous Water over TiO₂ and TiO₂- RuO₂ Surfaces</i>	Decomposição da água gasosa a T ambiente com TiO ₂ e TiO ₂ dopado com óxido de Rutênio.
26	<i>Photoelectrolysis of Water with Natural Mineral TiO₂ Rutile Electrodes</i>	Comparação de atividade entre amostras naturais de TiO ₂ com e sem dopagem de ferro.
27	<i>Models for the Photoelectrolytic Decomposition of Water at Semiconducting Oxide Anodes</i>	Apesar do título ser geral, o trabalho foca no estudo da interface TiO ₂ -eletrólito.
28	<i>Photosynthetic Production of H₂ and H₂O₂ on Semiconducting Oxide Grains in Aqueous Solutions</i>	Observação da formação de peróxido de hidrogênio em fotólise de suspensões de TiO ₂ .
29	<i>Influence of pH on the Potential Dependence of the Efficiency of Water Photo-oxidation at n- TiO₂ Electrodes</i>	Estudo da dependência do rendimento quântico com o pH da solução em reações de foto-oxidação.
30	<i>Photocatalytic Water Decomposition and Water-Gas Shift Reactions over NaOH-Coated, Platinized TiO₂</i>	Emprego de TiO ₂ (pó) dopado com platina com revestimento de NaOH.
31	<i>Photosensitized Dissociation of Water using Dispersed suspensionso n-Type Semiconductors Electrodes</i>	Estudo da atividade do TiO ₂ e SrTiO ₃ , usando EDTA como doador e Fe ³⁺ como acceptor de elétrons, para a redução e oxidação da água.

32	<i>Photocatalytic Hydrogen Evolution from an Aqueous Hydrazine Solution</i>	Estudo da evolução de H ₂ e N ₂ a partir da fotólise de uma solução de hidrazina com TiO ₂ platinizado como catalisador.
33	<i>Conditions for Photochemical Water Cleavage. Aqueous Pt/TiO₂ (anatase) Dispersions under Ultraviolet Light</i>	Estudo da atividade fotocatalítica de suspensões de TiO ₂ platinizado.

2. OBJETIVO

Investigar a influência da estrutura nanométrica de dióxido de titânio nas propriedades fotocatalíticas de quebra de água.

Para tanto foram sintetizados Nanotubos e Nanofibras de dióxido de titânio a partir do método hidrotérmico assim como a caracterização do produtos preparados via análises de superfícies – Difração de Raios X, Microscopia eletrônica de Transmissão, Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ – Espectroscopia de absorção no Infravermelho e Espectroscopia de refletância Difusa no Ultravioleta visível. Seguido de testes para a determinação da atividade fotocatalítica dos produtos sintetizados via fotólise da água (*Water-splitting*).

3. METODOLOGIA

3.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS:

Todos os solventes e reagentes usados foram obtidos de fontes comerciais: Precursor Aeroxide[®] TiO₂ P25 da Degussa, lote 4167012498; Hidróxido de sódio P.A. da Impex; Ácido Clorídrico 37% P.A. da Fmaia; Álcool Metílico P.A. da Nuclear.

3.2. SÍNTESE DAS NANOESTRUTURAS:

A Figura 7 mostra o processo de síntese das nanofibras e nanotubos. Em um reator de aço inoxidável de 300mL de capacidade, revestido internamente com teflon, coloca-se 3g de TiO₂ (P25-Degussa) e 200mL de uma solução 9 mol/L de NaOH. A mistura é então agitada por cerca de 24 horas, em banho de silicone a 130°C e 180°C para formação dos nanotubos e das nanofibras, respectivamente. A temperatura é controlada por um termopar inserido numa cavidade específica da tampa do reator. Após alcançar a temperatura ambiente, lava-se com uma solução de HCl 0,1mol/L em um funil de vidro sinterizado, até neutralizar o pH do filtrado. O sólido é então lavado com água destilada e seco sob vácuo.

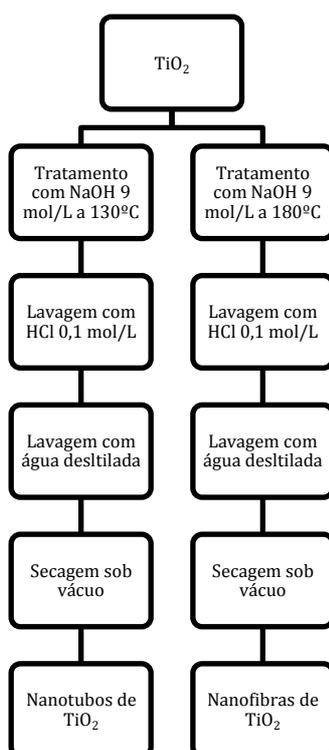


Figura 7: Processo de preparação das nanoestruturas^{37, 38}.

3.3. TRATAMENTO TÉRMICO:

Com o objetivo de obter estruturas com maior porosidade e maior percentual da fase anatase³³, foi realizado o tratamento térmico das amostras a 400°C por 3h, em atmosfera ambiente, com uma rampa de aquecimento de 20°/min.

3.4. CARACTERIZAÇÃO:

Os métodos para caracterizar as nanoestruturas sintetizadas foram: DRX, TEM, BET, IV e DRS UV-Vis.

3.4.1. Difração de Raios X (DRX):

Para compreender o porque do uso da DRX, é necessário o entendimento de que sólidos cristalinos possuem pontos bem determinados em sua geometria 3D (*lattice points*), isto é, existe simetria entre a disposição e a periodicidade dos átomos, íons ou moléculas que o compõem. Sendo assim, o difratograma de raios X é o resultado do espalhamento dos raios X bombardeados na amostra, que ao atingirem o material podem ser espalhados elasticamente (sem perda de energia pelos elétrons de um átomo). O fóton de raio X emitido muda sua trajetória após a colisão com o elétron, mantendo no entanto, mesma fase e energia do fóton incidente, assim, pode-se dizer que cada elétron atua como centro de emissão de raios X.

Se os átomos que geram este espalhamento estiverem arranjos de forma a gerar uma estrutura cristalina, pode-se verificar que as relações de fase entre os espalhamentos tonam-se periódicas e que efeitos de DRX podem ser observados em vários ângulos. Então, ao considerarmos dois ou mais planos da estrutura cristalina, as condições para que ocorra a DRX dependem da diferença de caminho percorrida pelos raios X e o comprimento de onda da radiação incidente. Tal condição é expressa pela Lei de Bragg, $n\lambda = 2d \sin \theta$, na qual λ corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente, “ n ” a um número inteiro, “ d ” à distancia interplanar para o conjunto de planos hkl (índice de Miller) da estrutura cristalina e θ ao ângulo de incidência dos raios X – Figura 8.

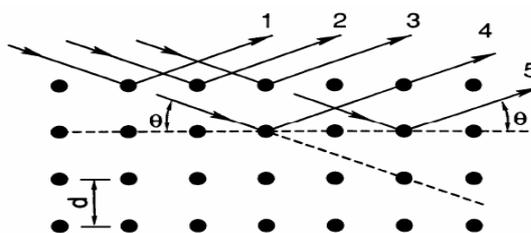


Figura 8: Figura esquemática da Difração dos raios X.

Já a intensidade difratada depende principalmente do número de elétrons no átomo, sendo assim, ela será distinta para os diversos planos da estrutura cristalina devido às diferentes densidades de átomos (ou elétrons) presentes nos mesmos – distribuição de átomos no espaço. Portanto, usa-se a DRX para elucidar a estrutura cristalina de sólidos.

Para a análise de sólidos, a amostra é colocada em um capilar, que é posicionado no centro da câmara, sobre o qual é focalizado o feixe de raios X. A partir da amostra, cones de difração dos raios X são gerados e uma parcela destes, sensibiliza um filme fotográfico posicionado na parede interna da câmara, possibilitando a coleta de raios X desde 0° a praticamente 180° , em termos de 2θ . Esta é a chamada câmara de Debye-Scherrer⁴⁰.

O difratograma obtido é então plotado, e realiza-se a identificação dos picos gerados. Calcula-se a intensidade relativa de cada pico, frente ao de maior intensidade, e então busca-se a estrutura a partir do banco de dados disponibilizado pela ICDD (*International Center for Diffraction Data*). A identificação é feita pela impressão digital da estrutura cristalina, ou seja, os valores de 2θ . Quanto mais próximos estes valores, maior a certeza da estrutura.

No presente trabalho, as análises de DRX foram conduzidas em um Goniômetro tipo D500 da Siemens. As condições de análise foram: irradiação $K\alpha$ do Cobre e tensão de 40 kV/mA. Os difratogramas obtidos foram por contagens com intervalo de varredura de 5 a 90° , com incremento de $0,05^\circ$.

3.4.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET):

Os microscópios eletrônicos de transmissão são capazes de alcançar resolução atômica, se tornando amplamente disponível a partir de 1990 com o desenvolvimento de emissores de campo Schottky, que são capazes de fornecer um feixe de elétrons finamente focalizado e estável. Este fato transformou a MET em uma ferramenta amplamente utilizada na investigação da metrologia de semicondutores. Seu alto poder de resolução espacial e caracterização física é cada vez mais requerido, uma vez que os dispositivos estão se tornando

cada vez menores – transistors – e a pesquisa na área de nanotecnologia têm tido um forte crescimento.

Um microscópio eletrônico de transmissão consiste de uma fonte (feixe de elétrons) e um conjunto de lentes eletromagnéticas, que controlam o feixe, encerrados em uma coluna evacuada com uma pressão cerca de 10^{-5} mm Hg – Figura 9. Eles possuem cinco ou seis lentes magnéticas, além de várias bobinas eletromagnéticas de deflexão e aberturas localizadas ao longo do caminho do feixe eletrônico.

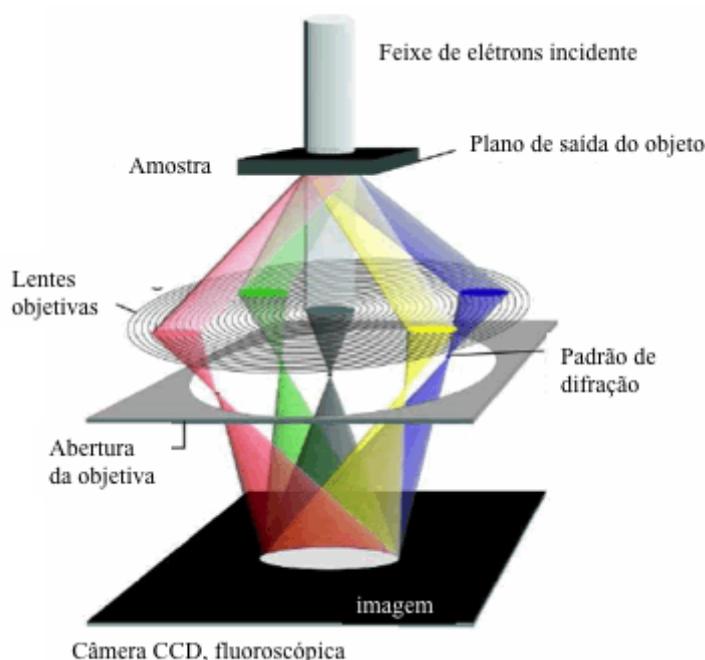


Figura 9: Figura esquemática do trajeto do feixe de elétrons num MET⁴¹.

A fonte consiste num filamento metálico que, pelo efeito Joule, se torna incandescente. Este filamento é inserido num campo elétrico no qual os elétrons emitidos são atraídos para um alvo – que tem seu centro perfurado – devido à diferença de potencial (50 a 100kV) gerada entre ele e o filamento (cátodo), permitindo assim uma alta velocidade de deslocamento para os elétrons. As lentes projetoras produzem, então, um feixe paralelo e de suficiente intensidade incidente na superfície da amostra. Os elétrons saem da amostra pela superfície inferior com uma distribuição de intensidade e direção controladas principalmente pelas leis de difração impostas pelo arranjo cristalino dos átomos na amostra. Em seguida, a lente objetiva forma a primeira imagem desta distribuição angular dos feixes eletrônicos difratados. Após este processo, as lentes restantes aumentam a imagem ou diagrama de difração para futura observação na tela ou na chapa fotográfica⁴¹.

As amostras para análise de MET foram feitas com acetona, pois era o que formava uma suspensão mais homogênea dos NTs e NFs. Em 1 mL de acetona, colocou-se uma alíquota de

amostra, e foi deixado então em ultrassom por 10 minutos. A suspensão foi então diluída – quando necessária – para não supersaturar o *grid* a ser analisado. Este foi do tipo *holey carbon coated* (filme de carbono perfurado) da marca *SPI Supplies*. Após a preparação da amostra, estes foram, então, colocados em um dessecador sob vácuo até a data da análise. As imagens foram realizadas no Microscópio Eletrônico de Transmissão JEOL JEM 1200 ExII com velocidade de aceleração de 120kV, do Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS.

3.4.3. BET:

A área superficial de um sólido por unidade de massa pode ser determinada pelo método BET, que recebeu esse nome em homenagem aos cientistas Brunauer, Emmett e Teller⁴². Tal método consiste na determinação do volume de gás adsorvido em uma monocamada, a partir da sua isoterma de adsorção física. Essa isoterma é obtida à temperatura de ebulição do gás, e relaciona a quantidade de gás adsorvido em equilíbrio com sua pressão de vapor ou concentração na fase gasosa.

Pode-se explicar o método BET através da teoria das multicamadas, em que o equilíbrio que se estabelece entre a fase gasosa e a fase adsorvida conduz a uma distribuição de porções da superfície cobertas por um número de moléculas que pode variar de zero a infinito, sendo essa distribuição uma função da pressão de equilíbrio. Considera-se que a formação das multicamadas é equivalente à condensação de adsorvato líquido sobre a superfície. O gás mais utilizado para essa determinação é N₂, porém, Ar e He também podem ser utilizados.

A BET também é indicada para determinação da distribuição de tamanho e de volume de poros em materiais mesoporosos. Os dados são obtidos também a partir de isotermas de adsorção-desorção do gás, porém o tratamento dos dados ocorre pelo método BJH⁴³, já que considera-se que os poros são capilares.

Neste trabalho, aproximadamente 150 mg de cada amostra foram degaseificados no sistema de preparação de amostras *Micromeritics Prep 061*, onde ficou sob vácuo a 150°C. As isotermas de adsorção-desorção de nitrogênio foram determinadas utilizando o equipamento *Micromeritics Tristar II 3020 V1.01 – Surface area and porosity*.

3.4.4. Espectroscopia de absorção no Infravermelho:

A espectroscopia IV é uma técnica importante de determinação da estrutura molecular. Ela se baseia na propriedade que determinadas moléculas possuem de absorver radiações eletromagnéticas na região do infravermelho, que compreende as radiações com comprimento de onda na faixa de 0,78 a 2,5 μm . Quando absorvida pela amostra, a radiação IV converte-se em energia de vibração e energia de rotação molecular, originando um espectro de vibração-rotação que normalmente aparece como uma série de bandas. As posições das bandas são apresentadas em número de onda ($1/\lambda$) e sua intensidade em transmitância (T) ou absorbância (A) – onde $A = \log_{10}(1/T)$.

Tais vibrações moleculares podem ocorrer por deformações axiais e deformações angulares, nos quais a vibração de deformação axial corresponde ao movimento ao longo do eixo de ligação e a deformação angular a variações nos ângulos de ligações. Sempre que as vibrações resultarem em variação no momento dipolar da molécula, poderá ser observado o espectro vibracional no IV⁴⁴.

Para a análise de espectroscopia IV das amostras, foi utilizado o espectrofotômetro Alpha-P da Bruker, onde a alíquota analisada é o produto bruto em sua forma original.

3.4.5. Espectroscopia de refletância difusa no Ultravioleta Visível (DRS UV-VIS):

Sabendo que a luz não consegue penetrar amostras sólidas (opacas), pois ela é refletida na sua superfície, vê-se a impossibilidade em realizar a análise tradicional de UV-Vis. Sendo assim, utiliza-se um sistema em que a luz incidente se espalha em direções diferentes ao colidir com a superfície da amostra (reflexão difusa) – Figura 10.

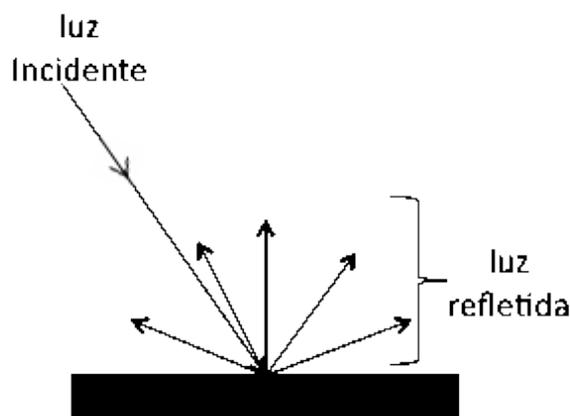


Figura 10: Figura esquemática da reflexão difusa⁴⁵.

No DRS UV-Vis, a refletância da amostra é obtida a partir da equação 1. Isto é possível pois a intensidade da luz incidente é calibrada, e a intensidade da luz refletida é

obtida a partir da análise de um padrão cujas propriedades são conhecidas – usualmente BaSO_4 ⁴⁶.

$$r_{am} = \frac{I_{am}}{I_{bra}} \times r_{bra} , \quad (\text{equação 1})$$

Onde: r_{am} é a refletância da amostra;

I_{am} e I_{bra} são as intensidades da amostra e da luz refletida pelo branco, respectivamente;

E r_{bra} é a refletância do branco.

Quando se utiliza o sistema de integração de esferas, a medição é realizada com a colocação da amostra na frente da janela de luz incidente, e concentrando a luz refletida a partir da amostra sobre o detector utilizando uma esfera revestida interiormente com sulfato de bário. O valor obtido se torna a refletância (refletância relativa) com respeito à refletância da placa de referência branca padrão, que é considerado como sendo de 100%. Quando a luz é dirigida contra a amostra em um ângulo de 0° , a luz refletida specularmente na esfera de integração sai e não é detectada. Como resultado, apenas a luz difusa refletida é medida. Modelos de integração de esferas com diferentes ângulos de incidência estão disponíveis, possibilitando a medição tanto da refletância specular quanto da refletância difusa⁴⁵.

Esta técnica é muito utilizada para obter a estrutura das bandas (ou níveis de energia molecular) nos materiais. O modelo mais utilizado para a interpretação dos dados obtidos a partir do espectro de refletância é a Teoria Kubelka-Munk, a partir da qual se obtêm a Função de remissão de Kubelka-Munk é dada pela equação 2.

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{k}{s} \quad (\text{equação 2})$$

Onde: $F(R_\infty)$ é a refletância da amostra;

k é a constante de absorção;

E s é o coeficiente de espalhamento.

Sendo assim, pode-se estimar o valor do *band gap* (banda proibida) do semiconductor plotando a raiz quadrada da função de Kubelka-Munk – $\sqrt{F(R_\infty)}$ – pela energia de excitação do fóton emitido. Ao traçar uma reta linear no gráfico obtido, o valor que intercepta o eixo das ordenadas – eixo E (eV ou nm) – é a estimativa do *band gap* – Figura 11⁴⁷.

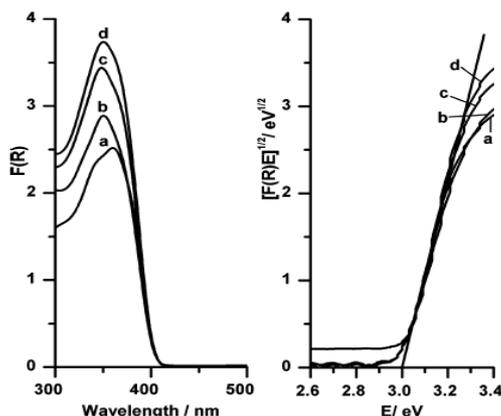


Figura 11: Exemplo da obtenção do *band gap* a partir de DRS UV-Vis. Espectro de DRS UV-Vis de TiO_2 nanocristalino obtido por hidrólise térmica a 200°C à esquerda e o *plot* da função Kubelka-Munk modificado à direita⁴⁷.

Para a análise de espectroscopia UV os produtos foram macerados juntamente com sulfato de bário seco e pastilhado em um porta amostras específico para análises de UV-Vis por refletância. As análises foram conduzidas no espectrofotômetro UV-2450 com porta amostra ISR 240-A, ambos da Shimadzu (*ISR 240-A Integrating Sphere Attachment*) (Figura 12).

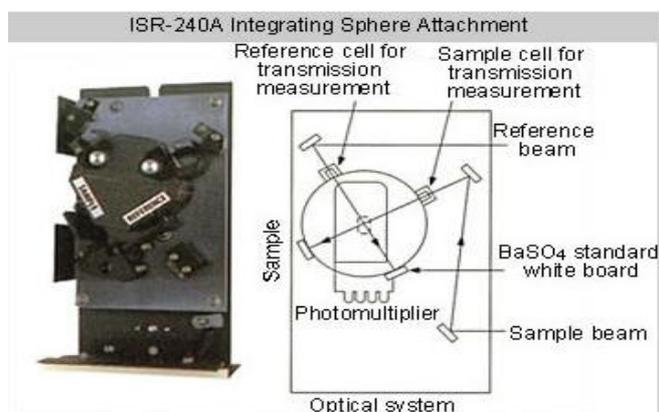


Figura 12: Esfera de integração ISR 240-A da Shimadzu⁴⁵.

3.5. APLICAÇÃO: FOTOCATÁLISE

Os testes fotocatalíticos foram realizados em um reator de teflon de 500 mL com uma janela de quartzo, uma lâmpada de alta pressão de Hg/Xe de 150 W operando a aproximadamente 130W (corrente de 9A) – Figura 13. A solução fotocatalítica foi uma solução aquosa de 11,11% de metanol²⁹.

Pesou-se em torno de 0,2550g de catalisador e adicionou-se 50mL de metanol e 400mL de água destilada, mantendo um volume de 50mL livre pois o volume de gases a ser

obtido é muito pequeno. Manteve-se a suspensão sob agitação constante durante o tempo de fotólise (seis horas), e acompanhou-se a evolução de H_2 através de alíquotas de $100 \mu L$ analisadas por cromatografia gasosa. A quantificação foi realizada no cromatógrafo CG Agilent, com uma coluna empacotada *Molecular Sieve 5A*.

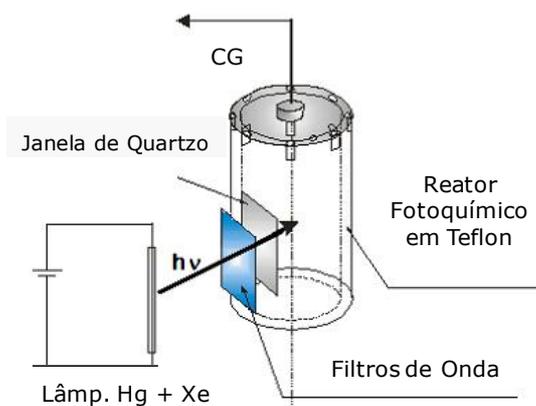


Figura 13: Desenho esquemático do reator fotoquímico.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO

Ao misturar o precursor P25 com a solução de NaOH 9 mol/L, obtêm-se uma dispersão. Ao abrir o reator (após transcorrido o tempo de reação - ~24 h) observa-se que a dispersão se transforma em um aglomerado branco. Após passar pela lavagem com HCl 0,1 mol/L até a neutralização do filtrado e com água destilada, o produto desaglomera-se, tonando-se um pó branco com aspecto molhado.

Faz-se a secagem com vácuo, e após extrair todo o solvente obtêm-se os NTs e as NFs com aspecto de um pó branco finamente dividido. Estas amostras são separadas em duas frações: uma a ser analisada em sua forma bruta (NT e NF sem TT), e outra a sofrer calcinação (TT) e então ser analisada (NT e NF com TT). Esperava-se obter a fase anatase (82%) a partir do TT aplicado, mas pode-se observar claramente que o tempo, temperatura e rampa de aquecimento exercem uma forte influência na cristalinidade a ser obtida. (REF)

Ao tratar P25, quanto maior a temperatura de calcinação utilizada, maior é o pico da fase rutilo e menor o da fase anatase, como pode ser observado na tabela 2.

Tabela 2: Percentual das fases cristalinas anatase e rutilo, obtidas com diferentes temperaturas de calcinação (TT) do TiO₂ P25³³.

Catalisador*	Fração de anatase (%)	Fração de rutilo (%)
TiO ₂ (sem TT)	83	17
TiO ₂ (200)	82	18
TiO ₂ (300)	82	18
TiO ₂ (400)	82	18
TiO ₂ (500)	76	24
TiO ₂ (600)	11	89
TiO ₂ (700)	0	100

* Os valores entre parênteses representam as temperaturas de TT.

Porém, as condições para realizar TT de NTs e NFs de TiO₂ não são correspondentes às do TT de P25. Conforme estudos anteriores, para obtenção da fase cristalina anatase – como fase majoritária – em NTs e NFs é necessário realizar um TT a 700°C por 4h em presença de ar, enquanto o TT a 400°C por 4h (TT realizado nas amostras) fornece a fase TiO₂-B^{48, 49}. Sendo assim, os resultados obtidos foram de acordo com a literatura.

A Tabela 3 mostra os valores obtidos de 2θ para as nanoestruturas sintetizadas, e para o precursor (P25). Podemos notar a partir dos difratogramas obtidos (Figuras 14 a 18) que a amostra de precursor tem seus deslocamentos bem definidos da fase rutilo ($2\theta = 25,5$) e anatase ($2\theta = 27,4$), confirmando sua cristalinidade (anatase/rutilo $\cong 80/20$)³³ enquanto o mesmo não ocorre para os produtos sintetizados.

Tabela 3: Comparação das estruturas cristalinas dos produtos obtidos.

Amostra	Valores de 2θ								
P25			25,3	27,4		37,85			
NT sem TT	9,4		24,3	28,4				48,4	62,8
NT com TT	10,5		25,2	29,4		37,9		48,08	62,7
NF sem TT	10,5	13,8	24,8		32,7		43,26	48,18	
NF com TT		14	24,88	29,00	33,4		44,2	48,3	62,03

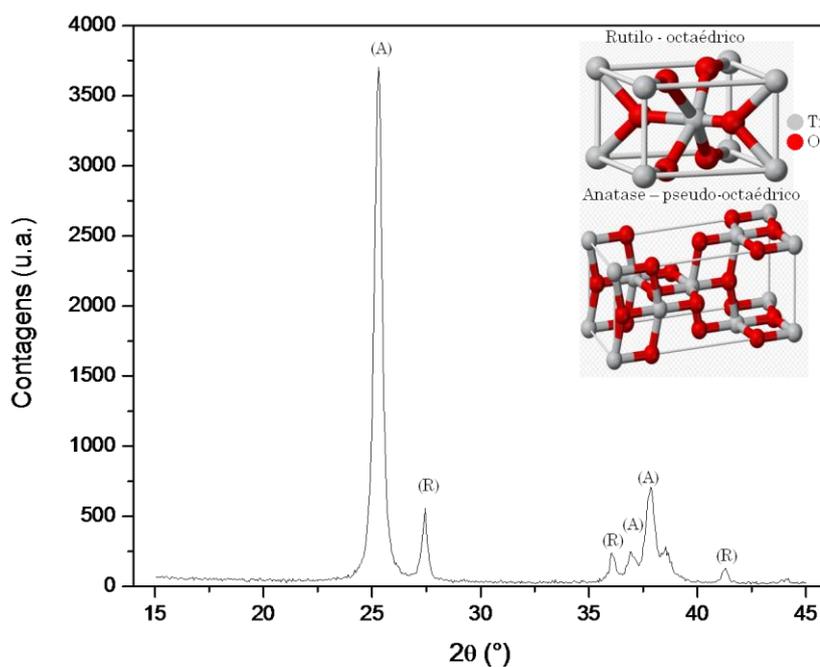


Figura 14: Difratograma do precursor P25. Indexadas as fases cristalinas Anatase e Rutilo.

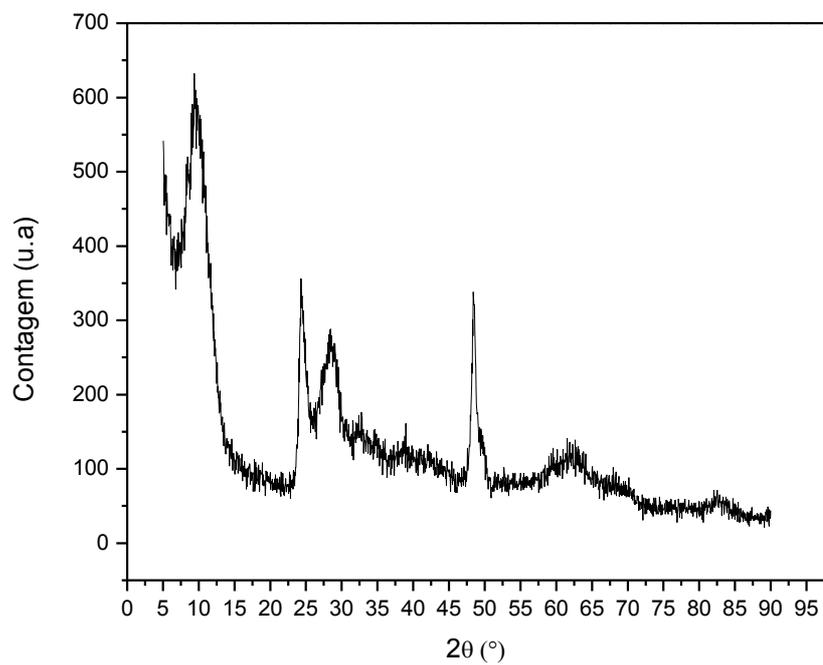


Figura 15: Difratoograma dos Nanotubos sem tratamento térmico.

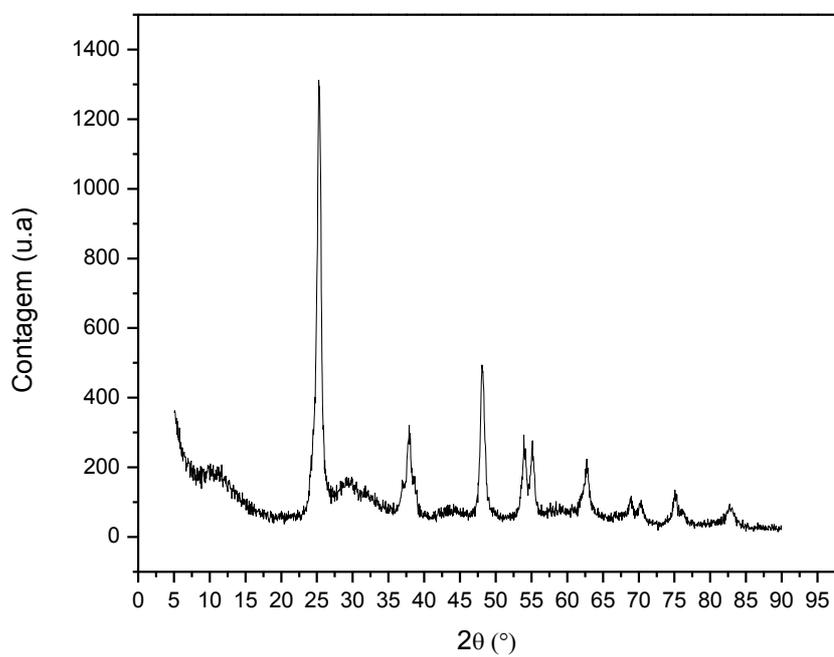


Figura 16: Difratoograma dos Nanotubos com tratamento térmico.

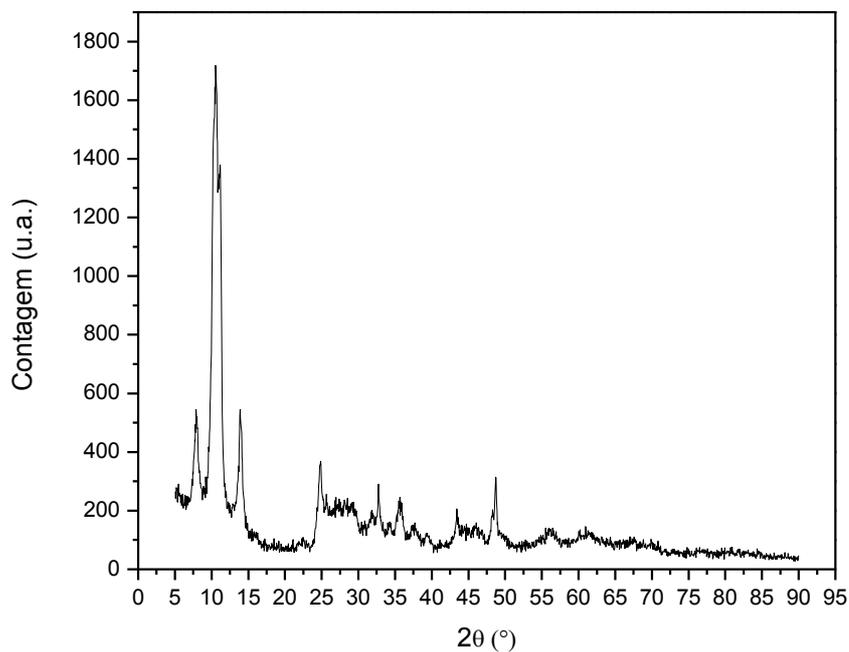


Figura 17: Difratoograma das Nanofibras sem tratamento térmico.

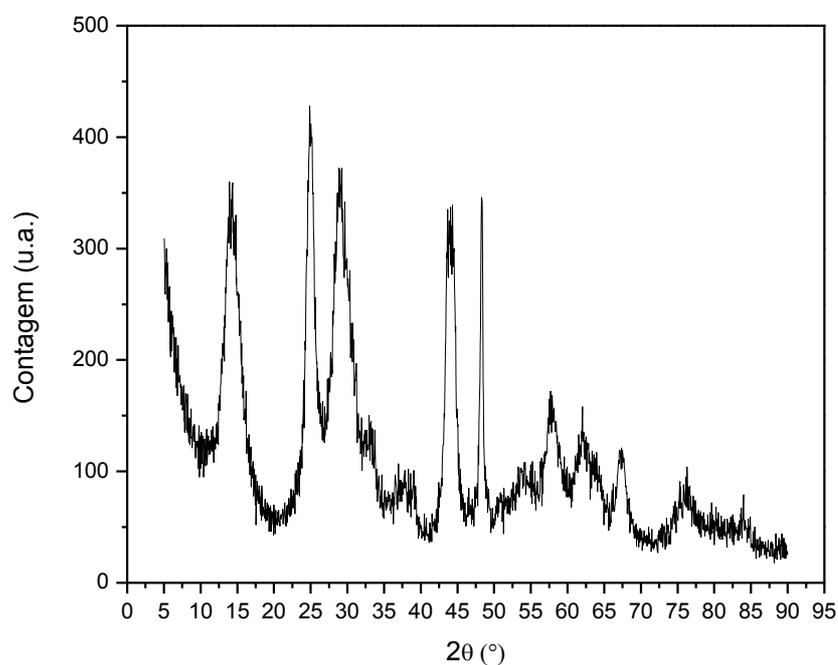


Figura 18: Difratoograma das Nanofibras com tratamento térmico.

É possível concluir, a partir dos difratogramas, que as amostras de NT sem TT aparentemente apresentam fase cristalina lepidocrocita ($H_xTi_{2-x/4}\square_{x/4}O_4 \cdot H_2O$) – Figura 19 –

com simetria ortorrômbica, onde □ indica uma vacância³⁷. A base de dados do ICDD (JCPDS), não possibilitou a identificação da fase cristalina da amostra de NT sem TT.

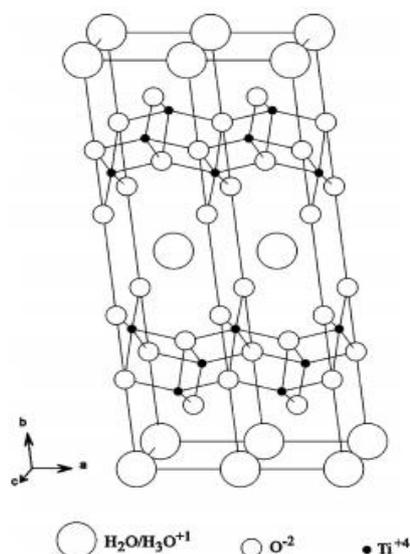


Figura 19: Provável estrutura cristalina dos Nanotubos brutos – Lepidocrocita.

Já para os NT que sofreram TT, a fase cristalina encontrada é TiO_2 brookita (PDF # 761937) e não anatase, como esperado (Figura 20).

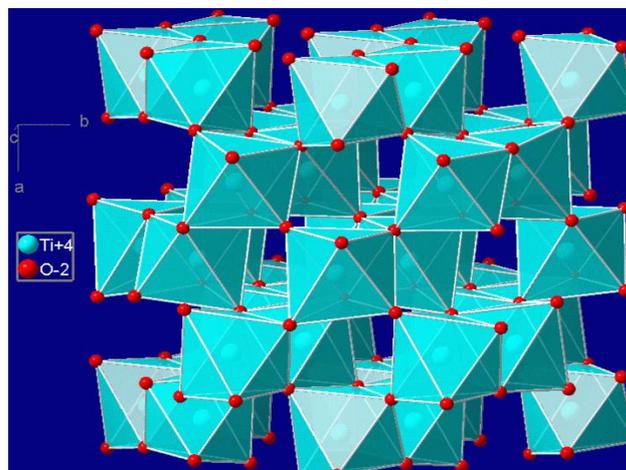


Figura 20: Estrutura cristalina dos Nanotubos após sofrerem calcinação: Brookita.

Os difratogramas das amostras de NFs foram inconclusivos na base de dados JCPDS, assim como para os NT sem TT. Porém, ao analisarmos seus valores de 2θ , podemos supor que sua fase cristalina seja ácido pentatitânico ($\text{H}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$) com célula unitária monoclinica, com base em resultados obtidos por Armstrong et al.⁵⁰ – Figura 21.

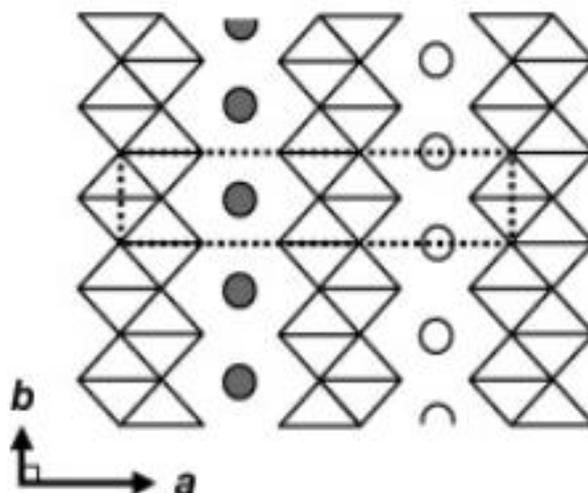


Figura 21: Estrutura cristalina das Nanofibras brutas: ácido pentatânico

Após sofrer TT, sua fase cristaliza se modifica para $\text{TiO}_2\text{-B}$ monoclínica, seguindo o descrito na literatura³⁷.

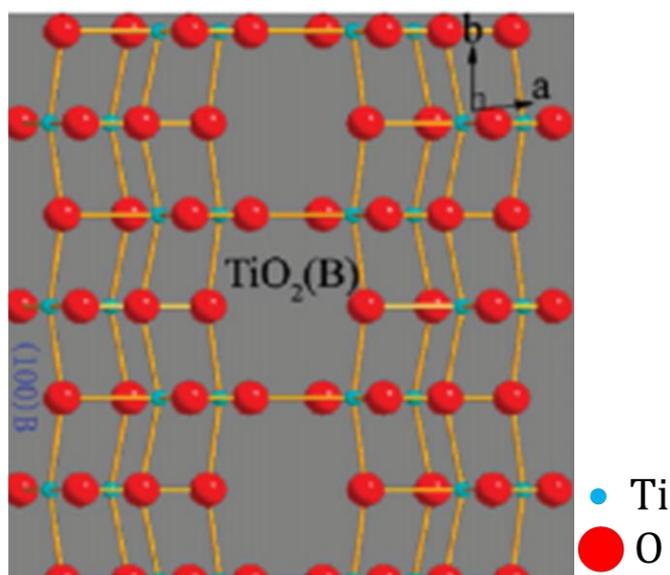


Figura 22: Após a calcinação, as nanofibras modificam sua estrutura cristalina para $\text{TiO}_2\text{-B}$.

Sendo assim, o que podemos afirmar é que a síntese de nanocompostos de TiO_2 a partir do método hidrotérmico, não fornece fases cristalinas bem definidas. A provável causa é a influência que cada componente da síntese exerce (temperatura, tempo e concentração de base no meio reacional)⁵¹.

A Figura 23 mostra que as NFs foram sintetizadas com sucesso, sendo bem dispersas e bem formadas. Os comprimentos são diversos, indo de 0,5 a 1,6 μm , já o diâmetro se comporta de uma forma mais linear, sendo uma média de 100 nm.

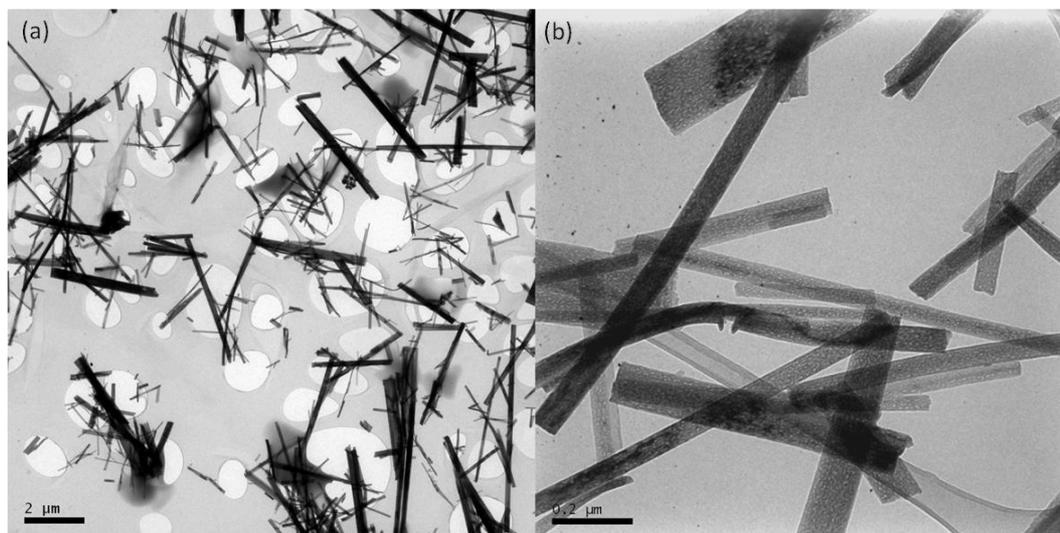


Figura 23: Micrografia das NFs de TiO₂ com magnificação (a) de 7,5x e (b) de 100x.

Apesar dos NTs terem sido sintetizados com sucesso, eles se apresentam aglomerados mesmo após 10 minutos em ultrassom. Seus comprimentos também são variáveis, podendo ser resultado da quebra do tubo ou pela união de mais de um NT. O comprimento médio fica em torno de 100 nm e seu diâmetro externo em torno de 10 nm, como pode ser observado na Figura 24.

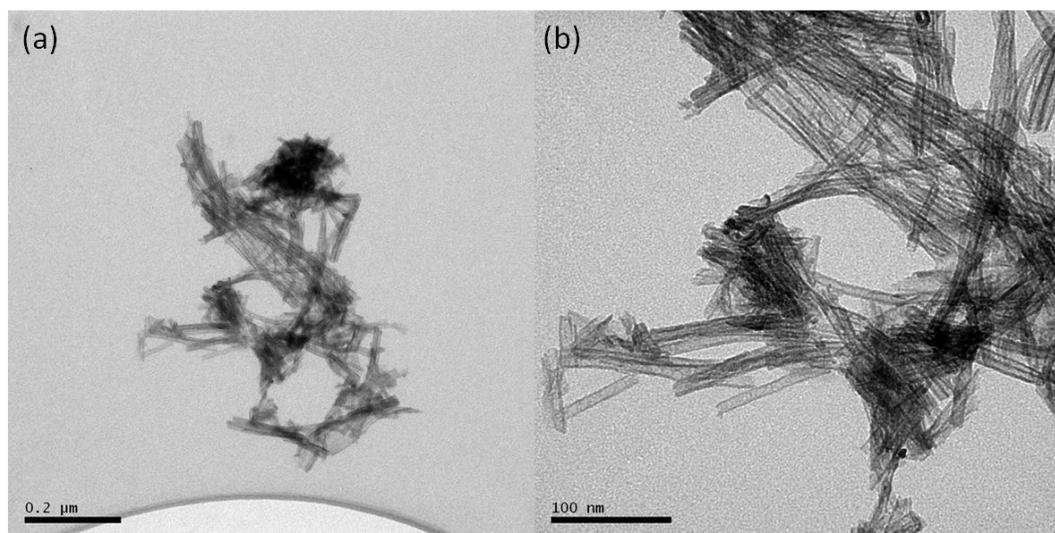


Figura 24: Micrografia dos NTs sintetizados com magnificação de (a) 120x e (b) 300x.

O resultado obtido na síntese das NFs e dos NTs está satisfatório, pois tanto o comprimento quanto o diâmetro externo estão dentro dos valores da literatura³⁷. Ao comparar com os NTs sintetizados por anodização, podemos notar que os NTs sintetizados pelo método hidrotérmico possuem uma menor uniformidade. Além disso, eles possuem comprimento e diâmetro cerca de 15 e 6 vezes menor, respectivamente²⁹.

A área superficial do P25 é bem conhecida, sendo de 44 m²/g quando sua cristalinidade é de 83% de anatase e 18% de rutilo³³. A Tabela 4 apresenta os resultados da análise superficial dos produtos obtidos, bem como os valores do precursor.

Tabela 4: Análise textural das amostras de TiO₂.

Catalisador	Área Superficial (m ² /g) ^a	Volume do poro (cm ³ /g) ^b	Diâmetro do poro (Å) ^c
P25	40,9511	0,117657	120,1468
NT sem TT	312,7448	0,993167	145,7335
NF sem TT	18,5941	0,044367	82,1196

^a Cálculo pelo método BET

^b Cálculo pelo método BJH

^c Desorção (4V/A *single point*)

Quando comparados com a literatura, vemos que os NTs sintetizados apresentam valores bem próximos dos descritos por Bavykin et al.³⁷, que afirma que a área superficial dos nanotubos é entre 150 e 300 m²/g e o volume do poro é entre 0,60 e 0,85 cm³/g. O mesmo ocorre com as NFs sintetizadas, onde os valores descritos são entre 20 e 25 m²/g e menor que 0,1 cm³/g para a área superficial e o volume do poro, respectivamente.

Tais características não podem ser comparadas com os NTs anodizados, pois não houve tal análise no trabalho anterior.

O estudo dos espectros de absorção no IV tem proporcionado um conhecimento detalhado sobre a frequência e de simetria das vibrações coletivas e localizadas em sólidos. Em diferentes morfologias de TiO₂ é possível analisar qualitativamente o quanto de água está absorvido na superfície do catalisador, devido às bandas de absorção relativas à H₂O e grupamentos OH, que podem ser resultado da reabsorção dos mesmos durante os TT⁵². A Figura 25 apresenta os espectros obtidos dos produtos sintetizados bem como do precursor.

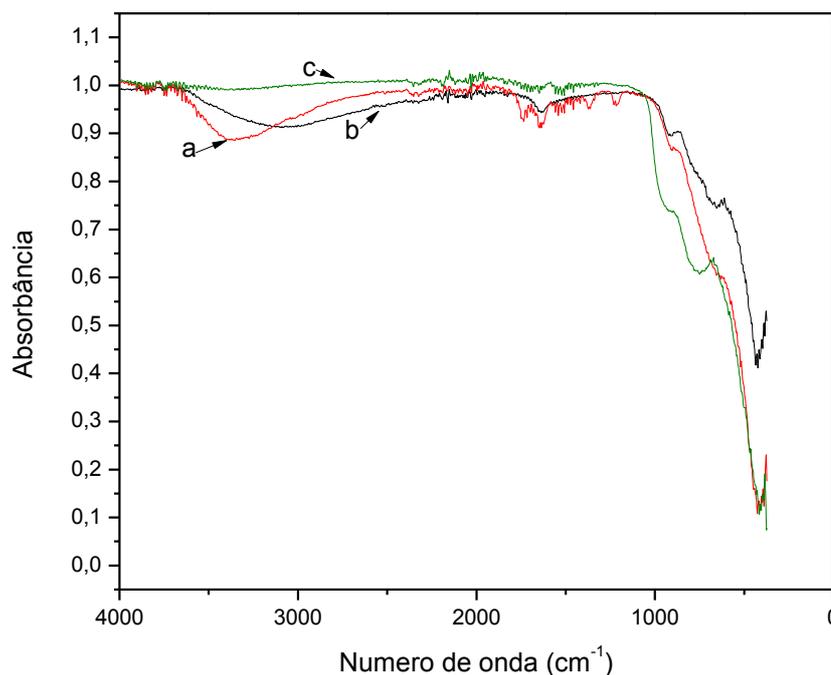


Figura 25: Espectro de IV dos produtos sintetizados NT (a), NF (b) e do precursor P25 (c).

Pode-se observar claramente as bandas de estiramento $\nu(\text{OH})$ na região de 3600 à 2400cm^{-1} , que podem estar sobrepostas às bandas vibracionais da água. Isto é confirmado pela banda em $\sim 1640\text{cm}^{-1}$ – que é referente aos modos vibracionais da água molecular⁵³.

Existe uma diferença entre o precursor e os produtos sintetizados. O P25 aparentemente absorve muito menos água do que os titanatos – bandas referentes à OH e H₂O são quase inexistentes.

Os NTs e NFs de titanatos são materiais semicondutores de largo *band gap*. As Figuras 26 a 28 apresenta os espectros de DRS UV-VIS obtidos experimentalmente.

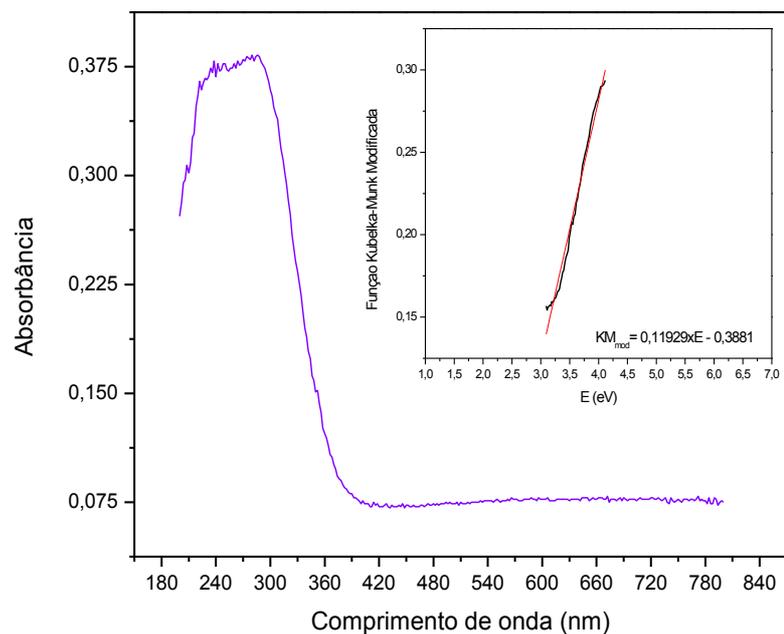


Figura 26: Espectro DRS UV-Vis do precursor, indexado o tratamento com a Função Kubelka-Munk modificada.

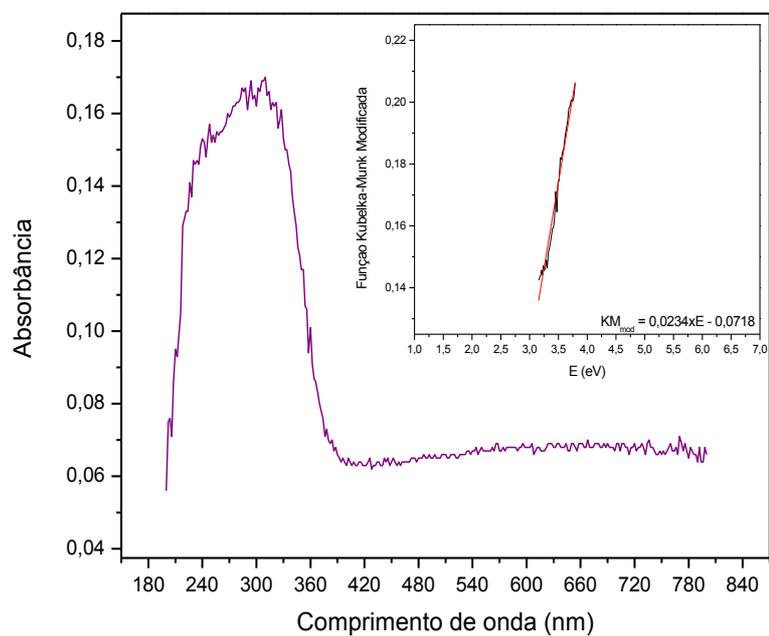


Figura 27: Espectro DRS UV-Vis ds nanotubos amorfos, indexado o tratamento com a Função Kubelka-Munk modificada.

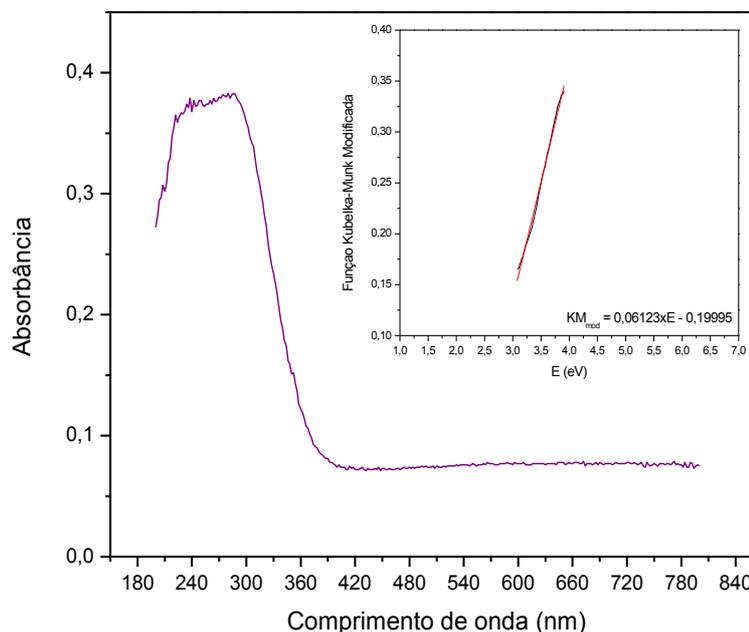


Figura 28: Espectro DRS UV-Vis ds nanotubos amorfos, indexado o tratamento com a Função Kubelka-Munk modificada.

A partir da função modificada de Kubelka-Munk – gráfico indexado nos espectros DRS UV-VIS, obtivemos os valores de *band gap* (banda proibida) para as amostras de NT, NF e P25 com valores de 3,07, 3,26 e 3,25 eV, respectivamente.

O *band gap* calculado para o NT e NF sintetizados apresentam um valor menor do que o referido na literatura (3,87 e 3,84 eV, respectivamente)³⁷. Ao compararmos o valor obtido com o *band gap* dos NTs obtidos por anodização, vemos que os valores são semelhantes (3,02 eV)²⁹.

4.2. APLICAÇÃO: FOTÓLISE DA ÁGUA:

Como citado anteriormente, as reações fotocatalíticas quando realizadas em solução aquosas e em presença de um doador de sacrifício – espécie redutora e facilmente oxidável – realizam um maior desprendimento de gases. Isto se deve à redução irreversível das lacunas fotogeradas, oxidando o agente de sacrifício, aumentando a concentração de elétrons no fotocatalisador²⁹. Este efeito pode ser comprovado com a Figura 29, onde a fotólise de P25 em solução aquosa possui uma velocidade de formação de gás H₂ menor do que a reação com uma solução aquosa de metanol 11,11%.

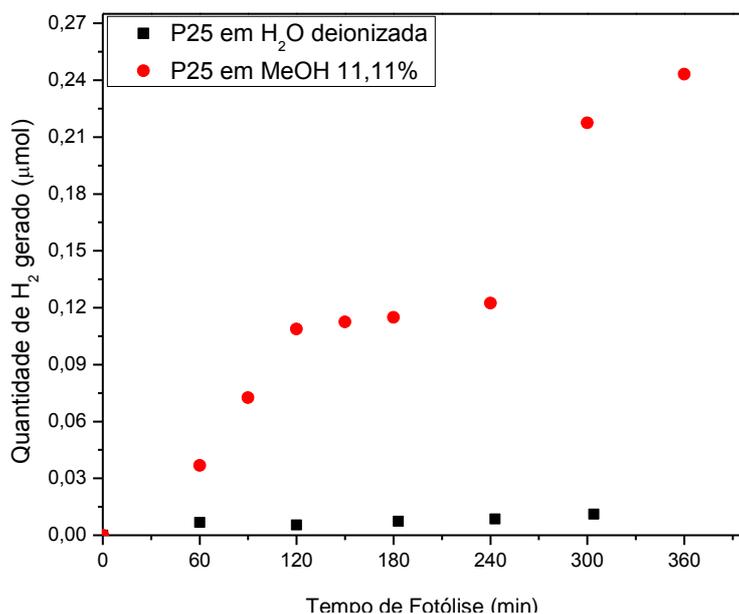


Figura 29: Evolução de gás H₂ a partir do catalisador P25.

A partir deste dado, realiza-se a investigação da atividade fotocatalítica dos produtos formados em uma solução de metanol 11,11%. A Figura 30 mostra a evolução de gás H₂ dos NTs e NFs sintetizados neste trabalho.

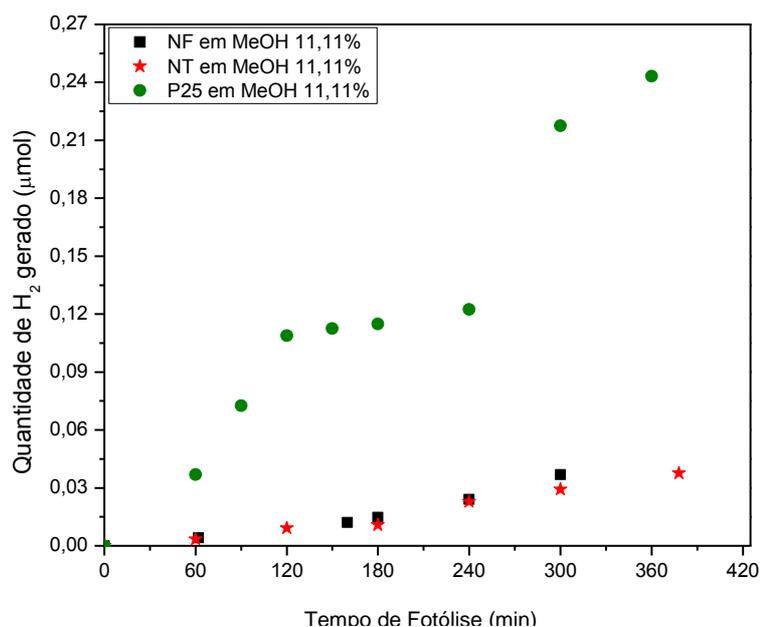


Figura 30: Evolução de gás H₂ nos catalisadores P25, NT e NF.

Podemos observar que a atividade fotocatalítica de tais catalisadores (NT e NF) é inferior à atividade fotocatalítica do precursor P25. As equações de reta obtidas foram:

$$\text{NF: } n_{H_2} = 1,033 \times 10^{-4} t \text{ com um erro quadrático associado de } R^2 = 0,96135$$

$$\text{NT: } n_{H_2} = 9,28 \times 10^{-5} t \text{ com um erro quadrático associado de } R^2 = 0,97958$$

Este resultado era esperado apenas para as NFs, pois estas possuem uma menor área superficial e um menor volume de poros, fazendo com que a superfície exposta do catalisador seja menor quando comparada com o precursor. Já para os NTs, esperava-se uma atividade fotocatalítica superior à do precursor. Tal resultado pode ter ocorrido, devido às fases cristalinas obtidas pela síntese hidrotérmica, visto que a fase anatase e rutilo possuem maior fotoatividade.

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Em suma, o método hidrotérmico fornece uma rota de síntese de nanotubos e nanofibras de dióxido de titânio simples, com um ótimo rendimento e de baixo custo. Este método de síntese fornece a possibilidade de sintetizar diversas estruturas com a modificação de fatores como: temperatura, tempo de reação e concentração da base no meio.

Há uma ampla discussão sobre a cristalinidade dos produtos sintetizados a partir desse método. Neste trabalho, mostrou-se que a fase cristalina obtida logo após sua lavagem é variável, sendo $H_xTi_{2-x/4}\square_{x/4}O_4.H_2O$ com simetria ortorrômbica, onde \square indica uma vacância para os NTs e $H_2Ti_5O_{11}.H_2O$ monoclinico para as NFs. Também conseguimos mostrar que as condições do tratamento térmico realizado é extremamente importante para a determinação da fase cristalina a ser obtida, concordando com resultados da literatura.

As nanoestruturas obtidas possuem comprimento e diâmetro dentro do previsto, quando em comparação com estudos anteriores, sendo estes: 100 nm e 10nm para os NTs e 0,5 a 1,6 μm e 100nm para as NFs. Os resultados obtidos mostram que a síntese de NTs pelo método hidrotérmico fornece estruturas de maior caráter nano – menor comprimento e diâmetro – quando comparados aos NTs sintetizados pelo método eletroquímico (anodização). E seus *band gaps* são de 3,07 e 3,26 eV para os NTs e as NFs.

O TiO_2 sintetizado – tanto NT quanto NF – mostrou baixa atividade fotocatalítica quando sua fase cristalina não é rutilo e anatase. Espera-se obter uma maior fotoatividade ao realizar-se novos tratamentos térmicos para obtenção das fases cristalinas anatase. Além disso, deseja-se estudar a obtenção, estabilidade e fotoatividade da fase cristalina brookita.

Portanto podemos concluir que a estrutura do dióxido de titânio influencia na sua fotoatividade, onde as propriedades superficiais e a estrutura cristalina exercem um papel crucial para tal.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ NGUYEN, D.N.; ISHIDA, H.; SHIOJI, M. Ignition and Combustion Characteristics of Gas-to-Liquid Fuels for Different Ambient Pressures. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 1, p. 365-374, 2009.
- ² SAIDUR, R.; ATABANI, A.E.; MEKHILEF, S. A review on electrical and thermal energy for industries. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 4, p. 2073-2086, 2011.
- ³ CORONADO, C.R.; DE CARVALHO JR, J.A.; YOSHIOKA, J.T.; SILVEIRA, J.L. Determination of ecological efficiency in internal combustion engines: The use of biodiesel. **Applied Thermal Engineering**, v. 29, n. 10, p. 1887-1892, 2009.
- ⁴ BAÑOS, R.; MANZANO-AGUGLIARO, F.; MONTOYA, F.G.; GIL, C.; ALCAYDE, A.; GÓMEZ, J. Optimization methods applied to renewable and sustainable energy: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 4, p. 1753-1766, 2011.
- ⁵ ZHU, X.-G.; LONG, S.P.; ORT, D.R. What is the maximum efficiency with which photosynthesis can convert solar energy into biomass? **Current Opinion in Biotechnology**, v. 19, n. 2, p. 153-159, 2008.
- ⁶ JIANG, Q.Y.; HE, W.; HOU, J.X.; JI, J. A new performance evaluation method for solar thermosyphon systems. **International Journal of Low-Carbon Technologies**, v. 5, n. 4, p. 239-244, 2010.
- ⁷ HELLER, A. Conversion of sunlight into electrical power and photoassisted electrolysis of water in photoelectrochemical cells. **Accounts of Chemical Research**, v. 14, n. 5, p. 154-162, 1981.
- ⁸ LI, G.; RICHTER, C.P.; MILOT, R.L.; CAI, L.; SCHMUTTENMAER, C.A.; CRABTREE, R.H.; BRUDVIG, G.W.; BATISTA, V.S. Synergistic effect between anatase and rutile TiO₂ nanoparticles in dye-sensitized solar cells. **Dalton Transactions**, v., n. 45, p. 10078-10085, 2009.
- ⁹ LIU, Z.; HOU, W.; PAVASKAR, P.; AYKOL, M.; CRONIN, S.B. Plasmon Resonant Enhancement of Photocatalytic Water Splitting Under Visible Illumination. **Nano Letters**, v. 11, n. 3, p. 1111-1116, 2011.
- ¹⁰ BOND, G.C. Book Review: Principles and practice of heterogeneous catalysis. J. M. Thomas and W. J. Thomas, VCH, Weinheim, 1997, xxiii+669 pp., price DM88.00. ISBN 3 527 29239 X. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 73, n. 4, p. 444-444, 1998.
- ¹¹ CASSANO, A.E.; ALFANO, O.M. Reaction engineering of suspended solid heterogeneous photocatalytic reactors. **Catalysis Today**, v. 58, n. 2-3, p. 167-197, 2000.
- ¹² FUJISHIMA, A.; HASHIMOTO, K.; WATANABE, T. **TiO₂ photocatalysis: fundamentals and applications**. Tokyo: BKC, 1999. p.
- ¹³ FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D.A. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. **Surface Science Reports**, v. 63, n. 12, p. 515-582, 2008.
- ¹⁴ LINSEBIGLER, A.L.; LU, G.; YATES, J.T. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 3, p. 735-758, 1995.
- ¹⁵ OSTERLOH, F.E. Inorganic materials as catalysts for photochemical splitting of water. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 1, p. 35-54, 2008.
- ¹⁶ FUJISHIMA, A.; RAO, T.N.; TRYK, D.A. Titanium dioxide photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 1, n. 1, p. 1-21, 2000.
- ¹⁷ FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, v. 238, n. 5358, p. 37-38, 1972.

- ¹⁸ WINSCHKE, W.E.; HOFFMAN, K.C.; SALZANO, F.J. Hydrogen: Its Future Role in the Nation's Energy Economy. **Science**, v. 180, n. 4093, p. 1325-1332, 1973.
- ¹⁹ ASAHI, R.; MORIKAWA, T.; OHWAKI, T.; AOKI, K.; TAGA, Y. Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides. **Science**, v. 293, n. 5528, p. 269-271, 2001.
- ²⁰ BALTZER, P.; FURRER, A.; HULLIGER, J.; STEBLER, A. Magnetic properties of nickelocene. A reinvestigation using inelastic neutron scattering and magnetic susceptibility. **Inorganic Chemistry**, v. 27, n. 9, p. 1543-1548, 1988.
- ²¹ SATO, S.; WHITE, J.M. Photoassisted hydrogen production from titania and water. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 85, n. 5, p. 592-594, 1981.
- ²² ABE, R.; SAYAMA, K.; ARAKAWA, H. Significant effect of iodide addition on water splitting into H₂ and O₂ over Pt-loaded TiO₂ photocatalyst: suppression of backward reaction. **Chemical Physics Letters**, v. 371, n. 3-4, p. 360-364, 2003.
- ²³ HARA, M.; KOMODA, M.; HASEI, H.; YASHIMA, M.; IKEDA, S.; TAKATA, T.; KONDO, J.N.; DOMEN, K. A Study of Mechano-Catalysts for Overall Water Splitting. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 4, p. 780-785, 2000.
- ²⁴ YOUNGBLOOD, W.J.; LEE, S.-H.A.; MAEDA, K.; MALLOUK, T.E. Visible Light Water Splitting Using Dye-Sensitized Oxide Semiconductors. **Accounts of Chemical Research**, v. 42, n. 12, p. 1966-1973, 2009.
- ²⁵ SEMENIKHIN, O.A.; KAZARINOV, V.E.; JIANG, L.; HASHIMOTO, K.; FUJISHIMA, A. Suppression of surface recombination on TiO₂ anatase photocatalysts in aqueous solutions containing alcohol. **Langmuir**, v. 15, n. 11, p. 3731-3737, 1999.
- ²⁶ MARUYAMA, T.; NISHIMOTO, T. Hydrogen evolution over a powdered semiconductor photocatalyst. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 30, n. 7, p. 1634-1638, 1991.
- ²⁷ NOWOTNY, J.; SORRELL, C.C.; BAK, T.; SHEPPARD, L.R. Solar-hydrogen: Unresolved problems in solid-state science. **Solar Energy**, v. 78, n. 5, p. 593-602, 2005.
- ²⁸ LI, Y.; LU, G.; LI, S. Photocatalytic hydrogen generation and decomposition of oxalic acid over platinized TiO₂. **Applied Catalysis A: General**, v. 214, n. 2, p. 179-185, 2001.
- ²⁹ FEIL, A.F.; MIGOWSKI, P.; SCHEFFER, F.R.; PIEROZAN, M.D.; CORSETTI, R.R.; RODRIGUES, M.; PEZZI, R.P.; MACHADO, G.; AMARAL, L.; TEIXEIRA, S.R.; WEIBEL, D.E.; DUPONT, J. Growth of TiO₂ nanotube arrays with simultaneous Au nanoparticles impregnation: Photocatalysts for hydrogen production. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 21, n. 7, p. 1359-1365, 2010.
- ³⁰ LI, Y.; XIE, Y.; PENG, S.; LU, G.; LI, S. Photocatalytic hydrogen generation in the presence of chloroacetic acids over Pt/TiO₂. **Chemosphere**, v. 63, n. 8, p. 1312-1318, 2006.
- ³¹ BORGARELLO, E.; KIWI, J.; PELIZZETTI, E.; VISCA, M.; GRAETZEL, M. Sustained water cleavage by visible light. **Journal of the American Chemical Society**, v. 103, n. 21, p. 6324-6329, 1981.
- ³² BAVYKIN, D.V.; PARMON, V.N.; LAPKIN, A.A.; WALSH, F.C. The effect of hydrothermal conditions on the mesoporous structure of TiO₂ nanotubes. **Journal of Materials Chemistry**, v. 14, n. 22, p. 3370-3377, 2004.
- ³³ FERNANDES MACHADO, N.R.C.; SANTANA, V.S. Influence of thermal treatment on the structure and photocatalytic activity of TiO₂ P25. **Catalysis Today**, v. 107-108, n., p. 595-601, 2005.
- ³⁴ HUANG, J.-Q.; HUANG, Z.; GUO, W.; WANG, M.-L.; CAO, Y.-G.; HONG, M.-C. Facile Synthesis of Titanate Nanoflowers by a Hydrothermal Route. **Crystal Growth & Design**, v. 8, n. 7, p. 2444-2446, 2008.

- ³⁵ LIU, H.; LIANG, Y.; HU, H.; WANG, M. Hydrothermal synthesis of mesostructured nanocrystalline TiO₂ in an ionic liquid-water mixture and its photocatalytic performance. **Solid State Sciences**, v. 11, n. 9, p. 1655-1660, 2009.
- ³⁶ ZOU, J.-J.; LIU, C.-J.; YU, K.-L.; CHENG, D.-G.; ZHANG, Y.-P.; HE, F.; DU, H.-Y.; CUI, L. Highly efficient Pt/TiO₂ photocatalyst prepared by plasma-enhanced impregnation method. **Chemical Physics Letters**, v. 400, n. 4-6, p. 520-523, 2004.
- ³⁷ BAVYKIN, D.V.; FRIEDRICH, J.M.; WALSH, F.C. Protonated Titanates and TiO₂ Nanostructured Materials: Synthesis, Properties, and Applications. **Advanced Materials**, v. 18, n. 21, p. 2807-2824, 2006.
- ³⁸ KASUGA, T.; HIRAMATSU, M.; HOSON, A.; SEKINO, T.; NIIHARA, K. Titania Nanotubes Prepared by Chemical Processing. **Advanced Materials**, v. 11, n. 15, p. 1307-1311, 1999.
- ³⁹ RAJESHWAR, K.; MCCONNELL, R.; LICHT, S. **Solar Hydrogen Generation: Toward a Renewable Energy Future**. New York: Springer, 2008. 338 p.
- ⁴⁰ CULLITY, S.R.S.A.B.D. **Elements of X-Ray Diffraction**. New Jersey: Prentice Hall, 2001. 678 p.
- ⁴¹ ROSENAUER, A. **Transmission Electron Microscopy of Semiconductor Nanostructures: Analysis of Composition and Strain State**. New York: Springer, 2003. 238 p.
- ⁴² BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.
- ⁴³ BARRETT, E.P.; JOYNER, L.G.; HALENDA, P.P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 1, p. 373-380, 1951.
- ⁴⁴ STUART, B.; ANDO, D.J. **Modern infrared spectroscopy**. Chichester: Published on behalf of ACOL (University of Greenwich) by Wiley, 1996. 180 p.
- ⁴⁵ SHIMADZU. Spectroscopy Products. Disponível em: <<http://www.shimadzu.com/products/lab/spectro/5iqj1d0000004vow.html>>. Acesso em: 17 de junho, 2011.
- ⁴⁶ HAPKE, B. **Theory of reflectance and emittance spectroscopy**. Cambridge: Cambridge University Press, 1993. 469 p.
- ⁴⁷ KANDIEL, T.A.; DILLERT, R.; FELDHOFF, A.; BAHNEMANN, D.W. Direct Synthesis of Photocatalytically Active Rutile TiO₂ Nanorods Partly Decorated with Anatase Nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 11, p. 4909-4915, 2010.
- ⁴⁸ PAVASUPREE, S.; SUZUKI, Y.; YOSHIKAWA, S.; KAWAHATA, R. Synthesis of titanate, TiO₂ (B), and anatase TiO₂ nanofibers from natural rutile sand. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 178, n. 10, p. 3110-3116, 2005.
- ⁴⁹ MARCHAND, R.; BROHAN, L.; TOURNOUX, M. TiO₂(B) a new form of titanium dioxide and the potassium octatitanate K₂Ti₈O₁₇. **Materials Research Bulletin**, v. 15, n. 8, p. 1129-1133, 1980.
- ⁵⁰ ARMSTRONG, G.; ARMSTRONG, A.R.; CANALES, J.; BRUCE, P.G. Nanotubes with the TiO₂-B structure. **Chemical Communications**, v., n. 19, p. 2454-2456, 2005.
- ⁵¹ TESTINO, A.; BELLOBONO, I.R.; BUSCAGLIA, V.; CANEVALI, C.; D'ARIENZO, M.; POLIZZI, S.; SCOTTI, R.; MORAZZONI, F. Optimizing the Photocatalytic Properties of Hydrothermal TiO₂ by the Control of Phase Composition and Particle Morphology. A Systematic Approach. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 12, p. 3564-3575, 2007.
- ⁵² SUN, X.; LI, Y. Synthesis and Characterization of Ion-Exchangeable Titanate Nanotubes. **Chemistry – A European Journal**, v. 9, n. 10, p. 2229-2238, 2003.

⁵³ JENA, A.; VINU, R.; SHIVASHANKAR, S.A.; MADRAS, G. Microwave Assisted Synthesis of Nanostructured Titanium Dioxide with High Photocatalytic Activity. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 20, p. 9636-9643, 2010.