

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais

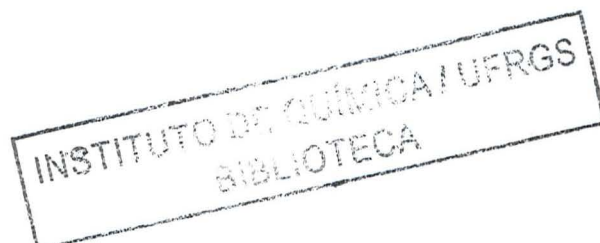
PGCIMAT



**Síntese, caracterização e aplicações
de fotocatalisadores de TiO_2
nanoestruturados**

T
541128
N9728

Ana Paola Beltrão Nunes



Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, Novembro de 2011

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais
PGCIMAT

**Síntese, caracterização e aplicações
de fotocatalisadores de TiO₂
nanoestruturados**

Ana Paola Beltrão Nunes

Trabalho realizado no Instituto de Química da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais - PGCIMAT, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais. Área de Concentração: Fotocatálise e Química

Porto Alegre
2011

A presente dissertação foi realizada pela autora, orientada Prof.^a Dra. Elina Bastos Caramão, com valiosa colaboração do prof. Dr. Celso Camilo Moro, no período entre março de 2010 e outubro de 2011. O trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Química do Estado Sólido e Superfícies D207 do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul e no Laboratório de Reatores do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais pela seguinte banca examinadora:

Banca Examinadora:

Prof. Dr.^o José Vladimir de Oliveira (EQA/CTC-UFSC)

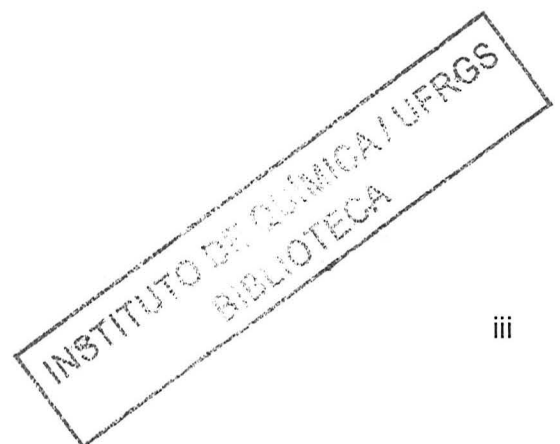
Prof. Dr.^a. Naira Maria Balzaretto (IF-UFRGS)

Prof. Dr.^a. Marla Azário Lansarin (DEQ-UFRGS)

Porto Alegre, 08 de novembro de 2011

"Nada é impossível, a não ser que você acredite que é".

Onde Existe Luz, Paramahansa Yogana



DEDICATÓRIA
A Deus e a minha família,
especialmente a minha filha Ana Luíza e meu marido Marcio,
pelo incentivo, pelo carinho e compreensão
e por estarem sempre ao meu lado.

AGRADECIMENTOS

Obrigada a Deus por nos dotar de plena capacidade para realizarmos tudo aquilo que desejamos através de nossos potenciais como filhos de Deus e seres de luz que somos.

A todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, o meu reconhecimento.

Em especial ao Professor Dr. Celso Camilo Moro pela sua imensa contribuição, por acreditar em meu potencial, minha força de vontade e na minha capacidade. Minha eterna gratidão e apreço.

A Professora Elina Bastos Caramão por possibilitar que esse trabalho fosse continuado e concluído.

As bolsistas de iniciação científica Natasha Vieira Sievers e Karina Acosta Kaminski um obrigada muito especial sem elas ficaria quase impossível concluir este trabalho.

Obrigada ao pessoal do Laboratório de Sólidos e Superfícies (LSS) que me receberam e ajudaram nas sínteses de nossos catalisadores.

Obrigada a Professora Marla Azário Lansarin e ao pessoal do Laboratório de Reatores (LARET) do Departamento de Engenharia Química da UFRGS por possibilitar que as análises fotocatalíticas fossem realizadas em seu laboratório.

Obrigada aos professores Roberto Souza, Edilson Benvenuti, Tânia Costa, Michele Oberson de Souza pelas suas inestimáveis contribuições e sua confiança.

Obrigada a Naira Balzaretto por me receber nos momentos difíceis e permitir que eu prosseguisse com mestrado.

Obrigada a Secretaria Municipal de Meio Ambiente, em especial aos Secretários e aos Supervisores de Meio Ambiente que permitiram e apoiaram a conclusão deste trabalho, especialmente a Engenheira Química Alessandra Nogueira Pires chefe da Equipe de Resíduos Sólidos da SMAM que abriu as portas de sua equipe para que eu pudesse desenvolver, continuar e concluir este trabalho.

Obrigada a querida e inestimável estagiária Priscila Flores Magnago pela as suas imensas contribuições.

TRABALHOS GERADOS A PARTIR DESTA DISSERTAÇÃO

- 1- Influência dos Tratamentos Pós-Síntese na Estrutura e Atividade Catalítica de Fotocatalisadores de TiO_2 Nanoestruturados. Apresentado no XVII Congreso Argentino de Catálisis e VI Congreso de Catálisis del Mercosur. Salta, Argentina, 17 a 20 de Outubro de 2011.
- 2- Influência dos Tratamentos Térmicos e do pH nos Valores de Energia de Band gap de Fotocatalisadores Nanoestruturados. Apresentado na 34^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Florianópolis, 23 a 26 de maio de 2011.
- 3- Estudo da Relação entre a Atividade Catalítica de um Fotocatalisador Nanoestruturado com o Valor de sua Energia de Band gap. Apresentado na 34^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Florianópolis, 23 a 26 de maio de 2011.
- 4- Preparação e Caracterização de Fotocatalisadores Nanoestruturados. Apresentado na XVIII Encontro de Química da Região Sul, Curitiba, 11 a 13 de novembro de 2010.
- 5- Atividade Catalítica de Fotocatalisadores de TiO_2 Nanoestruturados. Apresentado na XVIII Encontro de Química da Região Sul, Curitiba, 11 a 13 de novembro de 2010.

SUMÁRIO

| | | |
|---------|---|----|
| 1 | INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 2 | OBJETIVO..... | 3 |
| 2.1 | OBJETIVO GERAL..... | 3 |
| 2.2 | OBJETIVOS ESPECÍFICOS..... | 3 |
| 3 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 4 |
| 3.1 | POLUIÇÃO E LEGISLAÇÃO AMBIENTAL..... | 4 |
| 3.2 | A NANOTECNOLOGIA..... | 5 |
| 3.3 | PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs)..... | 6 |
| 3.4 | Fotocatálise Heterogênea (FH)..... | 7 |
| 3.4.1 | Princípio da Fotocatálise Heterogênea..... | 7 |
| 3.4.2 | Componentes Fundamentais do Processo de Fotocatálise Heterogênea..... | 10 |
| 3.4.2.1 | Propriedades Físico-Químicas do Fotocatalisador..... | 10 |
| 3.4.2.2 | Reatores..... | 10 |
| 3.4.2.3 | Fontes de Radiação..... | 11 |
| 3.5 | CINÉTICA DAS REAÇÕES FOTOCATALÍTICAS..... | 12 |
| 3.6 | RODAMINA B..... | 12 |
| 3.7 | DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO ₂)..... | 13 |
| 3.8 | NANOTUBOS DE TiO ₂ | 15 |
| 3.9 | PROCESSOS DE SÍNTESE..... | 19 |
| 3.9.1 | Síntese Química..... | 20 |
| 3.9.2 | Síntese via Eletroquímica..... | 20 |
| 3.9.3 | Síntese Hidrotérmica..... | 20 |
| 3.10 | PÓS TRATAMENTOS..... | 23 |
| 3.10.1 | Lavagem..... | 23 |
| 3.10.2 | Tratamento Térmico..... | 24 |
| 3.11 | CARACTERIZAÇÃO..... | 25 |
| 3.11.1 | Cálculo da Área Superficial BET (Brunauer, Emmett e Teller)..... | 25 |
| 3.11.2 | Difração de Raios - X (DRX)..... | 25 |
| 3.11.3 | Determinação da Distribuição de Poros..... | 25 |
| 3.11.4 | Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)..... | 26 |
| 3.11.5 | Espectroscopia de Refletância Difusa (ERD)..... | 27 |
| 3.11.6 | Análise Termogravimétrica..... | 27 |
| 3.11.7 | Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)..... | 28 |
| 4 | PARTE EXPERIMENTAL..... | 29 |

| | | |
|-------|--|----|
| 4.1 | MATERIAIS E MÉTODOS..... | 29 |
| 4.1.1 | Reagentes e Catalisador | 29 |
| 4.1.2 | Metodologia para Síntese dos Nanotubos de TiO ₂ | 29 |
| 4.1.3 | Tratamento Térmico | 31 |
| 4.1.4 | Determinação da Irradiação das Lâmpadas..... | 31 |
| 4.1.5 | Metodologia para Determinação da Degradação de Rodamina..... | 31 |
| 4.2 | TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO..... | 33 |
| 4.2.1 | Medida de Área Superficial e Determinação do Volume e Diâmetro de Poros..... | 33 |
| 4.2.2 | Difração de Raios - X (DRX) | 34 |
| 4.2.3 | Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) | 34 |
| 4.2.4 | Espectroscopia de Refletância Difusa (ERD)..... | 34 |
| 4.2.5 | Análise Espectrofotométrica da Rodamina B | 34 |
| 4.2.6 | Análise Termogravimétrica (TG) | 35 |
| 4.2.7 | Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)..... | 35 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 36 |
| 5.1 | Análise da Diferença de Tempo de Síntese..... | 36 |
| 5.2 | Análise POR Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) | 37 |
| 5.3 | Análise das Isotermas de Adsorção/Dessorção | 38 |
| 5.4 | Análise do Efeito da Lavagem..... | 41 |
| 5.4.1 | Efeito do pH..... | 41 |
| 5.5 | Tratamento Térmico PÓS-SÍNTESE | 42 |
| 5.5.1 | Calcinação..... | 42 |
| 5.5.2 | Análises Termogravimétricas..... | 47 |
| 5.6 | Determinação da Energia de Band Gap | 50 |
| 5.7 | Estudo da atividade fototacalítica | 52 |
| 6 | CONCLUSÕES..... | 59 |
| 7 | SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... | 61 |
| 8 | ANEXOS | 61 |
| 9 | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 79 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1: Ilustração do <i>band gap</i> para condutores, semicondutores e isolantes..... | 8 |
| Figura 2: Esquema representativo da partícula de um semicondutor ^[10] | 9 |
| Figura 3: Estrutura da rodamina B ⁰ | 13 |
| Figura 4: Estrutura cristalina de TiO ₂ : a) Anatase, b) Rutilo, c) Brookita ⁰ | 14 |
| Figura 5: Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) obtida por Chen <i>et al.</i> ^[49] | 16 |
| Figura 6: Sistema de formação dos nanotubos ^[51] | 17 |
| Figura 7: Esquema do mecanismo de formação dos nanotubos de dióxido de titânio ^[51] | 22 |
| Figura 8: Determinação do band gap através de medidas de refletância difusa ^[70] | 27 |
| Figura 9: Diagrama esquemático do reator fotocatalítico utilizado. | 33 |
| Figura 10: Difrátogramas de raios X para as amostras com diferentes tempos de tratamento hidrotérmico. | 36 |
| Figura 11: Imagens de TEM da amostra de titanatos, sintetizada em 48 horas, com ampliação de 200 K..... | 37 |
| Figura 12: Imagens de TEM da amostra de titanatos, sintetizada em 48 horas, com ampliação de 400 K..... | 38 |
| Figura 13. (A) Isoterma de adsorção de N ₂ e (B) distribuição de diâmetro de poros da amostra sintetizada com 48 h de tratamento hidrotérmico, lavada com água e HCl até pH = 4..... | 39 |
| Figura 14: Área superficial para diferentes valores de pH da lavagem em amostras sintetizadas com 48 horas de tratamento hidrotérmico e da amostra lavada com álcool em pH=9. | 42 |
| Figura 15: Difração de raios X de nanotubos de TiO ₂ sintetizados em 48 horas e lavados a pH = 4, sem calcinar e calcinados a diferentes temperaturas onde A = anatase e R = rutilo. | 43 |
| Figura 16: (A) distribuição de diâmetro de poros da amostra de pH = 4 sem calcinar e calcinada a 350°C e 500°C e (B) a distribuição de diâmetro de poros da amostra de pH=8 sem calcinar e calcinada a 350°C e 500°C. | 46 |
| Figura 17: A distribuição de diâmetro de poros para as amostras sintetizadas em 48 horas de tratamento hidrotérmico e lavadas com HCl em diferentes valores de pH. | 47 |
| Figura 18: Análises termogravimétricas da amostra de nanotubos lavada em pH=8, (A) TGA e (B) DSC..... | 48 |
| Figura 19: Análises termogravimétricas da amostra de nanotubos lavada com álcool e em pH=9, (A) TGA e (B) DSC. | 49 |
| Figura 20: Espectro de absorção UV-Vis das amostras de nanotubos calcinadas a 500 °C e do P25..... | 51 |
| Figura 21: Relação entre o pH e o valor da energia do <i>band gap</i> para as amostras não calcinadas (ncal) e calcinadas a 350 e 500 °C. | 52 |
| Figura 22: Reação de degradação da Rodamina B pela amostra sintetizada em 48 horas sem calcinar e calcinada em 300 e 650 °C, concentração de catalisador C _{cat} = 0,55 g/L, Co = 40 ppm. | 54 |
| Figura 23: Reação de degradação da rodamina B pelas amostras obtidas em valores de pH=4 e pH=8 não calcinados e calcinados em 350°C e 500 °C. | 57 |
| Figura 24: Reação de degradação da rodamina B pelas amostras obtidas em valores de pH=4 e pH=7 não calcinados e calcinados em 400 °C, 500 °C e 600 °C, radiação UV de 0,3 mW.cm ⁻² e concentração de catalisador de C _{cat} = 0,7 g.L ⁻¹ | 57 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela I. Diferentes métodos para sistemas de catálise homogênea e heterogênea [13]. | 6 |
| Tabela II. Vantagens e desvantagens dos métodos de síntese dos nanotubos de TiO ₂ [57]. | 23 |
| Tabela III. Esquema da síntese dos nanotubos e pós-tratamentos aplicados. | 30 |
| Tabela IV: Distribuição do tamanho de poros e medidas do volume de poros realizadas por adsorção de nitrogênio, para as amostras sintetizadas em diferentes tempos e da amostra lavada com álcool. | 41 |
| Tabela V: Valores de área superficial (BET) das amostras com a temperatura e pH. | 43 |
| Tabela VI: Valores de área superficial (BET), volume e diâmetro médio de poros para as amostra em pH = 4 e pH = 8, não calcinadas e calcinadas a 350°C e 500°C. | 45 |
| Tabela VII: Valores calculados de comprimento de onda e energia de <i>band gap</i> para as amostras. | 51 |
| Tabela VIII: Valores de Velocidade Específica bem como do coeficiente de linearização para os catalisadores testados para degradação de Rodamina B. | 55 |
| Tabela IX. Valores calculados de comprimento de onda e energia de <i>band gap</i> para as amostras e atividade fotocatalítica das mesmas. | 56 |

ANEXOS

ANEXO I

Figura IA: (A) Isoterma de adsorção de N_2 e (B) a distribuição de diâmetro de poros da amostra sintetizada com 30 h de tratamento hidrotérmico, lavada com água e HCl até pH 6.

Figura IB: (A) Isoterma de adsorção de N_2 e (B) a distribuição de diâmetro de poros da amostra sintetizada com 30 horas de tratamento hidrotérmico, lavada com água e álcool até pH 9.

Figura IC: (A) Isoterma de adsorção de N_2 e (B) a distribuição de diâmetro de poros da amostra sintetizada com 30 horas de tratamento hidrotérmico, lavada com água, álcool e ácido até pH 6.

ANEXO II

Figura IIA. (A) Isoterma de adsorção de N_2 e (B) a distribuição de diâmetro de poros da amostra sintetizada com 48 horas de tratamento hidrotérmico, pH = 4 e calcinada a 350 °C.

Figura IIB. (A) Isoterma de adsorção de N_2 e (B) a distribuição de diâmetro de poros da amostra sintetizada com 48 horas de tratamento hidrotérmico, pH = 8 e calcinada a 350 °C.

Figura IIC. (A) Isoterma de adsorção de N_2 e (B) a distribuição de diâmetro de poros da amostra sintetizada com 48 horas de tratamento hidrotérmico, pH = 8 e calcinada a 500 °C.

Figura IID. (A) Isoterma de adsorção de N_2 e (B) a distribuição de diâmetro de poros da amostra sintetizada com 48 horas de tratamento hidrotérmico, pH = 4 e calcinada a 500 °C.

ANEXO III

Figura IIIA. Difrátograma da amostra sintetizada em 30 horas e lavada com álcool + água em pH = 9 (2NT9 álcool).

Figura IIIB. Difrátograma da amostra sintetizada em 30 horas e lavada com álcool + ácido em pH = 6 (2NT6 álcool + ácido).

Figura IIIC. Difrátograma da amostra sintetizada em 30 horas e lavada com ácido em pH = 6 (2NT6 30 horas).

Figura IIID. Difrátograma da amostra sintetizada em 48 horas e lavada com ácido em pH = 7 (3NT7).

ANEXO IV

Figura IVA: Reação de degradação da Rodamina B pela amostra sintetizada em 48 horas e calcinada em 650 °C, concentração de catalisador $C_{cat} = 0,55$ g/L, $C_o = 40$ ppm. Tabela IVA: Dados experimentais dos testes fotocatalíticos com radiação UV para os materiais sintetizados em 24 horas, 48 horas e lavados a pH = 6 não calcinados e calcinados a 350 °C e 650 °C.

Tabela IVB: Média dos dados experimentais dos testes fotocatalíticos com radiação UV para os materiais sintetizados em 48 horas e lavados a pH = 6 não calcinados e calcinados a 350 °C e 650 °C.

Tabela IVC: Média dos dados experimentais dos testes fotocatalíticos com radiação UV para os materiais sintetizados em 48 horas e lavados a pH = 4 e 8 não calcinados e calcinados a 350 °C e 500 °C.

Tabela IVD: Dados experimentais dos testes fotocatalíticos com radiação UV para os materiais sintetizados em 48 horas e lavados a pH = 4 não calcinados e calcinados a 400 °C, 500 °C e 600 °C.

Tabela IVE: Dados experimentais dos testes fotocatalíticos com radiação UV para os materiais sintetizados em 48 horas e lavados a pH = 8 não calcinados e calcinados a 400 °C, 500 °C e 600 °C.

ANEXO V

Figura VA: Curva de absorbância para os catalisadores obtidos sem calcinar e calcinados em diferentes temperaturas.

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- BET** – Brunauer, Emmett e Teller
- BC** – Banda de Condução
- BV** – Banda de Valência
- CIE** – Commission Internationale de l'Éclairage
- CONAMA** – Conselho Nacional do Meio Ambiente
- CONSEMA** – Conselho Estadual de Meio Ambiente
- DSC** – Análise de Calorimetria Diferencial de Varredura do inglês “Differential Scanning Calorimetry”
- DTG** – Análise Térmica Diferencial do inglês “Derivate Thermogravimetry”
- EDX** – Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva do inglês “Energy Disperse X-ray Spectrometry”
- EELS** – Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons do inglês “Electron Energy-loss Spectroscopy”
- Eg** – Energia de Band Gap do inglês “Energy Band Gap”
- e^{*}/h** – Par elétron lacuna
- DRS** – Espectroscopia de Refletância Difusa do inglês “Diffuse Reflectance Spectroscopy”
- FH** – Fotocatálise Heterogênea
- HRTEM** – Microscopia Eletrônica de Alta Resolução do inglês “High Resolution Transmission Electronic Microscopy”
- INPM** – Instituto Nacional de Pesos e Medidas
- IV** – Infravermelho
- LARET** – Laboratório de Reatores
- NTT** – Nanotubos de Titânio
- OH** – Radicais Hidroxilas
- POAs** – Processos Oxidativos Avançados
- pH** – Potencial Hidrogeniônico
- SAED** – Difração Eletrônica de Área Seleccionada do inglês “Selected Area Electron Diffraction”
- SEM** – Microscopia Eletrônica de Varredura do inglês “Scanning Electron Microscopy”
- SISNAMA** – Sistema Nacional de Meio Ambiente
- SMAM** – Secretaria Municipal do Meio Ambiente
- TEM** – Microscopia Eletrônica de Transmissão do inglês “Transmission Electron Microscopy”
- TG** – Análise Termogravimétrica do inglês “Thermogravimetry Analysis”
- UV** – Ultravioleta
- Vis** – Visível
- XRD** – Difração de Raios X do inglês “X Ray Diffraction”

RESUMO

Nanotubos de TiO_2 têm sido amplamente empregados em fotocatalise, pois a sua alta área superficial trouxe benefícios, dentre eles as facilidades de reação/interação as quais ocorrem principalmente na superfície do catalisador e dependem fortemente da medida de área superficial do material. Os nanotubos de titânio foram sintetizados hidrotermicamente à temperatura de 140 °C em autoclaves de aço inoxidável revestidas com politetrafluoretileno e caracterizados por meio de difração de raios X, medida de área superficial e volume de poros, microscopia eletrônica de transmissão e análise térmica. A determinação da energia do “band gap” foi realizada por espectroscopia molecular de refletância difusa. Foi estudado o efeito dos tratamentos pós síntese (pH da lavagem e temperatura de calcinação) na morfologia dos catalisadores, na energia do “band gap” e na sua atividade fotocatalítica. Para avaliação da atividade fotocatalítica dos nanotubos de TiO_2 foi empregada a reação de decomposição do corante rodamina B em solução aquosa. Os resultados mostraram que quanto mais ácido o pH de lavagem e quanto mais alta a temperatura de calcinação menores foram os valores da energia de “band gap” e conseqüentemente maior a atividade catalítica.

ABSTRACT

TiO₂ nanotubes have been widely used in photocatalysis once their high surface area had brought benefits, among them the ease of reaction / interaction which occur mainly on the catalyst surface and depend strongly on the surface area measurement of the material. The nanotubes of titanium were synthesized hydrothermally at 140 ° C in stainless steel autoclaves lined with polytetrafluoroethylene and characterized by X-ray diffraction, surface area measurement and pore volume, transmission electron microscopy and thermal analysis. The determination of the band gap energy was performed by molecular spectroscopy of diffuse reflectance. The effect of post synthesis treatment (pH of washing and calcination temperature) on the morphology of the catalysts, the band gap energy and the photocatalytic activity was studied. To evaluate the photocatalytic activity of TiO₂ nanotubes were employed the reaction of decomposition of rhodamine B in aqueous solution. The results showed that the more acidic the pH of washing and the higher the calcination temperature the lower the values of the band gap energy and consequently the higher the catalytic activity.

1 INTRODUÇÃO

A poluição, no sentido mais amplo, pode ser entendida como qualquer modificação de características de um ambiente de modo a torná-lo impróprio às formas de vida que ele normalmente abriga. A contaminação do meio ambiente tem sido apontada como um dos maiores problemas da atualidade. Assim, surge à necessidade de novas tecnologias para o controle da poluição ambiental, tanto para o controle de emissão de gases poluentes quanto para o tratamento de efluentes; bem como surge a necessidade de criação e adoção de novas normas e legislações a fim de minimizar o impacto ambiental.

Cada país, estado, cidade ou região em diversas partes do mundo possui critérios próprios, de acordo com legislações e normas específicas. No Brasil, a Resolução CONAMA nº 357/2005, em conjunto com as legislações estaduais características, norteiam estas ações. Contudo, os controles normativos existentes ainda são insuficientes e a ausência de processos de tratamento adequados, bem como de descarga de resíduos, é uma realidade.

Segundo a Agência Nacional de Águas, cerca de 70% dos rios que fazem parte das bacias hidrográficas no Brasil apresentam alto grau de contaminação, principalmente, por efluentes urbanos e por lixívia dos lixões, indústrias e agrotóxicos ^[1]. Diante deste problema, encontram-se duas formas de corrigi-lo: preventivamente ou corretivamente. A forma preventiva pode ser operacionalizada através da massificação do controle do descarte de efluentes, fazendo-se valer efetivamente as legislações vigentes. A forma corretiva pode ser operacionalizada pelo estudo de novos processos de descontaminação ambiental, os quais tem sido amplamente difundido. Entre estes processos estão os "Processos Oxidativos Avançados" (POAs), que não se baseiam na transferência de fase dos contaminantes, ou seja, promovem a destruição dos poluentes para compostos inócuos.

Os POAs podem ser considerados como tecnologias limpas, isto porque na oxidação química não há formação de subprodutos sólidos (lodo), também não há a transferência de fase dos poluentes (como a adsorção em carvão ativo) e os produtos finais da reação são CO_2 e H_2O . O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor por luz solar ou artificial. Muitos semicondutores como TiO_2 , CdS , ZnO , WO_3 , ZnS , Fe_2O_3 podem agir como sensibilizadores em processos de oxidação e redução mediados pela radiação devido à sua estrutura eletrônica. Entre os semicondutores, o dióxido de titânio (TiO_2) é o mais amplamente estudado devido, principalmente, à sua não toxicidade, fotoestabilidade e estabilidade química em uma ampla faixa de pH ^[1].

Com o advento da nanotecnologia, que é a ciência de materiais no domínio de partículas e interfaces com dimensões extremamente pequenas, da ordem de um a cem nanômetros, tem-se procurado desenvolver materiais nanoestruturados com propriedades fotocatalíticas. Partículas que apresentam este tamanho, ou “nanopartículas”, apresentam uma grande área superficial e, frequentemente, exibem diferentes propriedades mecânicas, ópticas e magnéticas. O aproveitamento dessas novas propriedades em aplicações tecnológicas forma a base da tecnologia de materiais ^[2].

A realização deste trabalho levou em consideração o estudo de um semicondutor de titânio, neste caso na forma de nanotubos de TiO_2 e de suas propriedades para ser aplicado na degradação de poluentes orgânicos tais como corantes, pesticidas, fármacos, etc. O estudo abrange a forma de obtenção deste fotocatalisador modificado de TiO_2 , detalha suas propriedades e suas caracterizações e, por fim, apresenta as suas aplicações.

2 OBJETIVO

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem por objetivo geral sintetizar e caracterizar materiais nanometricamente estruturados e analisar a sua aplicação como fotocatalisadores em processos de degradação de poluentes orgânicos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Síntese de nanotubos de óxido de titânio por meio de processos hidrotérmicos, a partir do TiO_2 ;
- Caracterização dos materiais obtidos por meio da difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão, determinação de área superficial, diâmetro e volume de poros, cálculo da energia de *band gap* e análise termogravimétrica;
- Análise da atividade fotocatalítica através da degradação de rodamina B.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo se encontra uma revisão geral do histórico sobre a problemática ambiental, os Processos Oxidativos Avançados, o óxido de titânio e suas características e por fim os nanotubos de óxido de titânio, suas características, síntese e aplicação, assim como as vantagens e desvantagens da sua utilização.

3.1 POLUIÇÃO E LEGISLAÇÃO AMBIENTAL

No Brasil, o grande marco da inserção das questões ambientais ocorreu em 1981 com a entrada em vigor da Lei n° 6.938, que instituiu a Política Nacional de Meio Ambiente. No escopo desta lei, foi criado o SISNAMA (Sistema Nacional de Meio Ambiente), que estabeleceu a hierarquia e a função dos órgãos ambientais do país. Dentre estes órgãos, destacam-se, por exemplo, o CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente) na esfera federal, o CONSEMA (Conselho Estadual de Meio Ambiente) na esfera estadual no nível de Rio Grande do Sul e a SMAM (Secretaria Municipal do Meio Ambiente) no nível do município de Porto Alegre.

A Secretaria Municipal do Meio Ambiente (SMAM) de Porto Alegre foi à primeira do país, criada em 1976. É o órgão executivo responsável pela proteção do sistema natural e pelo controle da qualidade ambiental no município. Historicamente, a SMAM priorizou a ampliação e a gestão de áreas verdes urbanas. A partir da década de 90, estruturou-se para promover políticas de proteção ao meio impactável e controlar as atividades impactantes, dentre elas atividades de comércio, serviços e indústrias ^[3].

Um efluente, para poder ser descartado em um corpo receptor, deve estar enquadrado em padrões estabelecidos por um órgão ambiental. No Brasil, existem vários órgãos que estabelecem limites para o descarte de efluentes em corpos hídricos como, por exemplo, as Legislações Ambientais Federais, Estaduais e ainda as Municipais com a definição de diversos parâmetros para o descarte de efluentes. Como ferramenta de trabalho os técnicos da SMAM utilizam-se das resoluções, leis e decretos existentes no país.

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

na biota aquática ^[4]. Devido à gravidade destas contaminações e a frequente ocorrência de acidentes ambientais intensifica-se as buscas por novas tecnologias e materiais capazes de degradar totalmente estas moléculas.

As imposições cada vez mais rigorosas e a urgente melhoria da qualidade dos descartes líquidos têm levado à busca do desenvolvimento de técnicas alternativas para tratamento de efluentes. Estas tecnologias, para ter a sua inserção assegurada no mercado, devem ser limpas e altamente eficientes, com alto poder de destruição de poluentes. Os "Processos Oxidativos Avançados" (POAs) são alternativas tecnológicas extremamente eficientes para destruir substâncias orgânicas de difícil degradação e muitas vezes em baixas concentrações.

3.2 A NANOTECNOLOGIA

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

O grande interesse em materiais nanométricos estruturados, com partículas que apresentem tamanho menor que 100 nm, se deve ao fato de que suas propriedades físicas e químicas dependem fortemente da forma e do tamanho destas partículas. Deste modo, as propriedades gerais destes materiais podem ser otimizadas através da variação do tamanho das partículas, tornando-os elementos a serem utilizados tecnologicamente em dispositivos magnéticos, ópticos, bem como em catalisadores ^[5].

Desde a descoberta dos nanotubos de carbono nos anos 90, foi aberta uma nova área de pesquisa na área de materiais nanométricos, como: nanopartículas, nanotubos, nanoesferas, nanofibras as quais podem apresentar novas propriedades, como, por exemplo, uma habilidade catalítica em nível micro e macro ^[6].

Os semicondutores TiO_2 e ZnO , além de serem aplicados na fotodegradação de contaminantes, também são muito usados em células fotovoltaicas, catálise, baterias, bem como sensores eletroquímicos ^[7]. Recentemente, o desenvolvimento dos nanomateriais baseados em óxidos de zinco e titânio tem sido estudado, com as vantagens de apresentarem maiores valores de áreas superficiais e maior reatividade ^[8].

3.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAS)

POAs são definidos como processos de oxidação em que radicais hidroxila são gerados para atuar como agentes oxidantes químicos e, devido à alta reatividade destes radicais, podem reagir com uma grande variedade de compostos orgânicos.

Os POAs se apresentam como uma alternativa de tratamento de solo e águas subterrâneas devido ao alto potencial de mineralização dos poluentes orgânicos, transformando-os em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos. As reações envolvidas neste processo baseiam-se na geração de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$). Os radicais hidroxila podem ser gerado por reações envolvendo oxidantes fortes, como ozônio (O_3) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), semicondutores, como o dióxido de titânio (TiO_2) ou o óxido de zinco (ZnO), e a radiação ultravioleta (UV) [9]. Devido a sua alta reatividade ($E^\circ = 2,8 \text{ V}$), o radical hidroxila pode reagir com uma grande variedade de classes de compostos promovendo sua total mineralização para compostos inócuos como CO_2 e H_2O [10].

As várias maneiras de geração dos radicais hidroxila fazem com que os POAs, sejam classificados em sistemas homogêneos ou heterogêneos, conforme a ausência ou a presença de catalisadores na forma sólida [11].

Há um grande número de processos para a geração do radical hidroxila [12], Alguns dos processos de geração de radical hidroxila são apresentados na Tabela I.

Tabela I. Diferentes métodos para sistemas de catálise homogênea e heterogênea [13].

| SISTEMAS HOMOGÊNEOS | | SISTEMAS HETEROÊNEOS | |
|---|---------------------------------------|-------------------------------------|----------------|
| Com irradiação | Sem irradiação | Com irradiação | Sem irradiação |
| O_3/UV | O_3/OH^- | a/ O_3/UV | Eletro-Fenton |
| $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ | $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ | a/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ | Fenton Anódico |
| $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$ (Vis) | $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ | - | Eletrooxidação |

a: semicondutor (TiO_2 , ZnO_2 , por exemplo).

A grande vantagem dos POAs é que durante o tratamento os poluentes são destruídos e não só transferidos de uma fase para outra como ocorre em alguns tratamentos convencionais. Isto os coloca como uma escolha adequada para o tratamento de efluentes.

3.4 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA (FH)

A fotocatalise heterogênea (FH) tem se tornado cada vez mais conhecida já que muitos produtos que apresentam propriedades fotocatalíticas estão sendo comercializados. A FH possui uma grande vantagem em seu processo que é sua capacidade de geração catalítica de radicais hidroxilas através da foto-excitação de semicondutores. Dentre os muitos semicondutores utilizados como fotocatalisadores, o dióxido de titânio (TiO_2) é o que mais apresenta aplicação industrial até o momento ^[13].

3.4.1 Princípio da Fotocatalise Heterogênea

O sistema de FH teve sua origem na década de setenta quando pesquisas em células fotoeletroquímicas começaram a ser desenvolvidas com o objetivo de produção de combustíveis a partir de materiais mais baratos, visando à transformação de energia solar em química. Um dos primeiros trabalhos foi desenvolvido por Fujishima e Honda, que estudaram a oxidação da água em suspensão de TiO_2 irradiado em uma célula fotoeletroquímica, gerando hidrogênio e oxigênio ^[14].

O princípio da FH envolve a ativação de um semicondutor por luz solar ou artificial ou eletrólise heterogênea, quando a energia é fornecida por processo puramente eletroquímico. A fotocatalise utilizando o TiO_2 como fotocatalisador tem sido considerada uma técnica efetiva para o tratamento de vários compostos orgânicos persistentes em meio aquoso.

Os semicondutores, que atuam como fotocatalisadores, possuem duas regiões energéticas: a região de energia mais baixa é a banda de valência (BV), onde os elétrons não possuem movimento livre e a região de mais alta energia é a banda de condução (BC), onde os elétrons são livres para se moverem através do cristal, produzindo condutividade elétrica similar aos metais. Entre essas duas regiões existe a zona de “*band-gap*” ^[13]. A energia de “*band-gap*” (E_g) é a energia mínima necessária para excitar o elétron e promovê-lo de uma banda de menor para outra de maior energia.

Na FH, um semicondutor é excitado pela absorção de fótons com energia superior à energia do “*band-gap*”, resultando na promoção de elétrons da Banda de Valência (BV) para a Banda de Condução (BC), o que leva à formação de pares elétron/lacuna (e^-/h^+).

Estas espécies podem se recombinar, o que resulta na liberação de calor ou migrar para a superfície do catalisador, onde podem reagir com espécies pré-adsorvidas, dando sequência às reações redox. A eficiência dos processos de oxi-redução está ligada ao processo de recombinação e^-/h^+ então, quanto menor a recombinação, maior a eficiência do semiconductor e tal situação pode ser favorecida pela existência de doadores ou receptores de elétrons pré-adsorvidos ao catalisador ^[15]. As reações de oxidação podem ocorrer entre a lacuna da banda de valência e a água ou com íons hidroxila, produzindo radicais hidroxila. As reações de redução podem ocorrer entre o elétron da banda de condução e o oxigênio, produzindo o íon superóxido, o qual pode produzir peróxido de hidrogênio; este por sua vez, produz radicais hidroxila ^[16]. Na Figura 1 a ilustração do *band gap* para condutores, semi condutores e isolantes.

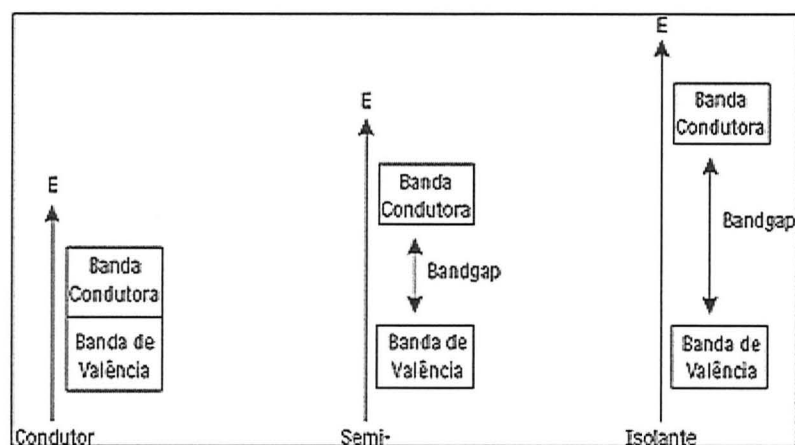


Figura 1: Ilustração do *band gap* para condutores, semicondutores e isolantes.

Blanco et al. ^[17] citam que, por diversas razões, o processo de tratamento e/ou purificação de águas mediante fotocatalise heterogênea (FH) com TiO_2 como catalisador é uma das aplicações fotoquímicas que mais tem despertado interesse na comunidade científica internacional. Por um lado, a FH se diferencia da maioria dos processos convencionais por não ser seletiva e poder empregá-la para tratar misturas complexas de contaminantes. Por outro lado, a possibilidade da utilização de radiação solar como fonte de energia, outorga-lhe um importante e significativo valor ao meio ambiente, pois constitui um exemplo claro de tecnologia sustentável. A Figura 2 abaixo ilustra o esquema representativo das partículas de um semiconductor.

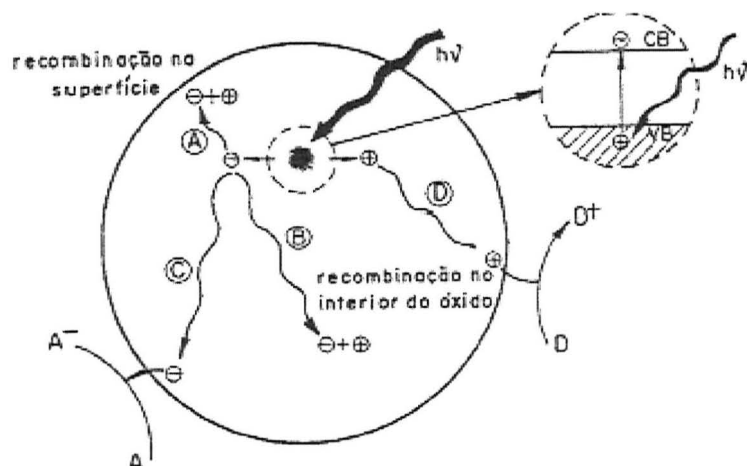
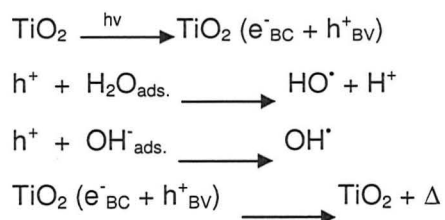


Figura 2: Esquema representativo da partícula de um semicondutor ^[10].

As lacunas trapeadas pelos grupos OH da superfície são usualmente representadas por $\bullet\text{OH}$, embora haja evidências que o oxigênio do retículo cristalino diretamente abaixo do hidróxido adsorvido é o captador fundamental de h^+ . Os processos de recombinação do par e^-/h^+ e a transferência interfacial de cargas são competitivas e a prevalência de um ou outro inibirá ou não a atividade fotocatalítica do semicondutor. Neste sentido, o oxigênio em fotocatalise heterogênea apresenta uma função como sequestrador de elétrons, impedindo a recombinação ^[11].

As lacunas (h^+), formadas na superfície das partículas do semicondutor possuem alto poder oxidante devido a potenciais bastante positivos (+2.0 a +3.5 V), então reagem com a água ou com grupos de OH^- pré-adsorvidos na superfície do catalisador ^[18].

O mecanismo geral para fotocatalise heterogênea utilizando TiO_2 como fotocatalisador segue as etapas descritas pelas reações abaixo ^[19].



O termo fotocatalise heterogênea refere-se, como já vimos anteriormente, a processos que utilizam fótons para desencadear reações catalisadas por sólidos semicondutores.

3.4.2 Componentes Fundamentais do Processo de Fotocatálise Heterogênea

Conforme o exposto, o processo de fotocatalise heterogênea é um processo superficial; as reações ocorrem na superfície do catalisador e necessitam também de uma fonte de irradiação bem como um equipamento onde ocorra todo este processo. Algumas propriedades do fotocatalisador são fundamentais em catálise heterogênea, pois as reações ocorrem na interface entre as fases. E a velocidade de reação é proporcional a esta área de interface entre as fases ^[20].

A ativação de um semicondutor por luz solar ou artificial é fundamental por isso as fontes de irradiação devem ser devidamente abordadas assim como o equipamento a ser utilizado. A seguir estes itens serão abordados separadamente.

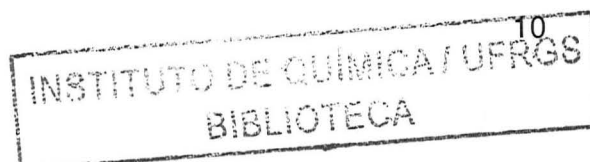
3.4.2.1 Propriedades Físico-Químicas do Fotocatalisador

A acessibilidade da superfície catalítica aos reagentes é de importância considerável na seleção dos materiais sólidos que têm que funcionar para reações heterogêneas. Para um dado catalisador, quanto maior a superfície disponível para os reagentes, melhor será a interação com os produtos. Apenas uma pequena fração da área da superfície determinada por técnicas físicas é quimicamente ativa. Ela não é, de maneira alguma, a única propriedade física que determina a extensão da adsorção e também da reação. Tão importante quanto ela é a estrutura de poro. Apesar de contribuir para a área superficial, deve ser vista como um fator separado, pois, devido às técnicas de preparação do catalisador, a distribuição do tamanho de poros pode ser tal que parte da superfície do catalisador se torne inacessível a moléculas de grande diâmetro ^[21].

3.4.2.2 Reatores

Para uma boa eficiência do processo fotocatalítico, a configuração do reator é de suma importância. Um desafio chave para o sistema ter aplicabilidade industrial, está no fato de propiciar o desenvolvimento de reatores que garantam uma distribuição de luz em toda a superfície do reator e conseguir elevadas áreas superficiais para o catalisador ^[22].

A distribuição da irradiação da luz é determinada através de fatores como: tipo de lâmpada, geometria do sistema reator-lâmpada, propriedades óticas do meio, natureza das paredes do reator, além do posicionamento apropriado das fontes de irradiação, de modo a maximizar a ativação das partículas do catalisador ^[23].



A configuração do catalisador dentro do reator, em suspensão ou imobilizado, também é um fator crucial ao desenvolvimento de um processo viável. O uso de catalisadores em suspensão no meio catalítico melhora a eficiência do processo, pois diminui consideravelmente as limitações quanto à transferência de massa, além de propiciar uma melhor área catalítica superficial exposta à radiação. Porém, este sistema não apresenta viabilidade industrial, pela necessidade de remoção do catalisador e, conseqüentemente, aumento dos custos do sistema. Por outro lado, para experimentos laboratoriais este sistema é muito utilizado, principalmente para a obtenção de dados cinéticos ^[24].

Como se pode observar a configuração do reator é extremamente específica para o tipo de processo a ser adotado.

3.4.2.3 Fontes de Radiação

A radiação ultravioleta (UV) corresponde à região do espectro eletromagnético entre 400 a 100 nm. A Comissão Internacional de Iluminação (CIE - *Commission Internationale de l'Éclairage*) recomenda a classificação em UV-A (400-315 nm), UV-B (315-280nm) e UV-C (280-100 nm), sendo a primeira faixa com ultravioleta próximo, e a última, como ultravioleta extremo ou de vácuo ^[25]. Entre as muitas opções, a lâmpada de luz negra é muito utilizada, pois apresenta emissões próximas de 380 nm, ideal para a excitação do TiO₂ e que produz pouco aquecimento da solução irradiada ^[26].

A fração mais energética do espectro UV é comumente usada como agente bactericida em tratamento de água e ar, permitindo uma taxa de desinfecção eficiente pelo emprego de lâmpadas germicidas (254 nm). A desinfecção com radiação ultravioleta é diferente dos métodos que utilizam produtos químicos. Sendo assim, não adiciona produtos ao esgoto ou à água, não há residual desinfetante e a ação da radiação só é efetiva enquanto a fonte estiver ligada ou o líquido estiver passando pelo reator fotoquímico ^[27].

A radiação UV pode ser usada na destruição de compostos orgânicos em processos de degradação fotoquímicos e fotocatalíticos. Os radicais hidroxilas, que são as espécies oxidantes nesses processos, podem ser geradas através da utilização de oxidantes, como ozônio, peróxido de hidrogênio, reagente de Fenton, e outros, sem irradiação UV. Entretanto, seu uso combinado tem a vantagem de aumentar a eficiência dos processos fotocatalíticos ^[28].

A radiação visível ocupa no espectro eletromagnético uma faixa de comprimentos de onda que compreende os valores de 380 nm a 780 nm que se referem à faixa do espectro eletromagnético que é visível ao olho humano.

De um modo geral o espectro solar que atinge a superfície terrestre é formado predominantemente por radiações ultravioletas (100–400 nm), visíveis (400–800 nm) e infravermelhas (acima de 800 nm). Nosso organismo percebe a presença destas radiações do espectro solar de diferentes formas. A radiação infravermelha (IV) é percebida sob a forma de calor, a radiação visível (Vis) através das diferentes cores detectadas pelo sistema óptico e a radiação ultravioleta (UV) através de reações fotoquímicas.

A energia da radiação solar aumenta com a redução do comprimento de onda, assim a radiação UV é a de menor comprimento de onda e, conseqüentemente, a mais energética, ou seja, a mais propensa a induzir reações fotoquímicas^[29].

3.5 CINÉTICA DAS REAÇÕES FOTOCATALÍTICAS

A cinética das reações fotocatalíticas se ajusta ao Modelo de Langmuir - Hinshelwood, com a taxa de degradação variando com a concentração^[30, 31, 32, 33].

Para soluções diluídas, onde a concentração do composto *i* é inferior a 10^{-3} mol L⁻¹ a cinética se torna de pseudo-primeira ordem^[33].

3.6 RODAMINA B

Dentre os diversos corantes orgânicos utilizados na indústria têxtil, deve-se destacar o azul de metileno, o índigo de carmina, o verde de malaquita, o vermelho congo e a rodamina B devido a sua alta quantidade aplicada e/ou a sua toxicidade^[34].

Alguns trabalhos têm utilizado o corante catiônico do grupo xanteno rodamina B (RB, C₂₈H₃₁N₂O₃Cl, $\lambda_{\text{máx}}$ = 553nm, PM = 479,01) para avaliar a atividade de novos catalisadores, devido ao fato deste corante ser usado em vários processos, dentre eles, o tingimento de papéis, pedras preciosas e na produção de laser de corante^[35, 36, 37].

Testes com nanotubos de TiO₂ para degradação do corante verde de malaquita já foram realizados, porém os nanotubos não apresentaram atividade fotocatalítica maior que o do seu precursor o TiO₂ e a sua melhor performance foi em pH 4. Entretanto, no trabalho de

Prado et al ^[38] os autores encontraram que, após 10 ciclos catalíticos, os nanotubos mantiveram 80% da sua atividade fotocatalítica enquanto que o TiO₂ manteve apenas 8%. Em outro trabalho os mesmos pesquisadores testaram os nanotubos de TiO₂ para degradação do corante índigo de carmina e os resultados para a degradação fotocatalítica foram semelhantes aos da degradação do corante verde de malaquita, contanto a melhor performance ocorreu em pH 2 ^[39].

A rodamina B (Figura 3) apresenta elevada resistência à degradação fotoquímica natural, com uma redução de concentração de aproximadamente 20% após dois meses de exposição à luz solar ^[40].

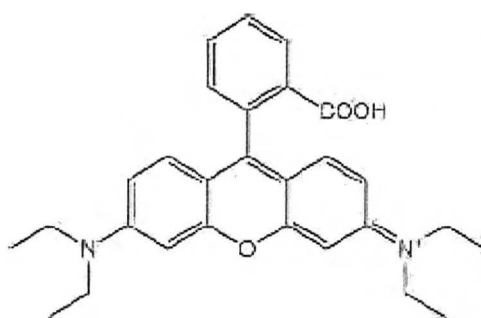


Figura 3: Estrutura da rodamina B^[41].

Devido ao excesso de corantes despejados no meio ambiente, métodos para remoção da cor das águas de rejeito têm recebido enorme atenção nos últimos anos. O desenvolvimento de tecnologia adequada para tratamento de efluentes tem sido objeto de grande interesse nos últimos tempos devido ao aumento da conscientização e rigidez das regras ambientais ^[42].

3.7 DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO₂)

Desde o início do século XX, o dióxido de titânio (TiO₂) tem sido produzido comercialmente e utilizado amplamente como pigmento em tintas, protetores solares, pomadas, creme dental etc. Em 1972, Fujishima e Honda fizeram a descoberta do fenômeno da separação fotocatalítica de água em um eletrodo de TiO₂ sob luz ultravioleta (UV) ^[14]. Desde então enormes têm sido os esforços na pesquisa de materiais de TiO₂, o que tem levado a muitas aplicações promissoras em diferentes áreas tais como fotovoltaica, fotocatalítica, fotoeletrocromica e sensores.

O TiO_2 é o catalisador mais utilizado nos processos de FH. Por não ser tóxico, ter preço baixo, ser insolúvel em água, possuir foto-estabilidade e estabilidade química em uma ampla faixa de pH e a possibilidade de ativação pela luz solar, é favorecida a redução dos custos com o processo.

O TiO_2 é um material sólido, possui boas propriedades dielétricas, tem excelente absorção no espectro do ultravioleta, alta estabilidade e biocompatibilidade. O TiO_2 é um semicondutor que se encontra em três formas alotrópicas: anatase, rutilo e brookita, representadas na Figura 4.

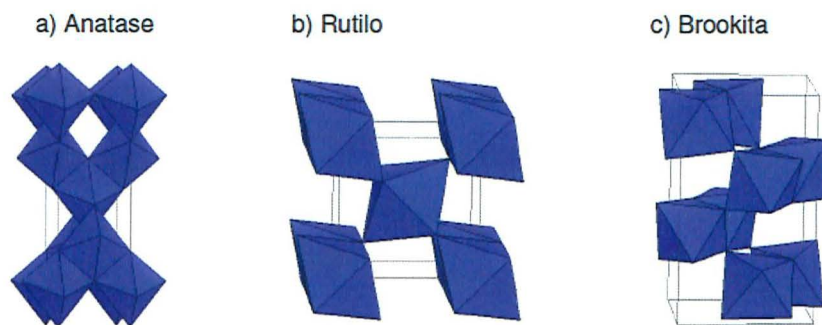


Figura 4: Estrutura cristalina de TiO_2 : a) Anatase, b) Rutilo, c) Brookita ^[43].

A forma anatase é aquela que apresenta maior atividade fotocatalítica, sendo grandemente usado como fotocatalisador devido à sua alta eficiência e baixo custo ^[44]. Na forma rutilo e anatase, os cristais são formados por cadeias de octaedros (TiO_6), sendo que os átomos de titânio são coordenados a seis átomos de oxigênio. Esses, por sua vez, ligam-se aos três átomos de titânio. A outra forma polimorfa do (TiO_2), brookita, é constituída quimicamente igual às formas anatase e rutilo, porém, cristaliza no sistema ortorrômbico ^[45]. O que diferencia os polimorfos de TiO_2 entre si são os comprimentos e os ângulos das ligações de Ti-O, assim como os diferentes arranjos dos octaedros de TiO_6 na formação da rede cristalográfica.

O TiO_2 mais utilizado nos experimentos é o P-25 da Degussa com 80% anatase e 20% rutilo, pois possui métodos de preparação que resultam em alta fotoatividade. Isto se deve à sua complexa microestrutura cristalina e à área superficial de ação, em torno de $50 \text{ m}^2/\text{g}$, que é impeditiva à recombinação das cargas ^[46].

3.8 NANOTUBOS DE TiO₂

Os nanotubos de titânio (NTT) têm atraído, em especial, a atenção do mundo científico devido ao seu potencial de aplicação. São importantes por apresentar maior área superficial e elevado número de grupos hidroxilas, quando comparados ao óxido precursor (TiO₂), abrindo um novo horizonte para aplicação, principalmente da fotocatalise.

Maxwell ^[47] foi quem mencionou a nanotecnologia, quando pensou em um experimento com uma pequena entidade que poderia manipular moléculas individuais. O catalisador, para o desenvolvimento da nanociência e nanotecnologia, foi à descoberta das partículas subatômicas. Em 1920, Irving Langmuir introduziu o conceito de nanocamada. Já em 1950, a descoberta de microscópios eletrônicos permitiu a visualização e a manipulação de nanoestrutura.

Os nanotubos de carbono foram descobertos por Iijima et al. no início da década dos anos 90 ^[48]. Desde então nanotubos compostos de diversos materiais têm sido desenvolvidos com novas propriedades pelo controle de suas propriedades.

Kasuga et al. ^[8] desenvolveram uma nova síntese para obtenção dos nanotubos de TiO₂ via tratamento químico, diferente das metodologias até então empregadas - via *template* ou pelo método de replicação. Neste trabalho, Kasuga et al. concluíram que os nanotubos de TiO₂ obtidos não precisam ter suas dimensões controladas pelo tamanho de poros de um molde, neste caso a sílica, e sim simplesmente pelo aquecimento da mistura de TiO₂ pó com uma solução aquosa de NaOH, denominada síntese hidrotérmica .

Chen et al. ^[49] realizaram uma investigação bastante minuciosa a respeito dos nanotubos de TiO₂, para isso obtiveram os nanotubos via síntese hidrotérmica conforme metodologia descrita por Kasuga et al.. Através da investigação das análises de Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDX) e Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons (EELS) eles demonstraram que os nanotubos são compostos de Ti, O e H. Também investigaram a estrutura tubular composta de folhas de H - Ti - O que sofreram processo de enrolamento formando assim a estrutura dos nanotubos multicamadas através do estudo da combinação das análises de Difração de Raios X (XRD), Difração Eletrônica de Área Seleccionada (SAED) e Microscopia Eletrônica de Alta Resolução (HRTEM) e simulação de imagens de modelos de nanotubos. Estas análises forneceram um suporte para os dados experimentais que Chen et al. obtiveram encaixando-se bem ao modelo utilizado. O modelo do nanotubo de trítitanato foi baseado na estrutura cristalina em

camadas do $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ com uma célula unitária monocíclica (C2/m, $a=16,03$; $b=3,75$; $c=9,19\text{\AA}$; $\beta=101,45^\circ$). Concluíram que um nanotubo ideal de TiO_2 pode ser construído pelo enrolamento de folhas de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (100) ao longo da direção (001) com o eixo do tubo paralelo a direção (010).

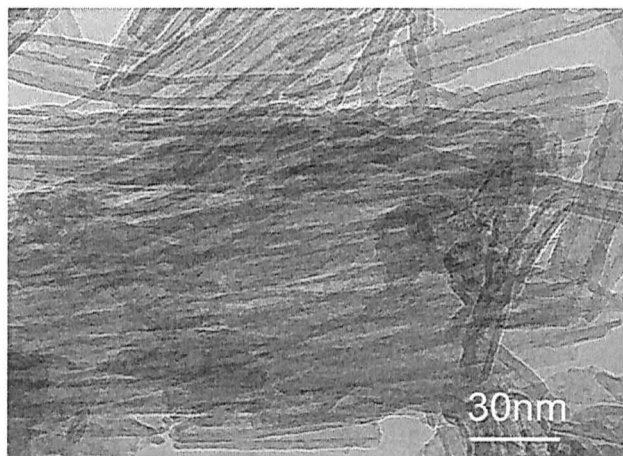


Figura 5: Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) obtida por Chen *et al.* [49].

Após os trabalhos mencionados, muitos outros surgiram com o objetivo de aprofundar o estudo a respeito do mecanismo de formação dos nanotubos bem como das variáveis que influenciam neste processo.

Zhang *et al.* [50] concluíram através de diversas técnicas de análises (XRD, EDX, EELS e HRTEM) que a formação dos nanotubos se dá através do enrolamento de algumas folhas de trititanatos e que os nanotubos possuem energia mais baixa do que na forma plana, uma vez que neste formato são eliminadas as ligações pendentes da borda o que acaba com a tensão superficial da camada mais externa. Seus estudos mostraram que o ambiente químico assimétrico propiciado pela deficiência de H ajuda a quebrar a estrutura simétrica, introduzindo tensões e levando ao processo de “descascamento” e por fim à formação dos nanotubos. Descreveram a formação de placas finas após o tratamento com ácido, e observaram que estas placas finas de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ posteriormente se separam e se enrolam formando os nanotubos multicamadas, sendo o ambiente assimétrico a força motriz para que este processo ocorra.

Wang *et al.* [51] relatam a síntese de nanotubos de TiO_2 usando o método de sol-gel. Por meio de SAED e HRTEM, observaram que, para a formação de nanotubos, era necessário que o material *bulk* (fase rutilo) tridimensional (3D) se transformasse em um produto lamelar bidimensional (2D), para se enrolar em nanotubos monodimensionais (1D), dando forma a um tubo do tipo *scroll*, formado de camadas de TiO_2 . Do mesmo modo,

afirmaram que a forma 2D é essencial na formação dos nanotubos de TiO_2 , como mostra a Figura 6.

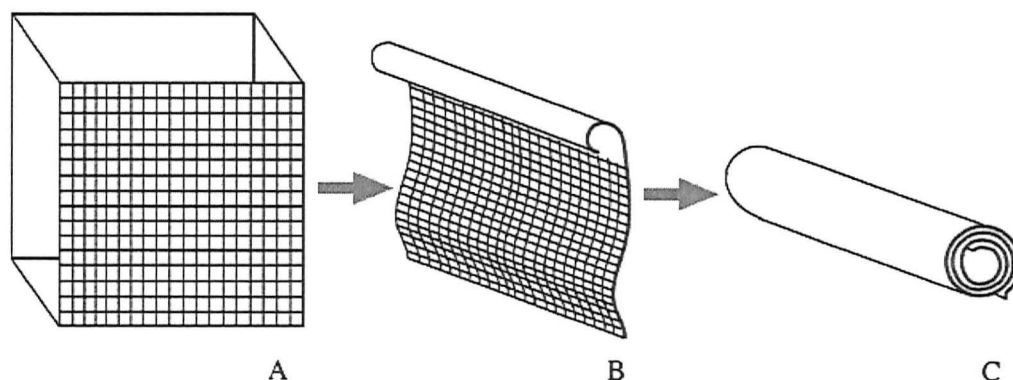


Figura 6: Sistema de formação dos nanotubos ^[51].

Tsai e Teng ^[52] em seu trabalho mostraram que através dos efeitos obtidos no controle das variáveis de preparação dos nanotubos pode-se regular as suas características físicas tais como a área superficial e o tamanho de poros. Concluíram que o tamanho de poros pode ser regulado através de outro tratamento térmico, ou seja, através da calcinação dos nanotubos obtidos e também pela concentração da solução de neutralização realizada após os nanotubos serem submetidos ao tratamento hidrotérmico. Para isso obtiveram os nanotubos pelo aquecimento das amostras de 100 °C a 150 °C da mistura do TiO_2 com solução de NaOH 10 mol.L⁻¹ por 24 h. O precipitado foi submetido a neutralização pela lavagem com solução de HCl até o pH atingir o valor de 7. Concluíram através das análises de XRD, HRTEM, adsorção de N_2 e Área Superficial BET que a área superficial para todas as amostras é maior que a do material precursor, porém a maior área observada foi à temperatura de 130 °C, observando-se depois um decaimento da área com o aumento da temperatura. O mesmo comportamento foi observado para o volume de poros que teve seu valor máximo a 130 °C.

Tsai e Teng ^[52,53] concluíram que o aumento da área superficial e do volume dos poros com a temperatura de síntese até 130 °C é devido à ruptura das ligações Ti-O-Ti para formar as ligações Ti-O-Na e Ti-O . Esta ruptura leva à formação das folhas lamelares devido à repulsão eletrostática das cargas do sódio e se enrolam com a lavagem com HCl pela substituição dos íons de Na por H . Com o aumento da temperatura de síntese foi observada uma diminuição dos poros pela perda dos poros menores levando a uma redução na porosidade dos produtos resultantes. Os valores apresentados de área superficial, volume de poros e o tamanho do pico da distribuição de poros obtidos de suas amostras em diferentes condições do tratamento hidrotérmico sugerem que a área superficial aumenta

com o aumento da temperatura de síntese. Porém, acima de 150°C, o valor de área apresenta um decréscimo. E o volume total de poros tem seus valores máximos de 120 a 140 °C, indicando que acima destas temperaturas também ocorre um decréscimo no seu valor. Estes resultados sugerem que a temperatura de síntese ideal seria entre 120 e 140°C.

A temperatura de síntese tem influência direta sobre o valor da área superficial e no volume de poros. Os mesmos pesquisadores publicaram outro trabalho ^[53] com uma vasta pesquisa a cerca dos efeitos dos pós-tratamentos nas características estruturais dos nanotubos. Foi demonstrado por Tsai e Teng neste trabalho que os nanotubos podem sofrer repetidas transformações da estrutura cristalina dependendo da maneira com que é feita a lavagem ácida após a síntese hidrotérmica. Foram analisadas diferentes amostras obtidas da lavagem com HCl a diferentes valores de pH, com o decréscimo do pH há um decréscimo dos picos característicos aos nanotubos, isto se deve à substituição dos íons sódio pelos íons hidrogênio e a estrutura cristalina muda reversivelmente com a mudança de pH. Os pesquisadores identificaram através da análise de difração de raios X que alguns picos em $2\theta=9,8, 24$ e 28° são característicos de titanatos. Com o decréscimo de pH alguns destes picos sofrem alterações como perda de intensidade ou deslocamento no difratograma. Isto aconteceria devido à troca dos íons Na^+ por H^+ durante a lavagem, para analisar a reversibilidade eles submeteram a amostra de $\text{pH}=0,38$ à lavagem com solução de NaOH e com isso observaram que os picos $2\theta=9,8, 24$ e 28 se recuperaram e o pico $2\theta=25$ característico de anatase se enfraqueceu. Pela calcinação das amostras a 700°C por 1 hora os pesquisadores puderam observar que as amostras com pH baixo se tornam essencialmente anatase e naquelas amostras cujo pH permaneceu alto, a predominância foi da fase rutilo.

Devido às extensas novas propriedades dos materiais nanoestruturados vários trabalhos de revisão da literatura a respeito do assunto foram elaborados ^[54,55,57]. Nestes trabalhos assuntos relevantes tais como diferentes metodologias de síntese são apresentadas bem como discussões acerca de sua estrutura, morfologia e transformações de fase também são abordadas. Contradições acerca da influência dos pós tratamentos e das condições de processo e também das estruturas obtidas são apresentadas nestes trabalhos.

Chen et al. ^[49] em outro trabalho analisaram através de imagens TEM os estágios iniciais de formação dos nanotubos e concluíram de acordo com seus resultados que a formação dos nanotubos acontece na solução concentrada de NaOH. A reação apresentada por eles é: $2\text{TiO}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Li et al. ^[55] avaliaram a estabilidade térmica dos nanotubos através da calcinação dos mesmos por 4 horas à 550°C, 650°C e 800°C. As amostras então foram avaliadas por XRD.

Concluíram que os nanotubos calcinados à 550 °C apresentaram comportamento semelhante ao material precursor TiO₂, ou seja, a cristalinidade do material foi a mesma do material bruto. Com o aumento da temperatura para 650 °C observaram uma ligeira diminuição dos picos de anatase. Já a 800 °C os picos característicos da fase rutilo foram evidentes além de fracos picos de anatase. Em temperaturas acima de 800 °C observaram que a estrutura de nanotubos foi destruída e estruturas do formato de “varas” se tornaram aparentes. Por fim, concluíram que a morfologia e a fase anatase podem ser mantidas em temperaturas de até 650 °C.

Kasuga et al. ^[8] obtiveram os nanotubos de TiO₂ pelo processo hidrotérmico e após efetivar a lavagem com HCl concluíram que o pós tratamento ácido tem forte influência na estrutura cristalina dos nanotubos. A lavagem com HCl proporciona o controle da quantidade de íons residuais de Na⁺ na estrutura dos nanotubos. Para observar este fenômeno Kasuga et al ^[8] realizaram a lavagem dos nanotubos obtidos numa faixa de pH de 0.5 a 5,5 e a quantidade de íons remanescentes foi medida por uma fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP) concluindo que a medida que o pH decresce a quantidade de íons Na⁺ remanescentes diminui, sendo que a estrutura passa de Na_xH_{2-x}Ti₃O₇ ou H₂Ti₃O₇ para anatase com o decréscimo do pH. Devido a esta capacidade de troca de íons buscaram obter novos tipos de nanotubos de titânio pela inserção de outros íons na estrutura gerando novas propriedades. Como, por exemplo, em outro trabalho os mesmos pesquisadores utilizaram uma solução de acetato de cálcio para preparar um nanotubo bioativo composto de Ca-NTT para aplicação nos campos da medicina na reparação de estruturas ósseas ^[57].

Wang et al. ^[51] estudando nanotubos modificados sintetizados com alcoóis e caracterizados por TEM, XRD, TG entre outras análises, concluíram que com a adição dos alcoóis a estrutura tubular dos nanotubos foi mantida, porém a estrutura cristalina dos nanotubos foi modificada para anatase com o uso de ácido metacetônico.

3.9 PROCESSOS DE SÍNTESE

Existem três abordagens gerais para a síntese de nanotubos de TiO₂, ou seja, síntese química (*template*), síntese via eletroquímica, e os métodos hidrotérmicos alcalinos ^[56].

3.9.1 Síntese Química

O método utiliza propriedades morfológicas de materiais conhecidos para a construção de materiais com uma morfologia similar por meio de métodos como deposição ou dissolução reativa.

A preparação de nanotubos de TiO_2 por padrões ou moldes geralmente envolve a hidrólise controlada sol-gel de soluções de compostos contendo titânio na presença de agentes padrões, seguida por polimerização de TiO_2 na montagem das moléculas modelo ou deposição de TiO_2 sobre a superfície do modelo. As próximas etapas são a remoção do agente de padrão e calcinação da amostra. A desvantagem do método seria a destruição do material padrão após a síntese para a maioria dos casos o que acarreta um aumento de custo dos materiais ^[56].

3.9.2 Síntese via Eletroquímica

Em 2001, Grimes et al. ^[57] relataram a preparação de nanotubos de TiO_2 por anodização em um eletrólito H_2O -HF, à temperatura ambiente. Os nanotubos foram orientados na mesma direção perpendicular à superfície do eletrodo, formando um contínuo filme. A espessura do filme (ou o comprimento dos tubos) foi apenas a 200 nm e o diâmetro interno dos nanotubos superiores a 50 nm. Uma das extremidades dos nanotubos estava sempre aberta, enquanto a outra extremidade, que estava em contato com o eletrodo, estava sempre fechada.

Nanotubos de TiO_2 preparados por anodização direta não são geralmente separados uns dos outros de uma forma regular e não têm cavidades bem desenvolvidas entre os tubos. A vantagem de nanotubos de TiO_2 produzidos por anodização é que eles foram efetivamente imobilizados em uma superfície de titânio durante a preparação dando-lhes muitas possibilidades de aplicação como por exemplo sensor de hidrogênio ^[56].

3.9.3 Síntese Hidrotérmica

A síntese hidrotérmica é normalmente conduzida em autoclaves com ou sem teflon, sob temperatura e/ou pressão controladas com reação em solução aquosa. A temperatura pode ser elevada acima da temperatura de ebulição da água, atingindo a pressão de saturação de vapor. A temperatura e a quantidade de solução adicionada na autoclave

determinam a pressão interna produzida. Este é um método amplamente empregado na indústria cerâmica.

Muitos pesquisadores utilizam o método hidrotérmico para preparar nanotubos e nanopartículas de TiO_2 . O método consiste em misturar pós de TiO_2 em uma solução aquosa de concentração que pode variar de 2,5 a 20 mol.L^{-1} de NaOH e mantida a uma temperatura que pode variar de 20 a 110 °C por aproximadamente 20 horas em uma autoclave. Os nanotubos de TiO_2 são obtidos depois dos produtos serem lavados com solução aquosa diluída de HCl e água destilada. O método pode sofrer algumas variações dependendo do pesquisador como se pode observar a seguir.

Kasuga et al. ^[8] utilizaram 5 g de TiO_2 e 20 mL de solução aquosa de NaOH em concentrações de 2,5; 5; 10 e 20 M em uma autoclave e mantido por 20 horas a 20, 60 e 110 °C. Após o precipitado foi lavado com solução aquosa de HCl 0,1 mol.L^{-1} e água destilada até o pH < 7. Observou-se que o tratamento com solução aquosa de 5 ou 10 mol.L^{-1} de NaOH por 20 horas e a 110 °C formou numerosos produtos com formato de “agulha” através de imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM). O mesmo foi observado a 60 °C porém não a 20 °C com tratamento utilizando solução aquosa de 10 mol.L^{-1} de NaOH. Já utilizando solução aquosa de NaOH abaixo de 5 mol.L^{-1} os produtos no formato de “agulha” não foram observados.

Zhang et al. ^[50] sintetizaram nanotubos de alta qualidade tipo $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ utilizando solução aquosa de NaOH 10 mol.L^{-1} em autoclave por 72 horas a 130 °C. Após, lavaram o precipitado com água deionizada até o pH se aproximar de 7. Para examinar as fases intermediárias da síntese, os pesquisadores interromperam a reação a cada 2 horas e analisaram as estruturas formadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Concluindo que no período das primeiras 24 horas observou-se a formação de produtos altamente desordenados similarmente aos encontrados por Kasuga et al, e que depois estas fases desordenadas transformam-se em placas e que depois de 3 dias de reação todos os produtos formados foram convertidos em nanotubos.

Li et al. ^[55] utilizaram 1,2 g de TiO_2 em 120 mL de solução aquosa de NaOH 8 mol.L^{-1} em autoclave a 130 °C e avaliada em diferentes tempos 12, 24 e 48 horas, também avaliaram diferentes tempos de lavagem com HNO_3 4 mol.L^{-1} e água deionizada, onde os tempos de lavagem foram investigados. Neste trabalho Li et al. observaram a existência de uma fase intermediária a poucas horas do início da reação onde a partícula de TiO_2 se quebra devido ao forte tratamento hidrotérmico formando assim as estruturas “nano-trees” logo após a formação das já conhecidas estruturas de camadas que se enrolam finalmente em nanotubos. Também observaram que a lavagem brusca do precipitado leva à formação de folhas semi enroladas ao invés das estruturas tubulares intactas mostrando que o

processo de lavagem é um fator importante no enrolamento das camadas. Este fato se deve, segundo os pesquisadores, à quantidade de cátions Na^+ removida da estrutura de camadas durante o processo de lavagem.

Todos os trabalhos publicados sobre a síntese de obtenção dos nanotubos de dióxido de titânio bem como seu mecanismo de formação são coerentes quando citam que os principais fatores que influenciam a formação dos nanotubos são: tempo de reação em autoclave, concentração da solução de NaOH , temperatura, diferença dos métodos de pós-tratamento (tempos de lavagem, concentração de ácido, pH final, tipo de produto utilizado no pós tratamento se ácido ou água) entre outros.

Todos são unânimes quanto ao mecanismo de formação dos nanotubos desde que atendidos os procedimentos padrões de síntese que envolvem as seguintes etapas de formação: estruturas em forma de árvore, estruturas de camadas e estruturas tubulares, conforme pode ser observado na Figura 7.

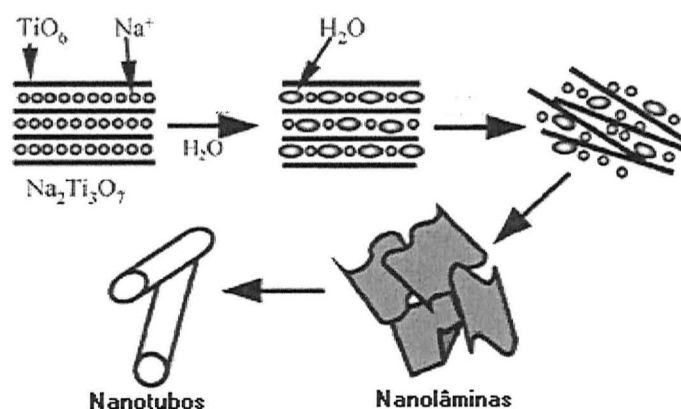


Figura 7: Esquema do mecanismo de formação dos nanotubos de dióxido de titânio ^[51].

Ou et al. ^[58] em seu trabalho de revisão sobre os nanotubos de titânio citaram que os atributos dos nanotubos de TiO_2 dependem das condições de síntese e dos tratamentos aplicados após a síntese hidrotérmica, ou seja são estas as variáveis que determinam as características dos nanotubos e viabilizam a sua aplicação específica posteriormente. Neste mesmo trabalho os autores apresentam as vantagens e desvantagens dos métodos de síntese dos nanotubos de TiO_2 . Na Tabela II pode-se verificar esta abordagem.

Tabela II. Vantagens e desvantagens dos métodos de síntese dos nanotubos de TiO₂ [57].

| Método Fabricação | Vantagens | Desvantagens | Características dos NTT's |
|--------------------------|--|---|---|
| Template | A escala dos NTT's pode ser controlada pelo molde aplicado. | Aplicação em escala industrial complicada. | Arranjos ordenados na forma de pó. |
| Eletroquímico | Mais direcionado para aplicações práticas e NTT's altamente ordenados. | Morfologia dos tubos pode ser destruída durante o processo de fabricação. Produção em massa é limitada. Utilização de HF. Aparato utilizado é caro. | Arranjos orientados na forma de filme fino. |
| Hidrotérmico | Síntese fácil, método aceita modificações com o intuito de alterar as características dos NTT's e viável para diversas aplicações. | Longo tempo de reação. Solução de NaOH altamente concentrada. Dificuldade para alcançar tamanho uniforme dos NTT's. | Alinhamento aleatório na forma de pó. |

3.10 PÓS TRATAMENTOS

3.10.1 Lavagem

Tsai e Teng [52,53] tiveram como foco em seu trabalho o estudo da influência dos pós-tratamentos entre eles o processo de lavagem. Relataram que nanotubos com alta área superficial (400 m²/g) foram obtidos de lavagem com ácido em valores de pH de 1 a 2 . Estas estruturas com alta porosidade foram avaliadas por XRD onde os difratogramas mostraram padrões análogos a estrutura de anatase ao invés de trititanatos o que reflete a ausência de íons de sódio na estrutura. Por outro lado também relataram que estruturas de baixa porosidade foram obtidas com lavagem em pH mais alto como sendo de trititanatos com áreas superficiais mais baixas. Pois, segundo os pesquisadores, a etapa de lavagem tem a capacidade de alterar quimicamente a estrutura dos nanotubos, pois nesta etapa ocorre a troca dos íons Na⁺ por H⁺ proporcionando modificações na estruturas dos titanatos. Por outro lado, se o valor do pH for muito baixo ou muito alto a estrutura pode-se modificar para anatase ou para rutilo. Nas lavagens realizadas por Tsai e Teng em pH com valores abaixo de 8 os componentes dominantes são os nanotubos. Deste estudo concluíram que com o decréscimo do pH ocorreu a seguinte sequência de transformação de fases: titanatos de sódio, titanatos protônicos e anatase. Com a realização de nova lavagem com NaOH observaram que a estrutura cristalina muda reversivelmente com a variação de pH. A área superficial varia com a variação do pH, à medida que o mesmo decresce, a área superficial

aumenta até um valor de pH=1,6 , porém neste valor a estrutura dos nanotubos apresenta algumas falhas.

3.10.2 Tratamento Térmico

O tratamento térmico dos nanotubos, ou seja a calcinação, é realizada como forma de avaliar a estabilidade térmica das estruturas bem como para estudo do efeito da temperatura na estrutura cristalina dos nanotubos. Diversos estudos têm também avaliado o efeito da calcinação em propriedades tais como a atividade fotocatalítica como, por exemplo, os trabalhos citados abaixo.

Sreekantan et al. ^[59] observaram através do tratamento térmico das amostras a 300 °C, 400 °C, 500 °C e 600 °C que a cristalinização dos nanotubos para anatase ocorre a 300 °C, solidificação dos nanotubos a 500 °C e desaparecimento dos mesmos a 600 °C para partículas. Segundo os autores isso se deve à desidratação das estruturas tubulares, ou seja, perda dos grupos OH levando à quebra das estruturas e convertendo o material novamente a forma inicial.

Qamar et al. ^[60] estudaram o efeito da temperatura de calcinação sobre a área superficial BET dos nanotubos obtidos pela síntese hidrotérmica. Eles calcinaram as amostras obtidas com diferentes pós-tratamentos por 2 horas a temperaturas de 300 °C a 900 °C. Segundo os pesquisadores a área BET tem grande influência do tipo de lavagem ácida e do tratamento térmico a que é submetida. A área apresenta valores diferentes dependendo do conteúdo de íons Na⁺ presentes na amostra, a lavagem ácida é favorável para o aumento da área superficial BET, pois diminui a quantidade dos íons Na⁺ presentes na amostra. Conforme relato, os íons H⁺ possuem menor tamanho, ocupando menor espaço e os nanotubos adsorvem maior quantidade de gás N₂ na superfície externa e entre as camadas. Com o aumento da temperatura os poros e os espaços intercamadas colapsam durante a transformação dos nanotubos em estruturas *rodlike* e por fim em partículas fazendo com que o valor da área superficial diminua drasticamente.

De acordo com Huiqin An et al ^[61], a calcinação não promove apenas a desidratação entre os grupos OH mas também converte os titanatos hidrogenados em anatase, beneficiando assim a atividade fotocatalítica.

3.11 CARACTERIZAÇÃO

3.11.1 Cálculo da Área Superficial B.E.T. (Brunauer, Emmett e Teller)

O método foi elaborado por Brunauer, Emmett e Teller ^[62] e baseia-se na determinação do volume de nitrogênio adsorvido a diversas pressões na temperatura do nitrogênio líquido, empregando no cálculo uma equação por eles deduzida, que permite, a partir de algumas experiências, determinar o volume de N₂ adsorvido. A relação proposta é derivada da equação de Langmuir. Admitindo-se um equilíbrio dinâmico adsorção-dessorção, incluindo a possibilidade de formação de múltiplas camadas adsorvidas ^[20].

3.11.2 Difração de Raios - X (DRX)

A análise por difração de raios X é a ferramenta mais importante na determinação de estruturas cristalinas.

A determinação da estrutura cristalina de um sólido através da análise por difração de raios X é feita a partir da identificação dos planos reticulares dos sólidos. Quando a radiação atinge o cristal, mais especificamente um determinado plano com orientação adequada, a radiação será sucessivamente refletida pela estrutura periódica deste plano. Entretanto, o caminho percorrido pela radiação sucessivamente refletida, não será o mesmo. Como o comprimento de onda da radiação usada é da ordem das distâncias entre planos (d), a diferença do caminho percorrido pode coincidir com o valor do comprimento de onda. Quando isso ocorre, tem-se uma interferência construtiva e a radiação é detectada. A obtenção da interferência construtiva será relacionada com o ângulo de incidência da radiação sobre a amostra. A relação entre o valor de d (distância interplanar) e o ângulo θ de incidência da radiação sobre o plano é governada pela equação de Bragg ^[63].

3.11.3 Determinação da Distribuição de Poros

As medidas de diâmetro e de volume de poros por adsorção de N₂ são feitas na faixa de pressão relativa correspondente ao ciclo de histerese, que aparece nas curvas de

adsorção/dessorção para sólidos mesoporosos e que correspondem, respectivamente, à condensação e evaporação de adsorvato líquido nos poros.

Dentre os diversos modelos para explicar a aparição do ciclo de histerese, o de Cohan é o mais utilizado. E pela lei de Kelvin mostra-se que a condensação ocorre a uma pressão relativa maior que a evaporação e a equação básica que governa o fenômeno da condensação capilar é a lei de Kelvin ^[65].

3.11.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

O TEM é um dos principais instrumentos de pesquisa na área de caracterização de materiais, devido ao seu grande poder de resolução que hoje atinge comumente a faixa de 0,1 nm em equipamentos especiais. Além disso, esta técnica permite analisar amostras metálicas revelando as suas características metalográficas tanto por contraste de massa quanto por contraste de difração, o que não é possível por qualquer outra técnica ^[64].

O microscópio eletrônico é muito similar ao microscópio de luz visível convencional em termos de princípios óticos. Ele diferencia-se basicamente pela utilização de um feixe de elétrons interagindo com a amostra e, conseqüentemente, pela utilização de lentes magnéticas. O feixe de elétrons está associado a um comprimento de onda seis ordens de grandeza menor que o da luz visível. Esta característica explica o alto poder de resolução deste equipamento, particularmente para aqueles com altas voltagens de aceleração ^[65].

As informações que são obtidas na microscopia eletrônica de transmissão são resultantes do tipo de interação sofrida pelo feixe de elétrons ao atravessar a matéria cristalina. A imagem que se observa no TEM é uma reprodução fiel e ampliada da distribuição de elétrons que deixam a amostra pela superfície inferior.

Todo spot (ponto) de difração em TEM representa um ponto do espaço recíproco que corresponde a um plano (h, k, l) no espaço real. O diagrama de difração corresponde, aproximadamente, a uma seção plana através do espaço recíproco, perpendicular ao feixe incidente.

O padrão de "spot" característico de um monocristal é o padrão mais utilizado em técnica de difração. Se o material não é cristalino (amorfo), o padrão apresenta uma estrutura de anéis difusos ^[66, 67].

3.11.5 Espectroscopia de Refletância Difusa (ERD)

Nos últimos anos tem havido um interesse considerável em filmes finos de semicondutores para uso em diversos dispositivos e para estudar filmes de semicondutores é necessário o conhecimento da banda de energia do material. Kumar et al ^[68] estabeleceram um dos mais simples métodos para determinação do gap de energia em que apenas o espectro de reflexão de um dos lados do filme é usado. O método utilizado por eles usa o coeficiente de absorção e tendo-se os espectros de absorção, pode-se traçar um gráfico que relaciona a absorbância com a energia do fóton. A extrapolação da linha reta obtida para o valor da absorbância zero fornece diretamente o valor do gap. De forma análoga que pode-se obter o gap dos semicondutores.

Outros autores ^[69,70] desenvolveram modificações neste método chegando a resultados comparáveis.

A Pike Technologies desenvolveu uma técnica para medida da refletância difusa que não requer que a amostra seja dispersa em nenhum meio líquido, logo, o material não é contaminado ou consumido ^[73]. De acordo com informação técnica da empresa, para minimizar o efeito de inversão de um pico de absorção, faz-se a diluição da amostra em KBr. Para obtenção do espectro de refletância da amostra, faz-se uma varredura em determinada faixa de comprimento de onda e mede-se a resposta do equipamento. Deste modo obtém-se um gráfico de refletância *versus* comprimento de onda, ou então, absorbância *versus* comprimento de onda ^[71], conforme Figura 8.

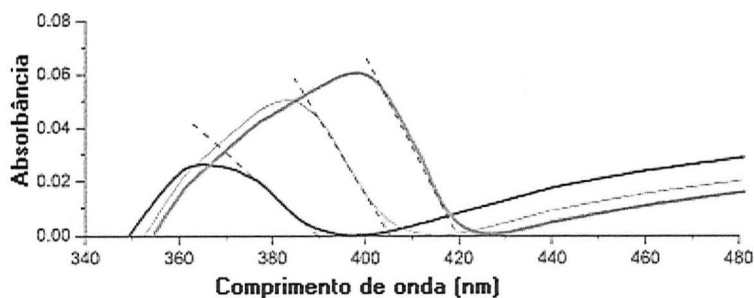


Figura 8: Determinação do band gap através de medidas de refletância difusa ^[70].

3.11.6 Análise Termogravimétrica

As análises térmicas permitem avaliar propriedades de uma substância em função do tempo ou da temperatura. Neste último caso faz-se o aquecimento a uma taxa fixa de variação de temperatura. A Termogravimetria Diferencial (DTG) é um método para

determinação da taxa de decomposição de substâncias. É bastante utilizada no estudo da eficácia da aplicação de aditivos em materiais orgânicos quando se deseja avaliar a estabilidade térmica e oxidativa destes ^[72]. O resultado desta análise é um gráfico de perda de massa versus temperatura (TG) ou sua derivada (DTG).

3.11.7 Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O DSC foi desenvolvido com o intuito de evitar as dificuldades encontradas no DTG (Termogravimetria Diferencial) ou compensá-las, criando um equipamento capaz de quantificar a energia envolvida nas reações. Existem dois tipos de equipamentos que realizam a Calorimetria Exploratória Diferencial, o primeiro é denominado de DSC de compensação de energia e o segundo de DSC de fluxo de calor ^[74].

O instrumento chamado de DSC por “fluxo de calor” possui uma similaridade ainda maior com o DTG, uma vez que apenas um forno é utilizado. No forno, os cadinhos são dispostos sobre uma base de um metal altamente condutor, geralmente platina. A amostra e a referência são então aquecidas pelo mesmo sistema de fornecimento de energia. Cada vez que a amostra reage, um fluxo de energia se estabelece entre os cadinhos através da base de platina. Os dados, na forma de potencial elétrico [μV] correspondem ao aumento da temperatura de ambos os cadinhos no interior do forno, devem aumentar linearmente e simetricamente.

O fluxo é então mensurado através dos sensores de temperatura posicionados sob cada cadinho, obtendo assim um sinal proporcional à diferença de capacidade térmica entre a amostra e a referência.

Os dois tipos de DSC foram estudados por Höhne, que descreveu ambos os equipamentos como capazes de fornecer dados satisfatórios em processos envolvendo entalpia, com uma precisão da ordem de 1-2%. Os equipamentos de compensação de calor são, geralmente, limitados a temperaturas até 725 °C, enquanto os de fluxo de calor podem operar até 1500 °C ^[73].

O registro posteriormente corrigido da curva DSC, em ambas as técnicas, é expresso em termos de temperatura ou tempo nas ordenadas, e mW/mg (miliwatts por miligramas) na abscissa.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1.1 Reagentes e Catalisador

A solução aquosa de NaOH 10 mol/L utilizada na síntese foi preparada a partir de NaOH (Vetec) grau de pureza PA e água deionizada. O catalisador usado foi o dióxido de titânio (TiO₂) P-25, uma mistura na forma de pó branco das fases do TiO₂ anatase:rutilo tipicamente 80:20, com um tamanho médio de partícula de 30 nm e uma área superficial de 50 m²g⁻¹, não poroso, fornecido pela empresa Evonik-Degussa (Alemanha). Para a etapa de lavagem dos nanotubos obtidos usou-se solução aquosa de HCl 0,1 mol/L preparada a partir de HCl Merck grau de pureza PA e álcool etílico 92,8° INPM.

Para o estudo da atividade fotocatalítica dos nanotubos de TiO₂ utilizou-se o corante catiônico rodamina B (RB, C₂₈H₃₁N₂O₃Cl) do grupo Química e usado como recebido.

4.1.2 Metodologia para Síntese dos Nanotubos de TiO₂

Para síntese dos nanotubos de TiO₂ foi seguido o procedimento descrito por Kasuga et al.^[8]. Nos procedimentos de síntese foram utilizados 200 mL de solução aquosa de NaOH 10 mol.L⁻¹ e 6 g de TiO₂ P25 como material precursor. Após a homogeneização a mistura foi transferida para autoclaves de aço de 60 mL, revestidas com politetrafluoretileno. As autoclaves foram colocadas em estufa a 140 °C por tempos determinados. Depois de retiradas da estufa, as amostras foram filtradas e lavadas inicialmente com água deionizada diversas vezes e após com solução aquosa de HCl 0,1 mol.L⁻¹ até o pH baixar e atingir valores de pH de 4, 6, 7 e 8. Algumas amostras foram também lavadas com álcool anidro. O precipitado foi seco em estufa.

Foram realizadas três sínteses a fim de avaliar a reprodutibilidade do método. Após, o material obtido foi calcinado em diferentes temperaturas por 1 hora. A Tabela III apresenta de modo sucinto as sínteses realizadas bem como os pós-tratamentos aplicados ao material obtido.

Tabela III. Esquema da síntese dos nanotubos e pós-tratamentos aplicados.

| Síntese | Amostras | Tempo de síntese (horas) | Lavagem | pH final | Secagem em estufa | Temperatura de Calcinação (°C) |
|---------|----------|--------------------------|-----------------------|----------|-------------------|--------------------------------|
| 1 | 1NT6 | 24 | Água deionizada e HCl | 6 | 100 °C e 3 horas | Não |
| | 1NT7 | 48 | Água deionizada | 7 | 80 °C e 15 horas | Não |
| | 1NT6 | 48 | Água e HCl | 6 | 80 °C e 15 horas | 300 °C e 650 °C |
| 2 | 2NT6 | 30 | Água e HCl | 6 | 80 °C e 5 horas | Não |
| | 2NT9 | 30 | Água e álcool | 9 | 80 °C e 5 horas | Não |
| | 2NT6 | 30 | Água, álcool e HCl | 6 | 80 °C e 5 horas | Não |
| 3 | 3NT4 | 48 | Água e HCl | 4 | 80 °C e 5 horas | 350 °C e 500 °C |
| | 3NT6 | 48 | Água e HCl | 6 | 80 °C e 5 horas | 350 °C e 500 °C |
| | 3NT7 | 48 | Água e HCl | 7 | 80 °C e 5 horas | 350 °C e 500 °C |
| | 3NT8 | 48 | Água e HCl | 8 | 80 °C e 5 horas | 350 °C e 500 °C |

Após as sínteses as amostras foram submetidas às análises de difratometria de raios X, microscopia de transmissão, espectroscopia de refletância difusa, determinação da distribuição de poros e medida de área superficial BET. Após a caracterização do material este foi testado para degradação de rodamina B por fotocatalise heterogênea em reator fornecido pelo Laboratório de Reatores (LARET) do Departamento de Engenharia Química da UFRGS.

4.1.3 Tratamento Térmico

Para avaliação da estabilidade térmica e das mudanças na estrutura cristalina das amostras o material obtido, após a etapa de secagem, foi colocado em forno a temperaturas que variaram de 300 °C a 650 °C por 1 hora. Não houve nenhuma preparação prévia para a realização da calcinação das amostras.

4.1.4 Determinação da Irradiação das Lâmpadas

A irradiação é definida como a taxa na qual a radiação é incidente na superfície de todas as direções por unidade de área de superfície, dada em $W \cdot m^{-2}$ [74].

Para determinação da irradiação das lâmpadas utilizadas nos ensaios de degradação fotocatalítica da rodamina B foi utilizado um radiômetro Cole-Parmer equipado com um sensor que mede a irradiação apenas no comprimento de onda 365 nm para a lâmpada de luz negra de 26 W. Foi montado um aparato com a parte interna recoberta com papel alumínio e com um sensor posicionado abaixo da lâmpada a uma distância de 16 cm desta, simulando a posição onde será colocada a amostra. Uma vez ligada a lâmpada, o sensor é acionado e mede-se o tempo necessário para que a lâmpada atinja o equilíbrio de irradiação e o valor do mesmo. A metodologia para medição da irradiação das lâmpadas de mercúrio seguiu os mesmos parâmetros.

4.1.5 Metodologia para Determinação da Degradação de Rodamina

A metodologia aplicada para avaliação da degradação da rodamina B utilizando os nanotubos de TiO_2 como fotocatalisadores foi a mesma aplicada ao TiO_2 e desenvolvida pelo Laboratório de Reatores (LARET). Tal procedimento é descrito a seguir.

Os ensaios foram realizados em um reator *slurry* de 400 mL, isolado do ambiente externo. O reator foi encamisado para promover circulação de água, a qual foi mantida em torno de 20 °C através de um banho termostático. A fim de monitorar a temperatura, usou-se um termopar imerso na solução. O reator foi mantido sob agitação, através do uso de um agitador magnético da marca Fisatom e de um compressor de ar pequeno (do tipo usado para aquários de até 40 L) da marca Panther, o qual também permitiu a aeração da solução. As fontes de irradiação foram uma lâmpada de luz negra de 26 W (ultravioleta) da marca Taschibra, cuja distância foi fixada de forma que a solução recebesse maior irradiação possível. Para a lâmpada de luz negra a irradiação medida foi de 0,3 mW/cm² durante a

primeira etapa dos testes fotocatalíticos e a irradiação medida de 1,8 mW/cm² para a segunda parte dos testes fotocatalíticos onde utilizou-se uma lâmpada de mercúrio.

A solução de rodamina B foi preparada através de uma diluição da solução estoque, obtendo, assim, uma concentração de 40 ppm. Em seguida mediu-se o pH da solução, através de um medidor de pH (MB 10 Marte) ajustando-se o pH para 8 em alguns testes com auxílio de algumas gotas de hidróxido de sódio 0,01 mol.L⁻¹ e em outros testes foi mantido pH natural da solução para efeito de comparação com a metodologia original empregando o TiO₂. Coletou-se, com auxílio de uma seringa, 1 mL desta solução e guardou-se em Eppendorf . Pesou-se 0,0138 g de catalisador, a fim de obter concentração ótima de catalisador (0,55 g.L⁻¹) em um volume de 25 mL de solução. O catalisador foi adicionado a solução de 25 mL e colocado no reator. Acoplou-se o termopar e o borbulhador (compressor) na solução, ajustou-se a agitação (nível 5 de velocidade) no agitador magnético.

Na primeira etapa, chamada etapa de escuro, com 60 minutos de duração, ligou-se a lâmpada e, enquanto esta não estava estabilizada, cobriu-se o reator com papel alumínio. Após essa 1 hora de escuro, considerou-se que a lâmpada estava estável e deu-se início a segunda etapa, chamada etapa de reação, retirando o papel alumínio a fim de permitir a entrada de irradiação. Coletou-se a primeira amostra de 1 mL (tempo zero de reação). As próximas coletas (sempre de 1 mL) se deram nos tempos 5, 15, 30 e 60 minutos, totalizando um experimento de 2 horas: 1 hora de escuro e 1 hora de reação. As amostras foram guardadas em Eppendorfs. Após todas as amostras terem sido coletadas, foram centrifugadas por 20 minutos numa rotação de 4000 rpm numa centrífuga Centribio TDSO – 2B a fim de separar o catalisador da solução. Terminada a centrifugação, as amostras foram diluídas numa escala 1:10, ou seja, retirou-se 0,5 mL da mostra, com auxílio de uma seringa com agulha, e diluiu-se com 5 mL de água destilada e deionizada, medida com pipeta volumétrica. As amostras foram armazenadas em frascos âmbar para evitar exposição à luz e posteriormente foram analisadas no espectrofotômetro.

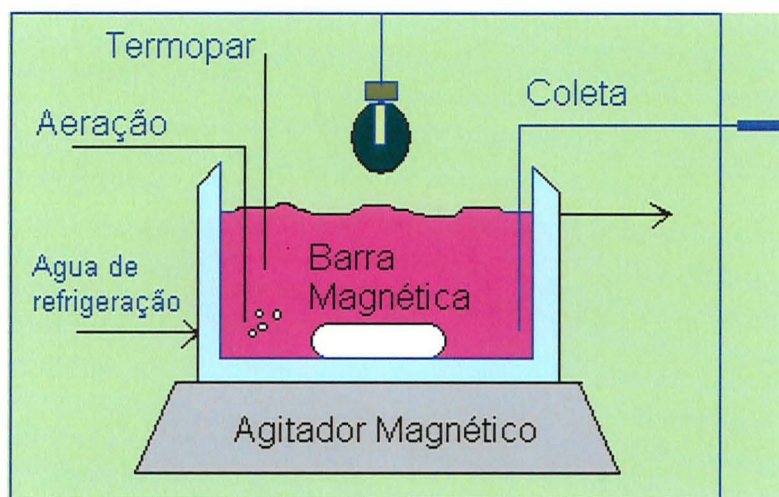


Figura 9: Diagrama esquemático do reator fotocatalítico utilizado.

4.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.2.1 Medida de Área Superficial e Determinação do Volume e Diâmetro de Poros

A determinação de área superficial foi feita pelo método BET e as medidas de diâmetro e volume de poros foram feitas pelo método BJH descrito no item 3.11.3.

As áreas superficiais específicas das amostras dos fotocatalisadores foram determinadas através de isotermas de adsorção de N_2 a 77 K, utilizando-se um equipamento volumétrico de vidro conectado a uma bomba de vácuo turbomolecular, empregando-se um barômetro capilar de Hg para medidas das pressões de nitrogênio. Este equipamento foi desenvolvido no Laboratório de Sólidos e Superfícies do Instituto de Química da UFRGS. As medidas foram realizadas com aproximadamente 0,2 g de amostra submetida a tratamento térmico dentro de um tubo de vidro, aquecida a 100 °C sob vácuo por uma hora para degaseificação e eliminação de umidade. Após o resfriamento, o tubo foi imerso em nitrogênio líquido, a amostra foi evacuada e novamente submetida a valores crescentes de pressão de nitrogênio, medindo-se em cada etapa, as pressões iniciais e de equilíbrio, e a temperatura.

Algumas medidas também foram feitas num equipamento Micrometrics modelo Tristar 3020 Kr, empregando-se as mesmas metodologias.

4.2.2 Difração de Raios - X (DRX)

As análises de difração de raios X foram realizadas num Difratorômetro modelo D5000 (Siemens), utilizando filtro de Ni e radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) do Laboratório de Difração de Raios X do Instituto de Geociências. A análise foi conduzida na velocidade de varredura de $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, fazendo-se varredura de 5 a 75° .

4.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As análises de microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS com um equipamento JEOL JEM 1200 EX II empregando-se aumentos de 200 K e 400 K. As amostras do pó foram dispersas em água e álcool usando banho de ultrassom e depositadas num "grid" de carbono-cobre.

4.2.4 Espectroscopia de Refletância Difusa (ERD)

Para obtenção dos valores da energia de *band gap* utilizou-se um espectrofotômetro UV-Visível (*Cary 100 Scan Spectrophotometers, Varian, USA*) com um acessório para medidas de refletância difusa, obtendo-se assim um gráfico de absorvância *versus* comprimento de onda característico da amostra. Utilizou-se o método de Kubelka-Munk descrito no item 3.11.5 para determinação de Eg.

4.2.5 Análise Espectrofotométrica da Rodamina B

As medidas de absorvância, em um comprimento de onda especificado ou varreduras feitas para intervalos de comprimento de onda, foram realizadas em um espectrofotômetro de duplo feixe do modelo Carry 300®. As cubetas utilizadas foram de vidro óptico para as medidas no visível (400-700 nm) e de quartzo quando se media em comprimentos de onda inferiores a 400 nm, sempre com um caminho óptico de 1 cm.

Como a concentração do corante foi mantida constante para todos os testes fotocatalíticos, as amostras foram submetidas a uma diluição numa escala de 1:10 após a sua coleta, para que as medidas de absorvância no comprimento de onda desejado estivessem na faixa 0,1 até 0,9 o que permite a correlação linear entre a absorvância e a concentração para o comprimento de onda que apresente a máxima absorvância para a amostra ($\lambda_{\text{máx}} = 553 \text{ nm}$), de acordo com a Lei de Beer.

Para todas as medidas foi feita uma leitura em "branco", onde a cubeta foi carregada com água deionizada, para amostras sem catalisador, ou com uma solução contendo a

mesma concentração de catalisador do meio reacional de onde a amostra foi coletada e submetida ao mesmo procedimento de centrifugação. Esse cuidado teve como objetivo eliminar possíveis interferências do TiO₂.

4.2.6 Análise Termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica foi utilizada para se avaliar a estabilidade térmica dos nanotubos de TiO₂ bem como as mudanças de fase ocorridas. A análise termogravimétrica foi realizada num SDT Q6000 fabricado pela TA Instruments, a uma taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹ da temperatura ambiente até 900 °C. As varreduras foram realizadas inicialmente em atmosfera de N₂ e posteriormente com ar sintético.

4.2.7 Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O instrumento usado foi um SDT Q6000 fabricado pela TA Instruments, o mesmo procedimento utilizado para análise por TG.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para melhor apresentação dos resultados separou-se não por síntese, como mostrado na Tabela III, mas por variação de parâmetros.

5.1 ANÁLISE DA DIFERENÇA DE TEMPO DE SÍNTESE

Para avaliar a influência do tempo de permanência dos materiais sob tratamento hidrotérmico, a suspensão aquosa do material precursor (TiO_2 P25) em NaOH foi mantida nas autoclaves a 140°C por 24, 30 e 48 horas. O resultado pode ser avaliado comparando-se os difratogramas de raios X apresentados na Figura 10.

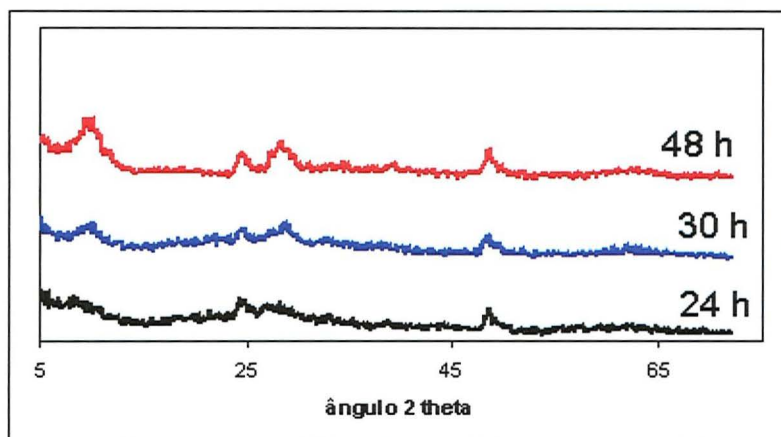


Figura 10: Difratogramas de raios X para as amostras com diferentes tempos de tratamento hidrotérmico.

Observa-se os picos característicos da estrutura dos nanotubos de TiO_2 que aparecem próximos aos valores de 2θ de 10° , 25° e 50° são característicos de titanatos. Estes valores são concordantes com os padrões de XRD apresentados para estruturas tubulares de TiO_2 na literatura ^[49-62]. Observa-se também que com o aumento do tempo de hidrotratamento ocorre uma maior definição dos picos denotando um aumento na cristalinidade dos materiais, sendo, portanto o tempo de 48 horas o mais adequado para a síntese e análise de resultados.

5.2 ANÁLISE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (TEM)

A Figura 11 e a Figura 12 mostram claramente o sucesso da síntese dos nanotubos de titânio, os quais apresentam uma morfologia de tubos com diâmetro inferior a 10 nm. Os nanotubos possuem os diâmetros, internos e externos, uniformes ao longo de seu comprimento bem como multicamadas com as extremidades abertas.

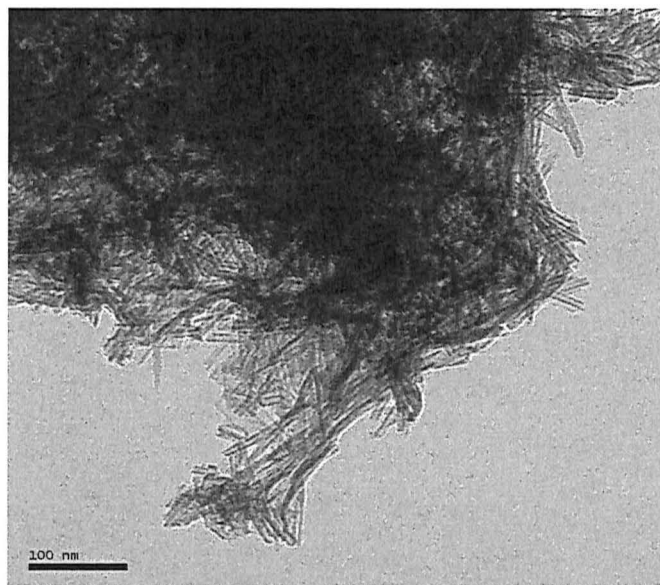


Figura 11: Imagens de TEM da amostra de titanatos, sintetizada em 48 horas, com ampliação de 200 K.

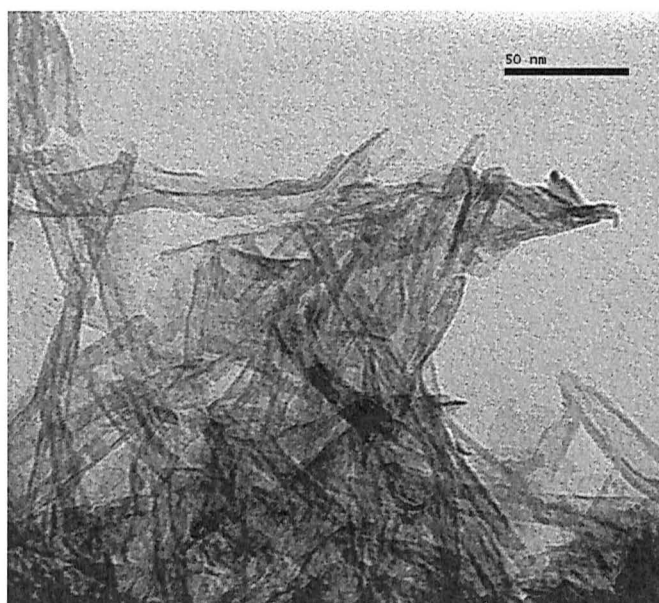


Figura 12: Imagens de TEM da amostra de titanatos, sintetizada em 48 horas, com ampliação de 400 K.

5.3 ANÁLISE DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO

Com o objetivo de caracterizar separadamente as amostras sintetizadas quanto às suas características de distribuição do tamanho de poros foram feitas medidas de área superficial, diâmetro médio e de volume de poros por adsorção de nitrogênio conforme apresentado no item 3.11.3. As amostras analisadas estão na seguinte ordem: amostra sintetizada em 48 horas em $\text{pH} = 4$, amostra sintetizada em 30 horas em $\text{pH} = 6$, amostra sintetizada em 30 horas e lavada com álcool em $\text{pH} = 9$ e amostra sintetizada em 30 horas e lavada com álcool e ácido em $\text{pH} = 6$.

A Figura 13 mostra as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 obtidas para a primeira amostra analisada com seus correspondentes ciclos de histerese. Para facilitar a leitura as outras curvas estão apresentadas no Anexo I.

As isotermas dos nanotubos de titânio, de um modo geral, podem ser classificadas como do tipo IV, apresentando histerese o que caracteriza a presença de mesoporos, como mostram os gráficos aqui apresentados.

O volume de poros para a amostra sintetizada em 48 horas e $\text{pH} = 4$ é de $0,74 \text{ cm}^3/\text{g}$ e diâmetro médio de poros de $6,8 \text{ nm}$.

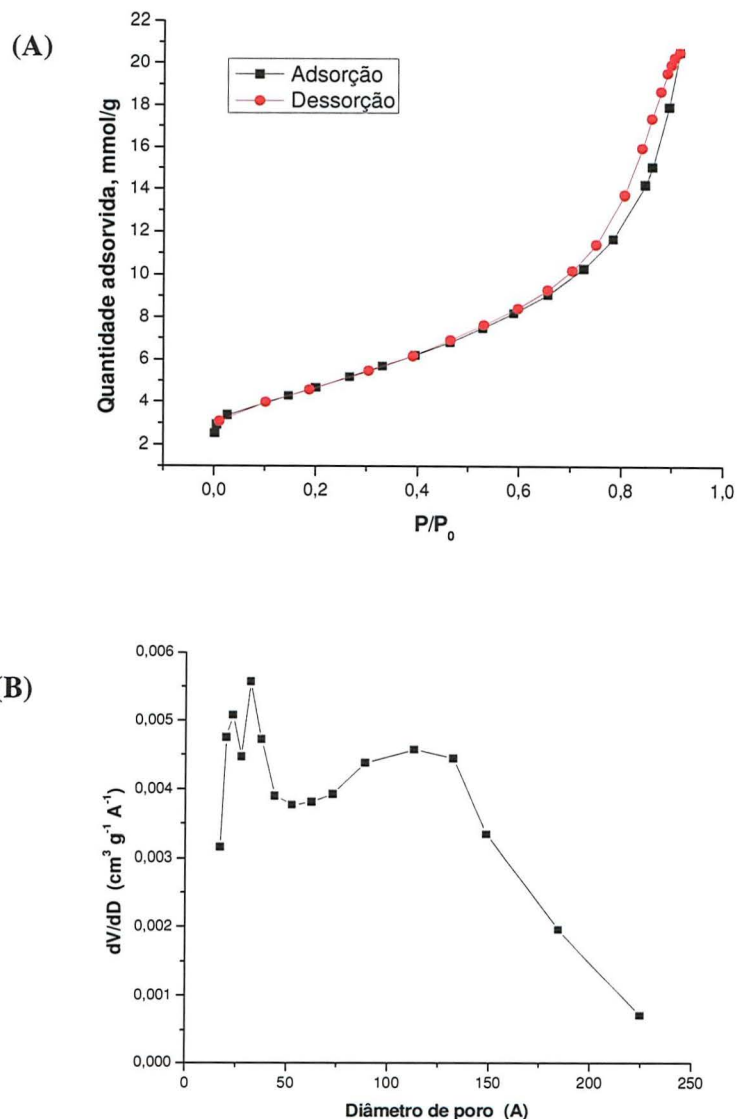


Figura 13. (A) Isotherma de adsorção de N₂ e (B) distribuição de diâmetro de poros da amostra sintetizada com 48 h de tratamento hidrotérmico, lavada com água e HCl até pH = 4.

Como pode-se observar na Figura 13 (B) o formato da curva de adsorção/dessorção apresenta duas regiões distintas de distribuição de poros da amostra sintetizada em 48 horas, a primeira de poros com diâmetro entre 25 e 50 A e a segunda com poros de 100 a 150 A sendo, portanto, bimodal.

O tipo de isoterma é função da textura porosa do material, isso inclui o volume e o formato dos poros. A isoterma dos nanotubos para a amostra sintetizada em 30 horas (Figura I (A) e (B) Anexo I) sob mesmas condições hidrotérmicas apresenta a curva de adsorção muito semelhante à da síntese em 48 horas e pH = 4 (Figura 13). As diferenças

ocorrem na curva de dessorção que causa a histerese. Como a determinação do volume de mesoporos é feita baseada nos pontos da curva de dessorção, observa-se que os dois materiais têm textura porosa diferentes, como pode ser observado nos respectivos gráficos de distribuição de volume e diâmetro de poros. O material sintetizado em 30 horas apresenta poros com raio predominantemente abaixo de 25 Å.

Para efeito de comparação e estudo da influência que um diferente processo de lavagem exerce na estrutura porosa, após a síntese hidrotérmica sob mesmas condições, submeteu-se o material obtido na síntese à lavagem com álcool. Para esta análise utilizou-se álcool etílico 92,8°C INPM na etapa de lavagem. As autoclaves foram retiradas da estufa, depois de transcorridas 48 horas a 140°C. Após resfriadas à temperatura ambiente o material obtido foi dividido em dois recipientes onde as amostras foram lavadas inicialmente com água deionizada para retirar o excesso de NaOH, até atingir o pH 9. Após colocou-se 150 mL de álcool etílico em ambos recipientes e o pH manteve-se em 9.

No primeiro recipiente adicionou-se mais 50 mL de álcool e deixou-se repousar por 20 minutos. Após a filtração e secagem foi realizada a isoterma de adsorção/dessorção de N₂ com o objetivo da determinação da área superficial, diâmetro e volume de poros conforme apresentado na Figura IB (A) e (B) do Anexo I. Os valores de volume de poros e diâmetro médio de poros da amostra lavada somente com álcool se apresentam bem diferentes quando comparados com o material lavado pelo método usual, sendo estes valores 0,17 cm³/g e 3,7 nm respectivamente.

Para efeito de estudo no segundo recipiente adicionou-se 50 ml de HCl, quando então o pH baixou para 6. Deixou-se repousar por 15 minutos, filtrou-se e secou-se a amostra. Após foi submetida ao mesmo procedimento que o da amostra anterior, cujos resultados se podem observar na Figura IC (A) e (B) do Anexo I.

Como se pode observar a isoterma de adsorção de N₂ para a amostra lavada com álcool (Figura IA do Anexo I) é bastante diferente das demais como também a distribuição de diâmetro de poros que possui distribuição bimodal. Já o perfil da isoterma para a amostra lavada com álcool e ácido (Figura IC do Anexo I) mostra-se semelhante aos perfis das isotermas das amostras lavadas de modo usual com apenas ácido. A principal diferença está na área superficial. As amostras que não foram lavadas com álcool apresentaram área superficial BET superiores a 200 m².g⁻¹, enquanto que a amostra lavada somente com álcool apresenta área bem inferior a este valor.

A Tabela IV faz uma comparação entre os valores dos volumes e diâmetros médios dos poros nos três materiais. Observa-se que as amostras lavadas com álcool apresentam um volume de poros significativamente menor que as demais, o que justifica sua baixa área superficial.

Tabela IV: Distribuição do tamanho de poros e medidas do volume de poros realizadas por adsorção de nitrogênio, para as amostras sintetizadas em diferentes tempos e da amostra lavada com álcool.

| Amostras | Volume de Poros (cm ³ /g) | Área (m ² /g) | Diâmetro médio de poros (nm) |
|---------------------|--------------------------------------|--------------------------|------------------------------|
| 2NT6 (30 horas) | 0,41 | 287 | 4,8 |
| 3NT4 (48 horas) | 0,74 | 375 | 6,8 |
| 2NT9 álcool | 0,17 | 154 | 3,7 |
| 2NT6 álcool + ácido | 0,50 | 280 | 6,5 |

5.4 ANÁLISE DO EFEITO DA LAVAGEM

5.4.1 Efeito do pH

Tendo sido definido o melhor tempo para síntese e a caracterização morfológica, passou-se para a avaliação do efeito da variação dos parâmetros de lavagem sobre os nanotubos, para isso, durante o processo de lavagem com ácido as amostras foram filtradas e lavadas inicialmente com água deionizada diversas vezes e após com solução aquosa de HCl 0,1 mol/L até o pH baixar e atingir os valores de pH de 4, 6, 7 e 8. O efeito foi analisado através do cálculo de área superficial e difratometria de raios X.

Nos difratogramas para as amostras lavadas até atingirem diferentes valores de pH, cujos resultados podem ser observados nas Figuras IIIA, IIIB, IIIC e IIID do Anexo III. Não foram observadas diferenças para os picos característicos da estrutura dos nanotubos de TiO₂ que aparecem próximos aos valores de 2θ de 10°, 25° e 50° e são característicos de titanatos de Na e de H, estes valores são concordantes com os padrões de XRD apresentados para estruturas tubulares de TiO₂ na literatura [49-62]. Incluindo o difratograma da amostra lavada com álcool. De acordo com a literatura, as diferenças observadas em difratogramas ocorrem em pH's inferiores a 4 e acima de 10 [54]. As maiores diferenças observadas foram nos valores de área superficial conforme ilustrado na Figura 14.

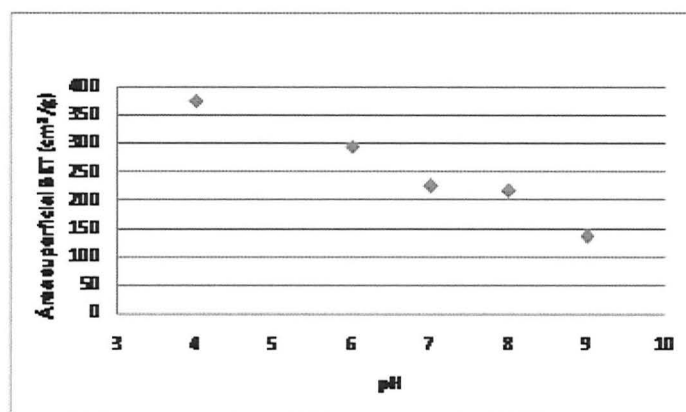


Figura 14: Área superficial para diferentes valores de pH da lavagem em amostras sintetizadas com 48 horas de tratamento hidrotérmico e da amostra lavada com álcool em pH=9.

De acordo com os resultados acima, a maior área foi obtida em pH mais ácido, ou seja, dentre os avaliados o pH = 4. Este resultado confirma que a lavagem ácida é um fator chave para a obtenção de uma alta área superficial e que somente a utilização de álcool para a lavagem não é suficiente para o aumento da área superficial tal como na lavagem ácida. A utilização da lavagem com álcool seguida por lavagem ácida melhorou os valores obtidos para a área superficial, confirmando que somente a lavagem com ácido propicia a substituição protônica favorecendo, assim, aumentos nos valores de área superficial e volume de poros.

5.5 TRATAMENTO TÉRMICO PÓS-SÍNTESE

5.5.1 Calcinação

Para avaliar o comportamento do material obtido (nanotubos) frente a altas temperaturas, submeteu-se as amostras obtidas em diferentes valores de pH a temperaturas entre 300°C e 650°C e, após, realizou-se a análise de difração de raios X e cálculo de área superficial.

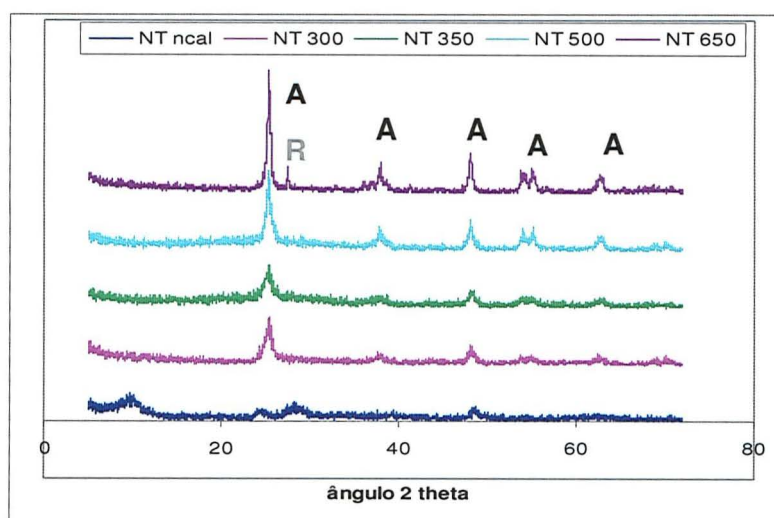


Figura 15: Difração de raios X de nanotubos de TiO_2 sintetizados em 48 horas e lavados a $\text{pH} = 4$, sem calcinar e calcinados a diferentes temperaturas onde A = anatase e R = rutilo.

Na Figura 15 são apresentados os difratogramas das amostras retiradas da estufa após 48 horas e lavadas com água deionizada e solução aquosa de HCl 0,1 M com pH final de 4 calcinadas por duas horas a diferentes temperaturas. Nesses difratogramas observa-se o desaparecimento do pico em $2\theta = 10^\circ$ e o aparecimento de outros tal como o pico $2\theta = 24^\circ$ caracterizando uma transformação de fase, de trititanatos à anatase ($2\theta = 25,38,48,54,55$ e 85) e também rutilo ($2\theta = 27,4$). Pode-se notar o aumento da cristalinidade com o aumento da temperatura. Até 500°C a estrutura predominante é a da anatase, sendo que em 650°C aparecem alguns picos característicos da fase rutilo.

A Tabela V apresenta o valor de área superficial para as amostras estudadas em diferentes temperaturas de calcinação e pH .

Tabela V: Valores de área superficial (BET) das amostras com a temperatura e pH .

| Amostra | Temperatura de Calcinação ($^\circ\text{C}$) | A_{BET} (m^2/g) | | | |
|---|--|--|---------------|---------------|---------------|
| | | $\text{pH} 4$ | $\text{pH} 6$ | $\text{pH} 7$ | $\text{pH} 8$ |
| | - | 375 | 295 | 225 | 216 |
| Retirada da estufa em 48 horas lavada com água deionizada e solução aquosa de HCl 0,1 mol L^{-1} até o pH desejado | 300 | 230 | 289 | 214 | 205 |
| | 350 | 200 | - | 170 | 190 |
| | 500 | 150 | - | 90 | 105 |
| | 650 | 95 | 150 | 85 | 87 |

Conforme observado na Tabela V ocorre a diminuição da área superficial com o aumento da temperatura de calcinação para todas amostras nos diversos pH 's avaliados. A área BET também sofre influência do pH da água empregada para a lavagem do material

após retirado das autoclaves. A área apresenta valores diferentes dependendo do conteúdo de íons de sódio presentes na amostra, a lavagem ácida é favorável para o aumento da área superficial BET, pois diminui a quantidade dos íons Na^+ presentes na amostra. Os íons H^+ possuem menor tamanho possibilitando a formação de maior quantidade de poros e por este motivo o material adsorve maior quantidade de N_2 na superfície externa e entre as camadas. Com o aumento da temperatura os poros e os espaços intercamadas colapsam durante a transformação dos nanotubos em estruturas formato agulha e por fim em partículas fazendo com que o valor da área superficial diminua drasticamente [61].

Para melhor compreensão do efeito da temperatura sobre a morfologia dos nanotubos foi realizada a isoterma de adsorção/dessorção de N_2 com o objetivo da determinação da área superficial, diâmetro e volume de poros para a amostra calcinada a 350°C em $\text{pH} = 4$ na Figura IIA (A) e (B) do Anexo II.

A isoterma de adsorção/dessorção para a amostra calcinada a 350°C e $\text{pH} = 4$ apresentou-se semelhante à isoterma da amostra não calcinada, porém a distribuição do volume de poros teve seu valor diminuído, o que confirma a diminuição da área superficial com o tratamento térmico a que a amostra é submetida, mostrando claramente o comportamento dos poros frente às temperaturas superiores à temperatura de síntese. O diâmetro médio de poros aumenta de aproximadamente 6,8 nm para 8,2 nm com o aumento de temperatura enquanto que o volume de poros diminuiu de aproximadamente $0,74 \text{ cm}^3/\text{g}$ para $0,44 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Para avaliar se o pH da amostra calcinada teria influência nos valores de área superficial, diâmetro e volume de poros, realizou-se a isoterma de adsorção/dessorção de N_2 para a amostra de $\text{pH} = 8$ calcinada em 350°C na Figura IIB (A) e (B) no Anexo II.

Não foram observadas diferenças significativas nos perfis das isotermas nem nos valores de volume e diâmetro médio de poros entre as amostras de $\text{pH} = 4$ e $\text{pH} = 8$ calcinadas a 350°C .

Para avaliar as modificações texturais decorridas de um aquecimento em uma temperatura maior efetuaram-se as mesmas análises, porém agora para o material calcinado a 500°C . No $\text{pH} = 8$ conforme apresentado nas Figura IIC (A) e (B) e no $\text{pH} = 4$ na Figura IID (A) e (B), ambas apresentadas no Anexo II.

As diferenças observadas ocorrem quando se modifica a temperatura de calcinação e as mesmas modificações se observam para ambos os valores de pH observados. Para melhor visualizar as diferenças, a Tabela 6 apresenta os valores de área superficial, de volume e de diâmetro médio de poros para as amostras não calcinadas e calcinadas nos valores de $\text{pH} = 4$ e $\text{pH} = 8$.

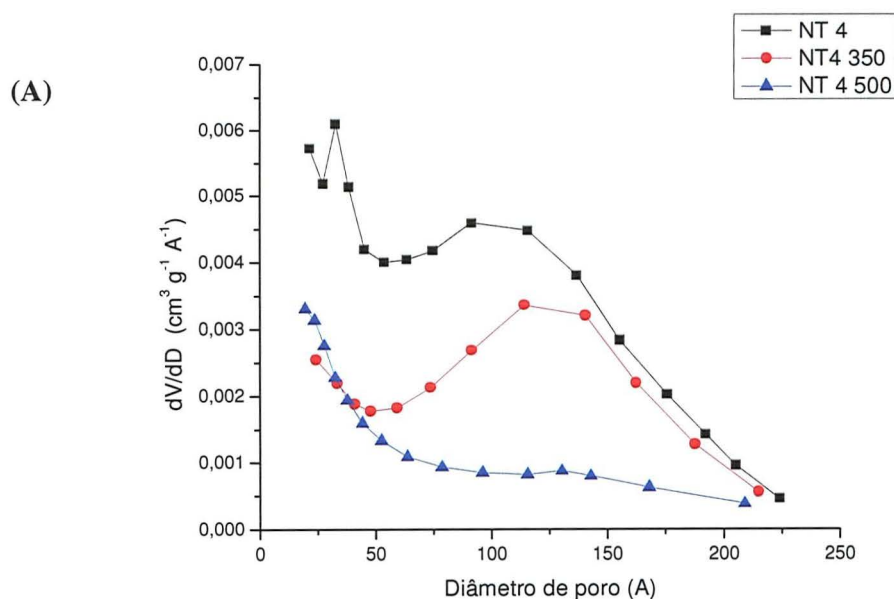
Tabela VI: Valores de área superficial (BET), volume e diâmetro médio de poros para as amostra em pH = 4 e pH = 8, não calcinadas e calcinadas a 350°C e 500°C.

| | pH = 4 | | | pH = 8 | | |
|---|-----------|-------------|-------------|-----------|-------------|-------------|
| | Não calc. | Calc. 350°C | Calc. 500°C | Não calc. | Calc. 350°C | Calc. 500°C |
| A_{BET} (m²/g) | 375 | 200 | 150 | 216 | 190 | 105 |
| Volume de Poros (cm³/g) | 0,74 | 0,44 | 0,21 | 0,48 | 0,38 | 0,17 |
| Diâmetro médio de poros (nm) | 6,8 | 8,2 | 5,5 | 5,9 | 7,9 | 5,6 |

Segundo Morgado et al.^[75] as diferenças ocorridas nas isotermas de adsorção/dessorção se devem principalmente às diferentes quantidades de sódio presentes na estrutura dos nanotubos, pois estes favorecem, ou não, as transformações térmicas das estruturas, uma vez que, dependendo do formato de poros, a quantidade adsorvida de N₂ varia e conseqüentemente, o perfil das isotermas.

As diferenças observadas nos perfis de adsorção/dessorção e na distribuição do volume de poros para as amostras obtidas a diferentes valores de pH se devem às diferenças da quantidade de sódio nas amostras sintetizadas.

A Figura 16 apresenta o diâmetro de poros das amostras em pH = 4 e pH = 8 sem calcinar e calcinadas a 350°C e 500°C.



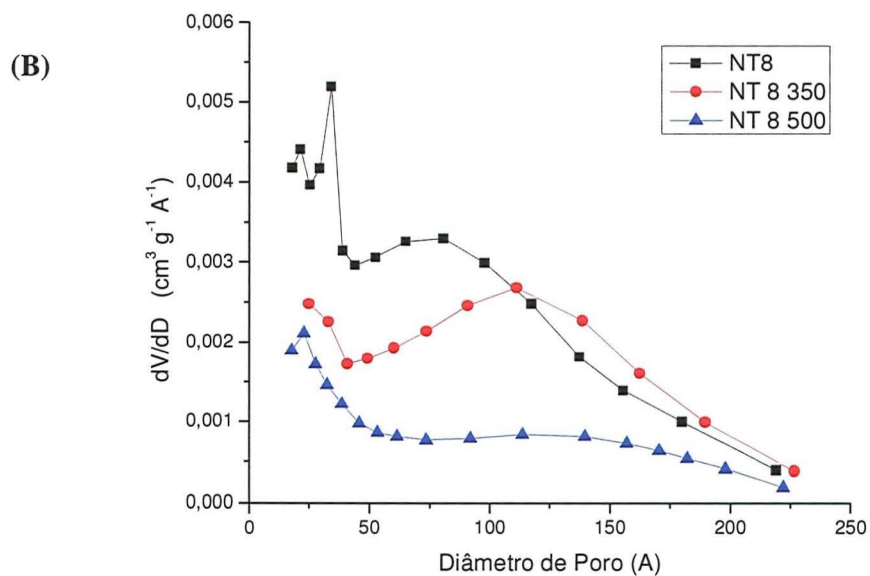


Figura 16: (A) distribuição de diâmetro de poros da amostra de pH = 4 sem calcinar e calcinada a 350°C e 500°C e (B) a distribuição de diâmetro de poros da amostra de pH=8 sem calcinar e calcinada a 350°C e 500°C.

Pode-se observar nesta figura que à medida que se aumenta a temperatura, os poros de maior diâmetro desaparecem e o comportamento das curvas passa de bimodal para unimodal.

Para melhor ilustrar a influência da quantidade de sódio contido nas amostras, que está relacionado diretamente com o pH da amostra, foi construída a Figura 17.

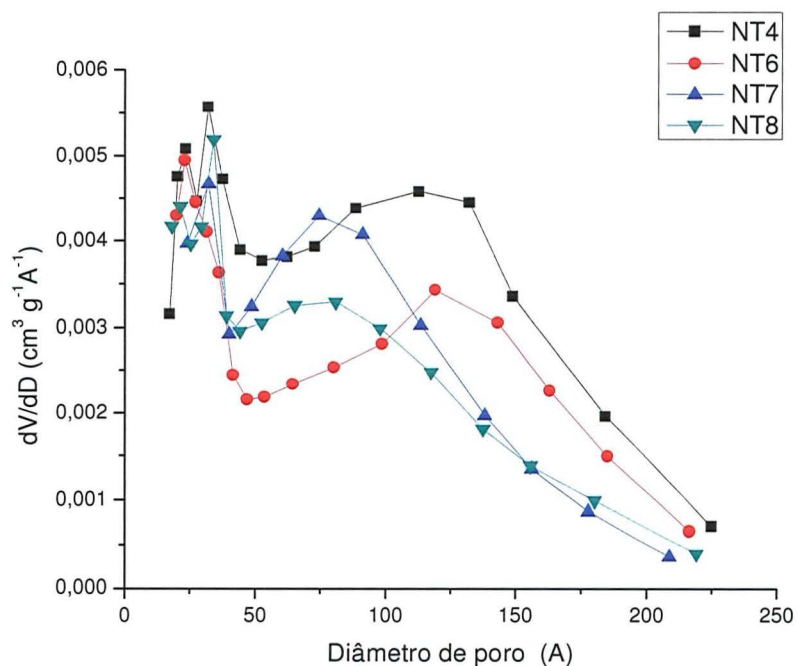


Figura 17: A distribuição de diâmetro de poros para as amostras sintetizadas em 48 horas de tratamento hidrotérmico e lavadas com HCl em diferentes valores de pH.

Este gráfico mostra que a medida que o pH aumenta ocorre a diminuição do volume de poros das amostras bem como a redução do diâmetro dos mesmos. O efeito deste comportamento é verificado nos valores de área superficial apresentados na Tabela V.

5.5.2 Análises Termogravimétricas

Complementando o estudo do comportamento das amostras frente a altas temperaturas também foram realizadas análises termogravimétricas em ar na amostra lavada em pH=8 conforme pode ser visto na Figura 18.

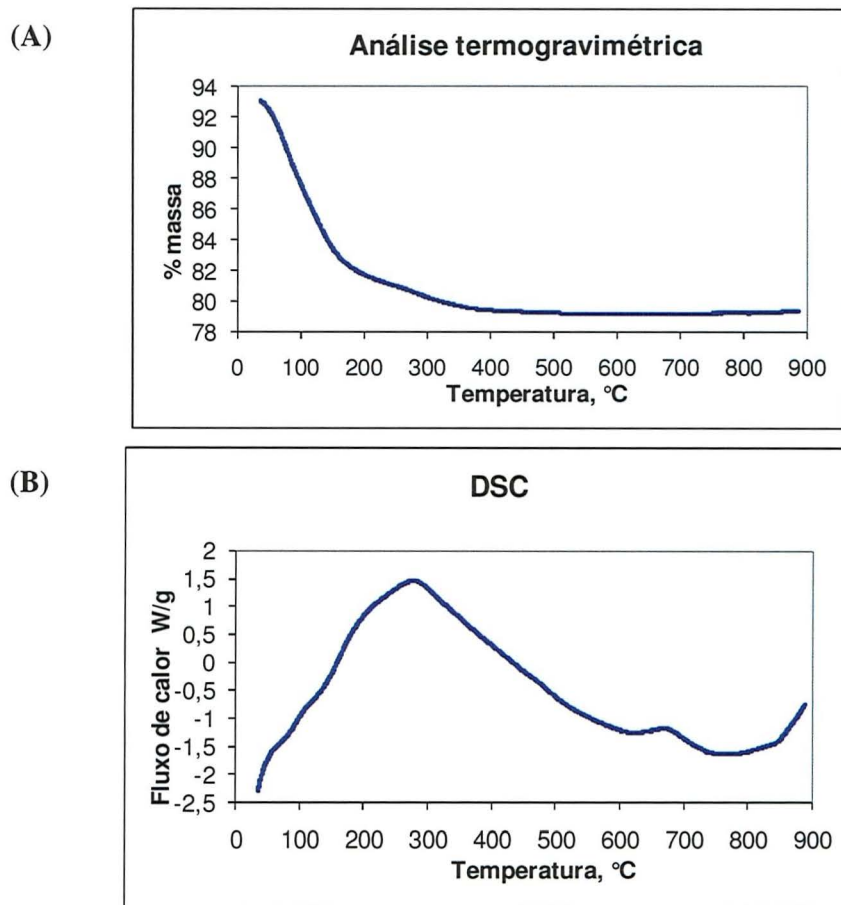


Figura 18: Análises termogravimétricas da amostra de nanotubos lavada em pH=8, (A) TGA e (B) DSC.

De acordo com Qamar et al. ^[60], os nanotubos de titânio possuem a fórmula geral $\text{Na}_{2-x}\text{H}_x\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ sendo que o valor de x depende do pH da água de lavagem quando os íons Na^+ podem ser trocados por íons H^+ . Assim, durante o aquecimento da amostra inicialmente o primeiro pico na curva de TGA se refere a perda de moléculas de H_2O de diferentes origens, há a perda de água superficial seguida da água interlamelar. Inicialmente perde-se a água adsorvida fisicamente, que está associada à umidade da amostra. Esse processo ocorre até a temperatura de 200 °C onde aproximadamente se perde 20% de sua massa inicial. A partir de 200 °C até 500 °C aproximadamente, como se pode observar na curva de DTG, ocorre a transformação gradativa dos titanatos em anatase e, após este intervalo em rutilo porém sem perda de massa. A partir de 500°C não se observa mais perda de massa porque a partir dessa temperatura ocorre apenas mudança de fase (anatase-rutilo). Estes resultados estão de acordo com a literatura ^[76, 77, 78].

Segundo Morgado et al. [77] as temperaturas em que ocorrem as mudanças de fase dependem do tamanho de partícula do material precursor e da quantidade residual de sódio contida nas estruturas dos nanotubos. Segundo estes autores, a quantidade remanescente de sódio na estrutura dos nanotubos influencia no tipo de transformação de fase, sendo que o material com menos quantidade de sódio tende a passar de trititanatos de H^+ para anatase e por fim a rutilo, já aquele material com maior quantidade de sódio tende a formar outros tipos de estruturas tais como hexatitanatos de sódio antes da conversão em rutilo a altas temperaturas.

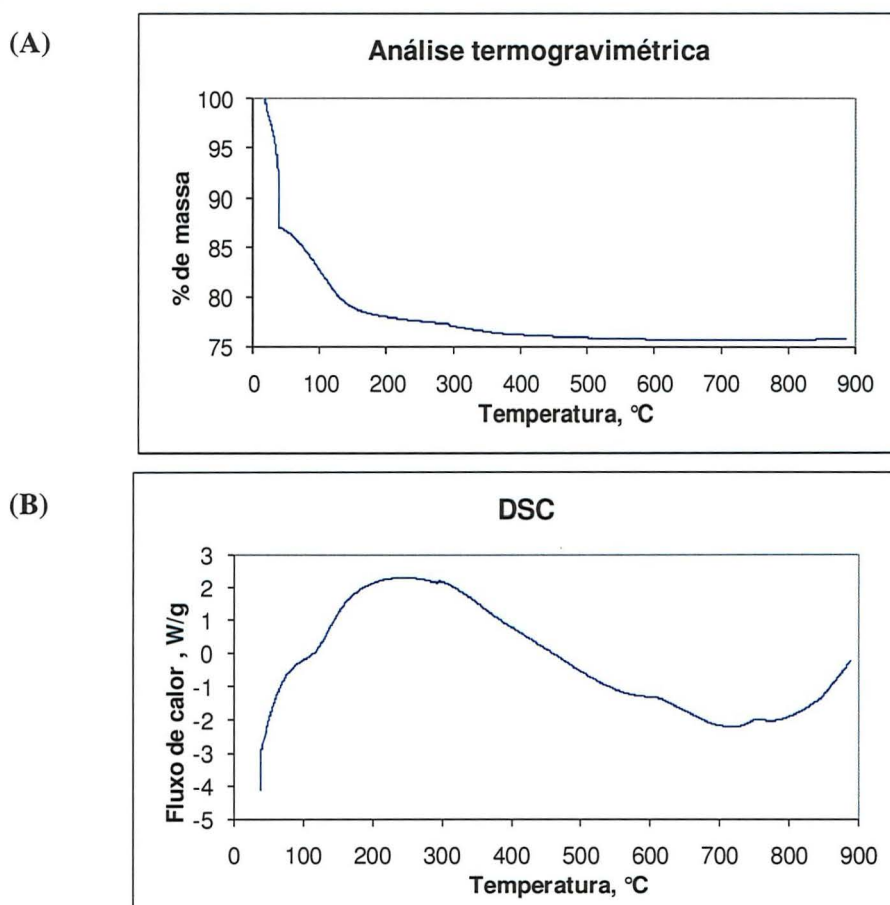


Figura 19: Análises termogravimétricas da amostra de nanotubos lavada com álcool e em pH=9, (A) TGA e (B) DSC.

O gráfico de TGA para a amostra lavada com álcool (Figura 19) apresenta as mesmas características da amostra lavada apenas com ácido em pH = 8, indicando a perda de água de diferentes origens com o aumento de temperatura. O perfil de DSC também apresenta as mesmas características da amostra lavada somente com ácido indicando as mesmas transformações de fases que as relatadas para a amostra em pH = 8.

5.6 DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE BAND GAP

O cálculo da energia de band gap é importante para avaliar se os materiais nanoestruturados podem ser efetivamente utilizados como fotocatalisadores para degradação da rodamina B. Para que isto ocorra é necessário que o elétron passe da banda de valência para a banda de condução, transpondo o valor do seu “band gap” e gerando, então, o par elétron/lacuna responsável pelas reações de oxidação mediadas pelo radical hidroxila. O trabalho tem por objetivo comparar se os materiais produzidos possuem energia de “band gap” maiores ou menores que o valor correspondente ao TiO₂ P25. Quanto menor a energia de “band gap” maior potencial fotocatalítico terá o material, pois necessitará luz de menor energia para ativá-lo podendo eventualmente ser empregado com luz visível.

Para isso submeteu-se as amostras sem calcinar obtidas em diferentes valores de pH e após serem calcinadas para determinação da energia do “band gap” realizada por espectrometria de refletância difusa empregando o método Kubelka-Munk conforme metodologia apresentado nos itens 3.11.5 e 4.2.5. A partir do espectro de absorção do material determina-se o valor do comprimento de onda para absorbância zero e calcula-se o valor de E_g.

Como se pode observar na Tabela VII as amostras com energia de *band gap* menor que a do precursor TiO₂ são as amostras: 1NT6 650 (lavada a pH = 6, sintetizada em 30 horas e calcinada em 650 °C) e a amostra 3NT4 500 (lavada a pH = 4, sintetizada com 48 horas de tratamento hidrotérmico e calcinada a 500 °C). Estes resultados mostram que estas amostras possuem grande potencial para funcionar como fotocatalisadores nanoestruturados.

De acordo com os dados apresentados acima apenas os materiais calcinados possuem energia de *band gap* próximas do valor do seu material precursor principalmente as calcinadas a 500 °C. A Figura 20 apresenta a relação da energia de *band gap* e do pH para as amostras calcinadas e não calcinadas nas temperaturas avaliadas.

Tabela VII: Valores calculados de comprimento de onda e energia de *band gap* para as amostras e para o TiO₂ P25 Degussa, Anatase e Rutilo.

| Amostras | Comprimento de Onda (nm) | Eg (eV) |
|------------------------------|--------------------------|---------|
| TiO ₂ P25 Degussa | 378 | 3,28 |
| Anatase ^[81] | 387,5 | 3,2 |
| Rutilo ^[81] | 410,60 | 3,02 |
| Brookite ^[81] | 418,82 | 2,96 |
| 3NT4 | 363,3 | 3,41 |
| 3NT6 | 363,8 | 3,42 |
| 3NT7 | 354,6 | 3,5 |
| 3NT8 | 343,4 | 3,61 |
| 3NT4 350 | 375,8 | 3,30 |
| 3NT7 350 | 367,8 | 3,37 |
| 2NT6 350 | 359 | 3,45 |
| 3NT4 500 | 383,6 | 3,23 |
| 3NT7 500 | 376,3 | 3,29 |
| 3NT8 500 | 363 | 3,42 |
| 1NT6 650 | 389 | 3,19 |

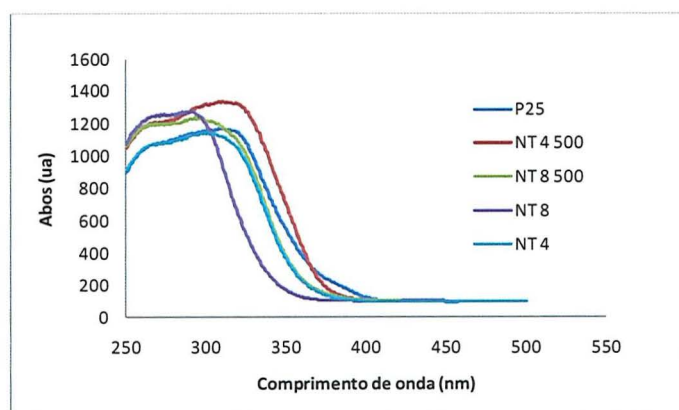


Figura 20: Espectro de absorção UV-Vis das amostras de nanotubos calcinadas a 500°C e do P25.

Como se pode observar a energia de *band gap* sofre influência direta tanto da temperatura de calcinação quanto do pH de lavagem das amostras. Comparando as duas Figuras conclui-se que quanto maior a temperatura de calcinação menor o valor do *band gap* e quanto maior o pH maior o valor do *band gap*.

O gráfico da Figura 21 ilustra melhor a relação do pH com o valor de energia de *band gap* das amostras sem calcinar e calcinadas a 350 e 500 °C.

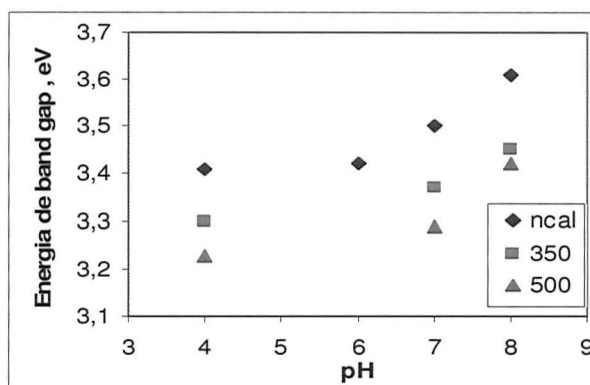


Figura 21: Relação entre o pH e o valor da energia do *band gap* para as amostras não calcinadas (ncal) e calcinadas a 350 e 500 °C.

Esta figura mostra a relação do pH com a energia de band gap não somente para as amostras calcinadas como também nas amostras sem calcinar, indicando que quanto menor o pH menor a energia de band gap da amostra. Observa-se que a partir do pH 7, à medida que aumenta o pH ocorre uma grande variação no valor da energia do *band gap* o que não acontece com valores de pH na faixa ácida. Isso se deve a variações no teor de sódio na estrutura dos titanatos.

5.7 ESTUDO DA ATIVIDADE FOTOTACALÍTICA

O TiO_2 é um dos catalisadores mais utilizados na fotodegradação de contaminantes e acredita-se que, pela alta área superficial dos nanotubos sintetizados hidrotérmicamente utilizando o dióxido de titânio como material precursor, estes possuam atividade fotocatalítica superior. Vários estudos sobre a atividade fotocatalítica de nanotubos de TiO_2 têm sido desenvolvidos, porém ainda com alguns resultados inconsistentes [60,61,78, 79, 80]. Em decorrência disso, um estudo das características fotocatalíticas dos nanotubos de TiO_2 se faz necessário. Neste sentido, o estudo da degradação de rodamin B foi realizado utilizando-se os vários catalisadores sintetizados em comparação ao seu material precursor.

Este procedimento foi realizado com o intuito de avaliar a eficiência da atividade fotocatalítica dos catalisadores obtidos frente ao P25 da Degussa.

A viabilidade e a eficiência de um reator fotocatalítico dependem fortemente da distribuição da irradiação da luz, determinada através de fatores como: tipo de lâmpada, geometria do sistema reator-lâmpada, propriedades óticas do meio, natureza das paredes do reator, além do posicionamento apropriado das fontes de irradiação, de modo a maximizar a ativação das partículas de catalisador ^[23]. Neste trabalho foi inicialmente utilizado o mesmo aparato experimental empregado para o TiO₂ (material precursor) desenvolvido pelo LARET (Laboratório de Reatores) conforme descrito no item 4.1.6. Num segundo momento foram implementadas modificações no sistema reacional, quanto ao tipo de lâmpada utilizada, concentração de catalisador e ao pH da solução conforme descrito a seguir.

5.7.1 Sistema reacional sem alterações

Para primeira avaliação realizou-se os testes fotocatalíticos conforme descrito no item 4.1.6 com as amostras sintetizadas em 24, 30 e 48 horas não calcinadas. Os resultados para degradação de rodamina B foram negativos, ou seja, não ocorreu reação com o uso destes catalisadores durante as 2 horas de experimento.

O restante dos testes fotocatalíticos foi realizado com as amostras calcinadas, pois com o tratamento térmico ocorre um aumento na cristalinidade dos materiais com a formação da fase anatase conforme constatado no item 5.5. Primeiramente foi feita avaliação da reação de degradação e num segundo momento, estudou-se a influência da temperatura de calcinação do catalisador para a degradação da rodamina B.

A Figura 22 apresenta o resultado dos testes para degradação de rodamina B utilizando-se os catalisadores sintetizados sob condições hidrotérmicas em 48 horas e calcinado em 300 °C e 650 °C, onde o pH da solução também foi acertado em 8 com a adição de hidróxido de sódio 0,01 mol.L⁻¹, procedimento padrão utilizado para o dióxido de titânio conforme descrito no item 4.1.6. Como se pode observar os catalisadores NT6 48 horas e NT6 calcinado a 300 °C não apresentaram resultados favoráveis para a degradação da rodamina B nas condições avaliadas durante as 2 horas de experimento. Porém o catalisador NT6 calcinado a 650 °C apresentou resultados positivos para a degradação da rodamina B.

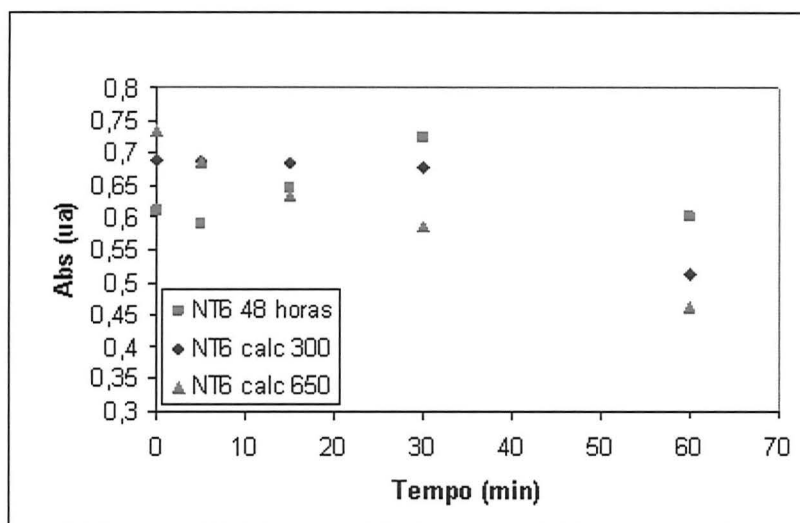


Figura 22: Reação de degradação da Rodamina B pela amostra sintetizada em 48 horas sem calcinar e calcinada em 300 e 650 °C, concentração de catalisador $C_{cat} = 0,55$ g/L, $C_o = 40$ ppm.

Considerando que o único catalisador que apresentou resultado positivo para degradação da rodamina B foi o catalisador NT6 calc650 (sintetizado em 30 horas, lavado a $pH = 4$ e calcinado em 650 °C) dentre todos avaliados na primeira etapa de testes fotocatalíticos, realizou-se então os testes fotocatalíticos para a amostra 2NT6 álcool (sintetizada hidrotermicamente em 30 horas e lavada com álcool) para avaliar se a utilização de outra substância no processo de lavagem teria influência nos resultados de degradação da rodamina B, bem como o tipo de irradiação utilizada.

Os resultados para degradação da rodamina B pelo catalisador lavado somente com álcool sob irradiação UV foram negativos, ou seja, não ocorreu reação nas duas horas de experimento. Devido a isso se testou a amostra lavada com álcool e com ácido ao final, para avaliar a adição do ácido na lavagem melhoraria a atividade fotocatalítica, porém também não se obteve sucesso.

A Tabela VIII apresenta os valores obtidos de velocidade específica de reação para as primeiras amostras de nanotubos testadas fotocataliticamente. Pode-se notar que a única amostra com valor de velocidade de reação próxima ao material precursor é a amostra de nanotubos sintetizada em 48 horas e calcinada a 650 °C, isto se explica porque nesta temperatura de calcinação o material tem sua cristalinidade aumentada e apresenta picos de anatase e de rutilo.

Tabela VIII: Valores de Velocidade Específica bem como do coeficiente de linearização para os catalisadores testados para degradação de Rodamina B.

| Amostra | Velocidade Específica, k (min ⁻¹) | Coeficiente de Linearização, R ² | Irradiação |
|------------------------------|---|---|------------|
| TiO ₂ P25 Degussa | 0,0141 | 0,9985 | UV |
| 1NT6 48 horas | Não reagiu | - | UV |
| 1NT6 calc.300 °C | Não reagiu | - | UV |
| 1NT6 calc.650 °C | 0,0133 | 0,9837 | UV |
| 2NT6 álcool | Não reagiu | - | UV |

5.7.2 Sistema reacional com modificação de pH

Pela análise destes primeiros resultados não satisfatórios conclui-se que devido à grande capacidade de troca de íons pelos nanotubos de TiO₂ que a metodologia desenvolvida para o material precursor deveria sofrer uma adaptação no que diz respeito ao acerto de pH da solução contendo o catalisador e o corante. Desta forma, foi realizado o restante dos testes fotocatalíticos sem acerto de pH da solução e ainda foi relacionada a atividade fotocatalítica com a variação de pH e com os valores de energia de *band gap* dos catalisadores.

Para comprovar a relação entre a atividade fotocatalítica e o valor da energia de *band gap* dos fotocatalisadores sintetizados hidrotermicamente foram realizados os testes fotocatalíticos, descritos no item 4.1.6, para todos os materiais obtidos tanto os calcinados quanto os não calcinados e também foi medido, para efeito de comparação o valor do *band gap* e da atividade fotocatalítica do TiO₂ P25 da Degussa.

Tabela IX. Valores calculados de comprimento de onda e energia de *band gap* para as amostras e atividade fotocatalítica das mesmas.

| Amostras | Comprimento de Onda (nm) | Eg (eV) | Constante de Velocidade de reação de degradação da Rodamina B (min ⁻¹) |
|----------|--------------------------|---------|---|
| P25 | 378 | 3,28 | k= 0,0088 |
| NT4 | 363,3 | 3,41 | k= 0,0084 |
| NT6 | 363,8 | 3,42 | k= 0,0072 |
| NT7 | 354,6 | 3,5 | - |
| NT8 | 343,4 | 3,61 | Não reagiu |
| NT4 350 | 375,8 | 3,30 | k= 0,0077 |
| NT7 350 | 367,8 | 3,37 | - |
| NT8 350 | 359 | 3,45 | Não reagiu |
| NT4 500 | 383,6 | 3,23 | k = 0,0085 |
| NT7 500 | 376,3 | 3,29 | - |
| NT8 500 | 363 | 3,42 | k= 0,0007 |

A atividade fotocatalítica na decomposição do corante rodamina B confirmou sua associação com os valores da energia de *band gap* e, portanto também dependente do pH da solução de lavagem e da temperatura de calcinação. Os materiais que apresentaram maior atividade catalítica foram os que haviam sido lavados em pH ácido e submetidos a calcinação. Neste caso o material que apresentou melhores resultados foi o catalisador lavado em pH=4 e calcinado a 500 °C de acordo com os resultados apresentados na Tabela IX, as quais estão confirmando a análise em relação a Figura 21.

A Figura 23 apresenta a atividade fotocatalítica dos materiais obtidos em valores de pH=4 e pH=8 não calcinados e calcinados em 350°C e 500°C, para que se possa visualizar o efeito do pH.

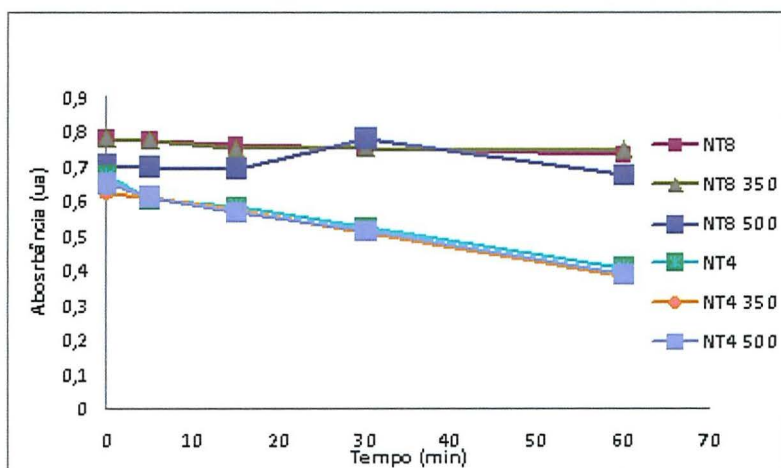


Figura 23: Reação de degradação da rodamina B pelas amostras obtidas em valores de pH=4 e pH=8 não calcinados e calcinados em 350°C e 500 °C.

5.7.3 Sistema reacional com alterações na fonte de radiação e na concentração de catalisador

Para investigar se o material sintetizado poderia apresentar melhor desempenho, utilizou-se outra lâmpada, agora de mercúrio, com irradiação medida $1,8 \text{ mW.cm}^{-2}$ e a concentração de catalisador foi de $0,7 \text{ g.L}^{-1}$. Na Figura 24 pode-se observar os resultados da degradação de rodamina B pelos catalisadores obtidos em pH = 4 e pH = 7 não calcinados e calcinados a 400 °C, 500 °C e 600 °C.

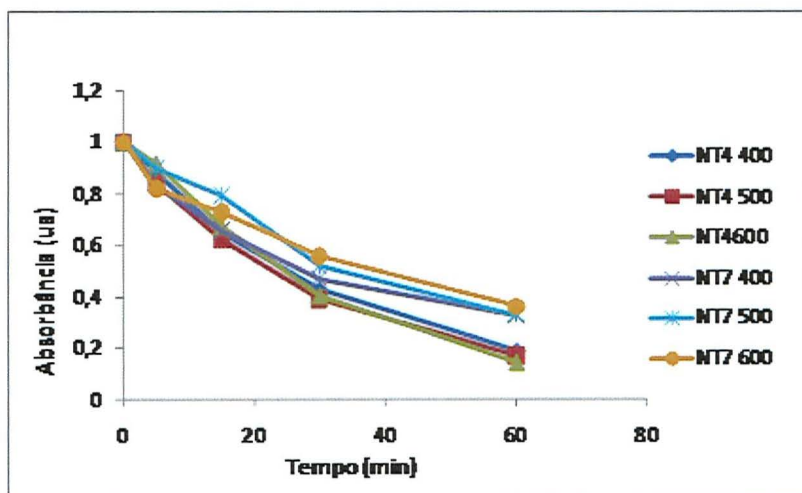


Figura 24: Reação de degradação da rodamina B pelas amostras obtidas em valores de pH=4 e pH=7 não calcinados e calcinados em 400 °C, 500 °C e 600 °C, radiação UV de $0,3 \text{ mW.cm}^{-2}$ e concentração de catalisador de $C_{\text{cat}} = 0,7 \text{ g.L}^{-1}$.

Como se pode observar com as novas condições de reação aplicadas, os resultados para a degradação de rodamina B mostraram-se mais eficientes do que nas outras condições avaliadas anteriormente, o aumento na radiação UV e na concentração do catalisador propiciaram melhores condições de reação aumentando a eficácia dos nanocatalisadores obtidos. Os nanocatalisadores obtidos em pH mais ácido ainda são a melhor escolha para a degradação da rodamina B e as temperaturas mais altas de calcinação, neste caso de 500°C e 600°C aumentam o teor de anatase nos materiais propiciando melhor ação na degradação do corante.

6 CONCLUSÕES

Nanotubos de titânio foram obtidos por meio de síntese hidrotérmica seguido por lavagem com água e solução aquosa de ácido clorídrico. O processo de síntese é muito simples e poderia ser utilizado em escala industrial. Sua estrutura foi comprovada por meio de difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão. Os resultados do trabalho mostram que:

- os nanotubos têm a estrutura de trititanatos e quando submetidos a diferentes temperaturas de calcinação são convertidos, inicialmente em anatase e finalmente em rutilo comprovados por meio de análises térmicas e difração de raios X;

- os nanotubos possuem capacidade de troca de íons e uma elevada área superficial quando comparados ao seu precursor;

- o uso de álcool como elemento de lavagem no pós tratamento não propiciou melhoras nas propriedades avaliadas dos nanotubos obtidos e na atividade fotocatalítica;

- a lavagem com ácido após a lavagem com álcool mostrou que a lavagem ácida tem papel fundamental para obtenção de melhores resultados nas propriedades avaliadas como, por exemplo, a área superficial, que teve seu valor aumentado após este procedimento;

- a área superficial (BET) varia de acordo com o pH da solução de lavagem dos mesmos após a síntese e também da temperatura de calcinação a que foram submetidos;

- as propriedades texturais dos materiais, tais como o volume e diâmetro de poros, variam com a quantidade de sódio presente nas estruturas dos fotocatalisadores e também a temperatura do tratamento térmico aplicado. Isto resulta nas diferenças de quantidade de gás nitrogênio absorvido durante as análises e explica o comportamento da área superficial frente as altas temperaturas e a lavagem ácida;

- os valores de energia de *band gap* encontrados também mantêm uma relação com o pH da lavagem e com a temperatura de calcinação;

- a atividade fotocatalítica na decomposição do corante rodamina B se mostrou associada aos valores da energia de *band gap* e, portanto, também dependente do pH da solução de lavagem e da temperatura de calcinação. Os materiais que apresentaram maior atividade catalítica foram os que haviam sido lavados em pH ácido e submetidos à calcinação;

- as condições de reação para degradação de rodamina B se mostraram mais adequadas quando se utilizou uma maior radiação da lâmpada UV e maior concentração de catalisador, sendo que estes parâmetros merecem estudos mais aprofundados para

determinação dos parâmetros mais adequados para a utilização dos nanotubos de TiO_2 como fotocatalisador;

- a calcinação e a lavagem em pH ácido foram os pontos-chave para a degradação da rodamina B, pois aumentam a cristalinidade dos catalisadores sintetizados, diminuem o tamanho dos poros e reduzem a quantidade de sódio presentes nas estruturas.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para continuidade deste trabalho, apresenta-se as seguintes sugestões:

- Utilização de outros elementos para dopagem dos nanotubos que possibilitem uma diminuição no valor de *band gap*;
- Síntese de nanotubos empregando outros reagentes, como por exemplo, a obtenção do TiO₂ pelo método sol-gel como material precursor;
- Estudo da possibilidade de imobilização dos nanotubos de forma a obter-se um reator de leito fixo;
- Estudo das melhores condições de operação no processo fotocatalítico.

8 ANEXOS

Anexo I

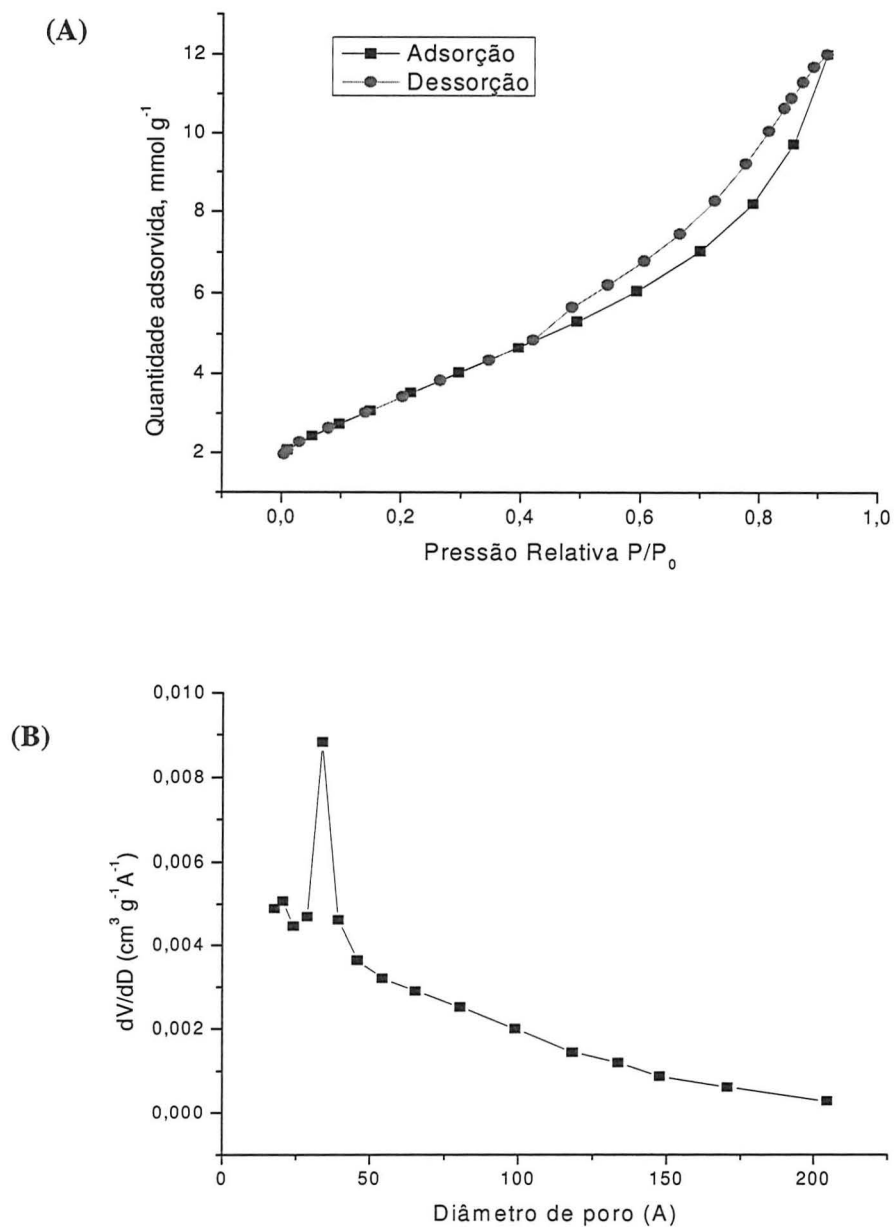


Figura IA: (A) Isotherma de adsorção de N_2 e (B) a distribuição de diâmetro de poros da amostra sintetizada com 30 h de tratamento hidrotérmico, lavada com água e HCl até pH 6.

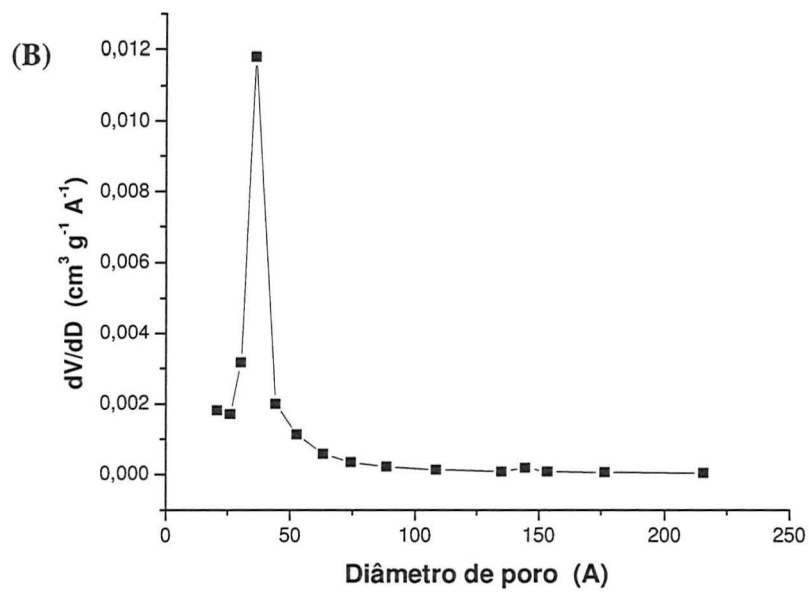
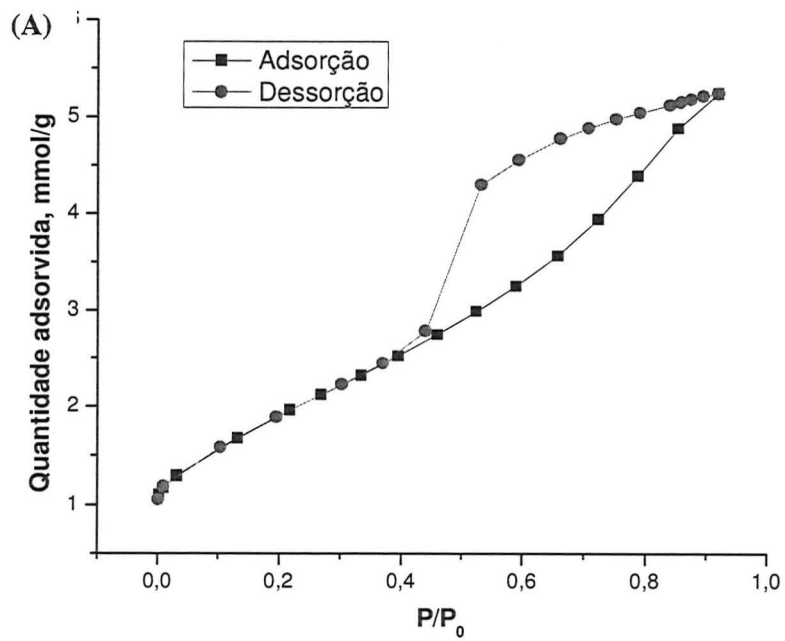


Figura 1B: (A) Isotherma de adsorção de N_2 e (B) a distribuição de diâmetro de poros da amostra sintetizada com 30 horas de tratamento hidrotérmico, lavada com água e álcool até pH 9.

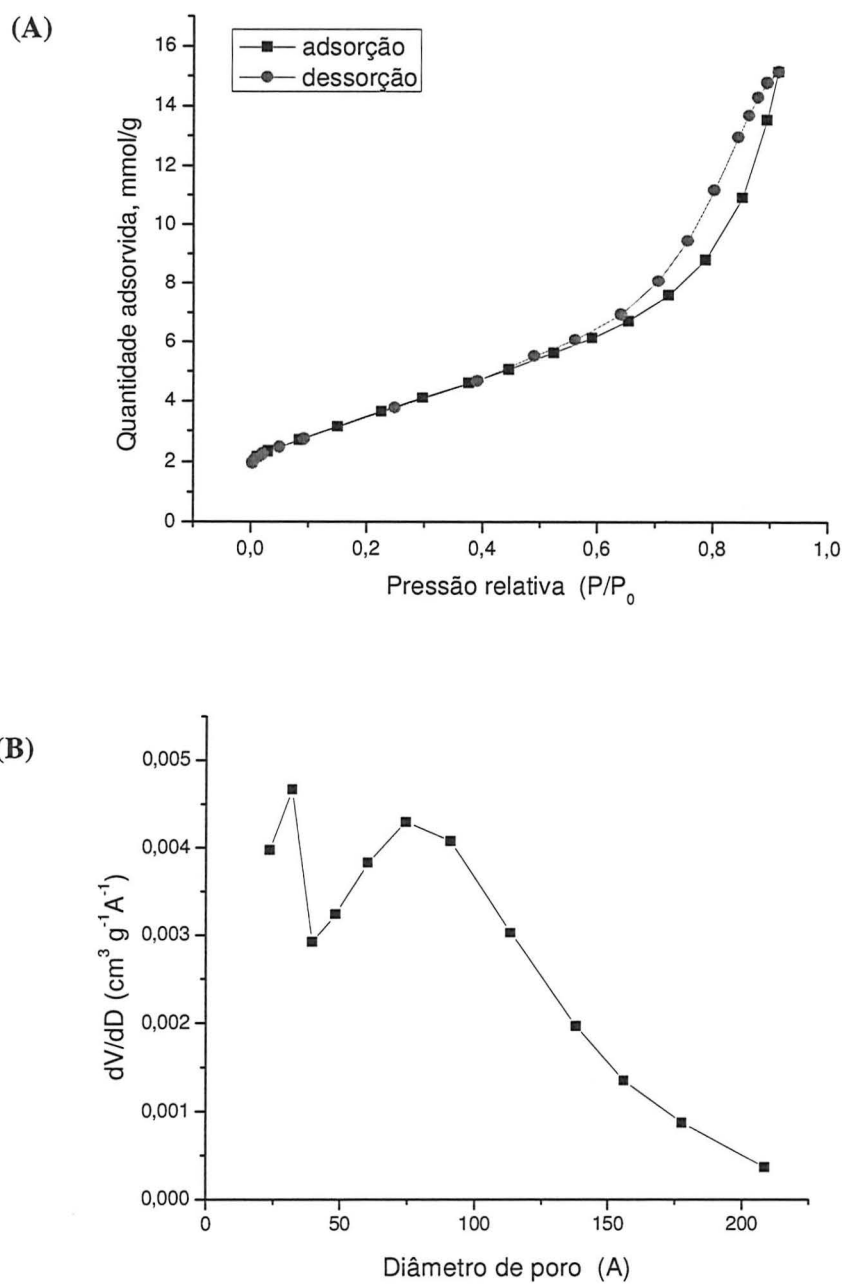


Figura IC: (A) Isotherma de adsorção de N_2 e (B) a distribuição de diâmetro de poros da amostra sintetizada com 30 horas de tratamento hidrotérmico, lavada com água, álcool e ácido até pH 6.

Anexo II

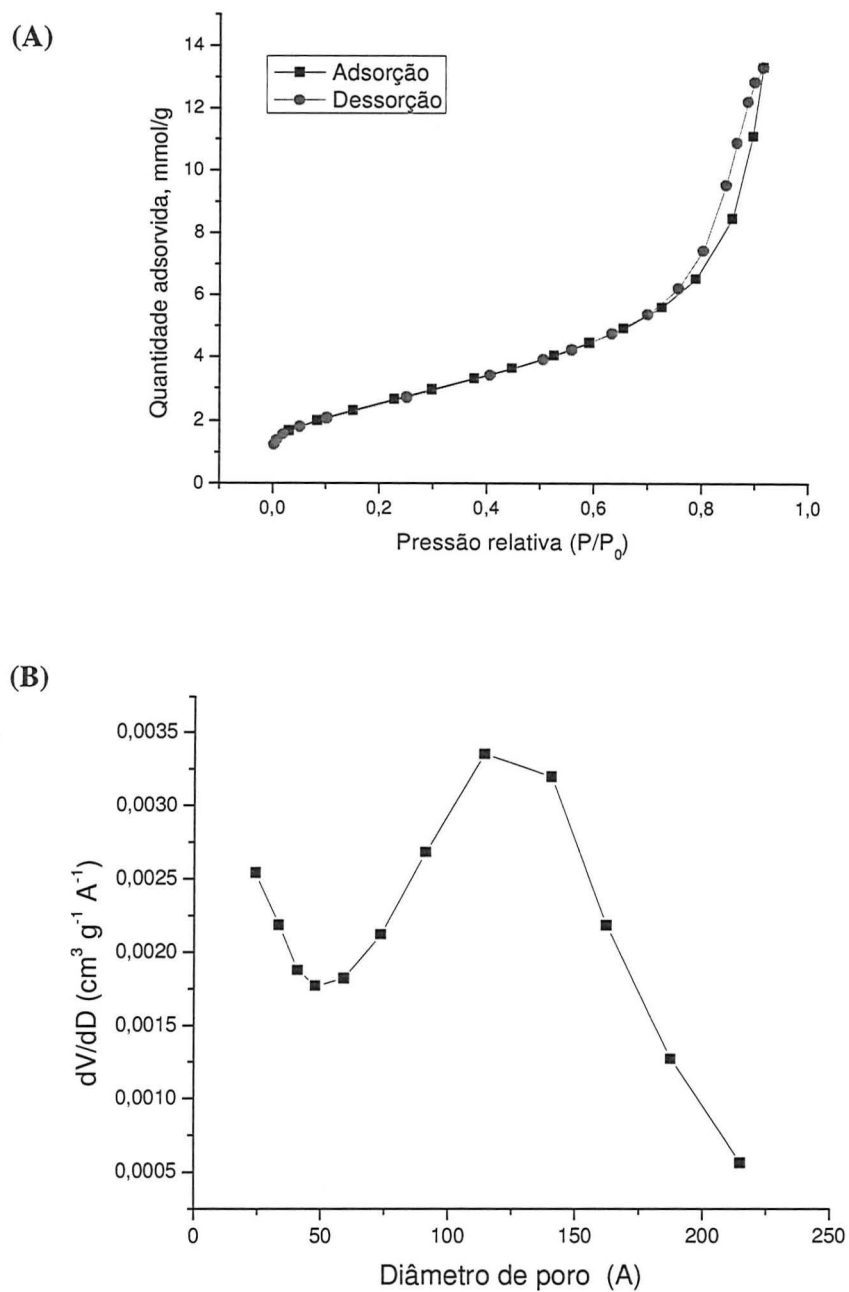


Figura IIA. (A) Isotherma de adsorção de N_2 e (B) a distribuição de diâmetro de poros da amostra sintetizada com 48 horas de tratamento hidrotérmico, $\text{pH} = 4$ e calcinada a 350°C .

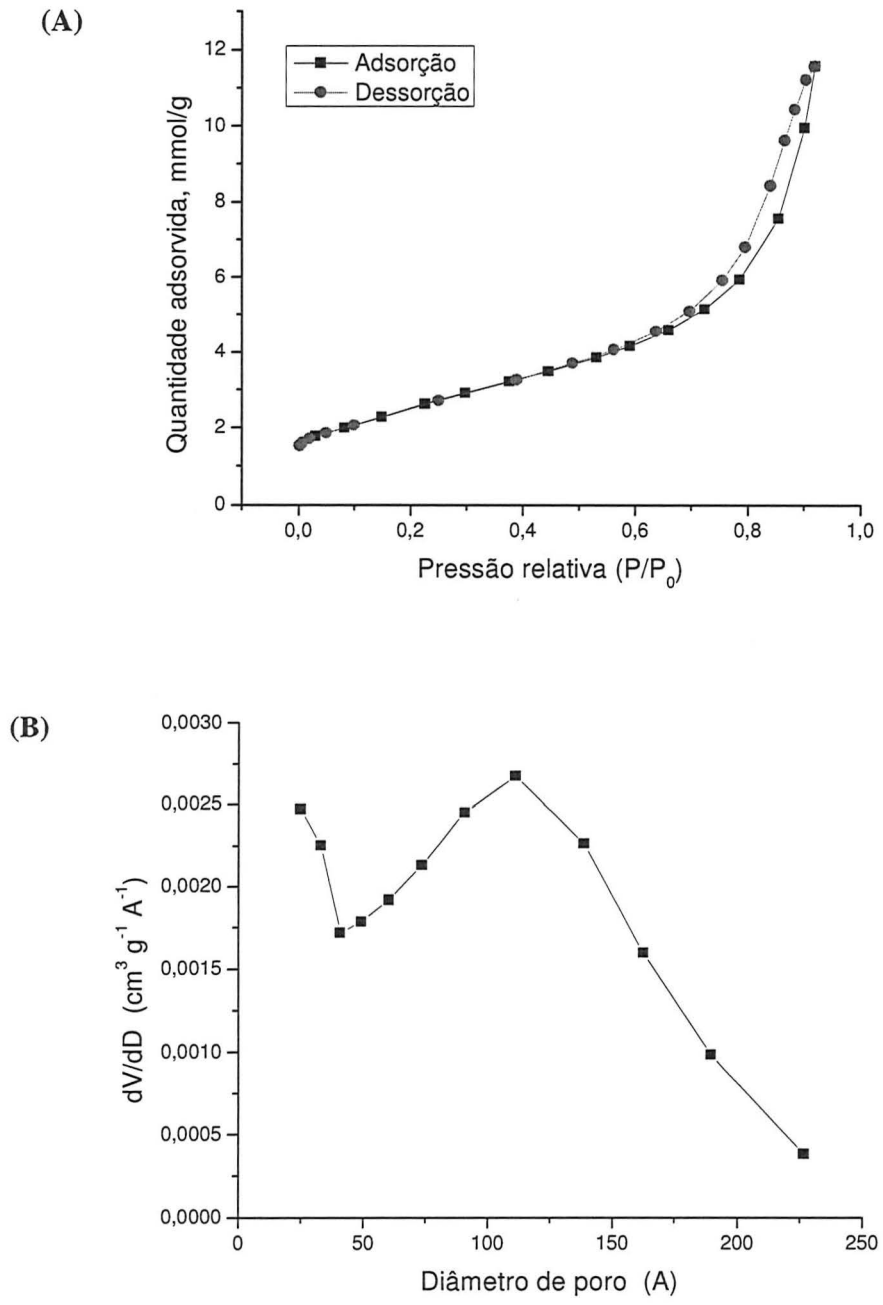


Figura IIB. (A) Isotherma de adsorção de N₂ e (B) a distribuição de diâmetro de poros da amostra sintetizada com 48 horas de tratamento hidrotérmico, pH = 8 e calcinada a 350 °C.

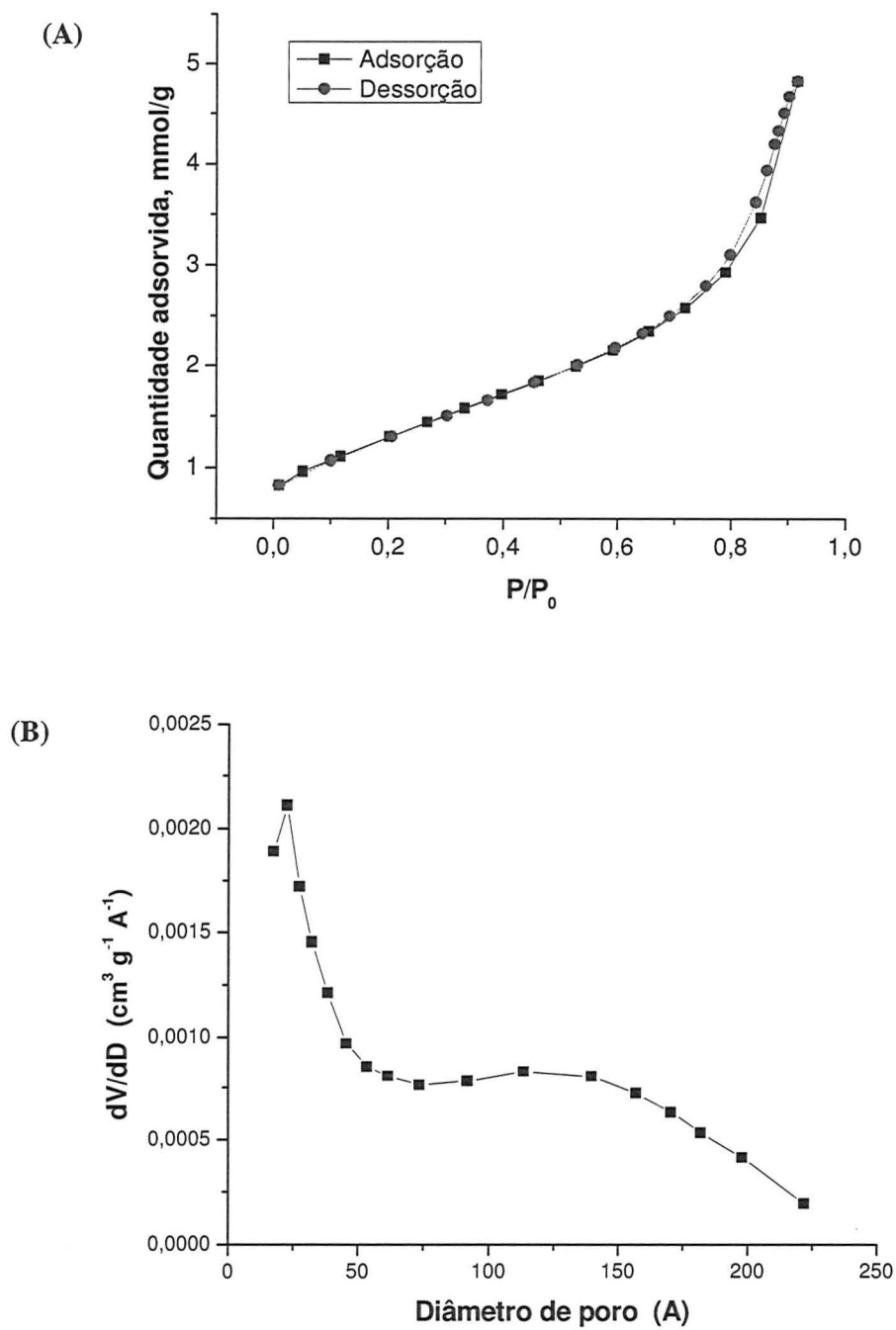


Figura IIC. (A) Isotherma de adsorção de N_2 e (B) a distribuição de diâmetro de poros da amostra sintetizada com 48 horas de tratamento hidrotérmico, $\text{pH} = 8$ e calcinada a 500°C .

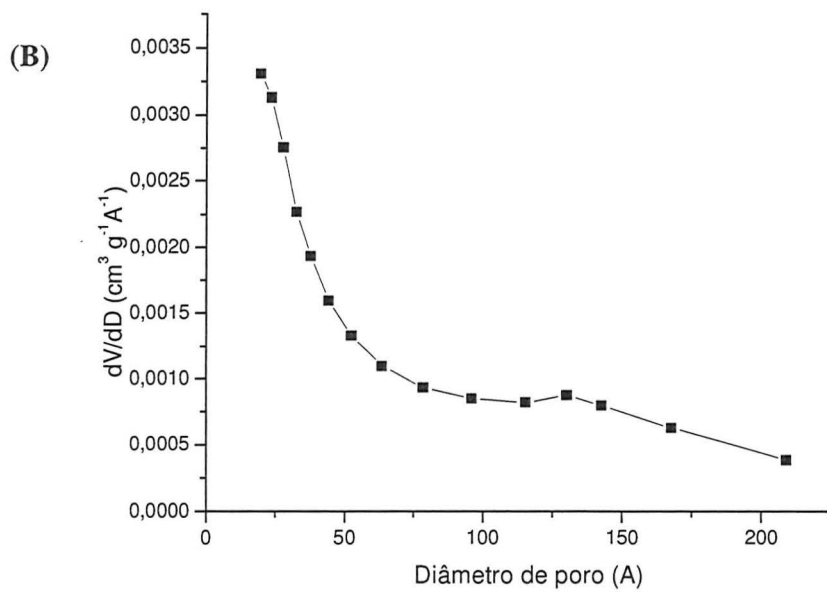
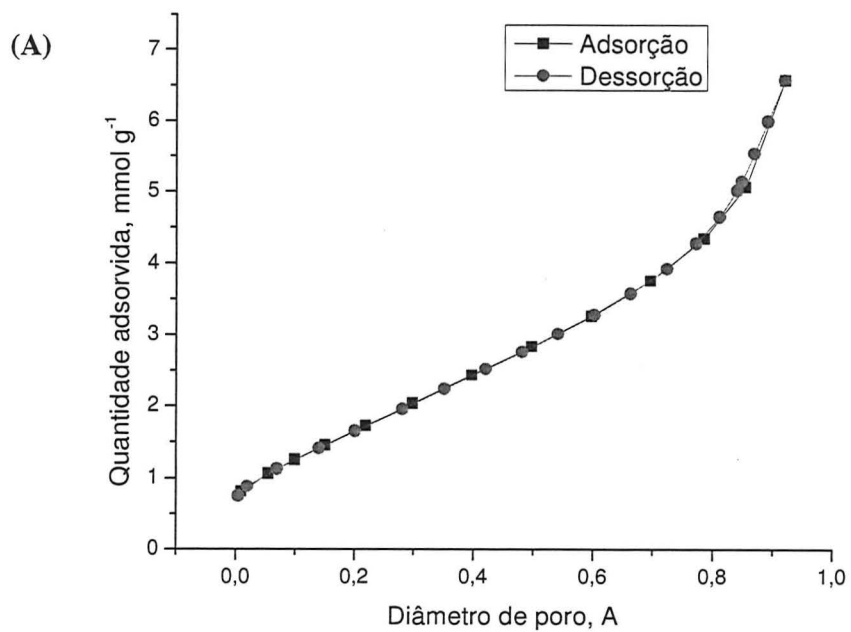


Figura IID. (A) Isotherma de adsorção de N₂ e (B) a distribuição de diâmetro de poros da amostra sintetizada com 48 horas de tratamento hidrotérmico, pH = 4 e calcinada a 500 °C.

Anexo III

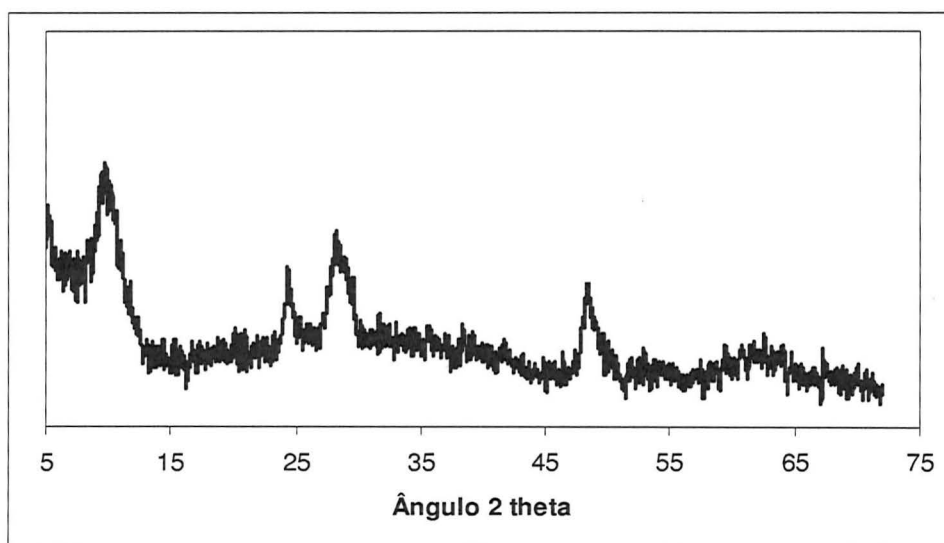


Figura IIIA. Difratograma da amostra sintetizada em 30 horas e lavada com álcool + água em pH = 9 (2NT9 álcool).

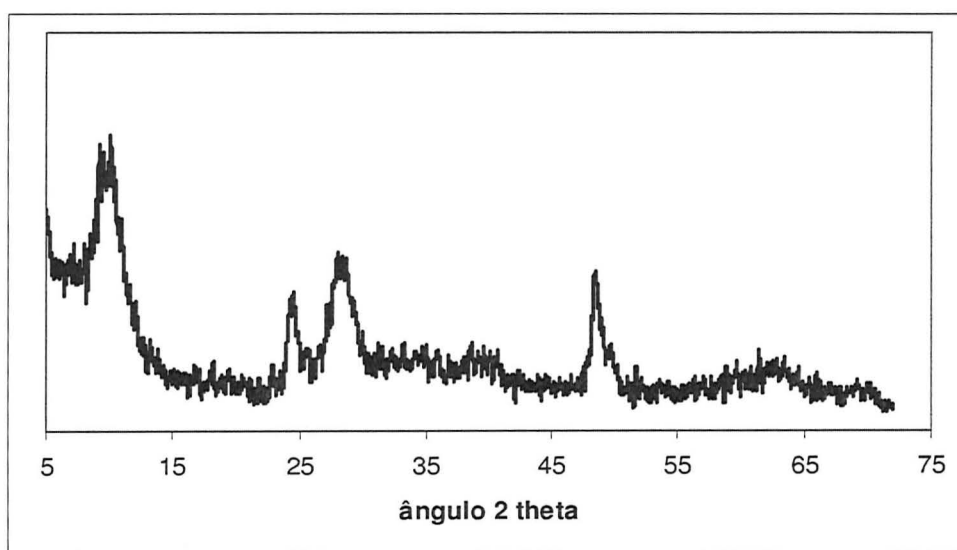


Figura IIIB. Difratograma da amostra sintetizada em 30 horas e lavada com álcool + ácido em pH = 6 (2NT6 álcool + ácido).

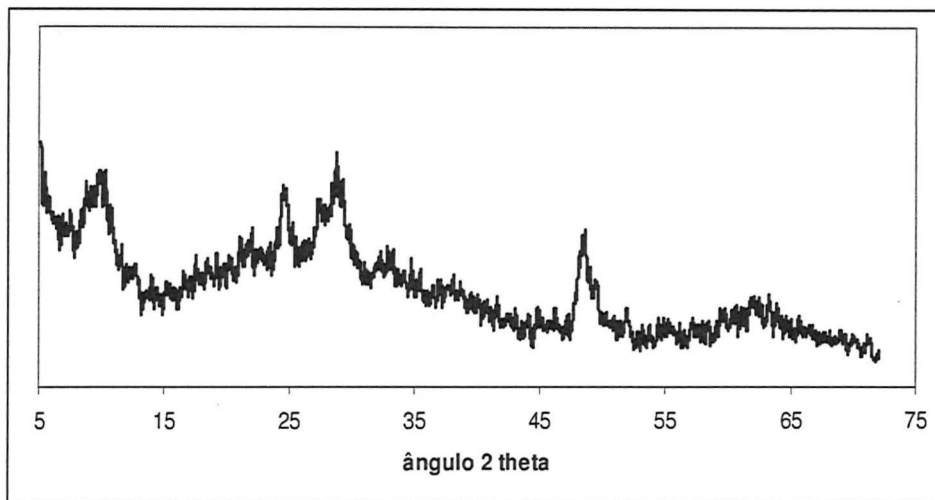


Figura IIIC. Difratoograma da amostra sintetizada em 30 horas e lavada com ácido em $\text{pH} = 6$ (2NT6 30 horas).

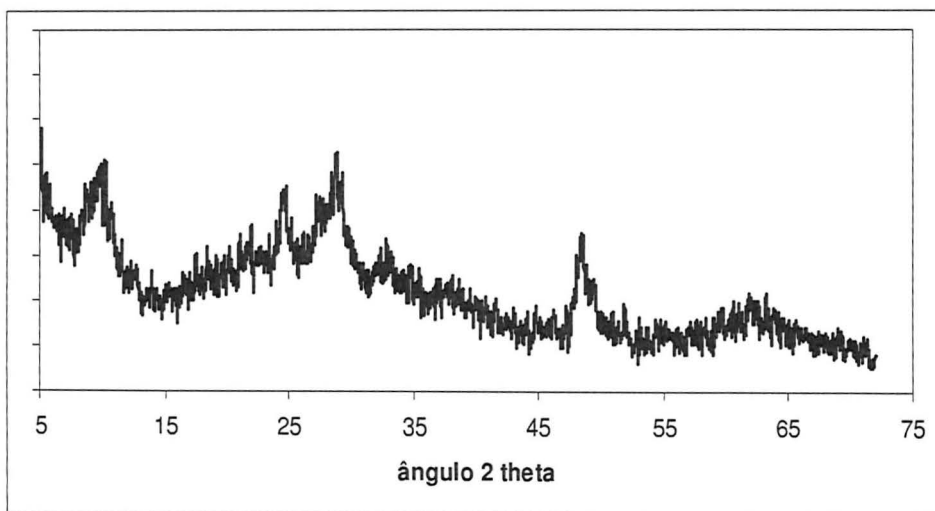


Figura IIID. Difratoograma da amostra sintetizada em 48 horas e lavada com ácido em $\text{pH} = 7$ (3NT7).

Anexo IV

A seguir são apresentados os dados experimentais obtidos durante a realização dos ensaios fotocatalíticos. Para obtenção do valor da constante cinética da reação, k , utiliza-se a equação da reta formada pelos pontos $\ln(C_0/C)$, provenientes da Equação da reta. Utilizando como exemplo a equação obtida para o 1NT6 650 (primeiro resultado) pelo software Excel 2007:

$$\text{Equação da reta: } y = 0,0079x \quad (R^2 = 0,9837)$$

Sendo y o valor de $\ln(C_0/C)$ e x o tempo, o coeficiente angular da equação fornece o valor de k . Na Figura IVA está representado o gráfico da equação apresentada para a amostra 1NT6 650.

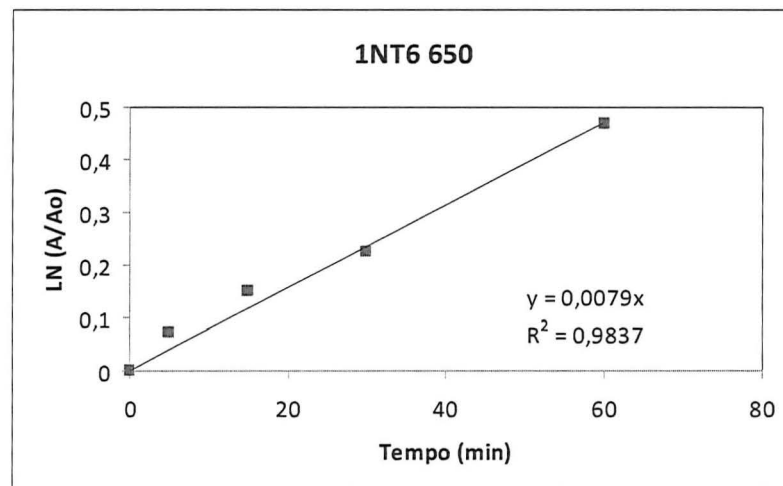


Figura IVA: Reação de degradação da Rodamina B pela amostra sintetizada em 48 horas e calcinada em 650 °C, concentração de catalisador $C_{\text{cat}} = 0,55 \text{ g/L}$, $C_0 = 40 \text{ ppm}$.

Tabela IVA: Dados experimentais dos testes fotocatalíticos com radiação UV para os materiais sintetizados em 24 horas, 48 horas e lavados a pH = 6 não calcinados e calcinados a 350 °C e 650 °C.

| Ensaio 17 | | 1NT3 (24H) | | pH=8,06 | |
|--------------------|--------|------------------|-------------|-------------|--|
| tempo (min) | ABS | Temperatura (°C) | Ao/A | Ln(Ao/A) | |
| -60 | 0,8689 | 18,8 | | | |
| 0 | 0,7849 | 21,6 | 1 | 0 | |
| 5 | 0,7671 | 21,6 | 1,023204276 | 0,02293915 | |
| 15 | 0,6598 | 21,5 | 1,18960291 | 0,173619562 | |
| 30 | 0,6138 | 21,6 | 1,278755295 | | |
| 60 | 0,5636 | 21,8 | 1,392654365 | 0,331211541 | |
| Ensaio 17' | | 1NT3 (24H) | | pH=7,86 | |
| tempo (min) | ABS | Temperatura (°C) | Ao/A | Ln(Ao/A) | |
| -60 | 0,6958 | 18 | | | |
| 0 | 0,673 | 19,2 | 1 | 0 | |
| 5 | 0,6372 | 19,3 | 1,056183302 | 0,054661752 | |
| 15 | 0,6742 | 19,6 | 0,998220113 | -0,00178147 | |
| 30 | 0,6644 | 20,1 | 1,01294401 | | |
| 60 | 0,6842 | 20,5 | 0,983630517 | -0,01650494 | |
| Ensaio 17'' | | 1NT3 (24H) | | pH=8,21 | |
| tempo (min) | ABS | Temperatura (°C) | Ao/A | Ln(Ao/A) | |
| -60 | 0,7237 | 20 | | | |
| 0 | 0,6733 | 22,2 | 1 | 0 | |
| 5 | 0,7069 | 23 | 0,952468525 | -0,04869822 | |
| 15 | 0,6539 | 22,9 | 1,029668145 | 0,029236561 | |
| 30 | 0,6189 | 23,1 | 1,087897883 | 0,084247287 | |
| 60 | 0,6342 | 23,4 | 1,061652476 | 0,059826633 | |
| Ensaio 18 | | 1NT6 300 | | pH=8,15 | |
| tempo (min) | ABS | Temperatura (°C) | Ao/A | Ln(Ao/A) | |
| -60 | | 19,1 | | | |
| 0 | 0,6903 | 21,2 | 1 | 0 | |
| 5 | 0,6876 | 20,4 | 1,003926702 | 0,003919012 | |
| 15 | 0,6844 | 20,9 | 1,00862069 | 0,008583744 | |
| 30 | 0,6782 | 21 | 1,017841345 | 0,017684056 | |
| 60 | 0,5126 | 21,2 | 1,346664066 | 0,297630472 | |
| Ensaio 18' | | 1NT6 300 | | pH = 7,98 | |
| tempo (min) | ABS | Temperatura (°C) | Ao/A | Ln(Ao/A) | |
| -60 | 0,6622 | 21,1 | | | |
| 0 | 0,6449 | 22,4 | 1 | 0 | |
| 5 | 0,6287 | 22,3 | 1,025767457 | 0,025441071 | |
| 15 | 0,6381 | 22,5 | 1,010656637 | 0,010600255 | |
| 30 | 0,638 | 22,4 | 1,010815047 | 0,010756983 | |
| 60 | 0,617 | 23 | 1,045218801 | 0,044226242 | |

| Ensaio 18'' | | 1NT6 300 | | pH = 8,11 | |
|--------------------|--------|------------------|-------------|-------------|--|
| tempo (min) | ABS | Temperatura (°C) | Ao/A | Ln(Ao/A) | |
| -60 | 0,7083 | 18,5 | | | |
| 0 | 0,7692 | 21,3 | 1 | 0 | |
| 5 | 0,5923 | 22,7 | 1,298666216 | 0,26133775 | |
| 15 | 0,7285 | 23 | 1,055868222 | 0,054363388 | |
| 30 | 0,538 | 23,8 | 1,429739777 | 0,357492454 | |
| 0,5129 | 0,617 | 23,8 | 1,246677472 | 0,22048199 | |

| Ensaio 19 | | 1NT6 (48H) | | pH=8,14 | |
|------------------|--------|------------------|-------------|-------------|--|
| tempo (min) | ABS | Temperatura (°C) | Ao/A | Ln(Ao/A) | |
| -60 | 0,7216 | 19,1 | | | |
| 0 | 0,6096 | 21,2 | 1 | 0 | |
| 5 | 0,5889 | 20,4 | 1,03515028 | 0,034546614 | |
| 15 | 0,6455 | 20,9 | 0,944384198 | -0,05722221 | |
| 30 | 0,7231 | 21 | 0,843036924 | -0,17074452 | |
| 60 | 0,6021 | 21,2 | 1,012456403 | 0,01237946 | |

| Ensaio 20 | | 1NT6 650 | | pH=8,15 | |
|------------------|--------|------------------|-------------|-------------|--|
| tempo (min) | ABS | Temperatura (°C) | Ao/A | Ln(Ao/A) | |
| -60 | 0,6898 | 20 | | | |
| 0 | 0,6579 | 21,5 | 1 | 0 | |
| 5 | 0,5842 | 21,5 | 1,126155426 | 0,118809554 | |
| 15 | 0,5334 | 21,5 | 1,233408324 | 0,209781332 | |
| 30 | 0,4438 | 21,7 | 1,482424516 | 0,393678934 | |
| 60 | 0,5251 | 21,7 | 1,252904209 | 0,225464223 | |

| Ensaio 20' | | 1NT6 650 | | | |
|-------------------|-------|------------------|-------------|-------------|--|
| tempo (min) | ABS | Temperatura (°C) | Ao/A | Ln(Ao/A) | |
| -60 | 0,749 | 20 | | | |
| 0 | 0,735 | 21,5 | 1 | 0 | |
| 5 | 0,685 | 21,5 | 1,072992701 | 0,070451661 | |
| 15 | 0,633 | 21,5 | 1,161137441 | 0,149400077 | |
| 30 | 0,587 | 21,7 | 1,252129472 | 0,224845679 | |
| 60 | 0,461 | 21,7 | 1,594360087 | 0,466472456 | |

Tabela IVB: Média dos dados experimentais dos testes fotocatalíticos com radiação UV para os materiais sintetizados em 48 horas e lavados a pH = 6 não calcinados e calcinados a 350 °C e 650 °C.

| Média ensaios 17 | Ao/A | ln(Ao/A) |
|------------------|-------------|--------------|
| | 1 | 0 |
| | 1,010618701 | 0,010562718 |
| | 1,072497056 | 0,069989627 |
| | 1,126532396 | 0,119144239 |
| | 1,145979119 | 0,136259398 |
| Média ensaios 18 | Ao/A | ln(Ao/A) |
| | 1 | 0 |
| | 1,014847079 | 0,01473794 |
| | 1,009638663 | 0,009592508 |
| | 1,014328196 | 0,014226517 |
| | 1,195941433 | 0,178933685 |
| Média Ensaios 19 | Ao/A | ln(Ao/A) |
| | 1 | 0 |
| | 1,03515028 | 0,034546614 |
| | 0,944384198 | -0,057222206 |
| | 0,843036924 | -0,170744521 |
| | 1,012456403 | 0,01237946 |
| Média ensaios 20 | Ao/A | ln(Ao/A) |
| | 1 | 0 |
| | 1,099574063 | 0,09492289 |
| | 1,197272882 | 0,180046372 |
| | 1,367276994 | 0,312821166 |
| | 1,423632148 | |

Tabela IVC: Média dos dados experimentais dos testes fotocatalíticos com radiação UV para os materiais sintetizados em 48 horas e lavados a pH = 4 e 8 não calcinados e calcinados a 350 °C e 500 °C.

| Ensaio 44 | | 3NT8 | pH=4,4 (natural) | Não ocorreu reação |
|-------------|--------|------------------|------------------|--------------------|
| tempo (min) | ABS | Temperatura (°C) | Ao/A | Ln(Ao/A) |
| -60 | 0,7995 | 25 | | |
| 0 | 0,7771 | 26,6 | 1 | 0 |
| 5 | 0,77 | 26,9 | 1,009220779 | 0,009178527 |
| 15 | 0,7595 | 26,7 | 1,02317314 | |
| 30 | 0,7492 | 27,1 | 1,037239722 | 0,036563072 |
| 60 | 0,7277 | 27,2 | 1,067885117 | 0,065680167 |
| Ensaio 45 | | 3NT8 350 | pH=4,4 (natural) | Não ocorreu reação |
| tempo (min) | ABS | Temperatura (°C) | Ao/A | Ln(Ao/A) |
| -60 | 0,7856 | 29,5 | | |
| 0 | 0,7779 | 27,5 | 1 | 0 |
| 5 | 0,7737 | 27,4 | 1,005428461 | 0,00541378 |

| | | | | |
|--|---------|------------------|-------------|--------------|
| 15 | 0,7482 | 27,6 | 1,039695269 | 0,038927659 |
| 30 | 0,7453 | 27,7 | 1,043740776 | 0,042811159 |
| 60 | 0,7423 | 27,7 | 1,047959046 | 0,046844507 |
| Ensaio 46 9/11/2010 3NT8 500 pH=4,4 (natural) Não ocorreu reação | | | | |
| tempo (min) | ABS | Temperatura (°C) | Ao/A | Ln(Ao/A) |
| -60 | 0,7449 | 25,3 | | |
| 0 | 0,7551 | 25,7 | 1 | 0 |
| 5 | 0,7654 | 25,9 | 0,986542984 | -0,013548382 |
| 15 | 0,7534 | 26,1 | 0,97269097 | -0,027688853 |
| 30 | 0,7763 | 26 | 0,97848905 | -0,021745683 |
| 60 | 0,7717 | 26 | 1,017243702 | 0,017096717 |
| Ensaio 47 3NT4 500 pH=4,4 (natural) | | | | |
| tempo (min) | ABS | Temperatura (°C) | Ao/A | Ln(Ao/A) |
| -60 | 0,7449 | 24,8 | | |
| 0 | 0,6456 | 42,2 | 1 | 0 |
| 5 | 0,6099 | 42,4 | 1,058534186 | 0,056885108 |
| 15 | 0,5605 | 42,4 | 1,151828724 | 0,141350874 |
| 30 | 0,5077 | 42,4 | 1,271617097 | 0,240289395 |
| 60 | 0,3871 | 42,4 | 1,667786102 | 0,511497059 |
| Ensaio 48 17/11/2010 3NT4 350 pH=4,4 (natural) | | | | |
| tempo (min) | ABS | Temperatura (°C) | Ao/A | Ln(Ao/A) |
| -60 | 0,7727 | 25 | | |
| 0 | 0,6195 | 30 | 1 | 0 |
| 5 | 0,6085 | 30,6 | 1,018077239 | 0,017915789 |
| 15 | 0,5678 | 31,5 | 1,091053188 | 0,087143457 |
| 30 | 0,5047 | 31,9 | 1,227461859 | 0,204948508 |
| 60 | 0,3818 | 31,9 | 1,622577266 | 0,48401579 |
| Ensaio 51 22/11/2010 3NT4 pH=4,4 (natural) | | | | |
| tempo (min) | ABS | Temperatura (°C) | Ao/A | Ln(Ao/A) |
| -60 | 0,7532 | 24 | | |
| 0 | 0,6714 | 26,9 | 1 | 0 |
| 5 | 0,5999 | 26,9 | 1,119186531 | |
| 15 | 0,5818 | 27,2 | 1,154004813 | 0,143238338 |
| 30 | 0,5206 | 27,2 | 1,28966577 | 0,254383092 |
| 60 | 0,4067 | 27,3 | 1,650848291 | 0,501289272 |
| Ensaio 49 18/11/2010 3NT4 500 pH=4,4 (natural) não ocorreu reação VIS | | | | |
| tempo (min) | ABS | Temperatura (°C) | Ao/A | Ln(Ao/A) |
| -60 | 0,7727 | 25 | | |
| 0 | 0,7477 | 26,9 | 1 | 0 |
| 5 | 0,7523 | 27,1 | 0,993885418 | -0,006133353 |
| 15 | 0,7418 | 27,4 | 1,007953626 | 0,007922163 |
| 30 | 0,74115 | 27,8 | 1,008837617 | 0,008798794 |
| 60 | 0,7265 | 27,9 | 1,029181005 | 0,028763345 |

Tabela IVD: Dados experimentais dos testes fotocatalíticos com radiação UV para os materiais sintetizados em 48 horas e lavados a pH = 4 não calcinados e calcinados a 400 °C, 500 °C e 600 °C.

| Ensaio 35m | | NT4 400 | pH=4,25 (natural) | |
|-------------------|--------|------------------|-------------------|-------------|
| tempo (min) | abs | temperatura (°C) | C/Co | Ln(Co/C) |
| -60 | 0,3757 | 17,4 | | |
| 0 | 0,1906 | 26,3 | 1 | 0 |
| 5 | 0,1554 | 27,9 | 0,815320042 | 0,204174553 |
| 15 | 0,0864 | 29,6 | 0,453305352 | 0,791189315 |
| 30 | 0,0672 | 30,1 | 0,352570829 | 1,042503744 |
| 60 | 0,0267 | 31,3 | 0,140083945 | 1,965513426 |

| Ensaio 25w | | NT4 400 | pH=4,39 (natural) | |
|-------------------|--------|------------------|-------------------|-------------|
| tempo (min) | abs | temperatura (°C) | C/Co | Ln(Co/C) |
| -60 | 0,3841 | 25,2 | | |
| 0 | 0,2523 | 27,8 | 1 | 0 |
| 5 | 0,2378 | 31,1 | 0,942528736 | 0,059188871 |
| 15 | 0,2026 | 31,8 | 0,803012287 | 0,219385264 |
| 30 | 0,1236 | 32,1 | 0,489892985 | 0,713568311 |
| 60 | 0,0575 | 32,6 | 0,22790329 | 1,478833908 |

| Ensaio 36m | | NT4 500 | pH=4,25 (natural) | |
|-------------------|--------|------------------|-------------------|-------------|
| tempo (min) | abs | temperatura (°C) | C/Co | Ln(Co/C) |
| -60 | 0,4157 | 18,1 | | |
| 0 | 0,1579 | 24,8 | 1 | 0 |
| 5 | 0,1411 | 25,8 | 0,893603547 | 0,112493062 |
| 15 | 0,1017 | 27 | 0,644078531 | 0,439934618 |
| 30 | 0,0665 | 27,7 | 0,421152628 | 0,864759974 |
| 60 | 0,0332 | 28,6 | 0,210259658 | 1,559412045 |

| Ensaio 26w | | NT4 500 | pH=4,41 (natural) | |
|-------------------|--------|------------------|-------------------|-------------|
| tempo (min) | abs | temperatura (°C) | C/Co | Ln(Co/C) |
| -60 | 0,3793 | 22,3 | | |
| 0 | 0,2584 | 28 | 1 | 0 |
| 5 | 0,2083 | 29,6 | 0,806114551 | 0,215529424 |
| 15 | 0,1584 | 31,8 | 0,613003096 | 0,489385293 |
| 30 | 0,096 | 33,3 | 0,371517028 | 0,99016058 |
| 60 | 0,0376 | 34,1 | 0,145510836 | 1,927504722 |

| Ensaio 27w | | NT4 600 | pH=4,81 (natural) | |
|-------------------|--------|------------------|-------------------|-------------|
| tempo (min) | abs | temperatura (°C) | C/Co | Ln(Co/C) |
| -60 | 0,3824 | 18,7 | | |
| 0 | 0,2386 | 26,6 | 1 | 0 |
| 5 | 0,2214 | 28,6 | 0,927912825 | 0,074817489 |
| 15 | 0,149 | 29,7 | 0,624476111 | 0,470842204 |
| 30 | 0,073 | 30,9 | 0,305951383 | 1,184329069 |
| 60 | 0,0198 | 31 | 0,082984074 | 2,489106572 |

| Ensaio 37m | | NT4 600 | pH=4,25 (natural) | |
|-------------------|--------|------------------|-------------------|-------------|
| tempo (min) | abs | temperatura (°C) | C/Co | Ln(Co/C) |
| -60 | 0,3824 | 18,7 | | |
| 0 | 0,2386 | 26,6 | 1 | 0 |
| 5 | 0,2214 | 28,6 | 0,927912825 | 0,074817489 |
| 15 | 0,149 | 29,7 | 0,624476111 | 0,470842204 |
| 30 | 0,073 | 30,9 | 0,305951383 | 1,184329069 |
| 60 | 0,0198 | 31 | 0,082984074 | 2,489106572 |

| tempo (min) | abs | temperatura (°C) | C/Co | Ln(Co/C) |
|-------------|--------|------------------|-------------|-------------|
| -60 | 0,3917 | 23,1 | | |
| 0 | 0,1948 | 24,7 | 1 | 0 |
| 5 | 0,1774 | 26,6 | 0,910677618 | 0,093566321 |
| 15 | 0,1433 | 28,8 | 0,735626283 | 0,307033056 |
| 30 | 0,1029 | 29,9 | 0,528234086 | 0,638215748 |
| 60 | 0,0432 | 30 | 0,221765914 | 1,506132896 |

Tabela IV E: Dados experimentais dos testes fotocatalíticos com radiação UV para os materiais sintetizados em 48 horas e lavados a pH = 8 não calcinados e calcinados a 400 °C, 500 °C e 600 °C.

| Ensaio 28w | | NT7 400 | pH=4,74 (natural) | |
|-------------|--------|------------------|-------------------|----------|
| tempo (min) | abs | temperatura (°C) | C/Co | Ln(Co/C) |
| -60 | 0,3995 | 21,4 | | |
| 0 | 0,2913 | 26,9 | 1 | 0 |
| 5 | 0,2459 | 28,6 | 0,844146928 | 0,169429 |
| 15 | 0,1987 | 30,4 | 0,682114658 | 0,382558 |
| 30 | 0,1431 | 31,6 | 0,491246138 | 0,71081 |
| 60 | 0,0841 | 32 | 0,288705802 | 1,242347 |

| Ensaio 43m | | NT7 400 | pH=4,06 (natural) | |
|-------------|--------|------------------|-------------------|----------|
| tempo (min) | abs | temperatura (°C) | C/Co | Ln(Co/C) |
| -60 | 0,3868 | 21,3 | | |
| 0 | 0,2556 | 24,8 | 1 | 0 |
| 5 | 0,2085 | 26,2 | 0,8157277 | 0,203675 |
| 15 | 0,1607 | 27,8 | 0,628716745 | 0,464074 |
| 30 | 0,1149 | 28,8 | 0,449530516 | 0,799552 |
| 60 | 0,0934 | 29,1 | 0,36541471 | 1,006722 |

| Ensaio 29w | | NT7 500 | pH=4,6 (natural) | |
|-------------|--------|------------------|------------------|----------|
| tempo (min) | abs | temperatura (°C) | C/Co | Ln(Co/C) |
| -60 | 0,396 | 20,2 | | |
| 0 | 0,1509 | 25,8 | 1 | 0 |
| 5 | 0,1262 | 27,1 | 0,836315441 | 0,178749 |
| 15 | 0,0966 | 28,9 | 0,640159046 | 0,446039 |
| 30 | 0,0632 | 30,5 | 0,418820411 | 0,870313 |
| 60 | 0,0281 | 31 | 0,186216037 | 1,680848 |

| Ensaio 39m | | NT7 500 | pH=4,39 (natural) | |
|-------------|--------|------------------|-------------------|----------|
| tempo (min) | abs | temperatura (°C) | C/Co | Ln(Co/C) |
| -60 | 0,3956 | 19,6 | | |
| 0 | 0,1594 | 24,6 | 1 | 0 |
| 5 | 0,1527 | 25,9 | 0,957967378 | 0,042942 |
| 15 | 0,1499 | 26,5 | 0,940401506 | 0,061448 |
| 30 | 0,0989 | 27,8 | 0,620451694 | 0,477308 |
| 60 | 0,0737 | 28,1 | 0,462358846 | 0,771414 |

| Ensaio 40m | | NT7 600 | pH=4,39 (natural) | |
|-------------|--------|------------------|-------------------|----------|
| tempo (min) | abs | temperatura (°C) | C/Co | Ln(Co/C) |
| -60 | 0,3956 | 19,6 | | |
| 0 | 0,1594 | 24,6 | 1 | 0 |
| 5 | 0,1527 | 25,9 | 0,957967378 | 0,042942 |
| 15 | 0,1499 | 26,5 | 0,940401506 | 0,061448 |
| 30 | 0,0989 | 27,8 | 0,620451694 | 0,477308 |
| 60 | 0,0737 | 28,1 | 0,462358846 | 0,771414 |

| | | | | |
|-------------------|--------|------------------|-------------------|----------|
| -60 | 0,4039 | 21,6 | | |
| 0 | 0,2431 | 24,9 | 1 | 0 |
| 5 | 0,1846 | 26,1 | 0,759358289 | 0,275282 |
| 15 | 0,1678 | 27,9 | 0,690250926 | 0,3707 |
| 30 | 0,141 | 28,5 | 0,580008227 | 0,544713 |
| 60 | 0,1054 | 29 | 0,433566434 | 0,83571 |
| Ensaio 30w | | | | |
| | | NT7 600 | pH=4,22 (natural) | |
| tempo (min) | abs | temperatura (°C) | C/Co | Ln(Co/C) |
| -60 | 0,3843 | 23,2 | | |
| 0 | 0,2538 | 26,7 | 1 | 0 |
| 5 | 0,2233 | 28,1 | 0,879826635 | 0,12803 |
| 15 | 0,1949 | 30,3 | 0,767927502 | 0,26406 |
| 30 | 0,1376 | 31 | 0,54215918 | 0,612196 |
| 60 | 0,0756 | 31,3 | 0,29787234 | 1,21109 |

INSTITUTO DE QUÍMICA / UFRGS
BIBLIOTECA

Anexo V

Determinação da energia de band gap

A seguir será descrito o procedimento usado para determinação do valor de E_g . Com o auxílio da ferramenta *Fit Linear* do software OriginPro 8 traça-se uma reta tangente à inclinação da curva, gerando a Equação abaixo:

$$y = a + b \cdot x$$

Sendo y a absorvância, a o coeficiente linear e b o coeficiente angular

Com a projeção da reta tangente obtém-se o comprimento de onda característico do material, ou seja, quando $y = 0$.

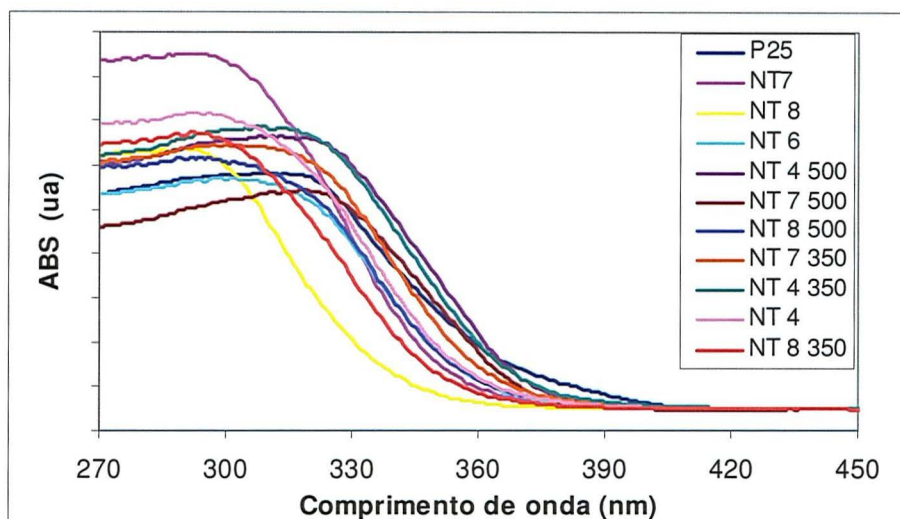


Figura VA: Curva de absorvância para os catalisadores obtidos sem calcinar e calcinados em diferentes temperaturas.

A Equação apresenta o cálculo de E_g a partir do comprimento de onda característico do material determinado pela curva de absorvância

$$E_g = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (\text{eV})$$

Sendo h o valor da constante de Planck e c a velocidade da luz

Aplicando-se este comprimento de onda na equação (VA), obtém-se o valor da energia de *band gap*.

$$E_g = \frac{4,136 \times 10^{-15} [\text{eV} \cdot \text{s}] \cdot 2,998 \times 10^{17} [\text{nm} \cdot \text{s}^{-1}]}{\lambda [\text{nm}]} = \frac{1240}{\lambda} [\text{eV}]$$

As incertezas nas medidas da energia de band gap estão na ordem de $\pm 0,02$ eV.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Nogueira, R.F.P.; Jardim, W.F. *Quím. Nova*, **1998**, *21*, 69-72.
2. Duran, N; Mattoso, L.H.C.; Morais, P.C. *Nanotecnologia: introdução preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação*. Ed. Artliber, São Paulo, **2006**, 208p.
3. SMAM – Secretaria Municipal do Meio Ambiente. www.portoalegre.rs.gov.br/smam/ (Acessado dia 16/06/2011).
4. Ceron-Rivera, M.; Davila-Jimenez, M.M.; Elizalde-Gonzalez, M.P. *Chemosphere.*, **2004**, *55*, 1-10.
5. Gouveia, P.S.; Escote, M.T.; Longo, E.; Leite, E.R.; Carreno, N.L.V.; Fonseca, F.C.; Jardim, R.F. *Quím. Nova*, **2005**, *28*, 842-846.
6. Toma, H.E. *Quim. Nova*, **2005**, *28*, S48 – S51.
7. Lee, J.H.; Leu, I.-C.; Hsu, M.-C.; Chung, Y.-W.; Hon, M.-H. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*(27), 13056- 13059.
8. Kasuga, T.; Hiramatsu, M.; Hoson, A.; Sekino, T.; Niihara, K. *Langmuir*, **1998**, *14*, 3160-3163.
9. Carp, O; Huisman, C.L.; Reller, A.; *Prog. Solid-State Chem.*, **2004**, *32*, 33-177.
10. Paz, Y. *C.R. Chimie*, **2006**, *9*, 774-787..
11. Ziolli, R.L.; Jardim, W.F. *Quím. Nova*, **1998**, *21*, 319-325
12. Beltran, F.J.; Gonzáles, M.; Gonzáles, J.F. *Water Res.*, **1997**, *31*, 2405-2414.
13. Hashimoto, K.; Irie, H.; Fujishima, A. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2005**, *44*, 8269-8285.
14. Fujishima, A.; Honda, K. *Nature*, **1972**, *238*, 37-38.
15. Moraes, S. G.; Freire, R.S.; Durán, N. *Chemosphere*, **2000**, *40*, 369-373.
16. Okamoto, K; Yamamoto, Y; Tanaka, M; Itaya, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, *58*, 2015-2022.
17. Blanco, J.G.; Malato, S.; Gasca, C.A.E.G.; Bandala, E.R.; Gelover, S.; Leal, T. *Eliminación de contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*. cap. 3, Blesa, M.; Sánchez, B.; ed. Red CYTED VIII-G, Madrid, **2004**, p388.
18. Herrmann, J. M. *Catal. Today*, **1999**, *53*, 115-129.
19. Hoffmann, M. R.; Choi, W.; Bahnemann, D. W.; *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 69.
20. Figueiredo, J.L.; Ribeiro, F.R. *Catálise Heterogênea*. Fundação Calouste Gulbenkian. Lisboa, **1989**.
21. Ciola, R. *Fundamentos da Catálise*. Ed. Moderna, **1981**.
22. Mukherjee, P.S.; Ray, A.K. *Chem. Eng. Technol.*, **1999**, *22*, 253-60.
23. Alexiadis, A.; Mazzarino, I. *Chem. Eng. Process.*, **2005**, *44*, 453-459.
24. Sawage, G.; Brandi, R.J.; Bahnemann, D.; Cassano, A.E. *Chem. Eng. Sci.*, **2003**, *58*, 2587-2599.

25. Christiaens, F.J.; Chardon, A.; Fourtanier, A. *Photochem. Photobiol.*, **2005**, *81*, 4, 874-878.
26. Obee, T.N.; Satvapal, S. *J. Photochem. Photobiol. A*, **1998**, *118*, 45-51.
27. Daniel, L.A. *Processos de desinfecção e desinfetantes alternativos na produção de água potável*. Rio de Janeiro: ABES-RiMa, **2001**, p155.
28. Jardim, W.F.; Teixeira, C.P.A.B., *Processo Oxidativos Avançados*. Caderno Temático, Campinas, **2004**, *3*, 1-9.
29. Flor, J.; Davolos, M.; Correa, M. *Quím. Nova*, **2007**, *30*, 1, 153-158.
30. Júnior, B.; Oliveira, N.J., *Dissertação de Mestrado*, Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ, Engenharia Química, **2005**.
31. Gogate, P.; Pandit, P.; *Adv. Environ. Res.*, **2004**, *8*, 501-551.
32. Herrmann, J.M. *Top. Catal.*, **2005**, *34*, 49-65.
33. Konstantinou, I.; Albanis, T. *Appl. Catal. B*, **2003**, *42*, 319-335.
34. Costa, L.L. *Tese de Doutorado PPGQ*. UnB, Brasília, **2009**.
35. Yu, D.; Cai, R.; Liu, Z. *Spectrochim Acta Part A*, **2004**, *60*, 1617-1624.
36. Xiaohong, W.; Zhaohua, J.; Huiling, L.; Xuandong, L.; Xinguo, H. *Mater. Chem. Phys.* **2003**, *80*, 39-43.
37. Ma, Y.; Yao, J.-N. *Chemosphere*, **1999**, *38*, 2407-2414.
38. Prado, A.G.S.; Costa, L.L. *J. Hazard. Mater*, **2009**, *169*, 297-301.
39. Costa, L.L.; Prado, A.G.S. *J. of Photochem. Photobiol. A*. **2009**, *201*, 45-49.
40. Bergamini, R.B.M. et al. *XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental*, Porto Alegre, ABES, **2000**.
41. Wang, Y.Q.; Hu, G.Q.; Duan, X.F.; Sun, H.L.; Xue, Q.K. *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, *365*, 427-431.
42. Kunz, A.; Peralta-Zamorra, P.; Moraes, S.G.; Duran, N. *Quím. Nova*, **2002**, *25*, 78.
43. Carp, O.; Huisman, C. L.; Reller, A. *Prog. Solid State Chem.*, **2004**, *32*, 33-43.
44. Silva, S.S.; Magalhães, F., Sansiviero, M.T.C. *Quím. Nova*, **2010**, *33*, 1, 85-89.
45. Luo, W.; Yang, S.F.; Wang, Z.C.; Wang, Y.; Ahuja, R.; Johansson, B.; Liu, J.; Zuo, G. T.; *Solid State Commun.*, **2005**, *133*, 1, 49-53.
46. Fox, M.A.; Dulay, M.T. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 341-344.
47. Poole C.; Owens F.J. *Introduction to Nanotechnology*, Wiley-Interscience, **2003**, p400.
48. Iijima, S. *Nature*, **1991**, *354*, 56-58.
49. Chen, Q.; Du, G.H.; Zhang, S.; Peng, L.-M. *Struct.Sci.*, **2002**, *B58*, 587-593.
50. Zhang, S.; Peng, L.-M.; Chen, Q.; Du, G.H.; Dawson, G.; Zhou, W.Z. *Phys. Rev. Lett.*, **2003**, *91*, 25.
51. Wang, W.Z. et. al. *J Mater Res*, **2004**, *19*, 417.
52. Tsai, C.-C.; Teng, H. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 43-4358.

53. Tsai, C.-C.; Teng, H. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 367-373.
54. Chen, X.; Mao, S.S. *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 2891-2959.
55. Li, W.; Fu, T.; Xie, F.; Yu, S.; He, S. *Mater. Lett.*, **2007**, *61*, 730-735.
56. Bavykin D.; Friedrich J.; Walsh F. *Adv. Mater.*, **2006**.
57. Grimes, C.A. J. *Mater. Chem.*, **2007**, *17*, 1451-1457.
58. Ou, H.-H; Lo, S.-L. *Sep. Purif. Technol.*, **2007**, *58*, 179-191.
59. Sreekantan, S; Wei L. *J. Alloys Compd.*, **2010**, *490*, 436-442.
60. Qamar M.; Yoon C.; Oh H.; Lee N.; Park K.; Kim D.; Lee K.; Lee W.; Kim S. *Catal. Today*, **2008**, *131*, 3-14.
61. An, H.; Zhou, J.; Li, J.; Zhu, B.; Wang, S.; Zhang, S.; Wu, S.; Huang, W. *Catal. Commun.*, **2009**, *11*, 175-179.
62. Brunauer, P.H.; Emmett, E.T. *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, *60*, 309.
63. Benvenutti, E.V. *Química Inorgânica*. Ed UFRGS: Porto Alegre, **2003**.
64. Kestenbach, H.J.; Bota, W.J. *Microscopia Eletrônica de Transmissão*. São Paulo: ABM, **1994**.
65. Connor, D.J.; Sexton, B.A.; Smart, R.St.C. (Eds.) *Springer-Verlag Surface Analysis Methods in Materials Science*, New York, **1992**, 90-96.
66. Padilha, A.F.; Ambrozio, F.F. *Técnicas de Análise Microestrutural*. Ed. Hemus, **1992**.
67. Williams, D. B.; Carter, C.B. *Transmission Electron Microscopy: a Textbook for Materials Science*. Plenum Press, New York, **1996**.
68. Kumar, V; Sharma, S. Kr.; Sharma, T.P.; Singh, V. *Opt. Mater.*, **1999**, *12*, 115-119.
69. Ledesma, E.B.; García-Benjume, M.L.; Espitia-Cabrera, I.; Ortiz-Gutierrez, M.; Espinoza-Beltrán, F.J.; Mostaguimi, J.; Contreras-García, M.E. *Mater. Sci. Eng. A*, **2010**, *B174*, 71-73.
70. Murphy, A.B. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2007**, *91*, 1326-1337.
71. Pike Technologies - http://www.piketech.com/technical/application-pdfs/Diffuse_Theory&Appl.pdf#zoom=100% (Acessado dia 16/06/2011).
72. Carneiro, E.A.; Lopes, A.A.S.; Filho, J.J.H.; Mazzetto, S.E.; Carioca, J.O.B. *Anais do 3º Congr. Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás*, Universidade Federal do Ceará, **2005**.
73. Höhne G.W.H.; Hemminger, W.; Flammersheim, H.-J. *Differential Scanning Calorimetry*. Springer Verlag Pod., **1996**.
74. Incropera, F.P.; Dewitt, D.P. *Fundamentos de Transferência de Calor e de Massa*. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 5ª ed, **2003**.
75. Morgado, E.Jr; Abreu, M.A.S.; Moure, G.T.; Marinkovic, B.A.; Jardim, P.M.; Araujo, A.S. *Mater. Res. Bull.*, **2007**, *42*, 1748-1760.
76. Mozia S.; Borowiak-Palén E.; Przepiórski J.; Grzmil B.; Tsumura T.; Toyoda M.; Grzechulska-Damszel J.; Morawski A. *J. Phys. Chem. Solids*, **2010**, *71*, 263-272.
77. Ma, R.; Bando, Y.; Sasaki, T. *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, *380*, 577-582.

78. Sun, X.; Li, Y. *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, 2229-2238.
79. Mu, R.; Xu, Z.; Li, L.; Shao, Y.; Wan, H.; Zheng, S. *J. Hazard. Mater.*, **2010**, *176*, 495-502.
80. Lee, C.-K.; Liu, S.-S.; Juang, L.-C.; Wang, C.-C.; Lyu, M.-D.; Hung, S.-H. *J. Hazard. Mater.*, **2007**, *148*, 756-760.
81. Gupta, S. M., Tripathi, M. *Chinese Sci Bull*, **2011**, *56*, 1639 – 1657.