

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais – PPGE3M

**OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDE
MÚLTIPLA E TiO₂ E SUA CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, ÓPTICA E DE
ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA**

Silvana Da Dalt

Tese para obtenção do título de Doutor em Engenharia

Porto Alegre
Outubro 2012

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais - PPGE3M

OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDE
MÚLTIPLA E TiO₂ E SUA CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, ÓPTICA E DE
ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

Silvana Da Dalt
Mestre em Engenharia

Trabalho desenvolvido no Laboratório de Materiais Cerâmicos da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Esta tese foi julgada adequada para a obtenção do título de doutor em engenharia, área de concentração ciência e tecnologia de materiais e aprovada em sua forma final, pelos orientadores e pela banca examinadora.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Eduardo Bedê Barros

Prof^a. Dr^a. Naira Maria Balzaretto

Prof^a. Dr^a. Annelise Kopp Alves

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker
Coordenador do PPGE3M

Porto Alegre
2012

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Carlos Pérez Bergmann pelos ensinamentos, pela oportunidade e excelente orientação.

À Professora Annelise Kopp Alves por toda sua assistência, generosidade, e principalmente por sua amizade.

Ao colega e amigo MSc. Antônio Shigueaki Takimi, sempre presente e solidário durante o desenvolvimento deste trabalho; e aos bolsistas de iniciação científica: Bruna Berti de Souza, Heloisa Campos e Juliano Schorne Pinto pela dedicação e colaboração.

Ao Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) e a todos os seus integrantes, pois me proporcionaram ao longo destes cinco anos de convivência crescimento pessoal e profissional.

Ao Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física pelas análises de fotoluminescência e pela colaboração do Dr. Paulo Franzen na aquisição das medidas.

Ao Laboratório de Óptica do Instituto de Física pelas análises de refletância difusa e pela colaboração do Prof. Marcelo Pereira.

À colega Marcieli Lubini e ao Dr. Márcio Dias Lima pela colaboração e dedicação na análise de Micrografia Eletrônica de Transmissão.

Ao CME pelas análises de Micrografia Eletrônica de Varredura e Micrografia Eletrônica de Transmissão.

Ao CNPq pelo apoio financeiro, fundamental para realização deste trabalho.

Aos meus pais, Marino e Lucia Helena, por sempre acreditarem em mim e por me amarem tanto.

SUMÁRIO

RESUMO	XV
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
2.1 OBJETIVO GERAL	4
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
3. LIMITAÇÕES DA PESQUISA	5
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
4.1 ESTRUTURA DOS NANOTUBOS DE CARBONO	6
4.2 DIÓXIDO DE TITÂNIO	8
4.3 OBTENÇÃO DO NANOCOMPÓSITO NTCs COM TiO ₂	9
4.3.1 APLICAÇÕES PARA NANOCOMPÓSITOS NTCs-TiO ₂	11
4.4 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DO NANOCOMPÓSITO NTCPMs-TiO ₂	11
4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS NTCPMs-TiO ₂	18
4.5.1 ANÁLISE TÉRMICA	18
4.5.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN	19
4.5.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X	20
4.5.4 DETERMINAÇÃO DA ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA	21
4.5.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E MICROSCOPIA ELETRÔNICA TRANSMISSÃO	21
4.5.6 ESPECTROSCOPIA DE REFLETÂNCIA DIFUSA	23
4.5.7 ESPECTROSCOPIA POR FOTOLUMINESCÊNCIA	24
5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	27
5.1 OBTENÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS NTCPM-TiO ₂	28
5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS NTCPM-TiO ₂	29
5.2.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (ATG) E ANÁLISE TERMODIFERENCIAL (ATD)	29

5.2.2 CRISTALINIDADE E FASES	29
5.2.3 COMPOSIÇÃO QUÍMICA E PRESENÇA DE GRUPOS FUNCIONAIS	29
5.2.4 MORFOLOGIA DOS NANOCOMPÓSITOS	30
5.2.5 ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA	30
5.2.6 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA	30
5.2.7 GRAU DE GRAFITIZAÇÃO DOS NTCS	31
5.2.8 ESPECTROSCOPIA POR REFLETÂNCIA DIFUSA	31
5.2.9 ESPECTROSCOPIA POR FOTOLUMINESCÊNCIA	32

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO **33**

6.1 OBTENÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS NTCPMS-TiO₂	33
6.2 FASES E CRISTALINIDADE DOS NANOCOMPÓSITOS NTCPMS-TiO₂	37
6.3 PRESENÇA DE GRUPOS FUNCIONAIS NOS NANOCOMPÓSITOS NTCPMS-TiO₂	40
6.4 MORFOLOGIA DOS NANOCOMPÓSITOS NTCPMS-TiO₂	42
6.5 ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA DOS NANOCOMPÓSITOS NTCPMS-TiO₂	52
6.6 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DOS NANOCOMPÓSITOS NTCPMS-TiO₂	54
6.6.1 EFEITO DA ADSORÇÃO NA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DOS NANOCOMPÓSITOS NTCPMS-TiO ₂	60
6.6.2 EFEITO DA QUANTIDADE DE TiO ₂ SOBRE A ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA	62
6.7 MEDIDAS ÓPTICAS	64
6.7.1 GRAU DE GRAFITIZAÇÃO DO NTCPM NOS NANOCOMPÓSITOS NTCPMS-TiO ₂	64
6.7.2 ESPECTROSCOPIA DE REFLETÂNCIA DIFUSA PARA MEDIDAS DA ENERGIA DO GAP	69
6.7.3 ESTIMATIVA DE DEFEITOS NA ESTRUTURA DO TiO ₂	74

7. CONCLUSÕES **80**

7.1 OBTENÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS NTCPMS-TiO₂ E SEUS ASPECTOS ESTRUTURAIS E MORFOLÓGICOS	80
7.2 A ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DOS NANOCOMPÓSITOS NTCPMS-TiO₂	81
7.3 PAPEL DOS NTCPMS NA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DOS NANOCOMPÓSITOS NTCPMS-TiO₂	81
7.4 RELAÇÃO ENTRE A ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA, A ENERGIA DO GAP E DEFEITOS ESTRUTURAIS NOS NANOCOMPÓSITOS NTCPMS-TiO₂	82

8. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS **83**

REFERÊNCIAS **84**

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 – QUANTIFICAÇÃO DO INTERESSE EM FUNCIONALIZAÇÃO E FOTOCATÁLISE ENVOLVENDO NANOMATERIAIS CARBONOSOS: (A) NÚMERO ANUAL APROXIMADO DE PUBLICAÇÕES RELACIONADAS A ESTRUTURAS DE CARBONO FUNCIONALIZADAS, (B) MATERIAIS ENVOLVENDO TiO_2 E ESTRUTURAS DE CARBONO E (C) NANOMATERIAIS CARBONOSOS CONTENDO TiO_2 UTILIZADOS EM FOTOCATÁLISE. FONTE: WEB OF KNOWLEDGE ACESSADO EM 29/12/2011.	2
FIGURA 4.1 – OS TIPOS DE HIBRIDIZAÇÕES sp^N . (A) ORBITAIS HÍBRIDOS sp^3 FORMANDO LIGAÇÕES SIGMA, E À DIREITA O EXEMPLO DA MOLÉCULA DO METANO. (B) ORBITAIS HÍBRIDOS sp^2 COM ESTRUTURA TRIGONAL PLANA. (C) ORBITAIS sp QUE CONSTITUEM A ESTRUTURA PLANAR (LINEAR).	6
FIGURA 4.2 – DIFERENTES ESTRUTURAS ALOTRÓPICAS DO CARBONO. DA ESQUERDA PARA DIREITA: ESTRUTURA TRI-DIMENSIONAL DO DIAMANTE E DO GRAFITE (3D); ESTRUTURA BI-DIMENSIONAL DO GRAFENO (2D); ESTRUTURA UNI-DIMENSIONAL DOS NANOTUBOS (1D); E ESTRUTURA ADIMENSIONAL DE <i>BUCKYBALLS</i> (0D).	7
FIGURA 4.3 – NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDE MÚLTIPLA (A) E (B) DESCOBERTOS EM 1991 ¹ , E NANOTUBOS DE PAREDE SIMPLES (C) OBTIDOS EM 1993 ²⁸	7
FIGURA 4.4 – ESQUEMA DA REAÇÃO NA OBTENÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS NTCPSs- TiO_2 TETRABUTIL DE TITÂNIO ¹¹	10
FIGURA 4.5 – PRINCIPAIS PROCESSOS DE FOTOCATÁLISE EM SEMICONDUTORES. (I) FÓTO-ABSORÇÃO E GERAÇÃO DO PAR e^-/h^+ . (II) SEPARAÇÃO DO PAR e^-/h^+ FOTOGERADO: (II)A MIGRAÇÃO À SUPERFÍCIE DE REAÇÃO OU (II)B RECOMBINAÇÃO. (III) REAÇÃO DE SUPERFÍCIE NO SÍTIO ATIVO ¹³	13
FIGURA 4.6 – (A) NTCs INIBEM A RECOMBINAÇÃO AGINDO COMO DISSIPADORES PARA OS ELÉTRONS FOTOGERADOS NO TiO_2 . (B) NTCs AGEM COMO UM FOTOSSENSIBILIZADOR A PARTIR DO PAR ELÉTRON-BURACO GERADO NO NTC. O ELÉTRON PODE SER INJETADO NO TiO_2 GERANDO O_2^- OU A PARTIR DO BURACO GERAR OH^*	17
FIGURA 4.7 – PERFIL DO ESPECTRO RAMAN DOS NANOTUBOS DE CARBONO. ESPECTRO OBTIDO DE UMA AMOSTRA DE NTCPS (DIÂMETRO EM TORNO DE 1,07 NM) DILUÍDA COM KBR, UTILIZANDO UM LASER COM ENERGIA DE EXCITAÇÃO DE 1,16 eV ($\lambda = 1064,5$ NM).	20

FIGURA 4.8 – DRX COM PICOS CARACTERÍSTICOS DE NTC GRAFÍTICOS ⁶⁴	21
FIGURA 4.9 – IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET) DE NANOCOMPÓSITOS NTCs-TiO ₂ : (A) PARTÍCULAS DE TITÂNIA ADERIDAS A UM FEIXE DE NTCPSS (B) NTCPMS CONTENDO 30% DE TiO ₂ (C) NTCPMS-TiO ₂ OBTIDOS A PARTIR DO PROCESSO SOL-GEL MODIFICADO E (D) NTCs IMPREGNADOS COM PARTÍCULAS DE FE E RECOBERTOS POR TiO ₂	22
FIGURA 4.10 – (A) IMAGEM MEV DE FEIXES DE NTCPMS PURIFICADOS OBTIDOS POR DEPOSIÇÃO QUÍMICA DE VAPOR TÉRMICA CATALISADA (DQVTC) ⁷⁹ ; (B) NANOCOMPÓSITOS NTCPM-TiO ₂ OBTIDOS PELO MÉTODO SOL-GEL, PARA APLICAÇÃO NO TRATAMENTO DE ÁGUAS CONTAMINADAS ³⁴	23
FIGURA 5.1 – FLUXOGRAMA DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DO TRABALHO.....	27
FIGURA 6.1 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (ATG) DOS NANOCOMPÓSITOS NTCPMS-TiO ₂ , NTCPM E P25.....	35
FIGURA 6.2 – ANÁLISE TERMODIFERENCIAL (ATD) DOS NANOCOMPÓSITOS NTCPMS-TiO ₂ , NTCPM E P25.....	36
FIGURA 6.3 – DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS P25, NTCPMS, E DOS NANOCOMPÓSITOS NTCPM-TiO ₂ , OBTIDOS A PARTIR DO P25: PA E PB.....	37
FIGURA 6.4 – DIFRATOGRAMAS DOS NANOCOMPÓSITOS NTCPMS-TiO ₂ , OBTIDOS A PARTIR DO PRECURSOR <i>TTP</i> , E SINTETIZADOS EM MEIO ÁCIDO (SÉRIE TA).....	38
FIGURA 6.5 – DIFRATOGRAMAS DOS NANOCOMPÓSITOS NTCPMS-TiO ₂ , OBTIDOS A PARTIR DO PRECURSOR <i>TTP</i> E SINTETIZADOS EM MEIO ALCALINO (SÉRIE TB).....	39
FIGURA 6.6 – ANÁLISE POR INFRAVERMELHO DOS NANOCOMPÓSITOS PA, PB, TA4, TB4, TA5, TB5 E DO NTCPM.	40
FIGURA 6.7 – ANÁLISE POR INFRAVERMELHO DOS NANOCOMPÓSITOS TA6, TB6, TA7, TB7 E P25.....	41
FIGURA 6.8 – IMAGENS POR MEV DAS AMOSTRAS: (A) NTCPMS; (B) P25; (C) PA; (D) PB; (E) TA4; (F) TB4; (G) TA5; (H) TB5; (I) TA7 E (J) TB7. MAGNIFICAÇÃO: 10.000X.	43
FIGURA 6.9 – IMAGENS POR MET DOS NTCPMS (BAYTUBES®) COM DIFERENTES MAGNIFICAÇÕES.	45
FIGURA 6.10 – IMAGENS POR MET DO NANOCOMPÓSITO PA EM MAGNIFICAÇÃO DE 100.000X.	46
FIGURA 6.11 – IMAGENS POR MET DO NANOCOMPÓSITO PA EM MAGNIFICAÇÃO DE 500.000X.	46

FIGURA 6.12 – IMAGENS POR MET DO NANOCOMPÓSITO PA EM MAGNIFICAÇÃO DE 2.500.000x.	47
FIGURA 6.13 – IMAGENS POR MET DO NANOCOMPÓSITO TA5 EM MAGNIFICAÇÃO DE 100.000x.	48
FIGURA 6.14 – IMAGENS POR MET DO NANOCOMPÓSITO TA5 EM MAGNIFICAÇÃO DE 500.000x.	49
FIGURA 6.15 – IMAGENS POR MET DO NANOCOMPÓSITO TB4 EM MAGNIFICAÇÕES DE 100.000x.	50
FIGURA 6.16 – IMAGENS POR MET DO NANOCOMPÓSITO PB EM MAGNIFICAÇÃO DE 1.000.000x.	50
FIGURA 6.17 – IMAGENS POR MET DO NTCPM- <i>TTP</i> , OBTIDA EM MEIO ÁCIDO, EM MAGNIFICAÇÕES DE 100.000x.	51
FIGURA 6.18 – IMAGENS POR MET DO NTCPM- <i>TTP</i> , OBTIDA EM MEIO ÁCIDO, EM MAGNIFICAÇÕES DE 500.000x.	51
FIGURA 6.19 – ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA DOS NANOCOMPÓSITOS SINTETIZADOS EM MEIO ÁCIDO E EM MEIO BÁSICO, DO TiO ₂ P25 E DO NTCPM.	54
FIGURA 6.20 – DEGRADAÇÃO DO CORANTE ALARANJADO DE METILA (AM) EM SOLUÇÃO SOB RADIAÇÃO UV.	55
FIGURA 6.21 – ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DOS NANOCOMPÓSITOS NTCPM-TiO ₂ OBTIDOS A PARTIR DO <i>TTP</i> , NA QUANTIDADE DE 0,025 G EM SOLUÇÃO DE AM SOB PH 7.	57
FIGURA 6.22 – ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DOS NANOCOMPÓSITOS ÁCIDOS E ALCALINOS OBTIDOS A PARTIR DO P25, INCLUINDO O PADRÃO P25, NA QUANTIDADE DE 0,025 G EM SOLUÇÃO DE AM SOB PH 7.	57
FIGURA 6.23 – ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DOS NANOCOMPÓSITOS ÁCIDOS E ALCALINOS OBTIDOS A PARTIR DO <i>TTP</i> , NA QUANTIDADE DE 0,05 G EM SOLUÇÃO DE AM SOB PH 7.	58
FIGURA 6.24 – ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DOS NANOCOMPÓSITOS NTCPMs-TiO ₂ OBTIDOS A PARTIR DO P25, NA QUANTIDADE DE 0,05 G EM SOLUÇÃO DE AM SOB PH 7.	58
FIGURA 6.25 – ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DOS NANOCOMPÓSITOS NTCPM-TiO ₂ OBTIDOS A PARTIR DO <i>TTP</i> , NA QUANTIDADE DE 0,1 G EM SOLUÇÃO DE AM SOB PH 7.	59
FIGURA 6.26 – ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DOS NANOCOMPÓSITOS NTCPM-TiO ₂ OBTIDOS A PARTIR DO P25, NA QUANTIDADE DE 0,1 G EM SOLUÇÃO DE AM SOB PH 7.	59

FIGURA 6.27 – ADSORBÊNCIA DAS AMOSTRAS TB4 E TB6, MANTIDAS EM AMBIENTE ESCURO POR 100 MIN E AVALIADAS QUANTO À SUA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO.	61
FIGURA 6.28 – ABSORBÊNCIA DOS NTCPMS MANTIDOS EM AMBIENTE ESCURO POR 80 MIN E AVALIADAS QUANTO À SUA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO.	62
FIGURA 6.29 – ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DAS AMOSTRAS P25, PA E PB, CONTENDO 0,020 G DE P25 NAS AMOSTRAS.	63
FIGURA 6.30 – MODOS VIBRACIONAIS <i>D</i> E <i>G</i> DOS NANOCOMPÓSITOS NTCPMS-TiO ₂ , (A) OBTIDOS A PARTIR DO P25 (PA) E DO <i>TTP</i> , E TRATADOS TERMICAMENTE A 400 °C (TA4 E TB4); (B) OBTIDOS A PARTIR DO <i>TTP</i> , E TRATADOS TERMICAMENTE A 500 °C (TA5 E TB5), 600 °C (TA6 E TB6) E 700 °C (TA7 E TB7).	65
FIGURA 6.31 – ESPECTRO RAMAN DOS NANOCOMPÓSITOS NTCPMS-TiO ₂ , OBTIDOS A PARTIR DO P25, EM MEIO ÁCIDO (PA), EM MEIO ALCALINO (PB), E NANOCOMPÓSITOS OBTIDOS COM <i>TTP</i> , EM MEIO ÁCIDO (TB4), EM MEIO ALCALINO (TB4), AMBAS TRATADAS TERMICAMENTE A 400 °C.	66
FIGURA 6.32 – ESPECTRO RAMAN DOS NANOCOMPÓSITOS NTCPMS-TiO ₂ , OBTIDOS COM <i>TTP</i> , EM MEIO ÁCIDO (TA5, TA6 E TA7), CALCINADAS A 500 °C, 600 °C E 700 °C, RESPECTIVAMENTE; E EM MEIO ALCALINO (TB5, TB6 E TB7), CALCINADAS A 500 °C, 600 °C E 700 °C, RESPECTIVAMENTE.	67
FIGURA 6.33 – ESPECTROS DE REFLEXÃO DIFUSA PARA ESTIMAÇÃO DA ENERGIA DO GAP DAS AMOSTRAS NTCPM (A), P25 (B), PA (C), PB (D), TA4 (E), TB4 (F), TA5 (G), TB5 (H), TA6 (I), TB6 (J), TA7 (K) E TB7 (L).	71
FIGURA 6.34 – ESPECTROS DE FOTOLUMINESCÊNCIA SOB $\lambda = 266$ NM DAS AMOSTRAS OBTIDAS A PARTIR DO TiO ₂ COMERCIAL (P25) E PREPARADAS EM MEIO ÁCIDO (PA) E EM MEIO ALCALINO (PB).	74
FIGURA 6.35 – ESPECTROS DE FOTOLUMINESCÊNCIA SOB $\lambda = 266$ NM DAS AMOSTRAS OBTIDAS A PARTIR DO PRECURSOR DE TiO ₂ EM MEIO ÁCIDO E POSTERIORMENTE TRATADAS TERMICAMENTE À 400 °C, 500 °C, 600 °C E 700 °C, CORRESPONDENTE ÀS AMOSTRAS TA4, TA5, TA6 E TA7, RESPECTIVAMENTE.	75
FIGURA 6.36 – ESPECTROS DE FOTOLUMINESCÊNCIA SOB $\lambda = 266$ NM DAS AMOSTRAS OBTIDAS A PARTIR DO PRECURSOR DE TiO ₂ EM MEIO ALCALINO E POSTERIORMENTE TRATADAS TERMICAMENTE À 400 °C, 500 °C, 600 °C E 700 °C, CORRESPONDENTE ÀS AMOSTRAS TB4, TB5, TB6 E TB7, RESPECTIVAMENTE.	77

FIGURA 6.37 – ESPECTROS DE FOTOLUMINESCÊNCIA COMPARATIVOS ENTRE AS AMOSTRAS OBTIDAS EM MEIO ÁCIDO (PA, TA4, TA5, TA6, E TA7) E EM MEIO ALCALINO (PB, TB4, TB5, TB6, E TB7).....	78
---	----

LISTA DE TABELAS

TABELA 5.1 – MATERIAL UTILIZADO, SUA PROPORÇÃO MOLAR, FORNECEDOR E FUNÇÃO NA OBTENÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS NTCPM-TiO ₂	28
TABELA 6.1 – NOMENCLATURA E ASPECTO FÍSICO DAS AMOSTRAS PRODUZIDAS NESTE TRABALHO E SUAS RESPECTIVAS TEMPERATURAS DE TRATAMENTO TÉRMICO.	34
TABELA 6.2 – ESTABILIDADE TÉRMICA DAS AMOSTRAS DE ACORDO COM A ATG.	36
TABELA 6.3 – VALORES DA ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (S_{BET}) DOS NANOCOMPÓSITOS NTCPMS-TiO ₂ , NTCPM E P25.	53
TABELA 6.4 – MASSA DE TiO ₂ NOS NANOCOMPÓSITOS NTCPMS-TiO ₂ EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR EMPREGADA NA FOTOCATALÍSE DO CORANTE AM. .	55
TABELA 6.5 – RELAÇÃO ENTRE A INTENSIDADE DAS BANDAS <i>D</i> E <i>G</i> , OBTIDAS A PARTIR DO ESPECTRO RAMAN.	68
TABELA 6.6 – VALORES DE ENERGIA DO GAP (E_G) DAS AMOSTRAS NTCPMS-TiO ₂ , NTCPM E P25, E SEUS CORRESPONDENTES COMPRIMENTOS DE ONDA E REGIÃO DE EMISSÃO ESPECTRAL.	73

LISTA DE ABREVIATURAS

AM – Alaranjado de Metila

ATD – Análise Termodiferencial

ATG – Análise Termogravimétrica

DRS – (*Diffuse Reflectance Spectroscopy*) Espectroscopia de Refletância Difusa

DSSC – (*Dye Sensitized Solar Cells*) células solares sensibilizadas por corante

FL – Espectroscopia por Fotoluminescência

FTIR – (*Fourier Transformer Infrared Spectroscopy*) espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

NTC – Nanotubo de Carbono

NTCPM – Nanotubo de Carbono de Parede Múltipla

NTCPS – Nanotubo de Carbono de Parede Simples

NTCs-TiO₂ – Nanotubos de Carbono recobertos com dióxido de titânio

NTCPMs-TiO₂ – Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas recobertos com dióxido de titânio

pH – Potencial hidrogeniônico

PCZ – Ponto de Carga Zero

RBM – (*radial breathing mode*) – modos vibracionais de respiração radial

S_{BET} – Área superficial específica medida pelo método de *Brunauer-Emmett-Teller*

TTP – (*Titanium Tetra Propoxide*) - Tetra propóxido de titânio

UV – Ultravioleta

LISTA DE SÍMBOLOS

λ – Comprimento de onda

B_C – Banda de condução

B_V – Banda de valência

C/C_0 – Razão entre a concentração de corante na solução e a concentração inicial de corante

e^- – Elétron

E_G – Energia do *gap*

h – Constante de Planck

h^+ – Buraco

P25 – TiO_2 comercial

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo obter nanocompósitos de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPMs) com TiO_2 , e caracterizá-los quanto a sua estrutura, características ópticas e atividade fotocatalítica. Os nanocompósitos foram obtidos a partir de NTCPMs comerciais (Baytubes[®]), e dois diferentes TiO_2 : um comercial (P25) e um obtido na síntese de TiO_2 tendo tetra propóxido de titânio (*TTP*) como precursor. Foram utilizados dois diferentes sistemas líquidos para a obtenção dos nanocompósitos NTCPM- TiO_2 : um, em pH ácido e outro, em pH alcalino. Os nanocompósitos obtidos a partir do *TTP* foram posteriormente tratados termicamente a 400 °C, 500 °C, 600 °C e 700 °C para formação de fases cristalinas de TiO_2 . Os nanocompósitos foram investigados quanto a sua atividade fotocatalítica, empregando-os como catalisadores na degradação do corante orgânico alaranjado de metila, em solução aquosa, sob radiação ultravioleta. Os resultados foram associados a características da estrutura dos nanocompósitos, utilizando técnicas como difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão, espectroscopia Raman e espectroscopia por infravermelho e área superficial específica. A caracterização óptica foi obtida por espectroscopia fotoluminescente e espectroscopia por refletância difusa. A análise térmica foi empregada para quantificar a presença de NTCPMs no nanocompósito empregado como catalisador. O desempenho fotocatalítico dos nanocompósitos foi correlacionado com o efeito do pH dos sistemas líquidos empregados na sua obtenção, natureza da interação (química e/ou física) entre nanotubo de carbono e TiO_2 , fases presentes no TiO_2 , energia do *gap* óptico e presença de defeitos estruturais no TiO_2 . A maior eficiência na fotocatalise foi observada nos nanocompósitos NTCPMs- TiO_2 obtidos a partir do TiO_2 comercial, e nos obtidos a partir do precursor *TTP* tratado termicamente a 500 °C, ambos em meio ácido. Estes resultados puderam ser associados às menores energias de transição e nível de defeitos no TiO_2 nesses nanocompósitos, quando comparados aos demais.

Palavras-Chave: *Nanocompósito NTCPM- TiO_2 ; obtenção; caracterização estrutural; atividade fotocatalítica; alaranjado de metila; espectroscopia fotoluminescente; defeitos estruturais.*

ABSTRACT

This study aimed to obtain nanocomposites from multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) with TiO_2 , and characterize them according to their structure, optical properties and photocatalytic activity. The nanocomposites were obtained from commercial MWCNTs (Baytubes[®]) and two different types of TiO_2 : a commercial one (P25) and one obtained by synthesizing TiO_2 with titanium tetra propoxide (*TTP*) as a precursor. Two different fluid systems were used for obtaining the MWCNT- TiO_2 nanocomposites: one with acid pH and the other with alkaline pH. The nanocomposites obtained from *TTP* were subsequently heat treated at 400 °C, 500 °C, 600 °C and 700 °C to form crystalline phases of TiO_2 . The nanocomposites were investigated for their photocatalytic activity, employing them as catalysts in the degradation of organic methyl orange dye in an aqueous solution under ultraviolet radiation. The results were associated with the characteristics of the nanocomposites' structure, using techniques such as X-ray diffraction, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, Raman spectroscopy, infrared spectroscopy, and specific surface area. Optical characterization was obtained by photoluminescence spectroscopy and diffuse reflectance spectroscopy. Thermal analysis was used to quantify the presence of MWCNTs in the nanocomposite employed as catalyst. The photocatalytic performance of the nanocomposites were correlated with the effect of the pH of the liquid systems employed for obtaining them, the nature of the interaction (chemical and/or physical) between the carbon nanotube and TiO_2 , the phases present in the TiO_2 , the optical energy gap and the presence of structural defects in TiO_2 . The highest photocatalytic efficiency was observed in the MWCNT- TiO_2 nanocomposites obtained from commercial TiO_2 , and in those obtained from the *TTP* precursor heat treated at 500 °C, both in an acid medium. These results could be associated with the lower transition energy and level of defects in the TiO_2 of these nanocomposites when compared to the other samples.

Keywords: *MWCNT-TiO₂ Nanocomposite; obtaining, structural characterization; photocatalytic activity; methyl orange; photoluminescence spectroscopy; structural defects.*

1. INTRODUÇÃO

Desde sua descoberta em 1991 por Sumio Iijima¹, ao analisar espécies de fulerenos obtidos por descarga de arco, os nanotubos de carbono (NTCs) têm sido investigados por uma vasta gama de aplicações. No entanto, as aplicações comerciais de NTCs foram inibidas pela falta de técnicas de produção em larga escala². Desde 2008, não houve grandes avanços na teoria, por outro lado, tem havido um aumento substancial no número de publicações sobre os resultados experimentais, uma grande modificação comparado ao passado, quando a maioria dos trabalhos científicos baseava-se em simulações numéricas³.

Recentemente, a contaminação crescente no mundo dos sistemas de água natural com produtos industriais químicos é um dos principais problemas ambientais que a humanidade enfrenta⁴. Numerosos compostos químicos em várias concentrações escoam para os rios, águas subterrâneas, ou para mares costeiros. Todos os anos, cerca de 300 milhões de toneladas de compostos sintéticos utilizados em produtos industriais contaminam águas naturais⁵. Embora a maior parte desses poluentes está presente em baixas concentrações, muitos deles são altamente tóxicos e cancerígenos aos seres vivos.

Felizmente, a fotocatalise pode ser considerada um método eficaz para a decomposição de contaminação orgânica em águas⁶. Até o momento, uma estratégia eficiente e sustentável para o tratamento desses poluentes em águas naturais é limitada. Métodos ambientalmente amigáveis, sem a introdução de poluentes supérfluos na água, requerem ainda um maior grau de desenvolvimento. Devido a não-toxicidade, baixo custo, estabilidade termodinâmica, e notáveis propriedades químicas e físicas, o TiO_2 é considerado um dos mais eficientes fotocatalisadores e tem sido extensivamente estudado para reduzir contaminações ao meio-ambiente (por exemplo, água e purificação do ar)^{7,8,9}.

Han *et al.*¹⁰ conseguiram melhorar a atividade fotocatalítica do TiO_2 para degradar diversos poluentes orgânicos e inorgânicos. Entretanto, nem sempre a atividade fotocatalítica pode satisfazer a exigência em aplicações práticas, devido à recombinação de pares (elétrons-buracos) fotogerados. O objetivo de extenuar o fenômeno do par elétron-buraco do TiO_2 e, conseqüentemente, obter melhor resultados fotoacatalíticos, tem sido obtido a partir do TiO_2 com outros materiais

orgânicos / inorgânicos, tais como: partículas TiO_2 -semicondutor, TiO_2 -metal e TiO_2 -nanotubos de carbono. Estes nanocompósitos, em geral, e NTC- TiO_2 , em particular, apresentam-se eficientes quanto ao efeito fotocatalítico, quando comparados à titânia isolada. Entretanto, isso ocorre até certo ponto e, em alguns casos, muitos parâmetros necessitam ser analisados, tais como a natureza e propriedades físicas e elétricas, área superficial, morfologia, e principalmente as características que dizem respeito à interface TiO_2 e NTCs. Neste sentido, pode-se identificar dois grandes desafios: melhorar a interface entre TiO_2 e NTC para separar os pares foto gerados de forma eficiente, e o aumento da área de superfície para oferecer sítios mais ativos¹¹.

Os nanocompósitos envolvendo NTCs funcionalizados na área da pesquisa têm crescido a uma taxa praticamente exponencial (Figura 1.1a) com crescente interesse para aplicações tecnológicas. Neste contexto integra-se também o material nanocompósito, NTC- TiO_2 (Figura 1.1b).

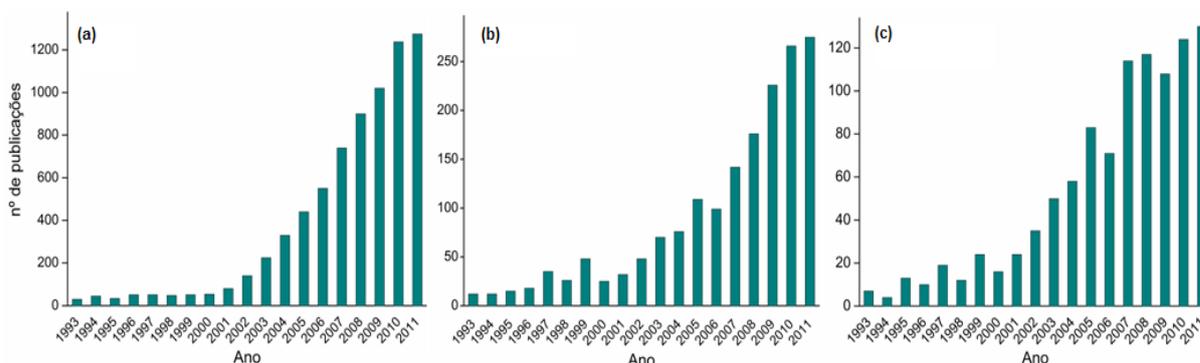


Figura 1.1 – Quantificação do interesse em funcionalização e fotocatalise envolvendo nanomateriais carbonosos: (a) número anual aproximado de publicações relacionadas a estruturas de carbono funcionalizadas, (b) materiais envolvendo TiO_2 e estruturas de carbono e (c) nanomateriais carbonosos contendo TiO_2 utilizados em fotocatalise. Fonte: Web of Knowledge acessado em 29/12/2011.

Da mesma forma, uma ascensão no interesse por materiais carbonosos tem ocorrido desde meados da década de 1990, devido às suas propriedades únicas, e potencial para controlar essas propriedades a partir de sua estrutura e modificação de sua composição ganharam notoriedade. De maneira similar, desde a primeira

demonstração fotocatalítica advinda da separação da água com um eletrodo de TiO_2 por Fujishima e Honda¹², a demanda da pesquisa na área de nanomateriais carbonosos e TiO_2 , na última década, ganhou um integrante – o advento do processo fotocatalítico. De modo que estes dois campos de interesse se uniram, com grande atenção nos nanomateriais à base de carbono – em evidência NTCs – e no processo fotocatalítico¹³ (Figura 1.1c).

Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPMs) podem ser considerados bons suportes para materiais com propriedades fotocatalíticas, por suas propriedades mecânicas, elevada área superficial específica, estabilidade química e pela presença de mesoporos, que favorecem a difusão das espécies reagentes^{14,15}. Assim, o nanocompósito NTCPM- TiO_2 apresenta um potencial bastante interessante para aplicações em fotocatalise, ainda não muito explorado.

No desenvolvimento de propriedades em nanocompósitos NTCPM- TiO_2 focadas em aplicações relacionadas à degradação de espécies químicas impactantes ao meio-ambiente, é de fundamental importância obter informações consistentes da relação entre o processo de obtenção, a nanoestrutura e a atividade fotocatalítica resultante. É nesse contexto que se insere este trabalho investigativo.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é obter nanocompósitos formados por nanotubos de carbono de parede múltipla (NTCPMs) e dióxido de titânio (TiO_2), e caracterizá-los quanto a sua estrutura, características ópticas e atividade fotocatalítica.

2.2 Objetivos Específicos

Para o alcance do objetivo geral proposto, é necessário atingir os seguintes objetivos específicos:

- Obter os nanocompósitos NTCPM- TiO_2 a partir de diferentes TiO_2 , um comercial e outro utilizando tetra propóxido de titânio (*TTP*) como precursor;

- Variar as condições de obtenção dos nanocompósitos, em função do pH do meio líquido utilizado;

- Caracterização estrutural dos nanocompósitos NTCPMs- TiO_2 obtidos por diferentes técnicas: difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão, espectroscopia Raman e espectroscopia por infravermelho e área superficial específica;

- Avaliar a atividade fotocatalítica dos nanocompósitos NTCPMs- TiO_2 na degradação do corante orgânico alaranjado de metila, em solução aquosa, sob radiação ultravioleta

- Análise termogravimétrica para avaliar as perdas de massa orgânica e quantificar a massa remanescente de TiO_2 em cada nanocompósito, correlacionando-as à atividade fotocatalítica;

- Medir energias do *gap* óptico por espectroscopia de refletância difusa para avaliar as energias de transição eletrônica necessárias durante o processo fotocatalítico;

- Correlacionar a atividade fotocatalítica dos nanocompósitos com os defeitos estruturais do TiO_2 , a partir de medidas de fotoluminescência.

3. LIMITAÇÕES DA PESQUISA

Para a correta avaliação do alcance dos resultados obtidos neste trabalho investigativo, devem ser consideradas as seguintes limitações no trabalho experimental a ser realizado:

i) Durante o processo de obtenção, assim como na caracterização das amostras, pode ter ocorrido variações devido a fatores externos como temperatura, pressão e umidade atmosféricas;

ii) As temperaturas praticadas nos tratamentos térmicos foram as registradas por controladores de fornos elétricos. A utilização de outros sistemas ou tipos de fornos pode acarretar em variações devido a gradientes térmicos e sistemas de aquecimento diferentes dos deste trabalho.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Estrutura dos Nanotubos de Carbono

Materiais a base de carbono são diversificados, pois o carbono pode ter diferentes configurações eletrônicas devido à hibridização de seus orbitais atômicos. O carbono é o sexto elemento da tabela periódica e apresenta seis elétrons ocupando os orbitais $1s^2$, $2s^2$ e $2p^2$. Os dois elétrons da primeira camada formam o orbital esférico $1s^2$, os outros quatro elétrons, conhecidos por elétrons de valência, ocupam orbitais $2s$ e $2p$, com uma separação de energia muito pequena entre estes dois níveis, comparada à energia de ligação. Assim, podem facilmente associarem-se, influenciando na energia de ligação entre os átomos de carbono¹⁶.

A associação entre os orbitais $2s$ e $2p$ é chamada de hibridização sp^n , e aparece em três possíveis hibridizações: sp , sp^2 e sp^3 , linear, planar e tetraédrica¹⁷, respectivamente, conforme a Figura 4.1.

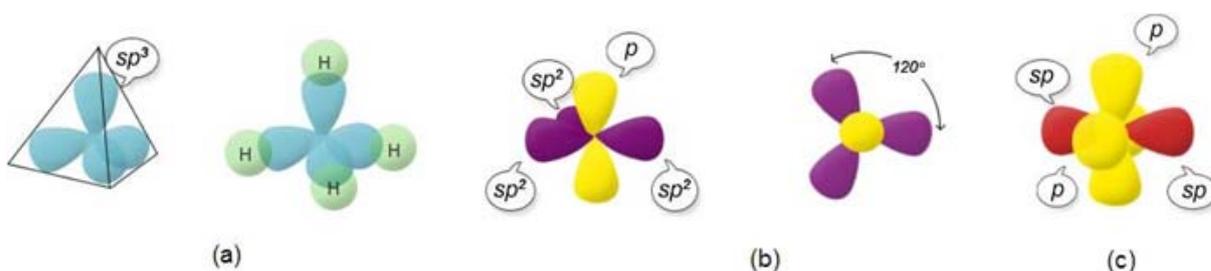


Figura 4.1 – Os tipos de hibridizações sp^n . (a) Orbitais híbridos sp^3 formando ligações sigma, e à direita o exemplo da molécula do metano. (b) Orbitais híbridos sp^2 com estrutura trigonal plana. (c) Orbitais sp que constituem a estrutura planar (linear).

Quando os átomos de carbono apresentam-se ligados entre si, as estruturas formadas podem ser tridimensionais, como no diamante e grafite, bidimensionais, como no caso das folhas de grafeno, ou unidimensionais, como no caso dos NTCs (Figura 4.2).

Os NTCs resultam da organização dos átomos de carbono em folhas de grafeno que se enrolam formando estruturas cristalinas cilíndricas, possuindo alta resistência mecânica, alta condutividade térmica e, dependendo das orientações de suas redes cristalinas, possui propriedades elétricas condutoras ou semicondutoras. Devido a essas propriedades, muitas aplicações para os NTCs são propostas, e

entre as quais, pode-se destacar: elemento de reforço em compósitos de matriz polimérica¹⁸, sensores de gases¹⁹, conversores de energia²⁰, dispositivos de armazenamento de dados²¹, circuitos eletrônicos²², ponta para microscopia de força atômica²³, catálise²⁴ e armazenamento de hidrogênio²⁵. Um exemplo de aplicação consolidada de NTCs em compósitos são os utilizados em equipamentos esportivos de alto desempenho, como em raquetes de tênis e *mountain bikes*.

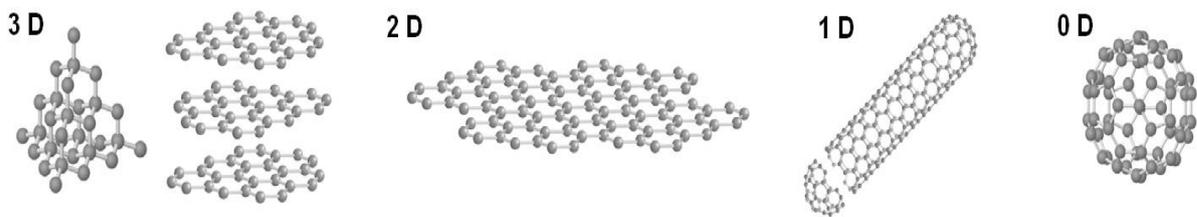


Figura 4.2 – Diferentes estruturas alotrópicas do carbono. Da esquerda para direita: Estrutura tri-dimensional do diamante e do grafite (3D); Estrutura bi-dimensional do grafeno (2D); Estrutura uni-dimensional dos nanotubos (1D); e estrutura adimensional de *buckyballs* (0D)²⁶.

A Figura 4.3 apresenta imagens por microscopia eletrônica de transmissão de diferentes nanotubos de carbono²⁷. Os NTCs são na verdade sistemas *quasi*-unidimensionais. Os átomos de carbono estão localizados em uma superfície cilíndrica no espaço tridimensional.

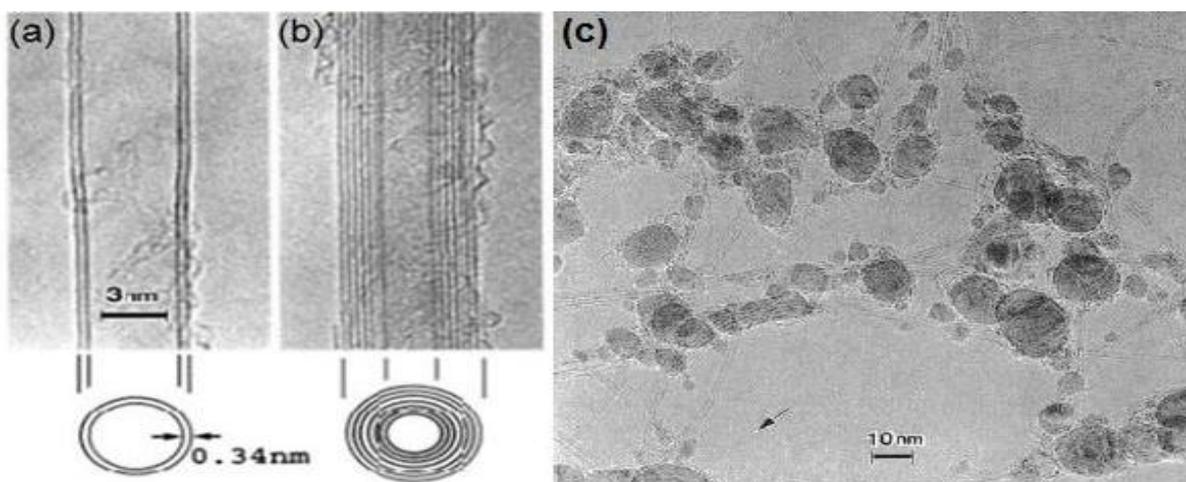


Figura 4.3 – Nanotubos de carbono de parede múltipla (a) e (b) descobertos em 1991¹, e nanotubos de parede simples (c) obtidos em 1993²⁸.

Os NTCs de parede simples (NTCPS) apresentam um diâmetro típico de cerca de 1,4 nm, que é semelhante a um fulereno (C_{60}), e comprimentos que podem alcançar a ordem de centímetros. Já os NTCs de parede múltipla (NTCPM) apresentam concêntricas camadas de grafeno espaçadas a 0,34 nm de distância, diâmetros entre 10 e 200 nm, e comprimentos de até centenas de micrômetros²⁸.

4.2 Dióxido de Titânio

O TiO_2 (ou titânia) apresenta-se em três distintas estruturas cristalinas: rutilo, anatase e bruquita, e apresenta energia do *gap* de 3,2 eV para a fase anatase^{8,29,30}.

As fases anatase e rutilo são capazes de absorver raios UV, contudo o rutilo pode absorver também comprimentos de onda próximos à luz visível. Desta forma, acredita-se, em um primeiro momento, que o rutilo seria um fotocatalisador mais efetivo, entretanto é na fase anatase que a titânia exibe sua maior capacidade fotocatalítica²⁹. Pode ser considerado um material relativamente versátil, por suas propriedades singulares, como baixa reatividade química, alto índice de refração à luz visível e semicondutância fotossensível. TiO_2 há muitas décadas é empregado como pigmento em tintas brancas³¹ e como revestimento anticorrosão³² devido principalmente a sua estabilidade termodinâmica.

A titânia em escalas nanométricas torna-se transparente à luz visível, porém mantém sua propriedade de absorção de raios ultravioleta (UV). Por esse motivo nanopartículas de TiO_2 são utilizadas em protetores solares. Por outro lado, esse uso vem sendo contestado, pois se acredita que este material em meio aquoso é capaz de gerar radicais hidroxila³³, o que seria mais prejudicial à pele do que a exposição à radiação solar sem proteção. Porém, a capacidade de gerar hidroxilas lhe confere a indicação como potencial material fotocatalisador para degradação de poluentes orgânicos na água³⁴. O material fotocatalisador ao ser sensibilizado por uma radiação eletromagnética específica acelera as transformações moleculares, desta forma seria possível decompor alguns resíduos orgânicos em gás carbônico e água, e assim eliminar poluentes. Para esse tipo de aplicação, a forma anatase da titânia, é preferencial ao rutilo³⁵.

4.3 Obtenção do nanocompósito NTCs com TiO_2

A funcionalização química altera a morfologia dos NTCs e fornece uma abundância de sítios reativos, aumentando assim a possibilidade de reticulação com a matriz³⁶. A funcionalização química também promove a esfoliação de aglomerados, resultando em uma dispersão homogênea quando forem incorporadas em um solvente ou matriz, e também melhora a solubilidade dos nanotubos em um solvente orgânico³⁷.

Os dois principais métodos para a funcionalização são: não-covalente e covalente, esta última ocorre pela oxidação das paredes do nanotubo e, assim, é possível a adesão de grupos funcionais nestas paredes. No entanto, a funcionalização não-covalente resulta em mínima alteração sobre as propriedades e estrutura do NTC. Neste caso, os grupos funcionais anexados são mantidos por fracas forças de van der Waals e podem ser facilmente separados³⁶.

Diferentemente, a funcionalização covalente cria ligações covalentes entre os grupos funcionais e os nanotubos, e pode alterar a superfície por introdução de defeitos. Esses defeitos podem ocorrer pelo surgimento de vacâncias atômicas³⁸, e está associado a uma mudança na hibridização de sp^2 para sp^3 , uma vez ocorrida à oxidação nesta superfície³⁹. Ao comparar a ligação não-covalente e covalente, esta última, por garantir uma forte ligação com grupos funcionais na superfície dos nanotubos tem uma maior eficiência de transferência de carga, além de oferecer a oportunidade para interações químicas com outros sistemas³⁷.

Contudo, a funcionalização não-covalente tem a vantagem de ser obtida sob condições de reação relativamente fracas, garantindo que a estrutura do nanotubo possa ser mantida, ao contrário da funcionalização covalente, na qual estrutura é alterada, resultando em mudanças significativas em suas propriedades físicas³⁶. Assim, a escolha pelo método de funcionalização dependerá da aplicação do material a ser desenvolvido.

As propriedades de superfície dos NTCs, tal com a alta estabilidade química, por vezes, dificultam a interação da superfície desse material com átomos e moléculas. Contudo, existem muitos autores que obtiveram sucesso em seus trabalhos tratando a funcionalização de nanotubos. É possível funcionalizar NTCs a partir de alguns metais de transição, como Ag^{40} , Au^{41} , Ti^{42} , Pt^{43} , etc.. Estes metais

apresentam-se com grande capacidade de se adsorverem nas paredes dos nanotubos.

A Figura 4.4 mostra o esquema representativo da reação que ocorre para a aderência do TiO_2 sobre a superfície de NTCPS¹¹. Os nanocompósitos NTCs- TiO_2 são obtidos por uma gama de diferentes métodos, incluindo a mistura mecânica de TiO_2 e NTC⁴⁴, a síntese sol-gel de TiO_2 na presença de NTCs^{45,46}, os métodos de *electrospinning*⁴⁷ deposição por eletroforese⁴⁸, e deposição de vapor químico⁴⁹. A uniformidade da camada do óxido e as propriedades físicas dos materiais compósitos variam de acordo com o método de preparação.

As técnicas de obtenção de nanocompósitos NTC- TiO_2 por deposição de vapor químico⁴⁹ e por *electrospinning*⁴⁷ não são tão simples. No entanto, o método sol-gel, geralmente conduz a um revestimento heterogêneo e não-uniforme de TiO_2 em NTCs, apresentando agregação aleatória de TiO_2 na superfície do NTC⁵⁰, exceto em casos raros, como no trabalho de Jitianu *et al.*⁵¹.

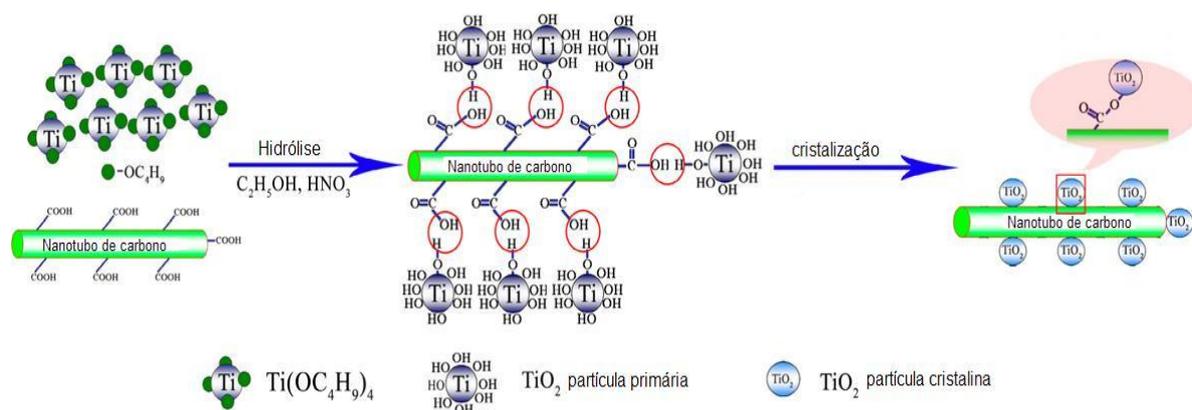


Figura 4.4 – Esquema da reação na obtenção dos nanocompósitos NTCPSs- TiO_2 utilizando álcool etílico, ácido nítrico e tetrabutil de titânio¹¹.

Jitianu *et al.*⁵¹ compararam a deposição de TiO_2 sobre NTCs entre as técnicas por sol-gel e deposição hidrotérmica, e constataram que o método sol-gel apresentou-se mais eficiente, devido ao fato de que a impregnação hidrotérmica danificou parcialmente a superfície dos NTCs, pelo meio oxidante de deposição. Assim, concluíram que levando em conta as propriedades semicondutoras do TiO_2 , os nanocompósitos obtidos poderiam ser aplicados na deposição fotocatalítica de poluentes aromáticos em meio aquoso, sob irradiação UV.

4.3.1 Aplicações para nanocompósitos NTCs-TiO₂

A combinação das estruturas NTC e TiO₂ é capaz de fornecer possibilidades diversificadas de aplicação: separação da água para geração de hidrogênio, a degradação de poluentes atmosféricos na contaminação aquosa e tratamento de esgotos, fotoredução de CO₂, atividade de auto-limpeza, purificação do ar, e corantes para células solares⁵⁰. A associação do TiO₂ aos NTCs, quando utilizados como suporte, pode facilitar a passagem na transferência de elétrons, aumentando a atividade fotocatalítica⁵². Acredita-se que a dispersão de TiO₂ sobre a superfície de NTCPMs favorece o surgimento de muitos sítios ativos para a degradação fotocatalítica⁵¹.

Desde a descoberta da degradação fotocatalítica da água com eletrodos de TiO₂, os esforços foram dedicados ao desenvolvimento de tecnologias eficientes para a purificação da água e do ar, com base na fotocatalise. Tais tratamentos geralmente reduzem compostos orgânicos e inorgânicos tóxicos, como CO₂, H₂O, NH₃ ou nitratos, e íons cloreto. Mais recentemente, Yu *et al.*⁵³ verificaram as propriedades fotocatalíticas de nanocompósitos NTCPs-TiO₂ para a degradação de poluentes atmosféricos, já que os mesoporos do TiO₂ são altamente fotocatalisadores, pois estabelecem uma alta relação superfície-volume com sítios mais ativos para a realização das reações catalíticas.

4.4 Atividade Fotocatalítica do Nanocompósito NTCPMs-TiO₂

O carbono ativado tem sido empregado como material de apoio para a eficiência fotocatalítica da titânia na remoção de poluentes orgânicos fenólicos como um co-adorvente devido a sua elevada área superficial específica (maior do que 800 m².g⁻¹)^{54,55}. No entanto, a área superficial específica (S_{BET}) de NTCs é muito menor do que a do carbono ativado, e segundo Yu *et al.*⁵³, não será somente a S_{BET} responsável pelo desempenho fotocatalítico do nanocompósito NTC-TiO₂. A forma nanocilíndrica em estrutura 1D dos NTCs os torna capazes de conduzir eletricidade a temperatura ambiente com resistência praticamente nula. Este fenômeno é conhecido por transporte balístico⁵⁶ a partir do qual elétrons podem ser considerados livres para se moverem na estrutura, sem sofrerem nenhum espalhamento sobre os átomos ou defeitos da estrutura.

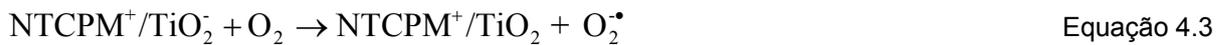
A atividade fotocatalítica de nanocompósitos NTCs-TiO₂ normalmente é avaliada a partir da medição da dependência temporal da perda de concentração de um composto degradado por reações oxi-redução¹³. Semicondutores, tais como TiO₂, ZnO, Fe₂O₃, CdS e ZnS, podem atuar como sensibilizador para processos redox ativados pela luz devido a sua estrutura eletrônica, que é caracterizada pelo preenchimento da banda de valência (B_V) e uma vacância na banda de condução (B_C). Estas duas bandas estão separadas energeticamente por uma distância referida como energia do *gap* (E_G). Quando um semicondutor é irradiado por uma onda eletromagnética com energia superior a B_G , de acordo com a Equação 4.1, um elétron (e^-) pode ser promovido da B_V para a B_C , deixando desta forma um buraco positivo na B_V .

$$E = h \cdot \nu \quad \text{Equação 4.1}$$

onde E é a energia do fóton, h é a constante de Planck, cujo valor é $4,135 \times 10^{-15}$ eV.s, e ν é a frequência da radiação utilizada.

Após a separação, elétron (e^-) e buraco (h^+) podem ou não se recombinar gerando energia (por exemplo, calor) ou resultar em reações de oxi-redução, respectivamente. Na ausência de espécies doadoras e receptoras de elétrons, a energia armazenada é dissipada em nanosegundos, e não há observação de atividade fotocatalítica^{9,14}.

Admitindo-se as propriedades condutoras dos NTCs, estes são capazes de transferir e^- , por fotoindução, da B_V para a B_C nas partículas de TiO₂, sob radiação ultravioleta (UV), como representa a Equação 4.2. Desta forma, os elétrons na B_C podem reagir com O₂, e assim iniciar a formação do íon radical superóxido muito reativo (O₂ \cdot^-). Ao mesmo tempo, esta reação propicia a formação de um buraco de carga positiva (h^+), conforme Equação 4.4. Este buraco, h^+ , pode reagir com ânions OH $^-$ provenientes da água. O alto potencial oxidativo do buraco (h^+) no semicondutor permite a oxidação direta da matéria orgânica a intermediários reativos²⁷. Em suma, o papel desempenhado pelos NTCPMs pode ser compreendido como a injeção de elétrons na B_C do TiO₂ sob luz UV e assim, auxiliar na formação de um íon radical superóxido muito reativo (Equação 4.3) e radicais livres hidroxilas OH \cdot (Equação 4.5). Consequentemente, ambos os grupos radicais (íon radical superóxido e radical livre hidroxila) são responsáveis pela degradação dos compostos orgânicos¹³.



A Figura 4.5 exemplifica os principais processos fotocatalíticos que ocorrem em uma partícula de TiO_2 . O primeiro processo (i) ocorre com a absorção de fótons para criar pares de e^-/h^+ . A energia da luz incidente ($h\nu$) deve ser maior que a diferença de energia entre B_V e B_C , para um elétron ser promovido da primeira para a segunda banda, respectivamente. A ocorrência deste fenômeno depende do B_G do semiconductor. O segundo processo (ii) é a separação e migração dos elétrons e buracos foto gerados; quer seja a migração dos pares para a superfície na partícula (ii)a, ou sua recombinação (ii)b. O processo final (iii) envolve reações químicas de superfície, assim os sítios ativos e a superfície são importantes¹³.

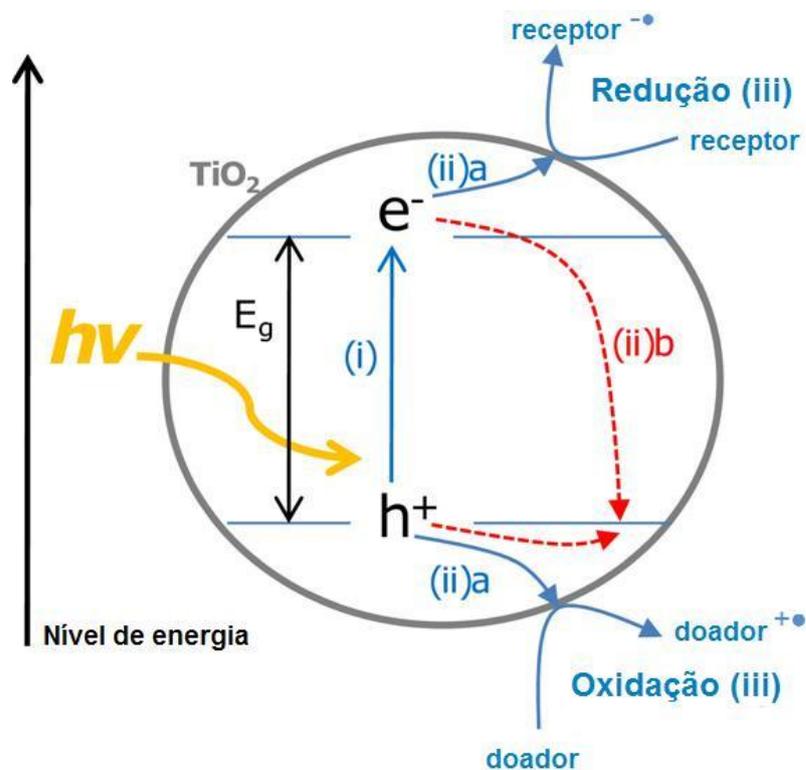


Figura 4.5 – Principais processos de fotocatalise em semicondutores. (i) Fóto-absorção e geração do par e^-/h^+ . (ii) Separação do par e^-/h^+ foto gerado: (ii)a migração à superfície de reação ou (ii)b

recombinação. (iii) reação de superfície no sítio ativo¹³.

Entretanto, TiO₂ em pó pode apresentar algumas desvantagens, tal como menor interface e fácil recombinação do par e^-/h^+ . Há consideráveis evidências experimentais que sugerem que a eficiência das reações fotocatalíticas é afetada pela estrutura cristalina, área superficial, porosidade e superfície de sítios ativos na superfície⁴⁶.

A energia da banda de condução do TiO₂ enquanto rutilo, encontra-se em torno de -0,2 eV, e portanto próxima ao valor de oxi-redução do hidrogênio (0,0 eV), indicando que o rutilo é relativamente fraco em termos de potencial de redução. Entretanto, a fase anatase apresenta uma banda de condução mais negativa do que a do rutilo, aumentando desta forma seu poder redutor quando comparado ao rutilo²⁹. É devido a essa diferença de energia na B_C que a anatase exibe melhor atividade fotocatalítica quando comparada às demais fases do TiO₂²⁹. Assim sendo, a atividade fotocatalítica do pó de TiO₂ depende fortemente de sua microestrutura e propriedades físicas, como já relatado. Nesse contexto, para obter-se um fotocatalisador TiO₂ altamente ativo, é essencial desenvolver uma fase anatase termicamente estável à altas temperaturas, com alta cristalinidade e uma elevada área superficial⁴⁶.

As características desejadas em um semiconductor para aplicação em fotocatalise são²⁷:

- Formação do par elétron-buraco (e^-/h^+);
- Alta estabilidade química;
- Alta eficiência quântica;
- Alta área superficial específica;
- Baixo custo;
- Atóxico

Para melhorar a eficiência fotocatalítica, o objetivo principal está em diminuir ou até mesmo retardar o evento da recombinação. Um método adotado para evitar este acontecimento é o acoplamento de um metal às partículas de titânia. Este acoplamento permite que os elétrons possam ser aprisionados pelo metal,

resultando em uma abundância de buracos, o que aumenta drasticamente a eficiência do fotocatalisador. Exemplos de metais que têm sido usados como acoplamentos são principalmente Pt, Ag, Au e Al³⁰.

De forma que NTCPs podem ser semicondutores ou metálicos, dependendo de sua quiralidade, diâmetro e helicidade, recentemente, constatou-se que os NTCs podem apresentar um comportamento semelhante ou antagônico, ou seja, podem atuar como consumidores ou fornecedores de elétrons, o que é uma alternativa muito promissora ao método tradicional de acoplamento com metais.

NTCPs são em sua maioria metálicos³⁰, e capazes de inibir a recombinação de pares, favorecendo desempenho do processo fotocatalítico, conforme já obtidos por outros autores^{30,50,51,57} que empregaram NTCPs em seus trabalhos envolvendo fotocatalise. Além disso, a elevada área superficial específica dos NTCs também fornece uma vantagem adicional para o sistema fotocatalítico, pois fornece um maior número de sítios para formação de radicais livres. Isso pode resultar em um aumento da eficiência do sistema³⁰. Assim, a possibilidade de recobrir NTCs com titânia torna-se um processo bastante promissor para estudos sobre o processo fotocatalítico.

Jiang *et al.*⁵⁸ afirmam que os nanocompósitos NTCPs-TiO₂ possuem maior taxa de degradação do que o TiO₂, pois os nanocompósitos são mais ativos do que as partículas do TiO₂ para a adsorção da matéria orgânica, e contêm, geralmente, maior área superficial específica.

A recombinação do par elétron-buraco é indesejável nas reações fotocatalíticas, pois diminui a eficiência de degradação dos poluentes, através da dissipação de energia e da queda do rendimento quântico⁵⁹. A adição de receptores de elétrons pode inibir a recombinação do par, pois aumentam a quantidade de elétrons confinados à B_C , evitando a recombinação e gerando mais radicais oxidantes. O oxigênio, como receptor de elétrons, é uma alternativa empregada na fotocatalise, e é considerado essencial para a oxidação dos compostos orgânicos, pois este elemento, ao receber elétrons da B_C , gera o íon radical superóxido e este gera mais radicais hidroxila.

Leary *et al.*¹³ sugerem dois mecanismos possíveis para explicar a intensificação da capacidade fotocatalítica dos nanocompósitos NCTs-TiO₂. O

primeiro mecanismo proposto por Hoffmann *et al.*⁶⁰ considera o TiO₂ um semicondutor tipo *n*, mas na presença de NTCs, os elétrons foto gerados podem mover-se livremente para a superfície do nanotubo, o que pode ocasionar um menor nível de Fermi. Desta forma, os NTCs atuam como dissipadores de elétrons, e isso deixa um excesso de buracos na B_V do TiO₂, que podem migrar para a superfície e reagir. Assim, o TiO₂ comporta-se como um semicondutor do tipo *p* na presença dos NTCs (Figura 4.6a).

Um segundo mecanismo proposto por Wang *et al.*⁶¹ é baseado na premissa de que os NTCs podem aumentar a atividade fotocatalítica do TiO₂, agindo como um fotossensibilizador, transferindo elétrons para o TiO₂. Neste caso, o elétron foto gerado no NTC é transferido para a B_C do TiO₂ (Figura 4.6b), permitindo um processo de redução, tal como a formação de radicais superóxido pelo oxigênio molecular adsorvido. Em seguida, carregado positivamente, os NTCs removem um elétron da B_V do TiO₂, deixando um buraco. Consequentemente, estando o TiO₂ carregado positivamente pode então participar de um processo de oxidação, com água, por exemplo, para formar os radicais hidroxila (Figura 4.6b).

Pyrgiotakis *et al.*³⁰ sugerem que este mecanismo eletrônico no nanocompósito NTC-TiO₂ pode ser mais complexo, e composto por dois efeitos distintos. No primeiro, supõe-se que ligações C-O-Ti intensificam a adsorção da luz para comprimentos de onda mais longos, similar ao que ocorre quando a titânia é dopada com átomos de C. Isto ocasionaria uma melhor atividade fotocatalítica. A segunda hipótese considera a configuração eletrônica dos nanotubos, onde o processo de síntese dos nanotubos influenciaria a atividade fotocatalítica do material, no tocante à condutividade elétrica e aos defeitos da estrutura.

Woan *et al.*⁸ propõem que a estrutura eletrônica de banda dos NTCs é mais importante para a atividade fotocatalítica do que a ligação química entre o NTC e o TiO₂. Também sugerem que durante a fotocatalise, ocorram mudanças no grau de oxidação dos nanotubos e, assim, esses NTCs oxidados podem inicialmente ocasionar estados de defeitos, permitindo maior fotogeração dos pares elétron-buraco. Alternativamente, embora nanocompósitos NTCs-TiO₂ utilizando NTCPMs sejam mais comuns na literatura quando comparados aos NTCPSSs, ocorre que este último apresenta uma melhor compreensão dos seus mecanismos, uma vez que suas propriedades eletrônicas podem ser mais bem definidas. Da mesma forma, um

menor número de defeitos nas paredes internas e externas do nanotubo também pode promover uma melhora na atividade fotocatalítica.

Zhou *et al.*¹¹ sugerem que o aumento da degradação fotocatalítica deve-se ao fato de que TiO_2 e NTC formam ligações éster, melhorando assim as interfaces, e ocasionando uma diminuição na recombinação dos pares elétron-buraco. Há também, muitos trabalhos de pesquisa sobre o benefício dos NTCs como reforço para desempenho de células solares sensibilizadas por corante (*DSSC*).

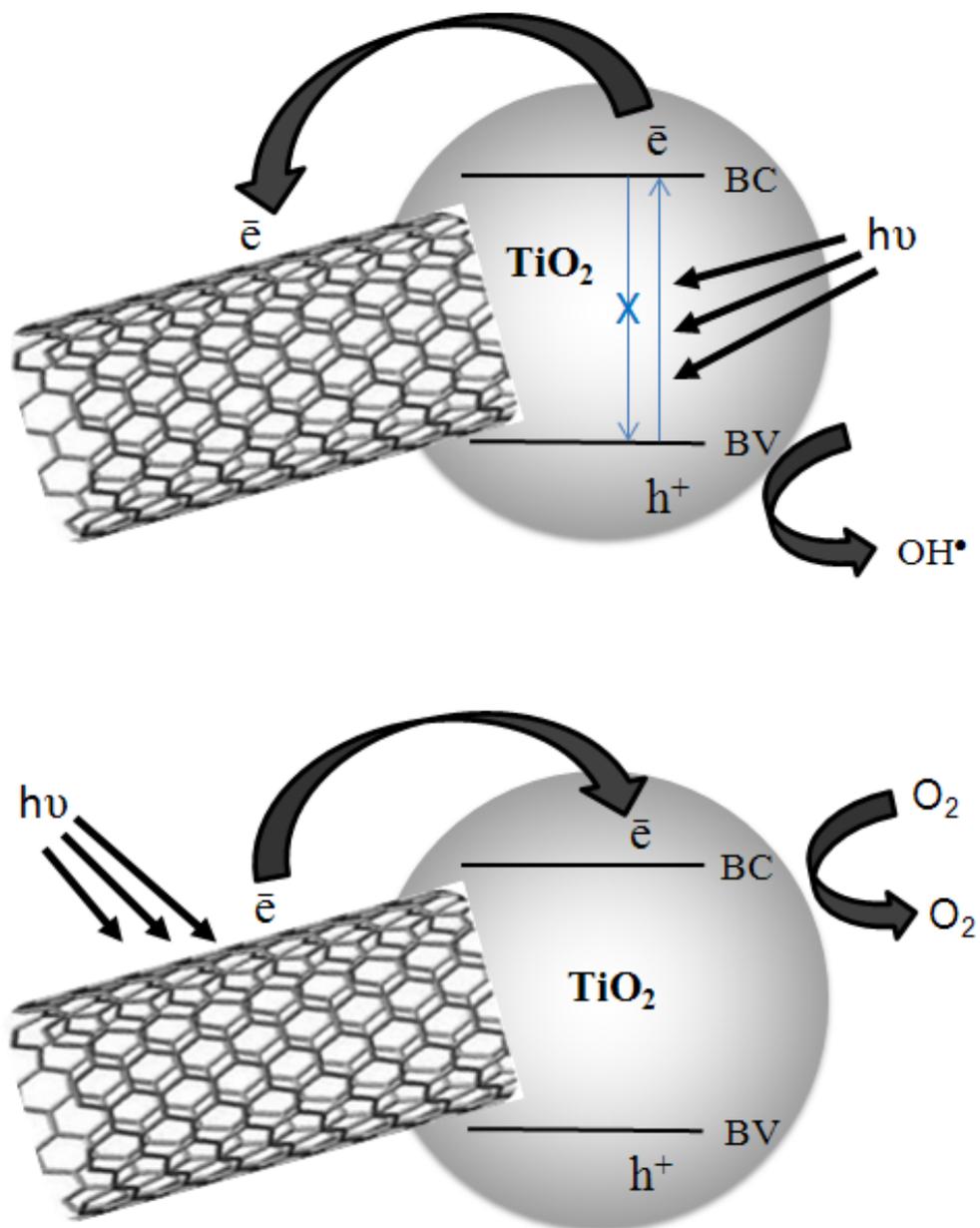


Figura 4.6 – (a) NTCs inibem a recombinação agindo como dissipadores para os elétrons foto gerados no TiO_2 . (b) NTCs agem como um fotossensibilizador a partir do par elétron-buraco gerado no NTC. O elétron pode ser injetado no TiO_2 gerando O_2^- ou a partir do buraco gerar OH^\bullet .

Yu *et al.*⁶² observaram que em baixas concentrações, os NTCs são benéficos para o desempenho de *DSSC*, no entanto, em quantidade excessiva, os nanotubos tem comportamento contrário, prejudicando o desempenho do material. Uma possível explicação para esta discrepância pode ser explicada da seguinte forma: no caso de baixa concentração, os NTCs aumentam o transporte eletrônico ou seja, a transferência de elétrons, enquanto que em concentrações mais elevadas de NTCs, a luz é impedida de atingir o corante⁶³.

NTCs na função de fotocatalisadores apresentam alta propensão para a adsorção de reagentes, facilitando a transferência das moléculas de tais reagentes para sítios ativos; a área superficial específica, assim como a modificação química da superfície do NTC, também colaboram na ocorrência do evento.

Para resumir, há três abordagens fundamentais para o aprimoramento da atividade fotocatalítica: (i) ajuste da B_G e/ou ampliação da faixa de comprimento de onda para excitação dos elétrons pelo uso de fotossensibilizadores, (ii) minimização dos efeitos da recombinação, e (iii) controle da morfologia, a partir do conhecimento de sítios específicos para a adsorção dos reagentes¹³. Diante disto, busca-se estratégias para restringir o efeito inerente da adsorção sobre nanotubos.

4.5 Caracterização dos Nanocompósitos NTCPMs-TiO₂

4.5.1 Análise Térmica

A análise termogravimétrica (ATG) e a análise termodiferencial (ATD) são técnicas de caracterização que podem ser utilizadas para caracterizar a pureza dos NTCs. A partir do termograma é possível identificar a presença de impurezas como carbono amorfo e partículas de grafite em amostras não purificadas, pois, em geral, os NTCs são menos reativos que o carbono amorfo, porém mais reativos que as partículas de grafite sob condições oxidantes.

Dados da literatura⁶⁴ revelam que a temperatura de oxidação de carbono amorfo é em torno de 330 °C e a de NTCs podem variar entre 500 °C e 700 °C, dependendo do seu tipo. NTCPMs são os últimos a oxidarem^{65,66}. Entretanto, a presença de metal residual dentro ou fora dos nanotubos que possa catalisar a sua

decomposição e/ou a quantidade de defeitos na superfície dos nanotubos pode afetar a temperatura na qual ocorre a taxa máxima de decomposição. Assim, a ATG não pode ser utilizada como única ferramenta de análise para identificação da forma de carbono presente na amostra, pois NTCPM, nanofibras e carbono ativado sofrem oxidação a temperaturas muito próximas. Já os NTCPs podem sofrer oxidação na mesma temperatura que a grafita de elevada área superficial.

4.5.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma ferramenta muito poderosa na caracterização de NTCs, pois permite uma determinação quase completa de parâmetros estruturais, tais como: os índices (n,m) , diâmetro e quiralidade⁶⁷. Todas as formas alotrópicas de carbono, como fulereno, carbono amorfo, nanotubo de carbono e diamante, são ativas na espectroscopia Raman, sendo a posição, largura e a intensidade relativa dos modos vibracionais modificadas de acordo com a estrutura (e ligações químicas) do carbono⁶⁸. As energias características dos modos vibracionais de uma dada configuração espacial de átomos são iguais à diferença entre a energia incidente e a energia espalhada pela amostra, chamada de deslocamento Raman⁶⁹.

Cada região do espectro Raman (Figura 4.7) fornece informações sobre diferentes propriedades dos nanotubos de carbono. Os modos radiais de respiração são muito úteis na determinação do diâmetro de NTCs, por exemplo. A banda *D* no espectro Raman pode ser utilizada para distinguir as diferentes formas alotrópicas de carbono: carbono amorfo apresenta uma linha larga ($>100\text{ cm}^{-1}$), NTCPs apresentam a banda *D* com a largura da linha entre 10 e 30 cm^{-1} , formas de grafite cristalinas apresentam larguras entre 30 e 60 cm^{-1} , e NTCPM apresentam perfil similar ao das formas de grafite cristalinas. A posição desta banda pode ser deslocada de acordo com a energia de excitação do laser.

Segundo Lobo *et al.*⁶⁸ quanto maior o comprimento de onda de excitação, menor o número de onda onde a banda *D* aparece no espectro. A forma da linha da banda *G* pode ainda ser utilizada para caracterizar NTCPs quanto à sua natureza metálica ou semicondutora^{70,71}.

O aumento da largura à meia altura do pico *G* em estruturas gráficas, por exemplo, está relacionado ao aumento no grau de desordem no comprimento e no ângulo das ligações sp^2 ⁶⁹. O espectro Raman dos nanotubos de carbono exibe o

seguinte perfil: (i) um pico de baixa frequência (100-300 cm^{-1}) dos modos radiais de respiração (*RBM - radial breathing mode*), bem definidos em NTCPSs, mas também podem ser visualizados em NTCPMs, cuja frequência depende essencialmente do diâmetro do tubo; (ii) um pico largo em torno de 1350 cm^{-1} , atribuído a estruturas desordenadas e carbono não cristalino, indicando a ausência de estrutura cristalina da ligação sp^3 de carbono, ou presença de carbono amorfo^{72,73}, chamada banda *D*; (iii) um pico de alta frequência entre 1500 e 1600 cm^{-1} , chamado de banda *G*, que está associada aos nanotubos, ou à estrutura gráfica bem ordenada; (iv) uma banda fraca em torno de 1620 cm^{-1} chamada de *D'*; (v) modos de segunda ordem entre 2450 e 2650 cm^{-1} chamado de modo *G'*.

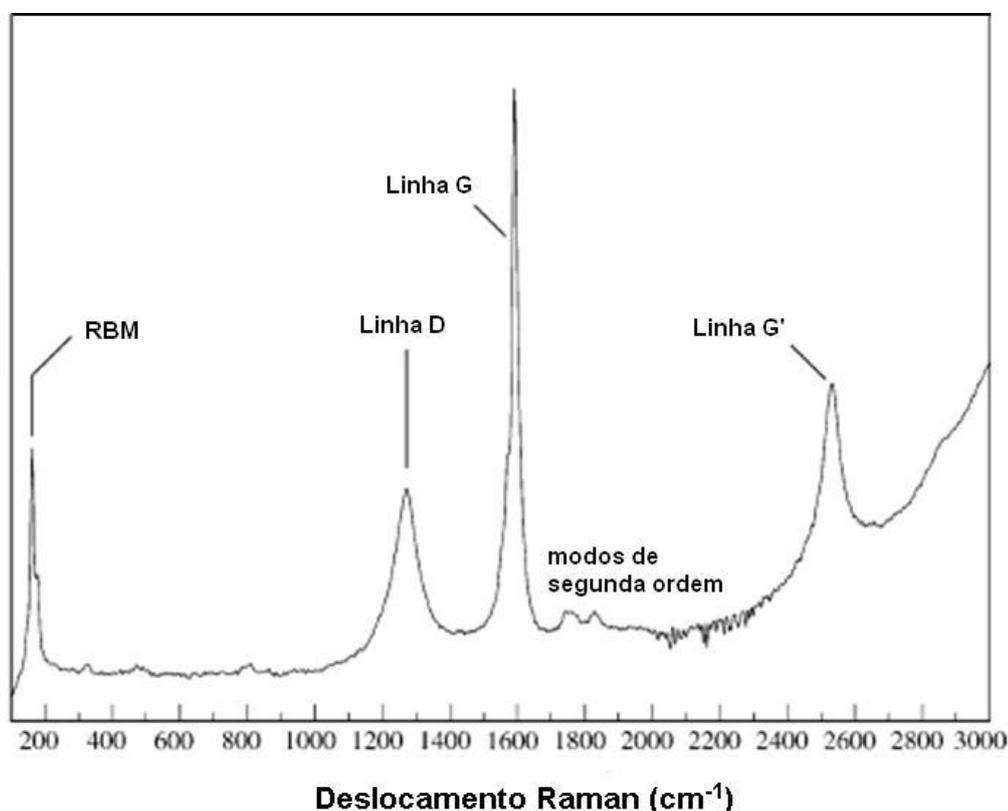


Figura 4.7 – Perfil do espectro Raman dos nanotubos de carbono. Espectro obtido de uma amostra de NTCPS (diâmetro em torno de 1,07 nm) diluída com KBr, utilizando um laser com energia de excitação de 1,16 eV ($\lambda = 1064,5 \text{ nm}$)⁷⁴.

4.5.3 Difração de Raios X

A partir das análises de DRX é possível quantificar NTCs como-sintetizados em grau de grafitação e número de camadas dos NTC purificados. A Figura 4.8

mostra o pico em $2\theta = 26^\circ$ (referente à intensidade no pico $d_{(0\ 0\ 2)}$), correspondente ao grafite, o qual pode ser atribuído à estrutura de nanotubos de carbono grafitico⁶⁴.

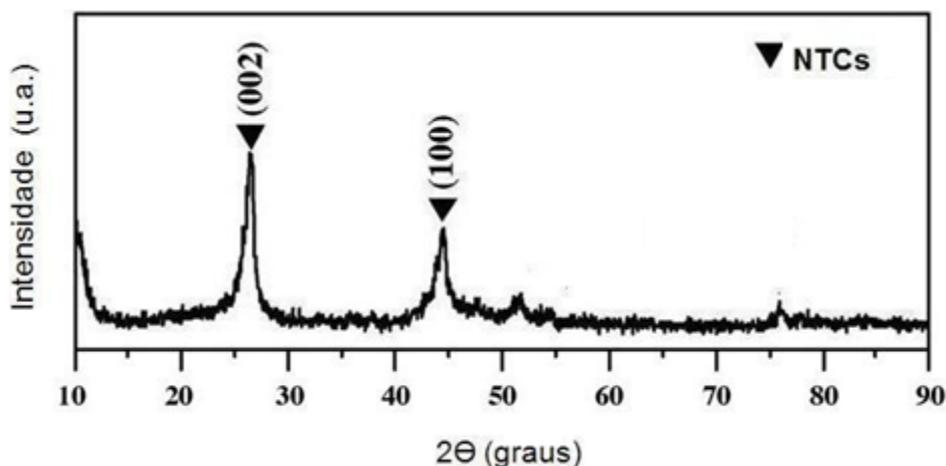


Figura 4.8 – DRX com picos característicos de NTC grafiticos⁶⁴.

4.5.4 Determinação da Área Superficial Específica

Experimentalmente, a área superficial específica de NTCPSSs é muitas vezes maior do que NTCPMs. Normalmente, a superfície total de NTCPSSs varia entre 400 e 900 m²/g (volume de microporos 0,15 – 0,3 ml/g), enquanto que NTCPMs⁷⁵ apresentam valores entre 200 e 400 m²/g. Além disso, a área de superfície específica dos NTCs depende fortemente do seu número de paredes e, em menor intensidade do diâmetro do tubo interno.

4.5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura e Microscopia Eletrônica Transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) e a microscopia eletrônica de varredura (MEV) são importantes técnicas de caracterização dos nanotubos de carbono e se complementam na determinação de informações morfológicas e estruturais gerais. As imagens de microscopia eletrônica de varredura fornecem informações sobre a morfologia dos nanotubos, entretanto não permitem distinguir as suas diferentes formas (simples ou múltiplas camadas). Já as imagens de microscopia eletrônica de transmissão, além de possibilitar a identificação da forma filamentar de carbono presente na amostra, possibilitam a obtenção de medidas do diâmetro interno e externo de NTCPMs, número de paredes e espaçamento de

intercamadas. A Figura 4.9a apresenta uma micrografia de nanocompósitos obtidos a partir de NTCPs funcionalizados com TiO_2 para oxidação de metanol empregando fotocatalise⁷⁶. Os NTCPs apresentam-se reunidos em feixes (Figura 4.9b)⁷⁷.

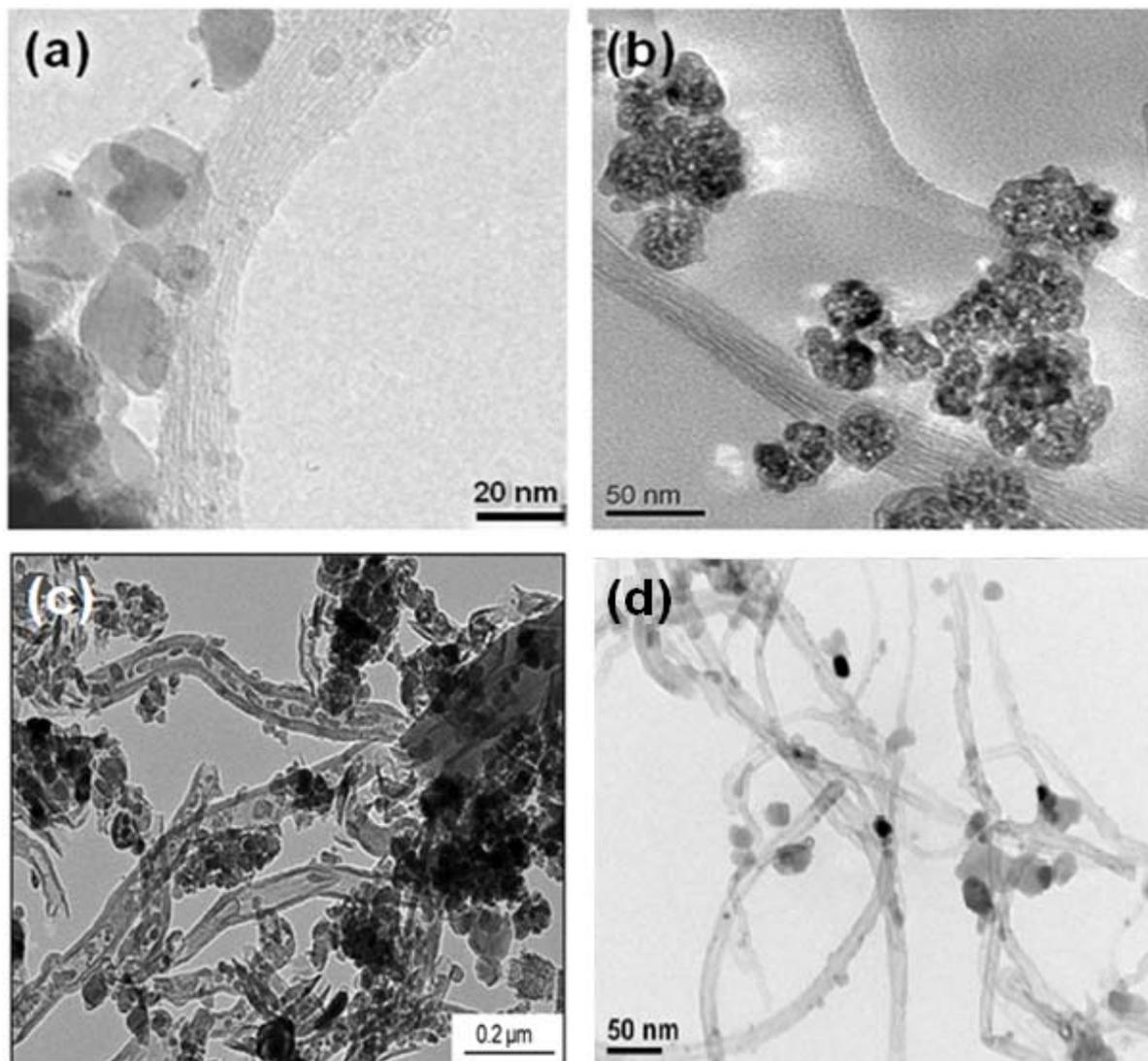


Figura 4.9 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) de nanocompósitos NTCs- TiO_2 : (a) partículas de titânia aderidas a um feixe de NTCPs (b) NTCPMs contendo 30% de TiO_2 (c) NTCPMs- TiO_2 obtidos a partir do processo sol-gel modificado e (d) NTCs impregnados com partículas de Fe e recobertos por TiO_2 .

Desta maneira, a partir da microscopia eletrônica de transmissão, pode-se determinar o diâmetro dos nanotubos, seu comprimento e morfologia. A Figura 4.9c apresenta uma micrografia com NTCPMs impregnados por TiO_2 . Pode-se observar que algumas partículas foram absorvidas pelos nanotubos⁴⁵. Semelhantemente,

partículas de ferro metálico foram absorvidas por nanotubos recobertos por TiO_2 (Figura 4.9d)⁷⁸.

A MEV tem sido menos utilizada na caracterização de nanotubos do que a MET. Entretanto, as imagens de MEV fornecem informações a respeito da morfologia tanto de NTCPM como de feixes de NTCPS, podendo ser usada para avaliar o rendimento na preparação dos nanotubos. Também tem sido aplicada na caracterização de nanotubos alinhados. Couteau *et al.*⁷⁹ usaram imagens de MEV para mostrar NTCPMs obtidos a partir de CaCO_3 empregado como suporte catalisador (Figura 4.10a). Wang *et al.*³⁴ obtiveram nanocompósitos NTCPM- TiO_2 a partir do método sol-gel modificado (Figura 4.10b). A desvantagem da MEV na caracterização de estruturas tubulares é que sempre haverá necessidade de uma confirmação, se as estruturas com morfologia fibrilares observadas são realmente nanotubos.

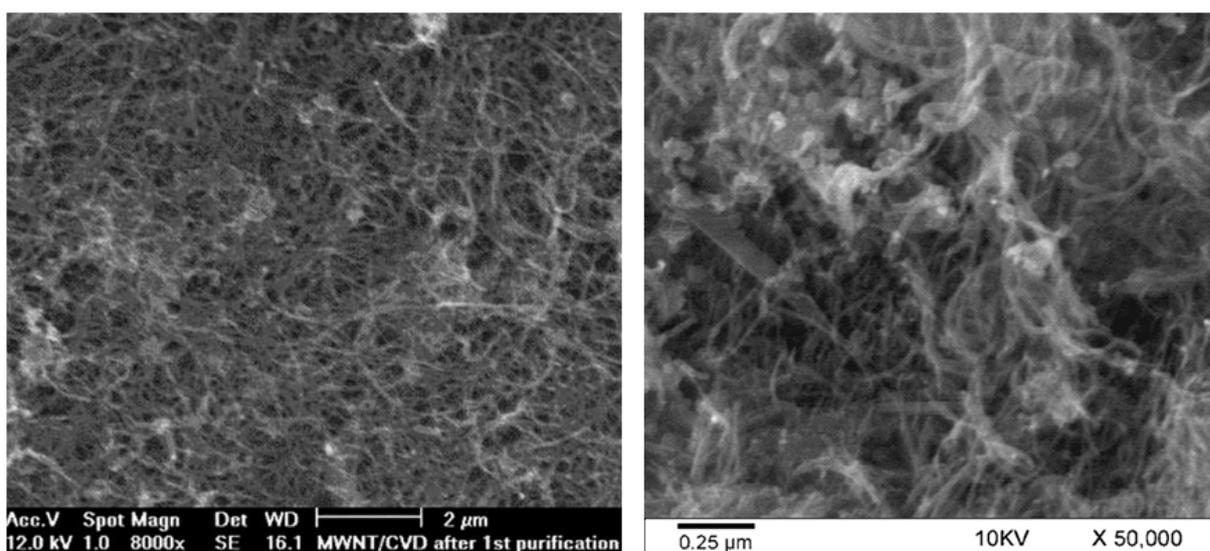


Figura 4.10 – (a) Imagem MEV de feixes de NTCPMs purificados obtidos por deposição química de vapor térmica catalisada (DQVTC)⁷⁹; (b) Nanocompósitos NTCPM- TiO_2 obtidos pelo método sol-gel, para aplicação no tratamento de águas contaminadas³⁴.

4.5.6 Espectroscopia de Refletância Difusa

A técnica de Espectroscopia de Refletância Difusa (*Diffuse Reflectance Spectroscopy – DRS*) na faixa do UV-Vis possibilita a determinação da energia da banda proibida ou energia do *gap* que é uma propriedade muito importante na

caracterização de materiais semicondutores. A sua determinação pode ser efetuada utilizando diferentes métodos, sendo que a forma como será obtido o E_g depende do tipo de amostra (pó, filme) e de características como espessura e tamanho de cristais. Um modelo muito utilizado é o de Kubelka e Munk⁸⁰, baseado no pressuposto de que a refletância difusa origina-se a partir da absorção e do espalhamento da luz por uma superfície. Kubelka e Munk desenvolveram uma expressão simples (Equação 4.6) que transforma os dados de refletância difusa em absorbância.

$$\frac{\alpha}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad \text{Equação 4.6}$$

onde R é o valor de refletância no comprimento de onda, e α e S são os coeficientes de absorbância e espalhamento, respectivamente. Comumente, eleva-se a razão α/S ao quadrado, no intuito de ampliar a região a ser observada em gráfico.

Para semicondutores como o TiO_2 , que apresentam a energia do *gap* definida, o coeficiente de absorção, α , depende da energia do fóton ($h\nu = hc/\lambda$) conforme a Equação 4.7.

$$\alpha = \frac{\sqrt{h\nu - E_g}}{h\nu} \quad \text{Equação 4.7}$$

Neste caso, é esperado que a primeira derivada da refletância divirja para $\lambda_g = hc/E_g$. Desta forma, a expressão matemática pode ser apresentada pela Equação 4.8.

$$E_g = h\nu_g = h \frac{c}{\lambda_g} = \frac{1240}{\lambda_g} \quad \text{Equação 4.8}$$

onde $h = 6,63 \times 10^{-34}$ J.s, constante de Planck, ν_g é a frequência da transição $B_V \rightarrow B_C$ e c , a velocidade da luz no vácuo ($\sim 3 \times 10^8$ m/s).

4.5.7 Espectroscopia por Fotoluminescência

A espectroscopia de fotoluminescência (FL) é um método não-destrutivo que permite determinar defeitos e impurezas em semicondutores. É particularmente útil para a detecção de impurezas de níveis superficiais, mas também pode ser aplicada em impurezas mais profundas, contanto que recombinações radiativas dominem

sobre recombinações não-radiativas⁸¹. Quando um feixe luminoso incide numa amostra na qual é absorvido causando um desvio da condição de equilíbrio ocorre um processo chamado foto-excitação. Um modo pelo qual esse excesso de energia pode ser dissipado pela amostra é através de emissão de luz (luminescência). No caso de excitação por fótons esta luminescência é chamada de fotoluminescência. Após os átomos da matéria serem irradiados por elétrons, o relaxamento pode ocorrer através da emissão de luz. As energias de transições e suas intensidades podem fornecer informações detalhadas sobre os níveis de energias da amostra, composição química e a organização morfológica de elementos na superfície da amostra^{82,83}.

A foto-excitação faz com que elétrons dentro do material se movam para estados excitados permissíveis. Quando estes elétrons retornam aos seus estados de equilíbrio, seu excesso de energia é liberado, podendo incluir emissão de luz ou não (processos radiativos e não-radiativos). A energia da luz emitida (fotoluminescência) relaciona-se à diferença de energia entre os dois níveis dos estados eletrônicos envolvidos na transição do estado excitado ao estado de equilíbrio. As transições eletrônicas iniciam em comprimentos de onda correspondentes ao infravermelho, contudo ocorrem comumente em comprimentos de onda da luz visível e UV⁸².

As transições radiativas em semicondutores podem ocorrer entre estados localizados na B_C e B_V ou entre níveis de energia de defeitos localizados. A energia dos fótons emitidos relacionados a estas transições pode ser usada para a identificação dos centros específicos responsáveis pela emissão e a intensidade de emissão, para determinar a concentração dos mesmos. Se a emissão ocorre através do confinamento quântico no interior das nanopartículas, a energia dos fótons é relacionada ao tamanho das mesmas. Por outro lado, se a emissão ocorre via centro de defeitos radiativos, a energia dos fótons esta relacionada a um tipo de defeito específico⁸⁴.

Desta forma, em materiais compósitos, o mecanismo de luminescência, decorrente da emissão devido a defeitos presentes, pode ser gerado durante o processo de síntese. Neste caso, a síntese do TiO_2 pode apresentar centros de deficiência a partir do oxigênio, que para este estudo, possuem particular

importância. Esses são defeitos opticamente ativos que atuam como se fossem “moléculas” luminescentes isoladas⁸⁴.

A emissão fotoluminescente tem sido empregada para investigar não somente a presença de defeitos estruturais nos materiais, mas também para avaliar a eficiência sobre imigração e transferência de portadores de carga, para uma melhor compreensão do mecanismo dos pares e^-/h^+ formados em partículas semicondutoras⁵³.

5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O fluxograma da Figura 5.1 descreve o procedimento experimental empregado para obtenção dos nanocompósitos NTCPMs -TiO₂ e sua caracterização estrutural, óptica e de atividade fotocatalítica.

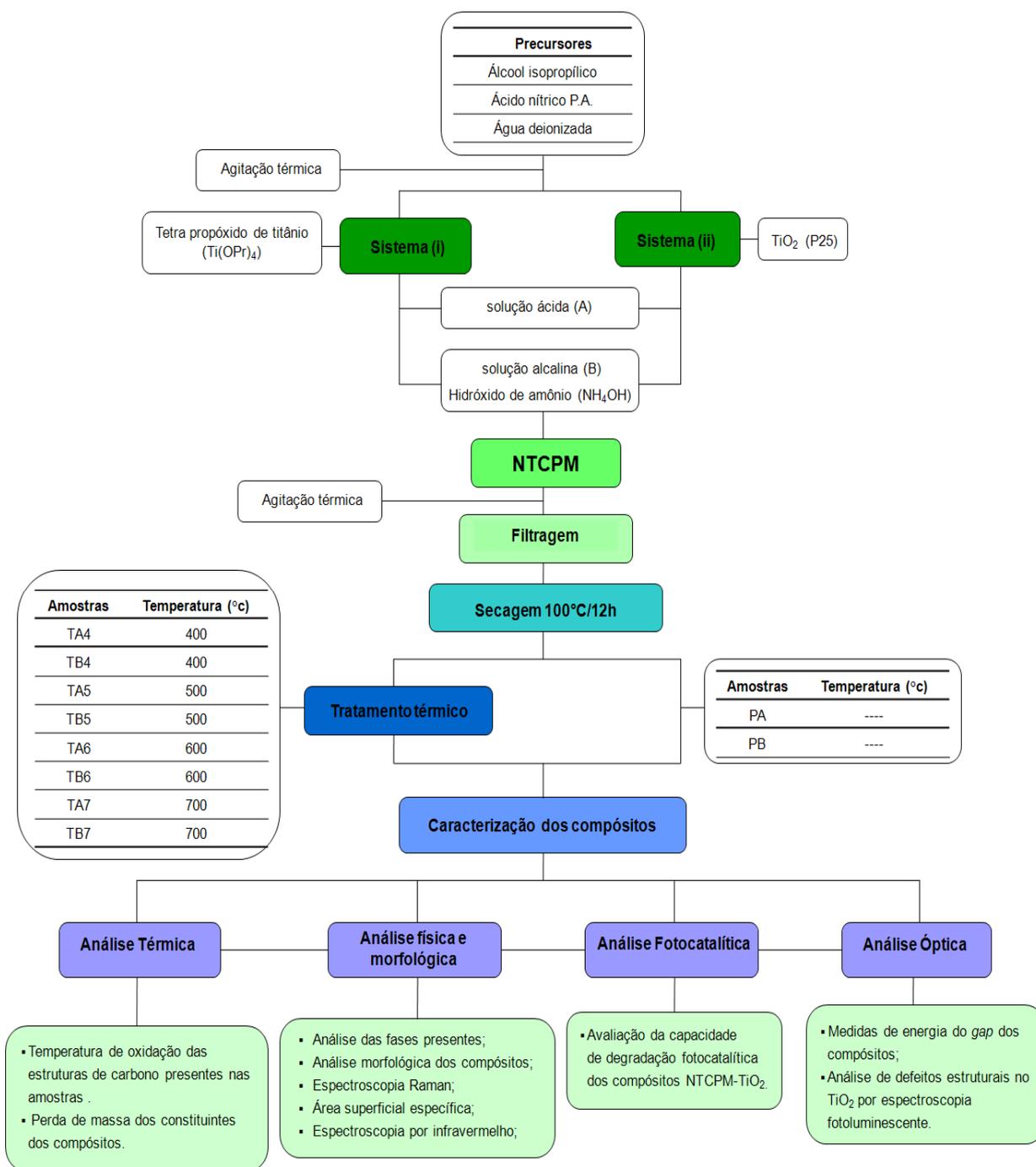


Figura 5.1 – Fluxograma do procedimento experimental do trabalho.

5.1 Obtenção dos Nanocompósitos NTCPM-TiO₂

A obtenção dos nanocompósitos NTCPM-TiO₂ baseou-se no trabalho experimental de Jitianu *et al.*⁵¹. A Tabela 5.1 resume os materiais empregados para o desenvolvimento deste trabalho. Foram empregados os seguintes precursores: tetra propóxido de titânio Ti(OPr)₄, fornecido por Sigma-Aldrich, como alcóxido precursor de TiO₂; ou P25[®] - Evonik Degussa GmbH (TiO₂ comercialmente disponível); ácido nítrico P.A., produzido por Synth; álcool isopropílico e água deionizada, nas razões molares definidas na Tabela 5.1.

A produção das amostras dividiu-se basicamente em dois sistemas: (i) empregando um precursor de TiO₂ (tetra propóxido de titânio - Ti(OPr)₄, denominado *TTP*); e (ii) empregando o TiO₂ comercial- P25[®]. Os sistemas (i) e (ii) foram subdivididos em duas classes: (a) meio ácido para (i) e (ii) com pH em torno de 1; e (b) meio alcalino para (i) e (ii), com acréscimo de hidróxido de amônio, neste caso manteve-se o pH da solução próximo a 10.

Tabela 5.1 – Material utilizado, sua proporção molar, fornecedor e função na obtenção dos nanocompósitos NTCPM-TiO₂.

Material	% molar	Fornecedor	Função
Tetra propóxido de titânio (<i>TTP</i>)	0,6	Sigma-Aldrich	Precursor
TiO ₂ (P25)	0,6	Degussa	Recobrir
Álcool isopropílico	14	Alpha Química	Diluyente
Ácido nítrico P.A.	0,1	Synth	Oxidante
Água deionizada	0,5	LACER	Diluyente
Hidróxido de amônio P.A.	0,2	Vetec	Ajustar pH
NTCPM (C 150 P)	---	Bayer	Suporte

Após a adição dos precursores, as soluções do sistema (i) da classe (a) e (b) continham 23,4 g e 23,8 g, respectivamente, enquanto as soluções (ii) da classe (a) e (b) continham 24,5 g e 24,9 g, as quais mantiveram-se sob agitação térmica e magnética a 40 °C por 1h. Sequencialmente, 0,330 g de NTCPM foi adicionado às soluções, e estas ainda permaneceram sob agitação por 1h. Após esse período, antes de iniciar o processo de gelificação, o sistema ainda líquido foi filtrado e o material retido foi levado à estufa a 100 °C por 24h.

As amostras do sistema (i), denominadas TA (solução em meio ácido, com pH~1) e TB (solução em meio básico, com pH~10) foram submetidas a tratamento térmico a 400 °C, 500 °C, 600 °C e 700 °C por 1h, com taxa de aquecimento 2,5 °C/min em um forno elétrico tipo mufla da marca Sanchis, no intuito de obter a fase TiO₂.

Para o sistema (ii), PA (meio ácido, com pH~1) e PB (meio básico, com pH~10), não houve necessidade de tratamento térmico, pois nestas foi utilizado um TiO₂ comercial.

5.2 Caracterização dos Nanocompósitos NTCPM-TiO₂

5.2.1 Análise Termogravimétrica (ATG) e Análise Termodiferencial (ATD)

As análises termogravimétricas (ATG) e termodiferenciais (ATD) dos nanocompósitos NTCPMs-TiO₂ foram realizadas em um equipamento Mettler (ATG/ATD A851^e), utilizando uma atmosfera de O₂ e com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até a temperatura de 900 °C, tendo alumina como material de referência.

5.2.2 Cristalinidade e Fases

A cristalinidade dos nanocompósitos NTCPM-TiO₂ obtidos foi avaliada pela técnica de difração de raios X (DRX), utilizando um difratômetro PHILIPS (modelo X'Pert MPD), equipado com um monocromador de grafite e um ânodo rotativo de cobre, operando a 40 kV e 40 mA. As análises foram realizadas em uma faixa 2θ de 20 ° – 80 °, com passo de 0,025°/s, com radiação Cu Kα.

5.2.3 Composição química e presença de grupos funcionais

A técnica de caracterização da espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (*FTIR*) foi utilizada para analisar as mudanças nas ligações químicas superficiais na região de frequência de 4000 a 400 cm⁻¹. O espectrômetro utilizado foi um Pekin Elmer modelo Spectrum 1000. As amostras foram previamente secas em estufa e conseqüentemente dispersas em KBr para preparação de pastilhas.

5.2.4 Morfologia dos Nanocompósitos

A análise morfológica das amostras por microscopia eletrônica de varredura (MEV) empregou um microscópio JEOL, modelo JSM-6060, operado a 12 kV. A preparação da amostra consistiu em suspender a amostra em álcool etílico e dispersá-la em ultrassom para ser depositada em um porta-amostra de alumínio. Na análise por microscopia eletrônica de transmissão (MET), foram utilizados os equipamentos JEM 1200EXII e JEM 2100 LaB6. As amostras foram dispersas em álcool etílico e depositadas em um *grid* de cobre recoberto com filme de carbono vazado.

5.2.5 Área Superficial Específica

A área superficial específica das amostras NTCPMs-TiO₂ foi determinada pelo método de *Brunauer-Emmett-Teller* (BET), com o auxílio de um equipamento Quantachrome, modelo NOVA 1000. Antes das análises, as amostras foram mantidas na temperatura de 300 °C durante 3 horas, sob vácuo, para remoção da umidade. Foi utilizado N₂ como gás de adsorção.

5.2.6 Atividade Fotocatalítica

A atividade fotocatalítica das amostras foi avaliada pela decomposição do corante alaranjado de metila (AM) sob luz UV. Inicialmente, os nanocompósitos NTCPMs-TiO₂ foram adicionados em solução de AM, e subsequentemente, a mistura mantida em ambiente escuro foi dispersa em ultrassom durante 10 min. Para a determinação da atividade fotocatalítica dos nanocompósitos NTCPMs-TiO₂, assim como dos NTCPMs e do P25 em separado, foi utilizado um sistema composto por 12 lâmpadas de 8 W com emissão na faixa de 365 nm de comprimento de onda. A concentração de corante foi estabelecida em $1,0 \times 10^{-5}$ mol / L.

A quantidade dos nanocompósitos em suspensão variou em 0,025 g, 0,05 g e 0,1 g para 125 ml da solução de AM. Após a dispersão em ultrassom, a mistura NTCPM-TiO₂-AM foi mantida no escuro por 1h, permitindo alcançar um equilíbrio de adsorção e dessorção das amostras. Após, este período, a solução foi irradiada com UV. Entretanto, uma primeira alíquota de amostra, aproximadamente 4,5 ml, foi retirada no final do período de adsorção no escuro, antes da amostra ser exposta a radiação UV, a fim de determinar a concentração de AM em solução, que foi a seguir considerada como a concentração inicial do sistema líquido NTCPM-TiO₂-AM.

A fotocatalise ocorreu em um frasco reator vidro tipo Dreschel com septo de silicone para retirada das amostras e um borbulhador de ar. As amostras foram retiradas periodicamente do reator a cada 10 min durante o intervalo de tempo de 80 min, com o auxílio de uma seringa injetada através do septo do frasco reator, e foram mantidas sob agitação magnética constantemente. Após retirada da amostra com a seringa, foram utilizados filtros descartáveis de 0,2 μm para retenção dos NCTs nos mesmos, e então a solução foi armazenada em cubetas para posterior análise. Para determinar a concentração do corante a cada amostra coletada, foi utilizada a técnica de espectrofotometria (Bioespectro SP 200). O pico de máxima absorvância foi determinado em $\lambda = 465 \text{ nm}$, para mistura dos nanocompósitos em solução de AM com pH entre 6,5 e 7, durante uma varredura inicial entre 200 nm e 1000 nm de comprimento de onda. O valor máximo da absorvância foi selecionado para determinar a absorvância das amostras e após, correlacioná-lo com a concentração do corante.

A eficiência da atividade fotocatalítica relacionada ao tempo de exposição ao UV foi medida a partir da transmitância e, calculada de acordo com a concentração do corante (C) no sistema líquido *versus* a concentração inicial de corante em solução (C_0).

5.2.7 Grau de grafitação dos NTCs

O grau de grafitação dos NTCPMs utilizados foi investigado por espectroscopia Raman. Os espectros Raman foram obtidos a temperatura ambiente utilizando um espectrômetro Renishaw InVia, equipado com laser de He-Ne ($\lambda = 632 \text{ nm}$). Para cada amostra, exposta 10 s, foram medidos três pontos distintos, e o deslocamento Raman ocorreu entre 100 e 3200 cm^{-1} .

5.2.8 Espectroscopia por Refletância Difusa

As medidas de espectroscopia de refletância difusa (*DRS*), para determinação da energia do *gap* óptico, foram realizadas no Laboratório Laser & Óptica do Instituto de Física da UFRGS. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro Cary 5000 UV-Vis-NIR, com esfera integradora modelo DRA-1800. A coleta de dados ocorreu em luz visível na faixa espectral de 200 a 800 nm. As medições foram analisadas com auxílio do *software* que acompanha o espectrofotômetro.

5.2.9 Espectroscopia por Fotoluminescência

As medidas de fotoluminescência (FL) contidas neste trabalho foram realizadas no aparato experimental do Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS.

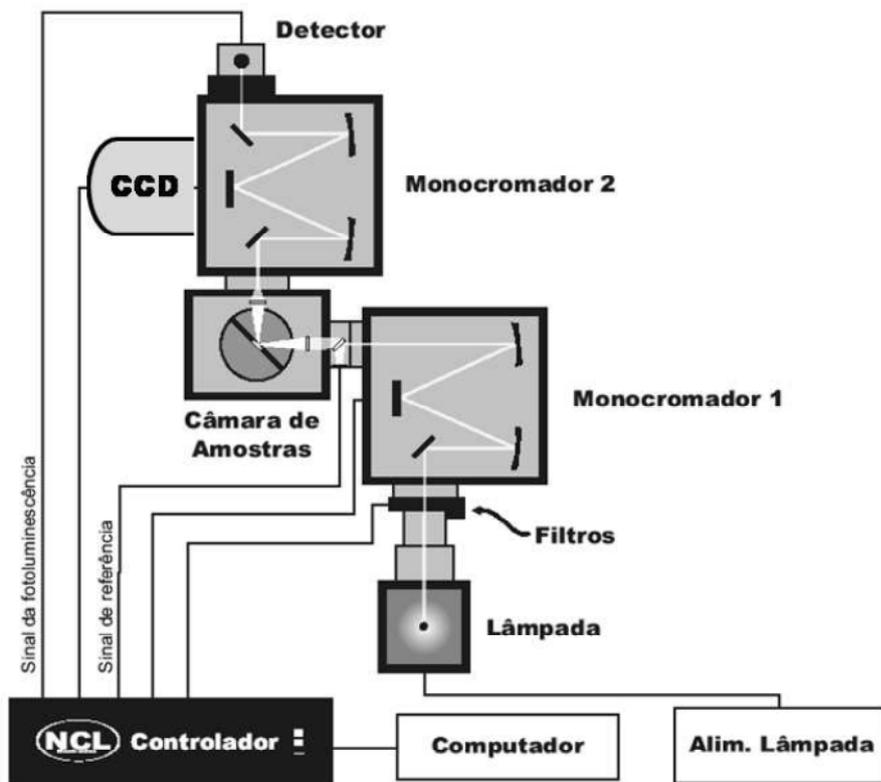


Figura 5.2 – Representação esquemática do equipamento de espectroscopia de fotoluminescência⁸⁴.

Neste experimento, a medida de FL, ocorreu a partir da luz de excitação proveniente da luz monocromática de um laser UV com 266 nm de comprimento de onda (3,54 eV) incidida sobre a amostra. O sinal emitido pela amostra é disperso por um monocromador (Princeton Instruments SP-2300i), e detectado por uma câmera CCD (Pixis 256BE), cuja sensibilidade vai de 200 até 1100 nm. Além disso, no caminho óptico há várias fendas ajustáveis com precisão micrométrica e um filtro, utilizado a partir de $\lambda=300$ nm, para eliminarem sinais indesejados, como harmônicos gerados pelas grades de difração, o sinal do próprio comprimento de onda de excitação, etc. Os monocromadores e detectores são controlados pelo *software SpectraSense*. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente, e os espectros foram corrigidos pela eficiência do sistema (conjunto de grades de difração e detectores)⁸⁴.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Obtenção dos Nanocompósitos NTCPMs-TiO₂

A Tabela 6.1 apresenta o aspecto físico dos nanocompósitos obtidos, bem como das amostras NTCPMs e P25. Os nanocompósitos apresentaram diferentes cores, o que pode estar associado à quantidade de TiO₂ remanescente ou à presença de NTCs devido ao tratamento térmico.

A amostra PB apresenta-se pouco esbranquiçada, quando comparada à amostra PA, supostamente recoberta por TiO₂. Quanto à coloração das amostras TA6, TA7 e TB7, pode-se supor que estas, aparentemente sofreram decomposição do NTCPM em suas composições. No entanto, a amostra TB6 apresenta uma coloração parcialmente acinzentada, comparada a amostra esbranquiçada TA6, indicando resquícios de NTCs. Embora ambas tenham sido ambas calcinadas a 600 °C, o pH de suas soluções pode ter influenciado a interação do TiO₂ com os NTCs a partir da quimissorção⁴⁹.

A Figura 6.1 apresenta a análise termogravimétrica (ATG) das amostras P25, NTCPMs e NTCPMs-TiO₂ sendo que, os nanocompósitos obtidos a partir do *TTP* foram analisados após tratamento térmico. A ATG foi empregada para avaliar condições de temperatura de oxidação e de perda de massa dos NTCPMs puro e quando associados ao TiO₂.

Conforme a Figura 6.1, os NTCPMs puros apresentam perdas de massa significativas entre 480 °C e 570 °C. Estas temperaturas concordam com os valores de oxidação de NTCPMs descritos na literatura^{65,66}. Contudo, pode-se observar que esta temperatura de início de perda de massa é postergada quando os nanotubos estão associados ao TiO₂. De fato, o nanocompósito TA4 apresenta, entre todas as amostras avaliadas, perdas de massa em temperaturas mais elevadas: 550 °C e 610 °C. A amostra PB apresentou perdas de massa com valores próximos àqueles observados para os NTCPMs, entre 520 °C e 590 °C. As amostras PA e PB apresentam perdas de massa maiores do que as amostras tratadas termicamente, por exemplo, TA4, TB4, TA5 e TB5, possivelmente devido às ligações químicas diferenciadas associadas a essas últimas amostras, não ocorridas com as amostras preparadas pela mistura física dos precursores.

Tabela 6.1 – Nomenclatura e aspecto físico das amostras produzidas neste trabalho e suas respectivas temperaturas de tratamento térmico.

Nome da amostra	Precursor	Temperatura de tratamento		Amostra
			térmico (°C)	
NTCPM	---	---	---	
P25	---	---	---	
PA	P25	---	---	
PB	P25	---	---	
TA4	<i>TTP</i>		400	
TB4	<i>TTP</i>		400	
TA5	<i>TTP</i>		500	
TB5	<i>TTP</i>		500	
TA6	<i>TTP</i>		600	
TB6	<i>TTP</i>		600	
TA7	<i>TTP</i>		700	
TB7	<i>TTP</i>		700	

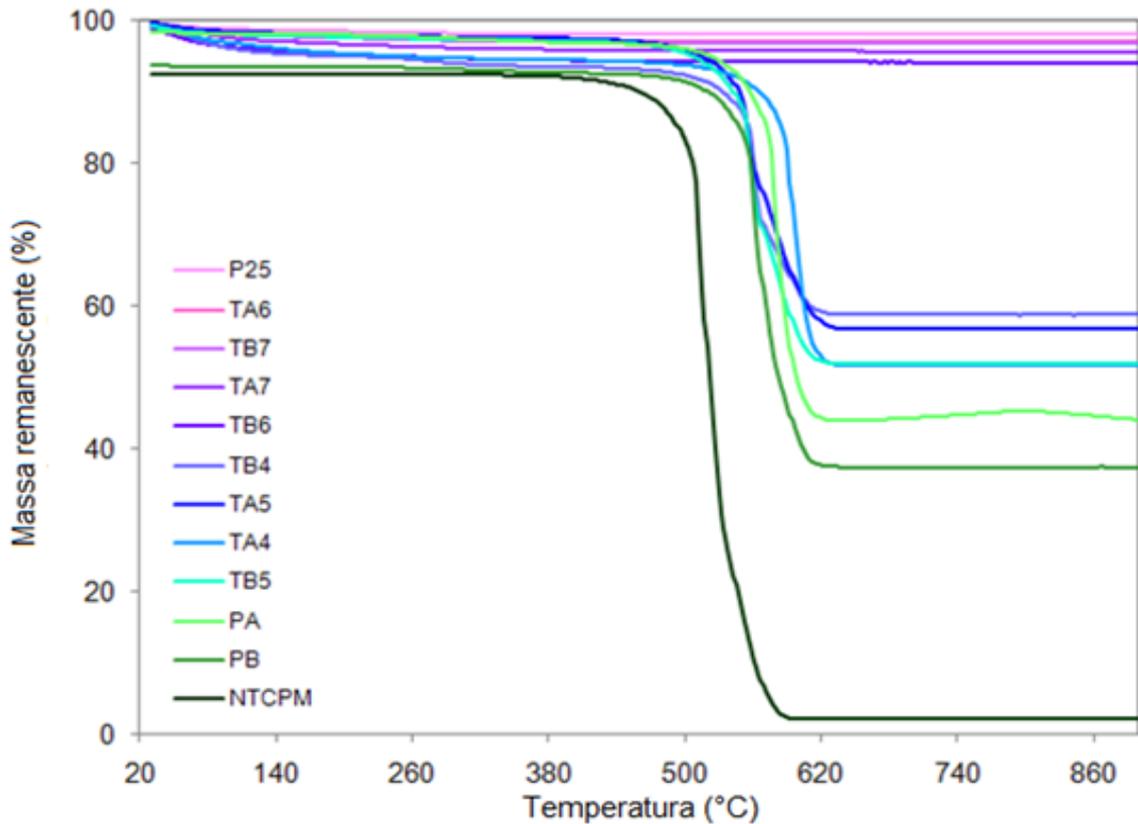


Figura 6.1 – Análise termogravimétrica (ATG) dos nanocompósitos NTCPMs-TiO₂, NTCPM e P25.

A partir das curvas de ATG, observa-se para todas as amostras, com exceção da amostra NTCPM, uma perda de massa, em torno de 10% entre 20 °C e 500 °C, possivelmente devido à perda de matéria orgânica do precursor de TiO₂ e outros reagentes orgânicos provenientes do processo de obtenção que não foram totalmente eliminados durante o tratamento térmico. A partir de 630 °C, não houve mais qualquer perda significativa de massa nos nanocompósitos, o que indicaria somente a presença de TiO₂, sem mais nanotubos de carbono. Deste modo, as amostras TA6, TB6, TA7 e TB7 por não conterem NTCs em suas composições não devem ser definidas como nanocompósitos, mas serão tratadas como tal para efeitos de designação neste trabalho.

Na análise termodiferencial (ATD), apresentada pela Figura 6.2, um discreto pico exotérmico em torno de 100 °C está associado possivelmente à desidratação da amostra. O segundo pico exotérmico, entre 520 °C e 600 °C pode ser atribuído à oxidação do material orgânico nas amostras, neste caso NTCs, em consonância com a análise ATG. O comportamento térmico, a perda de massa e a massa remanescente atribuída à presença do TiO₂ estão resumidos na Tabela 6.2.

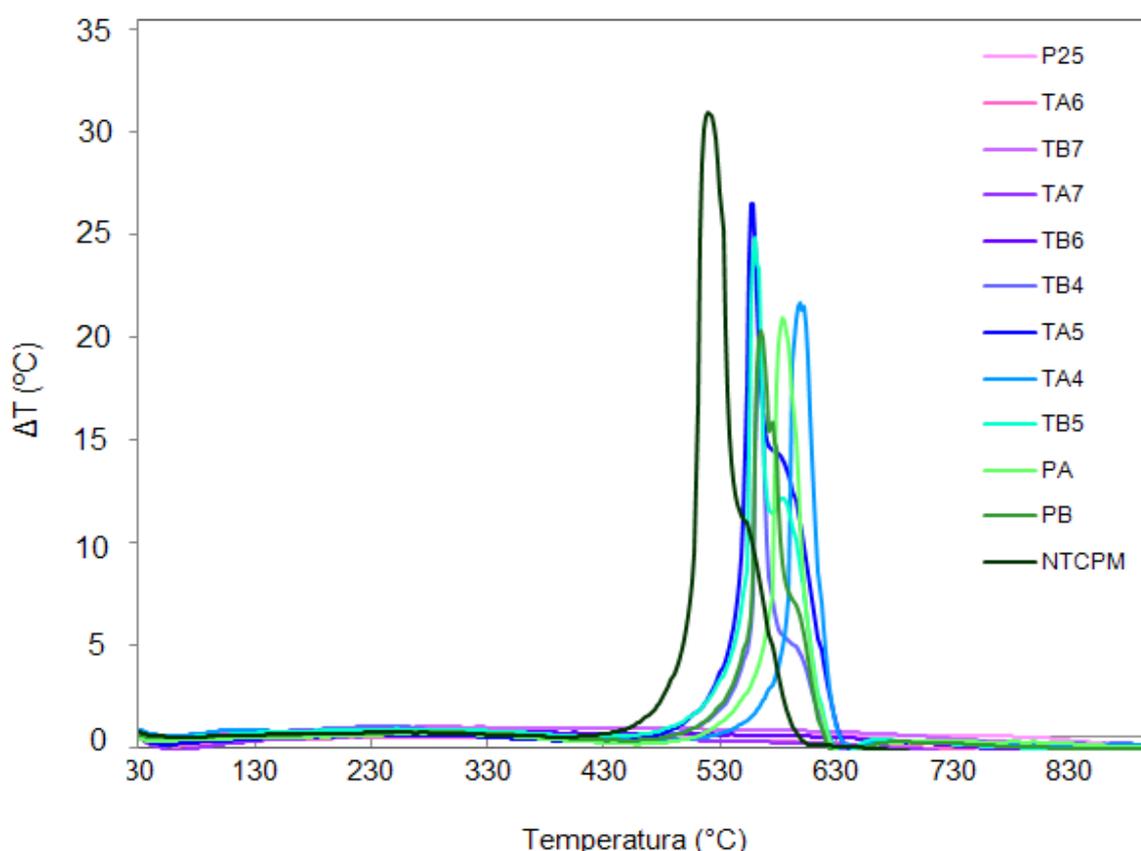


Figura 6.2 – Análise termodiferencial (ATD) dos nanocompósitos NTCPMs-TiO₂, NTCPM e P25.

Tabela 6.2 – Estabilidade térmica das amostras de acordo com a ATG.

Amostra	Reação Exo (°C)	Perda de massa (%)	Massa de TiO ₂ (%)
PA	540-605	55,25	44,75
PB	520-600	60,06	39,94
TA4	555-615	48,05	51,95
TB4	520-605	40,93	59,07
TA5	515-610	43,08	56,92
TB5	520-600	47,73	52,27
TA6	---	2,49	97,51
TB6	---	4,87	95,13
TA7	---	4,05	95,95
TB7	---	2,42	97,58
P25	---	1,50	98,50
NTCPM	470-580	90,30	---

valores de massa final obtidas a 900 °C.

Observa-se que a amostra TA4 iniciou sua decomposição à maior temperatura, quando comparadas às demais amostras e seu pico endotérmico ocorreu em 600 °C. Isto pode sugerir uma melhor formação do nanocompósito NTCPM-TiO₂. Por outro lado, a amostra TB4 apresenta seu pico de combustão à temperatura mais baixa, 530 °C, dentre todos os nanocompósitos, o que poderia indicar a ausência de estrutura estável de TiO₂. Isto é objeto de abordagem a seguir.

6.2 Fases e Cristalinidade dos Nanocompósitos NTCPMs-TiO₂

A Figura 6.3 apresenta os difratogramas dos nanocompósitos NTCPMs-TiO₂, obtidos a partir do P25, além das amostras P25 e NTCPMs. O difratograma da amostra P25 apresenta maiores picos para as fases anatase e rutilo, se comparado aos difratogramas das amostras PA e PB.

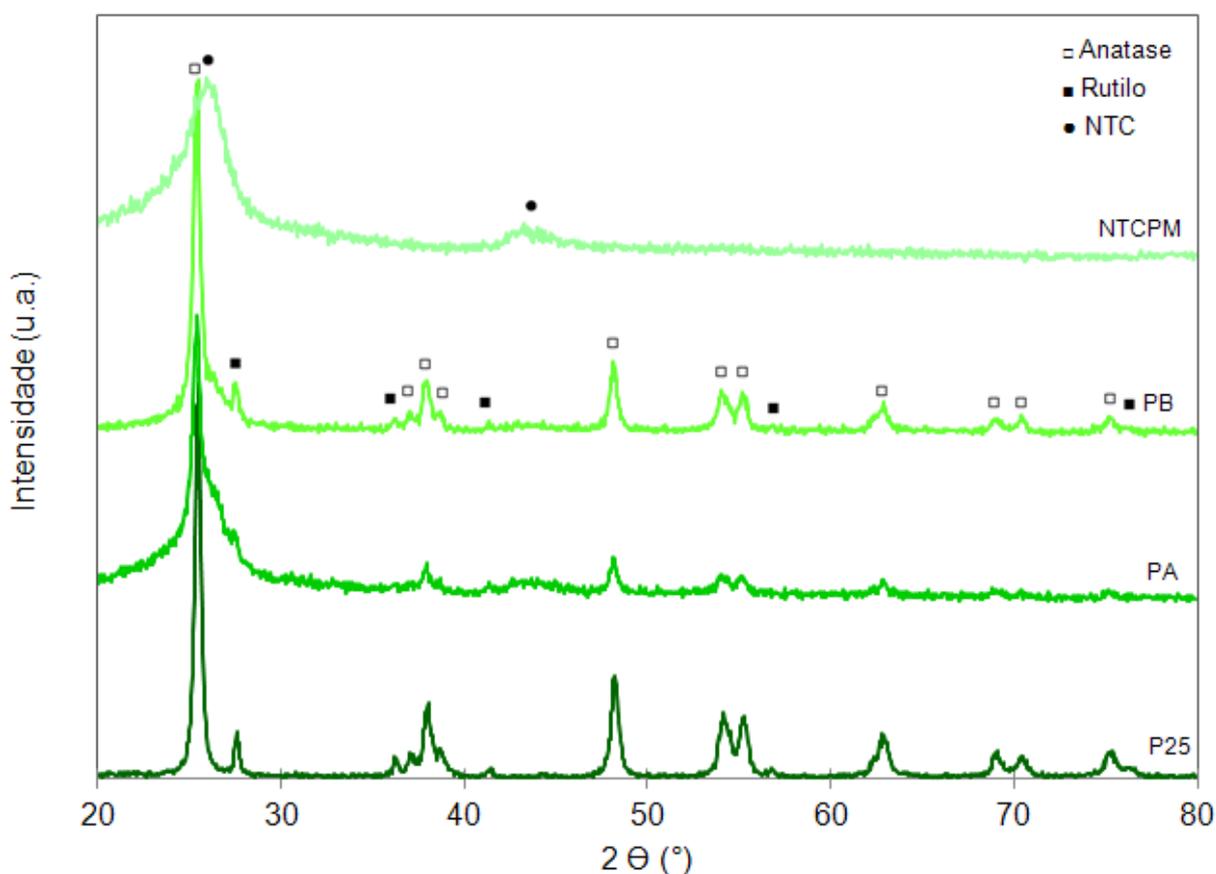


Figura 6.3 – Difratogramas das amostras P25, NTCPMs, e dos nanocompósitos NTCPM-TiO₂, obtidos a partir do P25: PA e PB.

Comparando-se o difratograma da amostra PB com o da amostra PA, a primeira apresenta picos mais bem definidos e maiores para as fases anatase e rutilo. Em geral, o TiO_2 amorfo apresenta menor atividade fotocatalítica⁵⁸. No entanto, se for tratado termicamente acima de 450 °C ao ar, parte do material pode transformar-se em anatase, contribuindo na atividade fotocatalítica⁵⁸.

A Figura 6.4 apresenta os difratogramas referentes aos nanocompósitos NTCPMs- TiO_2 , obtidos a partir do precursor de TiO_2 , *TTP*, sintetizados em meio ácido, TA4, TA5, TA6 e TA7, assim como a Figura 6.5 apresenta os difratogramas dos nanocompósitos TB4, TB5, TB6 e TB7, obtidos a partir do *TTP*, e sintetizados em meio alcalino.

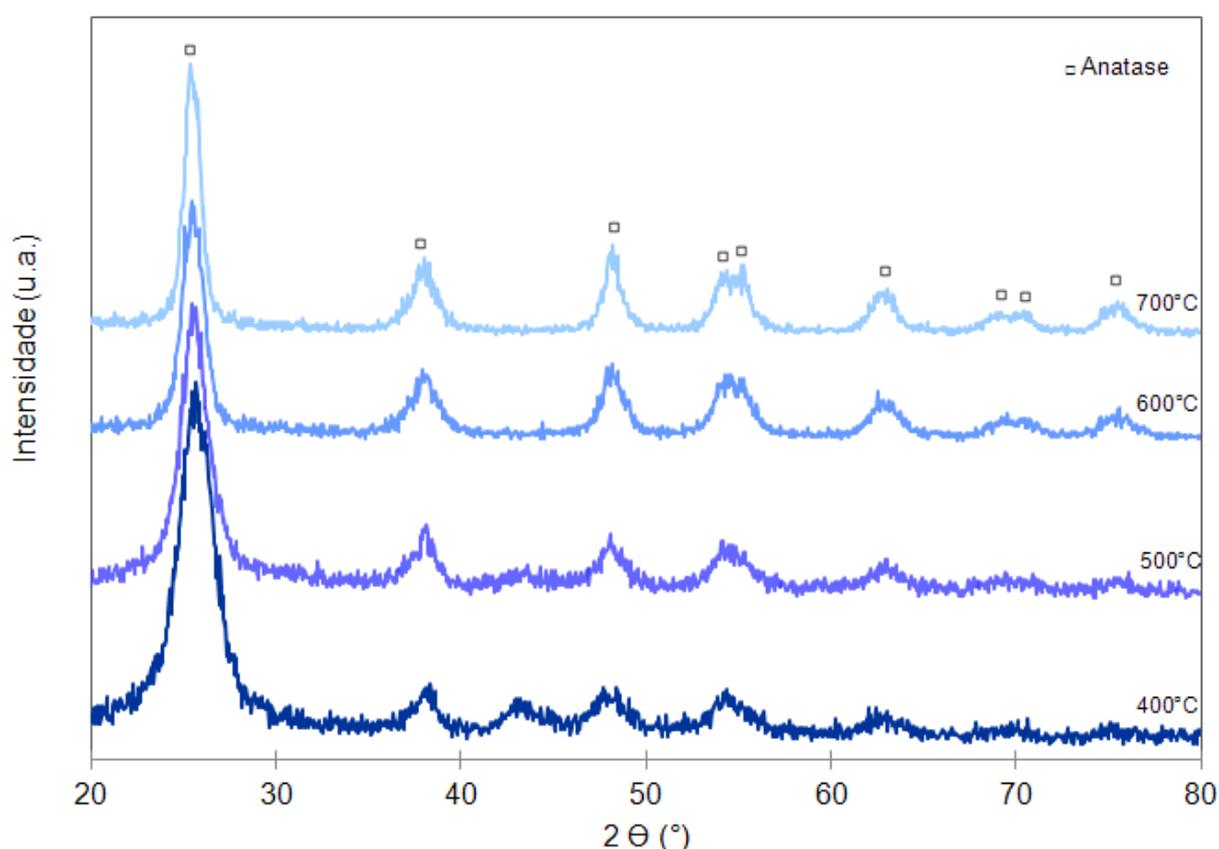


Figura 6.4 – Difratogramas dos nanocompósitos NTCPMs- TiO_2 , obtidos a partir do precursor *TTP*, e sintetizados em meio ácido (série TA).

Os difratogramas dos nanocompósitos NTCPMs- TiO_2 , obtidos a partir do precursor *TTP*, revelam que os tratamentos térmicos foram insuficientes para induzir a transformação e cristalização de fase cristalina de TiO_2 , à exceção da amostra TB7, na qual se observa picos mais bem definidos em relação aos dos outros

nanocompósitos investigados⁸⁵. Entretanto, alguns autores^{34,63} sugerem que a presença de NTCPMs no nanocompósito NTCPMs-TiO₂ favorece o alargamento dos picos de difração do TiO₂ e, conseqüentemente, prejudica a observação da cristalinidade deste óxido, desfavorecendo a aglomeração das partículas de TiO₂.

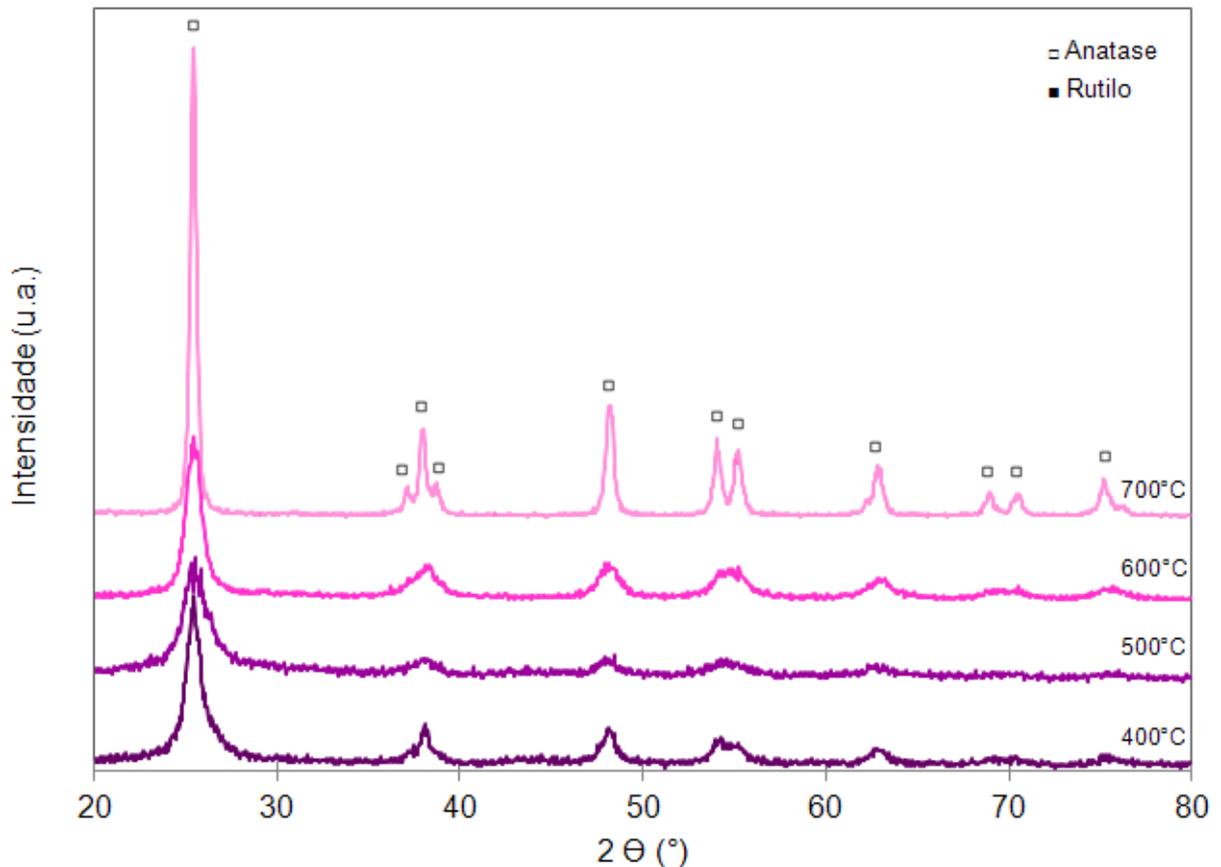


Figura 6.5 – Difratogramas dos nanocompósitos NTCPMs-TiO₂, obtidos a partir do precursor *TTP* e sintetizados em meio alcalino (série TB).

As posições 2θ em 26° e $43,4^\circ$, referentes aos planos (002) e (101), respectivamente, são picos característicos de NTCs⁵³. Tais picos podem ser visualizados no difratograma da amostra NTCPMs na Figura 6.3, a qual está isenta de TiO₂. Entretanto, o principal pico da fase anatase está em $25,4^\circ$, referente ao plano (101)⁵⁰. Isto poderia explicar a sobreposição de picos nesta posição nas amostras TA4, TB4, TA5, TB5, TA6, TB6, TA7 e TB7, dificultando a visualização do pico grafítico a 26° referente ao plano (002)⁴⁶. Além disso, o desaparecimento do segundo pico característico do NTCPMs em $43,4^\circ$ pode sugerir um homogêneo recobrimento de TiO₂ sobre os nanotubos⁸⁵.

6.3 Presença de Grupos Funcionais nos Nanocompósitos NTCPMs- TiO_2

As Figura 6.6 e Figura 6.7 apresentam a análise por infravermelho dos produtos resultantes dos processos de obtenção dos nanocompósitos investigados. As vibrações de estiramento em aproximadamente 3400 cm^{-1} podem ser atribuídas a ligação O-H de água fisioadsorvida na superfície do TiO_2 , ou ainda provenientes da oxidação do HNO_3 , empregado durante a obtenção dos nanocompósitos^{86,87,88}.

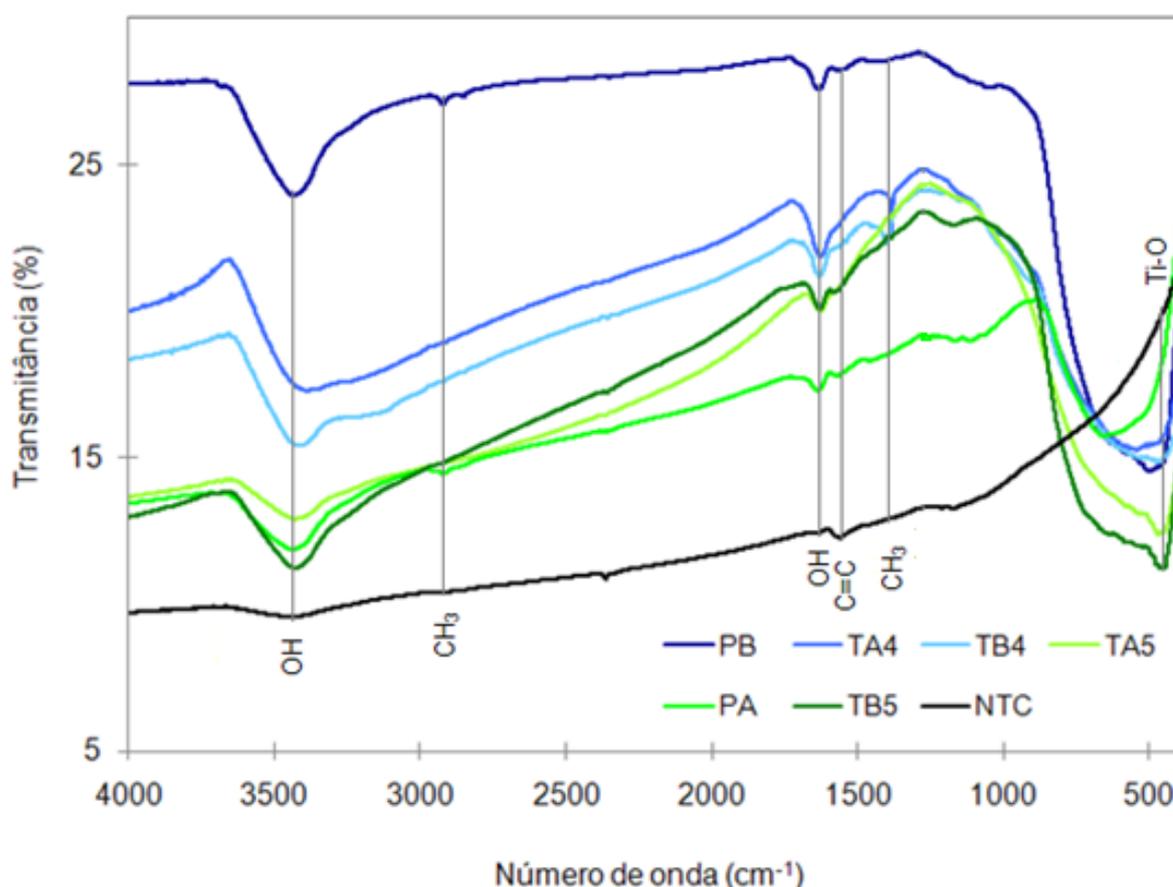


Figura 6.6 – Análise por infravermelho dos nanocompósitos PA, PB, TA4, TB4, TA5, TB5 e do NTCPM.

A amostra NTCPM praticamente não apresenta este modo de vibração, pois não foi submetida neste trabalho a qualquer tratamento envolvendo HNO_3 . Os picos entre 2900 e 2800 cm^{-1} podem ser atribuídos a ligações dos grupos carboxílicos CH_3 e estão presentes nas amostras PA, PB, TA6 e TB6. A banda próxima a 1600 cm^{-1}

também pode ser associada ao modo de vibração do grupo OH, coerente com a intensidade do pico encontrado em 3400 cm^{-1} .

A intensidade dos picos observados a partir dos modos 3400 e 1600 cm^{-1} sugere a presença do grupo hidroxila na superfície dos nanocompósitos, o que pode contribuir para atividade fotocatalítica⁸⁶. As amostras TA4 e TB4 apresentam pico em 1380 cm^{-1} , associado ao grupo CH_3 , possivelmente oriundo de precursores orgânicos, devido à menor temperatura de tratamento térmico aplicada a estas amostras⁸⁷.

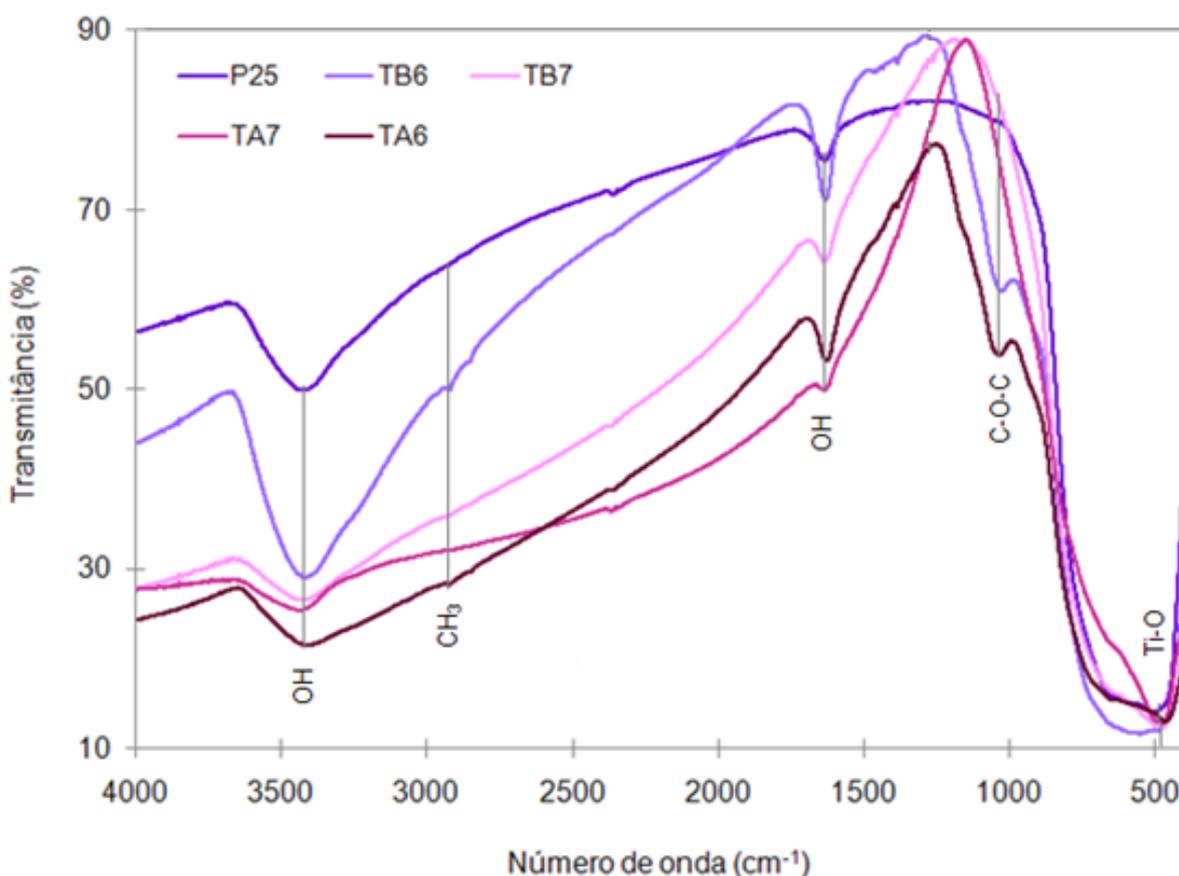


Figura 6.7 – Análise por infravermelho dos nanocompósitos TA6, TB6, TA7, TB7 e P25.

Estiramentos abaixo de 800 cm^{-1} podem ser atribuídos a ligações Ti-O-Ti , que poderia indicar a formação do dióxido de titânio⁸⁹. A extensão desta banda é provavelmente devido à inclusão dos nanotubos de carbono. Assim, as amostras com mínimas quantidades de NTCs, tal como TA7 e TB7, apresentam esta banda mais estreita. Entretanto, nas amostras TA4, TB4, TA5, TB5 e PA, esta banda é extensa, e isto se deve provavelmente à proeminente presença de NTCs na

composição dos nanocompósitos. A ligação éster⁸⁷ (C-O-C) pode ser observada no estiramento próximo a 1100 cm^{-1} , conforme observado nas amostras TA6 e TB6.

De acordo com os espectros, é possível observar um pico em torno de 900 cm^{-1} em todas as amostras analisadas, com exceção da P25. Estes picos estão situados em regiões que indicam a presença de carbono. Contudo, nas amostras TA7 e TB7, também não foi possível localizá-los, possivelmente devido a uma quantidade insuficiente de nanotubos de carbono nestas amostras. As vibrações em torno 1550 cm^{-1} podem ser atribuídas às vibrações C=C, típicas de NTCPMs^{87,88}.

6.4 Morfologia dos Nanocompósitos NTCPMs-TiO₂

A morfologia dos nanocompósitos obtidos NTCPMs-TiO₂, dos NTCPMs e do P25 é apresentada na Figura 6.8. A Figura 6.8a apresenta somente NTCPMs, a partir dos quais é possível observar a presença filamentososa dos nanotubos. As amostras PB e TB4 (Figura 6.8d e Figura 6.8f, respectivamente) apresentam morfologias similares, embora tenham sido recobertas por TiO₂, porém o meio alcalino a partir do qual foram obtidas possivelmente tenha desfavorecido a ligação da titânia com os nanotubos, deixando-os aparentes.

Em contrapartida, a Figura 6.8c apresenta a amostra PA, na qual se observa uma homogeneidade na formação do nanocompósito NTCPM-TiO₂, quando comparada à amostra PB (Figura 6.8d), embora ambas tenham sido obtidas somente a partir da mistura física entre TiO₂ comercial e NTCPMs, distinguindo-se entre si apenas pelo pH da solução em que foram preparadas. Este resultado pode auxiliar na confirmação da ineficácia do meio alcalino para promoção de ligações entre TiO₂ e NTC.

Portanto, para as amostras obtidas em meio ácido (Figuras 6.8c, 6.8e, 6.8g e 6.8i) é possível observar uma formação de nanocompósitos com morfologia mais homogênea. Estes resultados são similares àqueles encontrados por outros autores^{34,45,51} que relacionam processos de síntese e métodos de obtenção à morfologia de nanocompósitos NTCs-TiO₂.

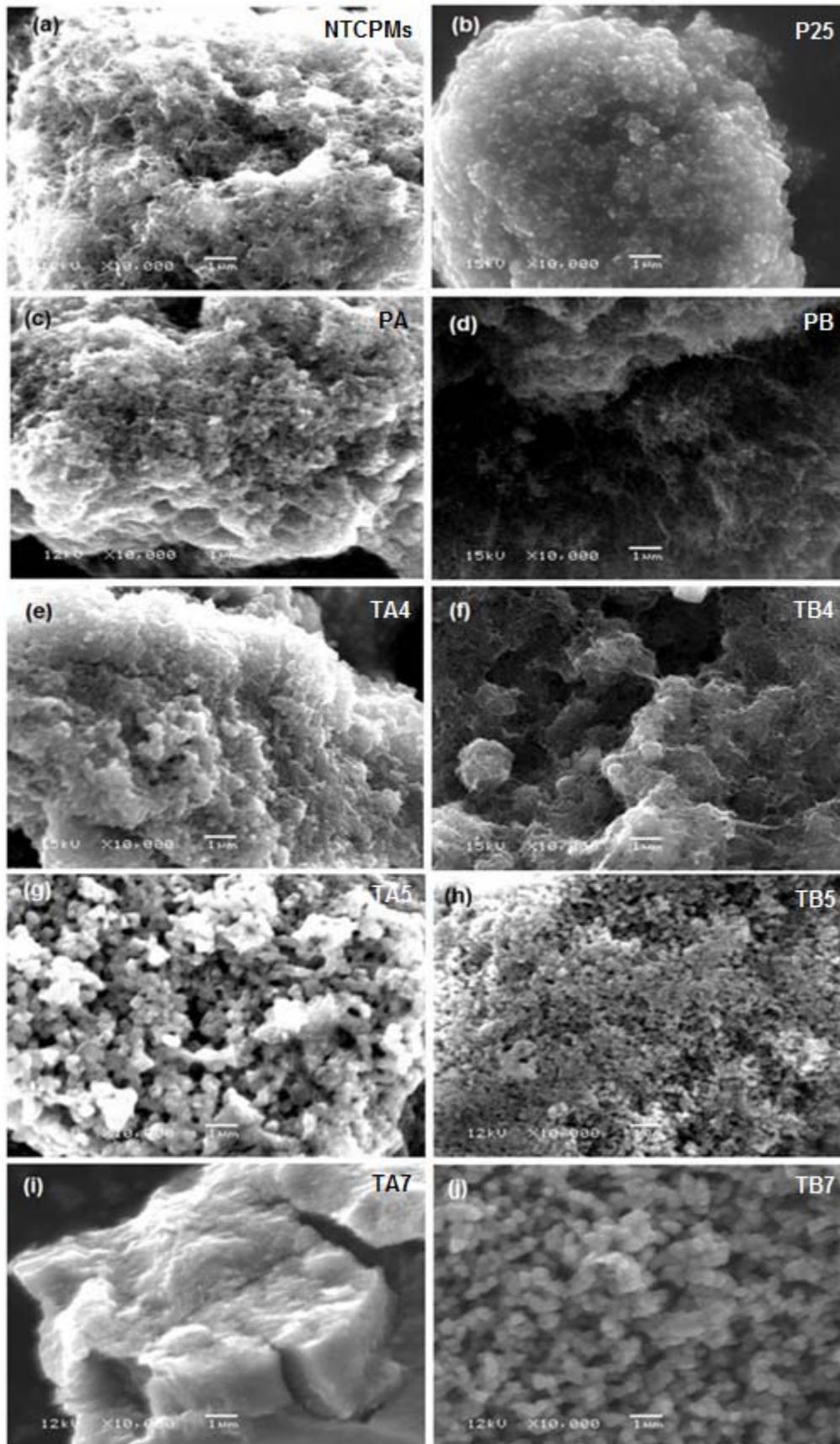


Figura 6.8 – Imagens por MEV das amostras: (a) NTCPMs; (b) P25; (c) PA; (d) PB; (e) TA4; (f) TB4; (g) TA5; (h) TB5; (i) TA7 e (j) TB7. Magnificação: 10.000x.

A amostra da Figura 6.8b refere-se ao P25, onde é possível observar a partículas esféricas e aglomeradas, livres da modificação por NTCs. Entretanto, nas amostras TA5 (Figura 6.8g), TB5 (Figura 6.8h), TA7 (Figura 6.8i) e TB7 (Figura 6.8j), percebe-se a predominante presença de TiO_2 na superfície dos nanotubos, tornando a morfologia dessas amostras semelhante à amostra P25. A presença dos NTCPMs nos nanocompósitos tende a evitar a aglomeração das partículas de TiO_2 , e aumentar a área de superfície^{14,50}.

Por outro lado, as amostras obtidas a partir do composto orgânico, *TTP*, e posteriormente sinterizadas a elevadas temperaturas, como no caso das amostras TA7 e TB7, representadas na Figura 6.8i e Figura 6.8j respectivamente, cuja temperatura promoveu a oxidação dos nanotubos contidos em suas matrizes, apresentam aglomerações e agregados mais extensos quando comparadas às amostras que contêm mais nanotubos em suas matrizes, como as amostras PA e TA4, conforme a Figura 6.8c e Figura 6.8e, respectivamente.

O tratamento térmico e a melhor interação do TiO_2 com a superfície do nanotubo foi responsável pela formação de agregados mais densos de partículas de TiO_2 , conforme mostra a Figura 6.8i (amostra TA7) quando comparada ao seu par TB7 (Figura 6.8j). Isto sugere que o meio alcalino a partir do qual foi obtida a amostra TB7 promove maior separação entre as estruturas ligadas ao TiO_2 , quando comparada a amostra TA7, tratada termicamente a mesma temperatura, porém obtida a partir do meio ácido, e desta forma morfologicamente distinta.

Uma maior atividade fotocatalítica pode ser esperada para uma distribuição homogênea de NTCPMs entre agregados de TiO_2 . Alguns autores associam esse desempenho à distribuição homogênea de NTCs, o que otimiza a sensibilização da energia para melhorar a eficiência quântica e a transferência de carga⁹⁰.

As Figura 6.9a e Figura 6.9b apresentam NTCPMs (Baytubes[®]). A partir da Figura 6.9b, é possível observar as paredes múltiplas do nanotubo e diâmetros externos em cerca de 12 nm. As Figura 6.10, Figura 6.11 e Figura 6.12 apresentam as micrografias do nanocompósito PA, pelas quais não é possível visualizar partículas de titânia absorvidas na superfície dos NTCPMs. Deve-se ressaltar que o tamanho médio das partículas de titânia é cerca de 30 nm, relativamente maiores do que o diâmetro dos nanotubos.

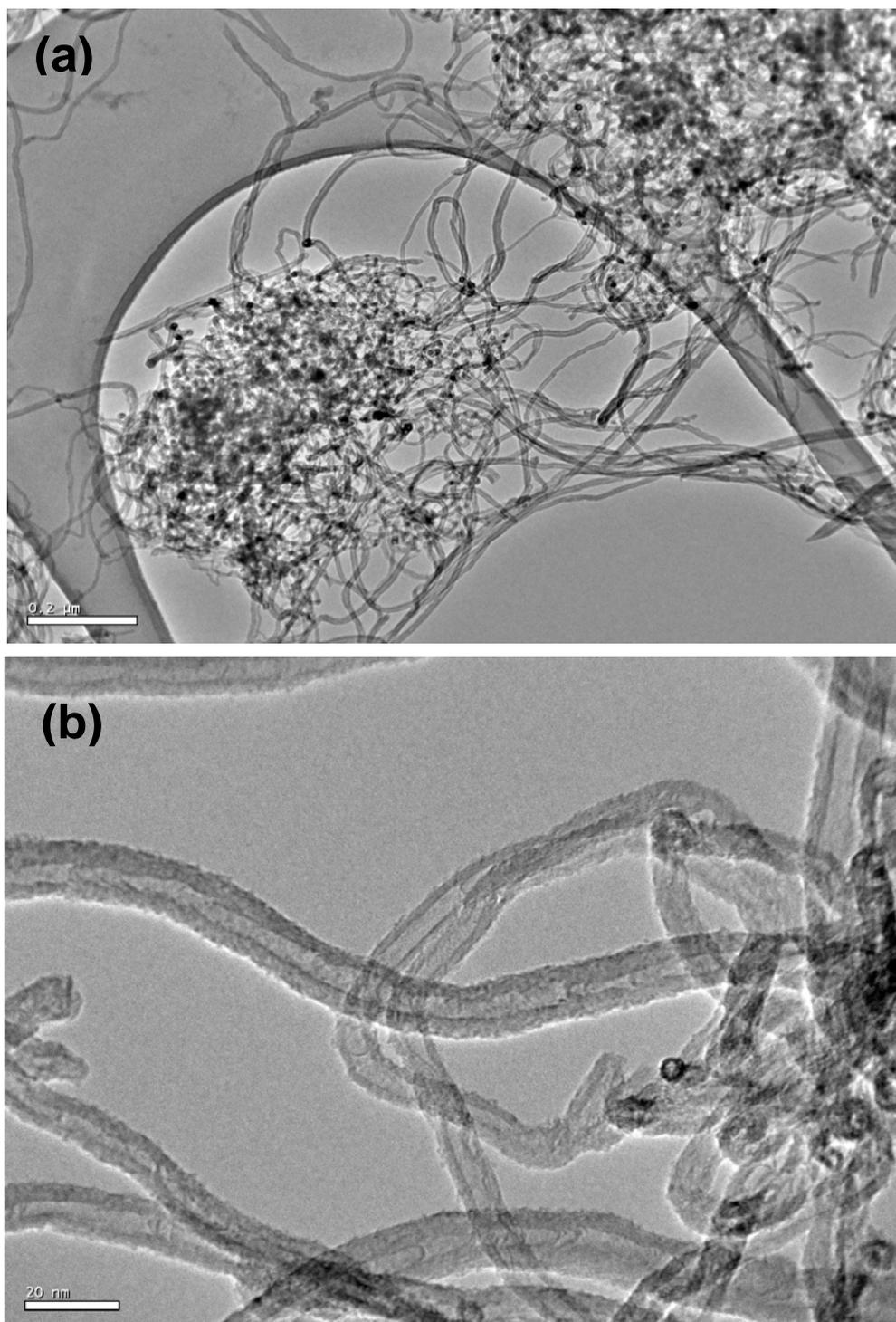


Figura 6.9 – Imagens por MET dos NTCPMs (Baytubes®) com diferentes magnificações.

Os planos cristalográficos do TiO_2 podem ser observados na Figura 6.12. Isto sugere a presença da fase cristalina do TiO_2 . Recorrendo à análise de DRX da mesma amostra (Figura 6.3), é possível fazer uma associação da menor cristalinidade indicada pelo difratograma com uma maior descontinuidade da estrutura cristalina de titânia provocada pela presença dos nanotubos de carbono.

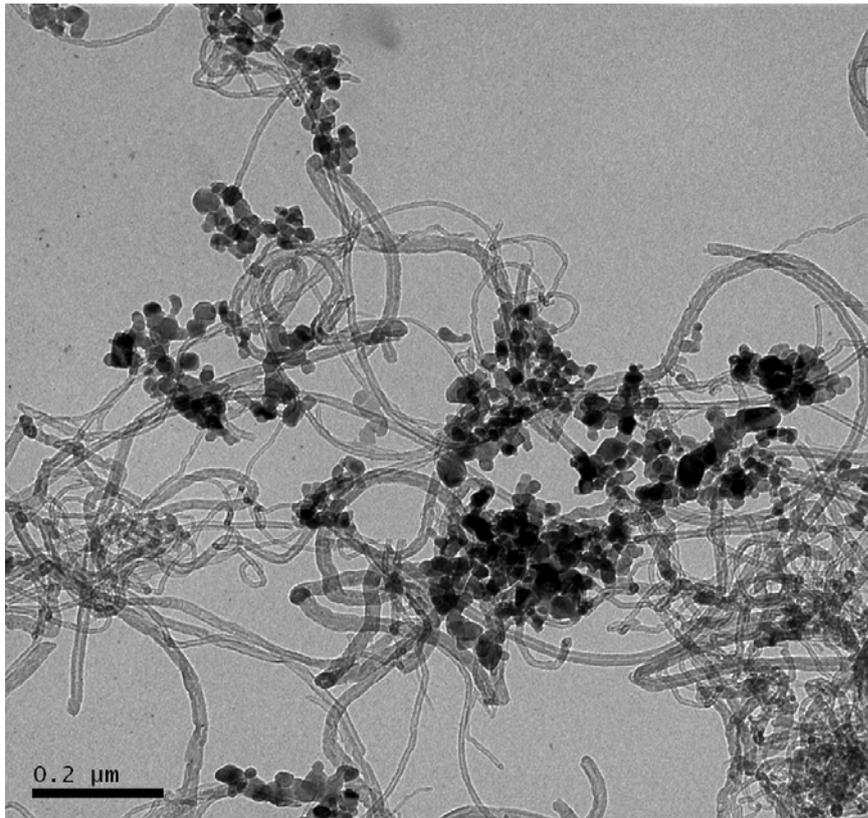


Figura 6.10 – Imagens por MET do nanocompósito PA em magnificação de 100.000x.

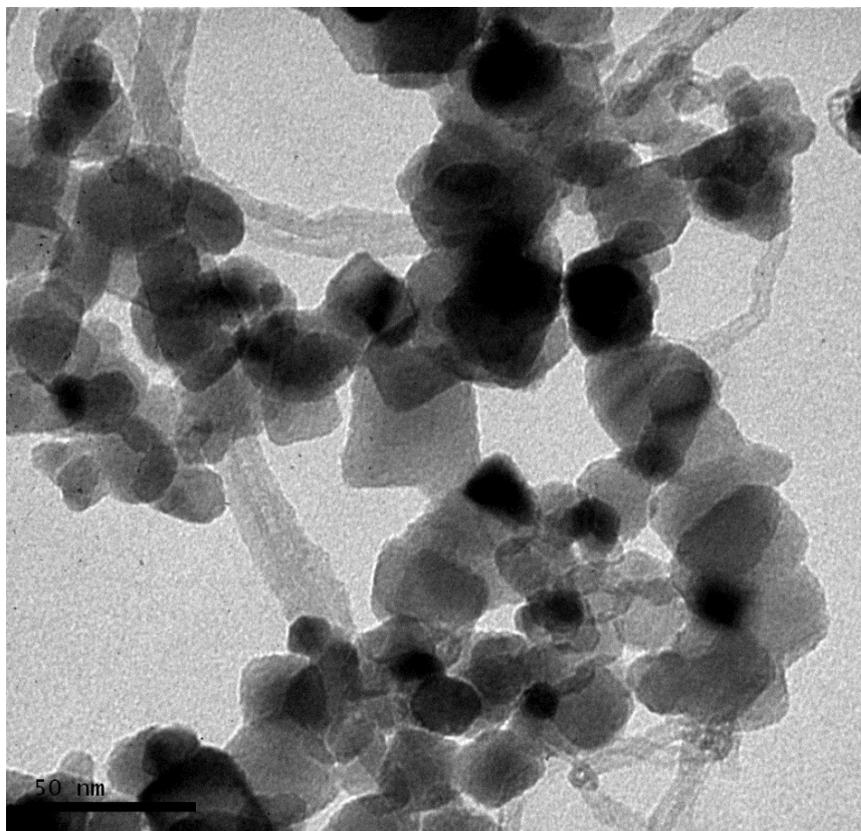


Figura 6.11 – Imagens por MET do nanocompósito PA em magnificação de 500.000x.

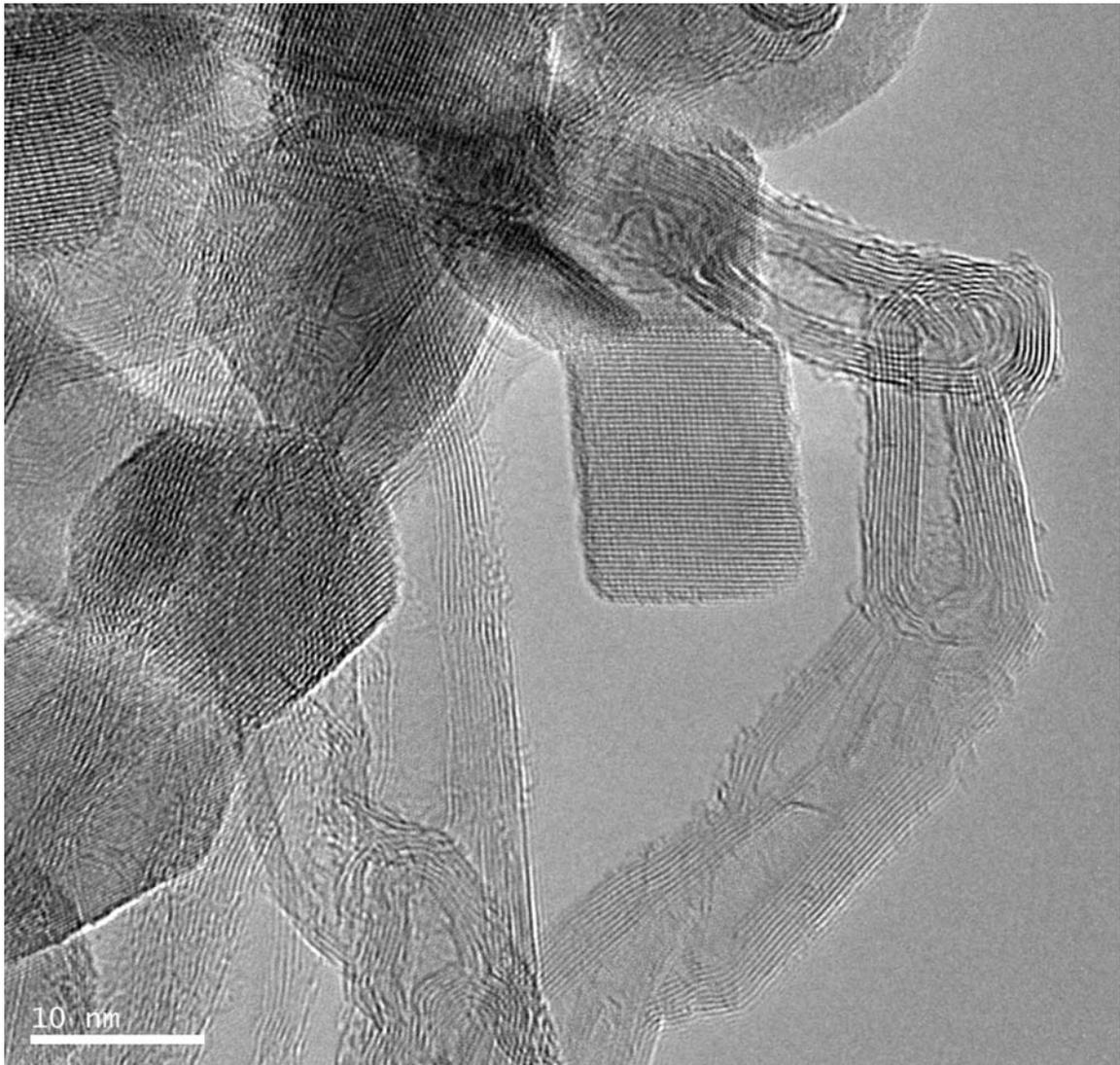


Figura 6.12 – Imagens por MET do nanocompósito PA em magnificação de 2.500.000x.

Assim, os NTCPM desfavoreceriam a observação da cristalinidade, sem impedir a formação de fases cristalinas. Além disso, para a amostra PA espera-se apenas a presença de interações físicas entre as estruturas de TiO_2 (como forças de van der Waals) e nanotubo, pois não deve haver ocorrido reação de ligação química nesta amostra, obtida apenas com a mistura física de precursores.

O meio ácido a partir do qual se obteve as amostras PA (Figura 6.10) e TA5 (Figura 6.13 e Figura 6.14) parece ter contribuído para uma distribuição mais uniforme de TiO_2 no compósito, quando comparada à amostra TB4, obtida em pH alcalino (Figura 6.15) a partir da qual observa-se maior aglomeração das partículas de TiO_2 .

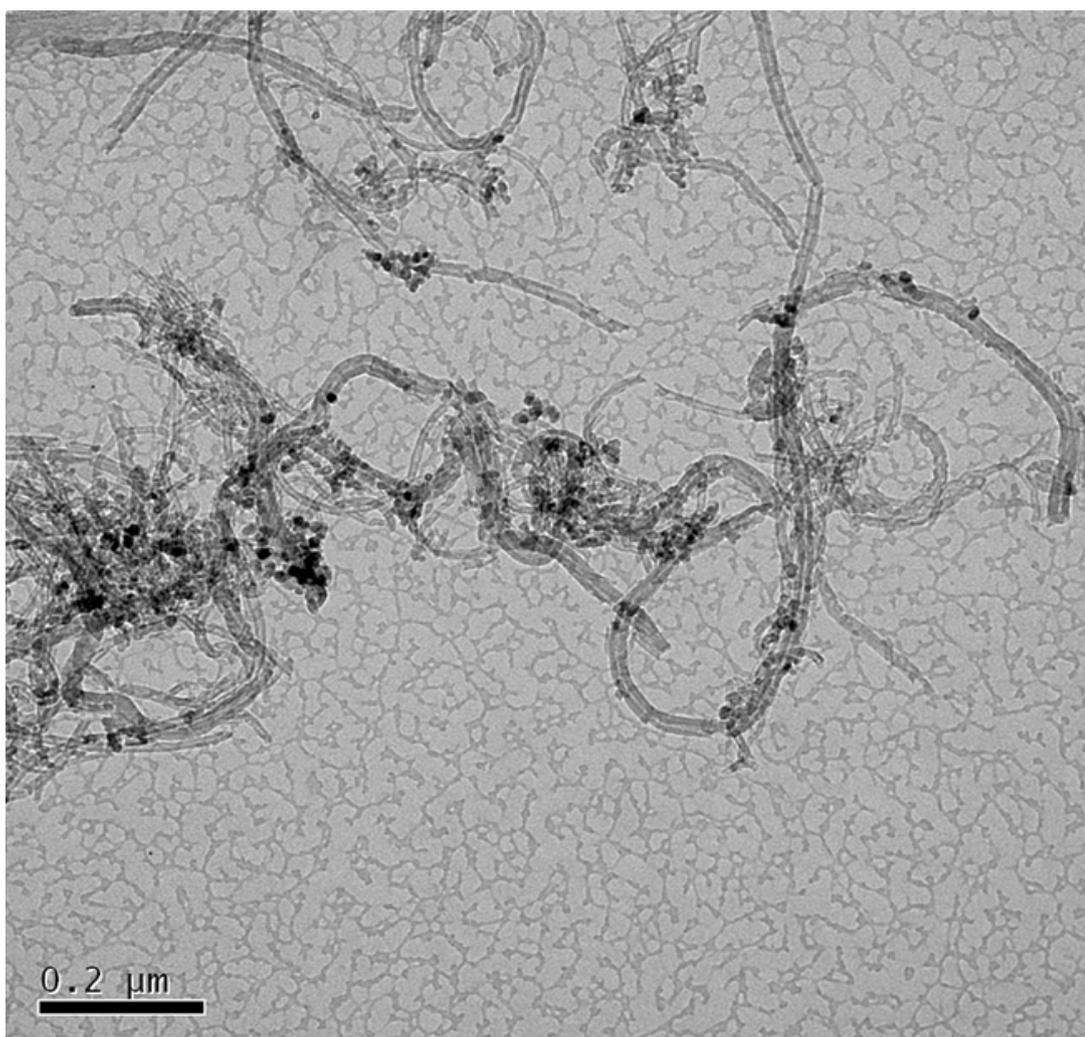


Figura 6.13 – Imagens por MET do nanocompósito TA5 em magnificação de 100.000x.

A Figura 6.16 apresenta uma imagem por MET da amostra PB, também obtida em meio alcalino, pela qual se pode observar uma similaridade entre o tamanho médio de partícula do TiO_2 e do NTCPM, a exemplo da amostra PA da Figura 6.12.

O tamanho médio de partícula na amostra TA5 é em média 15 nm, mais compatível com diâmetro do nanotubo, quando comparado ao tamanho médio das partículas de TiO_2 na amostra PA. Além disso, a imagem por MET sugere uma maior proximidade entre as partículas de TiO_2 e NTCPMs, devido possivelmente às reações de ligação químicas oriundas do tratamento térmico, conforme sugerido na análise de infravermelho (Figura 6.6), e uma melhor dispersão das partículas sobre o nanotubo.

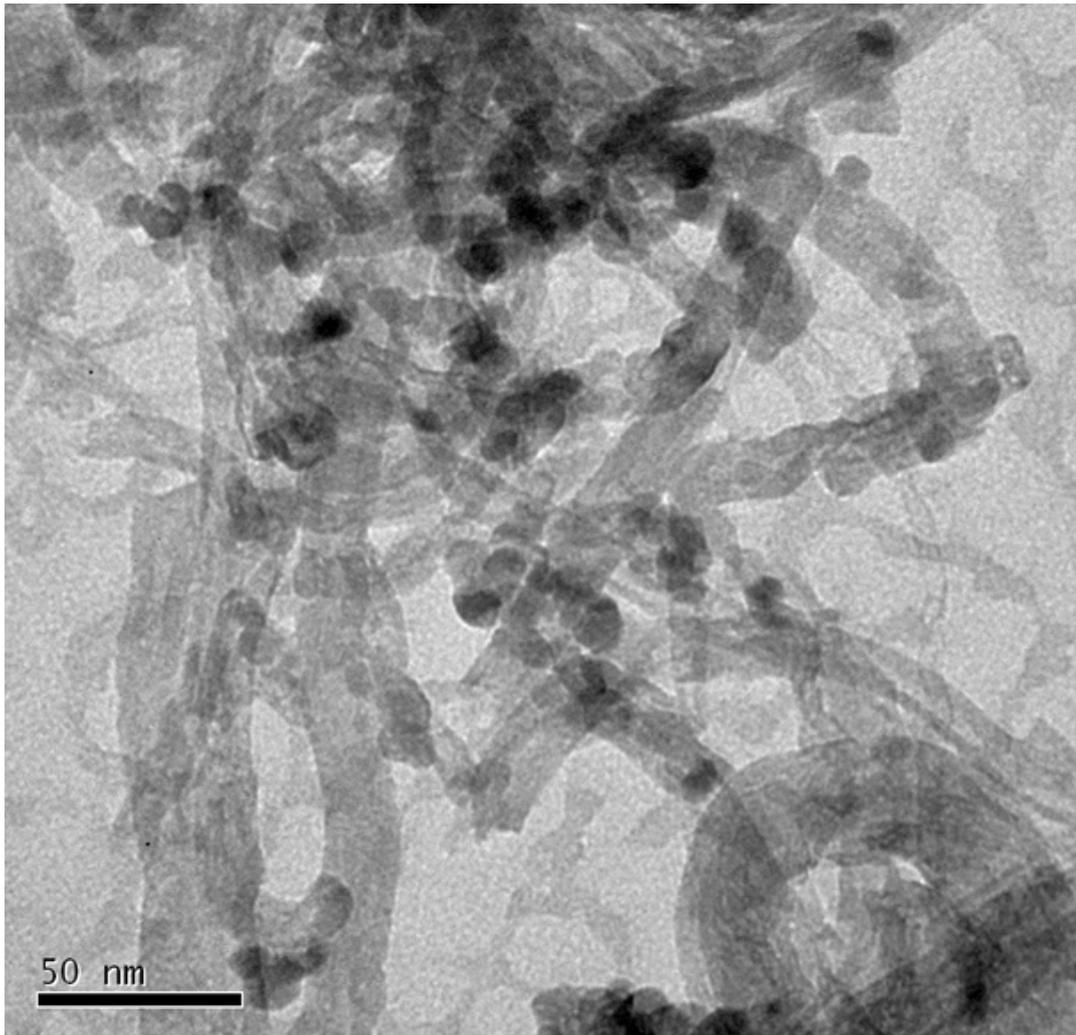


Figura 6.14 – Imagens por MET do nanocompósito TA5 em magnificação de 500.000x.

A partir da Figura 6.18 observa-se que algumas moléculas precursoras de TiO_2 , *TTP*, foram adsorvida e possivelmente reagiram com os grupos funcionais (especialmente carboxilas) na superfície do NTC, devido à oxidação promovida pelo ácido nítrico, e moléculas de água subsequentemente geradas a partir de uma reação de condensação⁵⁸. Deste modo, as moléculas permaneceram “ancoradas” na superfície dos nanotubos, formando um revestimento uniforme (Figura 6.17), porém sem cristalinidade de TiO_2 . Entretanto, após o tratamento térmico, possivelmente as moléculas de água geradas a partir da reação de condensação foram removidas, dando origem as partículas de TiO_2 sobre a superfície do nanotubo. Este resultado está de acordo com o obtido por Jiang *et al.*⁵⁸ ao obterem nanocompósitos NTCPM- TiO_2 a partir do processo de deposição por fase líquida, empregando titanato tetrabutílica como precursor de TiO_2 .

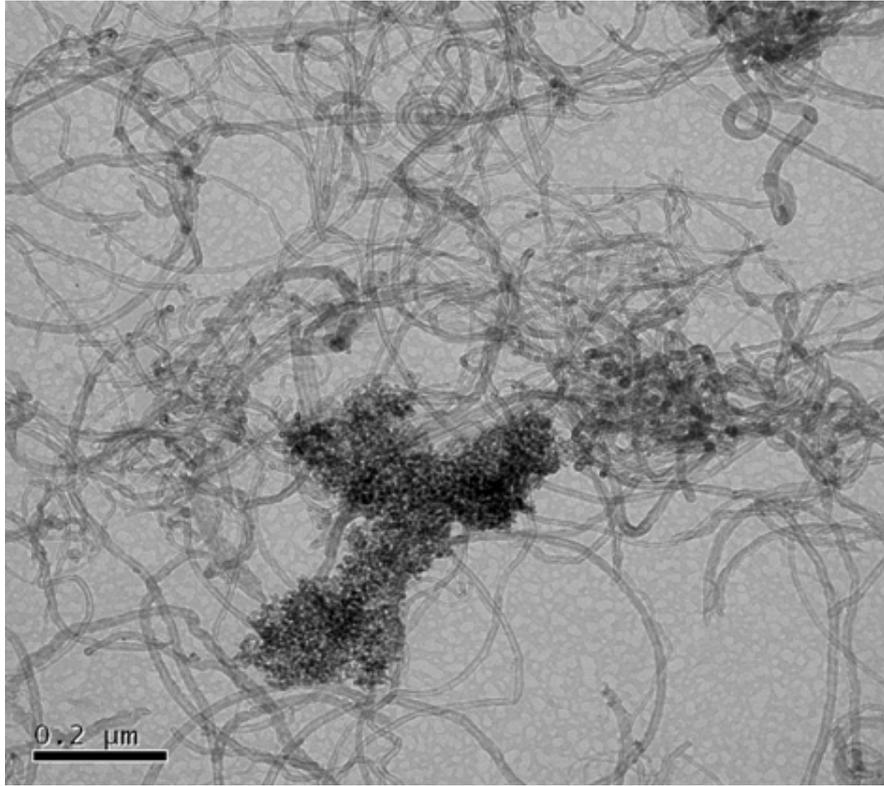


Figura 6.15 – Imagens por MET do nanocompósito TB4 em magnificações de 100.000x.

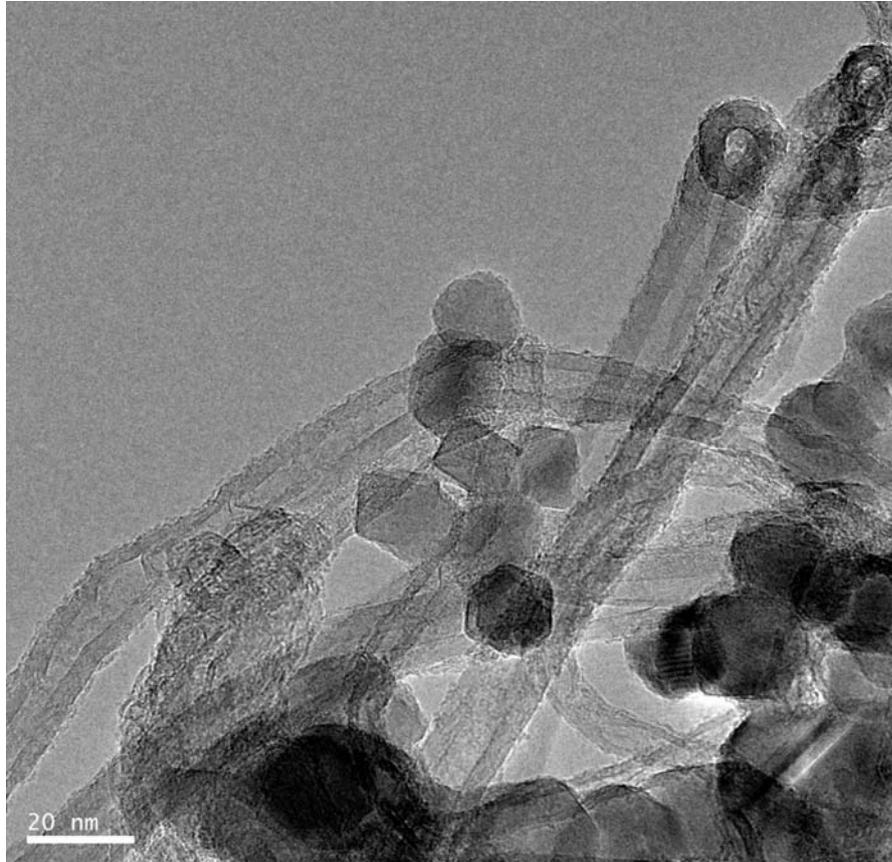


Figura 6.16 – Imagens por MET do nanocompósito PB em magnificação de 1.000.000x.

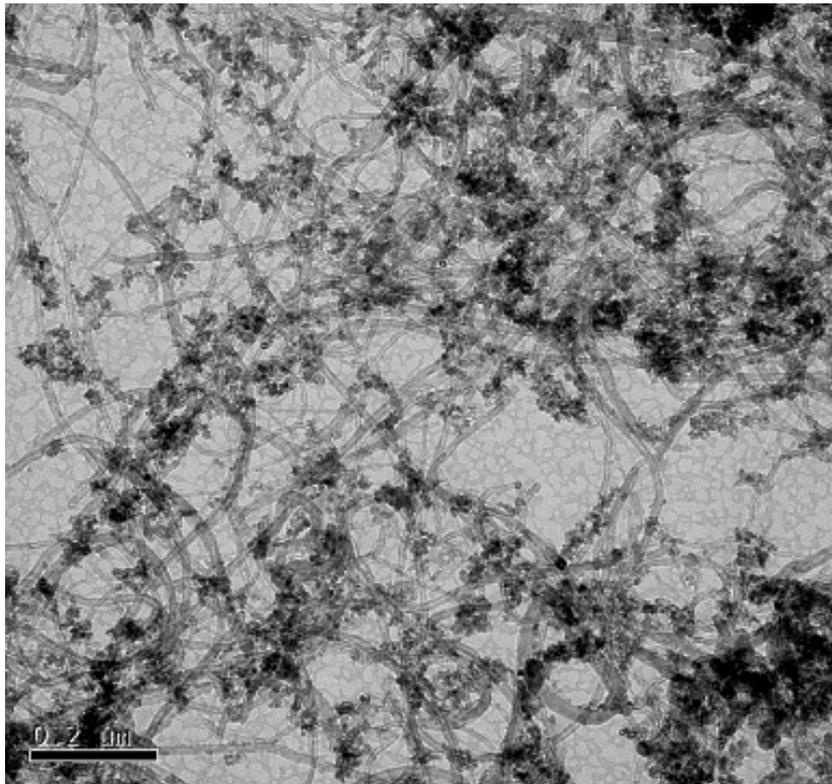


Figura 6.17 – Imagens por MET do NTCPM-TTP, obtida em meio ácido, em magnificações de 100.000x.

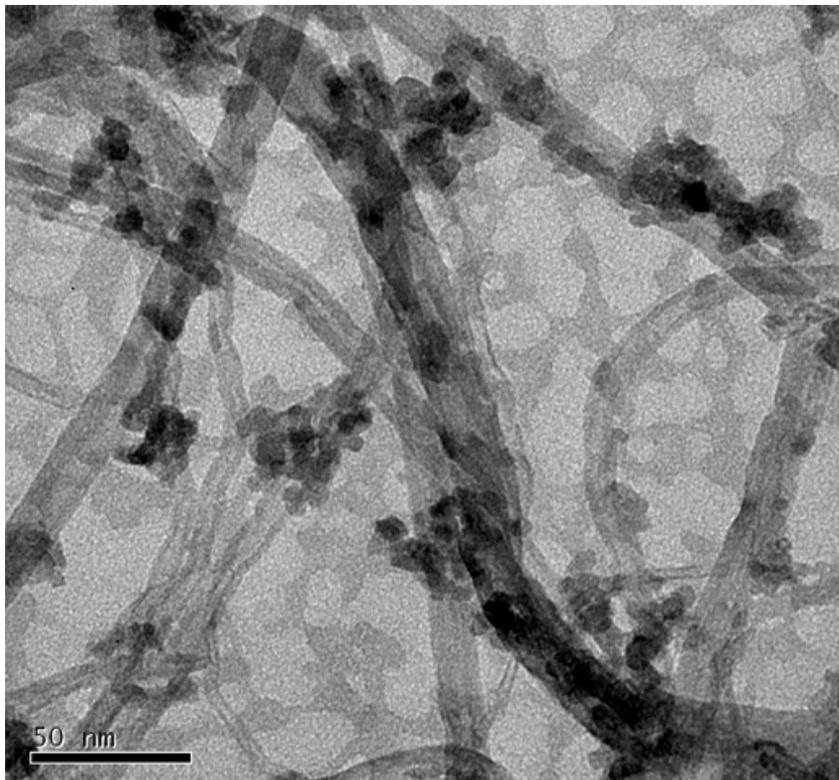


Figura 6.18 – Imagens por MET do NTCPM-TTP, obtida em meio ácido, em magnificações de 500.000x.

6.5 Área Superficial Específica dos Nanocompósitos NTCPMs-TiO₂

A Tabela 6.3 apresenta os valores para área superficial específica (S_{BET}) dos nanocompósitos NTCPMs-TiO₂ obtidos, bem como do NTCPM e do TiO₂ P25, utilizados na obtenção dos nanocompósitos. Os dados indicam que o tratamento térmico, assim como o pH do sistema líquido utilizado na obtenção dos nanocompósitos NTCPMs-TiO₂ em meio ácido e em meio básico, influenciou na sua área superficial. Na mesma Tabela 6.3, são listados os teores da massa de TiO₂ remanescente após tratamento térmico nos nanocompósitos obtidos tendo *TTP* como precursor.

Para ambos os meios (ácido e básico) empregados na obtenção dos nanocompósitos, o tratamento térmico propiciou tanto um aumento na área superficial à medida que a temperatura aumentou de 400 °C para 500 °C, como uma redução para as temperaturas de 600 °C e 700 °C.

Para as temperaturas menores (400 °C e 500 °C), o aumento da área superficial pode ser associado à liberação de material orgânico do precursor. Alguns autores^{52,91} sugerem, que a introdução de elevadas quantidades de NTCPMs nos nanocompósitos induzem um aumento em sua S_{BET} , e também levam a uma maior dispersão das partículas de TiO₂, por evitar a formação de agregados.

A redução da área superficial para as temperaturas maiores (600 °C e 700 °C) pode ser associada a dois fenômenos: (i) a sinterização das partículas de TiO₂, como processo natural na busca de um menor nível de energia livre, energia devido à área interfacial entre a partícula de TiO₂ e o meio em que se encontra; ii) a diminuição da quantidade de NTCPM presente na amostra, para temperaturas maiores. A área superficial dos NTCPM é de 225,49 m²/g.

A maior área superficial dos NTCPM também proporcionou uma maior área superficial para os nanocompósitos, quando comparados ao padrão P25, à exceção da amostra TB7, o que pode ser explicado pelas razões acima mencionadas, conforme obtido também por outros autores⁵¹. A amostra TB5 apresenta o maior valor entre as amostras sintetizadas (211,74 m²/g), enquanto a menor S_{BET} foi verificada para a amostra TA7 (17,30 m²/g).

Tabela 6.3 – Valores da área superficial específica (S_{BET}) dos nanocompósitos NTCPMs-TiO₂, NTCPM e P25.

Nome da amostra	Temperatura de tratamento térmico (°C)	S_{BET} (m ² /g)	Massa de TiO ₂ (%)
PA	---	63,78	44,75
PB	---	143,27	39,94
TA4	400	122,27	51,95
TB4	400	181,18	59,07
TA5	500	194,00	56,92
TB5	500	211,74	52,27
TA6	600	150,85	97,51
TB6	600	158,49	95,13
TA7	700	17,30	95,95
TB7	700	34,44	97,58
P25	---	68,07	98,50
NTCPM	---	225,49	---

Deve-se também mencionar que a S_{BET} medida para o TiO₂ comercial - P25, foi de 68,07 m²/g, maior do que aquela informada pelo fornecedor (35,9 m²/g). Esta discrepância pode ser imputada a sutis diferenças na composição do material e parâmetros intrínsecos da síntese.

Quanto à influência do pH dos meios (ácidos e básicos) empregados na obtenção dos nanocompósitos, a Figura 6.19 apresenta um comparativo entre a área superficial específica dos nanocompósitos NTCPMs-TiO₂ obtidos em cada meio.

Observa-se uma redução da área superficial específica nas amostras preparadas em meio ácido, o que pode ser devido a uma menor presença de NTCPM nesses nanocompósitos, como consequência de uma menor interação entre TiO₂ e NTCPM. Outros autores sugerem um bloqueio dos microporos dos NTCs pela camada do óxido⁵⁰, o que não foi investigado neste trabalho. Os nanocompósitos obtidos a partir do *TTP*, em geral, apresentaram S_{BET} com valores superiores quando comparados a valores reportados por autores com trabalhos semelhantes^{26,45,51,70}.

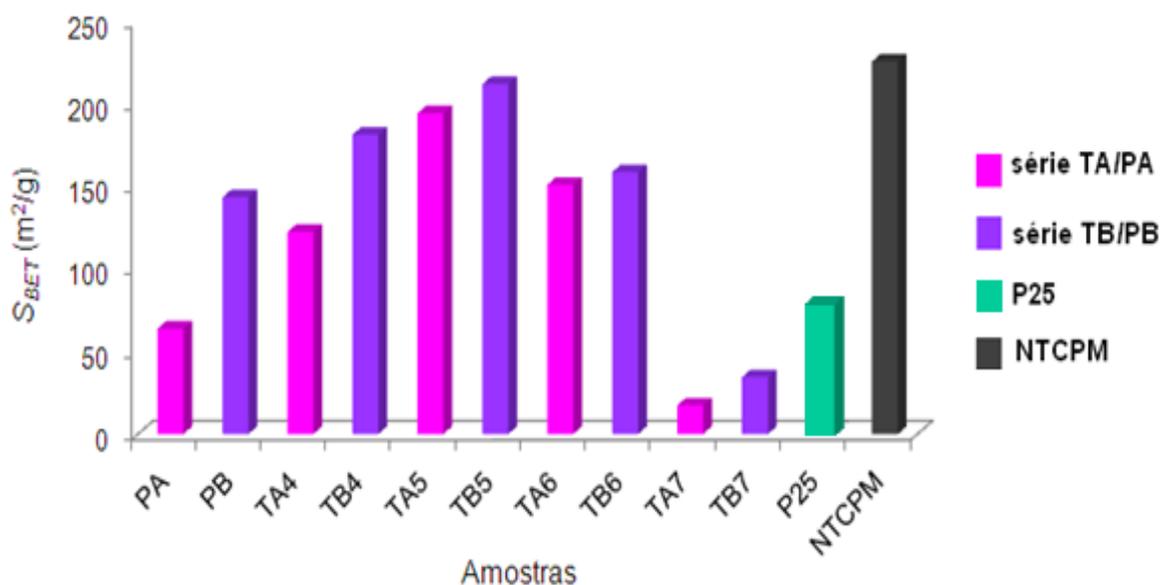


Figura 6.19 – Área superficial específica dos nanocompósitos sintetizados em meio ácido e em meio básico, do TiO₂ P25 e do NTCPM.

6.6 Atividade Fotocatalítica dos Nanocompósitos NTCPMs-TiO₂

A Figura 6.20 apresenta a degradação do corante AM em solução sob radiação UV, sem a presença dos nanocompósitos catalisadores. Observa-se que 9% do corante foi degradado durante os 80 min de exposição à radiação UV. A Figura 6.21, Figura 6.22, Figura 6.23, Figura 6.24, Figura 6.25 e Figura 6.26 apresentam os resultados da atividade fotocatalítica dos nanocompósitos NTCPM-TiO₂, obtidos neste trabalho.

A atividade fotocatalítica ocorre após a absorção da luz UV pelas moléculas de AM, que liberam então um elétron para a banda de condução do TiO₂, onde este é capturado e adsorvido pela superfície O₂ para formar O₂^{•-}. Os radicais aniônicos³⁵ do corante são degradados pelo O₂^{•-}.

A Tabela 6.4 apresenta a quantidade calculada de massa de TiO₂ nos nanocompósitos fotocatalisadores NTCPM-TiO₂ empregados na fotocatalise neste trabalho. Estas quantidades de massa foram calculadas com base na Tabela 6.2, a partir da qual se utilizou para efeitos de cálculo a massa remanescente da análise térmica.

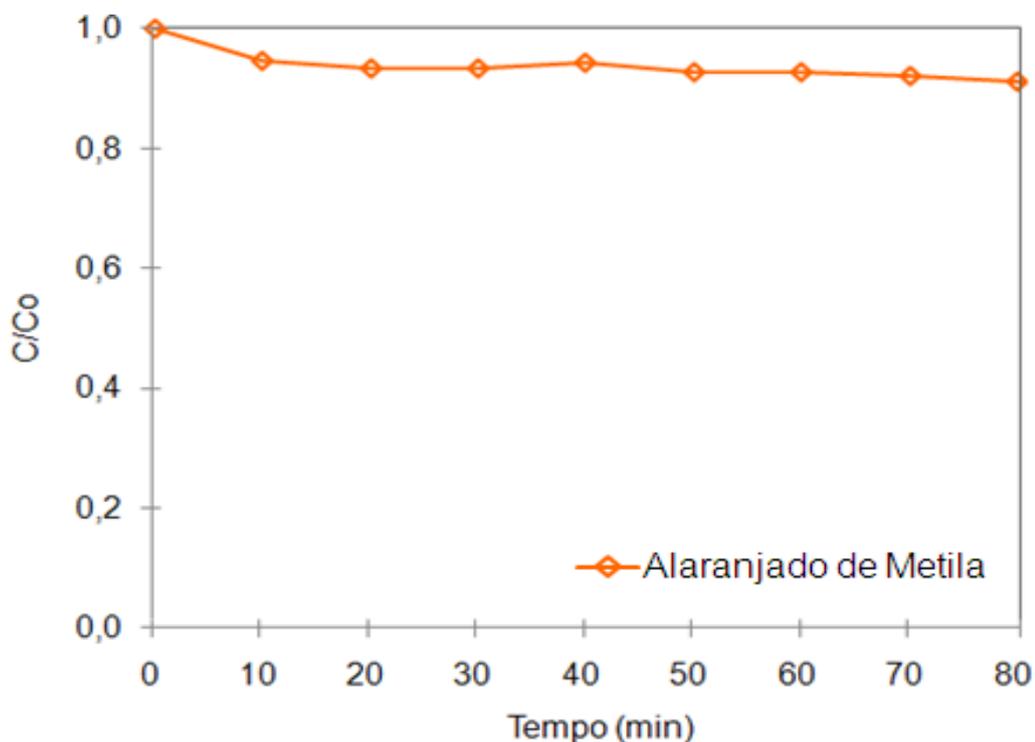


Figura 6.20 – Degradação do corante alaranjado de metila (AM) em solução sob radiação UV.

Tabela 6.4 – Massa de TiO₂ nos nanocompósitos NTCPMs-TiO₂ em função da concentração de catalisador empregada na fotocatalise do corante AM.

Amostra	Massa de TiO₂ (g) em 0,025 g (0,2g/L)*	Massa de TiO₂ (g) em 0,05 g (0,4g/L)*	Massa de TiO₂ (g) em 0,1 g (0,8g/L)*
PA	0,011	0,022	0,045
PB	0,010	0,020	0,040
TA4	0,013	0,026	0,052
TB4	0,015	0,030	0,060
TA5	0,014	0,028	0,057
TB5	0,013	0,026	0,052
TA6	0,024	0,049	0,097
TB6	0,023	0,047	0,095
TA7	0,024	0,048	0,096
TB7	0,024	0,049	0,097

* concentração do catalisador em solução com corante em 125 mL.

A partir da Figura 6.22, observa-se que o padrão P25 ao término de 80 min, apresentou uma atividade fotocatalítica maior do que as amostras, PA e PB. Entretanto, a amostra PA reduziu 75% a concentração do corante AM em solução,

enquanto a P25 reduziu 78%. No entanto, a massa de TiO_2 presente na amostra PA é apenas 44% da massa de TiO_2 contida na P25.

Os NTCPMs, devido a sua maior área de superfície específica quando comparada às dos nanocompósitos PA e PB, podem proporcionar uma maior capacidade de adsorção do corante⁹. Entretanto, a concentração de nanotubos de carbono na solução pode estar abaixo da capacidade de adsorção total do corante durante os 80 min. Este fenômeno poderia explicar os resultados da Figura 6.21, pela qual não se observa nenhuma atividade ou adsorção do corante pelos nanocompósitos NTCPM- TiO_2 .

Na Figura 6.23, observa-se que as amostras obtidas em meio ácido obtiveram maior atividade fotocatalítica em relação às amostras obtidas em meio alcalino. A amostra TA5 degradou 38% do corante, sendo a mais ativa entre as amostras preparadas a partir do *TTP* em pH ácido. Este resultado pode estar associado a sua maior área de superfície específica e também às fases e estrutura do TiO_2 , enquanto a amostra PA (Figura 6.24), com a mesma concentração (0,4 g/L) da amostra TA5, degradou 78% do corante. Entretanto, a amostra PA contém menor massa de TiO_2 quando comparada com a da TA5 (Tabela 6.4), mostrando-se nesta concentração a mais ativa dentre todos os nanocompósitos. No entanto, comparada à amostra P25, a qual degrada o corante em 50min, a amostra TA5 apresenta-se menos ativa. Porém, neste caso, deve-se considerar que a amostra TA5 contém apenas 56% da massa de TiO_2 contida no P25.

Maiores quantidades de NTCPMs podem causar a dispersão de luz, conduzindo a uma diminuição da fotoeficiência do processo^{85,92}. Este fenômeno, auxiliado pelo fenômeno da adsorção, explicaria o comportamento das amostras, cujas atividades fotocatalíticas são apresentadas nas Figuras 6.25 e Figura 6.26. Morales *et al*⁶³. sugerem que uma baixa concentração de nanotubos possa favorecer o transporte de elétrons, enquanto uma elevada concentração pode bloquear a luz, impedindo que esta atinja o corante. Contudo pode-se sugerir que concentrações muito baixas, ou críticas, podem não proporcionar energia suficiente para o início do transporte eletrônico. Isto auxilia na análise do resultado encontrado na Figura 6.21.

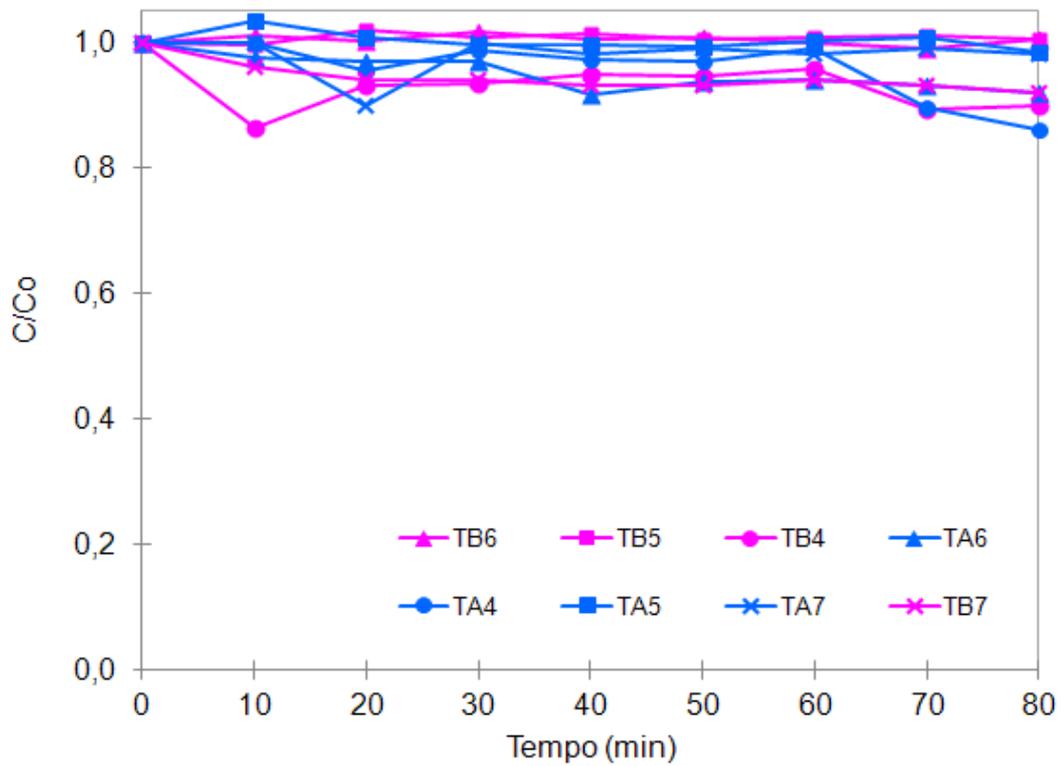


Figura 6.21 – Atividade fotocatalítica dos nanocompósitos NTCPM-TiO₂ obtidos a partir do TTP, na quantidade de 0,025 g em solução de AM sob pH 7.

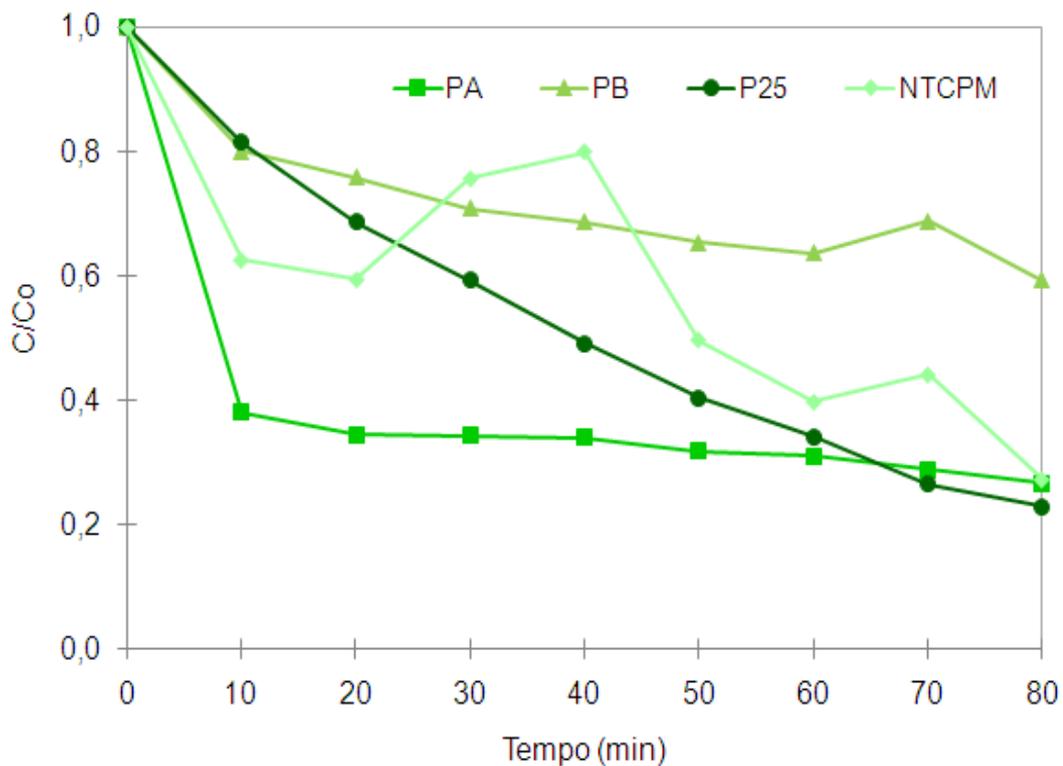


Figura 6.22 – Atividade fotocatalítica dos nanocompósitos ácidos e alcalinos obtidos a partir do P25, incluindo o padrão P25, na quantidade de 0,025 g em solução de AM sob pH 7.

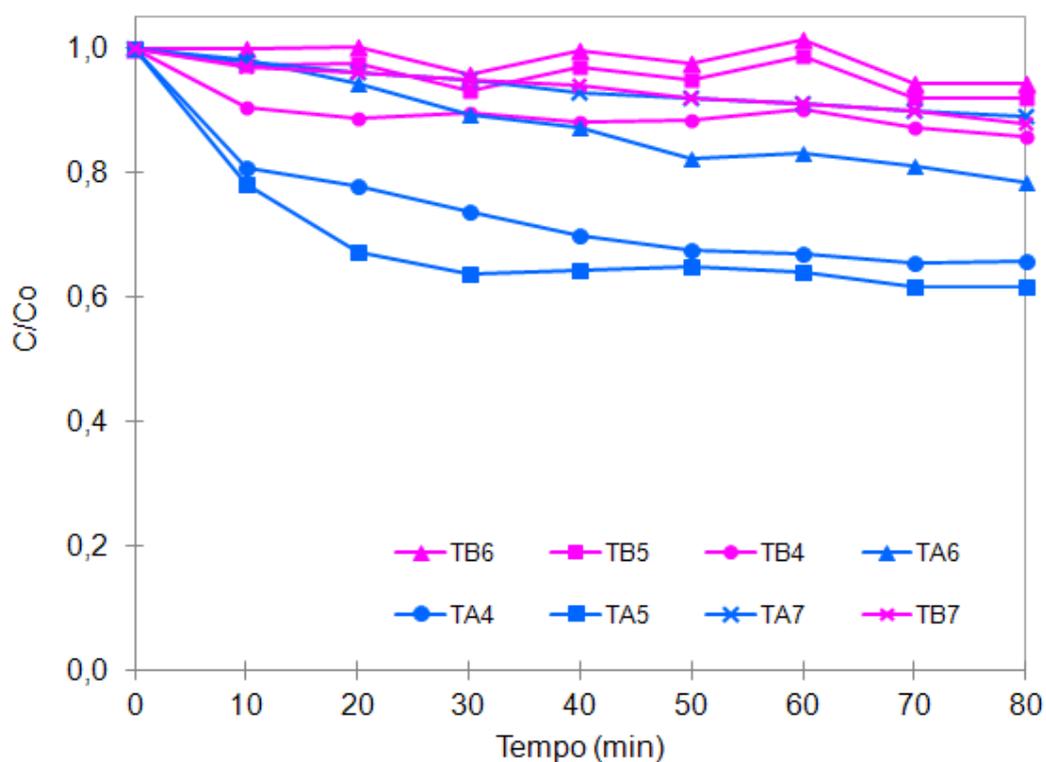


Figura 6.23 – Atividade fotocatalítica dos nanocompósitos ácidos e alcalinos obtidos a partir do *TTP*, na quantidade de 0,05 g em solução de AM sob pH 7.

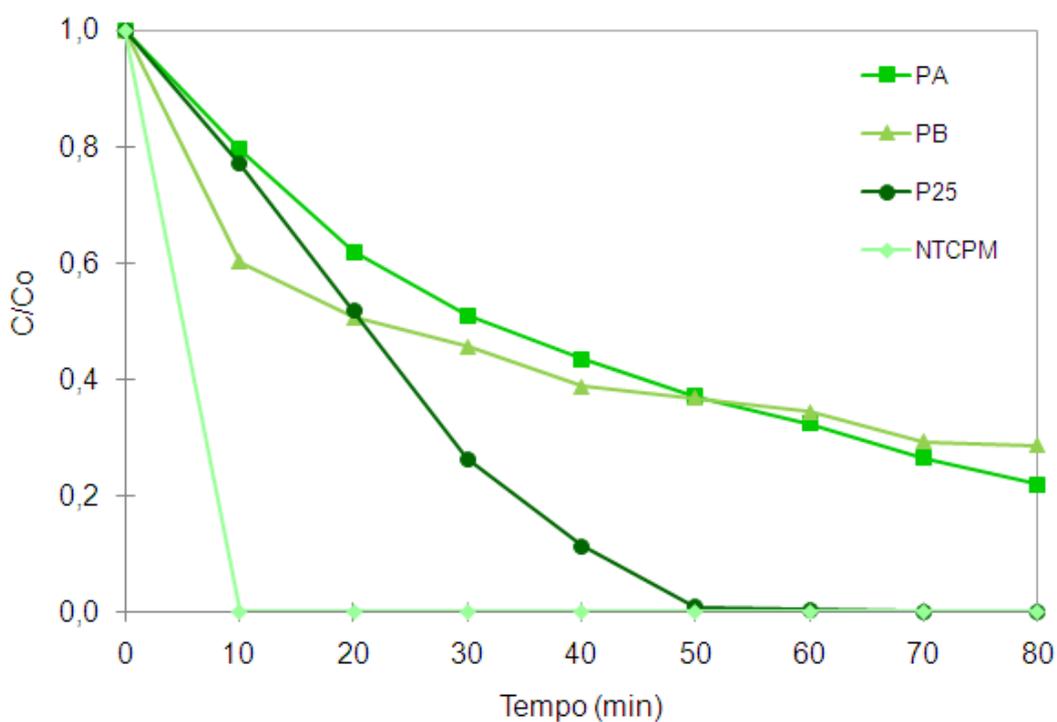


Figura 6.24 – Atividade fotocatalítica dos nanocompósitos NTCPMs-TiO₂ obtidos a partir do P25, na quantidade de 0,05 g em solução de AM sob pH 7.

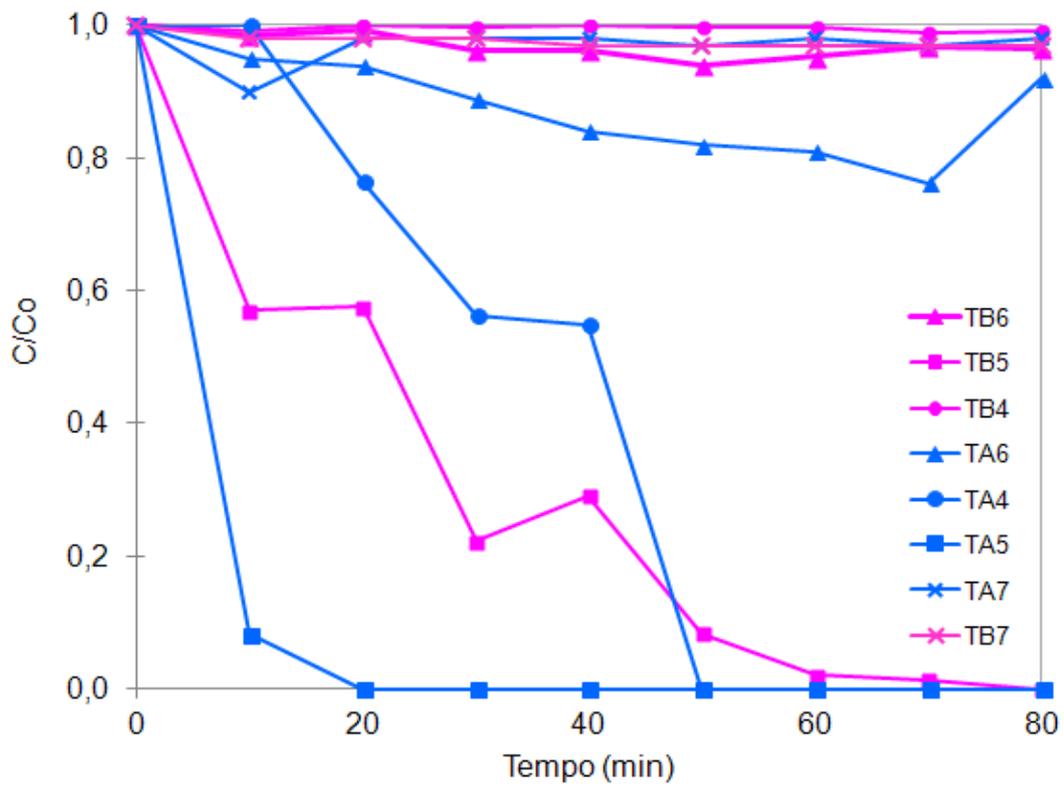


Figura 6.25 – Atividade fotocatalítica dos nanocompósitos NTCPM-TiO₂ obtidos a partir do TTP, na quantidade de 0,1 g em solução de AM sob pH 7.

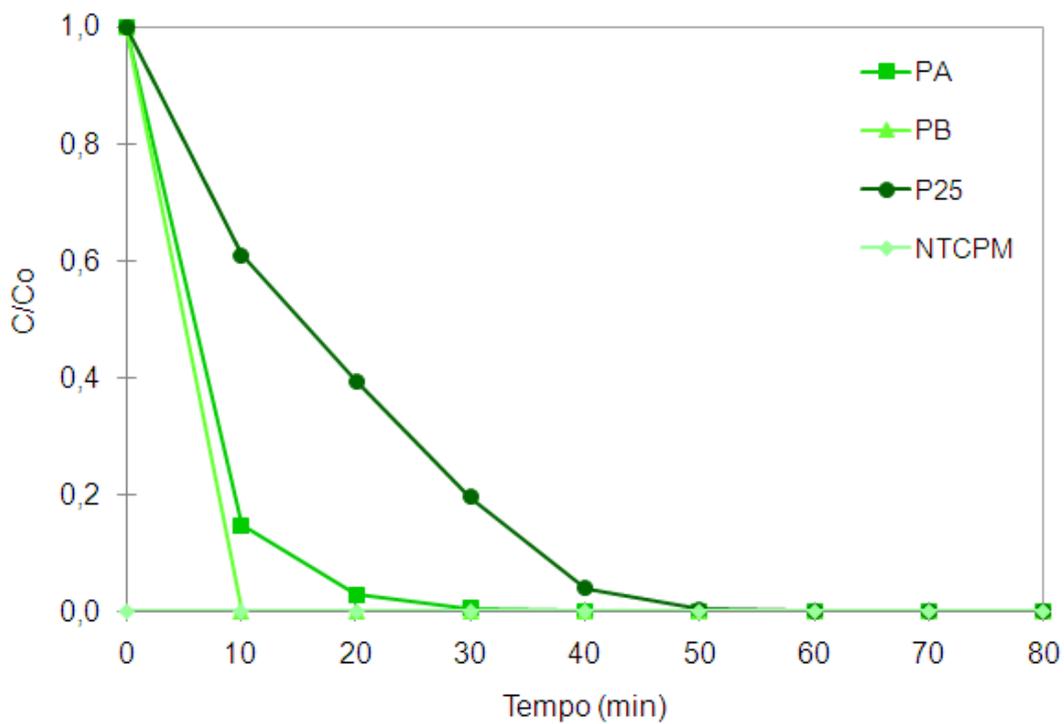


Figura 6.26 – Atividade fotocatalítica dos nanocompósitos NTCPM-TiO₂ obtidos a partir do P25, na quantidade de 0,1 g em solução de AM sob pH 7.

Na Figura 6.26, observa-se que a P25 também reduz a concentração do corante após 50 min de exposição UV, de modo similar à da Figura 6.24. Porém, a amostra PA reduz a praticamente zero a concentração do corante após 40 min, ainda que tendo apenas 45% da massa de TiO₂ (0,045 g) contida na P25 (0,1 g). Este foi o melhor resultado em termos de redução da concentração de AM para concentração (0,8 g/L).

Alguns autores consideram que a interação entre NTCPMs e TiO₂ em materiais nanocompósitos depende não somente da carga de TiO₂, também de alguns aspectos, tais como o tamanho das partículas de TiO₂, composição da fase cristalina do TiO₂ e a química da superfície do nanocompósito⁷⁸. Pode-se acrescentar que a concentração de corante em solução e a quantidade de fotocatalisador utilizado pode ser objeto de ajustes, buscando uma melhor relação entre as massas presentes, tanto de um como de outro.

6.6.1 Efeito da adsorção na atividade fotocatalítica dos nanocompósitos NTCPMs-TiO₂

Estudos utilizando suspensões de NTCs-TiO₂ têm sugerido que a função dos NTCs no nanocompósito pode ser atribuída a três mecanismos distintos: (i) NTCs podem atuar como um meio de dispersão de nanopartículas de TiO₂; (ii) NTCs podem agir como um co-adsorvente, ou (iii) NTCs agem como um fotossensibilizador. O primeiro mecanismo é mais significativo quando as partículas de TiO₂ são geradas simultaneamente, durante a síntese do nanocompósito. Neste caso, os grupos químicos na superfície do NTC podem agir como pontos de ancoragem para as nanopartículas TiO₂⁹³.

O efeito da adsorção sobre a atividade fotocatalítica dos nanocompósitos foi avaliada pelo mesmo espectrofotômetro utilizado para medição fotocatalítica com $\lambda=465$ nm. As amostras foram testadas em solução de AM na presença dos catalisadores NTCPMs-TiO₂ e permaneceram por um período total de 100 min em ambiente escuro. Alíquotas dessa solução foram colhidas ao longo desse tempo, a cada 20 min, no intuito de averiguar a capacidade de adsorção do corante sem a presença de luz UV.

A Figura 6.27 representa a análise de adsorção realizada com as amostras TB4 e TB6, as quais não apresentaram atividade fotocatalítica sob luz UV. A

adsorbância observada pela amostra TB4 foi de aproximadamente 15% após 100 min. Isso pode ser atribuído à grande superfície do catalisador TB4, notoriamente devido à presença de NTCPMs (Tabela 6.3) e à menor temperatura do tratamento térmico, resultando em maior área superficial final (181,18 m²/g).

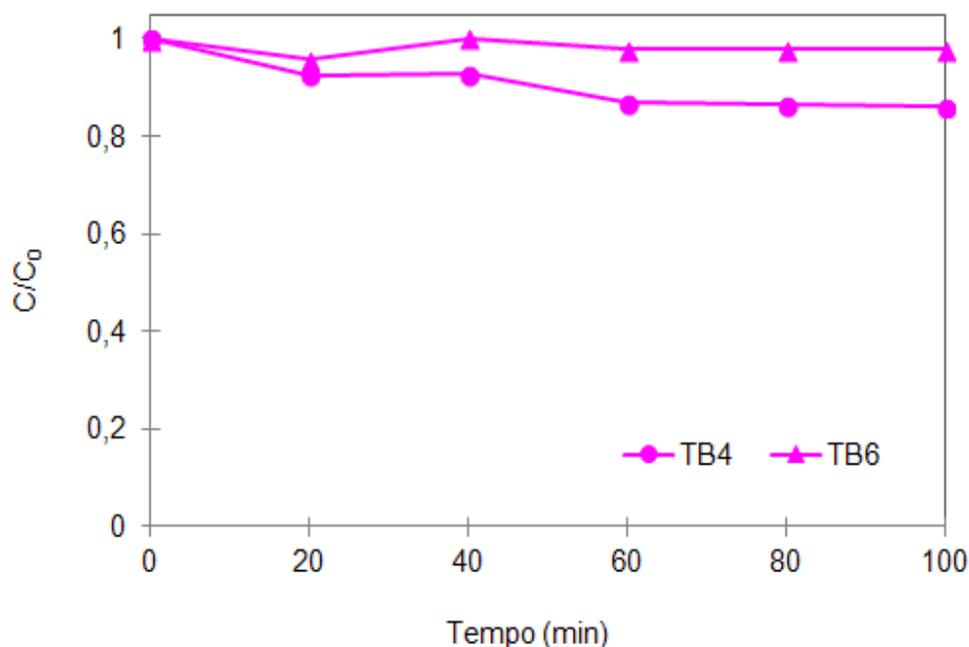


Figura 6.27 – Adsorbância das amostras TB4 e TB6, mantidas em ambiente escuro por 100 min e avaliadas quanto à sua capacidade de adsorção.

Como era de esperar, a área superficial específica deve influenciar significativamente a adsorção. De fato, a amostra TB6 com S_{BET} de 158,49 m²/g levou a uma menor concentração de AM em solução. Assim, pode-se supor que amostra TB6 não apresentou atividade fotocatalítica, sendo os resultados apresentados nas Figura 6.21, Figura 6.22 e Figura 6.23, apenas devido à adsorção do AM sobre a superfície do nanocompósito.

A Figura 6.28 apresenta a adsorção dos NTCPMs em quantidade de 0,028 g em 125 ml de AM durante 80 min no escuro. Essa quantidade de nanotubos de carbono é igual à massa carbonácea calculada a partir da Tabela 6.2 para as amostras PA e PB. Os dados obtidos indicam o efeito da presença de NTCPMs durante o contato com a solução de AM, sendo então superior às amostras TB4 e TB6, reputados apenas à adsorção.

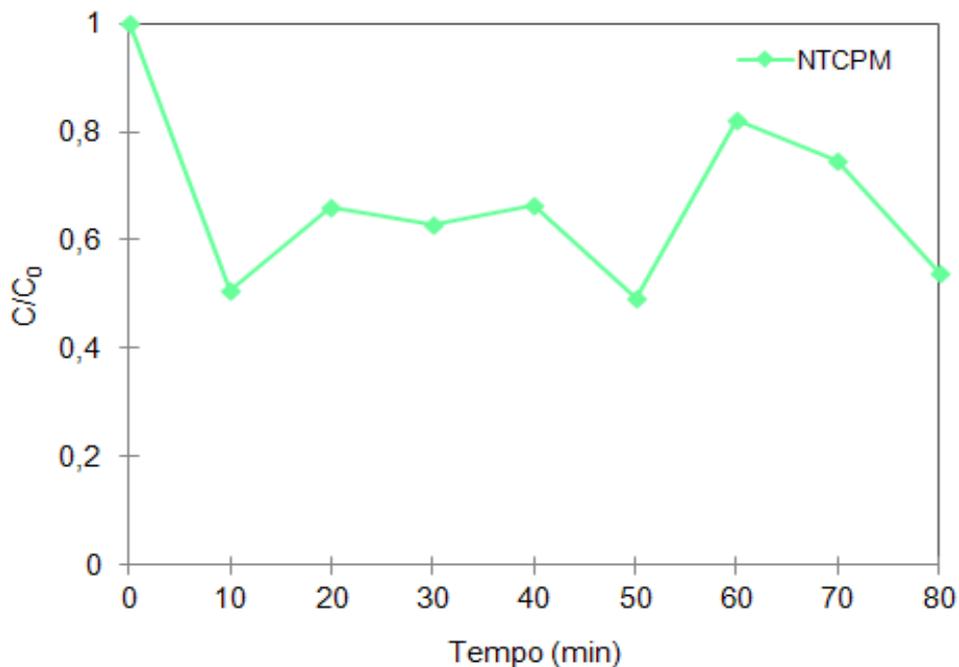


Figura 6.28 – Absorvância dos NTCPMs mantidos em ambiente escuro por 80 min e avaliadas quanto à sua capacidade de adsorção.

Assim, é possível observar isoladamente a contribuição dos nanotubos na adsorção do corante AM. Observa-se que os NTCPMs adsorvem durante os 80 min de análise o corante em aproximadamente 45%. Desde modo, o efeito da adsorção sobre as amostras analisadas por fotocatalise durante os 80 min deve ser considerado, não sendo somente a atividade fotocatalítica a única responsável pela diminuição da concentração do corante AM na solução. Porém, não é tão simples mensurar e isolar ambos os efeitos, pois os nanotubos de carbono com TiO₂ tendem a reduzir sua capacidade de adsorção conforme observado na Figura 6.27.

6.6.2 Efeito da quantidade de TiO₂ sobre a atividade fotocatalítica

As amostras PA e PB nas Figura 6.22, Figura 6.24 e Figura 6.26 são comparadas ao P25, em quantidades de 0,025g, 0,05g e 0,1g, contudo estas quantidades são de nanocompósitos NTCPM-TiO₂, e na amostra P25, há somente TiO₂. A Tabela 6.2 apresenta a quantidade de TiO₂ contida em cada amostra.

Os valores da Tabela 6.2 indicam que as amostras PA e PB tiveram perda de massa de 55,25% e 60,06%, respectivamente. Acredita-se que esta perda, majoritariamente, é devida à combustão dos NTCPMs. Nota-se também a mínima perda de massa do P25 durante o ensaio térmico. Isto explicaria o comportamento

destas amostras nas Figura 6.22, Figura 6.24 e Figura 6.26, nas quais PA apresenta maior atividade fotocatalítica em comparação à amostra PB, pois a primeira contém maior quantidade de P25 em sua composição final, de acordo com a Tabela 6.4.

Assim, a quantidade de P25 nos nanocompósitos é inferior comparado ao P25 sem NTCPMs, empregado nas análises de fotocatalise. A partir disso, observa-se que a análise referente à Figura 6.24, empregando 0,05g de P25, desempenhou a mais elevada atividade fotocatalítica. Assim, considerando-se somente a massa de TiO_2 para fim de comparação da atividade fotocatalítica, as amostras PA e PB contêm aproximadamente 0,022g e 0,020g de P25, respectivamente. A Figura 6.29 refere-se à análise fotocatalítica da amostra P25 em quantidade de 0,020g e dos nanocompósitos PA e PB em quantidade de 0,05g.

A partir da Figura 6.29, cujos valores têm por base a mesma quantidade de P25, o padrão P25 permanece mais ativo que as demais amostras, consumindo 85% do corante AM, enquanto PA e PB consumiram 78% do corante, embora contivessem menos da metade de TiO_2 em suas composições em relação à do P25.

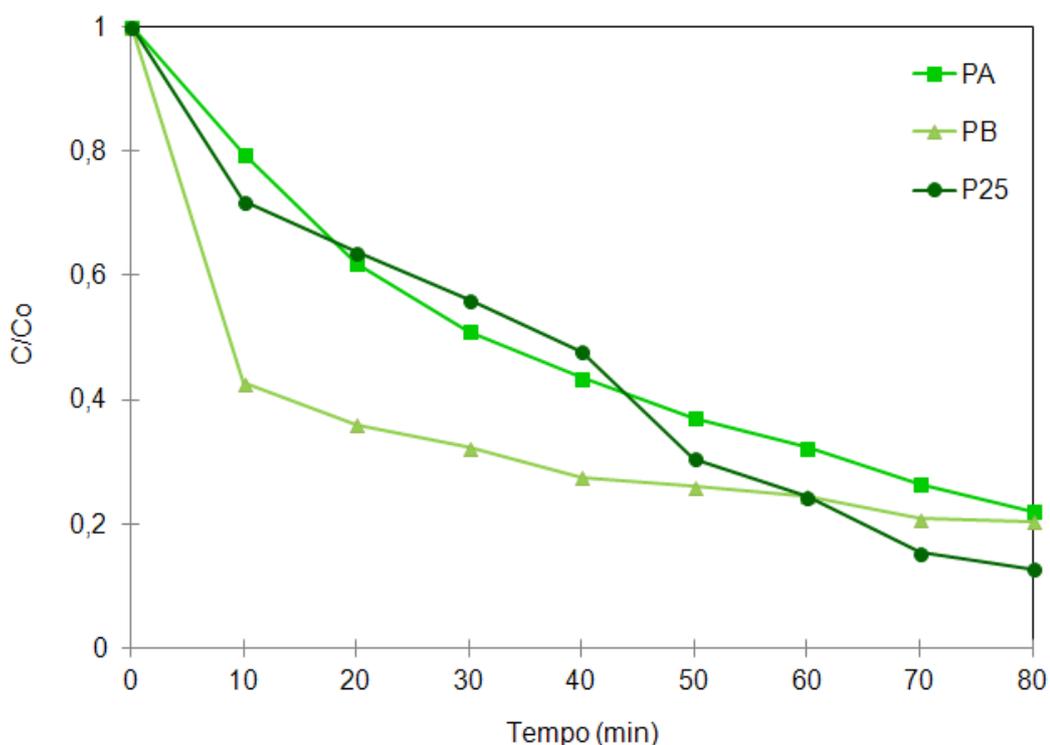


Figura 6.29 – Atividade fotocatalítica das amostras P25, PA e PB, contendo 0,020 g de P25 nas amostras.

A partir da Figura 6.29, cujos valores têm por base a mesma quantidade de P25, o padrão P25 permanece mais ativo que as demais amostras, consumindo 85% do corante AM, enquanto PA e PB consumiram 78% do corante, embora contivessem menos da metade de TiO₂ em suas composições em relação à do P25.

6.7 Medidas Ópticas

6.7.1 Grau de grafitação do NTCPM nos nanocompósitos NTCPMs-TiO₂

Os espectros Raman das amostras P25, NTCPM, assim como dos nanocompósitos NTCPM-TiO₂, foram analisados com o laser de 632,8 nm de comprimento de onda. A Figura 6.30a e Figura 6.30b apresentam os modos vibracionais *D* e *G*, característicos dos espectros Raman relacionados aos NTCs. A banda *G* é comum a todas as formas de carbono com ligações *sp*², enquanto a banda *D* sugere a presença de defeitos provenientes da ligação *sp*³⁵².

Os nanocompósitos da Figura 6.30a apresentam um deslocamento para o azul (*blueshift*) condizente com a banda *D*, em relação aos NTCPMs que apresenta esta banda em 1338cm⁻¹.

A ligação entre as nanopartículas de TiO₂ e NTCs pode reduzir a intensidade relativa da banda *D*, quando comparada ao espectro do NTCPM puro, conforme observado para os nanocompósitos da Figura 6.30a, à exceção da amostra TB4. Este resultado é coerente com dados apresentados por Zevallos-Marquéz *et al*⁷³, pois sugere que o TiO₂ liga-se preferencialmente aos defeitos dos NTCs, diminuindo a intensidade do modo vibracional associado à banda *D*. Esta preferência pode influenciar a atividade fotocatalítica. Segundo Yu *et al.*⁵³ os nanocompósitos NTCs-TiO₂ podem apresentar o pico próximo à 1600cm⁻¹, atribuído a banda *G*, dividido em dois outros picos entre 1582cm⁻¹ e 1612cm⁻¹, aproximadamente.

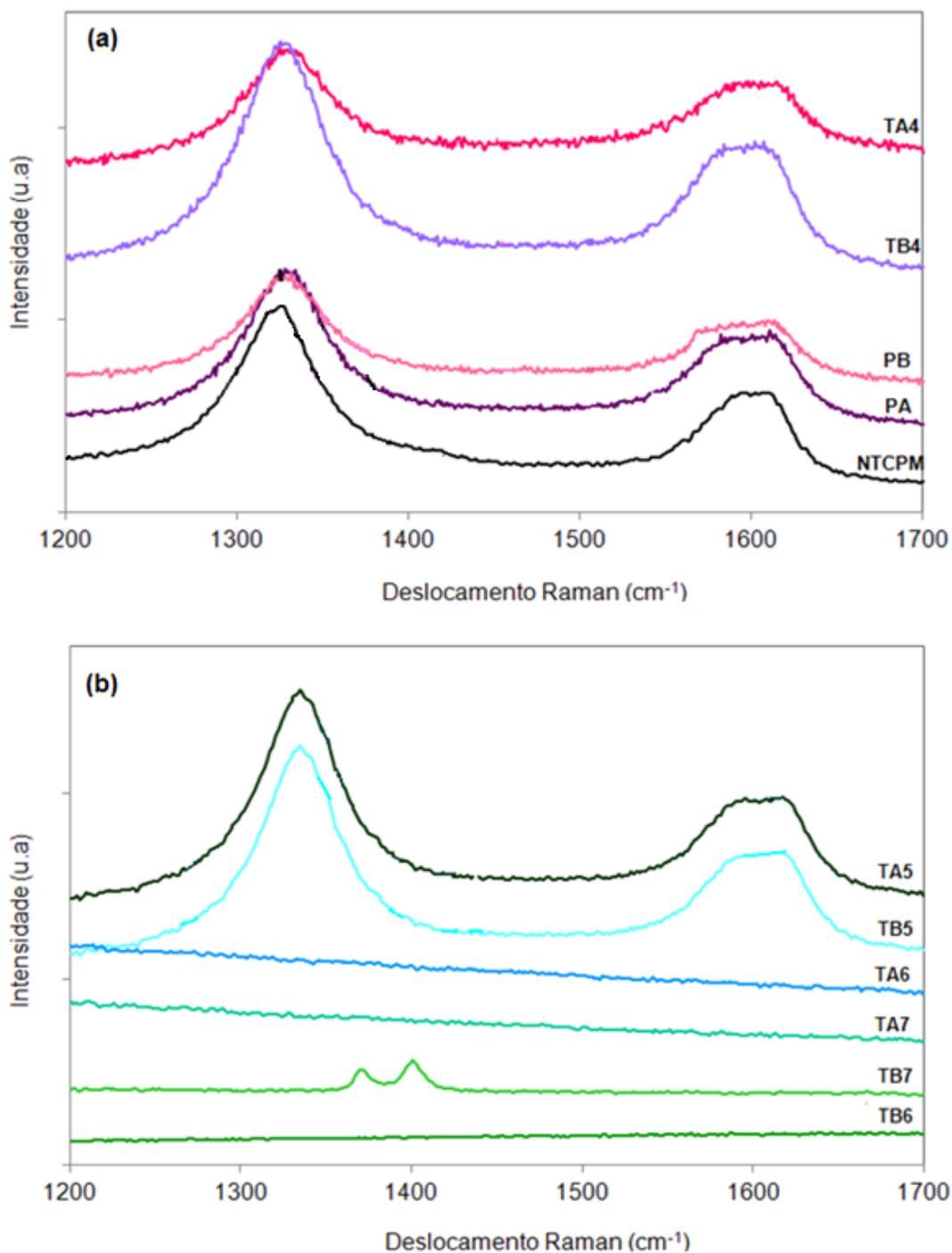


Figura 6.30 – Modos vibracionais *D* e *G* dos nanocompósitos NTCPMs-TiO₂, (a) obtidos a partir do P25 (PA) e do *TTP*, e tratados termicamente a 400 °C (TA4 e TB4); (b) obtidos a partir do *TTP*, e tratados termicamente a 500 °C (TA5 e TB5), 600 °C (TA6 e TB6) e 700 °C (TA7 e TB7).

Os espectros Raman das amostras P25, NTCPMs, PA, PB, TA4 e TB4 são apresentados na Figura 6.31, enquanto que os espectros das amostras TA5, TB5, TA6, TB6, TA7 e TB7 são apresentados na Figura 6.32.

Modos vibracionais *RBM*, localizados entre 100 cm^{-1} e 300 cm^{-1} , são imperceptíveis nos espectros analisados, devido possivelmente ao grande diâmetro e número de tubos concêntricos que formam os NTCPMs utilizados neste trabalho.

Os modos de vibração da fase anatase são observados em 144 cm^{-1} , 397 cm^{-1} , 520 cm^{-1} e 638 cm^{-1} , que estão de acordo com os valores reportados por Morales *et al.*⁶³, para a fase anatase de TiO_2 . Modos de vibração em 243 cm^{-1} , 446 cm^{-1} e 613 cm^{-1} podem corresponder à fase rutilo, segundo Kim *et al.*⁹², porém não foram localizados nos espectros das amostras, em concordância com as análises por DRX.

A partir do detalhe da Figura 6.31 e Figura 6.32, é possível observar o deslocamento do pico em 144 cm^{-1} , atribuído ao principal modo de vibração da fase anatase^{11,85}, para as amostras TA5 e TB5 (Figura 6.32) e TA4 em relação às amostras PA e PB (Figura 6.31). Isto pode ser atribuído à existência de uma forte interação entre nanotubo e TiO_2 ¹¹. A presença de ligações químicas nas amostras TA4 e TA5 é coerente com o resultado obtido no *FTIR*.

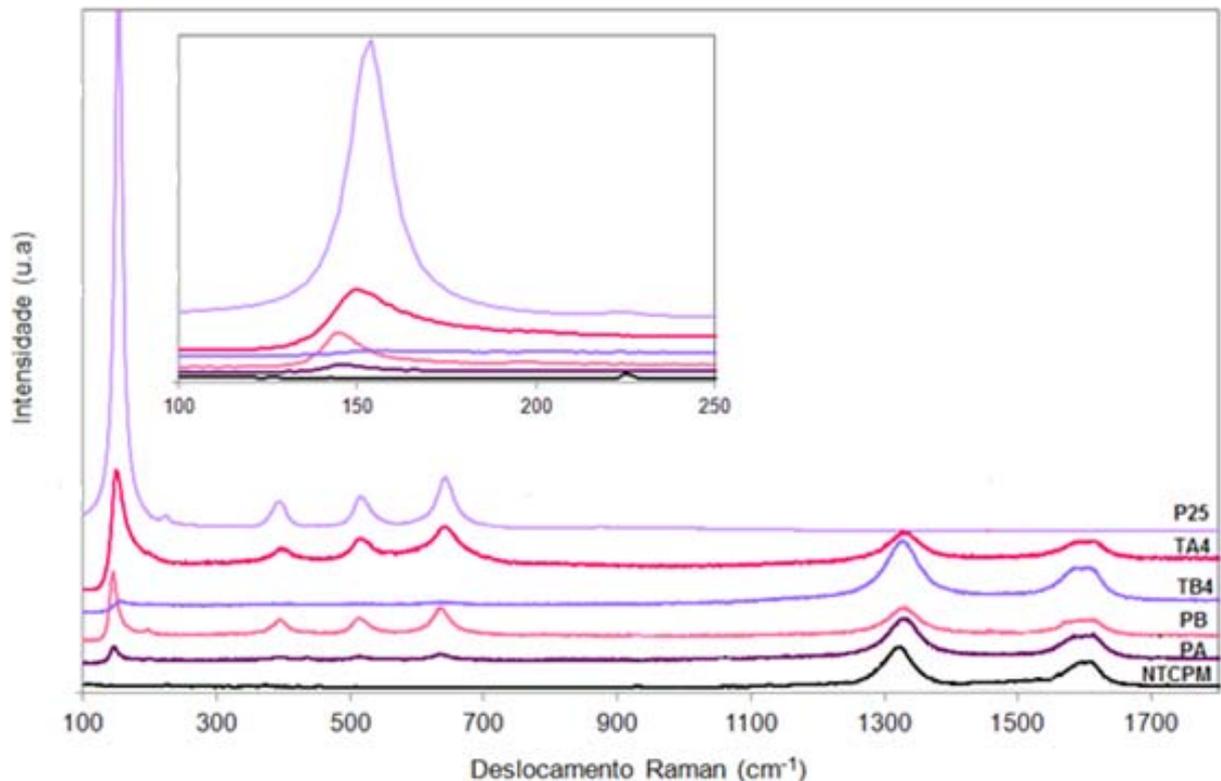


Figura 6.31 – Espectro Raman dos nanocompósitos NTCPMs- TiO_2 , obtidos a partir do P25, em meio ácido (PA), em meio alcalino (PB), e nanocompósitos obtidos com *TTP*, em meio ácido (TB4), em meio alcalino (TB4), ambas tratadas termicamente a $400\text{ }^\circ\text{C}$.

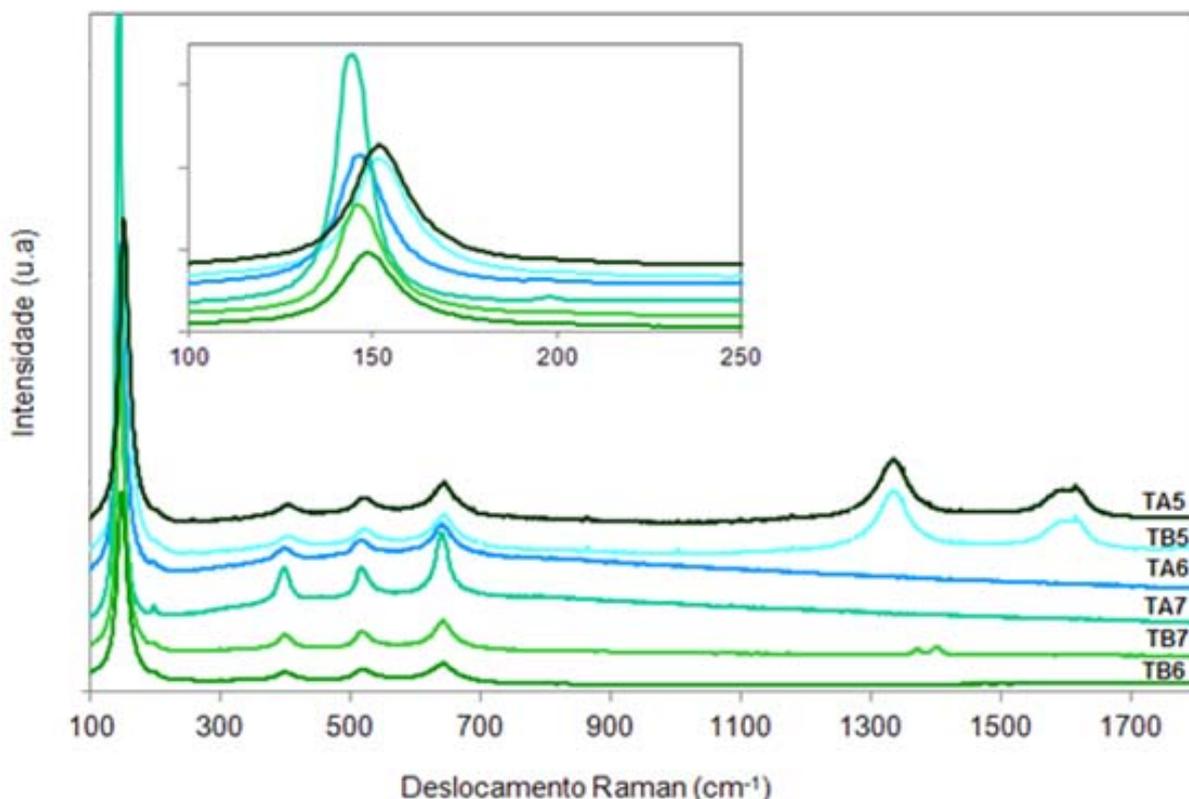


Figura 6.32 – Espectro Raman dos nanocompósitos NTCPMs-TiO₂, obtidos com *TTP*, em meio ácido (TA5, TA6 e TA7), calcinadas a 500 °C, 600 °C e 700 °C, respectivamente; e em meio alcalino (TB5, TB6 e TB7), calcinadas a 500 °C, 600 °C e 700 °C, respectivamente.

De acordo com Zhou *et al.*¹¹, é possível utilizar os modelos de confinamento de fônons e a estequiometria do TiO₂ para correlacionar deslocamento e largura do modo de vibração da anatase em 144 cm⁻¹ com o tamanho do domínio cristalino. Assim, um *blueshift* neste modo de vibração também poderia estar associado a um aumento do tamanho de partícula. Entretanto, isto não foi observado à medida que se aumentou a temperatura do tratamento térmico das demais amostras obtidas a partir do *TTP*.

Modos de vibração em torno de 397 cm⁻¹, 520 cm⁻¹ e 638 cm⁻¹, também atribuídos à fase anatase^{85,93}, podem ser observados em todas as amostras das Figura 6.31 e Figura 6.32, com exceção das amostras TB4, TA5 e NTCs. Na amostra PA, estas intensidades são relativamente baixas. Este resultado é condizente com o DRX, apresentado na Figura 6.4, pois tais amostras apresentam baixa cristalinidade, supondo a incompleta formação da fase anatase. Os picos atribuídos ao NTCs podem ser observados nas amostras NTCPMs, PA, PB, TA4,

TB4, TA5 e TB5, entretanto, não são observados nas amostras TA6, TB6, TA7 e TB7, nas quais a temperatura do tratamento térmico permitiu a combustão dos nanotubos.

A partir da amostra TB4, assim como da amostra TA5, poder-se-ia sugerir duas possibilidades que expliquem a ausência de modos de vibração referentes à presença de TiO₂ nestas amostras: (i) a não-aderência de TiO₂ sobre a superfície dos nanotubos, pois nesse caso observa-se somente a presença das bandas *D* e *G* atribuídas aos NTCs, ou (ii) a temperatura de tratamento térmico foi insuficiente para a formação de alguma estrutura cristalina referente ao TiO₂.

A proporção das áreas integradas das bandas *D* e *G* no espectro Raman tem sido amplamente utilizada como uma medida da qualidade de grafitação de uma amostra e, portanto, da qualidade dos NTCs^{66,94}. A razão entre as intensidades das bandas *D* e *G* está apresentada na Tabela 6.5.

Tabela 6.5 – Relação entre a intensidade das bandas *D* e *G*, obtidas a partir do espectro Raman.

Amostra	Razão D/G
PA	1,65
PB	1,52
TA4	1,18
TB4	1,58
TA5	1,90
TB5	1,29
TA6	---
TB6	---
TA7	---
TB7	---
P25	---
NTCPM	1,63

Uma menor razão D/G é consistente com menor número de defeitos^{72,95} em materiais carbonosos do tipo sp^2 . A maior relação D/G , dentre os nanocompósitos, pôde ser observada nas amostras TA5 e PA. Isto poderia indicar uma maior quantidade de ligações químicas entre carbono e TiO_2 , podendo ser interpretado como formação de defeitos ou seja, ligações de interface entre titânia e NTCPM, provenientes do processo de obtenção. Este resultado mostra que ambas as amostras podem apresentar um bom desempenho fotocatalítico. Segundo Gao *et al.*⁶⁹ os nanocompósitos NTCPMs- TiO_2 obtidos em meio ácido apresentam um aumento na densidade de defeitos em relação aos nanotubos de carbono sem TiO_2 .

As amostras sinterizadas a 600 °C e 700 °C não apresentaram as bandas D e G , conforme já mencionado, devido possivelmente à decomposição da massa carbonácea. Por esse motivo não foi possível calcular a razão entre a intensidade destas bandas.

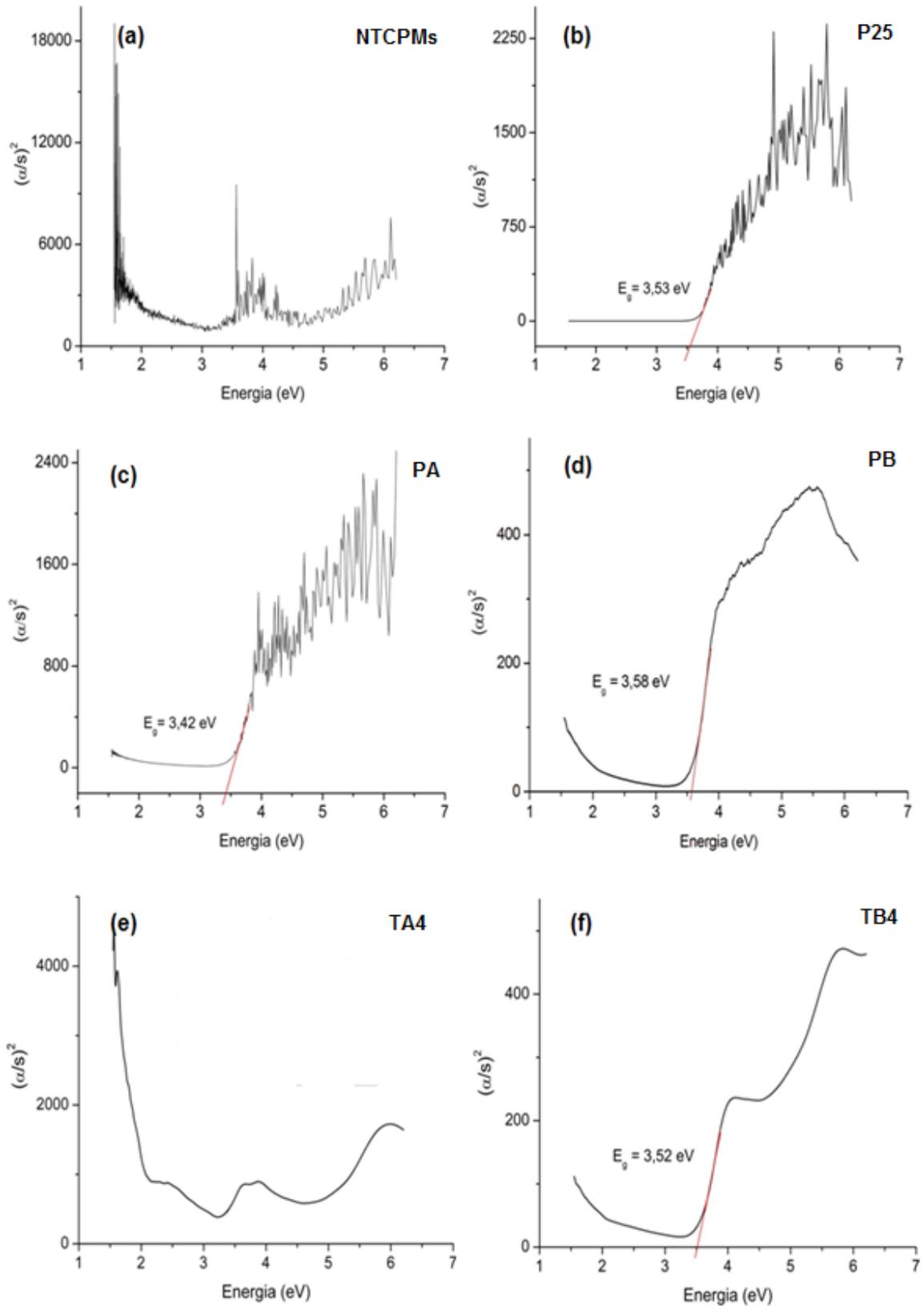
6.7.2 Espectroscopia de refletância difusa para medidas da energia do gap

A Figura 6.33 apresenta os resultados da determinação da energia do *gap* óptico das amostras investigadas por espectroscopia de refletância difusa (*DRS*). A energia do *gap* foi obtida a partir do gráfico da absorbância $(\alpha / S)^2 \times h\nu$. Esta função é caracterizada por uma região de comportamento linear, a partir da qual é feito o ajuste matemático de uma reta. A extrapolação desta reta com o eixo $h\nu$ fornece o valor da E_G do material, conforme Figura 6.33. Os dados de absorção⁹⁶ podem ser calculado a partir da função de Kubelka-Munk (Equação 4.6).

O espectro de refletância difusa dos NTCPMs (Figura 6.33a) apresenta absorção em todo o espectro medido, pois esta amostra apresenta coloração muito escura (Tabela 6.1) e, portanto, a medida de transição eletrônica torna-se inviável com este método. O espectro da amostra P25 (Figura 6.33b) é caracterizado por uma queda abrupta na refletância em torno de 351 nm, devido à absorção da radiação pela amostra. Esse fenômeno está associado à transição (*gap*) de um elétron da banda de valência para a banda de condução em um semiconductor. Ou seja, a energia necessária para produzir atividade fotocatalítica em um composto.

Entre as amostras analisadas, a P25 apresentou maior energia do *gap*: 3,53 eV ($\lambda=351$ nm), indicando que apresenta absorção de luz somente na região UV,

não absorvendo luz visível (acima de 351 nm), ao contrário dos NTCPMs (Figura 6.33a) que absorvem em todo espectro de luz visível e parte do UV.



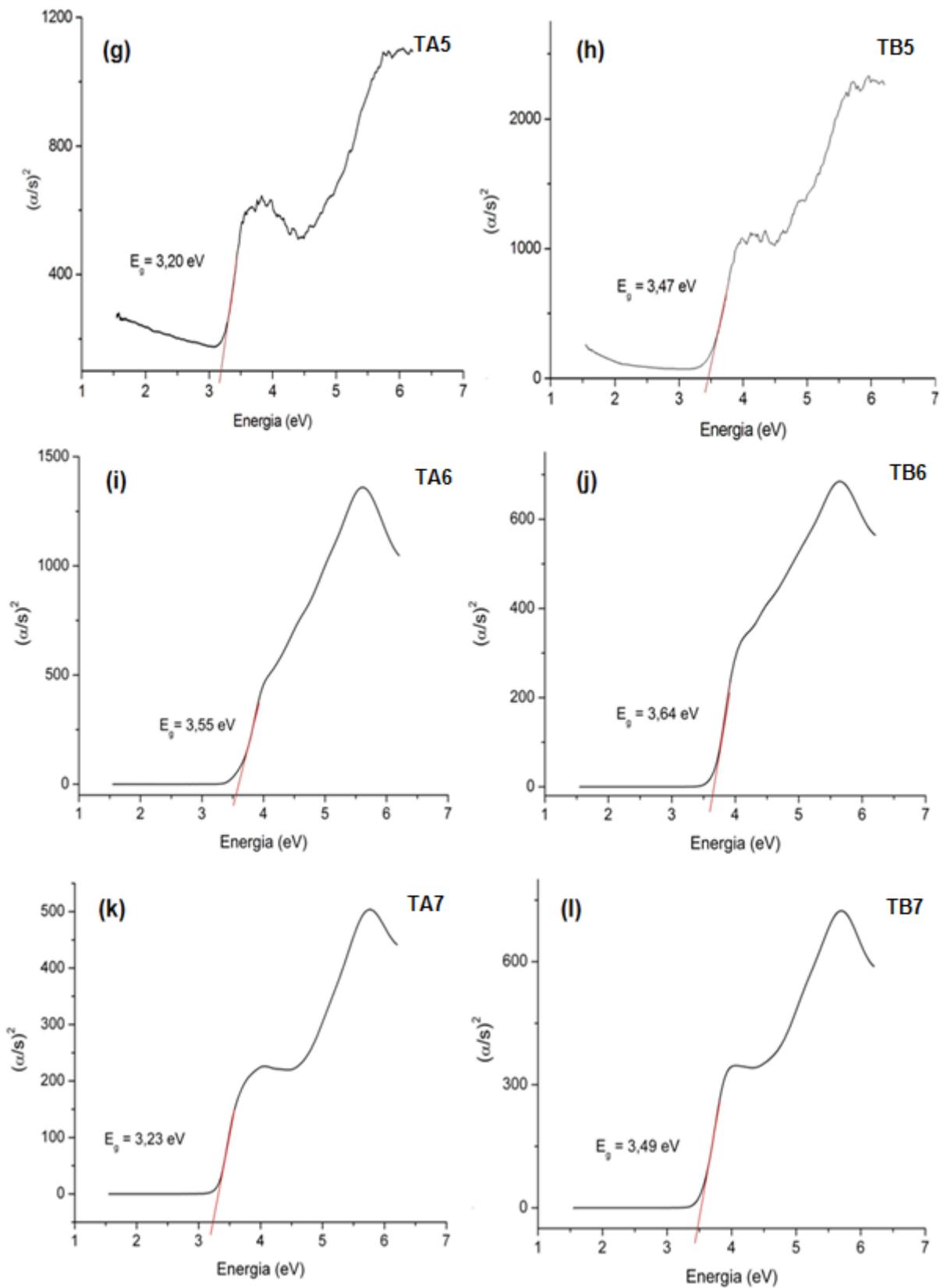


Figura 6.33 – Espectros de reflexão difusa para estimação da energia do *gap* das amostras NTCPM (a), P25 (b), PA (c), PB (d), TA4 (e), TB4 (f), TA5 (g), TB5 (h), TA6 (i), TB6 (j), TA7 (k) e TB7 (l).

As amostras PA (Figura 6.33c), TB4 (Figura 6.33f), TA5 (Figura 6.33g), TB5 (Figura 6.33h), TA7 (Figura 6.33k) e TB7 (Figura 6.33l) apresentam um *redshift* em relação à amostra P25, devido aos valores de energia do *gap* estarem abaixo do valor apresentado pelo P25. Isso pode indicar que a presença dos NTCPMs contribui para reduzir a energia necessária para transição dos elétrons entre as bandas eletrônicas⁹⁰, favorecendo também a capacidade de absorção destas amostras no espectro visível⁹, e possivelmente contribuindo para a eficiência quântica durante a fotocatalise⁹⁷. Entretanto, entre as amostras preparadas em meio ácido, somente PA e TA4 apresentaram maior atividade fotocatalítica, quando comparadas aos demais nanocompósitos.

Pode-se observar que os nanocompósitos obtidos em meio ácido apresentaram energia do *gap* menor do que a dos nanocompósitos obtidos em meio alcalino. Este resultado também pode auxiliar na explicação da baixa ou nula atividade fotocatalítica apresentada pelos nanocompósitos alcalinos.

Devido à energia associada à radiação UV empregada na fotocatalise (3,39 eV) estar abaixo do valor de energia necessária para iniciar o processo de transição eletrônica, a interação entre a superfície do nanotubo e do TiO₂ parece não ser o único fator responsável pela ausência de atividade nestas amostras (série TB e PB).

A amostra TA4 (Figura 6.33e) não apresentou energia de transição definida e, portanto, não se comporta como um semicondutor clássico. Há uma região de absorção no infravermelho, em aproximadamente 1,5 eV e na região UV, em torno de 5,5 eV que pode ser atribuída à presença de material orgânico remanescente, devido à baixa temperatura do tratamento térmico, insuficiente para sua eliminação, conforme observado na análise *FTIR* (Figura 6.6). Este resultado concorreria para a reduzida atividade fotocatalítica apresentada por essa amostra, pois para haver atividade fotocatalítica é necessário a absorção UV pelo TiO₂ cristalino.

Os valores de E_G , e seus respectivos comprimentos de onda λ_G , apresentados na Tabela 6.6 foram calculados a partir da Equação 4.8. Observa-se que estes valores estão situados entre 3,07 eV e 3,64 eV. A amostra TB6 apresenta o valor mais alto (3,64 eV), enquanto a amostra TA4 apresentou o menor valor (3,07 eV).

Tabela 6.6 – Valores de energia do *gap* (E_G) das amostras NTCPMs-TiO₂, NTCPM e P25, e seus correspondentes comprimentos de onda e região de emissão espectral.

Amostra	λ_g (nm)	E_g (eV)	Região da emissão espectral
NTCPM	---	---	---
TA4	403,91	3,07	Visível
TA5	387,5	3,20	Visível
TA7	381,53	3,25	Visível
PA	362,57	3,42	UV
TB5	357,34	3,47	UV
TB7	355,30	3,49	UV
TB4	352,27	3,52	UV
P25	351,27	3,53	UV
TA6	349,29	3,55	UV
PB	346,36	3,58	UV
TB6	340,66	3,64	UV

A amostra TA7 (Figura 6.33k) pode apresentar duas energias de transição, uma em 3,23 eV e outra em 3,84 eV, similar à amostra TB7 (Figura 6.33h) que apresenta valores de 3,49 eV e 3,70 eV, respectivamente. Isso resulta possivelmente da coexistência de mais de uma forma de arranjo dos NTCPMs e do TiO₂ no mesmo nanocompósito, com propriedades ópticas diferentes mas interligadas entre si. Entretanto, a segunda energia de transição em 3,84 eV e 3,70 eV, referentes às amostras TA7 e TB7 respectivamente, pode estar associada à absorção de partículas menores de TiO₂, ou a criação de novos estados na banda de condução⁹⁸. As demais amostras apresentam uma única banda, indicando que há somente um tipo de transição eletrônica.

Os valores da E_G das amostras obtidas a partir de meio ácido e tratadas termicamente nas temperaturas 400 °C, 500 °C, 600 °C foram 3,07 eV; 3,20 eV e 3,55 eV, respectivamente. Logo, os valores do *gap* aumentaram com o aumento da ordem estrutural do material, advinda do tratamento térmico. Desta forma, os valores do *gap* óptico estão diretamente relacionados ao grau de ordem e desordem estrutural do material⁹. Porém, estes resultados somente não se aplicam à amostra tratada termicamente a 700 °C.

6.7.3 Estimativa de defeitos na estrutura do TiO_2

Os espectros de emissão por fotoluminescência (FL) dos nanocompósitos NTCPMs- TiO_2 foram obtidos a partir de um laser de 266 nm de comprimento de onda, e estão representados pela Figura 6.34, Figura 6.35 e Figura 6.36.

O pico em 520 nm, observado em todos os nanocompósitos, está associado à fase anatase^{53,98}. A intensidade desta emissão fotoluminescente aumenta com o aumento da quantidade de TiO_2 na presença dos NTCs. Isto pode ser observado nas amostras PA, TA7 e TB7, cuja quantidade de TiO_2 na amostra é relativamente maior. Estes resultados também são coerentes com a intensidade dos picos do espectro Raman para titânia (Figura 6.31 e 6.32).

Pode-se observar também que as amostras obtidas a partir do meio ácido (PA, TA4, TA5, TA6 e TA7) apresentam maior intensidade fotoluminescente em 520 nm quando comparadas aos seus pares obtidas em meio alcalino (PB, TB4, TB5, TB6 e TB7).

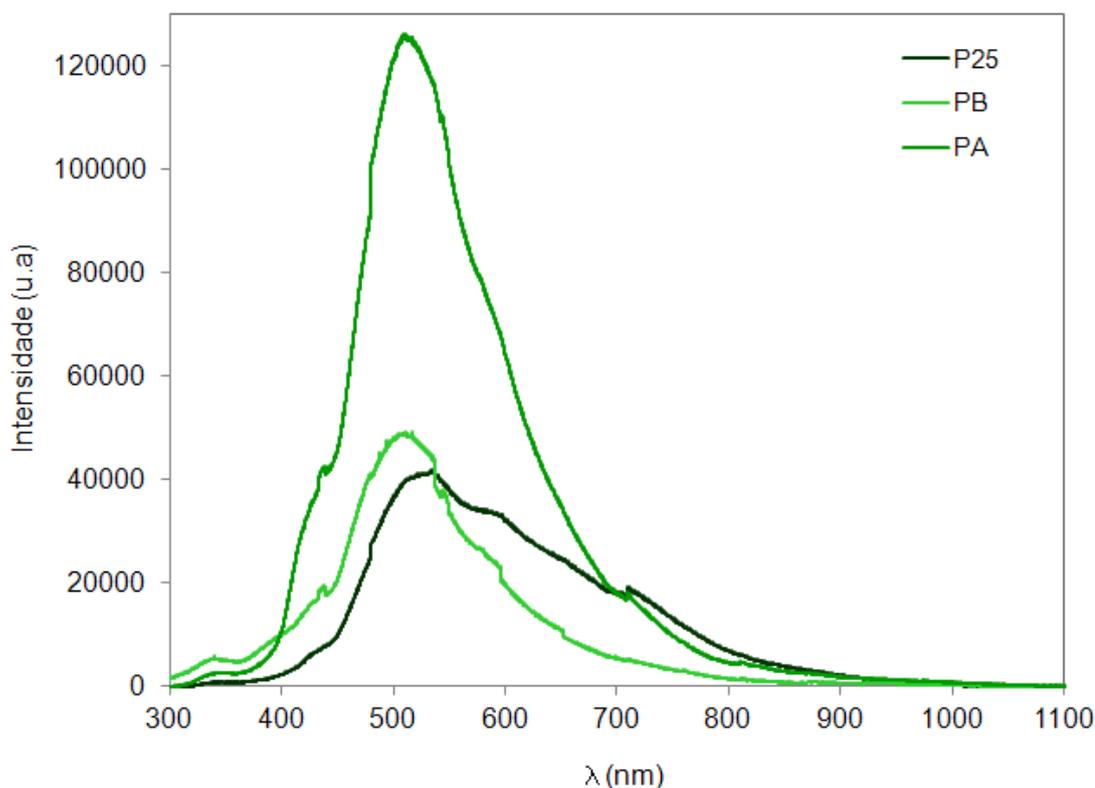


Figura 6.34 – Espectros de fotoluminescência sob $\lambda = 266$ nm das amostras obtidas a partir do TiO_2 comercial (P25) e preparadas em meio ácido (PA) e em meio alcalino (PB).

O aumento da intensidade de emissão no espectro visível pode estar associado à desordem na estrutura do material, no caso do TiO_2 ⁹⁹. A amostra PA (Figura 6.34) exibe a maior intensidade de emissão em 520 nm dentre os espectros medidos, entretanto essa intensidade não pode ser atribuída a defeitos originados de ligações químicas entre as superfícies do NTCPM e TiO_2 , pois na amostra PA espera-se apenas uma interação física entre ambas espécies.

A amostra P25 (Figura 6.34) apresenta uma ampla banda de emissão fotoluminescente, semelhante aos resultados obtidos por Fujihara *et al.*⁹⁹. Observa-se também um deslocamento para o vermelho (*redshift*) quando comparada aos nanocompósitos obtidos a partir do TiO_2 comercial. Isto sugere que a região de emissão do P25 ocorre com menor energia, o que pode ser interpretado como menor número de defeitos na estrutura¹⁰⁰ desta amostra quando comparada às amostras PA e PB. Outros picos de emissão não são claramente observados nestas amostras.

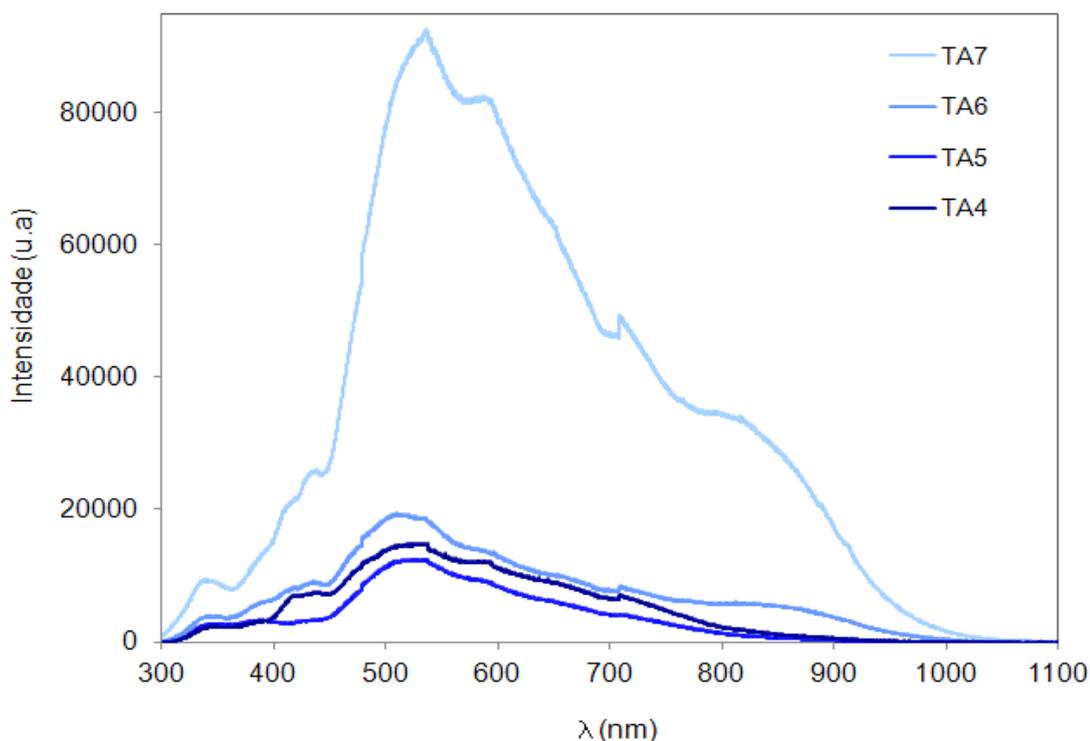


Figura 6.35 – Espectros de fotoluminescência sob $\lambda = 266$ nm das amostras obtidas a partir do precursor de TiO_2 em meio ácido e posteriormente tratadas termicamente à 400 °C, 500 °C, 600 °C e 700 °C, correspondente às amostras TA4, TA5, TA6 e TA7, respectivamente.

As amostras submetidas a tratamento térmico (Figura 6.35 e Figura 6.36) apresentam banda de emissão entre 325 nm e 380 nm, região correspondente ao UV e violeta respectivamente, ou seja, apresentam modos de vibração mais energéticos, cujo pico em 520 nm apresenta deslocamento para o azul (*blueshift*). A presença deste pico, e sua largura no espectro obtido, podem estar associados ao maior número de vacâncias de oxigênio no TiO₂^{83,101,102}. Xin *et al.*¹⁰¹ relacionam o fenômeno *blueshift* a uma eventual aglomeração das partículas de TiO₂ por forças de ligação van der Waals, o que reduziria consideravelmente sua área superficial específica. Ambas suposições, a da presença de numerosas vacâncias do íon oxigênio e a aglomeração de partículas de TiO₂, poderiam explicar a baixa ou nula atividade fotocatalítica apresentada pelas amostras TA6 e TA7.

De acordo com os espectros de FL na Figura 6.35, pode-se observar uma larga banda assimétrica crescente conforme o aumento da temperatura de tratamento térmico, atingindo aproximadamente 1000 nm para a amostra TA7. Esta mesma amplitude também é observado na amostra P25 com menor intensidade, porém a TA7 abrange uma região mais larga quando comparada com a das amostras contendo NTCPMs em sua composição (PA e PB).

Segundo Srivastava *et al.*¹⁰³, as emissões em UV são originárias da transição de elétrons entre interbandas. Já a recombinação do buraco com o elétron alocado na vacância do oxigênio emite luz geralmente na região do visível¹⁰⁴. Isto também pode ser relacionado à atividade fotocatalítica, pois neste caso a recombinação do par e^-/h^+ é indesejável. Vishwas *et al.*¹⁰³ obtiveram resultados semelhantes com filmes finos de TiO₂ sinterizados a diferentes temperaturas, apresentando emissões fotoluminescentes na mesma região espectral encontrada neste trabalho. Esses autores também afirmam que a recombinação do buraco (h^+) com o elétron (e^-) no sítio do oxigênio emite luz na região espectral correspondente ao verde e ao vermelho.

Kim *et al.*⁹³ sugerem que a formação de banda na região do infravermelho, aproximadamente 1,5 eV (826 nm), claramente observada nas amostra TA6 e TA7, pode estar associado à presença de íons Ti⁺³. Isto concorreria para a baixa ou nula atividade fotocatalítica destas amostras, ainda que apresentem maior quantidade de TiO₂ em suas composições (Tabela 6.5).

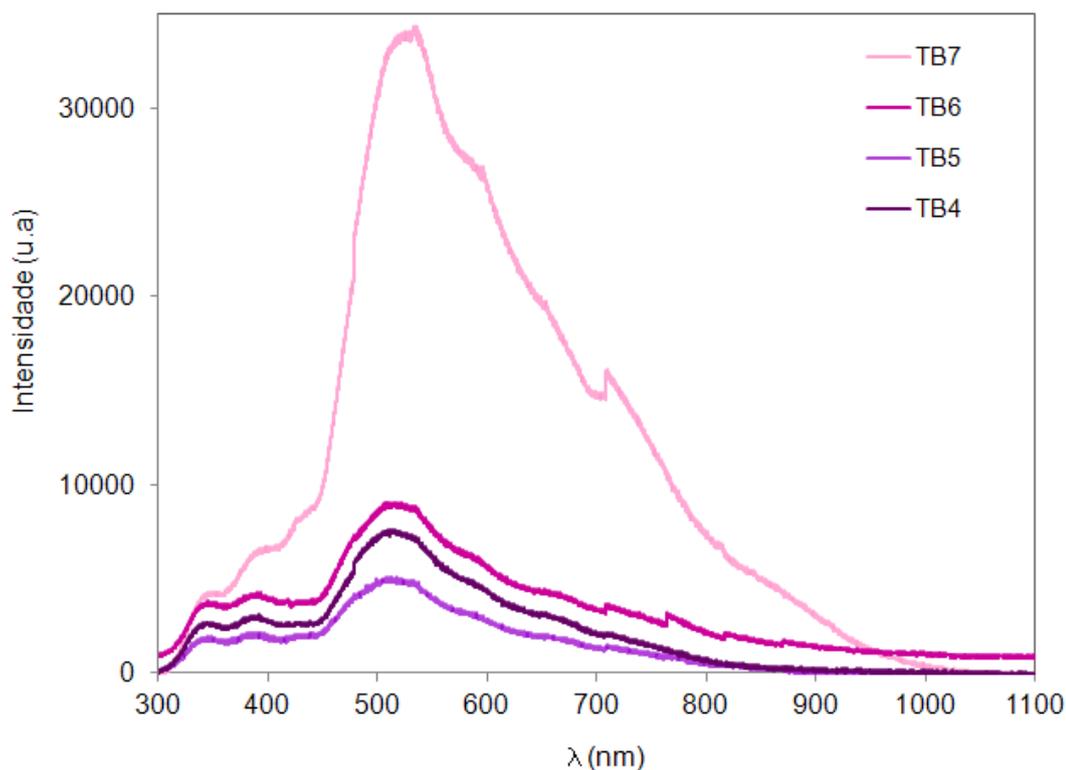


Figura 6.36 – Espectros de fotoluminescência sob $\lambda = 266$ nm das amostras obtidas a partir do precursor de TiO_2 em meio alcalino e posteriormente tratadas termicamente à 400 °C, 500 °C, 600 °C e 700 °C, correspondente às amostras TB4, TB5, TB6 e TB7, respectivamente.

Ao comparar o espectro da amostra de P25 com os nanocompósitos obtidos a partir do *TTP* e do P25, percebe-se que a intensidade fotoluminescente do pico em 520 nm dos nanocompósitos é menos intensa do que a do P25. Esta característica pode ser associada ao processo de recombinação radiativa, onde a redução da intensidade fotoluminescente observada nos nanocompósitos em geral pode indicar a diminuição do processo de recombinação radiativa⁵³. Desta forma, pode-se sugerir que a presença dos NTCPMs nos nanocompósitos dificulte a recombinação de pares de modo mais efetivo do que somente a amostra de P25.

As bandas de baixa intensidade, observadas nas amostras obtidas em meio alcalino (Figura 6.36), podem estar associadas à presença significativa de matéria orgânica, neste caso, oriunda dos NTCPMs, o que é corroborado pela ATG.

A fotoluminescência observada para o TiO_2 na região do UV e violeta (<450 nm) está diretamente associada à energia de transição do *gap*, cujos valores foram

apresentados na seção 6.7.2. Assim, o menor valor do *gap* óptico calculado em 3,07 eV para a amostra TA4 correspondeu à menor amplitude de comprimento de onda da mesma amostra no espectro de FL (Figura 6.35). Da mesma forma, o maior valor de E_G (3,64 eV para a amostra TB6) correspondeu também à maior amplitude.

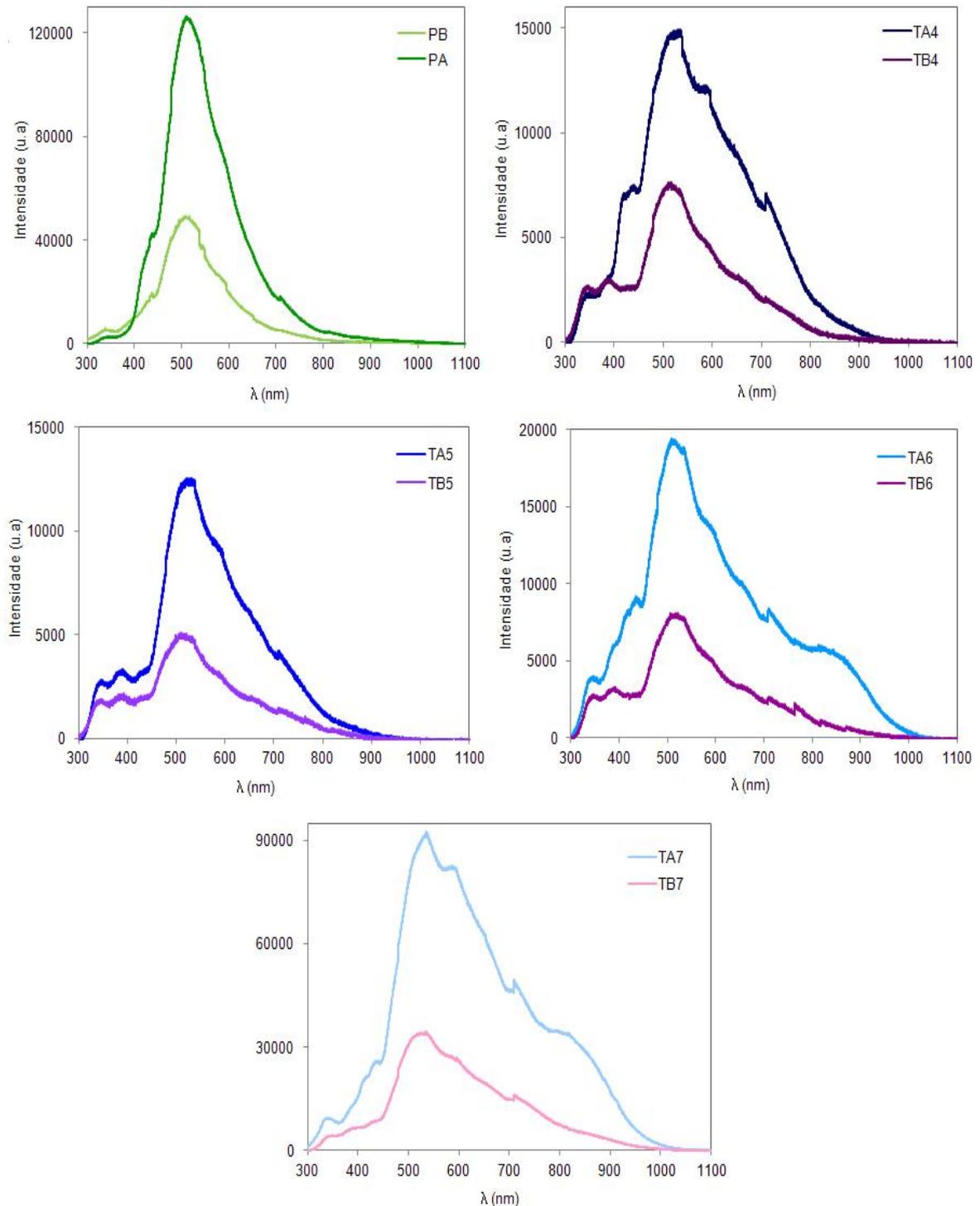


Figura 6.37 – Espectros de Fotoluminescência comparativos entre as amostras obtidas em meio ácido (PA, TA4, TA5, TA6, e TA7) e em meio alcalino (PB, TB4, TB5, TB6, e TB7).

No entanto, a energia do pico de FL, 2,38 eV (correspondente a 520 nm), está abaixo do valor encontrado para as energias do *gap* dos nanocompósitos. Possivelmente, a intensidade de FL observada não está relacionada com uma transição eletrônica entre a banda de valência e a banda de condução do nanocompósito. Estes resultados podem sugerir a recombinação radiativa entre buracos e elétrons presos entre estados localizados na energia do *gap*, entretanto essa característica é mais comum em materiais amorfos¹⁰⁴.

Para Silva *et al.*¹⁰⁵, investigando titanatos de estrôncio e bário, a formação de estados intermédios na energia do *gap* é devido ao deslocamento de átomos de Ti^{+4} , porém não afeta o processo de recombinação e^-/h^+ . O deslocamento de átomos de Ti^{+4} dentro do *cluster* alteraria a posição do íon oxigênio e desestabiliza a banda de valência, contribuindo para a formação de buracos, que atuam como armadilhas para recombinação. Essa consideração poderia explicar o papel do *gap* de energia a 2,38 eV na atividade fotocatalítica investigada.

7. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, é possível inferir as seguintes conclusões:

7.1 Obtenção dos Nanocompósitos NTCPMs-TiO₂ e seus Aspectos Estruturais e Morfológicos

Foi possível obter nanocompósitos NTCPM-TiO₂ a partir de sistemas líquidos em meio ácido e em meio alcalino, empregando NTCPM comercial e dois TiO₂, diferentes quanto à sua origem: i) TiO₂ comercial (P25) e ii) a partir de uma reação química em solução, tendo como precursor tetra propóxido de titânio, e posterior tratamento térmico.

As características estruturais dos nanocompósitos obtidos variaram de acordo com as temperaturas de tratamento térmico empregadas e o meio ácido ou alcalino utilizado na sua obtenção. As análises de difração de raios X mostram que os NTCPMs comprometem a cristalinidade do TiO₂, cuja fase predominante é anatase, e menor presença de rutilo.

As amostras obtidas em meio ácido apresentaram uma morfologia mais homogênea. Para ambos os meios (ácido e básico) empregados na obtenção dos nanocompósitos, o tratamento térmico propiciou um aumento na área superficial à medida que a temperatura aumentou de 400 °C para 500 °C, como uma redução para as temperaturas de 600 °C e 700 °C.

Imagens de microscopia eletrônica de transmissão indicaram que o tamanho médio das partículas de TiO₂ nos nanocompósitos obtidos alcançou a mesma ordem de grandeza que o diâmetro dos NTCPMs, aproximadamente 15 nm. O P25 comercial, para efeito de comparação, tem um tamanho médio de aproximadamente 30 nm, superior ao TiO₂ obtido a partir do *TTP* neste trabalho.

O aumento da área superficial foi associado à liberação de material orgânico do precursor, à presença de NTCPMs com elevada área superficial, e que levam a uma maior dispersão das partículas de TiO₂, por evitar a formação de aglomerados e agregados. A redução da área superficial para as temperaturas maiores (600 °C e

700 °C) foi associada a dois fenômenos: (i) a sinterização das partículas de TiO₂ e ii) a diminuição da quantidade de NTCPMs presentes nestas amostras.

7.2 A Atividade Fotocatalítica dos Nanocompósitos NTCPMs-TiO₂

Os nanocompósitos obtidos mostraram-se relativamente eficazes na redução da concentração do corante alaranjado de metila. Entretanto, o efeito do pH sob os sistemas líquidos desempenharam atividades fotocatalíticas distintas. Os nanocompósitos NTCPMs-TiO₂, obtidos a partir do meio alcalino, apresentaram baixa ou nenhuma atividade fotocatalítica. Os nanocompósitos obtidos a partir do meio ácido, apresentaram atividade fotocatalítica mais elevada, sendo que a amostra PA (P25 + NTCPMs) e TA5 (TiO₂ sintetizado a partir de TTP + NTCPM, tratada termicamente a 500 °C) atingiram uma atividade fotocatalítica similar a do P25 comercial. Os melhores resultados indicaram uma redução da concentração do corante AM em solução, após 40 min sob radiação UV. Esses resultados foram imputados a intensidade das interações entre TiO₂ e NTCPM, estado de oxidação da superfície do nanotubo de carbono, e à morfologia dos nanocompósitos investigados. Esses aspectos influenciam a energia de transição para a ocorrência de fotocatalise pela movimentação de cargas na estrutura do fotocatalisador.

7.3 Papel dos NTCPMs na Atividade Fotocatalítica dos Nanocompósitos NTCPMs-TiO₂

Na presença dos nanotubos de carbono, uma quantidade menor de TiO₂ é necessária para a redução da concentração do corante AM em solução, após exposição a radiação UV, quando comparada à da amostra P25, avaliada separadamente, nas mesmas condições. A redução da concentração do AM em solução pode ser associada tanto à adsorção do corante AM nos nanocompósitos quanto à atividade fotocatalítica dos nanocompósitos.

Os nanotubos favorecem o aumento da área superficial específica, e consequentemente favorecem a adsorção, porém este efeito é reduzido quando os NTCPMs estão formando nanocompósitos. Por outro lado, os NTCPMs podem

favorecer a atividade fotocatalítica, facilitando a transferência de cargas entre NTCPMs-TiO₂ e o corante em solução e dificultando a recombinação do par e⁻/h⁺ no sistema.

De outra maneira, os NTCPMs em baixas concentrações podem não fornecer a energia necessária para a transição eletrônica, enquanto em altas concentrações podem absorver significativamente a radiação incidente, impedindo que a radiação incida sobre a partícula de TiO₂.

7.4 Relação entre a Atividade Fotocatalítica, a Energia do Gap e Defeitos Estruturais nos Nanocompósitos NTCPMs-TiO₂

A determinação da energia do *gap*, por espectroscopia de refletância difusa permitiu associar as amostras que apresentaram baixa ou nula atividade fotocatalítica com uma energia do *gap* muito acima da energia da radiação UV utilizada nos ensaios de fotocatalise. Assim, a energia fornecida pela radiação UV não foi suficiente para o início do transporte de cargas nos compósitos NTCPMs-TiO₂. Por outro lado, as elevadas atividades fotocatalíticas obtidas na degradação do corante AM em solução por alguns dos nanocompósitos investigados puderam ser associadas a uma energia do *gap* menor do que a energia fornecida durante a fotocatalise. Nesse fenômeno deve ser considerado também um eventual papel de defeitos estruturais do TiO₂.

De fato, os resultados da análise por fotoluminescência sugerem que o aumento da intensidade fotoluminescente está possivelmente associado aos defeitos na estrutura do TiO₂, a partir da formação de estados intermediários, ou ainda associado às vacâncias de oxigênio no TiO₂. Isto favoreceria a recombinação de pares eletrônicos e prejudicaria a atividade fotocatalítica, conforme foi observado principalmente para os nanocompósitos tratados termicamente a temperaturas mais elevadas (600 °C e 700 °C).

8. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

A partir da realização deste trabalho, é possível fazer as seguintes sugestões de temas para trabalhos futuros:

- Avaliar a atividade fotocatalítica pela formação de produtos da degradação fotocatalítica do corante AM. Um exemplo seria detectar a formação de CO_2 a partir da degradação por fotocatalise desse corante;

- Aprofundar a investigação da relação entre a estrutura do TiO_2 e de NTCs (incluindo NTCPS) e a atividade fotocatalítica de nanocompósitos NTCs- TiO_2 ;

- Avaliar outros nanocompósitos de NTCs e outros semicondutores, como ZnO , SnO_2 , Fe_2O_3 , e sua atividade fotocatalítica na degradação de corantes sob radiação UV.

REFERÊNCIAS

- ¹ Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* 354, p.56–58, 1991.
- ² MacKenzie K., Dunens O., Harris A.T. A review of carbon nanotube purification by microwave assisted acid digestion. *Separation and Purification Technology* 66, Pages 209-222, 2009.
- ³ Bekou S., Mattia D. Wetting of nanotubes. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 16, p. 259-265, 2011.
- ⁴ Cheng H., Hu Y., Zhao J. Meeting China's water shortage crisis: current practices and challenges. *Environ. Sci. Technol.*, 43 ,p. 240–244, 2009.
- ⁵ Schwarzenbach R.P., Escher B.I., Fenner K., Hofstetter T.B., Johnson C.A..The challenge of micropollutants in aquatic systems. *Science*, 313, p. 1072–1077, 2006.
- ⁶ Chong M.N., Jin B., Chow C.W.K., Saint C.. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. *Water Res.*, 44,p. 2997–3027, 2010.
- ⁷ Hoffmann Y.R., Martin S.T., Choi W., Bahnemann D.W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem. Rev.*, 95, p. 69–96, 1995.
- ⁸ Woan K., Pyrgiotakis G., Sigmund W. Photocatalytic Carbon-Nanotube–TiO₂ Composites, *Adv. Mater.* 21, p. 2233–2239, 2009.
- ⁹ Zhang J., Huang Z-H, Xu Y., Kang F-Y. Carbon-coated TiO₂ composites for the photocatalytic degradation of low concentration benzene. *New Carbon Materials*, 26(1), p. 63-70, 2011.
- ¹⁰ Han H., Bai, R. Highly effective buoyant photocatalyst prepared with a novel layered-TiO₂ configuration on polypropylene fabric and the degradation performance for methyl orange dye under UV–Vis and Vis lights. *Separation and Purification Technology* 73, p. 142–150, 2010.
- ¹¹ Zhou W. et al. Photodegradation of organic contamination in wastewaters by bonding TiO₂/single-walled carbon nanotube composites with enhanced photocatalytic activity. *Chemosphere* 81, p. 555–561, 2010.
- ¹² Fujishima A., Honda K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* 238 (5358), p.37, 1972.

-
- ¹³ Leary R., Westwood A. Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO₂ Photocatalysis. *Carbon* 49, p. 741 - 772, 2011.
- ¹⁴ Oh W.C., Chen M.L. Synthesis and Characterization of CNT/TiO₂ Composites Thermally Derived from MWCNT and Titanium(IV) n-Butoxide. Synthesis and Characterization of CNT/TiO₂ Composites Thermally Derived. *Bull. Korean Chem. Soc.* 29 (1), p. 159 – 164, 2008.
- ¹⁵ Chen, M-L, Zhang F-J, Oh, W-C. Synthesis, characterization, and photocatalytic analysis of CNT/TiO₂ composites derived from MWCNTs and titanium sources. *New Carbon Materials* 24 (2), p. 159-166, 2009.
- ¹⁶ Carey F. A. *Organic Chemistry*, McGraw-Hill, Charlottesville, 2000.
- ¹⁷ Yasuda E., Inagaki M., Kaneko K., Endo M., Oya, A.; Tanabe, Y. *Carbon alloys: novel concepts to develop carbon science and technology*. Elsevier Science. Oxford, UK 2003.
- ¹⁸ Coleman J.N., Khan U., Blau W.J., Gun'ko Y.K.. Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube–polymer composites. *Carbon* 44, p. 1624-1652, 2006.
- ¹⁹ Fam D.W.H., Palaniappan Al., Tok A.I.Y., Liedberg B., Moochhala S.M.. A review on technological aspects influencing commercialization of carbon nanotube sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical* 157, p. 1-7, 2011.
- ²⁰ Dubacheva G. V., Liang C-K, Bassani D. M. Functional monolayers from carbon nanostructures – fullerenes, carbon nanotubes, and graphene – as novel materials for solar energy conversion. *Coordination Chemistry Reviews* 2012.
- ²¹ Bichoutskaia E., Popov A. M., Lozovik Y. E.. Nanotube-based data storage devices. *Materials Today* 11, p. 38-43, 2008.
- ²² Bachtold A., Hadley P., Nakanishi T., Dekker C. Logic circuits based on carbon nanotubes. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 16, p.42-46, 2003.
- ²³ Fang F.Z., Xu Z.W., Dong S., Zhang G.X. High Aspect Ratio Nanometrology using Carbon Nanotube Probes in Atomic Force Microscopy. *CIRP Annals - Manufacturing Technology* 56, p. 533-536, 2007.

-
- ²⁴ Janowska I. et al. Macronized aligned carbon nanotubes for use as catalyst support and ceramic nanoporous membrane template. *Catalysis Today* 145, p. 76-84, 2009.
- ²⁵ Oriňáková R, Oriňák A. Recent applications of carbon nanotubes in hydrogen production and storage. *Fuel* 90, p. 3123-3140, 2011.
- ²⁶ Katsnelson M.I. Graphene: carbon in two dimensions. *Materials Today* 10, (1-2), p.20-27, 2007.
- ²⁷ Iijima S., Ichihashi T. Single shell carbon nanotubes of one nanometer diameter. *Nature* 363, p. 603, 1993.
- ²⁸ Wijewardane S. Potential applicability of CNT and CNT/composites to implement ASEC concept: A review article *Solar Energy* 83, p.1379–1389, 2009.
- ²⁹ Alves, A. K. Obtenção de micro e nanofibras de TiO₂ por *eletrospinning*: caracterização de propriedades a atividade fotocatalítica. *Tese de Doutorado*, UFRGS, Porto Alegre, 2008.
- ³⁰ Pyrgiotakis G., LeeS-H, Sigmund W. Advanced Photocatalysis with Anatase Nano-coated Multi-walled Carbon Nanotubes. *MRS Proceedings* 876, 2005
- ³¹ Janes R., Edge M., Rigby J., Mourelatou D., Allen N. S. The effect of sample treatment and composition on the photoluminescence of anatase pigments. *Dyes and Pigments* 48, p. 29-34, 2000.
- ³² Atik M., Neto P. L., Avaca L. A., Aegerter M. A. Sol-gel thin films for corrosion protection. *Ceramics Internacional* 21, p.403-406, 1995.
- ³³ Huang J., Ding H., Dodson W.S., Li Y. Application of TiO₂ sol for UV radiation measurements. *Analytica Chimica Acta* 311, p.115-122,1995.
- ³⁴ Wang W. et al. Preparation and characterization of nanostructured MWCNT-TiO₂ composite materials for photocatalytic water treatment applications. *Mater. Res. Bull.* 43, p. 958-967, 2008.
- ³⁵ Sivalingam G., Nagaveni K., Hegde M. S., Madras G. Photocatalytic degradation of various dyes by combustion synthesized nano anatase TiO₂. *Appl. Catal. B: Environmental* 45, p.23-38, 2003.

-
- ³⁶ Theodore M., Hosur M. , Thomas J., Jeelani S. Influence of functionalization on properties of MWCNT–epoxy nanocomposites. *Materials Science and Engineering A* 528, p.1192–1200, 2011.
- ³⁷ Hirsch A. Vostrowsky O. Functionalization of Carbon Nanotubes. *Top. Curr. Chem* 245, p. 193–237, 2005.
- ³⁸ Wang S. Optimum degree of functionalization for carbon nanotubes. *Current Applied Physics* 9, p.1146–1150, 2009.
- ³⁹ Meng L., Fu C., Lu Q. Advanced technology for functionalization of carbon nanotubes. *Progress in Natural Science* 19 , p. 801–810, 2009.
- ⁴⁰ Cveticanin J. et al. Functionalization of carbon nanotubes with silver clusters. *Applied Surface Science* 256, p. 7048–7055, 2010.
- ⁴¹ Salah N., Habib S., Khan Z., Al-Hamedi S., Djouider F. Functionalization of gold and carbon nanostructured materials using gamma-ray irradiation. *Radiation Physics and Chemistry* 78, p. 910–913, 2009.
- ⁴² Zang J.B., Lu J., Wang Y.H., Zhang J.H., Cheng X.Z., Huang H. Fabrication of core–shell structured MWCNT–Ti(TiC) using a one-pot reaction from a mixture of $TiCl_3$, TiH_2 , and MWCNTs. *Carbon* 48 ,p. 3802– 3806, 2010.
- ⁴³ Onoe T., Iwamoto S., Inoue M. Synthesis and activity of the Pt catalyst supported on CNT. *Catalysis Communications* 8, p. 701–706, 2007.
- ⁴⁴ Kuo C Y. Preventive dye-degradation mechanisms using UV/ TiO_2 /carbon nanotubes process. *J. Hazardous Mater.* 163, p.239-244, 2009.
- ⁴⁵ Zhang K., Zhang F.J., Chen M.L., Oh W.C. Comparison of catalytic activities for photocatalytic and sonocatalytic degradation of methylene blue in presence of anatase TiO_2 -CNT catalysts. *Ultrasonics Sonochemistry* 18, p. 765 – 772, 2011.
- ⁴⁶ Bouazza N, Ouzzine M., Lillo-Ródenas M.A., Eder D., Linares-Solano A. TiO_2 nanotubes and CNT– TiO_2 hybrid materials for the photocatalytic oxidation of propene at low concentration. *Applied Catalysis B: Environmental* 92, p. 377-383, 2009.
- ⁴⁷ Aryal S., Kim C. H., Kim K. W., Khil M. S., Kim H. Y. Multi-walled carbon nanotubes/ TiO_2 composite nanofiber by electrospinning. *Materials Science and Engineering C* 28, p.75–79, 2008.

-
- ⁴⁸ Cho J., Schaab S., Roether J. A., et al. Nanostructured carbon nanotube/TiO₂ composite coatings using electrophoretic deposition (EPD). *J Nanopart Res*, 10, p. 99-105, 2008.
- ⁴⁹ Yu H. et al. Aligned TiO₂-multiwalled carbon nanotube heterojunction arrays and their charge separation capability. *Phys Chem. C* 11, p.12987-12991, 2007.
- ⁵⁰ Chen, M-L, Zhang F-J, Oh, W-C. Synthesis, characterization, and photocatalytic analysis of CNT/TiO₂ composites derived from MWCNTs and titanium sources. *New Carbon Materials* 24 (2), p. 159-166, 2009.
- ⁵¹ Jitianu A., Cacciaguerra T., Benoit R., Delpeux S., Béguin F., Bonnamy S. Synthesis and characterization of carbon nanotubes – TiO₂ nanocomposites. *Carbon* 42, p. 1147-1151, 2004.
- ⁵² Wang F., Zhang K. Reduced grapheme oxide-TiO₂ nanocomposite with high photocatalytic activity for the degradation of rhodamine B. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 345, p. 101-107, 2011.
- ⁵³ Yu Y. et al. Enhancement of photocatalytic activity of mesoporous TiO₂ by using carbon nanotubes. *Applied Catalysis A: General* 289, p.186–196, 2005.
- ⁵⁴ Matos J., Laine J., Herrmann J.M., *Appl. Catal. B: Environ.* 18 (1998) 281.
- ⁵⁵ Arana J., Dona-Rodriguez J.M., Rendon E.T., C.G. Cabo, O. Gonzalez- Diaz, J.A. Herrera-Melian, J. Perez-Pena, G. Colon, J.A. Navio, *Appl. Catal. B: Environ.* 44 (2003) 153.
- ⁵⁶ Endo M., Iijima S., Dresselhaus M.S. (Eds.), *Carbon Nanotubes*, Pergamon Press, Oxford, 1996.
- ⁵⁷ Jiang, L.C., Zhang W.D. Electrodeposition of TiO₂ nanoparticles on multiwalled carbon nanotube arrays for hydrogen peroxide sensing. *Electroanalysis* 21, p.988-993, 2009.
- ⁵⁸ Jiang G., Zheng X., Wang Y., Li T.; Sun X. Photo-degradation of methylene blue by multi-walled carbon nanotubes/TiO₂ composites. *Powder Technology* 207, p. 465-669, 2011.
- ⁵⁹ Tariq A. M., Faisal M., Muneer M., Bahnemann D. Photochemical reactions of a few selected pesticide derivatives and other priority organic pollutants in aqueous

suspensions of titanium dioxide . *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 265, p. 231-236, 2007.

⁶⁰ Hoffmann M. R., Martin S.T., Choi W. Y., Bahnemann D.W. *Chem. Rev.* 95, p. 69-X, 1995.

⁶¹ Wang W.D., Serp P., Kalck P., Faria J.L. Visible light photodegradation of phenol on MWNT-TiO₂ composite catalysts prepared by a modified sol-gel method. *J. Mol. Catal. Chem. A* 235, p- 194-199, 2005.

⁶² Yu J., Fan J., Cheng B. Dye-sensitized solar cells based on anatase TiO₂ hollow spheres/carbon nanotube composite films. *Journal of Power Sources* 196, p. 7891-7898, 2011.

⁶³ Morales E. R., Mathews N.R., Reyes-Coronado D., Magana C. R., Acosta D.R., Alonso-Nunez G., Martinez O. S., Mathew X. Physical properties of the CNT-TiO₂ thin films prepared by sol-gel dip coating. *Solar Energy* 86, p. 1037-1044, 2012.

⁶⁴ Hsieh C. T., Lin Y. T., Lin J. Y., Wei J. L. Synthesis of carbon nanotubes over Ni and Co-supported CaCO₃ catalysts using catalytic chemical vapor deposition. *Materials Chemistry and Physics* 114, p.702-708, 2009.

⁶⁵ Xu J.M., Zhang X.B., Li Y., Tao X.Y., Chen F., Li T., Bao Y., Geise H.J. Preparation of Mg_{1-x}Fe_xMoO₄ catalyst and its application to grow MWNTs with high efficiency. *Diamond & Related Materials* 13, p.1807- 1811, 2004.

⁶⁶ Cheng J. *et al.* Carbon nanotubes synthesis and parametric study using CaCO₃ nanocrystals as catalyst support by CVD. *Materials Chemistry and Physics* 95, p. 5-11, 2006.

⁶⁷ Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Jorio A., Filho A. G. S., Pimenta M. A., Saito R. Single Nanotube Raman Spectroscopy. *Acc. Chem. Res.* 35 (12), p.1070- 1078, 2002.

⁶⁸ Lobo A. O., Martin A. A., Antunes E.F., Trava-Airoldi V.J., Corat E.J. Caracterização de Materiais Carbonosos por Espectroscopia Raman, *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo* 24, p. 98-103, 2005.

⁶⁹ Balzaretto N. M. Caracterização de nanoestruturas de carbono através de espectroscopia Raman. *Tópicos em Nanociência e Nanotecnologia*. II Mostra CNANO – UFRGS 2008.

-
- ⁷⁰ Jorio A., Pimenta M.A., Filho A.G.S., Saito R. Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering, *New Journal of Physics* 5, p. 139.1–139.17, 2003.
- ⁷¹ Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Hofmann M. The big picture of Raman scattering in carbon nanotubes. *Vibrational Spectroscopy* 45, p.71–81, 2007.
- ⁷² Lyu S.C., Liu B.C., Lee T.J., Liu Z.Y., Yang C.W., Park C.Y., Lee C.J. Synthesis of high-quality single-walled carbon nanotubes by catalytic decomposition of C₂H₂. *Chem. Commun.* 6, p.734-735, 2003.
- ⁷³ Zevallos-Márquez A. M. O., Brasil M. J. S. P., Likawa F., Abbaspourrad A., Veríssimo C., Moshkalev S. A., Alves O. L. Effect of TiO₂ nanoparticles on the thermal properties of decorated multiwall carbon nanotubes: A Raman investigation. *Journal of Applied Physics* 108, p. 083501, 2010
- ⁷⁴ Belin T., Epron F. Characterization methods of carbon nanotubes: a review. *Materials Science and Engineering B* 119, p.105–118, 2005.
- ⁷⁵ Popov V. N. Carbon nanotubes: properties and application. *Materials Science and Engineering R* , v. 43, p.61–102, 2004.
- ⁷⁶ Dechakiatkrai C, Chen J, Lynam C, Phanichphant S, Wallace GG. Photocatalytic oxidation of methanol using titanium dioxide/single-walled carbon nanotube composite. *J. Electrochem. Soc.* 154(5), p.A407–411, 2007.
- ⁷⁷ Hu C. *et al.* Synthesis of carbon nanotube/anatase titanium composites by a combination of sol-gel and self-assembly at low temperature. *Journal of Solid State Chemistry* 184, p. 1286–1292, 2011.
- ⁷⁸ Zhang K., Meng Z., Oh W. Degradation of Rhodamine B by Fe-Carbon Nanotubes/TiO₂ Composites under UV Light in Aerated Solution. *Chin J Catal*, 31, p. 751–758, 2010.
- ⁷⁹ Couteau E. *et al.*. CVD synthesis of high-purity multiwalled carbon nanotubes using CaCO₃ catalyst support for large-scale production. *Chemical Physics Letters* 378, p.9–17, 2003.
- ⁸⁰ Kubelka P., and Munk F., 'Ein Beitrag Zur Optik der Farbanstriche', *Zeitschrift fur technische Physik* 12, p.593-601, 1931.

-
- ⁸¹ Bürger, T. S. Desenvolvimento de filmes de ZnO para aplicação em fotocatalise. *Dissertação de Mestrado*, UFRGS, Porto Alegre, 2011.
- ⁸² Sias, U. S. Estudo da Influência da Temperatura de Implantação na Fotoluminescência de Nanocristais de Silício. *Tese de Doutorado*, UFRGS, Porto Alegre, 2006.
- ⁸³ Barberio M., Barone P., Pingitore V., Bonanno A. Optical properties of TiO₂ anatase – Carbon nanotubes composites studied by cathodoluminescence spectroscopy. *Superlattices and Microstructures*, 51, p. 177-183, 2012.
- ⁸⁴ Bregolin, F. L. Estudo das propriedades ópticas e estruturais de nanopartículas (Si, Ge, Eu e Tb) produzidas por implantação a quente. *Tese de Doutorado*, UFRGS, Porto Alegre, 2012.
- ⁸⁵ Gao B., Chen G. Z., Li Puma, G. Carbon nanotubes/titanium dioxide (CNTs/TiO₂) nanocomposites prepared by conventional and novel surfactant wrapping sol-gel methods exhibiting enhanced photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental* 89, p.503–509, 2009.
- ⁸⁶ Hu C. *et al.* Synthesis of carbon nanotube/anatase titania composite by a combination of sol-gel and self-assembly at low temperature. *Journal of Solid State Chemistry* 184, p. 1286–1292, 2011.
- ⁸⁷ Stéfani D. *et al.* Structural and proactive safety aspects of oxidation debris from multiwalled carbon nanotubes. *Journal of Hazardous Materials* 189, p. 391–396, 2011.
- ⁸⁸ Saleh A.T., Gupta V. K. Functionalization of tungsten oxide into MWCNT and its application for sunlight-induced degradation of rhodamine B. *Journal of Colloid and Interface Science* 362, p.337–344, 2011.
- ⁸⁹ Hu C., Duo S., Zhang R., Li M., Xiang J., Li W. Nanocrystalline anatase TiO₂ prepared via a facile low temperature route. *Materials letters* 64, p.2040-2042, 2010.
- ⁹⁰ Jiang L-C, Zhang W-D. Charge transfer properties and photoelectrocatalytic activity of TiO₂/MWCNT hybrid. *Electrochimica Acta* 56, p. 406–411, 2010.
- ⁹¹ Sampaio M.J, Silva, C. G., Marques R. R.N., Silva A. M.T., Faria J. L. Carbon nanotube–TiO₂ thin films for photocatalytic applications. *Catalysis Today* 161, p. 91-96, 2011.

-
- ⁹² Kim J-B, Yi J-W, Nam J-E. Dielectric polymer matrix composite films of CNT coated with anatase TiO₂. *Thin Solid Films* 519, p. 5050–5055, 2011.
- ⁹³ Orlanducci S., Sessa, V., Terranova M.L., Battiston G.A., Battiston S., Gerbasi R. Nanocrystalline TiO₂ on single walled carbon nanotube arrays: Towards the assembly of organized C/TiO₂ nanosystems. *Carbon* 44, p. 2839–2843, 2006.
- ⁹⁴ Landois P., Peigney A., Laurent Ch., Frin L., datas I., Flahaut E. CCVD synthesis of carbon nanotubes with W/Co-MgO catalysts. *Carbon* 47, p. 789 – 794, 2009.
- ⁹⁵ El-Hendawy A-N., A; Andrews R. J., Alexander A. J. Impact of Mo and Ce on growth of single-walled carbon nanotubes by chemical vapour deposition using MgO-supported Fe catalysts. *Applied Surface Science* 255, p. 7446–7450, 2009.
- ⁹⁶ Reckeweg O., Linda C., Simon A., DiSalvo J.F. Rietveld Refinement of the Crystal Structure of α-Be₃N₂ and the experimental Determination of Optical Band Gaps for Mg₃N₂, Ca₃N₂ and CaMg₂N₂. *Z. Naturforsch.* 58b, p.159 – 162, 2003.
- ⁹⁷ Fan, H.J. Mechanistic pathways differences between P25-TiO₂ and Pt-TiO₂ mediated CV photodegradation. *Journal of Hazardous Materials* 185, p.227–235, 2011.
- ⁹⁸ Deb S. K. Photoconductivity and photoluminescence in amorphous titanium dioxide. *Solid State Comm.* 11, p. 713-715, 1972.
- ⁹⁹ Fujihara K., Izumi S., Ohno T., Matsumura M., J. Photochem. Time-resolved photoluminescence of particulate TiO₂ photocatalysts suspended in aqueous solutions. *Photobiol. A: Chem.* 132, p.99-104, 2000.
- ¹⁰⁰ Xin Y., Lin T., Li S., Ling Z., Liu G., Huang Z., Lin J. Preparation and photoluminescence of single conjugated polymer–TiO₂ composite nanofibers. *Journal of Luminescence* 132, p.738-742, 2012.
- ¹⁰¹ Xu L., Shen H., Li X., Rihong Zhu Influence of annealing temperature on the photoluminescence property of ZnO thin film covered by TiO₂ nanoparticles. *Journal of Luminescence* 130, p.2123-2127, 2010.
- ¹⁰² Vishwas M., Rao N. K., Chakradhar R.P.S. Influence of annealing temperature on Raman and photoluminescence spectra of electron beam evaporated TiO₂ thin films. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 99, p. 33-36, 2012.

¹⁰³ Srivastava A. K., Deepa M., Bhandari S., Fuess H. Tunable Nanostructures and Crystal Structures in Titanium Oxide Films. *Nanoscale Research Letters* 4, p.54-62, 2008.

¹⁰⁴ Silva M.S., Cilense M., Orhan E., Góes M.S., Machado M.A.C., Santos L.P.S., Paiva-Santos C.O., Longo E., Varela J.A., Zaghete M.A., Pizani P.S. The nature of the photoluminescence in amorphized PZT. *Journal of Luminescence* 111, p. 205-213, 2005.

¹⁰⁵ Souza A.E., Silva R.A., Santos G.T.A., Teixeira S.R., Antonio S.G., Moreira M.L., Volanti D.P., Longo E. Order–disorder degree of self-assembled clusters: Influence on photoluminescence emission and morphology of $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ nanocrystals *Chemical Physics Letters* 514 (6), p. 301-306, 2011.