

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

NÁGILA EL CHAMY MALUF

**Preparação, caracterização e estudo da eficiência na fotodegradação e
adsorção de Rodamina B de heteroestruturas de $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$**

Bauru (SP)

2016

NÁGILA EL CHAMY MALUF

Preparação, caracterização e estudo da eficiência na fotodegradação e adsorção de Rodamina B de heteroestruturas de $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Dissertação apresentada à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como um dos requisitos à obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais, sob a orientação do Prof. Dr. Fenelon Martinho Lima Pontes.

Bauru (SP)

2016

Maluf, Nágila El Chamy.

Preparação, caracterização e estudo da eficiência na fotodegradação e adsorção de Rodamina B de heteroestruturas de $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ / Nágila El Chamy Maluf, 2016

121 f.

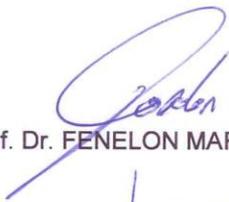
Orientador: Felelon Martinho Pontes

Dissertação (Mestrado)- Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2016

1. Síntese hidrotérmica. 2. Dióxido de titânio. 3. Óxido de ferro. 4. Fotocatálise. 5. Adsorção. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE NÁGILA EL CHAMY MALUF, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS.

Aos 18 dias do mês de abril do ano de 2016, às 09:00 horas, no(a) Sala 01 do prédio da Pós-graduação da FC, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. FENELON MARTINHO LIMA PONTES - Orientador(a) do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências UNESP/Bauru, Prof^a. Dr^a. ALEJANDRA HORTENCIA MIRANDA GONZÁLES do(a) Campus Pirituba / Universidade Anhanguera de São Paulo - UNIAN, Prof. Dr. LUIZ CARLOS DA SILVA FILHO do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências - UNESP/Bauru, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de NÁGILA EL CHAMY MALUF, intitulada "*Preparação, caracterização e estudo da eficiência na fotodegradação e adsorção de Rodamina B de heteroestruturas de TiO₂/α-Fe₂O₃*". Após a exposição, a discente foi arguida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO _____. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.



Prof. Dr. FENELON MARTINHO LIMA PONTES



Prof^a. Dr^a. ALEJANDRA HORTENCIA MIRANDA GONZÁLES



Prof. Dr. LUIZ CARLOS DA SILVA FILHO

*Por meus pais,
por manter sonhos.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus pela vida e por minha saúde.

Aos meus pais, Selma de Lourdes Cebalho El Chamy e Vitérico Jabur Maluf, pelo carinho, apoio, por acreditarem na minha capacidade de superar obstáculos, por entenderem a minha ausência física durante este período e por estarem sempre presentes em alma e cheios de amor incondicional. Aos meus irmãos Henrique, Sarah, Matheus e Vinícius, pelos momentos alegres, de amizade e aprendizagem pelos quais passamos juntos, em especial a Sarah por ser sempre o meu porto seguro. A todos meus familiares que, de alguma forma, se fizeram presentes durante esta etapa da minha vida.

Agradeço ao meu namorado, Pedro Akira Bazaglia Kuroda, pelos ensinamentos, carinho e amor dedicados a mim e por ajudar a manter a paz e tranquilidade durante o curso. Agradeço também à família Bazaglia/Kuroda, pelo acolhimento durante estes anos de Mestrado.

Ao prof. Dr. Fenelon Martinho Pontes, pela oportunidade e orientação desde a Iniciação Científica.

Ao prof. Dr. Mário Sérgio Galhiane, por conceder o laboratório de pesquisa para a realização deste trabalho, pelas discussões e amizade. À professora Dra. Sandra Regina Rissato pelos ensinamentos e amizade.

Ao prof. Dr. Elson Longo e sua equipe, por disponibilizar o Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cêramica para a realização de medidas de caracterização estrutural e microestrutural dos materiais referentes a este trabalho.

Ao professor Dr. Carlos de Oliveira Paiva Santos, do Laboratório de Cristalografia de Policristais da Unesp/Araraquara, e à técnica Neide Aparecida Felicio Perruci, pela realização da caracterização superficial dos materiais pelo método de BET.

Ao prof. Dr. Gilbert Bannach, do Departamento de Química da Unesp/Bauru, e seu aluno de doutorado, Bruno Barreto da Cunha Holanda, pela realização das medidas de TG.

Ao professor Dr. Carlos Frederico de Oliveira Graeff, do Departamento de Física da Unesp/Bauru, e seus alunos pela disponibilização do laboratório para a utilização do equipamento de Espectroscopia UV/Vis.

Ao prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho, do departamento de Física da Unesp/Bauru, pela disponibilização do equipamento de Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier.

Agradeço especialmente aos professores Dr. Luiz Carlos da Silva Filho e Dra. Alejandra Hortencia Miranda González pelas correções e valiosas contribuições para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos técnicos administrativos, Vagner de Souza Todescato e Daniel Machado de Jesus, pela suporte dado. Ao técnico Willians Godezive pela prontidão em ajudar e eficiência no trabalho.

Aos amigos de graduação e laboratório, Francini, Renata, Débora, Marquinho, Francielle, Regina, Kamila, Eliene, Bruna, Hisae e Cássia, pelos momentos de estudo e descontração que vivenciamos.

Agradeço a CAPES pela bolsa de Mestrado concedida e a FAPESP/CEPID/CDMF (2013/07296-2) pelo auxílio financeiro aos projetos do grupo.

E a todos que colaboraram na realização deste trabalho,

MUITO OBRIGADA!

MALUF, N.E.C. **Preparação, caracterização e estudo da eficiência na fotodegradação e adsorção de Rodamina B de heteroestruturas de $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$** . 2016. 121 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2016.

RESUMO

A fotocatalise heterogênea, utilizando dióxido de titânio com estrutura do tipo anatase, tem se mostrado uma alternativa promissora para a remediação de sistemas aquáticos contaminados. Com o intuito de aumentar a eficiência do fotocatalisador, estudos científicos têm reportado a heterojunção deste óxido com estruturas do tipo hematita do óxido de ferro, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Neste estudo, foi investigada a síntese de nanoestruturas de TiO_2 puro, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pura e heteroestruturas de $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ em diferentes proporções dos óxidos a fim de testá-los como fotocatalisadores na degradação de um corante com elevada toxicidade, a Rodamina B. Os materiais foram sintetizados por rotas híbridas, utilizando o Método do Peróxido Oxidante com posterior tratamento hidrotérmico, totalizando a produção de 8 amostras. Foram empregadas três rotas de síntese: a rota (a) foi responsável pela síntese de TiO_2 puro variando-se o pH do meio reacional na etapa de tratamento hidrotérmico, a rota (b) foi utilizada para a preparação de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pura e a rota (c) foi empregada na produção das heteroestruturas de $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nas concentrações de 0,1, 0,5, 1,0 e 5,0% p/p de hematita. As amostras foram caracterizadas quanto a sua estrutura, microestrutura e propriedades superficiais com o auxílio das técnicas de DRX, FT-Raman, método de BET, MEV/FEG, MET, TG e FT-IR. A análise dos resultados de caracterização estrutural mostrou que a rota (a) é eficiente para a síntese de TiO_2 anatase quando realizada em meio básico, produzindo uma mistura de fases anatase/rutilo quando procedida em meio ácido. Sendo assim, na rota (c) foi utilizado o meio sintético básico para a síntese de TiO_2 anatase e hematita. Em resumo, foi produzida pela rota (a) em meio básico a amostra HTTI1, que degradou a molécula de RhB em 95,0% e os materiais HTTI2 e HTTI3, produzidos em meio ácido, os quais degradaram a solução do corante em 70,9 e 24,4%, respectivamente, em 90 minutos de ensaio fotocatalítico, o que evidencia a importância em se obter nanomateriais com estrutura anatase do TiO_2 . Com o estudo da atividade fotocatalítica dos materiais produzidos, notou-se que alguns dos

semicondutores apresentavam elevada taxa de adsorção no decorrer do processo. Devido a isso, a cinética de adsorção de RhB pelos materiais produzidos foi também estudada no período de 14 horas, cujos resultados mostraram que o óxido de ferro com estrutura hematita é um excelente adsorvente para o corante. Os resultados dos ensaios fotocatalíticos e de adsorção de RhB evidenciaram, principalmente, a elevada eficiência do TiO₂ anatase como fotocatalisador e, em contrapartida, a elevada capacidade da hematita em adsorver as moléculas do corante. As heteroestruturas produzidas apresentaram o efeito de reduzir a eficiência na fotodegradação da RhB em relação a amostra HTTI1 com o aumento da concentração do óxido de ferro, porém as mesmas heterojunções se mostraram favoráveis para as propriedades adsorptivas dos compostos quanto maior a concentração de α -Fe₂O₃.

Palavras-chave: Síntese hidrotérmica; Dióxido de titânio; Óxido de ferro; Fotocatálise; Adsorção.

MALUF, N.E.C. **Preparation, characterization and study of the efficiency of Rhodamine B photodegradation and adsorption of the TiO₂/ α -Fe₂O₃ heterostructures.** 2016. 121 f. Dissertation (Master in Materials Science and Technology) - UNESP, School of Science, Bauru, 2016.

ABSTRACT

The heterogeneous photocatalysis using titanium dioxide with anatase type structure, has proved to be a promising alternative for the remediation of contaminated aquatic systems. In order to increase the efficiency of this photocatalyst, scientific studies have reported the heterojunction of this oxide with hematite structures of iron oxide, α -Fe₂O₃. In this study, it was investigated the synthesis of pure TiO₂ nanostructures, pure α -Fe₂O₃ and TiO₂/ α -Fe₂O₃ heterostructures in different proportions in order to test them as photocatalysts in the degradation of a dye having high toxicity, the Rhodamine B. The materials were synthesized by hybrid routes, using the Oxidant Peroxo Method with subsequent hydrothermal treatment, producing a total of 8 samples. Three synthesis routes were employed: the route (a) was responsible for the pure TiO₂ synthesis by varying the pH of the reaction medium in the hydrothermal treatment step, route (b) was used for the preparation of pure α -Fe₂O₃ and route (c) was employed in the production of TiO₂/ α -Fe₂O₃ heterostructures in concentrations of 0.1, 0.5, 1.0 and 5.0% w/w of hematite. The samples were characterized as their structure, microstructure and surface properties with XRD, FT-Raman, BET method, SEM/FEG, TEM, TG and FT-IR techniques. The results of the structural characterization showed that route (a) is effective for the synthesis of anatase TiO₂ when carried out in basic medium, producing a mixture of phases anatase/rutile when performed in an acid medium. Thus, in route (c) it was used the basic synthetic medium for the synthesis of anatase TiO₂ and hematite. In summary, it was produced by route (a) in a basic medium the HTTI1 sample, that degraded RhB molecule in 95.0%, HTTI2 and HTTI3 materials, produced in acid medium, which degraded dye solution in 70.9 and 24.4%, respectively, in 90 minutes of the photocatalytic test, which highlights the importance of obtaining nanomaterials with anatase TiO₂ structure. With the study of the photocatalytic activity of the materials, it was noted that some of the semiconductor had high adsorption rate during the process. Because of this, the RhB

adsorption kinetics by the materials produced was also studied within 14 hours. The results showed that the iron oxide with hematite structure is an excellent adsorbent for the dye. Especially, the results of the photocatalytic tests and RhB adsorption showed high efficiency of anatase TiO₂ as a photocatalyst and, conversely, high capacity of hematite to adsorb dye molecules. The heterostructures produced had the effect of reducing the efficiency in photodegradation of RhB comparing with HTTI1 sample with increasing concentration of iron oxide, however the same heterojunctions demonstrated favorable for adsorptive properties of the compounds the greater the concentration of α -Fe₂O₃.

Keywords: Hydrothermal synthesis; Titanium dioxide; Iron oxide; Photocatalysis; Adsorption.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A – Anatase

AMCSD – American Mineralogist Crystal Structure Database

BC – Banda de condução

BET – Isotermas de adsorção modelada por Brunauer, Emmett e Teller

BV – Banda de valência

COD – Crystallography Open Database

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio

DQO – Demanda Química de Oxigênio

DRX – Difração de Raios-X

E_{BG} – Energia de *gap*

EDS – Espectroscopia de Energia Dispersiva

FT-IR – Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

FT-Raman – Espectroscopia Raman com Transformada de Fourier

FWHM – Largura à meia altura

H – Hematita

IV – Infravermelho

LDMFN – Laboratório de Desenvolvimento de Materiais Funcionais Nanoestruturados

LIEC – Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cêramica

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV/FEG – Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução por Feixe de Emissão de Campo

OPM – Método do Peróxido Oxidante

pH – Potencial hidrogeniônico

POAs – Processos Oxidativos Avançados

R – Rutilo

RhB – Rodamina B

TG – Termogravimetria

UV – Ultravioleta

Vis – Visível

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de fases do sistema Ti-O.	26
Figura 2. Condições observadas para a transformação das fases anatase, rutilo e TiO ₂ -II.	27
Figura 3. Estruturas rutilo e anatase do TiO ₂ . O comprimento de ligação e os ângulos dos átomos de Ti coordenados octaedricamente são indicados. À direita é mostrado o empacotamento dos octaedros em ambas as estruturas cristalinas.	28
Figura 4. Mecanismos de fotodegradação de sítios oxidantes e redutores.	29
Figura 5. Esquema de fotoexcitação do semicondutor seguido pelos eventos das cargas fotogeradas.	31
Figura 6. Estrutura hematita do óxido de ferro (α -Fe ₂ O ₃). Esferas azuis representam os átomos de ferro e as esferas vermelhas exibem os átomos de oxigênio.	34
Figura 7. Diagrama temperatura <i>versus</i> pressão de oxigênio para o sistema Fe-Fe ₂ O ₃	34
Figura 8. Ilustração dos níveis de energia de um híbrido semicondutor/isolante, exemplificada por uma estrutura do tipo <i>core/shell</i> . A diferença desta esquematização para um híbrido semicondutor/semicondutor, como é o caso das nanoestruturas TiO ₂ / α -Fe ₂ O ₃ , está nos níveis energéticos do semicondutor secundário em contraste aos de um material isolante, cuja energia de <i>gap</i> é muito superior a de um semicondutor.	35
Figura 9. Demonstração dos processos de adsorção química (à esquerda) e adsorção física (à direita) do corante RhB na superfície de um composto sólido.	37
Figura 10. Gráficos que permitem a determinação da ordem da reação. (a) Se um gráfico de $\ln Ct$ contra o tempo é uma reta, a equação é de primeira ordem. (b) Se um gráfico de $1/[C]t$ contra o tempo é uma reta, a equação é de segunda ordem.	38
Figura 11. Estrutura molecular da Rodamina B.	39
Figura 12. Representação esquemática do processo de DRX, respeitando a lei de Bragg.	42
Figura 13. Diagrama de níveis de energia mostrando transições básicas envolvidas no espalhamento Raman espontâneo. O sistema está sendo excitado por um quantum de luz com energia $h\nu_L$	44

Figura 14. Sinais gerados em MEV a partir da interação do feixe incidente e a amostra.	46
Figura 15. Sinais gerados em MET a partir da interação do feixe incidente e a amostra.	47
Figura 16. Esquematização do processo de Espectroscopia UV-Vis.	49
Figura 17. Ilustração da técnica de ATR. O feixe de radiação atravessa o cristal até a interface cristal/amostra, onde ocorre a Reflexão Interna Total.	50
Figura 18. Espectro de Infravermelho da Rodamina B pura.	51
Figura 19. Esquematização do processo de síntese das nanoestruturas.	52
Figura 20. Rota (a): Fluxograma da rota de síntese das nanoestruturas de TiO ₂	53
Figura 21. Rota (b): Fluxograma da rota de síntese das nanoestruturas de α-Fe ₂ O ₃	54
Figura 22. Rota (c): Fluxograma da rota de síntese dos materiais heteroestruturados de TiO ₂ /α-Fe ₂ O ₃	55
Figura 23. Estrutura do isopropóxido de titânio.	56
Figura 24. Reator de síntese hidrotérmica.	57
Figura 25. Tratamento hidrotérmico.	58
Figura 26. Soluções coloidais formadas pelos materiais de óxido de titânio e ferro em acetona.	59
Figura 27. Padrões de difração das fichas cristalográficas do TiO ₂ e Fe ₂ O ₃ : (a) estrutura anatase do TiO ₂ (tetragonal – I4 ₁ /amd) (HOWARD et al., 1991); (b) estrutura rutilo do TiO ₂ (tetragonal – P4 ₂ /mm) (SWOPE et al., 1995); (c) estrutura hematita do Fe ₂ O ₃ (hexagonal – R3c) (BLAKE et al., 1966); (d) estrutura magnetita do Fe ₂ O ₃ (cúbico – Fd3m) (WECHSLER et al., 1984).	61
Figura 28. Câmara negra para os ensaios de fotodegradação do corante RhB.	64
Figura 29. (a) Padrão de DRX para os pós de TiO ₂ preparados a diferentes pHs e (b) seus respectivos refinamentos de Rietveld.	67
Figura 30. Espectros de FT-Raman das amostras de TiO ₂ sintetizadas a diferentes pHs.	70
Figura 31. Microscopias da amostra HTTI1 (TiO ₂ puro tratado termicamente sob pH 10 e rota (a)): (a) imagem de MEV/FEG com aumento de 250000 vezes e distância de trabalho igual a 4,6 mm e (b) imagens de MET.	71

Figura 32. Microscopias da amostra HTTI2 (TiO ₂ puro tratado termicamente sob pH 3 e rota (a)): (a) imagem de MEV/FEG com aumento de 250000 vezes e distância de trabalho igual a 4,8 mm e (b) imagens de MET.	72
Figura 33. Microscopias da amostra HTTI3 (TiO ₂ puro tratado termicamente sob pH 1 e rota (a)): (a) imagem de MEV/FEG com aumento de 250000 vezes e distância de trabalho igual a 4,8 mm e (b) imagens de MET.	73
Figura 34. Histogramas da distribuição de tamanho de partículas para as amostras do grupo 1, obtidos a partir da análise das imagens de MEV/FEG: (a) TiO ₂ puro sintetizado sob pH 10 (HTTI1), (b) TiO ₂ puro sintetizado sob pH 3 (HTTI2), TiO ₂ puro sintetizado sob pH 1 (HTTI3).	74
Figura 35. Histogramas da distribuição de tamanho de partículas para as amostras do grupo 1, obtidos a partir da análise das imagens de MET: (a) TiO ₂ puro sintetizado sob pH 10 (HTTI1), (b) TiO ₂ puro sintetizado sob pH 3 (HTTI2), TiO ₂ puro sintetizado sob pH 1 (HTTI3).	75
Figura 36. Morfologia prevista para nanocristais anatase (em cima), com (a) superfícies hidrogenadas, (b) superfícies com adsorbatos ricos em hidrogênio, (c) superfícies hidratadas, (d) superfícies com adsorbatos pobres em hidrogênio e (e) superfícies oxigenadas; e para o rutilo (em baixo), com (f) superfícies hidrogenadas, (g) superfícies com adsorbatos ricos em hidrogênio, (h) superfícies hidratadas, (i) superfícies com adsorbatos pobres em hidrogênio e (j) superfícies oxigenadas.	76
Figura 37. Espectrogramas na região do UV-Vis da descoloração da solução de RhB por fotólise, sendo Δ a porcentagem de decaimento da concentração de RhB após 90 minutos de irradiação UV.	77
Figura 38. Espectrogramas na região do UV-Vis da descoloração da solução de RhB utilizando como fotocatalisadores as amostras do grupo 1, sintetizadas sob diferentes pHs: (a) TiO ₂ puro sintetizado sob pH 10 (HTTI1), (b) TiO ₂ puro sintetizado sob pH 3 (HTTI2) e (c) TiO ₂ puro sintetizado sob pH 1 (HTTI3), sendo que Δ corresponde à porcentagem de decaimento da concentração de RhB após 90 minutos de irradiação UV.	78
Figura 39. Descoloração da solução de RhB em função do tempo de irradiação UV para o ensaio com HTTI1.	78

Figura 40. (a) Eficiência na descoloração da solução de RhB por fotodegradação para cada amostra do grupo 1. (b) Linearização da curva, cuja inclinação da reta é igual $-k$; as concentrações das soluções no tempo t decorrido das reações foram calculadas pela lei de Lambert-Beer.....	79
Figura 41. Espectrogramas na região do UV-Vis da descoloração da solução de RhB por adsorção pelas amostras do grupo 1: (a) TiO ₂ puro sintetizado sob pH 10 (HTTI1), (b) TiO ₂ puro sintetizado sob pH 3 (HTTI2) e (c) TiO ₂ puro sintetizado sob pH 1 (HTTI3), sendo que Δ corresponde à porcentagem de decaimento da concentração de RhB após 14 horas de ensaio.	81
Figura 42. (a) Eficiência na descoloração da solução de RhB por adsorção para cada amostra do grupo 1. (b) Linearização da curva, cuja inclinação da reta é igual $-k$	82
Figura 43. Pó do material HTTI3 antes e após os ensaios de adsorção do corante RhB.	83
Figura 44. Espectro de ATR da amostra HTTI3 (TiO ₂ puro sintetizado sob pH 1 pela rota (a)) antes e após a adsorção do corante RhB.....	83
Figura 45. (a) Curvas de Termogravimetria (TG) das amostras do grupo 1 e (b) destaque da superfície amorfa de uma partícula da amostra HTTI1.	85
Figura 46. Gráfico de barras comparando os resultados dos ensaios de fotocatalise e adsorção para os materiais do grupo 1.....	86
Figura 47. (a) Padrão de DRX para os pós do grupo 2 e (b) seus respectivos refinamentos de Rietveld.....	88
Figura 48. Espectros de FT-Raman das amostras do grupo 2.	91
Figura 49. Imagem de MEV/FEG da amostra HTTI1 (TiO ₂ puro) com aumento de 250000 vezes e distância de trabalho igual a 4,6 mm.	92
Figura 50. Imagem de MEV/FEG da amostra HTFE1 (α -Fe ₂ O ₃) com aumento de 250000 vezes e distância de trabalho igual a 4,9 mm.	92
Figura 51. Microscopias da amostra HTHE1 (TiO ₂ / α -Fe ₂ O ₃ 0,1% p/p): (a) Imagem de MEV/FEG com aumento de 250000 vezes e distância de trabalho igual a 4,8 mm e (b) imagens de MET.....	93
Figura 52. Imagem de MEV/FEG da amostra HTHE2 (TiO ₂ / α -Fe ₂ O ₃ 0,5% p/p) com aumento de 200000 vezes e distância de trabalho igual a 4,8 mm.....	94

Figura 53. Imagem de MEV/FEG da amostra HTHE3 ($\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 1,0% p/p) com aumento de 200000 vezes e distância de trabalho igual a 4,9 mm.....	94
Figura 54. Microscopias da amostra HTHE4 ($\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 5,0% p/p): (a) Imagem de MEV/FEG com aumento de 250000 vezes e distância de trabalho igual a 5,1 mm e (b) imagens de MET.....	95
Figura 55. Histogramas da distribuição de tamanho de partículas para as amostras do grupo 2, obtidos a partir da análise das imagens de MET: (a) TiO_2 puro sintetizado sob pH 10 (HTTI1), (b) $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 0,1% p/p e (c) $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 5,0% p/p.....	96
Figura 56. Histogramas da distribuição de tamanho de partículas para as amostras do grupo 2, obtidos a partir da análise das imagens de MEV/FEG: (a) TiO_2 puro sintetizado sob pH 10 (HTTI1), (b) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pura (HTFE1), (c) $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 0,1% p/p (HTHE1), (d) $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 0,5% p/p (HTHE2), (e) $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 1,0% p/p (HTHE3) e (f) $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 5,0% p/p (HTHE4).....	97
Figura 57. Espectrogramas na região do UV-Vis da descoloração induzida por radiação UV da solução de RhB utilizando como fotocatalisadores as amostras do grupo 2: (a) TiO_2 puro (HTTI1), (b) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pura (HTFE1), (c) $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 0,1% p/p (HTHE1), (d) $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 0,5% p/p (HTHE2), (e) $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 1,0% p/p (HTHE3) e (f) $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 5,0% p/p (HTHE4).....	99
Figura 58. (a) Eficiência na descoloração da solução de RhB por fotodegradação para cada amostra do grupo 2. (b) Linearização da curva, cuja inclinação da reta é igual $-k$	100
Figura 59. Espectrogramas na região do UV-Vis da descoloração da solução de RhB por adsorção utilizando como adsorventes as amostras do grupo 2: (a) TiO_2 puro (HTTI1), (b) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pura (HTFE1), (c) $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 0,1% p/p (HTHE1), (d) $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 0,5% p/p (HTHE2), (e) $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 1,0% p/p (HTHE3) e (f) $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 5,0% p/p (HTHE4).....	102
Figura 60. (a) Eficiência na descoloração da solução de RhB por adsorção para cada amostra do grupo 2. (b) Linearização da curva, cuja inclinação da reta é igual $-k$	103
Figura 61. Espectro de ATR das amostras de óxido de titânio e óxido de ferro puras (HTTI1 e HTFE1, respectivamente), antes e após a adsorção do corante RhB.	103
Figura 62. Espectro de ATR das heteroestruturas (HTHE1, HTHE2, HTHE3 e HTHE4) após a adsorção do corante RhB. O espectro da amostra HTHE1 antes da adsorção é apresentado como exemplo.	104

Figura 63. (a) Curvas de Termogravimetria (TG) das amostras do grupo 2 e (b) destaque da superfície amorfa de uma partícula de hematita da amostra HTHE4..... 105

Figura 64. Gráfico de barras comparando os resultados dos ensaios de fotocatalise e adsorção para os materiais do grupo 2..... 106

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais fatores que podem afetar as medidas de TG.	48
Tabela 2. Atribuições tentativas dos grupos funcionais e suas respectivas frequências referentes ao espectro IV do pó de Rodomina B pura.	51
Tabela 3. Materiais sintetizados e suas especificações.	60
Tabela 4. Materiais do grupo 1.	66
Tabela 5. Parâmetros de mérito do refinamento de Rietveld para os materiais do grupo 1.	67
Tabela 6. Parâmetros de rede e porcentagem de fases para os materiais tetragonais do grupo 1.	68
Tabela 7. Diâmetro médio dos cristalitos, t , das amostras do grupo 1, calculados pela equação de Scherrer (CULLITY e STOCK, 2001).	69
Tabela 8. Largura média das partículas das amostras do grupo 1.	74
Tabela 9. Resultados de área superficial das amostras do grupo 1, obtidos pelo método de BET.	77
Tabela 10. Valores para a constante de velocidade de reação da fotodegradação de RhB por cada amostra do grupo 1.	79
Tabela 11. Valores para a constante de velocidade do processo de adsorção de RhB por cada amostra do grupo 1. O mecanismo de adsorção foi dividido em duas etapas, por isso o processo possui duas constantes cinéticas.	82
Tabela 12. Resultados da caracterização por Termogravimetria (TG) para as amostras do grupo 1.	84
Tabela 13. Materiais do grupo 2.	87
Tabela 14. Parâmetros de mérito do refinamento de Rietveld para os materiais do grupo 2.	89
Tabela 15. Parâmetros de rede e porcentagem de fases para os materiais do grupo 2.	89
Tabela 16. Diâmetro médio dos cristalitos, t , das amostras do grupo 1.	90
Tabela 17. Largura média das nanoestruturas das amostras do grupo 2.	96

Tabela 18. Resultados de área superficial das amostras do grupo 2, obtidos pelo método de BET.....	98
Tabela 19. Valores para a constante de velocidade de reação da fotodegradação de RhB por cada amostra do grupo 2.....	100
Tabela 20. Valores para a constante de velocidade do processo de adsorção de RhB por cada amostra do grupo 2. O mecanismo de adsorção foi dividido em duas etapas, por isso o processo possui duas constantes cinéticas.....	103
Tabela 21. Resultados da caracterização por Termogravimetria (TG) para as amostras do grupo 2.....	104

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	22
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
2.1 Processos Oxidativos Avançados	24
2.2 Dióxido de titânio	25
2.3 Efeitos da estrutura e microestrutura na fotoatividade do semicondutor.....	31
2.4 Adsorção	36
2.5 Compostos orgânicos poluentes: Rodamina B	38
3 OBJETIVOS	40
4 FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	41
4.1 Difração de Raios X.....	41
4.1.1 Método de Rietveld	42
4.2 Espectroscopia de Espalhamento Raman	43
4.3 Isotermas de adsorção modelada por Brunauer, Emmett e Teller (BET).....	44
4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão	45
4.5 Termogravimetria (TG)	47
4.6 Espectroscopia na Região do UV-Visível	48
4.7 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier por Reflectância Total Atenuada	49
5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	52
5.1 Síntese das estruturas de TiO_2 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	52
5.2 Caracterização das nanoestruturas de TiO_2 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	60
5.2.1 Difração de Raios X.....	60
5.2.1.1 Método de Rietveld.....	60
5.2.2 Espectroscopia de espalhamento Raman	61
5.2.3 Isotermas de adsorção modelada por Brunauer, Emmett e Teller	62
5.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura de alta resolução por feixe de Emissão de Campo	62
5.2.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão	62
5.2.6 Termogravimetria (TG).....	63
5.2.7 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier.....	63

5.3 Estudo da atividade fotocatalítica	63
5.4 Estudo da adsorção	65
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
6.1 Grupo 1	66
6.2 Grupo 2	87
7 CONCLUSÃO.....	107
8 TRABALHOS FUTUROS.....	108
9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	110

1 INTRODUÇÃO

A contaminação do meio ambiente tem sido apontada como um dos maiores problemas da atualidade. Nos diversos setores industriais são utilizadas substâncias extremamente nocivas aos seres vivos na confecção de produtos para fornecer aos consumidores melhores condições de acabamento, sabores, estética, entre outros. Os efluentes gerados nestas indústrias possuem alta carga de contaminantes, como por exemplo os corantes químicos, utilizados principalmente na indústria têxtil, os quais alteram fatores como turbidez, pH, condutividade, Demanda Química de Oxigênio (DQO), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), nutrientes solubilizados e concentração de metais pesados na água dos rios onde são descartados (SILVA, 2007). Devido a isto, é grande a necessidade em se adotar medidas que venham reduzir a persistência de poluentes no ambiente, bem como diminuir a quantidade de efluentes contaminados a serem descartados no mesmo.

Dentro deste contexto, os órgãos governamentais têm aumentado as exigências para que as indústrias e os setores agrícolas tratem e conduzam seus efluentes a um destino ecologicamente correto (BRASIL. Constituição, 1988; CONAMA, 2005). Cada país, estado, cidade ou região em diversas partes do mundo possuem critérios próprios, de acordo com legislações e normas específicas. Em relação às normas regulamentadoras de cunho nacional para remediação de sistemas aquáticos, pode-se citar a Lei 9.433/97, conhecida como Lei das águas, o CONAMA 357/2005, que estabelece parâmetros para o lançamento de efluentes em corpos d'água, a Lei Federal 11.445/2007, que institui diretrizes para o saneamento básico, entre outras leis estaduais e municipais (CONAMA, 2005).

Alguns dos principais procedimentos utilizados no tratamento de efluentes são a digestão biológica (GARCIA et al. 2007; HORAN, 1999; POPHALI et al., 2007), redução química de metais (HORAN, 1999), adsorção em sólidos porosos como o carvão ativado (COSTA et al., 2005; HORAN, 1999), zeólitas (LEMIC' et al., 2007), argilas, bioadsorventes (HORAN, 1999), floculação química (inorgânicos e polímeros orgânicos) (HORAN, 1999), entre outros, como filtração e eletrólise (HORAN, 1999), sendo que cada um destes processos atua na remoção de contaminantes específicos dos resíduos produzidos industrialmente ou por atividades agrícolas e humanas. As imposições cada vez mais rigorosas e a necessidade

urgente de melhoria da qualidade dos descartes líquidos têm levado à busca do desenvolvimento de técnicas alternativas para o tratamento de efluentes.

Dentro desta perspectiva, o objetivo deste estudo foi a preparação de nanoestruturas de $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, utilizando o método hidrotérmico, com a finalidade de se obter materiais capazes de remover poluentes orgânicos da natureza. O método de síntese escolhido possibilita o controle da fase, da morfologia, e do tamanho das nanoestruturas por meio de um recipiente de pressão de aço, denominado autoclave, um ambiente selado que possibilita o controle da temperatura e pressão para uma reação em meio aquoso (JIN et al., 2009). A temperatura pode ser elevada acima do ponto de ebulição da água, atingindo altas pressões devido à saturação de vapor (CHEN e MAO, 2007). Além disso, os materiais obtidos por esta técnica possuem, geralmente, elevada homogeneidade química, pureza e cristalinidade (AZIMOV e BUSHMIM, 2007). Ao contrário do método sol-gel convencional, o método hidrotérmico oferece muitas vantagens, como a conservação de energia, a preparação simples, reação rápida e temperatura de operação relativamente baixa. Dessa forma, será possível avaliar os fatores que interferem na fotocatalise de reações de degradação de poluentes orgânicos e, portanto, projetar um material promissor para uso em remediação de sistemas aquáticos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Processos Oxidativos Avançados

Recentemente, entre as metodologias aplicadas em remediação ambiental tem-se destacado os Processos Oxidativos Avançados (POAs), os quais são tratamentos químicos bastante empregados na degradação oxidativa de compostos orgânicos em meio aquoso (COSTA et al., 2003; GÜITEKIN e INCE, 2007). Os POAs compreendem sistemas altamente oxidantes como os apresentados a seguir:

- i. *Fenton* (Fe^{2+}/H_2O_2): a oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+} pelo peróxido de hidrogênio leva a formação de um radical hidroxila ($\cdot OH$), espécie muito reativa. A maior limitação deste processo para o tratamento de efluentes está na formação de lodo após a neutralização do meio reacional, o qual ainda não possui um modo de descarte apropriado e necessita ser digerido posteriormente por processos biológicos (LEE e SHODA, 2008).
- ii. *Foto fenton* ($UV/Fe^{2+}/H_2O_2$): os íons férricos (Fe^{3+}) formados durante a decomposição de H_2O_2 no processo Fenton Clássico são hidrolisados formando hidroxil complexos, $Fe(OH)^{2+}$. Irradiando estas espécies com energia UV-Vis produz-se Fe^{2+} , que pode novamente ser consumido na reação de Fenton, produzindo outros radicais hidroxilas por uma reação em cadeia radicalar mais eficiente que o método clássico (YAPING e JIANGYONG, 2008).
- iii. *Fotólise* (UV/H_2O_2): o peróxido de hidrogênio é decomposto pela radiação na região do UV, formando radicais hidroxilas, potentes oxidantes (DORÉ, 1989).
- iv. *Ozonólise* (O_3/UV , $O_3/UV/H_2O_2$): o ozônio (O_3) é um gás incolor altamente oxidante e limpo, pois decompõe-se rapidamente a subprodutos atóxicos como o O_2 e H_2O . É, portanto, usado na ozonólise para degradar compostos orgânicos. Também pode produzir peróxido de hidrogênio em meio aquoso pela reação com O_2 dissolvido, o qual reduz outra molécula de O_3 , formando radicais como o radical hidroxila (HAPEMAN et al., 1997; HORAN et al., 1999).

- v. *Fotocatálise (fotocatalisador/UV)*: utiliza radiação UV para excitar um fotocatalisador, como o TiO_2 ; um processo que favorece a formação de radicais livres tais como o radical hidroxila (LIAO et al., 2008; MALATO et al., 2009; WATTS e COOPER, 2008).

Esses processos são capazes de converter compostos orgânicos complexos em moléculas simples e facilmente biodegradáveis ou levá-los à completa mineralização, formando dióxido de carbono (CO_2) e água (TEDDER e POLLAN, 1993). O que torna estes processos tão eficientes é a formação do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) em meio aquoso, espécie cujo potencial oxidante é altíssimo (2,80 V contra Eletrodo Normal de Hidrogênio/ENH), capaz de degradar uma enorme variedade de substâncias orgânicas.

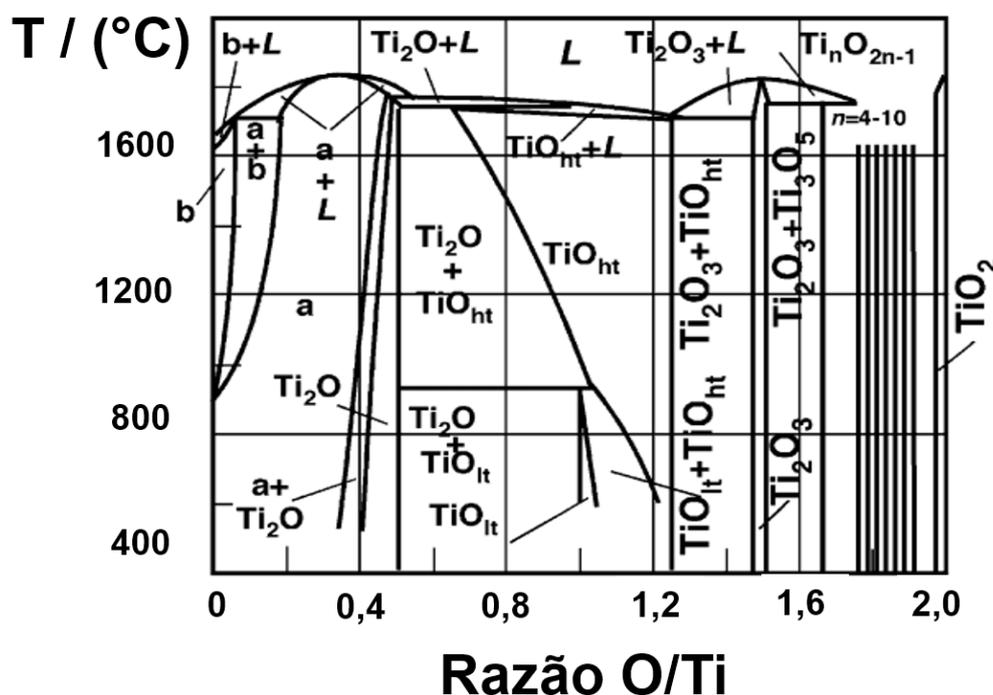
Entre as metodologias apresentadas acima, a fotocatálise heterogênea é uma alternativa promissora para a degradação de contaminantes orgânicos em meios aquosos. O processo de fotocatálise heterogênea consiste no aumento da velocidade de uma reação química promovida pela excitação de um catalisador por radiação eletromagnética, onde o catalisador é um composto sólido. Óxidos semicondutores são muito utilizados nessas aplicações devido a sua grande estabilidade físico-química e, principalmente, sua estrutura eletrônica. Estes compostos são mais resistentes ao envenenamento da superfície e podem ser depositados em substratos ou dispersos na solução do contaminante, o que facilita a separação do catalisador do meio reacional após os ensaios fotocatalíticos (HERRMANN, 1999).

2.2 Dióxido de titânio

Um dos materiais mais importantes em fotocatálise heterogênea que tem atraído uma grande atenção devido às suas propriedades únicas, como baixo custo de produção e elevada eficiência na fotodegradação de corantes orgânicos, é o dióxido de titânio (TiO_2) (ASILTÜRK et al., 2009; FENG et al., 2012; FUJISHIMA e HONDA, 1972; JOHN e YATES, 2009; LIU et al., 2010; OLIVEIRA et al., 2011; PAOLA et al., 2012; TATLIDIL et al., 2012; TU et al., 2012). Desde a decomposição fotoinduzida da água sobre um eletrodo de TiO_2 , descoberta por Fujishima e Honda (1972), as propriedades deste semicondutor têm sido bastante estudadas. Entre os vários fotocatalisadores de óxidos, o dióxido de titânio continua a ser o mais promissor, devido ao seu baixo custo, estabilidade química, baixa toxicidade e elevada resistência à fotocorrosão (ASILTÜRK et al., 2009; ZHU et al., 2004).

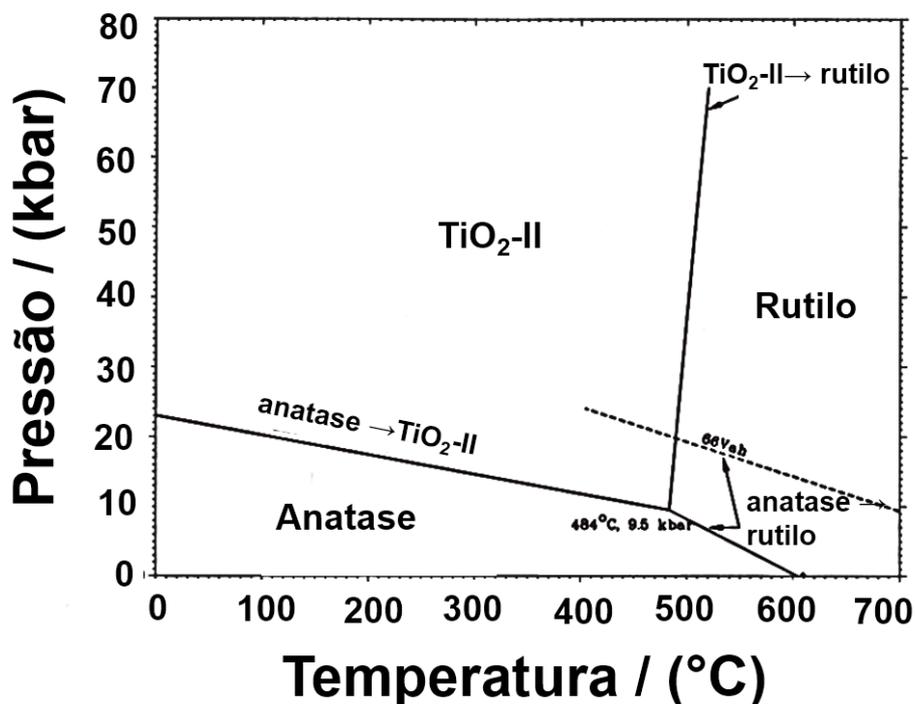
O dióxido de titânio (titânia) cristaliza majoritariamente em três diferentes estruturas: rutilo (tetragonal, $P4_2/mnm$, $a = b = 4,584 \text{ \AA}$, $c = 2,953 \text{ \AA}$ (GRANT, 1959)), anatase (tetragonal, $I4_1/amd$, $a = b = 3,782 \text{ \AA}$, $c = 9,502 \text{ \AA}$) e *brookite* (romboédrico, $Pbca$, $a = 5,436 \text{ \AA}$, $b = 9,166 \text{ \AA}$, $c = 5,135 \text{ \AA}$) (SAMSONOV, 1982). Outras estruturas são possíveis como, por exemplo, TiO_2 *cotunnite*, que tem sido sintetizado em condições de alta pressão e é um dos materiais policristalinos mais duros existentes (DUBROVINSKY et al., 2001). Uma outra fase cristalina pode ser obtida em condições de altas pressões, a *srilankite*, também conhecida como TiO_2 -II, com estrutura ortorrômbica e altíssima densidade. Sob altas pressões, anatase e rutilo podem se transformar em TiO_2 -II (PAN et al., 2004). O diagrama de fases do sistema titânio-oxigênio possui várias fases estáveis com uma variedade enorme de estruturas cristalinas, conforme pode ser visualizado na Figura 1 (SAMSONOV, 1982). A Figura 2 apresenta o diagrama de fases para a transformação das fases anatase, rutilo e TiO_2 -II (MURRAY, 1987).

Figura 1. Diagrama de fases do sistema Ti-O.



Fonte: adaptado de SAMSONOV, 1982.

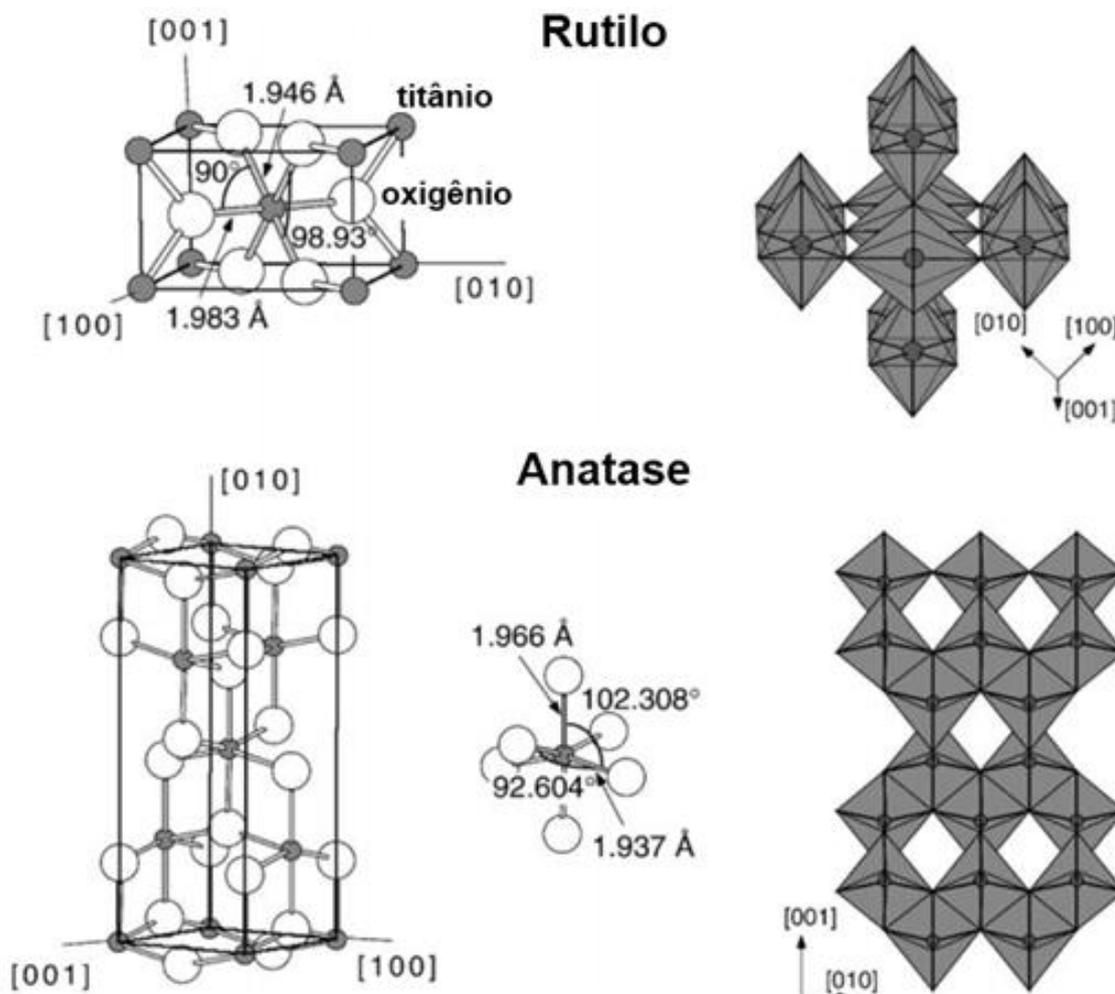
Figura 2. Condições observadas para a transformação das fases anatase, rutilo e $\text{TiO}_2\text{-II}$.



Fonte: adaptado do MURRAY, 1987.

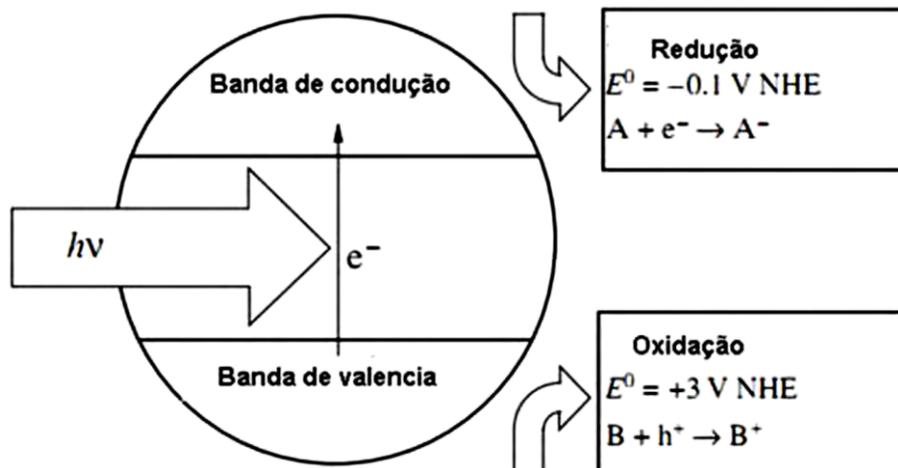
Entretanto, apenas rutilo e anatase tem sido amplamente estudados devido a suas potenciais aplicações, tais como catalisador em fotocatalise heterogênea, em células solares para a produção de hidrogênio e energia elétrica, como sensor de gases, como pigmento branco em tintas e cosméticos, como revestimento em superfícies metálicas para evitar corrosão e como superfícies autolimpantes (HU et al., 2002). A célula unitária das estruturas rutilo e anatase são mostradas na Figura 3. Em ambas as estruturas, octaedros levemente distorcidos formados por seis átomos de oxigênio ao redor de um átomo de titânio são a unidade básica de crescimento dos cristais (DIEBOLD, 2003). A energia de *gap* do rutilo é 3,0 eV enquanto para a anatase é de aproximadamente 3,2 eV, que corresponde à radiação na região do Ultravioleta (UV) com comprimento de onda menor que 387 nm (OLIVEIRA et al., 2011).

Figura 3. Estruturas rutilo e anatase do TiO_2 . O comprimento de ligação e os ângulos dos átomos de Ti coordenados octaedricamente são indicados. À direita é mostrado o empacotamento dos octaedros em ambas as estruturas cristalinas.



Fonte: adaptado de DIEBOLD, 2003.

O mecanismo pelo qual o processo de fotodegradação por TiO_2 ocorre já é bastante conhecido (ASILTÜRK et al., 2009; FUJISHIMA e HONDA, 1972; HERRMANN, 1999; JOHN e YATES, 2009; OLIVEIRA et al., 2011; PAOLA et al., 2012). O composto absorve energia na região do ultravioleta (WU et al., 2006) e possui energia de *gap* entre 3,0-3,4 eV (CHEN e MAO, 2007). Ao promover um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) são formados os sítios oxidantes e redutores através da formação do par buraco (h^+)/elétron (e^-), responsável pelas reações de oxidação dos compostos orgânicos e redução dos compostos inorgânicos (JOHN e YATES, 2009; KHAN et al., 2002). Este processo é esquematizado na Figura 4.

Figura 4. Mecanismos de fotodegradação de sítios oxidantes e redutores.


Fonte: adaptado de KHAN et al., 2002.

As equações seguintes resumem os principais eventos que ocorrem quando o TiO_2 é irradiado com luz UV, nas quais é possível observar que várias espécies de alta reatividade são formadas (FERREIRA, 2005):

- *Fotoativação do semicondutor:*



- *Reação entre a lacuna fotogerada e a água adsorvida:*



- *Reação entre lacuna fotogerada e os grupos OH na superfície da partícula do TiO_2 :*



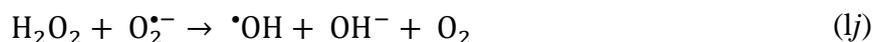
- *Formação do íon radical superóxido:*



- *Formação do peróxido de hidrogênio:*



- *Geração dos radicais hidroxilas pela quebra de peróxido de hidrogênio:*



- *Quebra da molécula de peróxido de hidrogênio sob radiação (fotólise) com produção de radicais hidroxilas:*



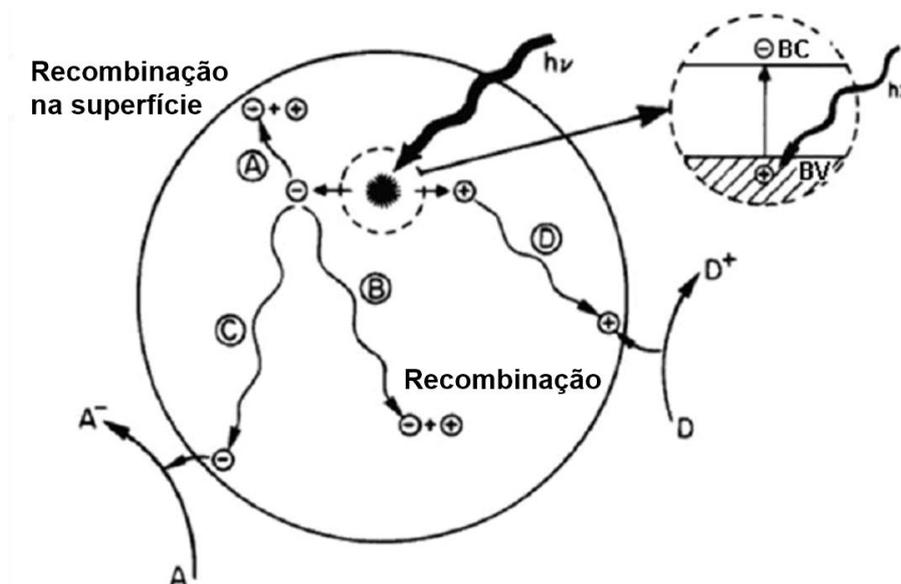
Existem várias teorias para explicar os caminhos do processo (FERREIRA, 2005; ZIOLLI e JARDIM, 1998):

- i. Oxidação direta do composto orgânico na lacuna fotogerada na banda de valência (h_{BV}^+). Esta teoria é a menos aceita.
- ii. Oxidação indireta através do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), o qual é gerado pela lacuna na superfície do TiO_2 . Neste caso, são várias as possibilidades para a reação entre o composto orgânico e os radicais hidroxilas na superfície do catalisador. O radical hidroxila pode atacar uma molécula adsorvida no semicondutor; pode atacar uma molécula em solução; pode difundir-se pela superfície e posteriormente reagir com o adsorvato ou molécula em solução; e pode, ainda, liberar-se da superfície do semicondutor e migrar para a solução como radical livre. A maioria dos estudos sobre fotocatalise heterogênea com TiO_2 indica o ataque do radical hidroxila sobre o substrato como o primeiro passo no mecanismo oxidativo (FERREIRA, 2005; ZIOLLI e JARDIM, 1998).
- iii. Oxidação envolvendo tanto o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) quanto a lacuna fotogerada (h_{BV}^+).
- iv. Oxidação envolvendo estados excitados do oxigênio, $\text{O}_2^{\bullet-}$ e $\text{O}_2^{\bullet 2-}$.

Os elétrons e buracos fotogerados podem seguir caminhos diferentes, como ilustra a Figura 5. O transporte de cargas para a superfície das partículas é representado pelos processos C e D. Estes mecanismos são responsáveis pelas reações de oxidação e redução de compostos adsorvidos na superfície do material. Os processos A e B representam a recombinação do par buraco/elétron na superfície e no *bulk* do material, respectivamente (JOHN e YATES, 2009).

A recombinação compete com o sucesso das reações de oxirredução, pois diminui a disponibilidade de sítios para que estas ocorram (GAYA e ABDULLAH, 2008). Nesse sentido, o oxigênio apresenta uma importante função como sequestrador de elétrons, impedindo a recombinação de cargas e atuando também, como oxidante (ZIOILLI e JARDIM, 1998). Dentre as fases apresentadas do TiO_2 , a anatase é a que possui maior atividade fotocatalítica, uma vez que tem uma velocidade de recombinação do sistema buraco/elétron menor que a do rutilo (TEOH et al., 2007). O *band gap* da fase anatase é maior que do TiO_2 rutilo, o que aumenta o “poder” de oxidação dos elétrons foto gerados e facilita a transferência eletrônica do TiO_2 para moléculas adsorvidas (LULTRELL et al., 2014).

Figura 5. Esquema de fotoexcitação do semicondutor seguido pelos eventos das cargas foto geradas.



Fonte: adaptado de PAOLA et al., 2008.

2.3 Efeitos da estrutura e microestrutura na fotoatividade do semicondutor

Além da estrutura cristalina, os fatores que influenciam as propriedades do óxido de titânio são a morfologia microestrutural, defeitos intrínsecos e extrínsecos, presença de impurezas, a área superficial, a distribuição do tamanho das partículas, a porosidade do material (SU et al., 2006), polaridade da superfície, sítios disponíveis para a adsorção dos contaminantes, defeitos da superfície (TEOH et al., 2007), entre outros. O tamanho reduzido das nanoestruturas e, portanto, a elevada área superficial, aumenta a eficácia do processo de transferência de carga para a superfície do material e diminui a recombinação do sistema

buraco/elétron no *bulk*. Isto torna maior a quantidade de sítios disponíveis para a adsorção e oxidação das moléculas do contaminante (BAO et al., 2005).

A presença de impurezas na estrutura do óxido é determinante para a fotosensibilidade do material. O sistema TiO_2 com íons metálicos tem sido objeto de intensa pesquisa (ASILTÜRK et al., 2009; BOURAS et al., 2007; FENG et al., 2012; LIU e CHEN, 2009; LIU et al., 2010; OLIVEIRA et al., 2011; TATLIDIL et al., 2012; THIMSEN et al., 2009, TU et al., 2010; VIJAYAN et al., 2009; WU et al., 2009; ZHU et al., 2007). Entretanto, há uma considerável controvérsia a respeito do efeito na atividade fotocatalítica do material a base de TiO_2 com a dopagem com íons metálicos. Alguns artigos reportaram que a dopagem com íons metálicos tais como W^{6+} , V^{5+} , Fe^{3+} e Cu^{2+} aumentam o desempenho fotocatalítico do material resultante (AZIMOV e BUSHMIM, 2007; LI e ZHANG, 2009), enquanto PAL et al. (1999) demonstraram que o TiO_2 dopado com estes mesmos íons metálicos apresentam desempenho inferior ao TiO_2 puro. Estas diferenças nos resultados da literatura são ocasionadas principalmente devido aos diferentes métodos de síntese e, conseqüentemente, estrutura e microestrutura dos materiais, o que resulta em diferentes propriedades físicas para as partículas de TiO_2 , afetando conseqüentemente suas propriedades químicas. O método de síntese a ser empregado deve, portanto, favorecer a produção de materiais que se cristalizam na estrutura que apresenta maior eficiência na fotodegradação de compostos orgânicos (para o TiO_2 , deve favorecer a formação da estrutura anatase), com elevada dispersão e tamanho de partículas reduzido, tornando a superfície de contato do fotocatalisador alta, o que favorece o processo de fotocatalise. Por exemplo, sínteses do tipo sol-gel para o TiO_2 dopado com íons metálicos (M- TiO_2) freqüentemente produzem um material com baixa dispersão dos elementos dopantes, resultando na segregação de uma fase cristalina do óxido do metal dopante. Este é um efeito indesejado, pois diminui o desempenho fotocatalítico do material (PERKAS et al., 2003).

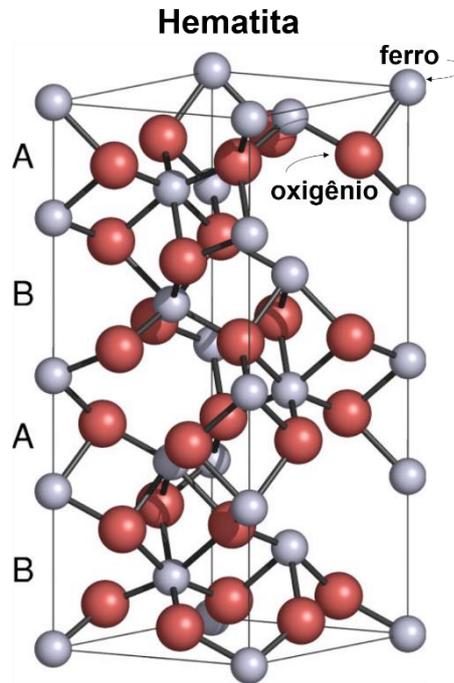
Geralmente, nos processos de dopagem são utilizados metais de transição por serem incorporados com facilidade na matriz cristalina do TiO_2 (PENG et al. 2010). A presença de um metal de transição diretamente sobre o semiconductor é responsável por alargar a resposta espectral do TiO_2 dentro da região do visível, uma vez que adiciona níveis de energia intermediários à energia de *gap* do composto (LIU et al., 2010). Isto permite que o catalisador funcione sob a luz solar, o que é mais econômico e ambientalmente correto, pois envolve o consumo de fonte de energia renovável (TATLIDIL et al., 2012). No entanto, os metais de transição podem também atuar como centros de recombinação das cargas fotogeradas,

diminuindo a eficiência fotocatalítica do material. Em seus estudos, Kang alega que, apesar da redução da energia de *gap* do material alcançada com a dopagem metálica, a atividade fotocatalítica do composto não foi notavelmente aumentada porque os metais introduzidos não foram incorporados na estrutura cristalina de TiO₂. Além disso, observou-se que os metais incorporaram-se nos sítios de reação da superfície do material (KANG, 2005). A atividade fotocatalítica geralmente depende da natureza e da quantidade do agente dopante, bem como do método de síntese aplicado, uma vez que ele determina a maneira como o metal se incorpora na estrutura do composto base. Portanto, a dopagem do TiO₂ com elementos metálicos possui limitações, a exemplo a fotocorrosão e a recombinação de cargas promovida em regiões de segregação da fase metálica (MORIKAWA et al., 2006).

Entre os elementos metálicos, o ferro tem sido um excelente dopante devido a substituição do Ti⁴⁺ pelo íon Fe³⁺ na rede cristalina do TiO₂. Isto acrescenta um nível energético localizado na parte inferior da banda de condução, facilitando a formação do sistema h⁺/e⁻ (FENG et al., 2012; LIU e CHEN, 2009; LIU et al., 2010; OLIVEIRA et al., 2011; THIMSEN et al., 2009, TU et al., 2010; VIJAYAN et al., 2009; WU et al., 2009; ZHU et al., 2007). Ma e colaboradores (2015) verificaram o aumento da atividade fotocatalítica do TiO₂ na oxidação de NO gasoso pela dopagem intersticial com Fe, preparado por método de co-precipitação. Eles atribuíram o aumento da eficiência fotocatalítica à maior absorção de luz visível e diminuição da recombinação buraco/elétron causada pelos íons Fe³⁺ incorporados dentro da rede cristalina do TiO₂.

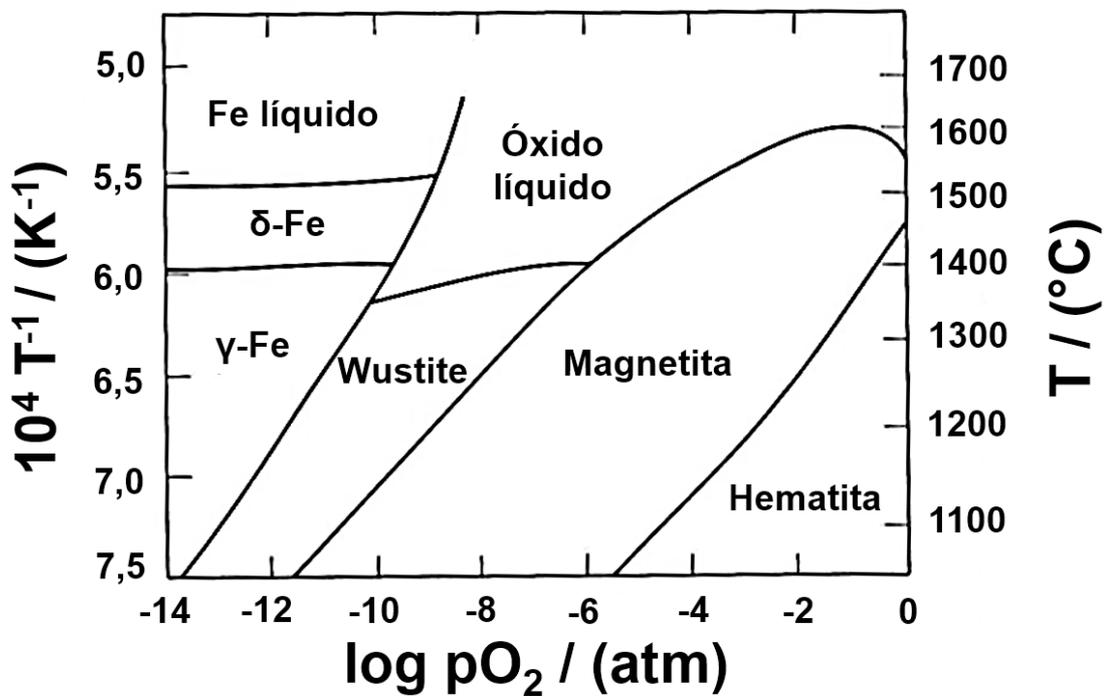
Materiais heteroestruturados também têm se mostrado uma alternativa eficiente ao óxido de titânio puro. A exemplo, uma mistura de hematita (α -Fe₂O₃) com TiO₂ deve resultar em um melhor aproveitamento da radiação visível e contribuir para a separação das cargas fotogeradas, minimizando sua recombinação (AZIMOV e BUSHMIM, 2007). A hematita é um óxido semiconductor cuja energia de *gap* (E_{BG}) é de 2,1 eV, valor muito menor do que do TiO₂ (3,2 eV), e as posições relativas das bordas BC e BV são similares à do WO₃ (CHEN e MAO, 2007; LI e ZHANG, 2009). Sua estrutura cristalina, apresentada na Figura 6, é hexagonal, formada por pares de Fe(O)₆ octaédricos ligados (OLIVEIRA et al., 2013). O diagrama de fases para o sistema Fe-Fe₂O₃ é apresentado na Figura 7 (KINGERY et al., 1976).

Figura 6. Estrutura hematita do óxido de ferro ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Esferas azuis representam os átomos de ferro e as esferas vermelhas exibem os átomos de oxigênio.



Fonte: adaptado de ROLLMANN et al., 2004.

Figura 7. Diagrama temperatura *versus* pressão de oxigênio para o sistema Fe-Fe₂O₃.

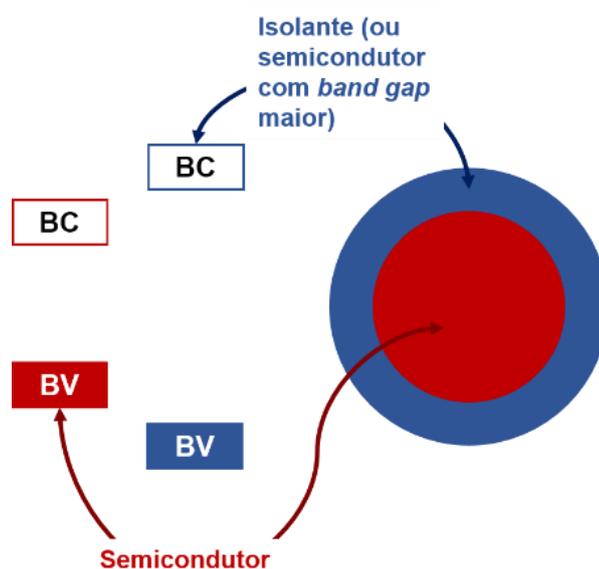


Fonte: adaptado de KINGERY et al., 1976.

Heteroestruturas de óxidos de titânio e ferro já foram investigadas como fotocatalisadoras para a degradação de *o*-cresol, ciclo-hexano, corantes, entre outros compostos (LIU et al., 2011; PAL et al., 1999; PENG et al., 2010; PERKAS et al., 2003). Por exemplo, Akhavan e Azimirad (2009) estudaram a atividade fotocatalítica de filmes de $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ na inativação da bactéria *Escherichia coli*, sendo que o efeito catalítico superior foi atribuído à melhor separação das cargas elétron/buraco no compósito. Outros pesquisadores vêm relatando o preparo e as propriedades de nanotubos de TiO_2 “*core-shell*” com $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JEON et al., 2011; KUANG et al., 2009; MOHOPATRA et al., 2008). A estrutura organizada do compósito, disposto perpendicularmente ao substrato, facilita o transporte de cargas contribuindo para melhorar o desempenho dos eletrodos na conversão de energia solar (XI et al., 2011).

A situação de dois semicondutores hibridizados juntos é muito semelhante a de um híbrido semicondutor/isolante, representada na Figura 8, com a principal diferença na energia de *gap* do semicondutor secundário em relação a de um composto isolante. As propriedades ópticas e eletrônicas destes materiais dependem fortemente das energias de *gap* relativas de ambos os semicondutores e da interação entre os dois componentes do compósito (LI e ZHANG, 2009).

Figura 8. Ilustração dos níveis de energia de um híbrido semicondutor/isolante, exemplificada por uma estrutura do tipo *core/shell*. A diferença desta esquematização para um híbrido semicondutor/semicondutor, como é o caso das nanoestruturas $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, está nos níveis energéticos do semicondutor secundário em contraste aos de um material isolante, cuja energia de *gap* é muito superior a de um semicondutor.



Fonte: adaptado de LI e ZHANG, p. 3020, 2009.

2.4 Adsorção

A maioria dos procedimentos para remover os corantes da água apresentam alto custo e geralmente são específicos para poucos compostos. Como alternativa aos processos químicos apresentados para o tratamento de efluentes, tem se empregado o método de adsorção. Este processo é influenciado por vários fatores, tais como temperatura, área superficial, propriedades do corante e do material utilizado para adsorver as espécies em solução, pH do meio, equilíbrio das espécies, entre outros. Entre suas principais vantagens perante outros métodos convencionais pode-se citar seu baixo custo, flexibilidade e simplicidade de projeto e facilidade de manuseio (KAMMRADT, 2004).

Nas superfícies dos líquidos e dos sólidos, as forças de atração estão insaturadas. Por esta razão, tanto os líquidos como os sólidos tendem a saturar estas forças atraindo partículas nas suas superfícies. Esse processo de concentração de uma substância na superfície é chamada adsorção, onde a substância que retém em sua superfície outra espécie é chamada de adsorvente e a substância que é atraída até a superfície do adsorvente é chamado de adsorvato (MARÍN, 2015).

Existem dois tipos de adsorção: a adsorção química e a física. Na adsorção química as moléculas do adsorvato unem-se à superfície do adsorvente por ligações químicas. Neste tipo de ligação, o adsorvato tende a se acomodar em sítios que propiciem o número máximo de coordenação com o substrato. A adsorção química é lenta e irreversível, pois a força de ligação do adsorvato na superfície do adsorvente é suficientemente forte, formando uma monocamada do composto adsorvato na superfície do material (MARÍN, 2015).

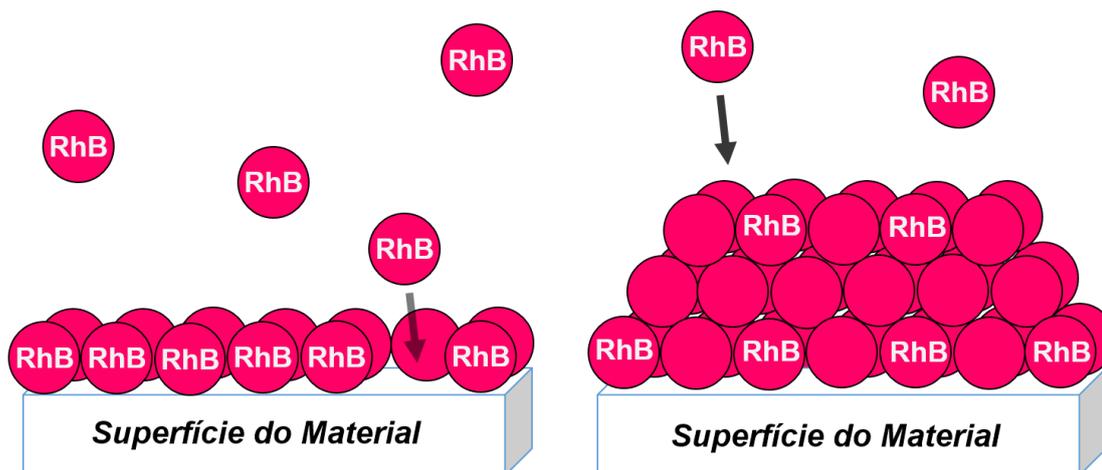
Na adsorção física as moléculas do adsorvato se ligam na superfície do adsorvente por forças fracas, através de interações de Van der Waals, forças eletrostáticas por polarização, dipolos e quadripolos. A adsorção física ocorre a longo alcance e tende a formar multicamadas (MARÍN, 2015).

A Figura 9 ilustra estes dois tipos possíveis do processo de adsorção para um adsorvente sólido, como é o caso da adsorção do corante Rodamina B (RhB) na superfície de semicondutores, como o TiO_2 , em meio aquoso.

A cinética da adsorção depende da interação entre adsorvato e adsorvente. Para analisar o processo existem dois elementos fundamentais que são o mecanismo e a velocidade da reação. Nessa perspectiva, vários modelos matemáticos foram desenvolvidos para calcular

as constantes de velocidade ou a taxa com que as moléculas do soluto são adsorvidas na superfície do composto sólido. Um procedimento bastante utilizado para avaliar a cinética das reações ou transformações químicas dividiu o processo de adsorção em sistemas de primeira e segunda ordem (HO, 2004).

Figura 9. Demonstração dos processos de adsorção química (à esquerda) e adsorção física (à direita) do corante RhB na superfície de um composto sólido.



Pode-se usar uma lei de velocidade integrada de primeira ordem para confirmar se o processo é de primeira ordem e para medir sua constante de velocidade. Uma das formas representativas da lei de velocidade integrada de primeira ordem é demonstrada na equação (2), a seguir, a qual tem forma da equação de uma reta (ATKINS e JONES, 2006):

$$\ln[C]_t = \ln[C]_0 - kt \xrightarrow{\text{eq. de uma reta}} y = \text{intercepto} + (\text{inclinação} \times x) \quad (2)$$

Onde: $[C]_t$ é a concentração do reagente no tempo t decorrido do processo; $[C]_0$ é a concentração inicial reagente; k é a constante de velocidade do processo e t é o tempo decorrido do processo.

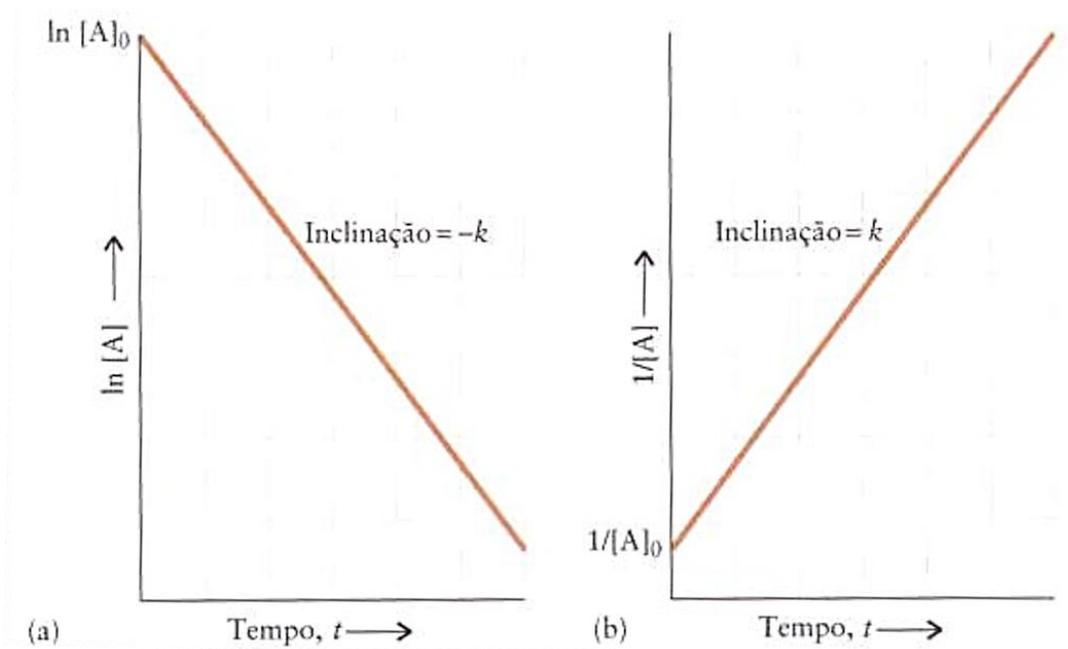
Portanto, se o processo for de primeira ordem, o gráfico de $\ln[C]_t$ em função de t deve ser uma reta, cuja inclinação é $-k$. Este gráfico é demonstrado na Figura 10(a) (ATKINS e JONES, 2006).

Por outro lado, um processo com lei de velocidade integrada de segunda ordem segue a equação (3), a seguir, a qual também possui o formato de uma reta (ATKINS e JONES, 2006):

$$\frac{1}{[C]_t} = \frac{1}{[C]_0} + kt \quad (3)$$

Se gráfico de $1/[C]_t$ em função de t for uma reta, o processo é de segunda ordem e a inclinação da reta fornece o valor da constante de velocidade. Este tipo de gráfico é demonstrado na Figura 10(b) (ATKINS e JONES, 2006).

Figura 10. Gráficos que permitem a determinação da ordem da reação. (a) Se um gráfico de $\ln[C]_t$ contra o tempo é uma reta, a equação é de primeira ordem. (b) Se um gráfico de $1/[C]_t$ contra o tempo é uma reta, a equação é de segunda ordem.



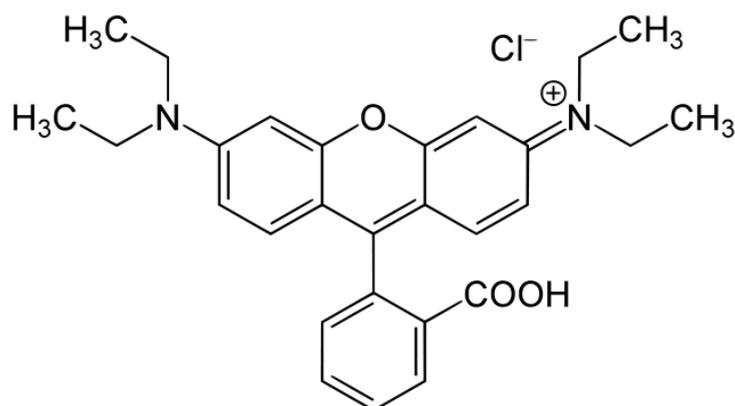
Fonte: ATKINS e JONES, 2006.

2.5 Compostos orgânicos poluentes: Rodamina B

Os corantes da indústria têxtil e os compostos orgânicos aromáticos são uma das principais fontes de contaminação das águas superficiais. Os efeitos maléficos da presença de corantes nos corpos d'água vão muito além da poluição visual, pois a alteração na penetração da luz pode interferir nos ciclos biológicos da biota aquática, especialmente no processo de fotossíntese e na oxigenação do sistema aquático (PEREIRA e FREIRE, 2005). Visto a necessidade em conduzir os efluentes industriais com alta carga de corantes a um destino ecologicamente correto, o presente estudo trata da fotodegradação e adsorção do composto Rodamina B (RhB) por óxidos semicondutores a base de TiO_2 e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, como uma forma de reduzir a concentração desta substância em ambientes aquáticos.

O composto Rodamina B (tetraetil rodamina) é um corante utilizado nas indústrias de tingimento de papel, madeira e derivados de celulose. É uma molécula tóxica para os seres vivos, com potencial carcinogênico e mutagênico (SU et al., 2005). Sua estrutura molecular é composta por dois anéis aromáticos, um grupo sal de amônio e as funções orgânicas amina, alceno, éter e ácido carboxílico, conforme pode ser visualizada na Figura 11 (KATAOKA, 2011).

Figura 11. Estrutura molecular da Rodamina B.



Fonte: adaptado de KATAOKA, 2011.

Esta molécula possui caráter levemente ácido quando dissolvida em água devido à ionização do grupo ácido carboxílico. Apesar da sua natureza catiônica proveniente do íon amônio, a carga global da molécula se aproxima da neutralidade em solução aquosa devido a carga negativa gerada pela dissociação do ácido carboxílico. Há, portanto, cargas opostas em diferentes átomos quando a molécula está dissolvida em solução aquosa. Estes fatores eletrostáticos são de extrema importância, pois os processos de fotocatalise heterogênea e adsorção dependem da interação entre o corante e o óxido semiconductor (KATAOKA, 2011).

3 OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho foram:

- a) Sintetizar heteroestruturas nanoparticuladas do sistema $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pelo método hidrotérmico;
- b) Analisar a influência das condições de síntese na estrutura cristalina e microestrutura dos materiais produzidos;
- c) Avaliar o desempenho desses materiais frente à fotodegradação e adsorção do corante Rodamina B.

4 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Neste capítulo, serão apresentados os principais fundamentos teóricos necessários para a compreensão das técnicas e procedimentos utilizados neste trabalho.

4.1 Difração de Raios X

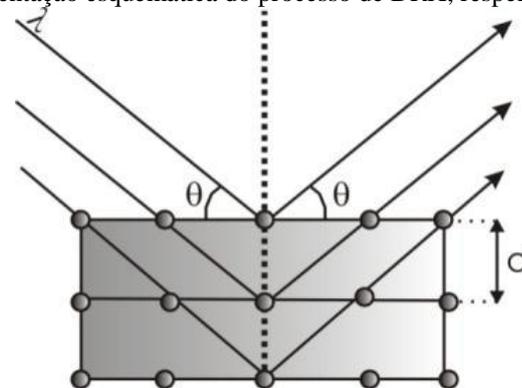
O método de Difração de Raios X (DRX) constitui uma poderosa ferramenta para identificação de fases de substâncias cristalinas no estado sólido. Todo sólido possui um único padrão de difração, definido pelos valores do espaçamento interplanar e pelas intensidades relativas dos picos. Dessa forma, mesmo em uma mistura de sólidos cristalinos cada fase produz um padrão de difração independente o que torna possível caracterizar esse sólido (COSTA, 2009).

A técnica de Difração de Raios X é uma ferramenta direta e não destrutiva. Ela permite obter informações sobre o tipo de estrutura cristalográfica, os parâmetros de rede e tamanho médio dos cristalitos no caso de materiais nanoestruturados. Os raios X são ondas eletromagnéticas que possuem um comprimento de onda entre 0,1 e 10 Angstroms, da mesma ordem de grandeza dos espaçamentos atômicos em um sistema cristalino. Para cristalografia, a faixa de comprimento de onda dos raios X mais usada é por volta de 0,5 a 2,5 Å. Nesta faixa de comprimento de onda, os efeitos de refração são mínimos enquanto a difração é intensa (CULLITY e STOCK, 2001).

Um sólido cristalino pode ser compreendido como um conjunto de planos atômicos dispostos paralelamente um ao outro, separados por uma distância d , como esquematiza a Figura 12. Devido a esta geometria, observam-se determinados padrões de difração como resultado da interação do feixe de raios X com este sólido. Este fenômeno se deve à interferência dos feixes de raios X emergentes e a diferença entre os caminhos percorridos por cada raio emergente da amostra. Quando há a coincidência de fase entre as ondas emergentes, ocorre a interferência construtiva, que produz um máximo de intensidade do feixe refletido. A condição de coincidência de fases só ocorre quando os parâmetros λ (comprimento de onda dos raios X incidente), d (distância interplanar); e θ (ângulo de incidência dos raios X com relação aos planos cristalinos) obedecem à lei da Bragg (CULLITY e STOCK, 2001):

$$n \lambda = 2 d \operatorname{sen}(\theta) \quad (4)$$

Figura 12. Representação esquemática do processo de DRX, respeitando a lei de Bragg.



Fonte: CULLITY e STOCK, 2001.

Os padrões de raios X permitem a obtenção de parâmetros necessários para calcular os tamanhos de cristalitos, os quais podem ser estimados pela equação de Scherrer (CULLITY e STOCK, 2001):

$$t = \frac{0,9 \lambda}{B \cos \theta_B} \quad (5)$$

Onde: t é o diâmetro médio dos cristalitos; B é largura à meia altura do pico de difração; λ , o comprimento de onda da radiação; e θ_B é ângulo de Bragg referente a posição do pico.

4.1.1 Método de Rietveld

O método de Rietveld permite obter informações da célula unitária de um material cristalino, o qual foi submetido a uma análise estrutural por Difração de Raios X. A estrutura cristalina é calculada, de modo que o difratograma produzido pelo refinamento se aproxime o máximo possível do difratograma experimental (KURODA, 2015).

As informações de parâmetros de rede (a , b , c , α , β e γ), posições atômicas (x , y e z) e porcentagem volumétrica de fases são resultados de caracterização microestrutural que o refinamento de Rietveld pode oferecer, uma quantificação dos resultados obtidos pela técnica de Difração de Raios X (LOPES, 2011).

A qualidade do refinamento é avaliada por meio de índices estatísticos. O R_{wp} é o índice que mostra se o refinamento está sendo bem sucedido; sua diminuição indica que o refinamento não está convergindo. O R_{exp} é o valor esperado para o R_{wp} . O *General Analyzer*

System Structure utiliza o *goodness of fit* (χ^2) para verificar a convergência do refinamento, devendo permanecer próximo de 1. Porém, resultados de χ^2 abaixo de 5 já representam um bom refinamento. χ^2 é definido como (YOUNG, 1995):

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (6)$$

O RF^2 é determinado como uma função das intensidades integradas dos picos e relaciona a qualidade do refinamento com o modelo de estrutura cristalina utilizada (YOUNG, 1995):

$$RF^2 = \frac{\sum_{hkl} |F_{hkl}(obs) - F_{hkl}(calc)|}{\sum_{hkl} |F_{hkl}(obs)|} \quad (7)$$

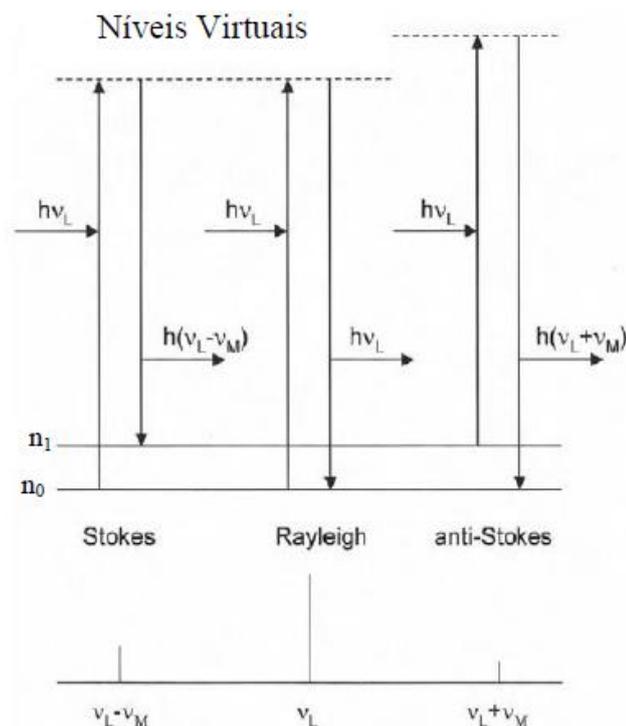
4.2 Espectroscopia de Espalhamento Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica de caracterização de materiais que consiste no espalhamento inelástico da luz visível pela matéria. Como resultado deste fenômeno físico, verifica-se a mudança de frequência entre a luz incidente e a espalhada. Esta diferença corresponde à energia necessária para promover a vibração da rede (fônons); como cada composto possui vibrações características, então a espectroscopia Raman nos fornece uma assinatura do material permitindo identificá-lo (SMITH e DENT, 2005).

Uma forma simples de explicar o efeito Raman é por intermédio de um diagrama de níveis de energias, esquematizado na Figura 13. Um sistema molecular possui dois níveis de energia vibracional: o estado fundamental n_0 e o estado excitado n_1 , que estão separados por uma energia $h\nu_M$, onde ν_M é uma determinada frequência de vibração da molécula. A luz incidente com energia $h\nu_L$ provoca uma transição para níveis de excitação, chamados de níveis virtuais. O retorno para o estado inicial pode ocorrer de três diferentes formas. O espalhamento elástico ou Rayleigh surge de uma transição que começa e termina no mesmo nível de energia vibracional e é o que possui maior probabilidade de ocorrer. O retorno para frequências menores ($h(\nu_L - \nu_M)$) ou maiores ($h(\nu_L + \nu_M)$) são conhecidas como espalhamento Raman Stokes e anti-Stokes, respectivamente. O espalhamento Raman tipo Stokes surge de uma transição que se inicia no estado fundamental de energia vibracional e termina em um nível de maior energia vibracional. Já o espalhamento anti-Stokes envolve uma transição de

um nível de energia vibracional mais alta e termina em uma energia vibracional mais baixa (MAZZO, 2011; WARTEWIG, 2003). À temperatura ambiente, a maioria das vibrações moleculares está no estado fundamental, tornando a transição anti-Stokes pouco comum. Por esta razão, normalmente o espectro Raman estudado é o do tipo Rayleigh ou Stokes.

Figura 13. Diagrama de níveis de energia mostrando transições básicas envolvidas no espalhamento Raman espontâneo. O sistema está sendo excitado por um quantum de luz com energia $h\nu_L$.



Fonte: WARTEWIG, 2003.

Uma vez que as frequências de vibração dependem das massas dos átomos, sua configuração geométrica e da força da ligação química entre eles, o espectro Raman fornece informações importantes sobre estrutura, a dinâmica e o entorno dos átomos que compõem o material. Esta técnica é vastamente usada, por exemplo, no estudo de fármacos, polímeros, filmes finos, semicondutores e até mesmo na ciência forense (PEREIRA, 2012).

4.3 Isotermas de adsorção modelada por Brunauer, Emmett e Teller (BET)

É conhecido que a fotocatalise heterogênea e o processo de adsorção são fenômenos superficiais, devido a isso, é de extrema importância conhecer as características físicas da superfície dos materiais sintetizados para estes fins. Dentro desta perspectiva, o método das

isortermas de adsorção modelada por Brunauer, Emmett e Teller (BET) possibilita o cálculo da área superficial específica de materiais (PADOVINI, 2013).

O método BET descreve a adsorção física em multicamadas de moléculas gasosas em uma superfície sólida. Ao colocar em contato um material nanoestruturado com um gás, em altas temperaturas e pressão, pode ocorrer a adsorção do gás sobre a superfície do mesmo, resultando na diminuição da pressão de vapor do gás e um aumento da massa do material. Por meio destes princípios, é possível estimar a área superficial das amostras (PADOVINI, 2013).

Considerando-se as partículas sintetizadas esféricas, é possível calcular o diâmetro médio das mesmas utilizando a equação (11), abaixo:

$$D = \frac{6000}{\rho A_s} \quad (11)$$

Onde: D é o diâmetro médio das partículas em nanômetros; ρ trata-se da densidade do material ($4,23 \text{ g/cm}^3$ para TiO_2 anatase) e A_s corresponde a área superficial específica do material obtida pelo método de BET.

4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica que permite obter informações acerca da morfologia e tamanho dos cristais das amostras analisadas. Ela fornece informações da textura, topografia e superfície dos materiais. É baseada na interação de um feixe de elétrons de alta energia com a superfície da amostra, gerando novos elétrons que, de maneira semelhante a um tubo de raios catódicos, resultam em uma imagem que pode ser tratada de diferentes maneiras (MAZZO, 2011).

Os primeiros microscópios desenvolvidos para a análise da microestrutura dos materiais usavam a iluminação por luz transmitida, assim a luz era gerada por uma fonte e depois era colimada por lentes e passava através de aberturas, chamadas diafragmas, até chegar à amostra (WILLIAMS e CARTER, 2009).

Atualmente, a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), obtém imagens microestruturais, utilizando um feixe de elétrons com aproximadamente 10^{-6} m de diâmetro, varrendo repetidamente a superfície da amostra. O princípio fundamental que envolve a técnica de MEV é o espalhamento de elétrons. Quando um feixe de elétrons é incidido diretamente em um material, as interações matéria/elétron resultam em dois tipos de

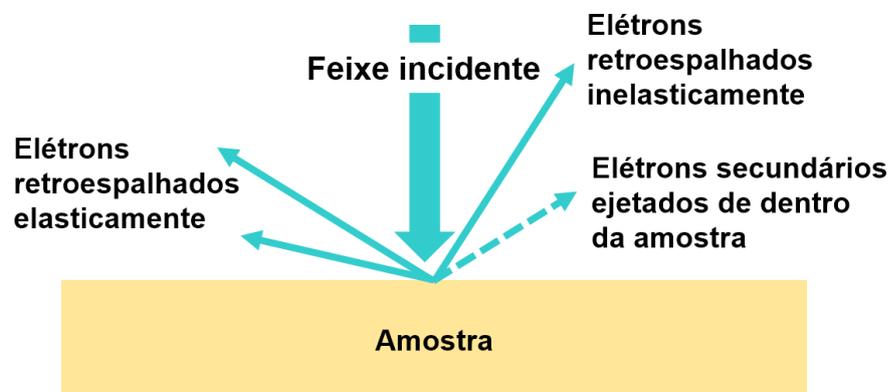
espalhamento: elástico e inelástico. No espalhamento elástico não existe uma perda mensurável de energia, onde os elétrons que incidem a amostra são refletidos pela força coulombiana da eletrosfera do material. O espalhamento elástico é bastante utilizado para observar contraste de imagem devido a diferença de número atômico (Z) dos materiais, pois quanto maior o número atômico do material, mais forte será a interação coulombiana e mais elétrons são espalhados elasticamente (WILLIANS e CARTER, 2009).

No espalhamento inelástico, existe uma perda de energia, em forma de raios X, geração de elétrons secundários ou interações coletivas com os átomos que compõe a amostra em análise. A interação inelástica que gera raios X é uma técnica bastante utilizada para analisar a composição química dos materiais, conhecida como Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). O feixe eletrônico do microscópio é incidido no material com energia necessária para excitar os elétrons para camadas mais externas, quando o elétron volta para o seu estado de menor energia, é emitido uma radiação (Raios X característicos) (WILLIANS e CARTER, 2009).

As variações da topografia da região produzem variações notáveis na intensidade do feixe de elétrons secundários, sendo que estes são elétrons ejetados da superfície da amostra em função da colisão com elétrons primários do feixe eletrônico. O sinal do feixe secundário é exibido em uma tela, num padrão de varredura sincronizado com a varredura do feixe de elétrons da superfície da amostra. Uma característica importante da MEV é que ela resulta em uma imagem visual de uma peça em escala grande (WILLIANS e CARTER, 2009).

Os sinais citados que são gerados na microscopia eletrônica de varredura são ilustrados na Figura 14.

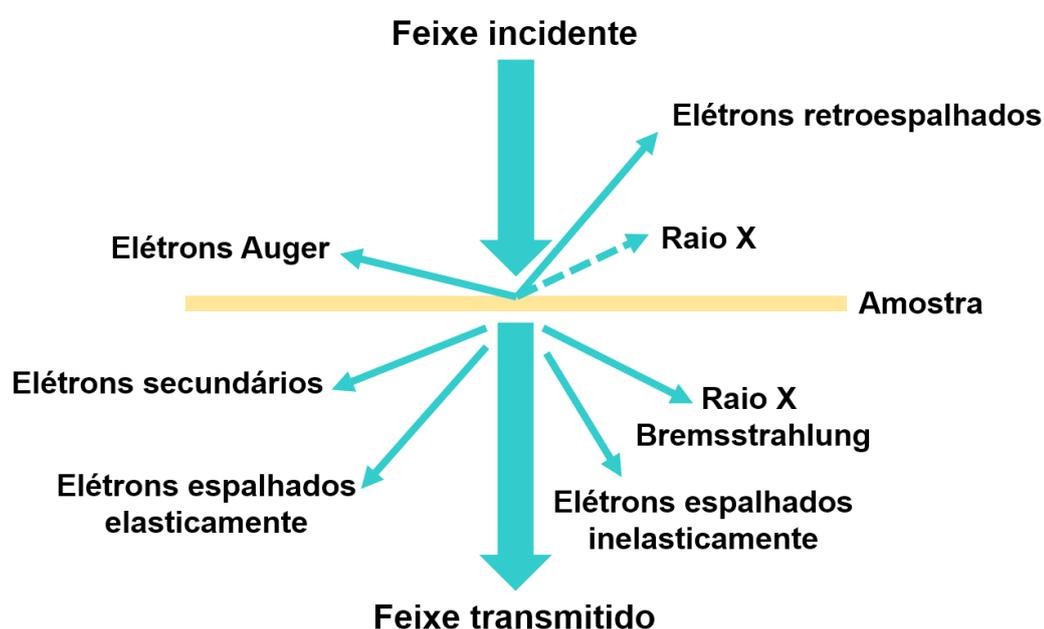
Figura 14. Sinais gerados em MEV a partir da interação do feixe incidente e a amostra.



Fonte: adaptado de WILLIANS e CARTER, 2009.

O microscópio eletrônico de transmissão é utilizado para obter imagens de alta resolução, podendo chegar até $0,8 \text{ \AA}$. Essa técnica, assim como a MEV, baseia-se na interação de um feixe de elétrons de alta energia com a superfície da amostra. Quando o feixe de elétrons atravessa a amostra sofre espalhamentos que dependem das características do material. A Figura 15 ilustra os feixes resultantes da interação do feixe incidente com amostra para a Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

Figura 15. Sinais gerados em MET a partir da interação do feixe incidente e a amostra.



Fonte: adaptado de WILLIANS e CARTER, 2009.

Em Microscopia Eletrônica de Transmissão, as imagens de campo claro são formadas por elétrons que sofrem pouco desvio ao interagir com a amostra, compondo o feixe transmitido, enquanto as de campo escuro são formadas por elétrons difratados pelos planos cristalinos do material. Para que o feixe de elétrons seja transmitido ou difratado, é necessário que a amostra tenha uma espessura fina, uma vez que o feixe atravessa a amostra gerando os contrastes da imagem resultante (VARELA, 2015).

4.5 Termogravimetria (TG)

A termogravimetria (TG) é uma técnica que determina a massa de uma amostra em função da variação da temperatura e/ou tempo. Para a realização da análise por TG é utilizada

uma termobalança de elevada sensibilidade, reprodutibilidade e de rápido processamento de dados. É a termobalança que permite a pesagem da amostra em função da temperatura (IONASHIRO, 2014).

Existem alguns fatores instrumentais e fatores da amostra que podem afetar as medidas de TG, como a taxa de variação da temperatura e a quantidade de amostra, respectivamente. A Tabela 1 mostra os fatores mais comuns que podem afetar as medidas de TG (DENARI e CAVALHEIRO, 2012).

Tabela 1. Principais fatores que podem afetar as medidas de TG.

Fatores instrumentais	Fatores da amostra
Taxa de aquecimento do forno	Quantidade de amostra
Velocidade de registro	Solubilidade de gases envolvidos
Atmosfera	Tamanho da partícula e calor de reação
Geometria e suporte da amostra	Empacotamento da amostra
Sensibilidade da balança	Natureza da amostra
Composição do suporte da amostra	Condutividade da amostra

Fonte: DENARI e CAVALHEIRO, 2012.

4.6 Espectroscopia na Região do UV-Visível

A Espectroscopia UV-Vis utiliza a luz para medir concentrações químicas de substâncias através da absorção. Quando uma luz eletromagnética interage com a matéria alguns processos como reflexão, fluorescência, absorção e espalhamentos podem acontecer.

A quantidade de luz que é transmitida pela amostra pode ser calculada quando se conhece a intensidade da luz incidente (I_0) e a quantidade da luz transmitida (I), conforme a equação (12):

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (12)$$

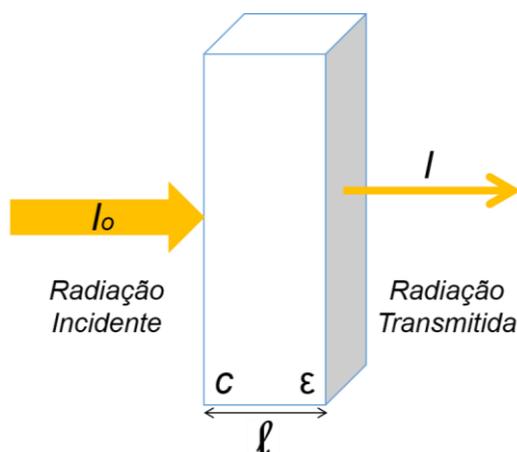
A absorvância é a função negativa logarítmica da transmitância:

$$A = -\log(T) \quad (13)$$

Empiricamente, Lambert e Beer relacionaram a absorção da luz com as propriedades dos compostos, estabelecendo que a absorbância é proporcional ao caminho que a luz faz através da amostra (b), à concentração (c) e à absortividade (ϵ) conforme a equação (14). A Figura 16 ilustra a absorção da luz neste processo (PADOVINI, 2013).

$$A = -\log(T) = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon cb \quad (14)$$

Figura 16. Esquemática do processo de Espectroscopia UV-Vis.



4.7 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier por Reflectância Total Atenuada

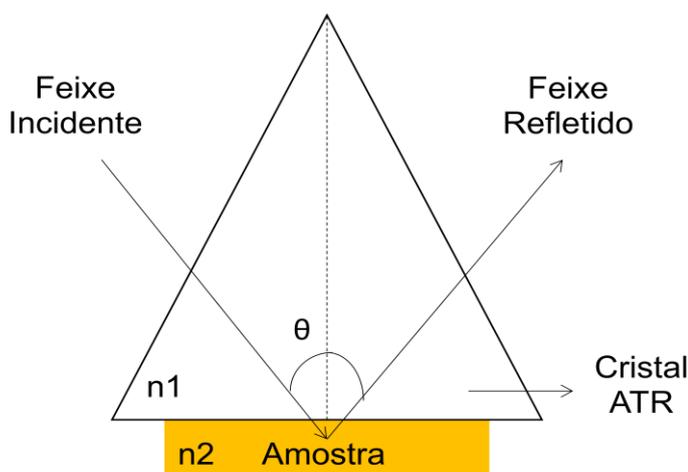
A técnica de Espectroscopia na Região do Infravermelho por Reflectância Total Atenuada (ATR) é considerada uma das técnicas mais simples de ser utilizada, pois não é necessário uma preparação prévia das amostras e não são necessárias grandes quantidades das mesmas. Com pouco material é possível obter informações qualitativas e quantitativas da absorção na região do infravermelho (BATISTUTI, 2012).

A técnica baseia-se na propagação de um feixe de um meio com elevado índice de refração (cristal do ATR), para um meio com baixo índice de refração (material). Não ocorre refração se o ângulo de incidência for maior que um determinado ângulo, designado por ângulo crítico, definido na equação 15, onde n_1 e n_2 representam índices de refração do cristal do ATR e do material, respectivamente. Caso contrário, o feixe de luz é totalmente refletido no meio original, fenômeno designado por Reflexão Interna Total (BATISTUTI, 2012).

$$\theta_c = \text{sen}^{-1}(n_1/n_2) \quad (15)$$

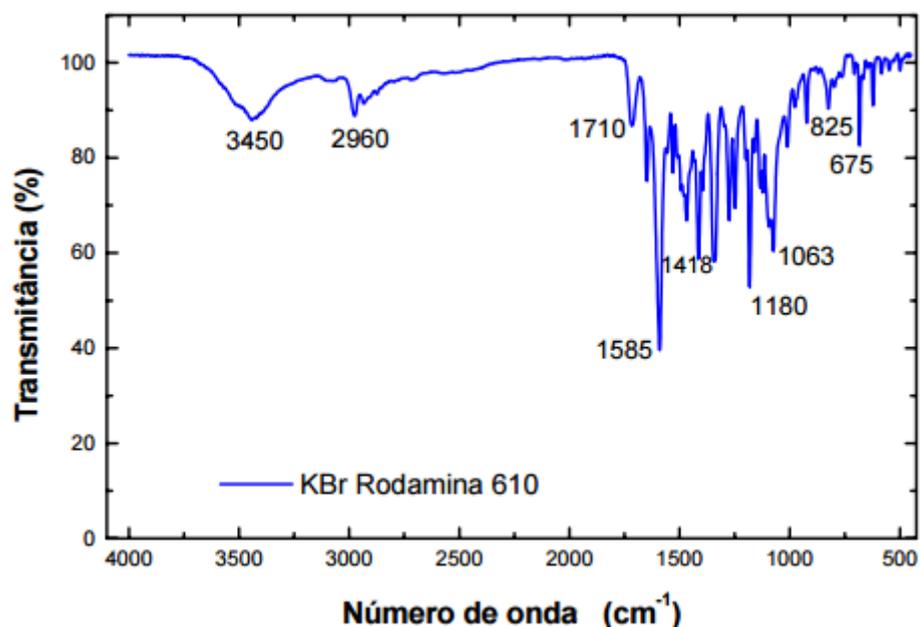
A atenuação do feixe ocorre quando a amostra absorve a radiação Infravermelha que se propaga em um prisma ou cristal que está em contato com a amostra, conforme ilustrada na Figura 17. Assim, a interação total da radiação refletida está diretamente associada à absorção da radiação pela amostra (BATISTUTI, 2012).

Figura 17. Ilustração da técnica de ATR. O feixe de radiação atravessa o cristal até a interface cristal/amostra, onde ocorre a Reflexão Interna Total.



Fonte: adaptado de BATISTUTI, 2012.

Neste estudo, as análises por ATR teve como objetivo verificar se moléculas de Rodamina B foram adsorvidas sob os materiais sintetizados. Para isso, é necessário verificar se no espectro de ATR encontram-se os modos vibracionais dos grupos funcionais do corante após os ensaios de adsorção. Sabaris (2006) realizou uma medida de Espectroscopia na Região do Infravermelho para o pó de Rodamina B pura, cujo espectro é apresentado na Figura 18. Para facilitar a interpretação dos dados obtidos nos espectros foi elaborada a Tabela 2 contendo os números de ondas correspondentes às absorções por cada grupo funcional presente na amostra de Rodamina B pura no espectro obtido por Sabaris (2006), a qual indexou as bandas comparando seu resultado com os dados alcançados por Abdelker e Shoeb (1972).

Figura 18. Espectro de Infravermelho da Rodamina B pura.


Fonte: SABARIS, 2006.

Tabela 2. Atribuições tentativas dos grupos funcionais e suas respectivas frequências referentes ao espectro IV do pó de Rodamina B pura.

Número de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional	Observações
3450	O-H (associado)	H unido (banda geralmente larga) Estiramento
2960	C-H alifáticos	Estiramento
1710	C=O de ácidos carboxílicos	Estiramento
1580	C=C de aromáticos	Deformação
1418	CH ₂ adjacente a carbonila	Deformação angular
1336	C-N de aromáticos	Estiramento
1180	C-N de alifáticos	Estiramento
825	R ₂ C=CHR	C-H fora do plano (deformação) R = halogênio C-Cl: 800-600
675	-CH=CH-	C-H fora do plano Deformação

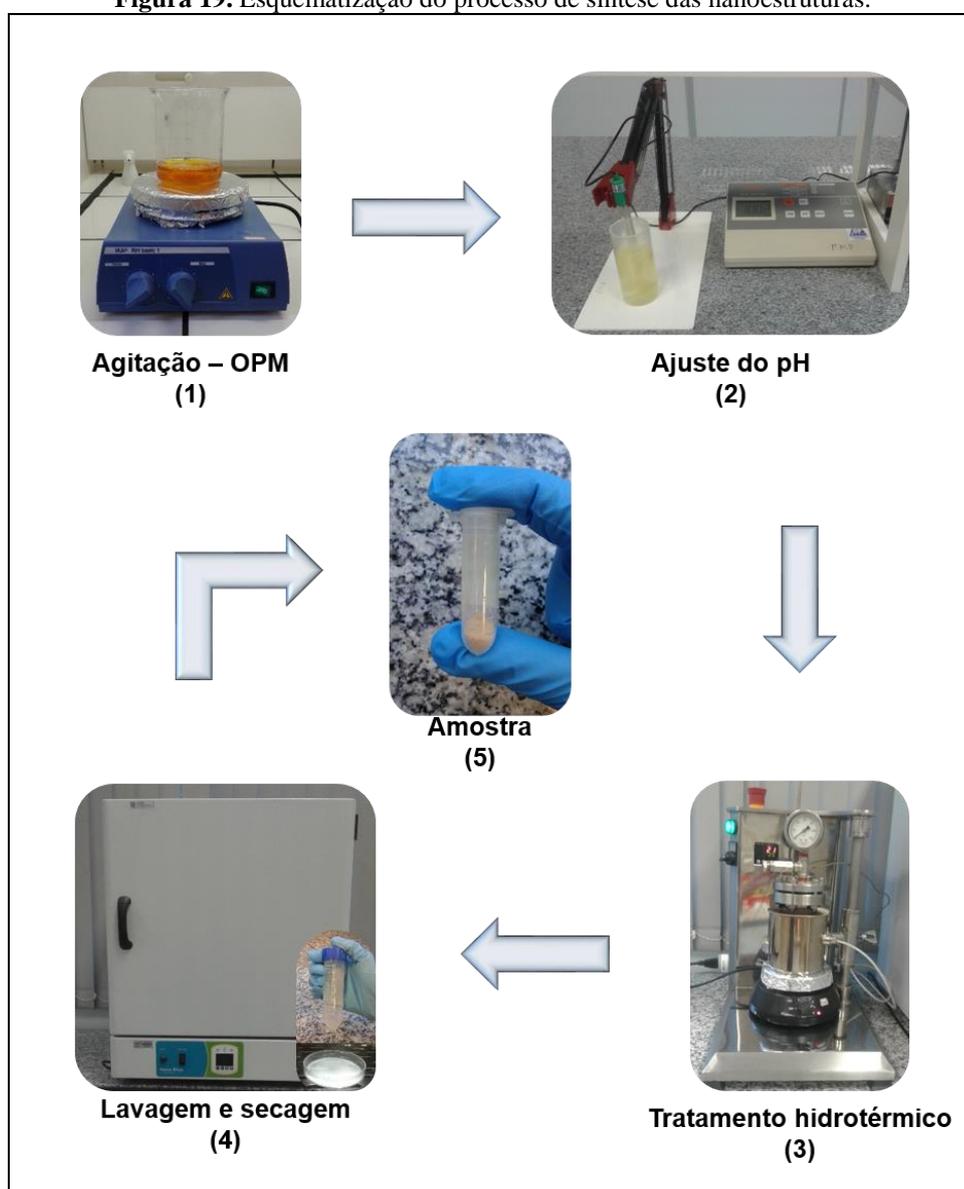
Fonte: SABARIS, 2006.

5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.1 Síntese das estruturas de TiO_2 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Os materiais foram preparados por rota híbrida, com o Método do Peróxido Oxidante (OPM) e posterior tratamento hidrotérmico, conforme é esquematizado na Figura 19.

Figura 19. Esquematização do processo de síntese das nanoestruturas.



Mais detalhadamente, as rotas para as sínteses das nanoestruturas de TiO_2 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ são especificadas nos fluxogramas das Figuras 20, 21 e 22, respectivamente.

Figura 20. Rota (a): Fluxograma da rota de síntese das nanoestruturas de TiO_2 .

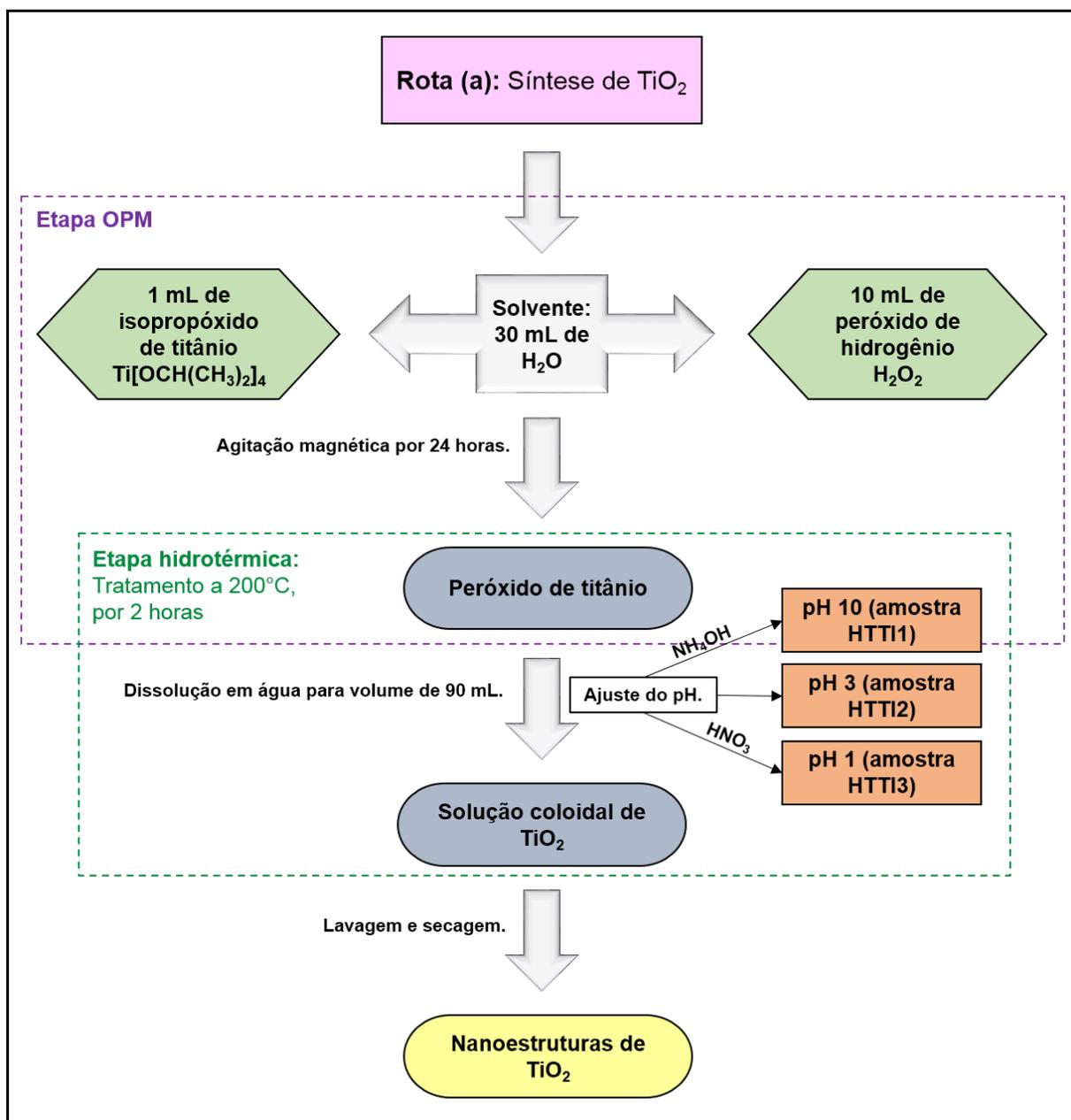


Figura 21. Rota (b): Fluxograma da rota de síntese das nanoestruturas de α -Fe₂O₃.

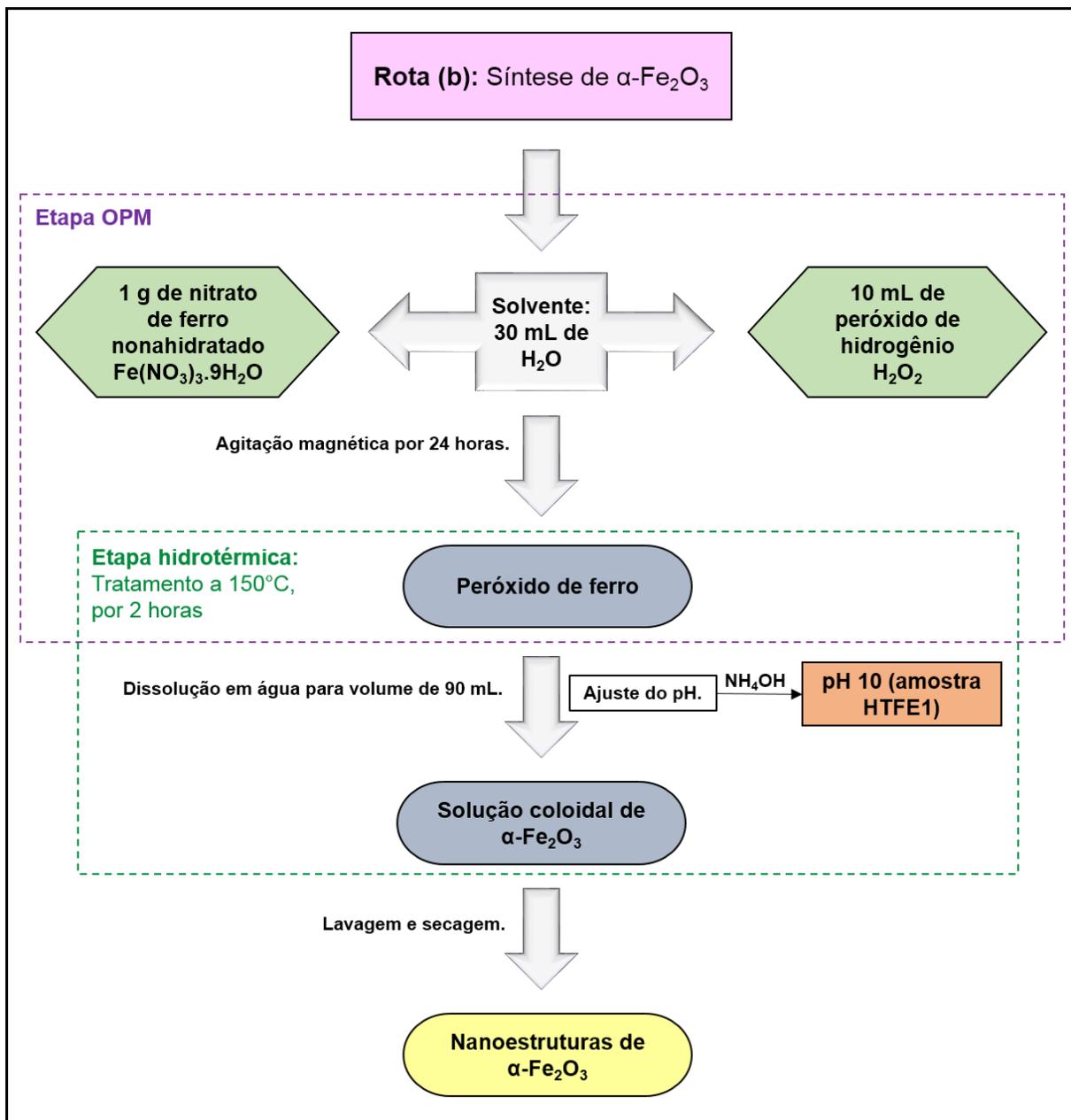
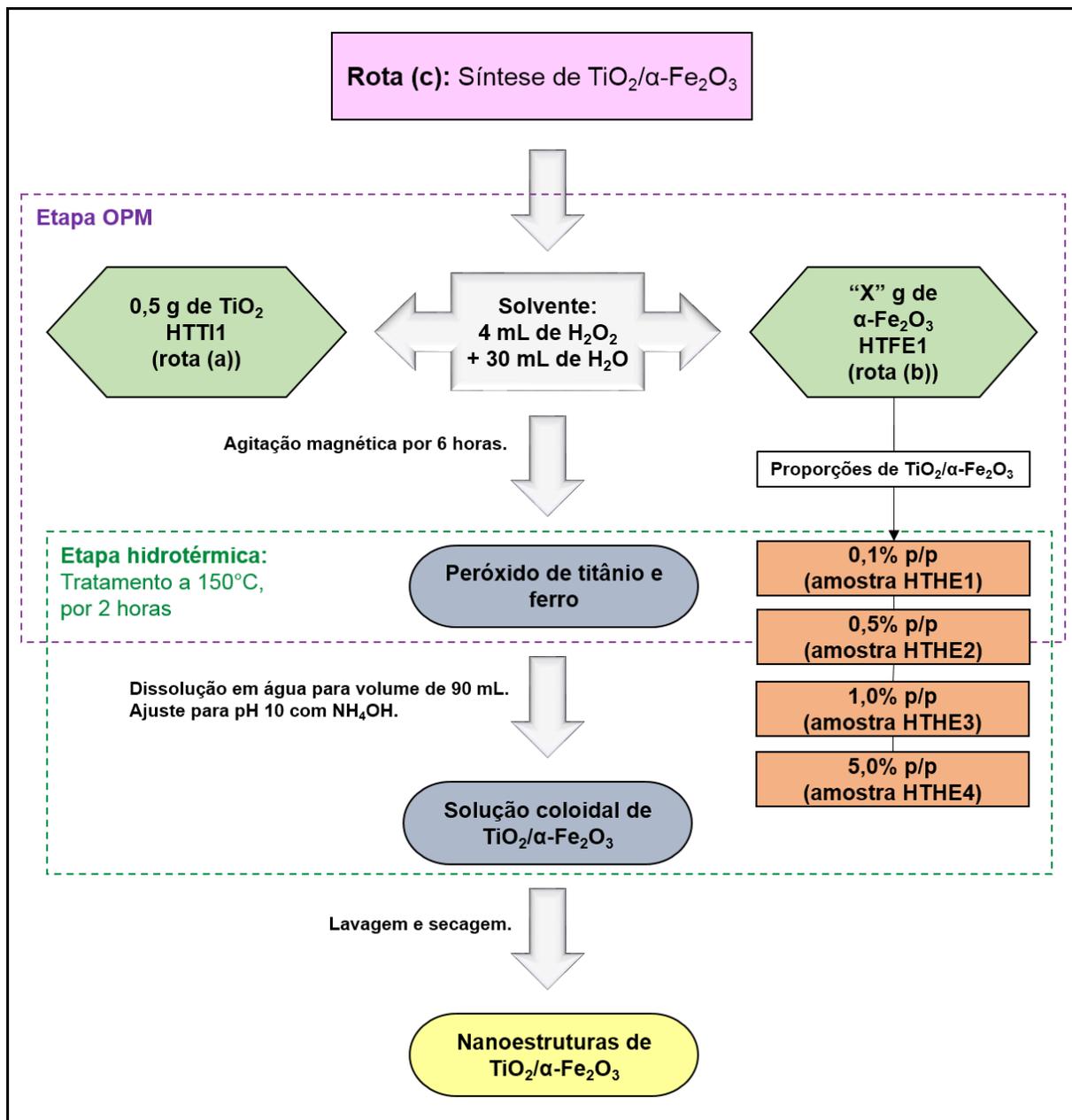
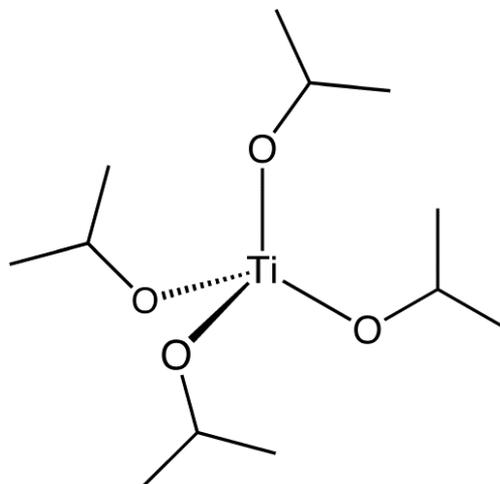


Figura 22. Rota (c): Fluxograma da rota de síntese dos materiais heteroestruturados de $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.


O isopropóxido de titânio, $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ 97% P.A. (Aldrich), foi utilizado como precursor para as estruturas a base de TiO_2 . Este composto é um alcoóxido metálico formado por uma cadeia orgânica, onde os oxigênios com carga parcial negativa estão ligados covalentemente ao átomo de Ti, com carga parcial positiva, formando uma estrutura tetraédrica, como mostra a Figura 23.

Figura 23. Estrutura do isopropóxido de titânio.

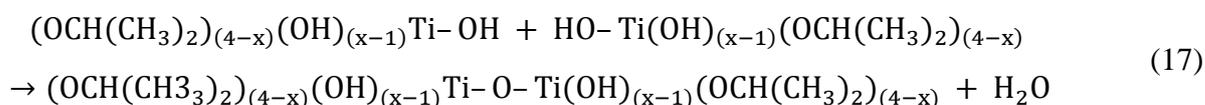


Fonte: adaptado de KATAOKA, 2011.

O isopropóxido de titânio é bastante reativo em meio aquoso. Na Etapa OPM da síntese (processo (1) da Figura 19), foi utilizado peróxido de hidrogênio P.A. (Synth) em meio aquoso para a obtenção das nanoestruturas de TiO_2 . Nesta etapa há a formação de um complexo de peróxido de titânio, segundo a equação 16 (BRANDÃO, 2008):



Em seguida, ocorre o processo de policondensação, no qual os complexos reagem para formar a ligação Ti-O-Ti , com a eliminação de água, conforme mostra a equação 17 (BRANDÃO, 2008):

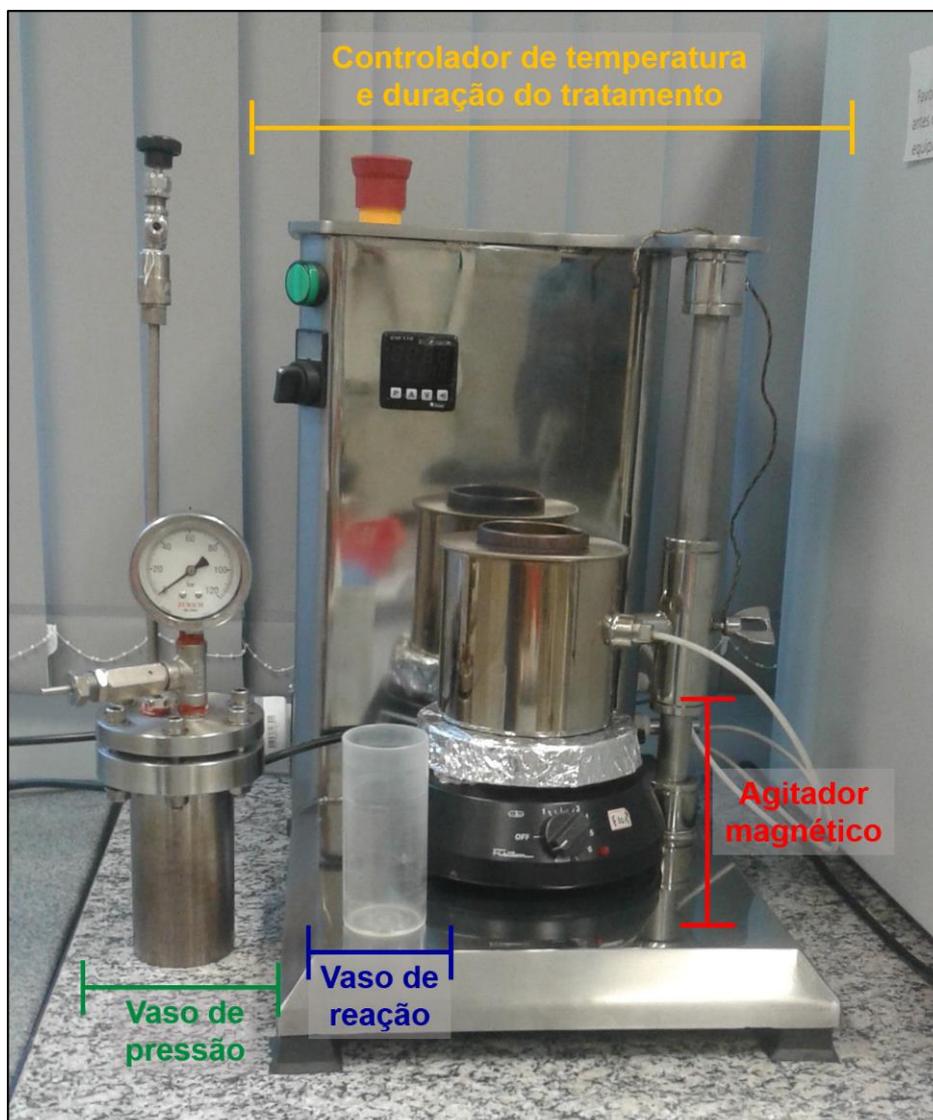


Para a produção de nanoestruturas de óxido de ferro, foi utilizada a rota (b), Figura 21, na qual foi acrescentado o sal precursor nitrato de ferro nonahidratado (P.A., Synth) na Etapa OPM.

Para cada amostra sintetizada nas rotas (a) e (b) – Figuras 20 e 21, respectivamente – a mistura reacional em meio aquoso foi agitada durante 24 horas, finalizando a Etapa OPM (processo (1) da Figura 19). Em seguida, estas misturas foram submetidas ao tratamento hidrotérmico. Primeiramente, as misturas foram diluídas em água deionizada, até atingir o volume de aproximadamente 90 mL, apropriado para o vaso de reação a ser adicionado no

reator de síntese hidrotérmica. Os componentes necessários para realizar o tratamento hidrotérmico são apresentados na Figura 24.

Figura 24. Reator de síntese hidrotérmica.



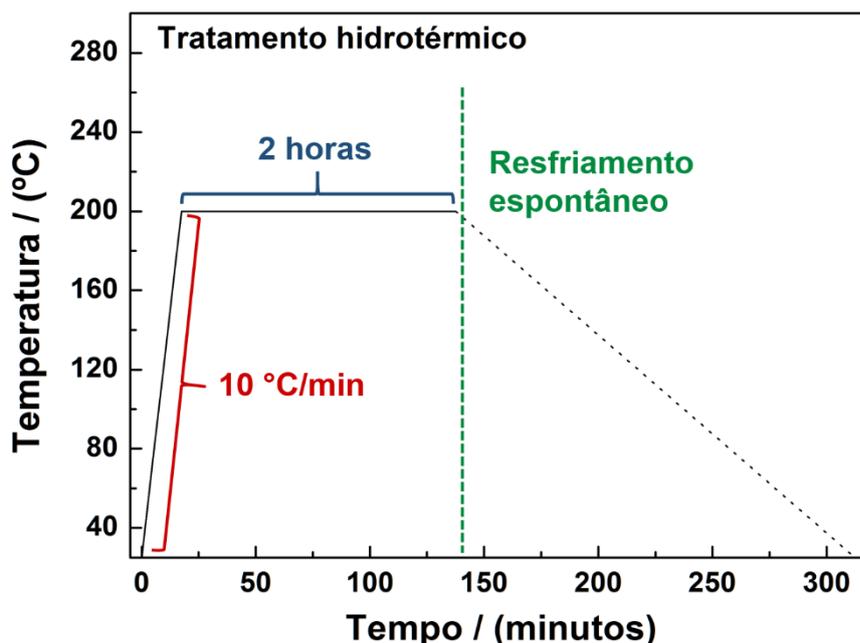
Em seguida, foi ajustado o pH do meio reacional (processo (2) da Figura 19). Na síntese de TiO_2 puro (rota (a) – Figura 20), foram realizados tratamentos hidrotérmicos com pH padrão, ou seja, sem a adição de ácido ou base, que para as condições utilizadas na Etapa OPM foi igual a 3; com a adição de ácido nítrico 65% (Dinâmica), para tornar o pH do meio mais ácido, até pH 1; e com adição de hidróxido de amônio 28-30% (Synth) para aumentar o pH para 10. Por outro lado, o tratamento hidrotérmico para a síntese de Fe_2O_3 puro (rota (b) – Figura 21) foi realizado apenas na condição de pH 10, para a produção de nanoestruturas

exclusivamente do tipo hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (SCHWERTMANN e CORNELL, 2000), as quais são objetivos deste trabalho.

A adição de base ou ácido antes de submeter a mistura reacional ao tratamento hidrotérmico modifica a superfície do intermediário envolvido na síntese. Por exemplo, o meio ácido promove a protonação dos grupos alcoóxidos carregados negativamente. O efeito destes agentes mineralizadores modifica a cinética do processo de síntese e interfere na morfologia das nanoestruturas resultantes (KATAOKA, 2011).

Logo após o ajuste do pH, o conteúdo foi transferido para o vaso de reação (Figura 24) e o reator foi cuidadosamente fechado, para garantir o aumento da pressão interna durante o tratamento hidrotérmico (processo (3) da Figura 19). Através de um controlador (Figura 24), a temperatura foi ajustada para 200 °C em todas as sínteses realizadas pela rota (a) e 150 °C nas sínteses realizadas de acordo com as rotas (b) e (c), em um tempo de 2 horas. A taxa de aumento de temperatura foi 10°C/min até atingir o patamar desejado. Neste patamar a pressão interna do reator foi igual a aproximadamente 10 kgf/cm² para todas as amostras sintetizadas. O resfriamento ocorreu de forma espontânea. Dessa forma, o tratamento hidrotérmico pode ser esquematizado conforme o exemplo da Figura 25, para sínteses programadas a permanecer por 2 horas no patamar de 200 °C.

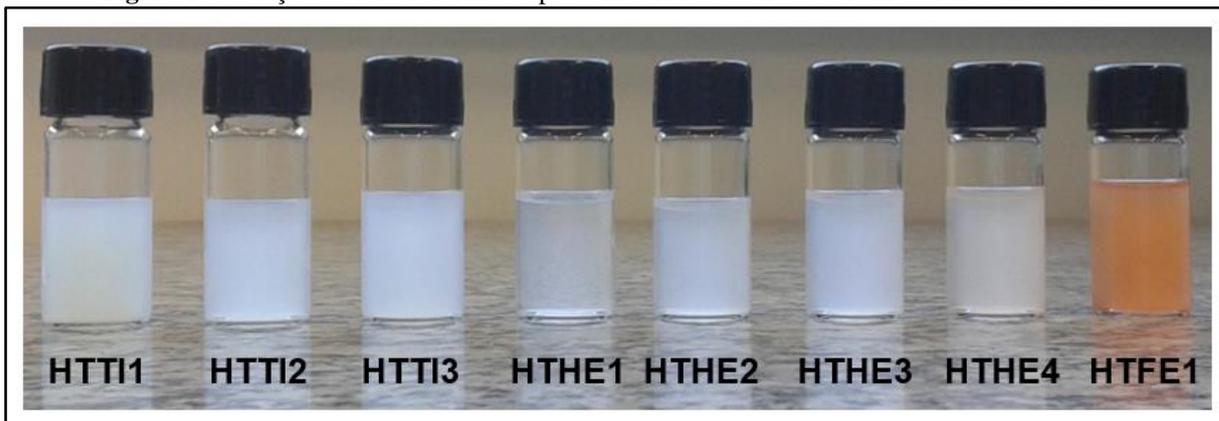
Figura 25. Tratamento hidrotérmico.



Após a Etapa Hidrotérmica, as soluções coloidais de TiO₂ e de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ foram lavadas com acetona P.A. – A.C.S (Synth) e água deionizada, com o auxílio de uma centrífuga

Quimis, Modelo Q222T2. As nanoestruturas são menos solúveis em acetona do que em água e formam soluções coloidais nestes solventes puros e na mistura dos dois, conforme mostra a Figura 26. Em seguida, foram secadas em uma estufa Nova Ética a 80 °C (processo (4) da Figura 19), obtendo-se amostras em forma de pó conforme foi ilustrado no processo (5) da Figura 19.

Figura 26. Soluções coloidais formadas pelos materiais de óxido de titânio e ferro em acetona.



Finalmente, foram realizadas as sínteses pela rota (c) de acordo com a Figura 22. Estas sínteses foram realizadas com a perspectiva de se obter heteroestruturas de $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Para isso, foram utilizados os materiais sintetizados pelas rotas (a) e (b), TiO_2 e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ puros, ambos preparados sob pH 10 no tratamento hidrotérmico (amostras HTTI1 e HTFE1). Foram efetuadas 4 sínteses por essa rota, em todas elas foram utilizados 0,5 g da amostra HTTI1 mais o acréscimo da amostra HTFE1. Esta mistura foi agitada por 6 horas em água e peróxido de hidrogênio. A quantidade de óxido de ferro adicionada em cada mistura foi tal para que produzisse heteroestruturas nas proporções de 0,1; 0,5; 1,0 e 5,0 % p/p de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Finalizada a etapa OPM destas sínteses, foi realizado o ajuste de pH para 10 com hidróxido de amônio 28-30% (Synth) em 90 mL de solução e cada sistema foi submetido ao tratamento hidrotérmico por 2 horas a 150 °C. Em seguida, foram realizadas as próximas etapas de preparação das amostras, ilustradas na Figura 19 e descritas anteriormente.

No total foram sintetizados 8 materiais, os quais são listados na Tabela 3.

Tabela 3. Materiais sintetizados e suas especificações.

Nome	Material	Rota de síntese	Concentração de α -Fe ₂ O ₃ (p/p) / (%)	Tratamento hidrotérmico		
				pH	Temperatura / (°C)	Tempo / (h)
HTTI1	TiO ₂	(a)	-	10	200	2
HTTI2	TiO ₂	(a)	-	3	200	2
HTTI3	TiO ₂	(a)	-	1	200	2
HTFE1	α -Fe ₂ O ₃	(b)	100	10	150	2
HTHE1	TiO ₂ / α -Fe ₂ O ₃	(c)	0,1	10	150	2
HTHE2	TiO ₂ / α -Fe ₂ O ₃	(c)	0,5	10	150	2
HTHE3	TiO ₂ / α -Fe ₂ O ₃	(c)	1,0	10	150	2
HTHE4	TiO ₂ / α -Fe ₂ O ₃	(c)	5,0	10	150	2

5.2 Caracterização das nanoestruturas de TiO₂, α -Fe₂O₃ e TiO₂/ α -Fe₂O₃

5.2.1 Difração de Raios X

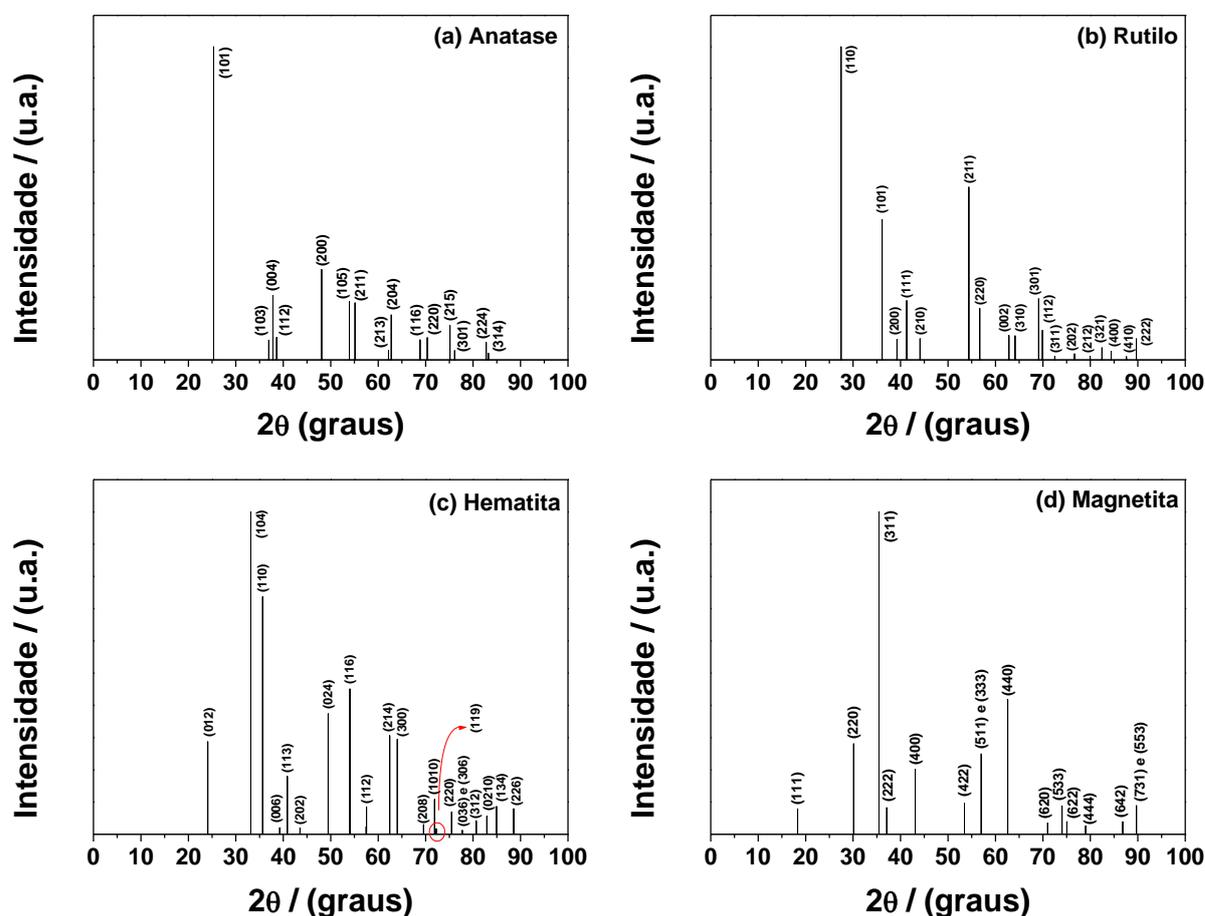
A estrutura cristalina dos materiais sintetizados foi analisada por Difração de Raios X (DRX) com um equipamento de bancada MiniFlex 600/RIGAKU, cuja fonte de radiação é um catodo de CuK _{α} ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), o qual trabalha com tubos de raios X a 600 W, permitindo a realização de análises mais rápidas e com melhor rendimento global. O analisador de raios X MiniFlex utiliza a última versão do pacote integral das funções de análise de difração de pó da Rigaku, o PDXL, utilizando o Crystallography Open Database (COD) para identificação de fases (GRAŽULIS, 2012). Foi utilizado o método do pó para caracterizar as amostras e os seguintes parâmetros: corrente de 15 mA, potencial de 40 kV, tempo de permanência de 1,0 s e passo de 0,01 graus, de 10° a 80°, modo de tempo fixo.

5.2.1.1 Método de Rietveld

O refinamento estrutural pelo método de Rietveld foi realizado com a finalidade de se obter os parâmetros de rede das nanoestruturas e a concentração de cada fase cristalina em cada amostra. O refinamento dos difratogramas de raios X foi realizado utilizando o programa

GSAS (LARSON e VON DREELE, 1994), com interface EXPEGUI (TOBY, 2001) e fichas cristalográficas do banco de dados AMCSD (American Mineralogist Crystal Structure Database) (DOWNS e HALL-WALLACE, 2003). As fichas cristalográficas foram escolhidas com base nas estruturas cristalinas do óxido de titânio e do óxido de ferro evidenciadas nos padrões de difração obtidos (BLAKE et al., 1966; HOWARD et al., 1991; SWOPE et al., 1995; WECHSLER et al., 1984). A Figura 27 apresenta os padrões de difração das fichas cristalográficas utilizadas nos refinamentos.

Figura 27. Padrões de difração das fichas cristalográficas do TiO_2 e Fe_2O_3 : (a) estrutura anatase do TiO_2 (tetragonal – $I4_1/amd$) (HOWARD et al., 1991); (b) estrutura rutilo do TiO_2 (tetragonal – $P4_2/mnm$) (SWOPE et al., 1995); (c) estrutura hematita do Fe_2O_3 (hexagonal – $R\bar{3}c$) (BLAKE et al., 1966); (d) estrutura magnetita do Fe_2O_3 (cúbico – $Fd3m$) (WECHSLER et al., 1984).



5.2.2 Espectroscopia de espalhamento Raman

Os espectros Raman foram obtidos utilizando um espectrômetro do tipo FT-Raman, Bruker RFS/100 com laser de Nd:YAG e linha de excitação de 1064 nm, potência 55 mW e

60 número de scans. As análises foram realizadas no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cêramica (LIEC), na Universidade Federal de São Carlos.

5.2.3 Isotermas de adsorção modelada por Brunauer, Emmett e Teller

Para estimar a área superficial das nanoestruturas produzidas foram realizadas análises pelo método BET. As medidas foram efetuadas com auxílio de um equipamento ASAP 2010 Micrometrics, disponibilizado pelo Laboratório de Cristalografia de Policristais, na Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de Araraquara.

5.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura de alta resolução por feixe de Emissão de Campo

Com o intuito de verificar a morfologia, distribuição e tamanho das nanoestruturas produzidas, foram procedidas microscopias em um equipamento FEG-VP ZEISS modelo Supra 35. O equipamento foi operado em baixa voltagem (entre 3-5 kV) e com distância de trabalho entre 4,6 e 5,2 mm. As medidas foram realizadas pelo Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cêramica (LIEC), na Universidade Federal de São Carlos.

Para analisar as imagens de MEV/FEG, foi utilizado o programa ImageJ[®]. Com o auxílio do programa, foi medido o diâmetro de 100 nanoestruturas para cada material, possibilitando estimar o diâmetro médio das partículas e a análise estatística dos dados por meio de curvas de distribuição de tamanho das partículas, ou histogramas de distribuição de frequência.

5.2.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão

As imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foram obtidas com o auxílio de um microscópio FEI Tecnai G2 F20, operando a 200 kV. Apenas as amostras HTTI1, HTTI2, HTTI3, HTHE1 e HTHE4 foram analisadas por MET. As medidas foram realizadas no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica, da Universidade Federal de São Carlos.

Para analisar as imagens de MET, foi utilizado o programa ImageJ[®]. Foi medido o diâmetro de 50 nanoestruturas para cada material analisado, possibilitando estimar o diâmetro

médio das partículas e a análise estatística dos dados. Foi medida também a distância interplanar das partículas para cada amostra analisada, podendo estimar qual estrutura cristalina pertencem as partículas nas amostras.

5.2.6 Termogravimetria (TG)

As medidas de TG foram obtidas por um equipamento Netzsch, modelo STA 449 F3. Para a análise dos óxidos sintetizados, utilizou-se cerca de 10 mg de cada amostra sob uma atmosfera de ar seco, com vazão de 50 mL min⁻¹ e entre intervalo de temperatura de 30 a 1000 °C. A razão de aquecimento foi de 10 °C min⁻¹. O equipamento foi calibrado conforme recomendação do fabricante.

5.2.7 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

Para verificar os grupos funcionais adsorvidos na superfície dos materiais antes e após os testes de adsorção de Rodamina B, foram procedidas medidas de Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier. Estas medidas foram realizadas com o auxílio de um equipamento Bruker Vertex 70, operando no modo Reflectância Total Atenuada (ATR) à temperatura ambiente, na região de 4000 a 400 cm⁻¹.

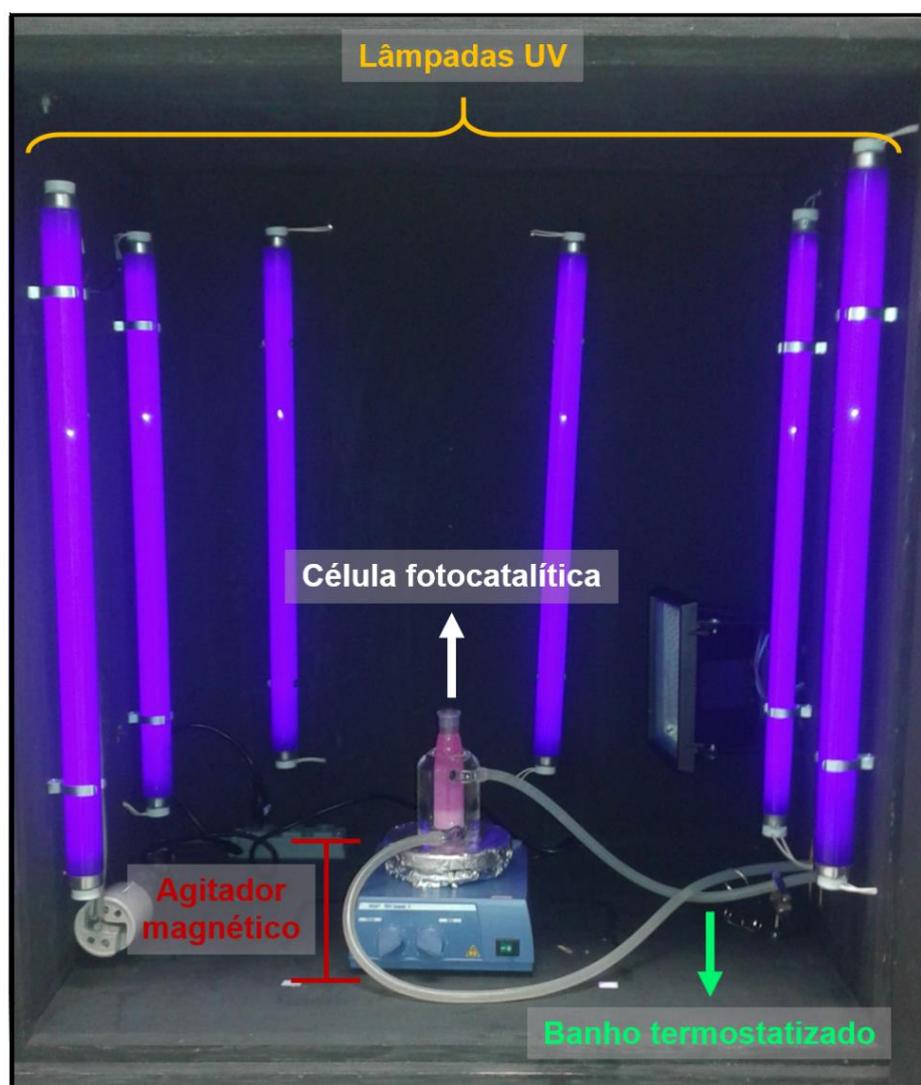
5.3 Estudo da atividade fotocatalítica

A atividade fotocatalítica dos materiais sintetizados foi verificada frente à fotodegradação de Rodamina B. Com o intuito de avaliar a concentração mais adequada do corante para ser utilizada nos testes fotocatalíticos, uma curva de calibração foi projetada por medidas de absorvância por Espectroscopia UV-Visível em soluções com diferentes concentrações do analito, com o equipamento UV-Mini1240, da Shimadzu. Dessa forma, a dosagem ótima foi definida como sendo igual a 30 mg dos materiais para 30 mL de solução aquosa de RhB 10⁻² g/L. Os ensaios de fotocatalise foram realizados em pH padrão da solução de Rodamina B, sem a adição de agentes mineralizadores ácidos ou básicos, o qual para a concentração utilizada de RhB foi igual a 5.

Para a realização dos testes fotocatalíticos, primeiramente, o sistema catalisador/corante foi submetido ao banho ultrassônico por 20 minutos para a dispersão das

nanoestruturas sintetizadas na solução, uma alíquota foi coletada em seguida para analisar a quantidade de corante remanescente por medida de absorbância UV-Vis. Para ocorrer a adsorção efetiva dos corantes sobre o catalisador, a solução foi transferida para um reator de vidro e mantida sob agitação magnética no escuro por aproximadamente 10 minutos. Após esta etapa no escuro, uma alíquota da solução foi coletada a fim de ser analisada por absorbância UV-Vis do corante Rodamina B que não foi adsorvido na superfície do catalisador. Em seguida, foi montado o sistema para os ensaios de fotodegradação, conforme esquematizado na Figura 28. Os ensaios foram realizados por 90 minutos sob radiação UV. A cada 10 minutos de irradiação UV, uma alíquota de 1 mL da solução foi coletada a fim de ser analisada por medidas de absorbância UV-Vis do corante Rodamina B remanescente em solução. Um teste para averiguar a fotólise da RhB sob radiação UV foi realizado nestas mesmas condições, sem a adição de nenhum agente catalisador.

Figura 28. Câmara negra para os ensaios de fotodegradação do corante RhB.



5.4 Estudo da adsorção

Os materiais produzidos foram testados como adsorventes do corante Rodamina B. Primeiramente, o sistema catalisador/corante (30 mg dos materiais para 30 mL de solução aquosa de RhB 10^{-2} g/L) foi submetido ao banho ultrassônico por 20 minutos para a dispersão das nanoestruturas sintetizadas na solução. Em seguida, cada sistema foi mantido em agitação magnética no escuro por 14 horas, sendo que uma alíquota de 1 mL de cada solução foi retirada a cada 1 hora, as quais foram analisadas por Espectrometria UV-Vis a fim de acompanhar o grau de adsorção de RhB pelo tempo decorrido de agitação. Os ensaios de adsorção foram realizados em pH padrão da solução de Rodamina B, sem a adição de agentes mineralizadores ácidos ou básicos, o qual para a concentração utilizada de RhB foi igual a 5.

Assim que foram finalizados os ensaios de adsorção, o pó referente a cada material foi separado da solução remanescente com o auxílio de uma centrífuga Quimis, Modelo Q222T2, e secados em uma estufa Nova Ética a 60 °C. A constituição da superfície destas amostras foi, então, analisada por FT-IR no modo ATR, a fim de investigar se os grupos funcionais do corante estavam adsorvidos sobre as nanoestruturas sintetizadas.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para facilitar o entendimento do trabalho, os materiais sintetizados foram divididos em dois grupos, de acordo com a variação das condições de síntese. O primeiro grupo irá tratar dos óxidos de titânio puros, sintetizados sob diferentes pHs. A avaliação das propriedades estruturais e microestruturais deste conjunto de três materiais e o desempenho dos mesmos como fotocatalisador e/ou material adsorvente permitiu a seleção de um destes materiais para que fosse empregado na síntese das nanoestruturas de $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Deste modo, o grupo 2 consiste neste material antes e após o tratamento pela rota (c), no óxido de ferro puro e nas heteroestruturas de $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sintetizados pela rota (c), Figura 21. Nos tópicos a seguir, cada grupo foi analisado individualmente.

6.1 Grupo 1

O grupo 1 consiste em três materiais, apresentados na Tabela 4. São amostras de TiO_2 puro sintetizados sob diferentes pHs na etapa de tratamento hidrotérmico, realizado pela rota (a).

Tabela 4. Materiais do grupo 1.

Nome	Material	Rota de síntese	Concentração de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (p/p) / (%)	Tratamento hidrotérmico		
				pH	Temperatura / (°C)	Tempo / (h)
HTTI1	TiO_2	(a)	-	10	200	2
HTTI2	TiO_2	(a)	-	3	200	2
HTTI3	TiO_2	(a)	-	1	200	2

A Figura 29 apresenta os padrões de raios X obtidos pelo método do pó para estes materiais (Figura 29(a)), bem como o refinamento Rietveld realizado para a interpretação dos mesmos (Figura 29(b)). Nestes padrões de raios X, observou-se a formação de uma mistura de fases anatase/rutilo nos materiais sintetizados sob pH ácido, enquanto o material sintetizado em pH básico mostrou crescimento apenas da fase anatase do TiO_2 . A Tabela 5 reúne os parâmetros analíticos de mérito dos refinamentos de Rietveld e a Tabela 6 apresenta os

parâmetros de rede e a porcentagem de fases para cada amostra. A partir desses valores pode-se concluir que não houve grandes variações nos parâmetros de rede tanto para a fase anatase como para as estruturas rutilo, atestando a cristalinidade dos materiais.

Figura 29. (a) Padrão de DRX para os pós de TiO₂ preparados a diferentes pHs e (b) seus respectivos refinamentos de Rietveld.

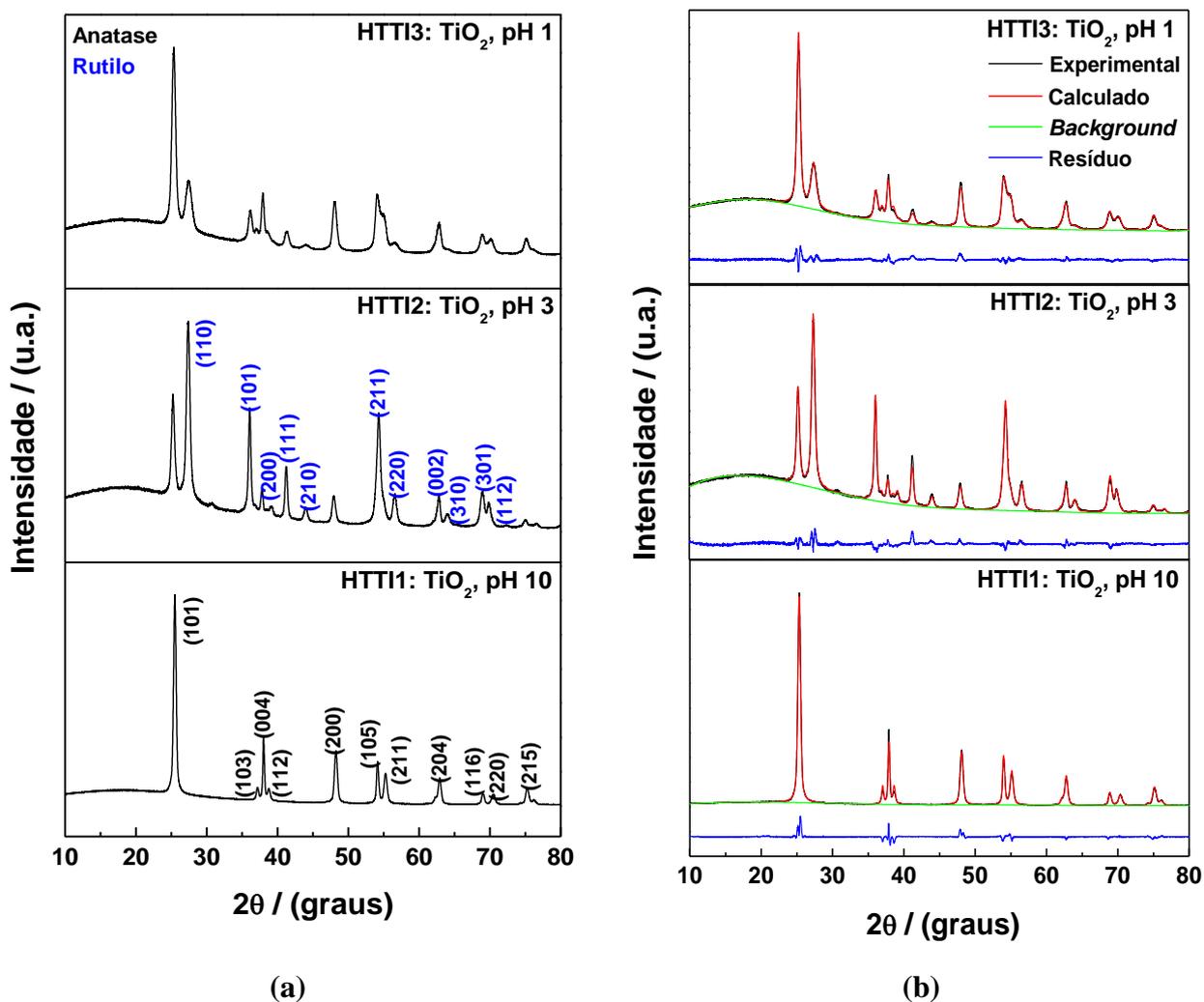


Tabela 5. Parâmetros de mérito do refinamento de Rietveld para os materiais do grupo 1.

Nome	Material	Rota de síntese	Parâmetros de mérito	
			χ^2	RF ² (%)
HTTI1	TiO ₂	(a), pH 10	3,345	3,51
HTTI2	TiO ₂	(a), pH 3	3,260	5,44
HTTI3	TiO ₂	(a), pH 1	2,808	3,89

Tabela 6. Parâmetros de rede e porcentagem de fases para os materiais tetragonais do grupo 1.

Nome	Material	Rota de síntese	Fase (% p/p)		Parâmetros de rede (Å)		c/a
			Anatase	Rutilo	a	c	
			Teórico	Howard et al., 1991	-	100	
	Swope et al., 1995	-	-	100	4,592	2,957	0,644
HTTI1	TiO ₂	(a), pH 10	100	-	3,789	9,514	2,511
HTTI2	TiO ₂	(a), pH 3	26,61	73,39	3,797	9,528	2,409
					4,605	2,962	0,643
HTTI3	TiO ₂	(a), pH 1	63,14	36,86	3,795	9,521	2,509
					4,606	2,961	0,643

Pelos resultados obtidos a partir dos refinamentos de Rietveld realizados, é possível averiguar que os parâmetros de rede dos materiais sintetizados estão coerentes com o valor teórico tanto para estruturas do tipo anatase como para estruturas do tipo rutilo, de acordo com as fichas cristalográficas da literatura (HOWARD et al., 1991; SWOPE et al., 1995). É possível verificar também que a síntese realizada na ausência de um agente mineralizador ácido ou básico (HNO₃ ou NH₄OH) produziu um material com maior concentração da fase rutilo do que da fase anatase, a amostra HTTI2. Espera-se que este material, assim como a amostra HTTI3, que apresenta alta concentração da fase rutilo, demonstre menor eficiência na fotodegradação da molécula de Rodamina B do que a amostra HTTI1, conforme discutido na seção 2.2 que estabelece os motivos pelo qual a estrutura anatase do TiO₂ possui maior atividade fotocatalítica que a estrutura rutilo.

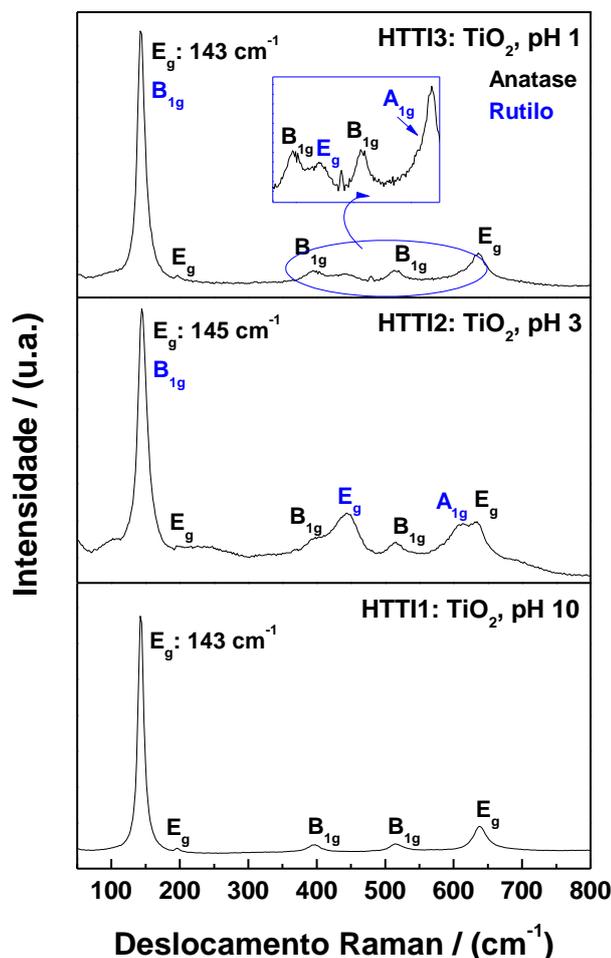
A partir dos padrões de difração de raios X obtidos para os materiais do grupo 1, foi possível estimar também o tamanho médio dos cristalitos de cada amostra. Para isso, foi utilizada a equação de Scherrer (CULLITY e STOCK, 2001), apresentada na equação (5) da seção 4.1, a qual utiliza a largura à meia altura do pico de maior intensidade dos padrões de difração, o comprimento de onda da radiação incidente e o ângulo de Bragg referente a posição do pico. A Tabela 7 apresenta os valores calculados para o diâmetro médio dos cristalitos para as amostras do grupo 1, onde é possível observar que quanto mais ácido foi o meio reacional na etapa de tratamento hidrotérmico, menor o resultado para o tamanho médio dos cristalitos da amostra. Tal informação da dimensão dos cristalitos fornecida pela equação de Scherrer é apenas uma aproximação, pois não leva em conta o efeito do *stress* provocado

pelo contorno dos grãos cristalinos e só é apropriada para o cálculo de tamanho de cristalito para estruturas esféricas (CULLITY e STOCK, 2001), o que não é o caso dos materiais obtidos de acordo com os resultados de MEV/FEG e MET que serão apresentados adiante.

Tabela 7. Diâmetro médio dos cristalitos, t , das amostras do grupo 1, calculados pela equação de Scherrer (CULLITY e STOCK, 2001).

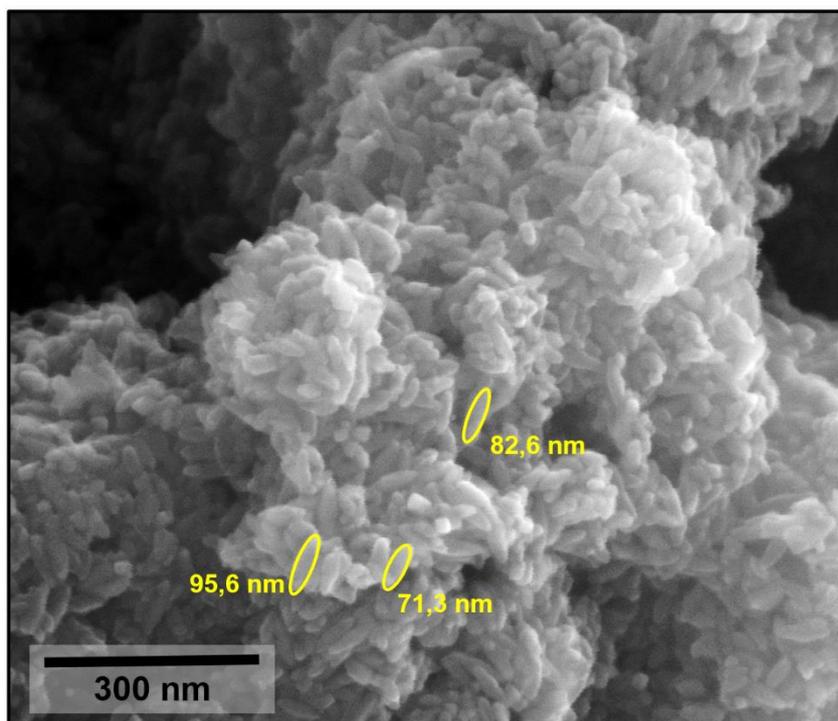
Nome	Material	Rota de síntese	$t_{\text{anatase}} / (\text{nm})$	$t_{\text{rutilo}} / (\text{nm})$
HTTI1	TiO ₂	(a), pH 10	20,5	-
HTTI2	TiO ₂	(a), pH 3	15,5	32,0
HTTI3	TiO ₂	(a), pH 1	13,1	14,2

Foram realizadas medidas de FT-Raman a fim de corroborar com dados estruturais obtidos pela caracterização por DRX. A partir dos espectros de FT-Raman obtidos para as amostras do grupo 1, apresentados na Figura 30, pode-se observar que não houve deslocamento do pico mais intenso da fase anatase, cujo valor da literatura para o material puro é de aproximadamente 144 cm⁻¹, o que indica que o sistema cristalino tetragonal dos materiais não sofreu grandes alterações. Para os materiais sintetizados em meio ácido, o espectro de FT-Raman evidenciou novamente a presença da fase rutilo, corroborando com os resultados de DRX. Mesmo para as duas amostras que apresentaram uma mistura de fases anatase/rutilo, não observou-se o deslocamento do pico mais intenso da fase anatase porque há uma superposição deste pico com o pico B_{1g} da fase rutilo, cujo valor na literatura é equivalente a 143 cm⁻¹. Os modos vibracionais da amostra HTTI1 do grupo 1 foram característicos exclusivamente à fase anatase (144 cm⁻¹ (E_g), 197 cm⁻¹ (E_g), 399 cm⁻¹ (B_{1g}), 513 cm⁻¹ (A_{1g}), 519 cm⁻¹ (B_{1g}) e 639 cm⁻¹ (E_g) (SANSIVIERO e FARIA, 2014)), enquanto para as amostras HTTI2 e HTTI3 observa-se a presença de modos vibracionais da fase anatase e rutilo (143 cm⁻¹ (B_{1g}), 235 cm⁻¹ (E_g), 447 cm⁻¹ (E_g), 612 cm⁻¹ (A_{1g}) (ZHANG et al., 2006)), sendo que, em alguns casos, ocorre a superposição dos picos de ambas as estruturas.

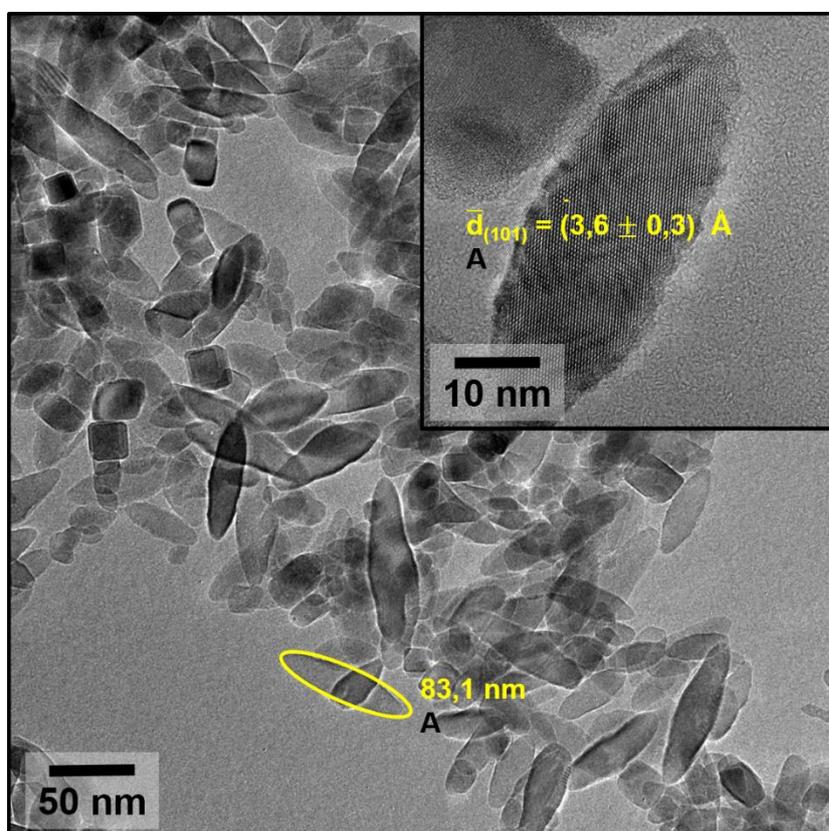
Figura 30. Espectros de FT-Raman das amostras de TiO₂ sintetizadas a diferentes pHs.


As Figuras 31, 32 e 33 apresentam as imagens de micrografia obtidas para as amostras HTTI1, HTTI2 e HTTI3, respectivamente. As nanoestruturas de TiO₂ puro sintetizadas em meio básico, amostra HTTI1, mostraram-se maiores do que as nanoestruturas das amostras sintetizadas em meio ácido, HTTI2 e HTTI3. Além disso, as nanoestruturas se mostraram menores quanto maior a concentração de rutile no material, uma vez que a amostra sintetizada sem agentes mineralizadores (NH₄OH ou HNO₃), HTTI2, apresentou menores tamanhos de partícula e maior concentração da fase rutile do que anatase, conforme foi apresentado na Tabela 6. Os valores de largura média das partículas para as amostras do grupo 1 são apresentadas na Tabela 8, os quais foram estimados com o auxílio do programa ImageJ[®] e seus respectivos histogramas de distribuição de tamanho de partículas são apresentados nas Figuras 34 e 35, para os resultados obtidos por MEV/FEG e MET, respectivamente. Para a análise estatística dos dados foi estimada a largura de 100 partículas por MEV/FEG e 50 partículas por MET para cada amostra, garantindo resultados com maior confiabilidade. Os resultados obtidos pela análise por MEV/FEG e por MET estão em concordância entre si.

Figura 31. Microscopias da amostra HTTI1 (TiO_2 puro tratado termicamente sob pH 10 e rota (a)): (a) imagem de MEV/FEG com aumento de 250000 vezes e distância de trabalho igual a 4,6 mm e (b) imagens de MET.

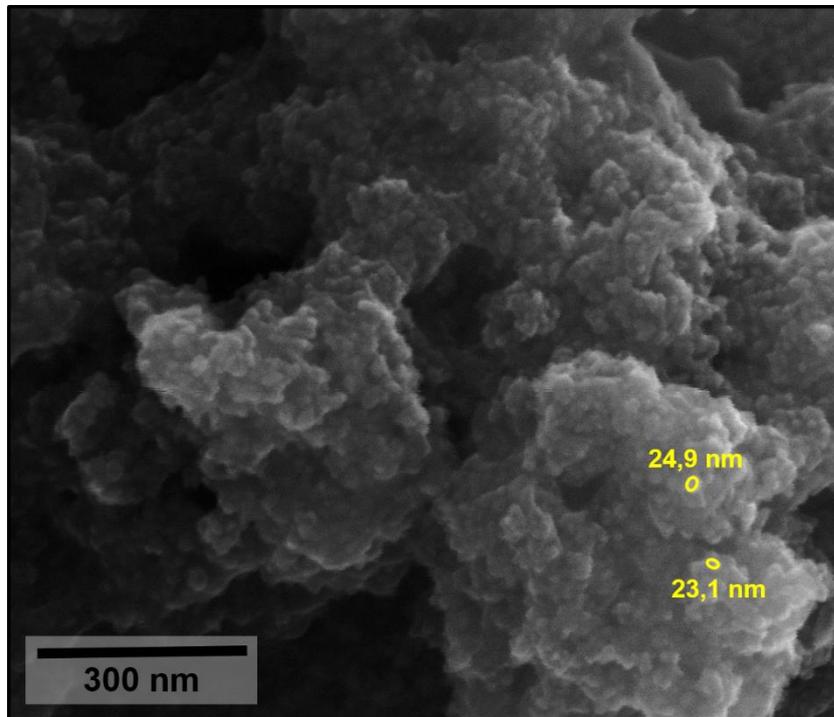


(a)

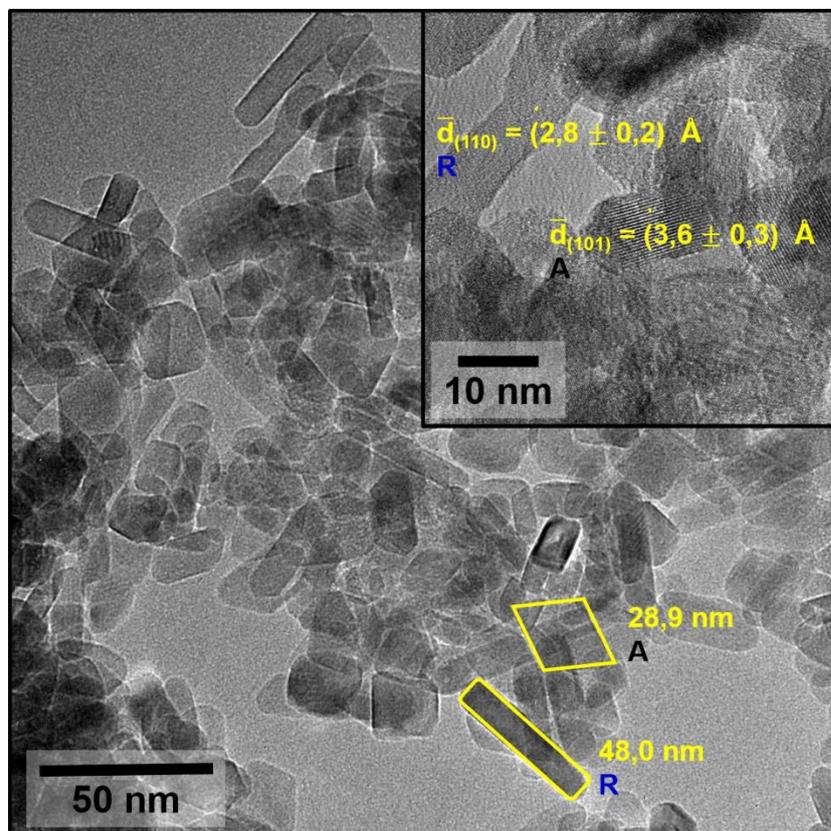


(b)

Figura 32. Microscopias da amostra HTTI2 (TiO₂ puro tratado termicamente sob pH 3 e rota (a)): (a) imagem de MEV/FEG com aumento de 250000 vezes e distância de trabalho igual a 4,8 mm e (b) imagens de MET.

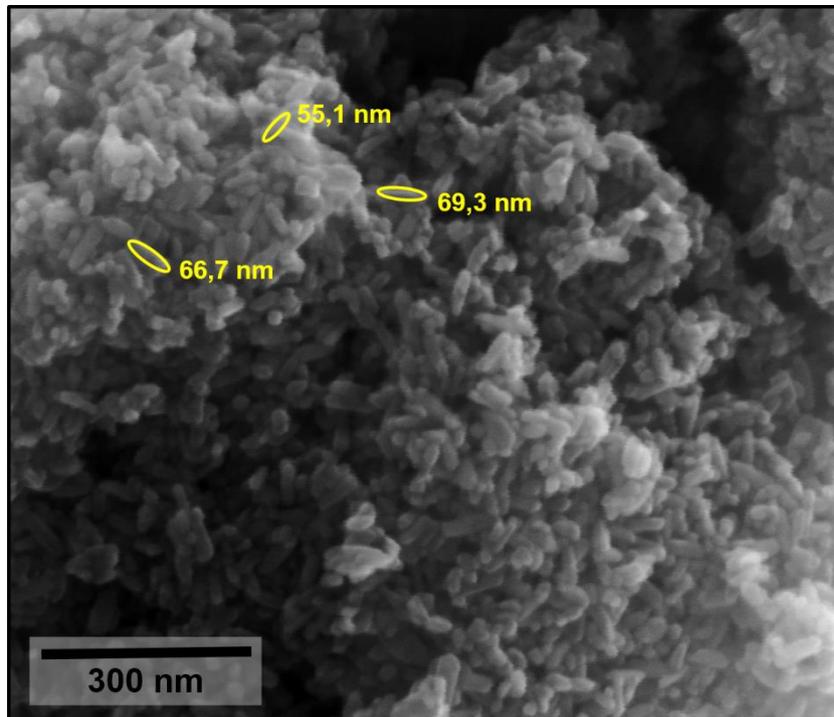


(a)

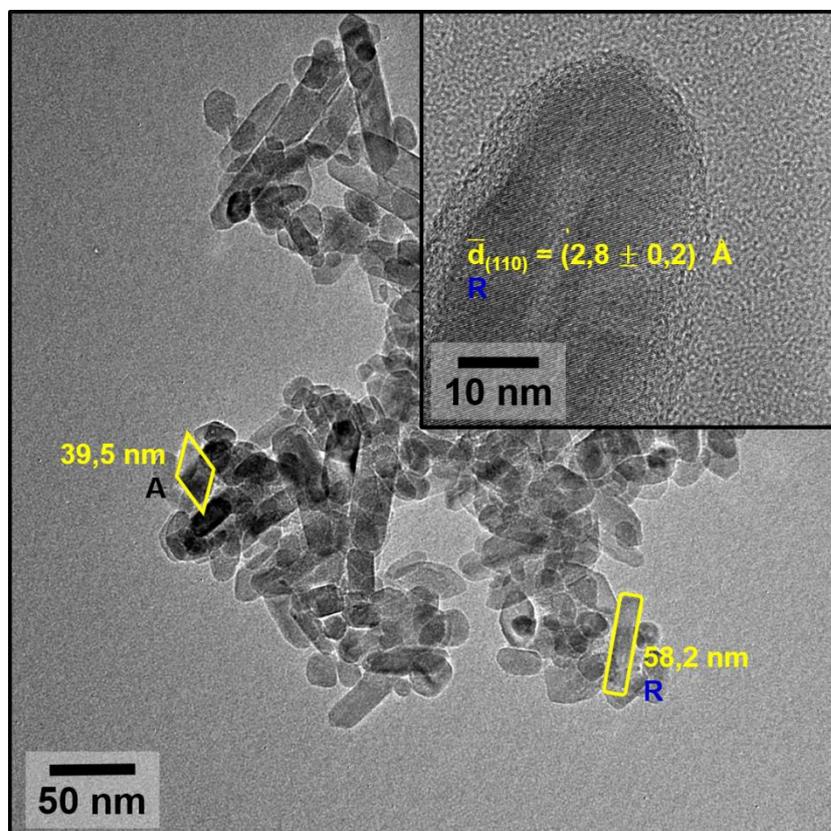


(b)

Figura 33. Microscopias da amostra HTTI3 (TiO_2 puro tratado termicamente sob pH 1 e rota (a)): (a) imagem de MEV/FEG com aumento de 250000 vezes e distância de trabalho igual a 4,8 mm e (b) imagens de MET.



(a)



(b)

Tabela 8. Largura média das partículas das amostras do grupo 1.

Nome	Material	Rota de síntese	Largura (nm)* /	Largura (nm)* /
			MEV/FEG	MET
HTTI1	TiO ₂	(a), pH 10	64,5 ± 8,4	63,7 ± 13,9
HTTI2	TiO ₂	(a), pH 3	14,3 ± 2,7	27,4 ± 5,0
HTTI3	TiO ₂	(a), pH 1	54,6 ± 6,5	57,4 ± 11,8

*Largura da seção transversal da estrutura do tipo bastão.

Figura 34. Histogramas da distribuição de tamanho de partículas para as amostras do grupo 1, obtidos a partir da análise das imagens de MEV/FEG: (a) TiO₂ puro sintetizado sob pH 10 (HTTI1), (b) TiO₂ puro sintetizado sob pH 3 (HTTI2), TiO₂ puro sintetizado sob pH 1 (HTTI3).

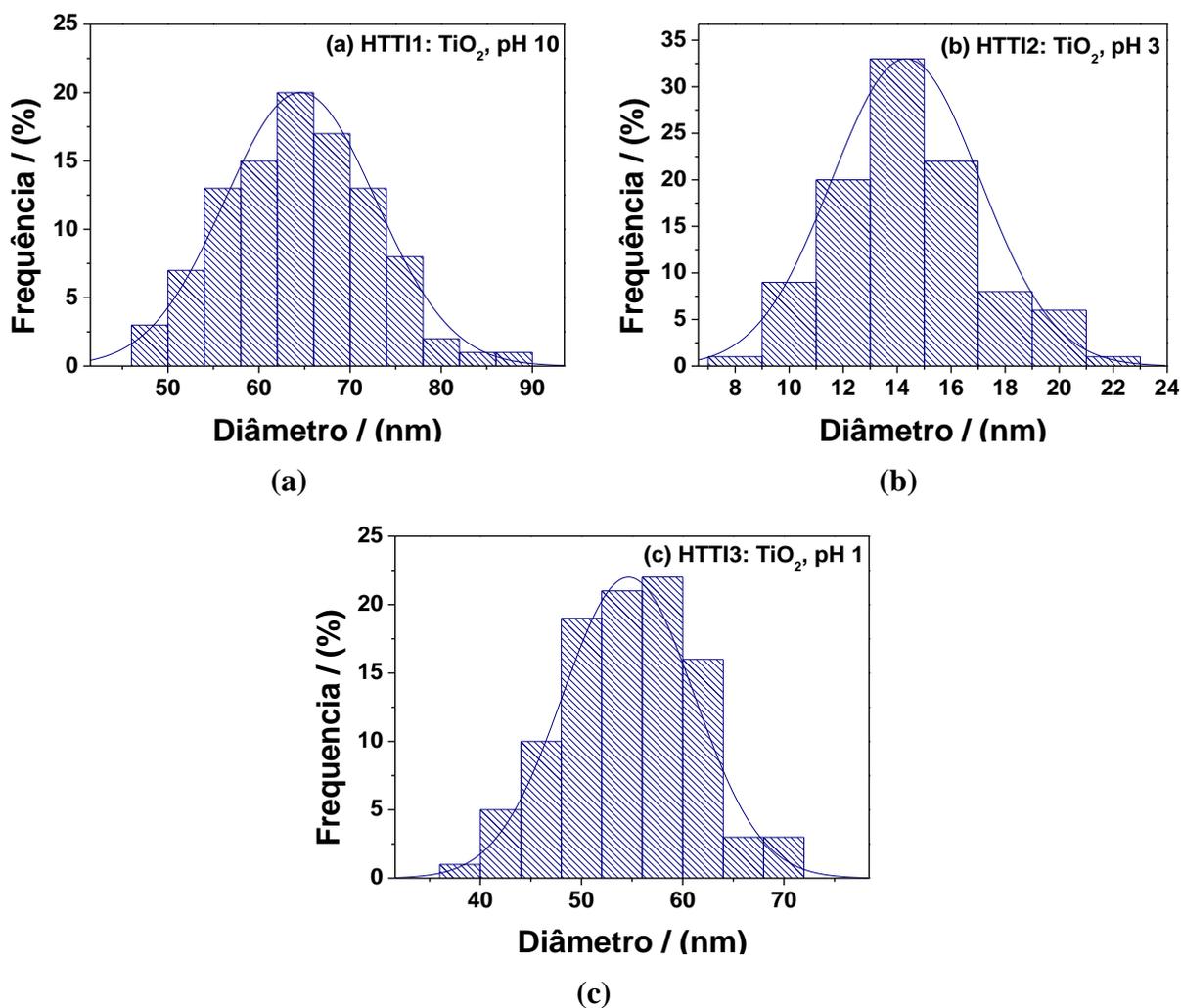
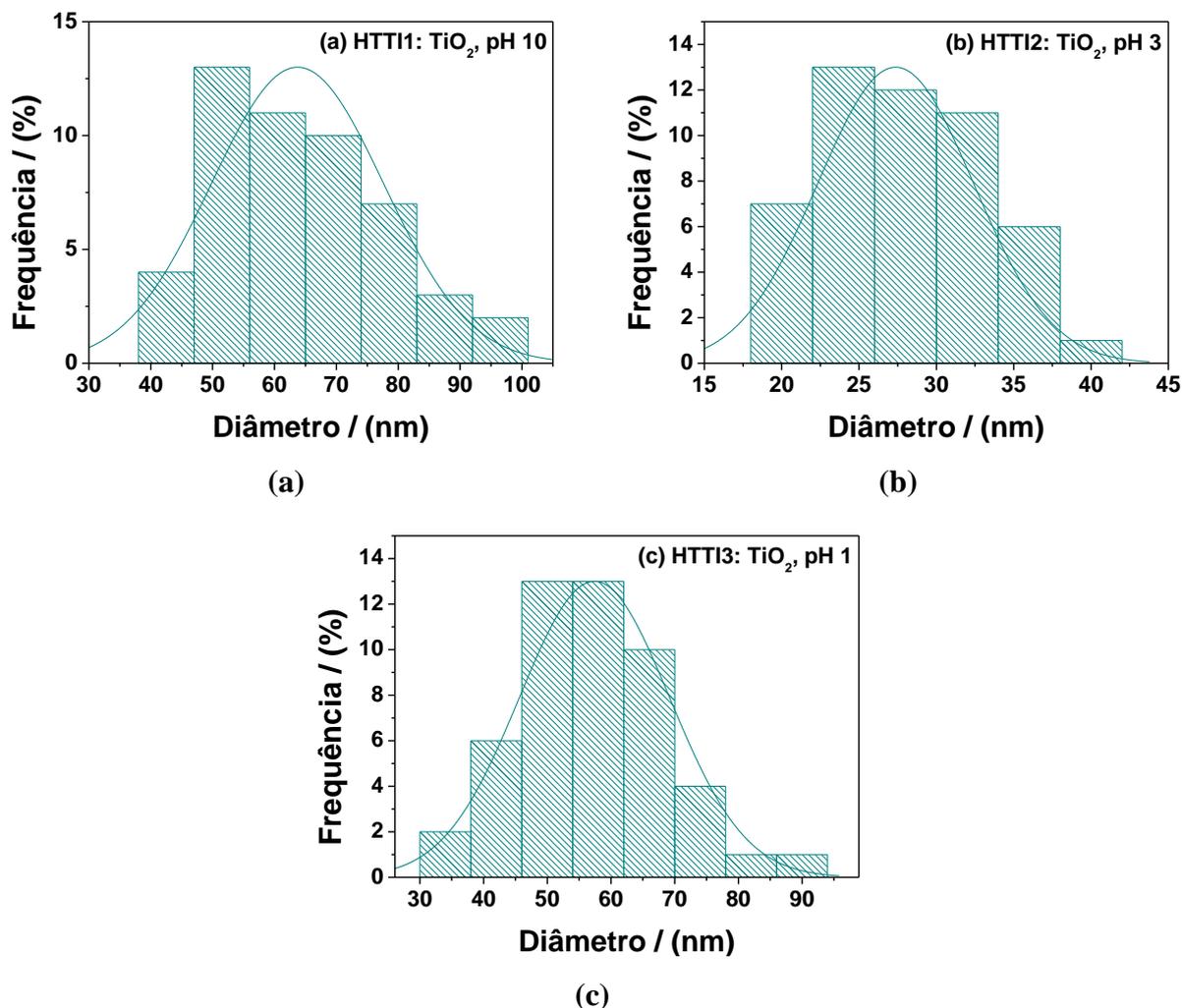


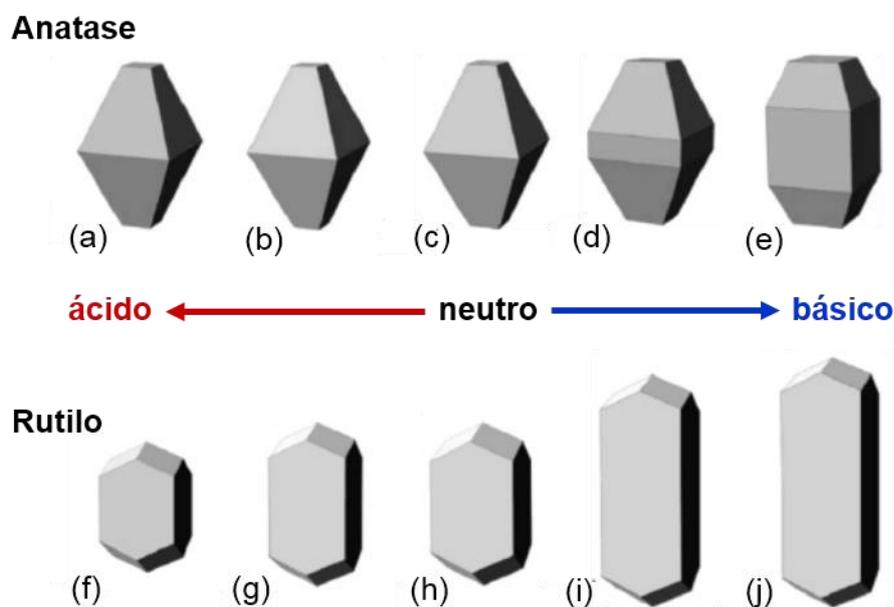
Figura 35. Histogramas da distribuição de tamanho de partículas para as amostras do grupo 1, obtidos a partir da análise das imagens de MET: (a) TiO_2 puro sintetizado sob pH 10 (HTTI1), (b) TiO_2 puro sintetizado sob pH 3 (HTTI2), TiO_2 puro sintetizado sob pH 1 (HTTI3).



Pelas imagens de microscopia obtidas, é possível verificar que os óxidos de titânio puros possuem morfologias semelhantes, do tipo *nanorods* ou nanobastões, predominando a formação de aglomerados de partículas. Nanocristais do tipo anatase são geralmente dipiramidais devido ao crescimento preferencial no plano (101). Já o rutilo cresce preferencialmente no plano (110), apresentando nanocristais prismáticos e alongados. Barnard e colaboradores (2005) descreveram a morfologia de nanoestruturas anatase e rutilo em diferentes ambientes, conforme demonstra a Figura 36. Eles concluíram que a passivação da superfície por diferentes grupos químicos tem um importante impacto na morfologia dos nanocristais e na estabilização de fase (BARNARD et al., 2005). Uma vez que os materiais foram sintetizados em meio aquoso no presente estudo, os nanocristais anatase e rutilo

produzidos se aproximam, no geral, mais das morfologias (c) e (h) da Figura 36, respectivamente, sendo que o material sintetizado em meio básico (HTTI1) apresentou nanoestruturas do tipo anatase mais alongadas, se aproximando da estrutura (e) da Figura 36, e as amostras sintetizadas em meio ácido (HTTI2 e HTTI1) apresentaram estruturas anatase menores como o da estrutura (b) e estruturas rutilo um pouco mais alongadas que o da estrutura (h), se aproximando mais da estrutura (g) da Figura 36.

Figura 36. Morfologia prevista para nanocristais anatase (em cima), com (a) superfícies hidrogenadas, (b) superfícies com adsorbatos ricos em hidrogênio, (c) superfícies hidratadas, (d) superfícies com adsorbatos pobres em hidrogênio e (e) superfícies oxigenadas; e para o rutilo (em baixo), com (f) superfícies hidrogenadas, (g) superfícies com adsorbatos ricos em hidrogênio, (h) superfícies hidratadas, (i) superfícies com adsorbatos pobres em hidrogênio e (j) superfícies oxigenadas.



Fonte: adaptado de BARNARD et al., 2005.

Os materiais do grupo 1 foram caracterizados ainda pelo método de BET, o qual forneceu um importante parâmetro para o estudo das reações em fotocatalise heterogênea e adsorção de corantes, ambos processos que ocorrem em superfícies sólidas. Este parâmetro, a área superficial dos óxidos sintetizados, é apresentado na Tabela 9. Novamente, observa-se que o material que apresentou maior concentração de nanoestruturas rutilo (HTTI2) possui, possivelmente, a menor largura das partículas, uma vez que a área superficial, parâmetro inversamente relacionado ao tamanho, é maior para este material. Portanto, os resultados da análise por BET apresentam a mesma tendência dos resultados para tamanho médio de partícula obtidos por MEV/FEG e MET. Vale ressaltar que a área superficial é um parâmetro

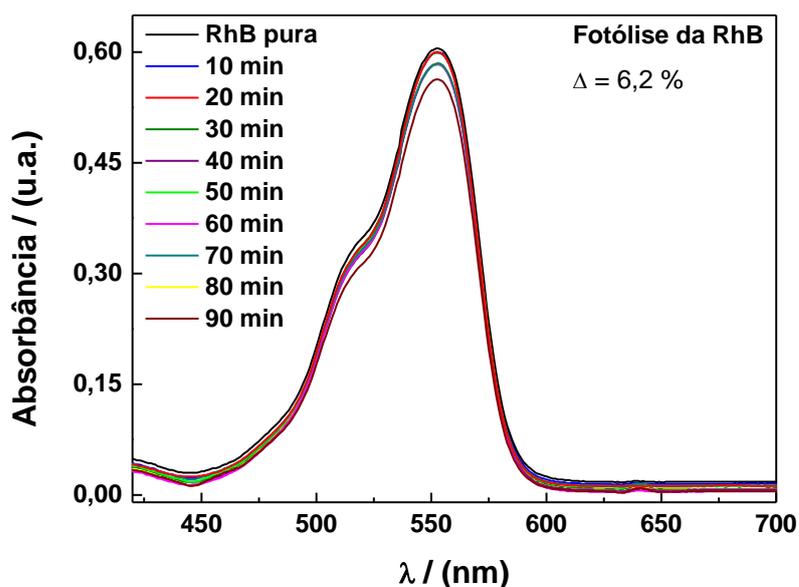
determinante na eficácia do processo de transferência de carga para a superfície do material e, quanto maior o valor deste parâmetro, menor a probabilidade de recombinação do sistema buraco/elétron no *bulk*. Além disso, uma área superficial elevada representa uma grande quantidade de sítios disponíveis para a adsorção e oxidação das moléculas do contaminante (BAO et al., 2005).

Tabela 9. Resultados de área superficial das amostras do grupo 1, obtidos pelo método de BET.

Nome	Material	Rota de síntese	Área superficial / (m ² /g)
HTTI1	TiO ₂	(a), pH 10	154,13 ± 1,01
HTTI2	TiO ₂	(a), pH 3	215,82 ± 2,37
HTTI3	TiO ₂	(a), pH1	159,97 ± 1,83

Os espectros de absorbância UV-Vis para os ensaios da degradação fotocatalítica da Rodamina B sob radiação ultravioleta foram obtidos na região entre 400 a 700 nm. A Figura 37 apresenta os espectrogramas para o teste de fotólise da Rodamina B, sem o acréscimo dos óxidos semicondutores sintetizados. A descoloração da solução de RhB por fotólise é muito pequena durante o tempo de ensaio de 90 minutos (6,2%). Esta descoloração por fotólise não é significativa.

Figura 37. Espectrogramas na região do UV-Vis da descoloração da solução de RhB por fotólise, sendo Δ a porcentagem de decaimento da concentração de RhB após 90 minutos de irradiação UV.



A Figura 38 apresenta os espectrogramas dos ensaios fotocatalíticos com as amostras do grupo 1, os quais foram realizados conforme o esquema da Figura 28, com irradiação de

luz na região do ultravioleta por 90 minutos. Para ilustrar o processo, a Figura 39 mostra o consumo da RhB pela descoloração da solução em função do tempo de irradiação UV para a amostra HTTI1, o qual foi analisado por Espectroscopia UV-Vis.

Figura 38. Espectrogramas na região do UV-Vis da descoloração da solução de RhB utilizando como fotocatalisadores as amostras do grupo 1, sintetizadas sob diferentes pHs: (a) TiO₂ puro sintetizado sob pH 10 (HTTI1), (b) TiO₂ puro sintetizado sob pH 3 (HTTI2) e (c) TiO₂ puro sintetizado sob pH 1 (HTTI3), sendo que Δ corresponde à porcentagem de decaimento da concentração de RhB após 90 minutos de irradiação UV.

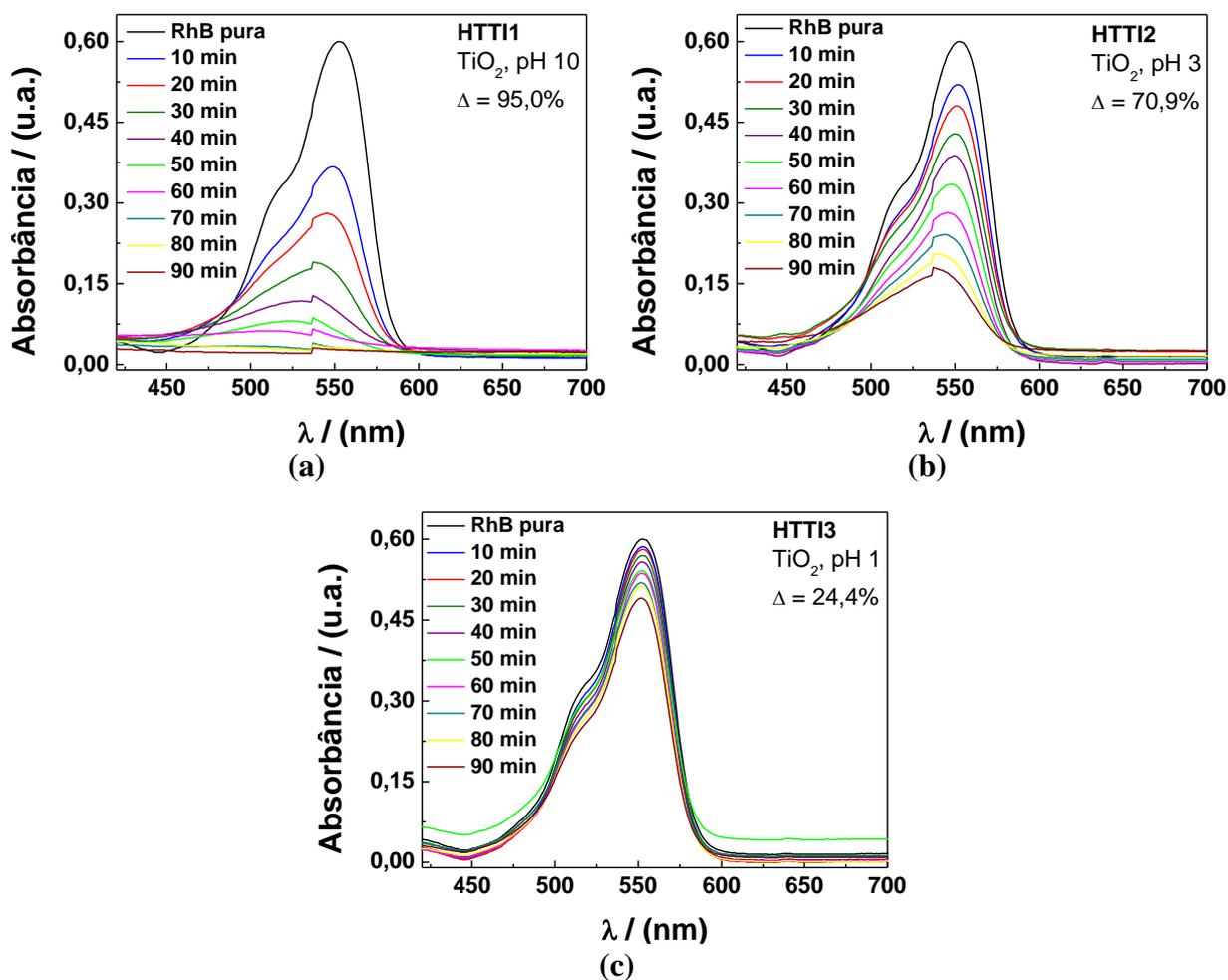
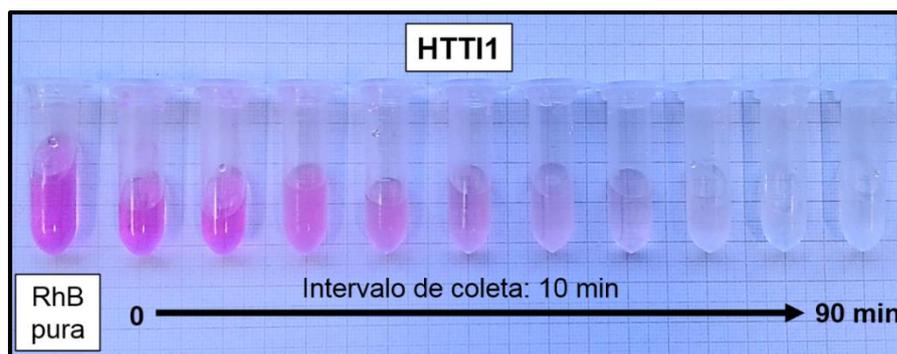


Figura 39. Descoloração da solução de RhB em função do tempo de irradiação UV para o ensaio com HTTI1.



A Figura 40(a) a seguir apresenta uma síntese da eficiência na descoloração da solução de Rodamina B em termos da razão da absorbância da solução no tempo t decorrido da reação pela absorbância no tempo t_0 (solução de RhB pura), em porcentagem, para os testes com cada amostra estudada neste grupo. Foi avaliado também se os ensaios de fotocatalise heterogênea efetuados seguem leis de velocidade integrada de primeira ou segunda ordem, cuja teoria foi apresentada na seção 2.4. Nem todos os processos químicos estudados (fotocatalise e adsorção) seguem uma das duas leis, entretanto todos eles foram aproximados para a equação da lei de velocidade para processos de primeira ordem, equação (2). Dessa forma, foi feita a linearização das curvas de descoloração da Rodamina B, podendo-se estimar o valor das constantes de velocidade, k , para cada processo. Para os materiais do grupo 1, estes resultados são apresentados na Figura 40(b) e na Tabela 10 para os ensaios fotocatalíticos.

Figura 40. (a) Eficiência na descoloração da solução de RhB por fotodegradação para cada amostra do grupo 1. (b) Linearização da curva, cuja inclinação da reta é igual $-k$; as concentrações das soluções no tempo t decorrido das reações foram calculadas pela lei de Lambert-Beer.

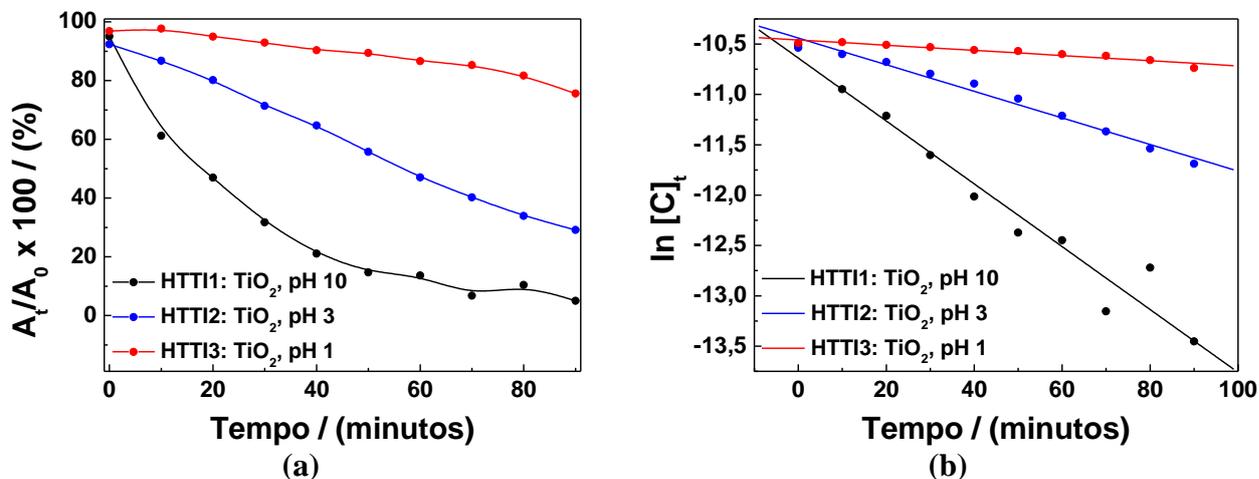


Tabela 10. Valores para a constante de velocidade de reação da fotodegradação de RhB por cada amostra do grupo 1.

Nome	Material	Rota de síntese	$k / (\text{min}^{-1})$
HTTI1	TiO ₂	(a), pH 10	0,03122
HTTI2	TiO ₂	(a), pH 3	0,01322
HTTI3	TiO ₂	(a), pH 1	0,00257

Conforme é possível notar, dentre os materiais do grupo 1, o TiO_2 puro com estrutura exclusivamente anatase (sintetizado em meio básico), HTTI1, possui maior atividade fotocatalítica que os materiais que apresentaram mistura de fases anatase e rutilo (sintetizados em meio ácido), HTTI2 e HTTI3, diminuindo a concentração de RhB em 95,0% em 90 minutos de irradiação UV. Ainda que possua a menor área superficial dentre os três materiais, a amostra HTTI1 apresentou maior eficiência na fotodegradação da RhB devido a presença unicamente da fase anatase em sua estrutura.

Conforme foi detalhado anteriormente, a recombinação de cargas fotogeradas compete com o sucesso das reações de oxirredução, pois diminui a disponibilidade de sítios para que estas ocorram (GAYA e ABDULLAH, 2008). Dentre as três fases apresentadas do TiO_2 , a anatase é a que possui maior atividade fotocatalítica, pois, devido a sua estrutura, possui baixa velocidade de recombinação do sistema buraco/elétron (TEOH et al., 2007). Além disso, materiais de TiO_2 anatase com uma pequena quantidade de rutilo possuem desempenho fotocatalítico significativamente alto, pois aumentam a concentração de defeitos na estrutura do material sem alterar a predominância das propriedades estruturais da fase anatase (VAN DER MEULEN et al., 2007; PRASAD et al., 2010). Entretanto, as amostras sintetizadas em meio ácido neste trabalho possuem uma concentração muito alta da fase rutilo, o que explica suas atividades inferiores na catálise da degradação do corante Rodamina B.

Os espectrogramas UV-Vis referentes aos ensaios de adsorção de RhB pelos materiais do grupo 1 são apresentados na Figura 41 e o respectivo estudo cinético do processo é apresentado na Figura 42, sendo que os valores experimentais para as constantes de velocidade do processo são apresentados na Tabela 11. Foi possível averiguar que a amostra que apresentou maior eficiência na descoloração da solução no tempo observado foi a amostra sintetizada sob pH 1 (HTTI3), em seguida a amostra sintetizada sob pH 3 (HTTI2) e, por último, a amostra sintetizada em pH 10 (HTTI1) apresentou a menor descoloração da solução de RhB por adsorção, mostrando um comportamento contrário ao do ensaio de fotodegradação do corante. Isso se deve ao fato de que o processo de adsorção não depende das propriedades eletrônicas dos materiais, como é o caso dos processos fotocatalíticos. Assim, a presença da alta concentração da estrutura rutilo nas amostras sintetizadas em meio ácido não interfere desfavoravelmente na taxa de adsorção do corante. Por outro lado, as propriedades superficiais dos semicondutores são de extrema importância na eficiência do processo de adsorção. Neste caso, propriedades tais como área superficial e pH do meio em

que os nanomateriais foram sintetizados parecem modelar o processo de adsorção, uma vez que os semicondutores produzidos em meio ácido apresentaram maiores áreas superficiais, o que dispõem maior quantidade de sítios para a molécula de RhB se adsorver, e conseqüentemente, maiores velocidades para a adsorção do corante. Além disso, a síntese em pH ácido pode promover a polarização da superfície dos óxidos por íons hidrônio, H_3O^+ , carregados positivamente. Aparentemente, a superfície carregada positivamente destes materiais atraem as moléculas de Rodamina B mais fortemente que a superfície carregada por íons hidroxila, OH^- , da amostra sintetizada em meio básico, indicando que possivelmente a molécula de RhB (Figura 27) se adsorve na superfície dos materiais preferencialmente pelos grupos funcionais com densidade eletrônica negativa, como é o caso do grupo ácido carboxílico da molécula.

Figura 41. Espectrogramas na região do UV-Vis da descoloração da solução de RhB por adsorção pelas amostras do grupo 1: (a) TiO_2 puro sintetizado sob pH 10 (HTTI1), (b) TiO_2 puro sintetizado sob pH 3 (HTTI2) e (c) TiO_2 puro sintetizado sob pH 1 (HTTI3), sendo que Δ corresponde à porcentagem de decaimento da concentração de RhB após 14 horas de ensaio.

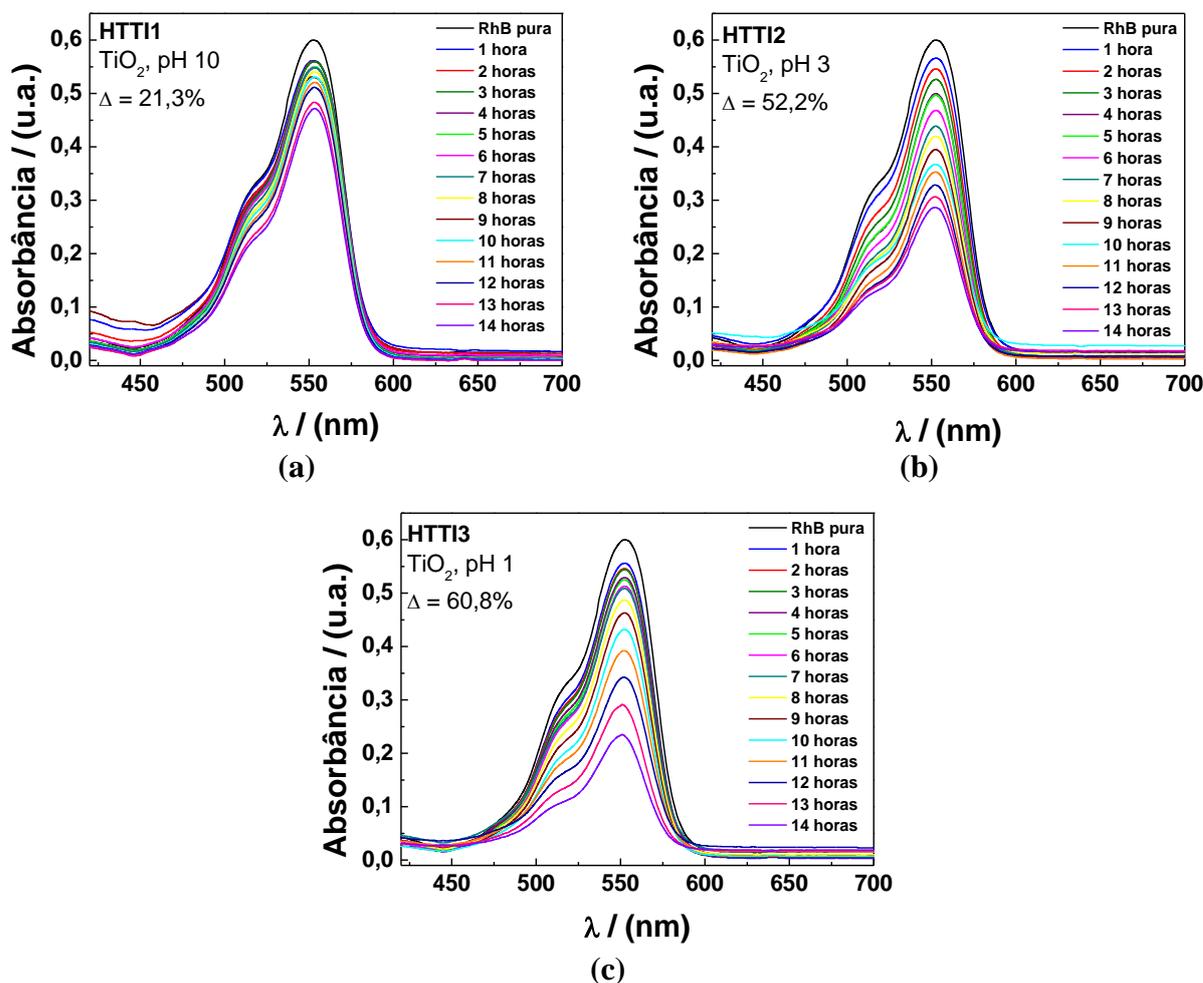


Figura 42. (a) Eficiência na descoloração da solução de RhB por adsorção para cada amostra do grupo 1. (b) Linearização da curva, cuja inclinação da reta é igual $-k$.

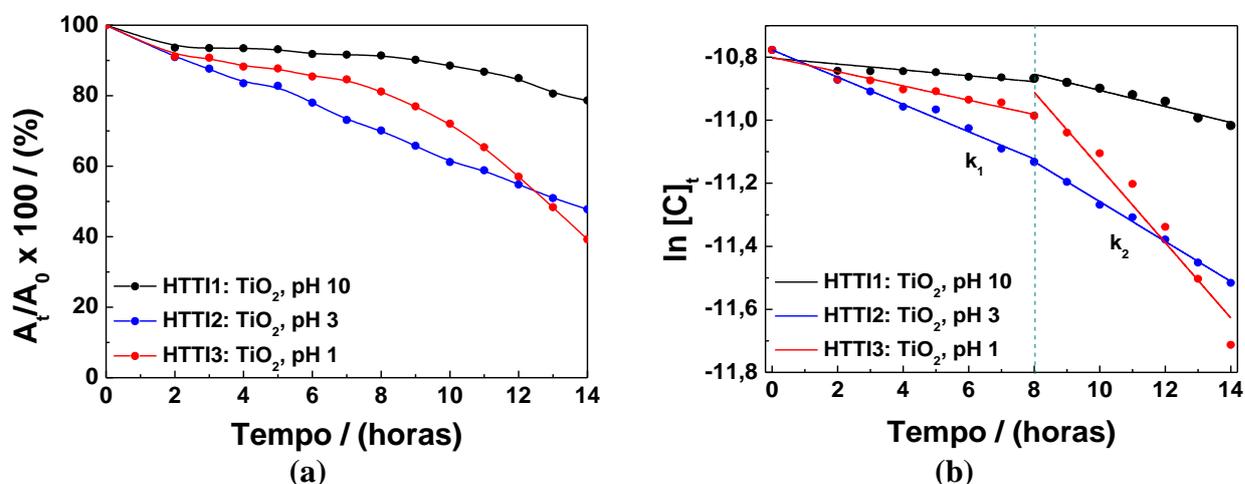


Tabela 11. Valores para a constante de velocidade do processo de adsorção de RhB por cada amostra do grupo 1. O mecanismo de adsorção foi dividido em duas etapas, por isso o processo possui duas constantes cinéticas.

Nome	Material	Rota de síntese	$k_1/(\text{hora}^{-1})$	$k_2/(\text{hora}^{-1})$
HTTI1	TiO ₂	(a), pH 10	0,0093	0,0256
HTTI2	TiO ₂	(a), pH 3	0,0432	0,0633
HTTI3	TiO ₂	(a), pH 1	0,0227	0,1194

O gráfico de linearização da curva de eficiência na descoloração da solução de RhB por adsorção, Figura 42(b), foi dividido em duas etapas, pois a partir de aproximadamente 8 horas de adsorção a velocidade do processo aumenta bruscamente. Sugere-se que o mecanismo pelo qual o processo de adsorção ocorre possua duas etapas distintas, com diferentes velocidades, o que pode ser inerente a formação de uma monocamada de adsorção de RhB na primeira etapa do mecanismo, alterando as propriedades químicas da superfície das amostras, a qual passa a adsorver mais rapidamente quando passivada por esta monocamada (Figura 9).

No processo global de adsorção de RhB, a amostra HTTI3, que recebeu tratamento hidrotérmico sob pH 1, apresentou maior velocidade de adsorção entre os três materiais do grupo 1, possivelmente devido a maior polarização da superfície deste material devido a alta concentração de íons H₃O⁺. O pó deste material antes e após o ensaio de adsorção é visualizado na Figura 43. Sua coloração rosa após o ensaio evidencia o processo, o qual foi analisado por Espectroscopia na Região do Infravermelho de Reflectância Total Atenuada

(ATR), confirmando alguns dos grupos funcionais da molécula de RhB adsorvidos na superfície do óxido. Uma vez que os espectros de ATR para as amostras do grupo 1 seguem o mesmo comportamento e são qualitativos, são mostrados apenas os espectros da amostra HTTI3, antes e após a adsorção do corante Rodamina B, na Figura 44.

Figura 43. Pó do material HTTI3 antes e após os ensaios de adsorção do corante RhB.

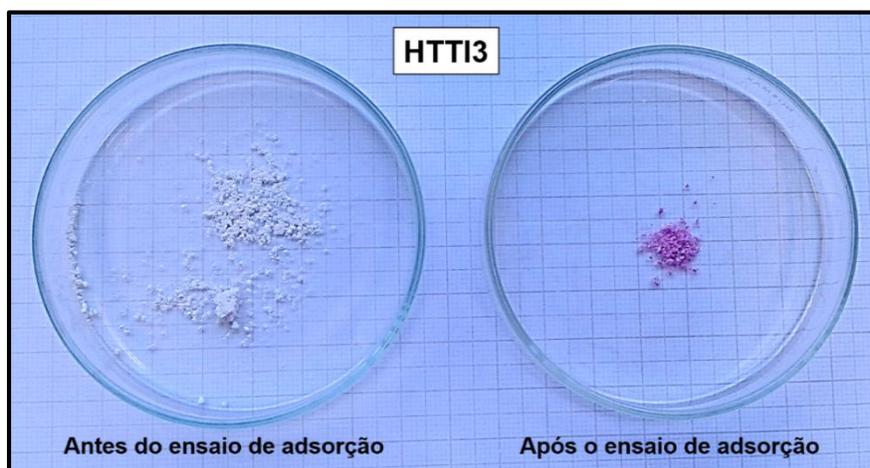
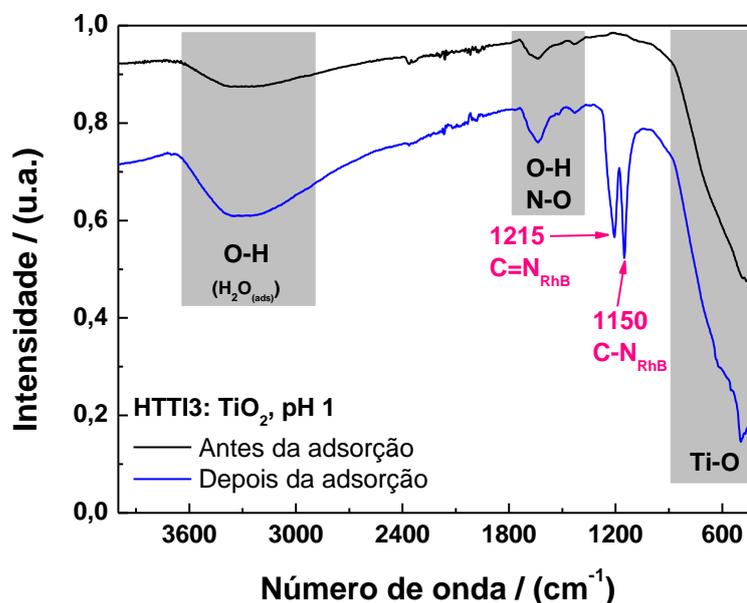


Figura 44. Espectro de ATR da amostra HTTI3 (TiO_2 puro sintetizado sob pH 1 pela rota (a)) antes e após a adsorção do corante RhB.



Nos espectros de FT-IR da Figura 44 é possível verificar a presença das espécies C=N e C-N (em aproximadamente 1215 e 1150 cm^{-1} , respectivamente) adsorvidas na superfície do óxido HTTI3 após o ensaio de adsorção, espécies estas presentes na molécula de RhB, confirmando a efetiva adsorção do composto. O desaparecimento da maioria das bandas de absorção da Rodamina B no espectro de infravermelho dos materiais sintetizados após a

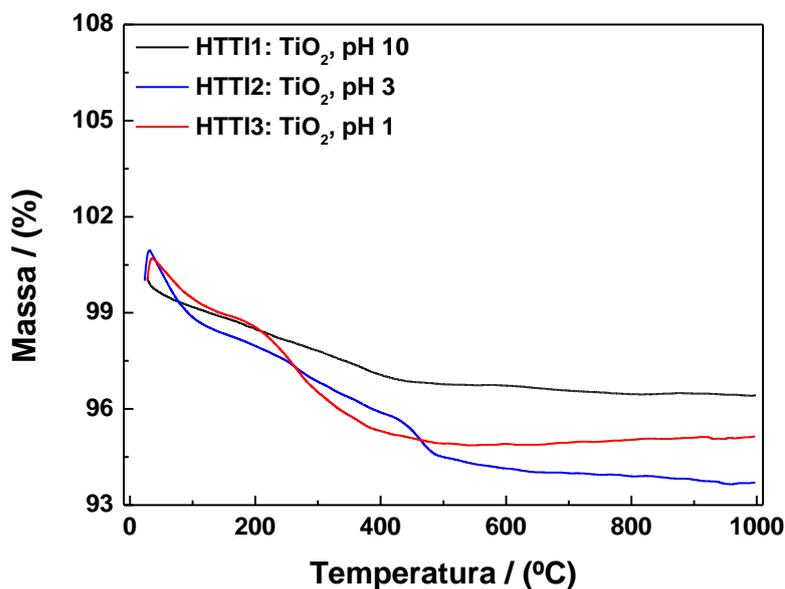
adsorção do corante em comparação com o espectro obtido por Sabaris (2006) da RhB pura, Figura 17, se deve ao fato de que a concentração das moléculas do corante é menor do que a concentração dos óxidos semicondutores presente na amostra resultante do ensaio de adsorção, fazendo com que a maioria dos modos vibracionais da RhB não ocorra. A região entre 900 a 400 cm^{-1} representa a banda de absorção da ligação Ti–O do óxido de titânio e a região entre 3650 e 2900 cm^{-1} é proveniente da ligação O–H presente devido a água de hidratação associada ao óxido antes e após o ensaio de adsorção, que também pode ser confirmada pela banda presente em aproximadamente 1650 cm^{-1} . Nos espectros de FT-IR ainda há a presença de uma banda de baixa intensidade em aproximadamente 1415 cm^{-1} , inerente do modo vibracional da ligação N–O, confirmando a adsorção de pequenas quantidades de ácido nítrico (HNO_3) na superfície do óxido HTTI3, a qual levou à polarização da superfície por íons H_3O^+ e, conseqüentemente, uma maior eficiência na adsorção do corante RhB dentre os materiais do grupo 1.

Para verificar se havia grande quantidade de matéria orgânica passivando a superfície dos materiais do grupo 1 antes dos ensaios de adsorção, o que influencia os resultados dos testes, foram procedidas medidas de TG. As curvas relativas à perda de massa com o aumento da temperatura são apresentadas na Figura 45(a) e os resultados qualitativos são apresentados na Tabela 12. A perda de massa com o aquecimento dos materiais ocorre em apenas uma etapa é muito pequena, está próxima ao erro de 1% do equipamento especificado pelo fabricante conforme calibração. Sendo assim, os materiais produzidos não possuem grande quantidade dos precursores e/ou intermediários do processo de síntese adsorvidos sobre suas superfícies. É possível verificar na imagem de MET da amostra HTTI1, apresentada como exemplo na Figura 45(b), que há uma fina camada de material amorfo na superfície da partícula em destaque. Pode-se deduzir que esta camada é proveniente da pequena concentração de precursores sintéticos adsorvidos na superfície do óxido, corroborando com os resultados de FT-IR.

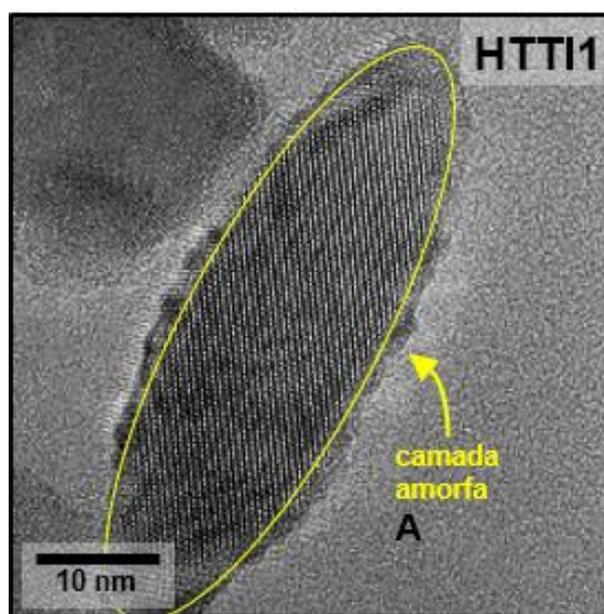
Tabela 12. Resultados da caracterização por Termogravimetria (TG) para as amostras do grupo 1.

Nome	Material	Rota de síntese	Número de eventos	Perda de massa (%)
HTTI1	TiO ₂	(a), pH 10	1	3,6
HTTI2	TiO ₂	(a), pH 3	1	6,3
HTTI3	TiO ₂	(a), pH 1	1	4,9

Figura 45. (a) Curvas de Termogravimetria (TG) das amostras do grupo 1 e (b) destaque da superfície amorfa de uma partícula da amostra HTTI1.



(a)

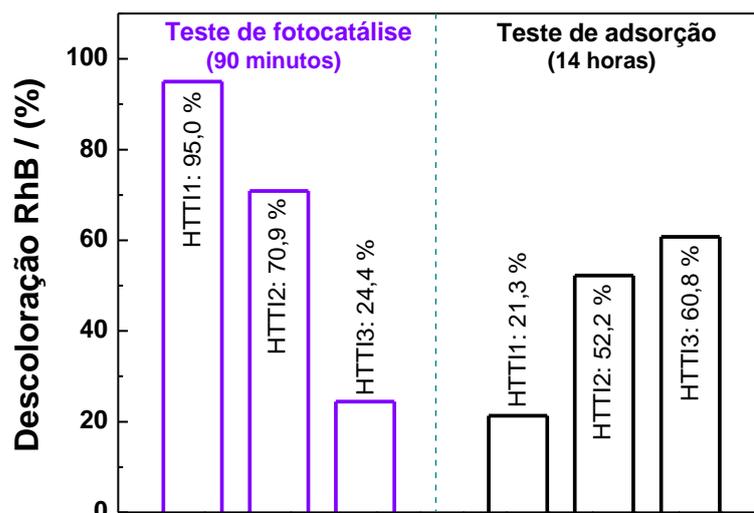


(b)

A Figura 46 apresenta um comparativo entre os resultados do estudo da fotocatalise heterogênea e da adsorção pelos materiais do grupo 1, mostrando o comportamento conflitante obtido. Ambos os processos são utilizados no tratamento de efluentes industriais para a remoção de contaminantes, como os corantes. Entretanto, conforme evidenciado nos resultados obtidos, eles funcionam por mecanismos distintos. Os fatores que afetam a atividade fotocatalítica dos materiais estão relacionados a estrutura eletrônica dos mesmos,

enquanto a adsorção é regida exclusivamente pelas propriedades superficiais dos óxidos, o que explica o comportamento inverso dos processos (PATAPOVA, 2011). Sendo assim, um material considerado promissor para aplicações em fotocatalise não é necessariamente um bom adsorvente, e vice-versa.

Figura 46. Gráfico de barras comparando os resultados dos ensaios de fotocatalise e adsorção para os materiais do grupo 1.



Para sintetizar as heteroestruturas de $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ foi necessário eleger um dos três materiais do grupo 1 para utilizar como material base nas sínteses pela rota (c). Analisando as propriedades estruturais e microestruturais destes materiais e a eficiência na fotodegradação e adsorção do corante Rodamina B, o material sintetizado em meio básico (HTTI1) foi escolhido para ser utilizado na síntese dos materiais heteroestruturados. Apesar de não ser um bom adsorvente do corante RhB, este material apresentou elevada eficiência na mineralização do composto pelo processo de fotocatalise. Uma vez que a fotodegradação é um processo que transforma o corante altamente tóxico em espécies ambientalmente menos perigosas, como NH_3 no caso da oxidação da RhB, água e CO_2 , entre outros produtos e intermediários da reação, os resultados favoráveis do material HTTI1 para este procedimento foram priorizados em relação aos resultados de adsorção, que elimina o corante do meio aquoso, mas não degrada o mesmo. Além disso, a amostra HTTI1 é mais simples de ser estudada por apresentar unicamente a fase anatase e, conseqüentemente, as suas propriedades são mais facilmente reproduzíveis por síntese hidrotérmica do que as propriedades dos materiais que apresentaram mistura de fases.

A seguir, são apresentados os resultados para as amostras do grupo 2.

6.2 Grupo 2

O grupo 2 consiste em seis materiais, apresentados na Tabela 13. Trata-se de uma amostras de TiO_2 puro sintetizada pela rota (a), a amostra de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pura sintetizada pela rota (b) e as quatro heteroestruturas de $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ produzidas pela rota (c).

Tabela 13. Materiais do grupo 2.

Nome	Material	Rota de síntese	Concentração de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ / (% p/p)	Tratamento hidrotérmico		
				pH	Temperatura / ($^{\circ}\text{C}$)	Tempo / (h)
HTTI1	TiO_2	(a)	-	10	200	2
HTFE1	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	(b)	100	10	150	2
HTHE1	$\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	(c)	0,1	10	150	2
HTHE2	$\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	(c)	0,5	10	150	2
HTHE3	$\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	(c)	1,0	10	150	2
HTHE4	$\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	(c)	5,0	10	150	2

A Figura 47 apresenta os padrões de raios X obtidos pelo método do pó para estes materiais (Figura 47(a)) e o refinamento de Rietveld realizado para a interpretação dos mesmos (Figura 47(b)), no qual foram utilizadas as fichas cristalográficas do TiO_2 anatase (HOWARD et al., 1991) e do Fe_2O_3 hematita (BLAKE et al., 1996). O óxido de titânio puro apresentou crescimento unicamente da estrutura anatase, enquanto o óxido de ferro puro trata-se unicamente da estrutura hematita. Os padrões de DRX das heteroestruturas $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ apresentaram os picos referentes à fase anatase e pequenos picos referentes a estrutura hematita, devido à baixa concentração deste óxido. A Tabela 14 reúne os parâmetros analíticos de mérito dos refinamentos de Rietveld e a Tabela 15 apresenta os parâmetros de rede e a porcentagem de fases para cada amostra. Os parâmetros de rede das estruturas estão próximos dos valores teóricos tanto para a fase anatase como para a hematita, atestando a cristalinidade dos materiais. Porém, a porcentagem de fases calculada pelos refinamentos não estão de acordo com o pretendido, uma vez que são concentrações muito baixas e a técnica é pouco sensível para as concentrações de interesse.

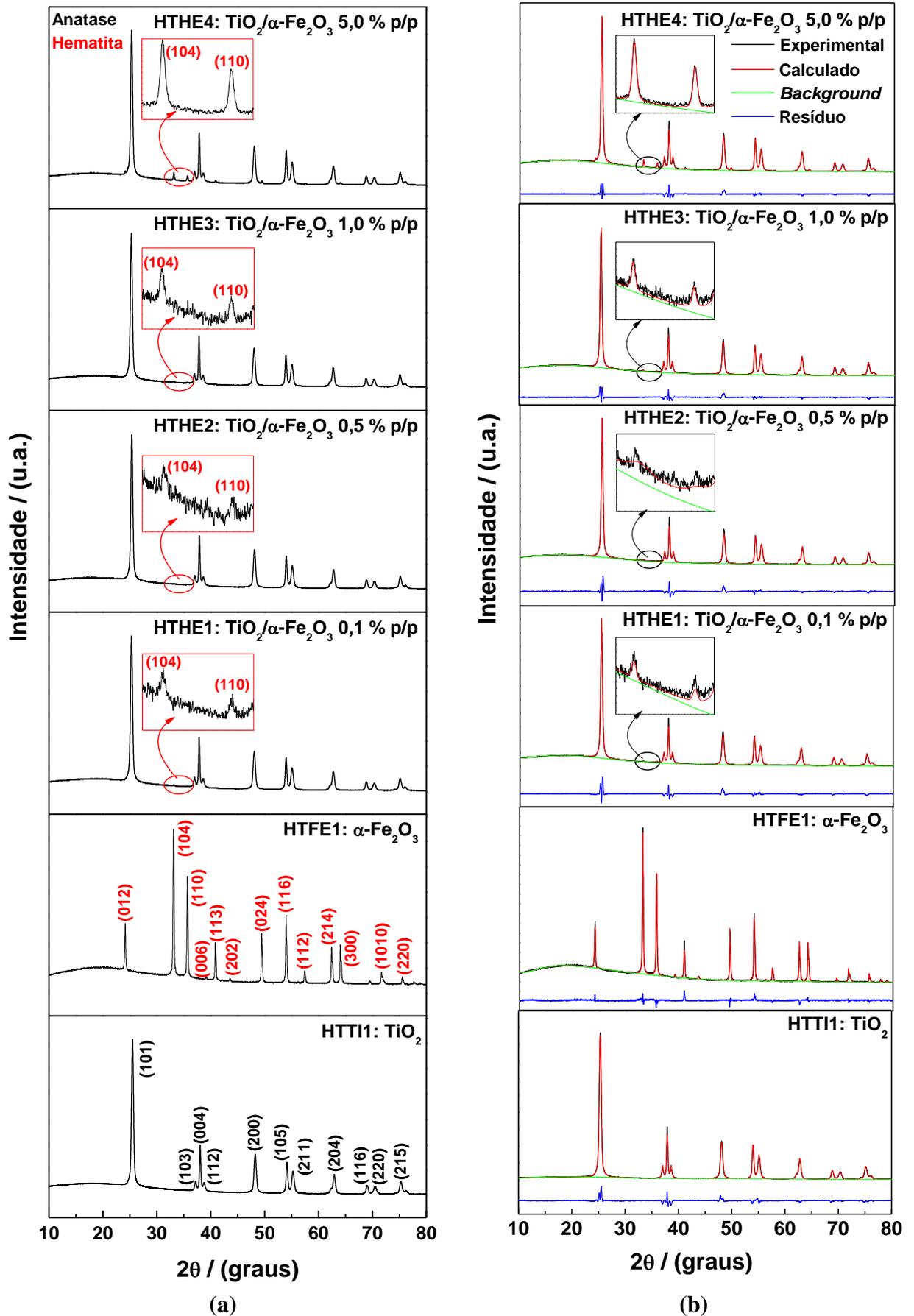
Figura 47. (a) Padrão de DRX para os pós do grupo 2 e (b) seus respectivos refinamentos de Rietveld.


Tabela 14. Parâmetros de mérito do refinamento de Rietveld para os materiais do grupo 2.

Nome	Material	Rota de síntese	Parâmetros de mérito	
			χ^2	RF ² (%)
HTTI1	TiO ₂	(a)	3,345	3,51
HTFE1	α -Fe ₂ O ₃	(b)	2,150	6,89
HTHE1	TiO ₂ / α -Fe ₂ O ₃ 0,1% p/p	(c)	6,385	4,04
HTHE2	TiO ₂ / α -Fe ₂ O ₃ 0,5% p/p	(c)	6,016	3,90
HTHE3	TiO ₂ / α -Fe ₂ O ₃ 1,0% p/p	(c)	4,353	3,91
HTHE4	TiO ₂ / α -Fe ₂ O ₃ 5,0% p/p	(c)	3,918	3,75

Tabela 15. Parâmetros de rede e porcentagem de fases para os materiais do grupo 2.

Nome	Material	Fase (% p/p)		Parâmetros de rede (Å)		c/a
		Anatase	Hematita	a	c	
	Blake et al., 1966	-	100	5,038	13,772	2,734
HTTI1	TiO ₂	100	-	3,789	9,514	2,511
HTFE1	α -Fe ₂ O ₃	-	100	5,034	13,810	2,743
HTHE1	TiO ₂ / α -Fe ₂ O ₃ 0,1% p/p	99,72	0,28	3,791	9,523	2,512
				5,032	13,785	2,739
HTHE2	TiO ₂ / α -Fe ₂ O ₃ 0,5% p/p	97,34	2,66	3,791	9,525	2,512
				4,906	13,574	2,767
HTHE3	TiO ₂ / α -Fe ₂ O ₃ 1,0% p/p	99,42	0,58	3,789	9,514	2,511
				5,036	13,791	2,739
HTHE4	TiO ₂ / α -Fe ₂ O ₃ 5,0% p/p	96,34	3,66	3,789	9,515	2,511
				5,036	13,785	2,737

O tamanho médio dos cristalitos foi estimado pela equação de Scherrer, equação (5) (CULLITY e STOCK, 2001), e os resultados são apresentados na Tabela 16. Para os materiais à base de TiO₂ os valores de tamanho de cristalito foram próximos, variando de 19,1 a 20,7 nm, já o óxido de ferro puro apresentou diâmetro de cristalito muito superior, 50,5 nm. Deve-se ressaltar que esta estimativa é uma aproximação, uma vez que trata as partículas como esferas, sendo que o TiO₂ anatase possui morfologia de *nanorods* ou nanobastões.

Tabela 16. Diâmetro médio dos cristalitos, t , das amostras do grupo 1.

Nome	Material	Rota de síntese	t / (nm)
HTTI1	TiO ₂	(a)	20,5
HTFE1	α -Fe ₂ O ₃	(b)	50,5
HTHE1	TiO ₂ / α -Fe ₂ O ₃ 0,1% p/p	(c)	19,4
HTHE2	TiO ₂ / α -Fe ₂ O ₃ 0,5% p/p	(c)	20,3
HTHE3	TiO ₂ / α -Fe ₂ O ₃ 1,0% p/p	(c)	19,6
HTHE4	TiO ₂ / α -Fe ₂ O ₃ 5,0% p/p	(c)	20,7

Os espectros de FT-Raman obtidos para os materiais do grupo 2 são apresentados na Figura 48. Pode-se observar que não houve deslocamento do pico mais intenso da fase anatase, cujo valor da literatura (SANSIVIERO e FARIA, 2014) para o material puro é de aproximadamente 144 cm⁻¹, o que indica que o sistema cristalino tetragonal dos materiais não sofreu grandes alterações. Os modos vibracionais da amostra HTFE1 não foram apresentados porque o óxido de ferro é um fraco espalhador de radiação Raman e suas bandas de baixíssimas intensidades foram mascaradas por ruídos de fundo.

As Figuras 49, 50, 51, 52, 53 e 54 apresentam as imagens de micrografia obtidas para as amostras do grupo 2 e os valores de largura média das nanoestruturas são apresentados na Tabela 17, os quais foram estimados com o auxílio do programa ImageJ[®]. Seus respectivos histogramas de distribuição de tamanho de partículas são apresentados nas Figuras 55 e 56, para as análises por MET e MEV/FEG, respectivamente. As nanoestruturas apresentaram homogeneidade de tamanho e mantiveram a morfologia de *nanorods* para os materiais a base de TiO₂. O segundo tratamento térmico realizado na síntese das heteroestruturas pela rota (c) produziu nanoestruturas maiores e mais aglomeradas devido à coaléscencia das partículas. A amostra HTFE1 apresentou morfologia de cristais romboedrais, os chamados pseudocúbicos, uma vez que sua imagem remete a estrutura de um cubo, sendo estruturas maiores que as do TiO₂, conforme pode ser averiguado nas imagens de MET e nos dados estatísticos. Os resultados obtidos de tamanho médio das partículas por MEV/FEG e MET estão coerentes entre si.

Figura 48. Espectros de FT-Raman das amostras do grupo 2.

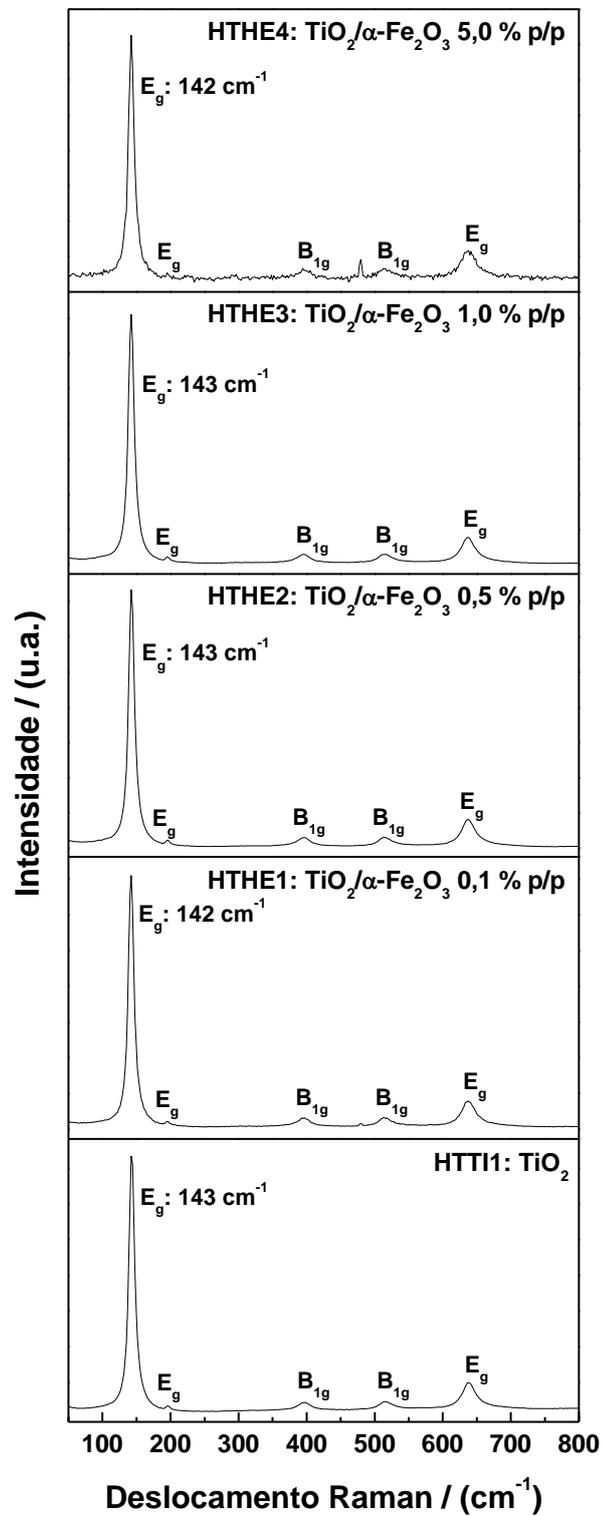
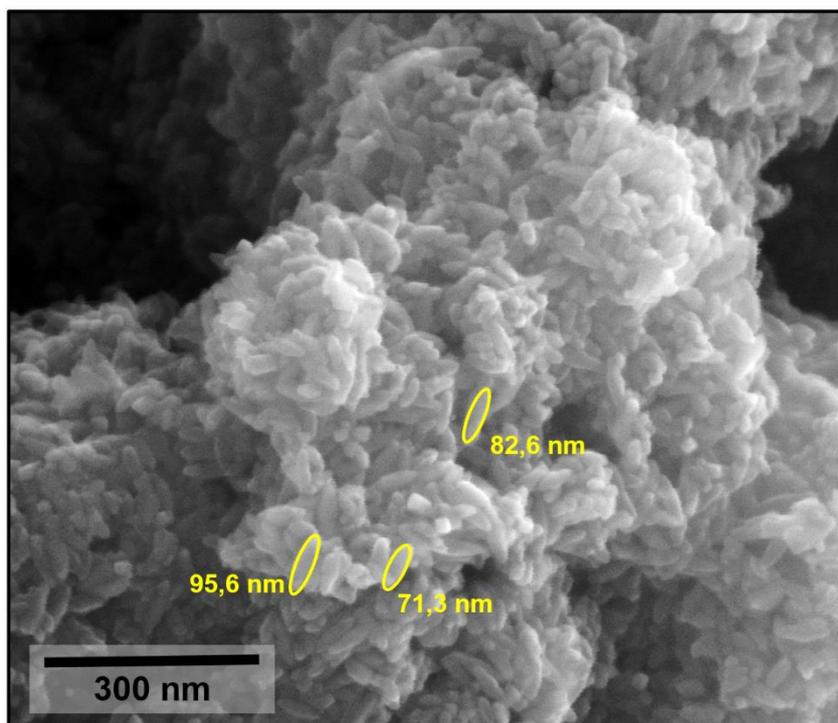


Figura 49. Imagem de MEV/FEG da amostra HTTI1 (TiO_2 puro) com aumento de 250000 vezes e distância de trabalho igual a 4,6 mm.



(a)

Figura 50. Imagem de MEV/FEG da amostra HTFE1 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) com aumento de 250000 vezes e distância de trabalho igual a 4,9 mm.

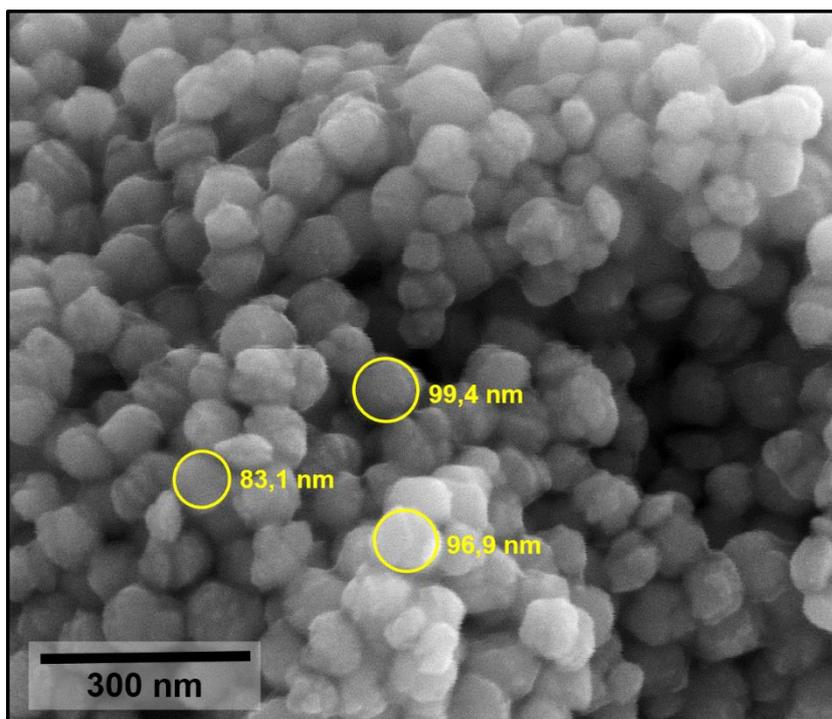
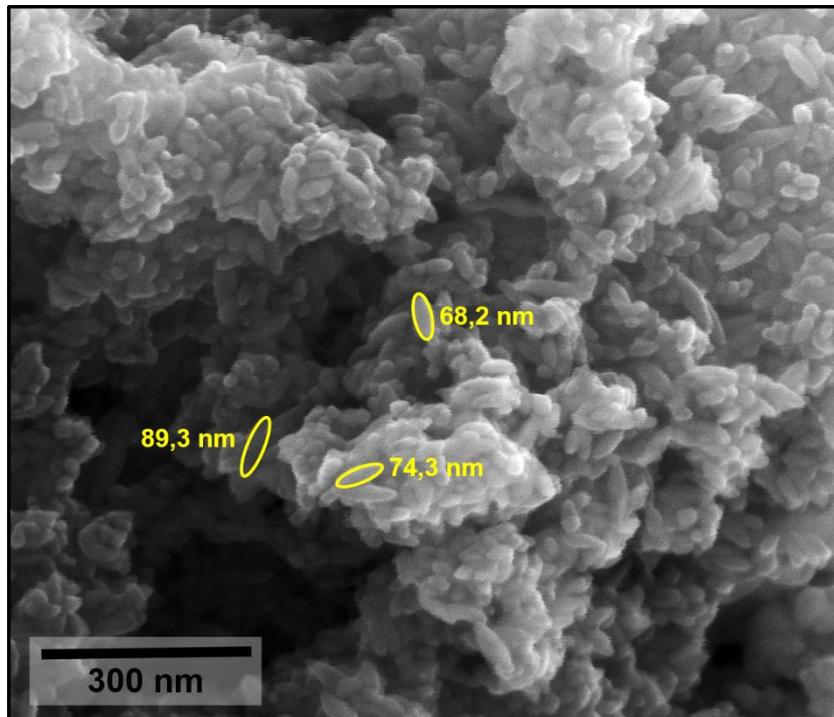
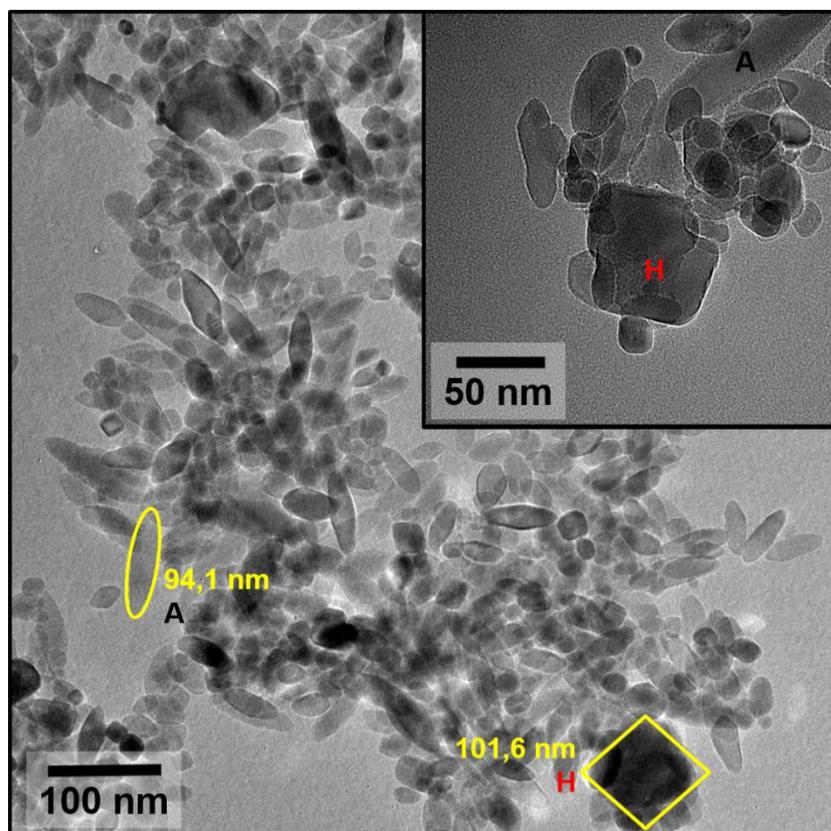


Figura 51. Microscopias da amostra HTHE1 ($\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 0,1% p/p): (a) Imagem de MEV/FEG com aumento de 250000 vezes e distância de trabalho igual a 4,8 mm e (b) imagens de MET.



(a)



(b)

Figura 52. Imagem de MEV/FEG da amostra HTHE2 ($\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 0,5% p/p) com aumento de 200000 vezes e distância de trabalho igual a 4,8 mm.

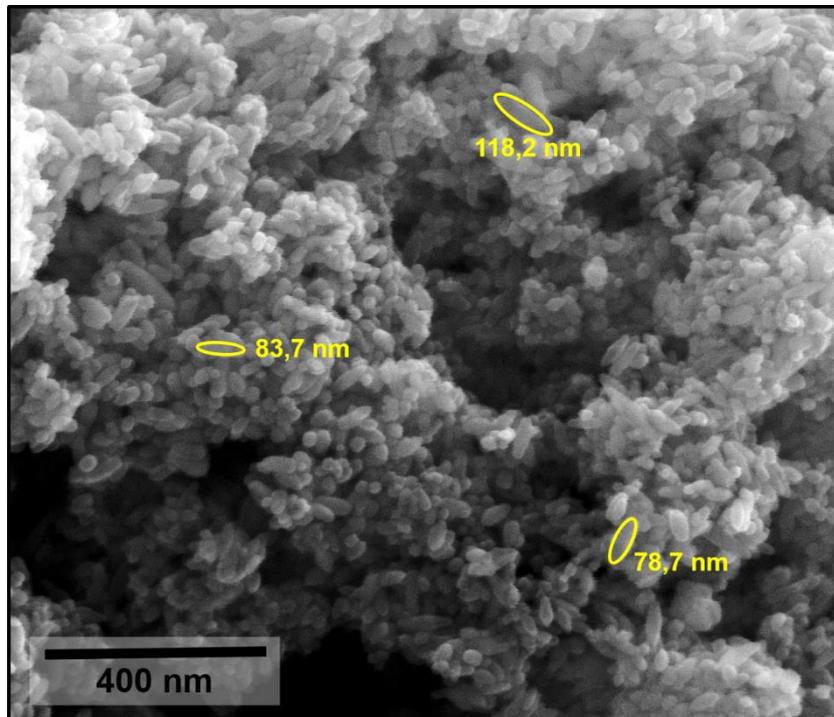


Figura 53. Imagem de MEV/FEG da amostra HTHE3 ($\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 1,0% p/p) com aumento de 200000 vezes e distância de trabalho igual a 4,9 mm.

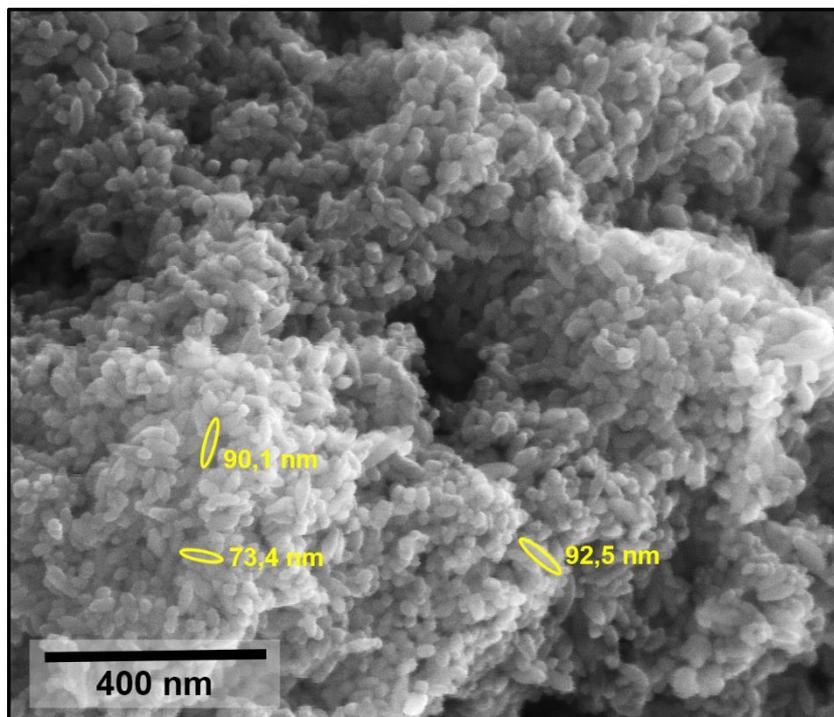
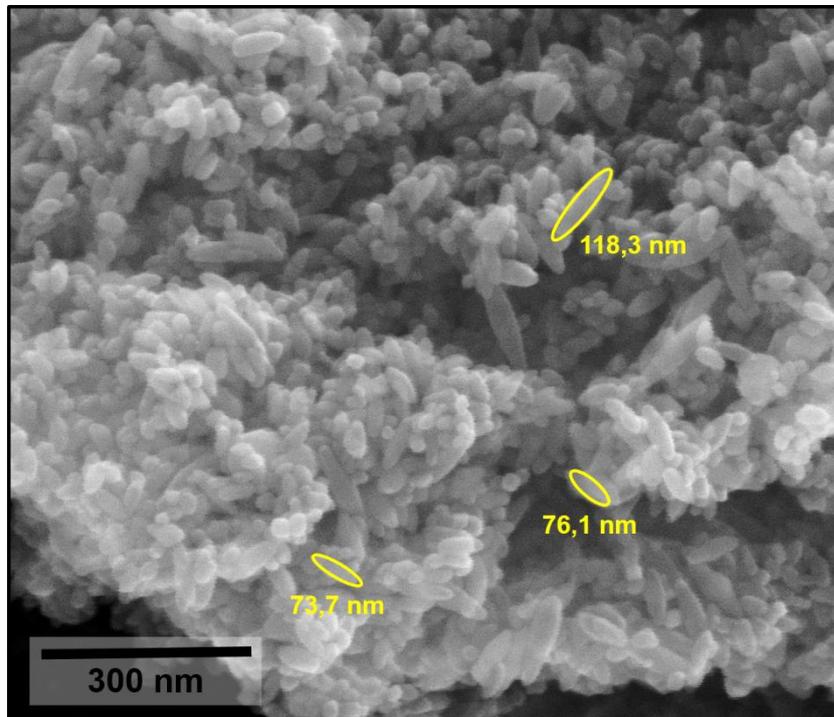
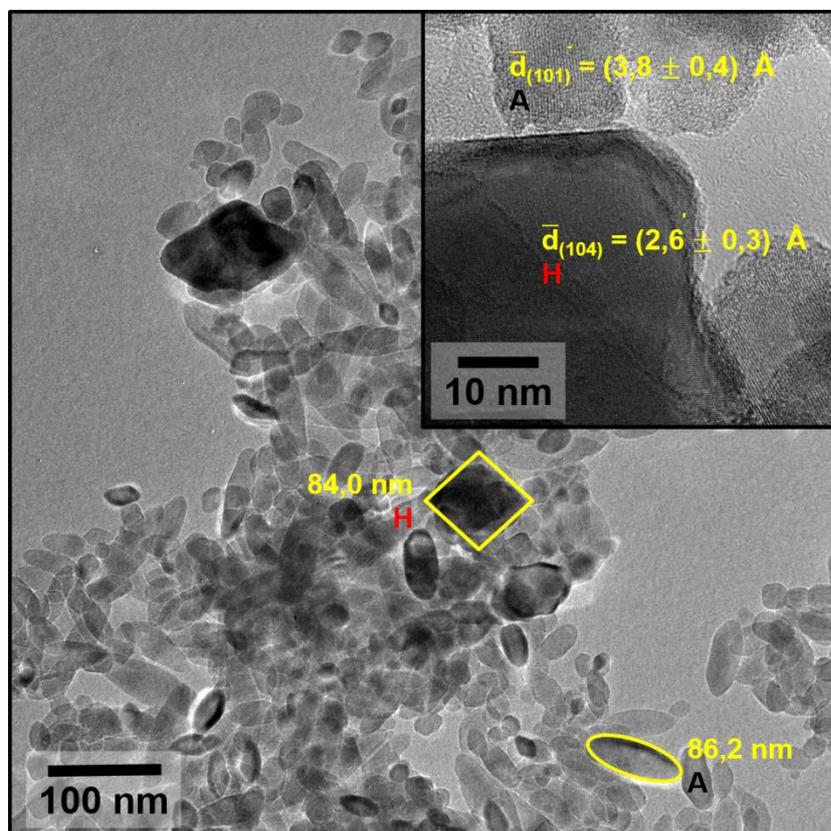


Figura 54. Microscopias da amostra HTHE4 ($\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 5,0% p/p): (a) Imagem de MEV/FEG com aumento de 250000 vezes e distância de trabalho igual a 5,1 mm e (b) imagens de MET



(a)



(b)

Tabela 17. Largura média das nanoestruturas das amostras do grupo 2.

Nome	Material	Rota de síntese	Largura (nm)* /	
			MEV/FEG	MET
HTTI1	TiO ₂	(a)	64,5 ± 8,4	63,7 ± 13,9
HTFE1	α-Fe ₂ O ₃	(b)	97,9 ± 7,1	–
HTHE1	TiO ₂ /α-Fe ₂ O ₃ 0,1% p/p	(c)	64,9 ± 12,0	62,8 ± 10,2
HTHE2	TiO ₂ /α-Fe ₂ O ₃ 0,5% p/p	(c)	63,4 ± 10,6	–
HTHE3	TiO ₂ /α-Fe ₂ O ₃ 1,0% p/p	(c)	66,1 ± 9,1	–
HTHE4	TiO ₂ /α-Fe ₂ O ₃ 5,0% p/p	(c)	73,7 ± 15,9	72,3 ± 15,4

*Largura da seção transversal da estrutura do tipo bastão para os materiais a base de TiO₂ e largura da aresta do pseudocubo da amostra α-Fe₂O₃ pura (HTFE1).

Figura 55. Histogramas da distribuição de tamanho de partículas para as amostras do grupo 2, obtidos a partir da análise das imagens de MET: (a) TiO₂ puro sintetizado sob pH 10 (HTTI1), (b) TiO₂/α-Fe₂O₃ 0,1% p/p e (c) TiO₂/α-Fe₂O₃ 5,0% p/p.

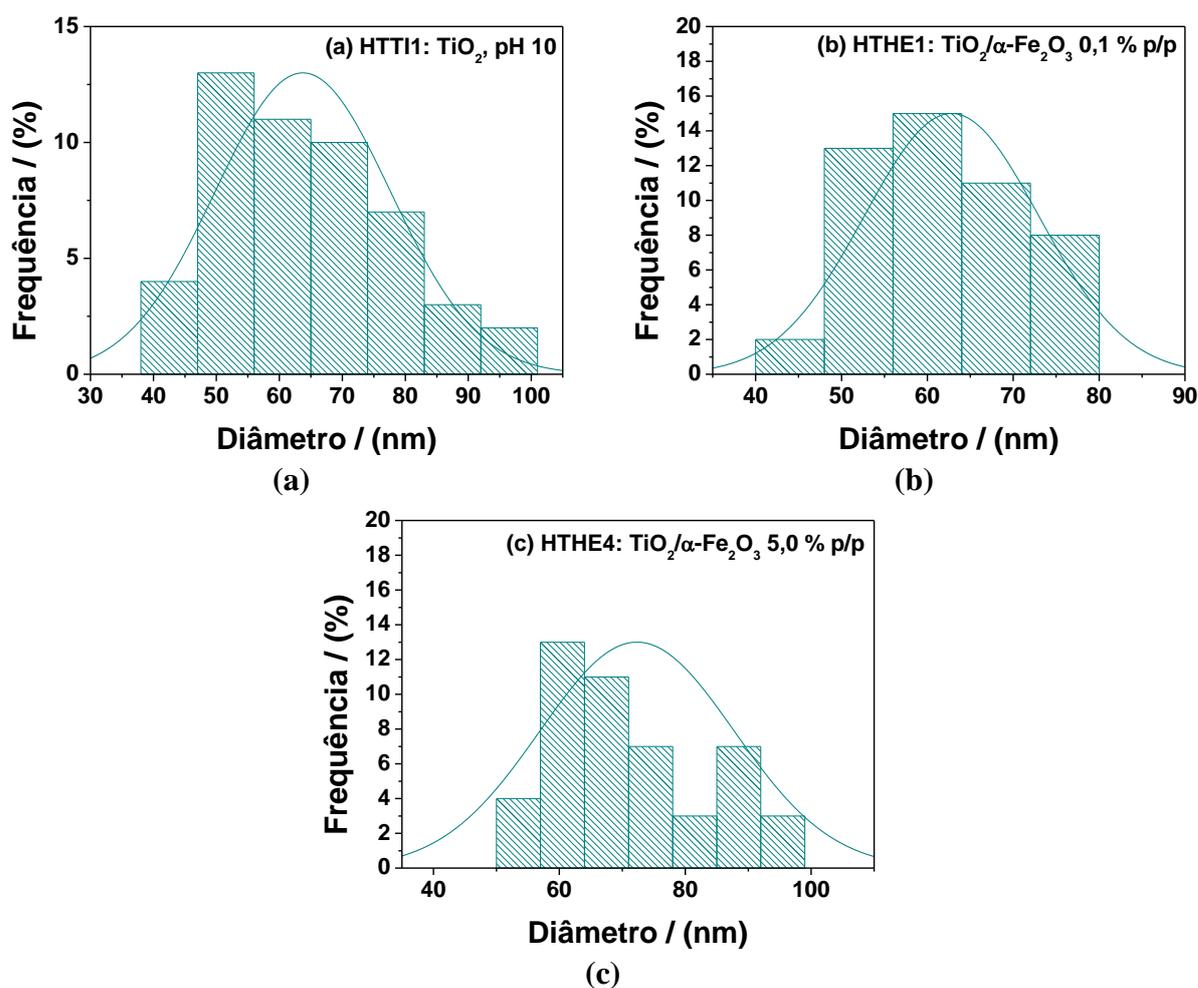
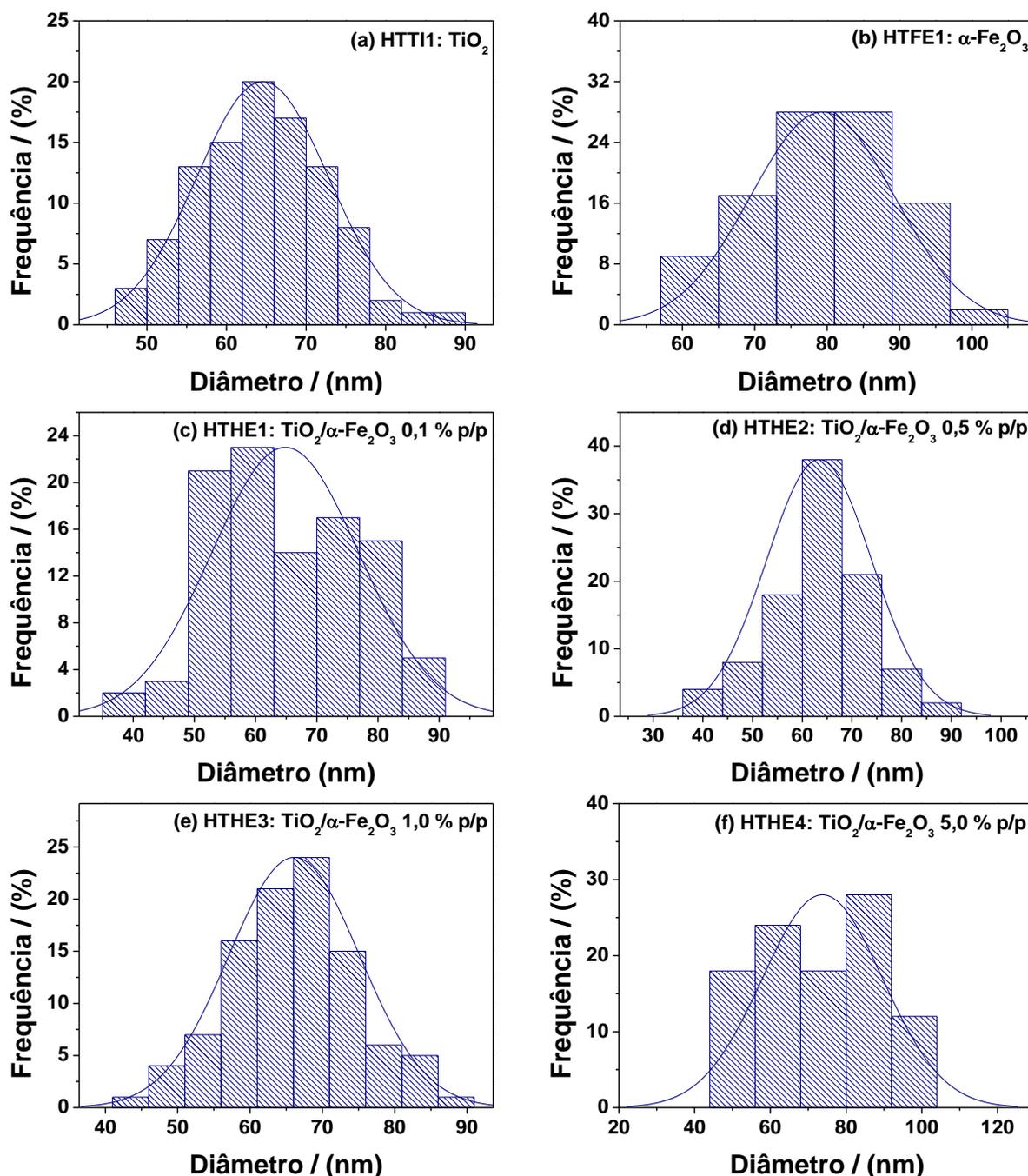


Figura 56. Histogramas da distribuição de tamanho de partículas para as amostras do grupo 2, obtidos a partir da análise das imagens de MEV/FEG: (a) TiO_2 puro sintetizado sob pH 10 (HTT11), (b) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pura (HTFE1), (c) $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 0,1% p/p (HTHE1), (d) $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 0,5% p/p (HTHE2), (e) $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 1,0% p/p (HTHE3) e (f) $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 5,0% p/p (HTHE4).



A análise pelo método de BET forneceu a área superficial dos materiais do grupo 2, apresentadas na Tabela 18. Nota-se que o material que apresenta a maior área superficial é o óxido de titânio puro sintetizado pela rota (a), HTTI1. Após o tratamento pela rota (c), as heteroestruturas têm a área superficial diminuída em relação a amostra HTTI1, o que corrobora com os resultados de microscopia, mostrando o efeito do segundo tratamento hidrotérmico na coalescência das partículas. Portanto, todas as sínteses realizadas pela rota (c) produziram materiais com área superficial menor do que a do óxido de titânio puro sintetizado pela rota (a), HTTI1. O óxido de ferro puro apresentou na imagem de micrografia da Figura 50, partículas maiores do que as partículas de TiO_2 puro, o que também contribuiu para a diminuição da área superficial das heteroestruturas de $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ em relação a amostra HTTI1.

Tabela 18. Resultados de área superficial das amostras do grupo 2, obtidos pelo método de BET.

Nome	Material	Rota de síntese	Área superficial / (m^2/g)
HTTI1	TiO_2	(a)	$154,13 \pm 1,01$
HTFE1	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	(b)	$111,35 \pm 0,34$
HTHE1	$\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 0,1% p/p	(c)	$134,21 \pm 0,93$
HTHE2	$\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 0,5% p/p	(c)	$137,33 \pm 1,09$
HTHE3	$\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 1,0% p/p	(c)	$134,78 \pm 0,94$
HTHE4	$\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 5,0% p/p	(c)	$125,36 \pm 0,72$

Os espectros de absorvância UV-Vis para os ensaios da degradação fotocatalítica da Rodamina B sob radiação ultravioleta para os materiais do grupo 2 são apresentados na Figura 57. O estudo cinético do processo de fotodegradação por irradiação UV para estes materiais são apresentados na Figura 58 e a constantes de velocidade de reação, aproximada para a lei de velocidade integrada de primeira ordem, é apresentada para cada material na Tabela 19.

Figura 57. Espectrogramas na região do UV-Vis da descoloração induzida por radiação UV da solução de RhB utilizando como fotocatalisadores as amostras do grupo 2: (a) TiO_2 puro (HTTI1), (b) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pura (HTFE1), (c) $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 0,1% p/p (HTHE1), (d) $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 0,5% p/p (HTHE2), (e) $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 1,0% p/p (HTHE3) e (f) $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 5,0% p/p (HTHE4).

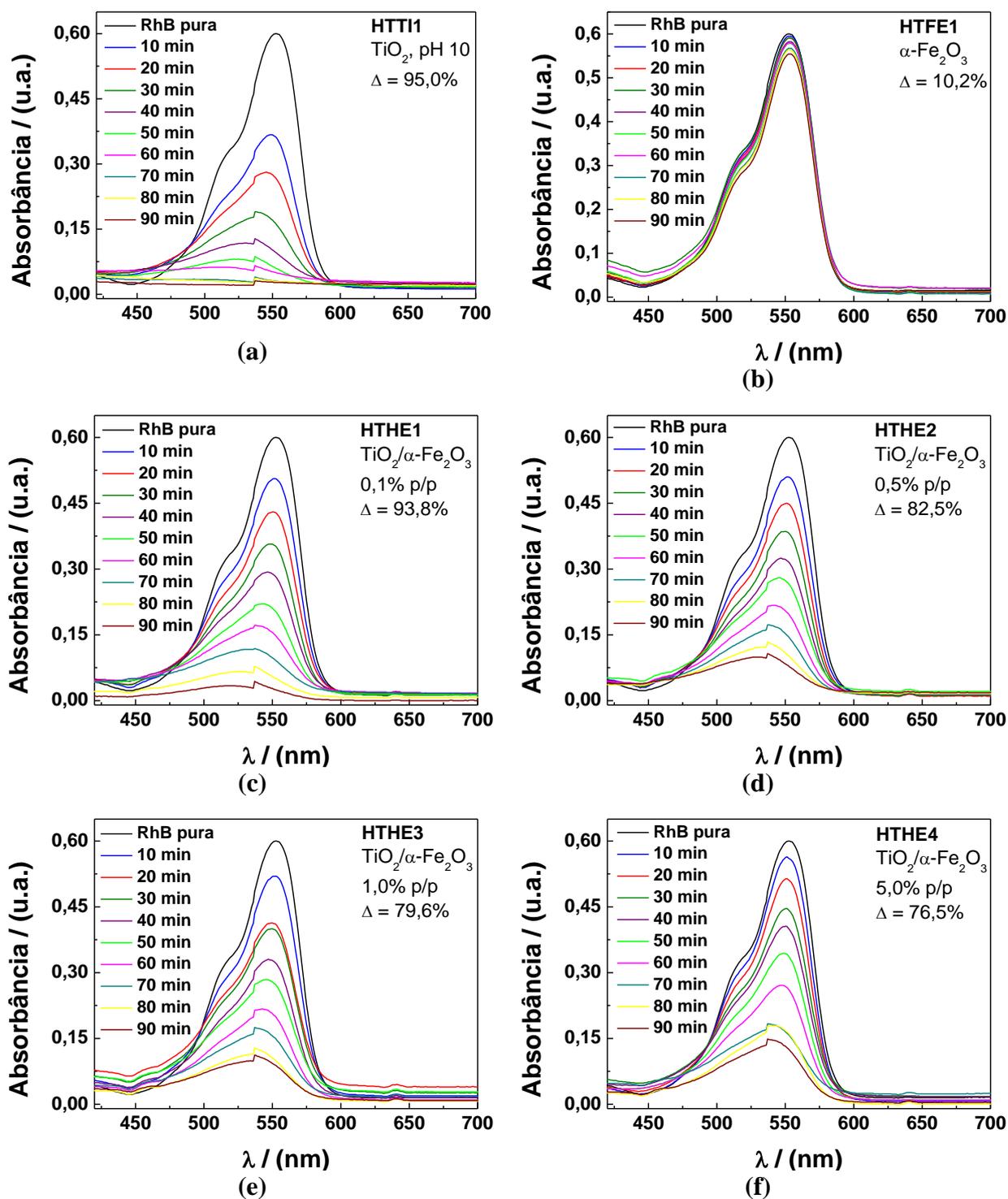


Figura 58. (a) Eficiência na descoloração da solução de RhB por fotodegradação para cada amostra do grupo 2. (b) Linearização da curva, cuja inclinação da reta é igual $-k$.

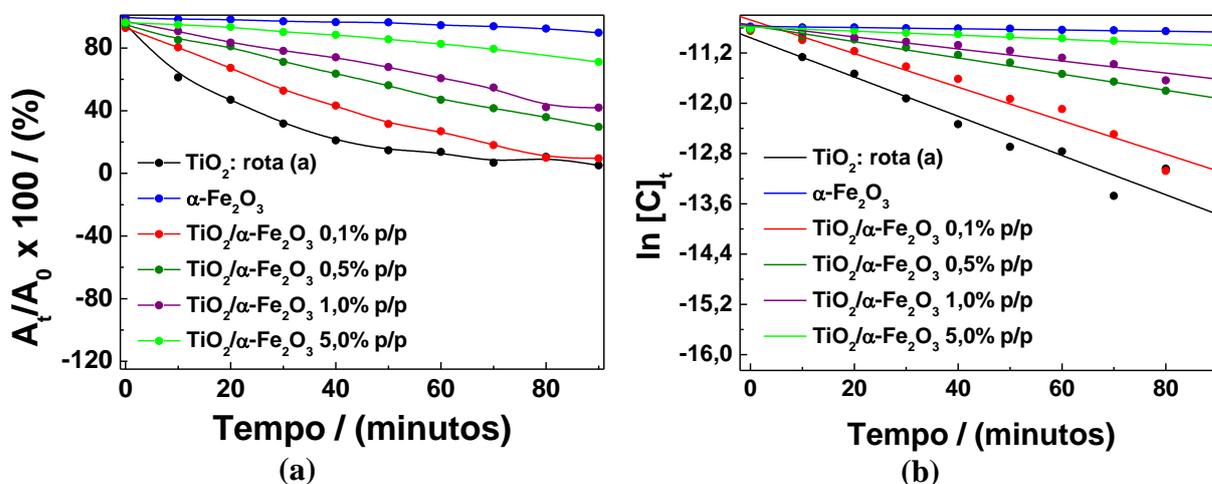


Tabela 19. Valores para a constante de velocidade de reação da fotodegradação de RhB por cada amostra do grupo 2.

Nome	Material	Rota de síntese	$k / (\text{min}^{-1})$
HTTI1	TiO ₂	(a)	0,0312
HTFE1	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	(b)	0,0010
HTHE1	TiO ₂ / $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 0,1% p/p	(c)	0,0267
HTHE2	TiO ₂ / $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 0,5% p/p	(c)	0,0129
HTHE3	TiO ₂ / $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 1,0% p/p	(c)	0,0096
HTHE4	TiO ₂ / $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 5,0% p/p	(c)	0,0032

A partir do estudo cinético da fotodegradação da Rodamina B pelos materiais do grupo 2, foi possível observar que a amostra de hematita pura não apresentou atividade fotocatalítica significativa. Em relação as heteroestruturas, elas se mostraram menos eficientes na catálise da degradação da RhB do que a amostra HTTI1. Foi possível observar também que o aumento da concentração de óxido de ferro nas heteroestruturas a base de TiO₂ provocou um decréscimo na atividade fotocatalítica destes materiais.

A reatividade inferior do óxido misto (Fe₂TiO₅) ou do óxido acoplado (Fe₂O₃/TiO₂) é atribuída ao processo de transferência de carga desfavorável para substâncias adsorvidas durante a radiação UV, no qual o excesso de pares buraco/elétrons aumenta a taxa de recombinação dentro de um curto tempo. A recombinação das cargas faz com que estas deixem de participar da degradação catalítica do soluto adsorvido sobre a superfície do

catalisador. Como resultado, a fotorreatividade do óxido misto ou do óxido acoplado de Fe/Ti costuma ser menor em comparação com o TiO_2 puro, altamente ativo (BICKLEY, 1994; NAVIO et al., 1992).

Para os ensaios de adsorção de Rodamina B pelos materiais do grupo 2, os espectros de absorbância UV-Vis são mostrados na Figura 59. O estudo cinético do processo de adsorção por estes materiais são apresentados na Figura 60 e as constantes de velocidade do processo Tabela 20.

O óxido de ferro puro do tipo hematita demonstrou-se ineficiente na fotodegradação da RhB. Por outro lado, este material foi um excelente adsorvente para as moléculas do corante, levando à completa descoloração da solução em menos de 14 horas de ensaio. Isto destaca a importância em se analisar vários aspectos de um mesmo material, pois ele pode apresentar propriedades favoráveis em processos alternativos que alcançam o mesmo objetivo, como é o caso deste estudo, em que alguns materiais não foram bons fotocatalisadores mas são bons adsorventes para a molécula de RhB. A eficiência na adsorção do corante tornou-se maior com o aumento da concentração de hematita nas heteroestruturas sintetizadas pela rota (c), ressaltando a grande capacidade deste óxido em adsorver o corante.

O pó dos materiais do grupo 2 foram analisados por FT-IR no modo ATR antes e após os ensaios de adsorção, confirmando a efetiva adsorção do corante na superfície dos óxidos. Para verificar as diferenças básicas entre os espectros do TiO_2 anatase e do Fe_2O_3 hematita, a Figura 61 apresenta os espectros de infravermelho destes materiais antes e após os testes de adsorção. Para o estudo da adsorção de RhB sobre a superfície das heterojunções, é apresentada a Figura 62, a qual mostra o espectro do material com a menor concentração de hematita (HTHE1) anterior ao teste e os espectros das quatro heterojunções após o ensaio de adsorção. Assim como para os materiais do grupo 1, os grupos funcionais da RhB adsorvidos significativamente após os ensaios foram os grupos C=N e C-N. Os demais modos vibracionais nos espectros são especificados nos gráficos das Figuras 61 e 62.

Figura 59. Espectrogramas na região do UV-Vis da descoloração da solução de RhB por adsorção utilizando como adsorventes as amostras do grupo 2: (a) TiO_2 puro (HTTI1), (b) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pura (HTFE1), (c) $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 0,1% p/p (HTHE1), (d) $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 0,5% p/p (HTHE2), (e) $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 1,0% p/p (HTHE3) e (f) $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 5,0% p/p (HTHE4).

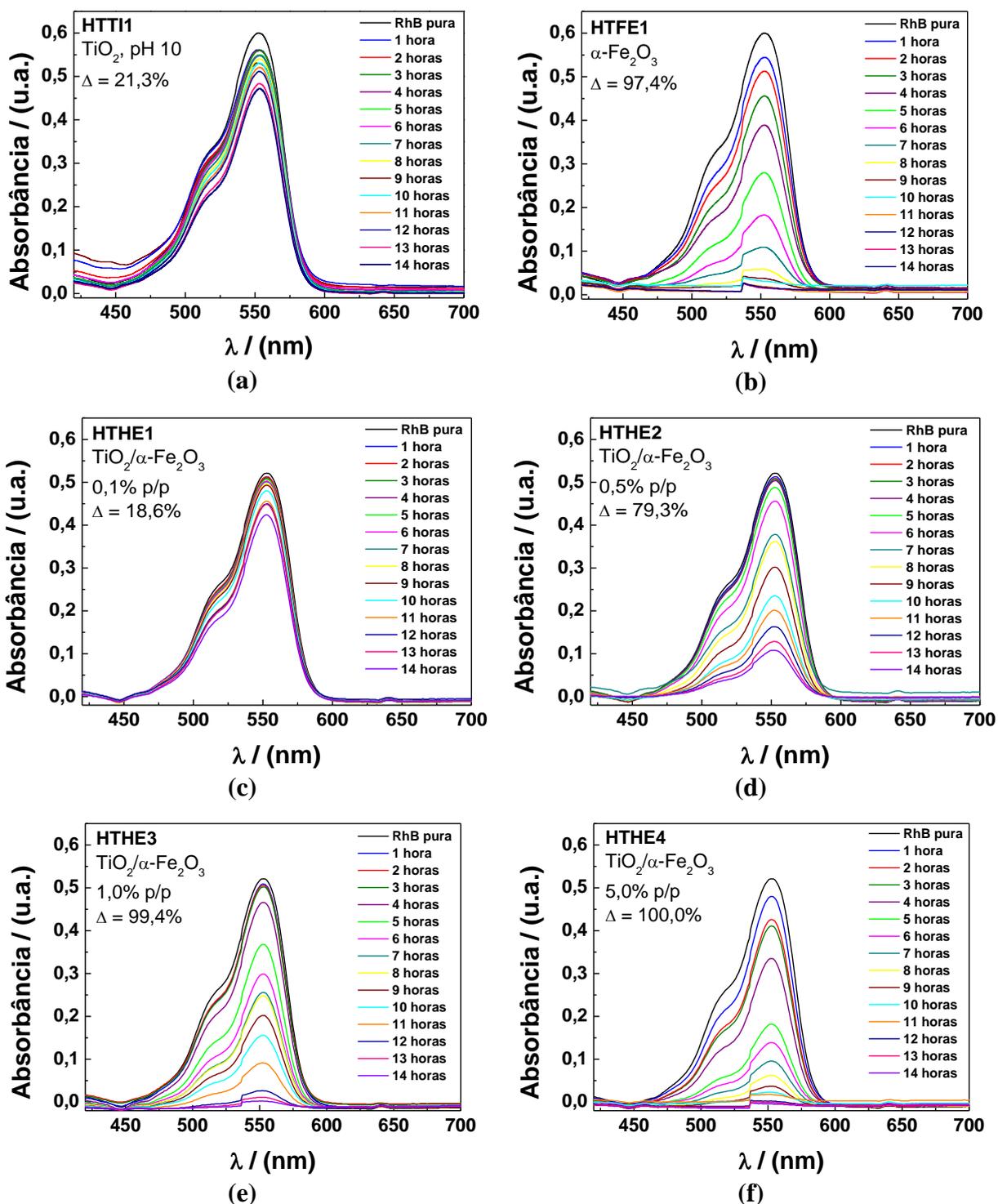


Figura 60. (a) Eficiência na descoloração da solução de RhB por adsorção para cada amostra do grupo 2. (b) Linearização da curva, cuja inclinação da reta é igual $-k$.

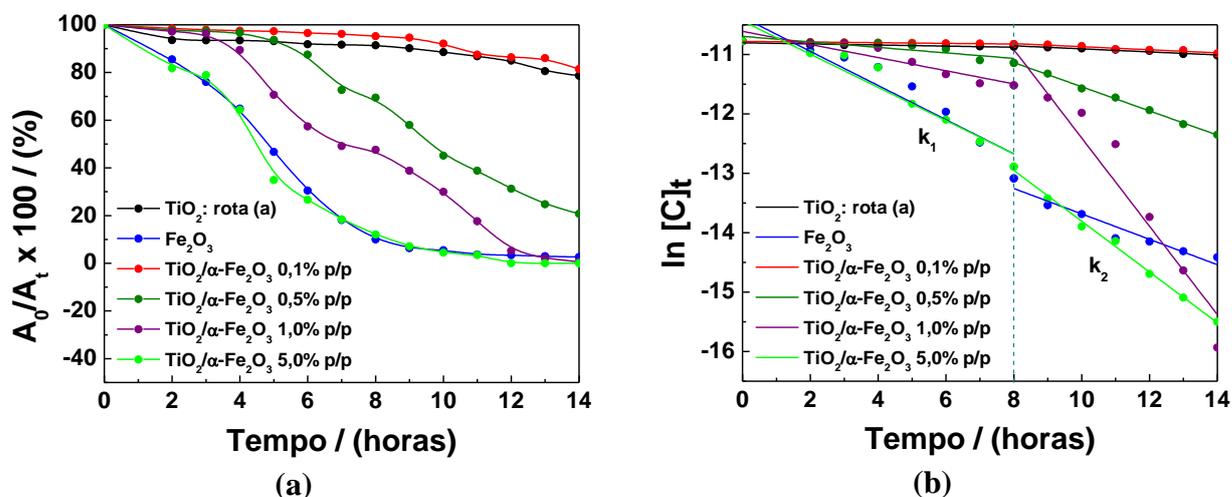


Tabela 20. Valores para a constante de velocidade do processo de adsorção de RhB por cada amostra do grupo 2. O mecanismo de adsorção foi dividido em duas etapas, por isso o processo possui duas constantes cinéticas.

Nome	Material	Rota de síntese	$k_1/(\text{hora}^{-1})$	$k_2/(\text{hora}^{-1})$
HTTI1	TiO ₂	(a)	0,0093	0,0256
HTFE1	α -Fe ₂ O ₃	(b)	0,2876	0,2138
HTHE1	TiO ₂ / α -Fe ₂ O ₃ 0,1% p/p	(c)	0,0056	0,0259
HTHE2	TiO ₂ / α -Fe ₂ O ₃ 0,5% p/p	(c)	0,0463	0,2034
HTHE3	TiO ₂ / α -Fe ₂ O ₃ 1,0% p/p	(c)	0,1105	0,7435
HTHE4	TiO ₂ / α -Fe ₂ O ₃ 5,0% p/p	(c)	0,2793	0,4234

Figura 61. Espectro de ATR das amostras de óxido de titânio e óxido de ferro puras (HTTI1 e HTFE1, respectivamente), antes e após a adsorção do corante RhB.

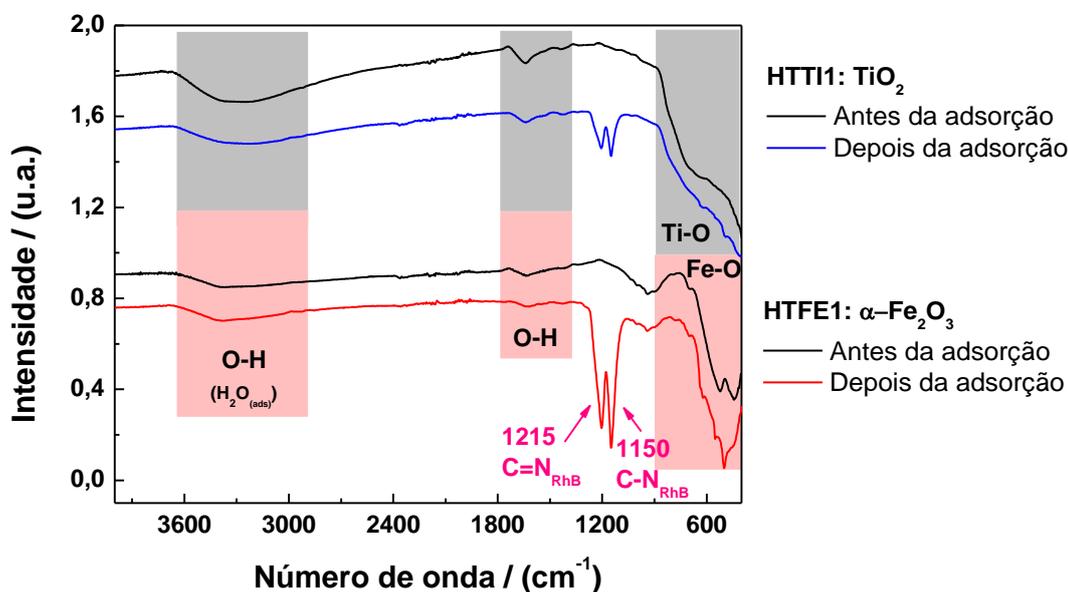
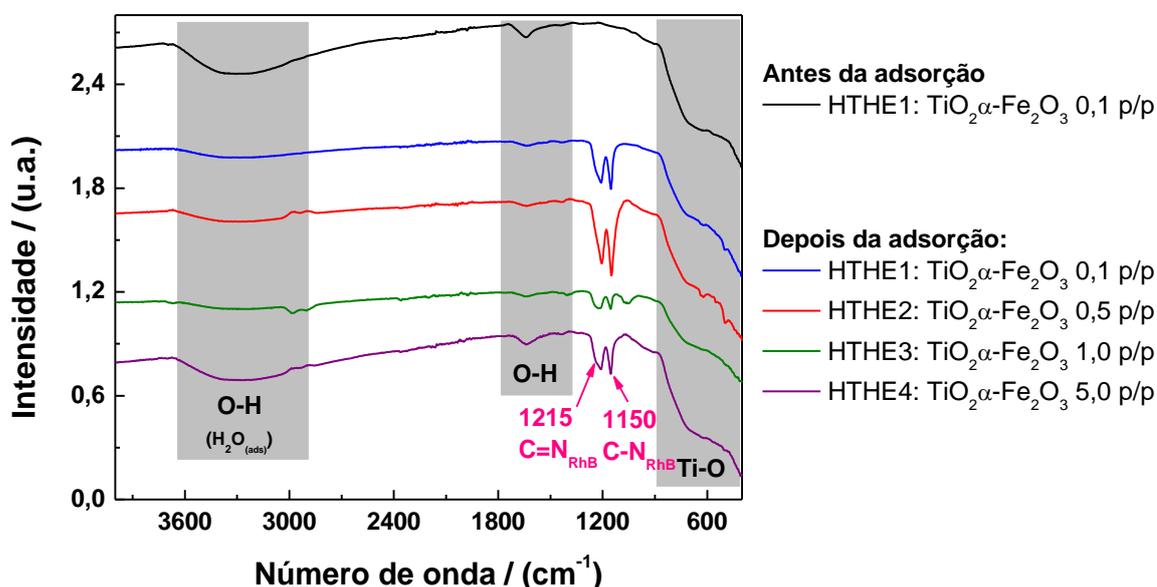


Figura 62. Espectro de ATR das heteroestruturas (HTHE1, HTHE2, HTHE3 e HTHE4) após a adsorção do corante RhB. O espectro da amostra HTHE1 antes da adsorção é apresentado como exemplo.



Para caracterizar mais minuciosamente a superfície dos óxidos do grupo 2 foram procedidas medidas de TG a fim de verificar a presença de precursores sintéticos adsorvidos anteriormente aos ensaios de adsorção. As curvas relativas à perda de massa com o aumento da temperatura são apresentadas na Figura 63(a) e os resultados qualitativos são apresentados na Tabela 21.

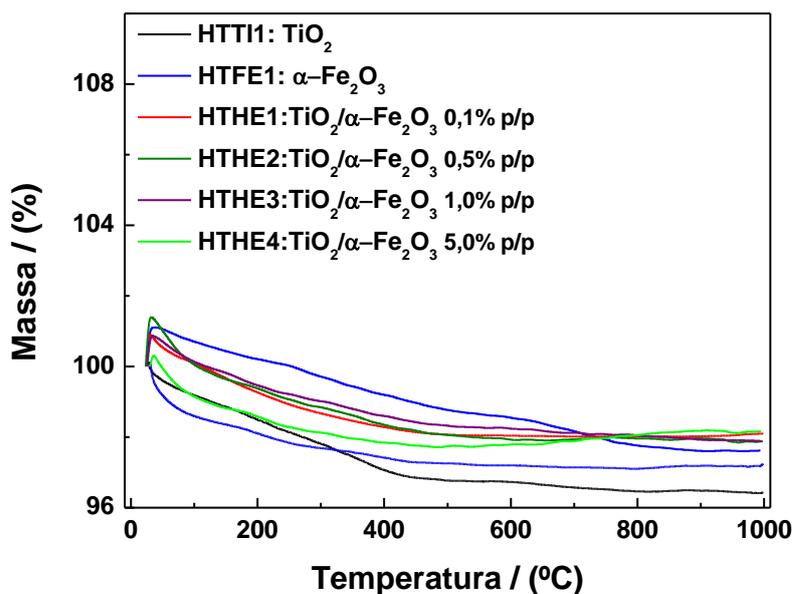
Tabela 21. Resultados da caracterização por Termogravimetria (TG) para as amostras do grupo 2.

Nome	Material	Rota de síntese	Número de eventos	Perda de massa (%)
HTTI1	TiO_2	(a)	1	3,6
HTFE1	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	(b)	1	2,4
HTHE1	$\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 0,1% p/p	(c)	1	1,9
HTHE2	$\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 0,5% p/p	(c)	1	2,1
HTHE3	$\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 1,0% p/p	(c)	1	2,1
HTHE4	$\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 5,0% p/p	(c)	1	1,8

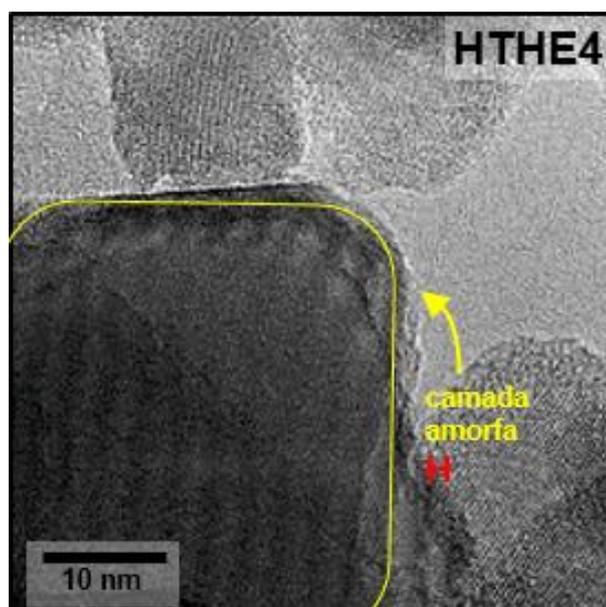
A perda de massa com o aquecimento dos materiais ocorre em apenas uma etapa e é baixíssima para todos os semicondutores. Portanto, o materiais produzidos não possuem grande quantidade dos precursores e/ou intermediários do processo de síntese adsorvidos sobre sua superfície. Na imagem de MET da amostra HTHE4, apresentada como exemplo na

Figura 63(b), é possível notar uma fina camada de material amorfo na superfície da partícula de hematita em destaque. Pode-se deduzir que esta camada é proveniente da pequena concentração de precursores sintéticos adsorvidos na superfície do óxido, corroborando com os resultados de FT-IR.

Figura 63. (a) Curvas de Termogravimetria (TG) das amostras do grupo 2 e (b) destaque da superfície amorfa de uma partícula de hematita da amostra HTHE4.



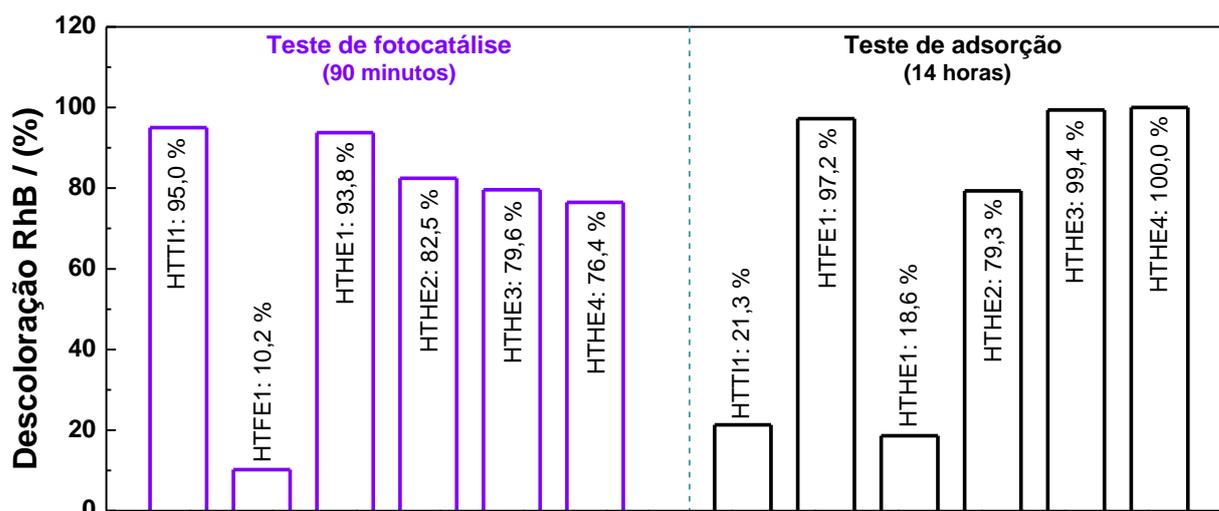
(a)



(b)

A Figura 64 apresenta um comparativo entre o estudo dos processos de fotocatalise heterogênea e adsorção pelos materiais do grupo 2. Através desta comparação, é possível verificar o efeito contrário que o óxido de ferro com estrutura hematita produz na eficiência dos dois processos estudados. É compreendido, portanto, que a heterojunção entre TiO_2 com $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ diminui a atividade fotocatalítica frente a oxidação de RhB em comparação com a eficiência do óxido de titânio puro e aumenta a eficiência deste semiconductor na adsorção do mesmo corante. Dessa maneira, pode-se concluir que TiO_2 do tipo anatase é um excelente fotocatalisador para a oxidação de RhB e que o Fe_2O_3 hematita é um ótimo adsorvente deste corante, sendo irrelevante a confecção desse tipo de heterojunções para aplicações semelhantes às estudadas neste trabalho.

Figura 64. Gráfico de barras comparando os resultados dos ensaios de fotocatalise e adsorção para os materiais do grupo 2.



7 CONCLUSÃO

A rota híbrida OPM/hidrotérmica foi eficiente na síntese das nanoestruturas de TiO_2 , Fe_2O_3 e nas heteroestruturas de $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. A rota (a) produziu estruturas anatase quando realizada em meio básico e misturas de fases anatase/rutilo quando realizada em meio ácido. Devido a maior eficiência na fotodegradação do corante Rodamina B, a amostra HTTI1 (sintetizada em meio básico) foi elegida para ser utilizada na síntese das heteroestruturas de $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

As sínteses em meio ácido produziram partículas menores que da amostra HTTI1, conseqüentemente, com maior área superficial. O conjunto deste fator com a polarização da superfície por íons hidrônio fizeram dos materiais sintetizados em meio ácido melhores adsorventes para a RhB.

As heteroestruturas sintetizadas pela rota (c) apresentaram certa eficiência na descoloração da solução de Rodamina B sob irradiação UV, entretanto a amostra HTTI1 ainda apresentou-se como o melhor semiconductor para ser aplicado em reações de degradação de poluentes orgânicos, tais como o corante estudado.

Por outro lado, o óxido de ferro puro, com estrutura cristalina hematita, se mostrou um eficiente adsorvente do corante Rodamina B. Isto demonstra a importância em se estudar as mais variadas propriedades dos materiais. Se um material não foi eficiente em uma determinada aplicação não significa que ele é um material descartável. Ele pode apresentar outras propriedades que o torna eficiente em diversas outras aplicações.

8 TRABALHOS FUTUROS

A degradação de compostos orgânicos por fotocatalise heterogênea em diferentes superfícies de óxidos semicondutores tem sido extensivamente investigada tendo em vista a mineralização de compostos prejudiciais para o ambiente. Por outro lado, a adsorção destes compostos na superfície de materiais cerâmicos também tem sido amplamente estudada com o objetivo de remover matéria orgânica tóxica do meio. Ambos os processos, utilizados nestes termos com a mesma finalidade, têm sido tratados separadamente como ações independentes. Entretanto, a adsorção de moléculas orgânicas é um passo fundamental para determinar as etapas do mecanismo da reação de degradação fotocatalítica, sendo uma etapa diretamente relacionada ao equilíbrio e propriedades cinéticas destas reações. A fotocatalise heterogênea é iniciada pela excitação do fotocatalisador por radiação UV, formando a separação de cargas buraco/elétron, onde ocorre a produção de radicais livres (geralmente $\cdot\text{OH}$) pela oxidação de espécies adsorvidas. Esses radicais são os agentes oxidantes predominantes para a oxidação dos compostos orgânicos e atacam, preferencialmente, as moléculas adsorvidas na superfície do óxido (KESSELMAN et al., 1997). Dessa forma, as diferentes conformações em que uma molécula orgânica pode se adsorver na superfície do semicondutor determina o tipo de interação entre ela e as cargas fotogeradas, bem como com os agentes oxidantes, afetando diretamente o mecanismo pelo qual o processo de fotocatalise heterogênea ocorre (PAN et al., 2012).

Dentro deste contexto, sugere-se que o presente estudo tenha continuidade a fim de buscar correlacionar os mecanismos de adsorção da Rodamina B em solução aquosa sobre a superfície dos óxidos semicondutores sintetizados com o comportamento dos testes de degradação fotocatalítica realizados nas mesmas condições. A atividade fotocatalítica de óxidos semicondutores para a fotodegradação da Rodamina B já foi intensivamente investigada (ASILTÜRK et al., 2009; FENG et al., 2012; FUJISHIMA e HONDA, 1972; JOHN e YATES, 2009; LIU et al., 2010; OLIVEIRA et al., 2011; PAOLA et al., 2012; TATLIDIL et al., 2012; TU et al., 2012), entretanto a maioria destes estudos tratam o corante como uma molécula simples e ignoram suas diferentes formas estruturais em diferentes soluções. Os mecanismos de adsorção, degradação fotocatalítica e a relação entre estes processos permanecem, portanto, incompreendidos ou mesmo incoerentes. Para estudar a



relação entre os modos de adsorção desta molécula e as etapas do mecanismo da reação de fotodegradação em suspensão aquosa dos óxidos produzidos é necessário realizar o estudo minucioso por técnicas espectroscópicas e cromatográficas das diferentes etapas do processo. Além disso, sugere-se que esta investigação se proceda também em nível teórico, buscando a compreensão em nível molecular do processo de adsorção da RhB nas diferentes superfícies dos semicondutores e das etapas posteriores de oxidação do corante, por meio de simulações computacionais. O grupo de pesquisa do Laboratório de Desenvolvimento de Materiais Funcionais Nanoestruturados (LDMFN) da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (Unesp) de Bauru, sob a orientação do Prof. Dr. Fenelon Martinho Pontes, em ação conjunta a suas parcerias, tem a capacidade plena e recursos apropriados para prosseguir com este estudo.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDELKER, F.M.; SHOEB, H.A. **Absorption-spectra of xanthone and dibenzoxanthenes.** Zeitschrift Fur Physikalische Chemie, v. 251, p. 209-216, 1972.

AKHAVAN, O.; AZIMIRAD, R. **Photocatalytic property of Fe₂O₃ nanograin chains coated by TiO₂ nanolayer in visible light irradiation.** Applied Catalysis A General, v. 369, p. 77-82, 2009.

ASILTÜRK, M.; SAYILKAN, F.; ARPAÇ, E. **Effect of Fe³⁺ ion doping to TiO₂ on the photocatalytic degradation of Malachite Green dye under UV and vis-irradiation.** Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v. 203, p. 64-71, 2009.

ATKINS, P.W.; JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente.** 3. ed. São Paulo: Bookman, 2006.

AZIMOV, P.Y.; BUSHMIN, S.A. **Solubility of minerals of metamorphic and metasomatic rocks in hydrothermal solutions of varying acidity: thermodynamic modeling at 400-800 °C and 1-5 kbar.** Geochemistry International, v. 45, p. 1210-1234, 2007.

BAO, X-W.; YAN, S.S.; CHEN, F.; ZHANG, J.L. **Preparation of TiO₂ photocatalyst by hydrothermal method from aqueous peroxotitanium acid gel.** Materials Letters, v. 59, p. 412-415, 2005.

BARNARD, A.S.; CURTISS, L.A. **Prediction of TiO₂ nanoparticle phase and shape transitions controlled by surface chemistry.** Nano Letters, v. 5, p. 1261-1266, 2005.

BATISTUTI, M.R. **Classificação de fungos através da espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier.** 2012. 174 f. Dissertação (Mestrado em Física aplicada à Medicina e Biologia), Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2012.

BICKLEY, R.I.; GONZALEZ-CARREÑO, T.; GONZALEZ-ELIPÉ, A.R.; MUNUERA, G.; PALMISANO, L. **Characterisation of iron/titanium oxide photocatalysts.** Journal of Chemical Society, Faraday Transactions, v. 90, p. 2257-2264, 1994.

BLAKE, R.L.; HESSEVICK, R.E.; ZOLTAI, T.; FINGER, L.W. **Refinement of hematite structure.** The American Mineralogist, v. 51, p. 123-129, 1966.

- BOURAS, P.; STATHATOS, E.; LIANOS, P. **Pure versus metal-ion-doped nanocrystalline titania for photocatalysis.** Applied Catalysis B: Environmental, v. 73, p. 51-59, 2007.
- BRANDÃO, F.D. **Identificação, quantificação e controle de defeitos em monocristais e nanopartículas de TiO₂.** 2008. 129 f. Dissertação (Mestrado em Física), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.
- BRASIL. Constituição (1988). **Do meio ambiente.** Artigo 225. 10. ed., Saraiva, 2010.
- BYRAPPA, K.; YOSHIMURA, M. **Handbook of hydrothermal technology.** New York: Noyes Publications, 2001.
- CHEN, X.; MAO, S.S. **Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications and applications.** Chemical Reviews, v. 107, p. 2891-2959, 2007.
- CHOI, J.; PARK, H.; HOFFMANN, M.R. **Effects of single metal-ion doping on the visible-light photoreactivity of TiO₂.** The Journal of Physical Chemistry C, v. 144, p. 783-792, 2010.
- CHOI, W.; TERMIN, A.; HOFFMANN, M.R. **The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂: correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics.** The Journal of Physical Chemistry, v. 98, p. 13669-13679, 1994.
- COSTA, L. C. M., ARAUJO, M. H., SAPAG, K., SARDELLA, M. F., SILVA, H., DEIANA, A. C., LAGO, R. M. J. **High surface area functionalized carbon briquettes: a novel adsorbent for contaminants from water.** Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 16, p. 899-902, 2005.
- COSTA, M.G.S. **Caracterização estrutural de pós de SrTiO₃ puro e dopado com samário.** 2009. 106 f. Tese (Doutorado em Química), Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Araraquara, 2009.
- CULLITY, B.D.; STOCK, S.R. **Elements of X-ray diffraction.** 3. ed. Upper Saddle River: Prentice Hall, 2001.
- DENARI, G.B; CAVALHEIRO, E.T.G. **Princípios e aplicações de análise térmica.** Material de Apoio, São Carlos: IQSC, 2012.
- DIEBOLD, U. **The surface science of titanium dioxide.** Surface Science Reports, v. 48, p. 53-229, 2003.

- DORÉ, M., **The chemistry of oxidants and the water treatments**. Paris: Lavoisier, 1989.
- DOWNS, R.T.; HALL-WALLACE, M. **The American Mineralogist Crystal Structure Database**. American Mineralogist, v. 88, p. 247-250, 2003.
- DUBROVINSKY, L.S.; DUBROVINSKAIA, N.A.; SWAMY, V.; MUSCAT, J.; HARRISON, N.M.; AHUJA, R.; HOLM, B.; JOHANSSON, B. **Materials science: the hardest known oxide**. Nature, v. 410, p. 653-654, 2001.
- FENG, H.; ZHANG, M.-H.; YU, L.E. **Hydrothermal synthesis and photocatalytic performance of metal-ions doped TiO₂**. Applied Catalysis A: General, v. 413-414, p. 238-244, 2012.
- FERREIRA, I.V.L. **Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário**. 2005. 186 f. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.
- FUJISHIMA, A.; HONDA, K. **Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode**. Nature, v. 238, p. 37-38, 1972.
- FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D.A. **TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena**. Surface Science Reports, v. 63, p. 515-582, 2008.
- GAYA, U.I.; ABDULLAH, A.H. **Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems**. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, v. 9, p. 1-12, 2008.
- GRANT, F.A. **Properties of rutile (titanium dioxide)**. Review of Modern Physics, v. 31, p. 646-674, 1959.
- GRAŽULIS, S.; DAŠKEVIČ, A.; MERKYS, A.; CHATEIGNER, D.; LUTTERITTI, L.; QUIRÓS, M.; SEREBRYANAYA, N. R.; MOECK, P.; DOWNS, R. T.; LE BAIL, A. **Crystallography Open Database (COD): an open-access collection of crystal structures and platform for world-wide collaboration**. Nucleic Acids Research, v. 40, p. D420-D427. 2012.
- GÜLTEKIN, I.G.; INCE, N.H., **Synthetic endocrine disruptors in the environment and water remediation by advanced oxidation processes**. Journal of Environmental Management, v. 85, p. 816-832, 2007.

HAPEMAN, C.J.; ANDERSON, B.G.; TORRENTS, A.; ACHER, A.J. **Mechanistic investigations concerning the aqueous ozonolysis of bromacil**. Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 45, p. 1006-1011, 1997.

HERRMANN, J-M. **Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants**. Catalysis Today, v. 53, p. 115-129, 1999.

HO, Y-S. **Isotherms for the sorption of lead onto peat: comparison of linear and non-linear methods**. Polish Journal of Environmental Studies, v. 15, p. 81-86, 2006.

HORAN, J.N., **Biological wastewater treatment systems: theory and operation**. Willey: Chichester, 1999.

HOWARD, C.J.; SABINE, T.M.; DICKSON, F. **Structural and thermal parameters for rutile and anatase**. Acta Crystallographica Section B: Structural Science, v. 47, p. 462-468, 1991.

HU, J.; QIN, H.; ZHENGUI, S. HONGLIANG, L. **Characteristic of mechanically milled TiO₂ powders**. Materials Letters, v. 53, p. 421-424, 2002.

ImageJ: image processing and analysis in Java. Disponível em: <<http://imagej.nih.gov/ij/>>. Acesso em: 12 abr. 2015.

IONASHIRO, M. **Giolito: Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial e Calorimétrica Exploratória Diferencial**. 2. ed. São Paulo: Vésper, 2014.

JEON, T.H.; CHOI, W.; PARK, H. **Photoelectrochemical and photocatalytic behavior of hematite-decorated titania nanotube arrays: energy level mismatch versus surface specific reactivity**. The Journal of Physical Chemistry C, v. 115, p. 7134-7142, 2011.

JIN, R.; WU, Z.; LIU, Y.; JIANG, B.; WANG, H. **Photocatalytic reduction of NO with NH₃ using Si-doped TiO₂ prepared by hydrothermal method**. Journal of Hazardous Materials, v. 161, p. 42-48, 2009.

JOHN, T; YATES, J. **Photochemistry on TiO₂: mechanisms behind the surface chemistry**. Surface Science, v. 603, p. 1605-1612, 2009.

KAMMRADT, P.B. **Remoção de cor de efluentes de tinturarias industriais através de processo de oxidação avançada**. 2004. 106 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental), Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

- KANG, M. **The superhydrophilicity of Al-TiO₂ nanometer sized material synthesized using a solvothermal method.** *Materials Letters*, v. 59, p. 3122–3127, 2005.
- KATAOKA, F.P. **Estudo da eficiência fotocatalítica em função da morfologia de nanoestruturas de TiO₂ sintetizadas pelo método hidrotérmico.** 2011. 103 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais), Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Bauru, 2011.
- KHAN, S.U.M.; AL-SHAHRY, M.; INGLER, J. **Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n-TiO₂.** *Science*, v. 297, p. 2243-2245, 2002.
- KESSELMAN, J.M.; LEWIS, N.S.; HOFFMANN, M.R. **Photoelectrochemical degradation of 4-chlorocatechol at TiO₂ electrodes: comparison between sorption and photoreactivity.** *Environmental Science and Technology*, v. 31, p. 2298-2302, 1997.
- KINGERY, W.D.; BOWEN, H.K; UHLMANN, D.R. **Introduction to ceramics.** 2. ed., New York: Wiley, 1976.
- KUANG, S.; YANG, L.; LUO, S.; CAI, Q. **Fabrication, characterization and photoelectrochemical properties of Fe₂O₃ modified TiO₂ nanotube array.** *Applied Surface Science*, v. 255, p. 7385-7388, 2009.
- KURODA, P.A.B. **Efeito do molibdênio substitucional na estrutura, microestrutura e algumas propriedades mecânicas de ligas do sistema Ti-20Zr-Mo.** 2015. 90 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais), Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Bauru, 2015.
- LARSON, A.C.; VON DREELE, R.B. **General Structure Analysis System (GSAS).** Los Alamos National Laboratory Report (LAUR), p. 86-748, 1994.
- LEE, H.; SHODA, M. **Removal of COD and color from livestock wastewater by the Fenton method.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 153, p. 1314-1319, 2008.
- LEMIĆ, J.; TOMAŠEVIĆ-ČANOVIĆ, M.; ADAMOVIĆ, M.; KOVAČEVIĆ, D. **Competitive adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons on organo-zeolites.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 105, p. 317-323, 2007.
- LI, J.; ZHANG, J.Z. **Optical properties and applications of hybrid semiconductor nanomaterials.** *Coordination Chemical Reviews*, v. 253, p. 3015-3041, 2009.

- LIAO, D.L.; BADOUR, C.A.; LIAO, B.Q. **Preparation of nanosized TiO₂/ZnO composite catalyst and its photocatalytic activity for degradation of methyl orange.** Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v. 194, p. 11-19, 2008.
- LIU, H.; SHON, H.K.; SUN, X.; VIGNESWARAN, S.; NAN, H. **Preparation and characterization of light responsive Fe₂O₃-TiO₂ composites.** Applied Surface Science, v. 257, p. 5813-5819, 2011.
- LIU, S.; CHEN, Y. **Enhanced photocatalytic activity of TiO₂ powders doped by Fe unevenly.** Catalysis Communications, v. 10, p. 894-899, 2009.
- LIU, Z.; WANG, Y.; CHU, W.; LI, Z.; GE, C. **Characteristics of doped TiO₂ photocatalysts for the degradation of methylene blue waste water under visible light.** Journal of Alloys and Compounds, v. 501, p. 54-59, 2010.
- LOPES, F.W.B. **Estudo dos óxidos A₂B₂O₇ e ABO₃ a base de terras raras, para aplicações térmicas e catalíticas a altas temperaturas.** 2011. 78 F. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Departamento de Engenharia Química, Universidade do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.
- LUTTRELL, T.; HALPEGAMAGE, S.; TAO, J.; KRAMER, A.; SUTTER, E.; BATZILL, M. **Why is anatase a better photocatalyst than rutile? Model studies on epitaxial TiO₂ films.** Scientific Reports, v. 4, p. 1-8, 2014.
- MA, J.; HE, H.; LIU, F. **Effect of Fe on the photocatalytic removal of NO_x over visible light responsive Fe/TiO₂ catalysts.** Applied Catalysis B: Environmental, v. 179, p. 21-28, 2015.
- MALATO, S.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; MALDONADO, M.I.; BLANCO, J.; GERNJAK, W. **Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends.** Catalysis Today, v. 147, p. 1-59, 2009.
- MARÍN, S.L.A. **Remoção dos corantes têxteis C.I. Reactive Blue 203 e C.I. Reactive Red 195 mediante o uso de bagaço de maçã como adsorvente.** 2015. 152 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos), Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2015.
- MAZZO, T.M. **Propriedade fotoluminescente dos materiais CaTiO₃ e Ca_{1-x}Eu_xTiO₃.** 2011. 121 f. Tese (Doutorado em Química), Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Araraquara, 2011.

- MOHAPATRA, S.K.; BANERJEE, S.; MISRA, M. **Synthesis of Fe₂O₃/TiO₂ nanorod-nanotube arrays by filling TiO₂ nanotubes with Fe.** *Nanotechnology*, v. 19, p. 315601-315608, 2008.
- MORIKAWA, T.; IROKAWA, Y.; OHWAKI, T. **Enhanced photocatalytic activity of TiO_{2-x}N_x loaded with copper ions under visible light irradiation.** *Applied Catalysis A: General*, v. 314, p. 123-127, 2006.
- MURRAY, J.L. **Phase diagrams of binary titanium alloys: monograph series on alloys phase diagrams.** Michigan: ASM International, 1987.
- NAVIO, J.A.; MACIAS, M.; GONZALEZ-CATALAN, M.; JUSTO, A. **Bulk and surface characterization of powdered iron-doped titania photocatalysts.** *Journal of Materials Science*, v. 27, p. 3036-3042, 1992.
- OLIVEIRA, L.C.A.; FABRIS, J.D.; PEREIRA, M.C. **Óxidos de ferro e suas aplicações em processos fotocatalíticos: uma revisão.** *Química Nova*, v. 36, p. 123-130, 2013.
- OLIVEIRA, E.G.L.; RODRIGUES JR., J.J.; DE OLIVEIRA, H.P. **Influence of surfactant on the fast photodegradation of rhodamine B induced by TiO₂ dispersions in aqueous solution.** *Chemical Engineering Journal*, v. 172, p. 96-101, 2011.
- PADOVINI, D.S.S. **Síntese e caracterização de nanopartículas de ZrO₂ por rota hidrotérmica.** 2013. 82 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais), Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Bauru, 2013.
- PAL, B.; SHARON, M.; NOGAMI, G. **Preparation and characterization of TiO₂/Fe₂O₃ binary mixed oxides and its photocatalytic properties.** *Materials Chemistry and Physics*, v. 59, p. 254-261, 1999.
- PAN, G.; WANG, D.; LIU, Y.Y. **Photocatalytic degradation pathways and adsorption modes of H-acid in TiO₂ suspensions.** *Chinese Science Bulletin*, v. 57, p. 1102-1108, 2012.
- PAN, X.; YI, C.; XUEMING, M.; LIHUI, Z. **Phase transformation of nanocrystalline anatase powders induced by mechanical activation.** *Journal of the American Ceramic Society*, v. 87, p. 1164-1166, 2004.

PAOLA, A.D.; GARZÍA-LÓPES, E.; MARCÌ, G.; PALMISANO, L. **A survey of photocatalytic materials for environmental remediation.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 211-212, p. 3-29, 2012.

PATAPOVA, E. **Adsorption of surfactants and polymers on iron oxides: implications for flotation and agglomeration of iron ore.** Luleå University of Technology, Department of Civil, Environmental and Natural Resources Engineering, 2011.

PENG, L.; XIE, T.; LU, Y.; FAN, H.; WANG, D. **Synthesis, photoelectric properties and photocatalytic activity of the Fe₂O₃/TiO₂ heterogeneous photocatalysts.** *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 12, p. 8033-8041, 2010.

PEREIRA, A.L.J. **Otimização do processo de deposição de filmes TiO₂:Mn usando RF magnetron sputtering.** 2012. 131 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais), Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Bauru, 2012.

PEREIRA, W.S.; FREIRE, R.S. **Ferro zero: uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes.** *Química Nova*, v. 28, p. 130-136, 2005.

PERKAS, N.; PALCHIK, O.; BRUKENTAL, I.; NOWIK, I.; GOFER, Y.; KOLTYPIN, Y.; GEDANKEN, A. **A mesoporous iron-titanium oxide composite prepared sonochemically.** *Journal of Physical Chemistry B*, v. 107, p. 8772-8778, 2003.

POPHALI, G.R., KHAN, R., DHODAPKAR, R.S., NANDY, T., DEVOTTA, S. **Anaerobic-aerobic treatment of purified terephthalic acid (PTA) effluent: a techno-economic alternative to two-stage aerobic process.** *Journal of Environmental Management*, v. 85, p. 1024-1033, 2007.

PRASAD, K.; PINJARI, D.V.; PANDIT, A.B.; MHASKE, S.T. **Phase transformation of nanostructured titanium dioxide from anatase-to-rutile via combined ultrasound assisted sol-gel technique.** *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 17, p. 409-415, 2010.

Resolução CONAMA nº 357. Disponível em:

<<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 04 maio 2015.

ROLLMANN, G.; ROHRBACH, A.; ENTEL, P.; HAFNER, J. **First-principles calculation of the structure and magnetic phases of hematite.** *Physical Review B*, v. 69, p. 165107/1-165107/12, 2004.

SABARIS, T.P.P. **Estudos das propriedades ópticas e térmicas dos xerogéis de sílica dopados com Rodamina B**. 2006. 94 f. Dissertação (Mestrado em Física), Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro, 2006.

SAMSONOV, G.V. **The Oxide Handbook**. New York: Springer, 1982.

SANSIVIERO, M.T.C.; DE FARIA, D.L.A. **Influência do tratamento no nanocompósito fotocatalisador ZnO/TiO₂**. Química Nova, v. 38, p. 55-59, 2015.

SANTOS, R.S. **TiO₂ e TiO₂ dopado com ferro: efeitos da inserção do dopante e da segregação de hematita nas propriedades e na atividade fotocatalítica para conversão de energia solar**. 2011. 135 f. Tese (Doutorado em Ciência), Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R.M. **Iron oxides in the laboratory: Preparation and Characterization**. 2. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2000.

SILVA, K.K.O.S. **Caracterização do efluente líquido no processo de beneficiamento do índigo têxtil**. 2007. 156 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

SMITH, G.D.; DENT, G. **Modern Raman spectroscopy: a practical approach**. Chichester: John Wiley & Sons, 2005.

SU, C.; TSENG, C.-M.; CHEN, L.-F.; YOU, B.-H.; HSU, B.-C.; CHEN, S.-S. **Sol-hydrothermal preparation and photocatalysis of titanium dioxide**. Thin Solid Films, v. 498, p. 259-265, 2006.

SWOPE, R.J.; SMYTH, J.R.; LARSON, A.C. **H in rutile-type compounds: I. Single crystal neutron and X-ray diffraction study of H in rutile**. American Mineralogist, v. 80, p. 448-453, 1995.

TAKESHITA, K.; YAMAKATA, A.; ISHIBASHI, T.; ONISHI, H.; NISHIJIMA, K.; OHNO, T. **Transient IR absorption study of charge carriers photogenerated in sulfur-doped TiO₂**. Journal of Photochemistry Photobiology A: Chemistry, v. 177, p. 269-275, 2006.

TATLIDIL, I.; BACAKSIZ, E.; BURUK, C.K.; BREEN, C.; SÖKMEN, M. **A short literature survey on iron and cobalt ion doped TiO₂ thin films and photocatalytic**

activity of these films against fungi. Journal of Alloys and Compounds, v. 517, p. 80-86, 2012.

TEOH, W.Y.; DENNY, F.; AMAL, R.; FRIEDMANN, D.; MÄDLER, L.; PRATSINIS, S.E. **Photocatalytic mineralisation of organic compounds: a comparison of flame-made TiO₂ catalysis.** Topics in Catalysis, v. 44, p. 489-497, 2007.

THIMSEN, E.; BISWAS, S.; LO, C.S.; BISWAS, P. **Predicting the band structure of mixed transition metal oxides: theory and experiment.** Journal of Physical Chemistry C, v. 113, p. 2014-2021, 2009.

TOBY, B.H. **EXPGUI: a graphical user interface for GSAS.** Journal Applied Crystallography, v. 34, p. 210-213, 2001.

TONG, T.; ZHANG, J.; TIAN, B.; CHEN, F.; HE, D. **Preparation of Fe³⁺ doped TiO₂ catalysts by controlled hydrolysis of titanium alkoxide and study on their photocatalytic activity for methyl orange degradation.** Journal of Hazardous. Materials, v. 155, p. 572-579, 2008.

TRYBA, B. **Increase of photocatalytic activity of TiO₂ by carbon and iron modifications.** International Journal of Photoenergy, v. 2008, p. 1-15, 2007.

TU, Y-F.; HUANG, S-Y.; SANG, J-P.; ZOU, X-W. **Preparation of Fe-doped TiO₂ nanotube arrays and their photocatalytic activities under visible light.** Materials Research Bulletin, v. 45, p. 224-229, 2010.

VAN DER MEULEN, T.; MATTSON, A.; ÖSTERLUND, L.; **A comparative study of the photocatalytic oxidation of propane on anatase, rutile, and mixed-phase anatase-rutile TiO₂ nanoparticles: role of surface intermediates.** Journal of Catalysis, v. 251, p. 131-144, 2007.

VARELA, A.V. **Caracterização microestrutural de uma liga experimental Zr-Nb por microscopia eletrônica de transmissão para aplicações nucleares.** 2015. 71 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Monografia em Engenharia de Materiais), Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

VIJAYAN, P.; MAHENDIRAN, C.; SURESH, C.; SHANTHI, K. **Photocatalytic activity of iron doped nanocrystalline titania for the oxidative degradation of 2,4,6-trichlorophenol.** Catalysis Today, v. 141, p. 220-224, 2009.

XI, G.; YUE, B.; CAO, J.; YE, J. **Fe₃O₄/WO₃ hierarchical core-shell structure: high-performance and recyclable visible-light photocatalysis.** Chemistry: a European Journal, v. 17, p. 5145-5154, 2011.

WARTEWIG, S. **IR and Raman spectroscopy: fundamental processing.** Weinheim: Wiley-VCH, 2003.

WATTS, M. J.; COOPER, A. T. **Photocatalysis of 4-chlorophenol mediated by TiO₂ fixed to concrete surfaces.** Solar Energy, v. 82, p. 206-211, 2008.

WECHSLER, B.A.; LINDSLEY, D.H.; PREWITT, C.T. **Crystal structure and cation distribution in titanomagnetites (Fe_{3-x}Ti_xO₄).** American Mineralogist, v. 69, p. 754-770, 1984.

WEN, L.; LIU, B.; ZHAO, X.; NAKATA, K.; MURAKAMI, T.; FUJISHIMA, A. **Synthesis, characterization, and photocatalysis of Fe-doped TiO₂: a combined experimental and theoretical study.** International Journal of Photoenergy, v. 2012, p. 1-10, 2012.

WILLIAMS, D.B.; BARRY-CARTER, C. **Transmission Electron Microscopy.** 2 ed. Springer: New York. 2009.

WU, J.M.; HUANG, B.; ZENG, Y.H. **Low-temperature deposition of anatase thin films on titanium substrates and their abilities to photodegrade Rhodamine B in water.** Thin Solid Films, v. 497, p. 292-298, 2006.

WU, W.M.; ZHANG, J.L.; XIAO, L.; CHEN, F. **APPL. Preparation and characterization of TiO₂ photocatalysts by Fe³⁺ doping together with Au deposition for the degradation of organic pollutants.** Applied Catalysis B: Environmental, v. 88, p. 525-532, 2009.

YAPING, Z.; JIANGYONG, H. **Photo-Fenton degradation of 17β-estradiol in presence of α-FeOOH and H₂O₂.** Applied Catalysis B: Environmental, v. 78, p. 250-258, 2008.

YOUNG, R.A. **The Rietveld method.** School of Physics, Georgia Institute of Technology, Atlanta: International Union of Crystallography, 1995.

ZHANG, H.; BANFIELD, J.F. **Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: insights from TiO₂.** The Journal of Physical Chemistry B, v. 104, p. 3481-3487, 2000.

ZHANG, J.; LI, M.; FENG, Z.; CHEN, J.; LI, C. **UV Raman spectroscopic study on TiO₂: I. Phase transformation at the surface and in the bulk.** The Journal of Physical Chemistry B, v. 110, p. 927-935, 2006.

ZHANG, Z.; WANG, C.C.; ZAKARIA, R.; YING, J.Y. **Role of particle size in nanocrystalline TiO₂-based photocatalysts.** J. Phys. Chem. B, v. 102, p. 10871-10878, 1998.

ZHU, J.; DENG, Z.; CHEN, F.; ZHANG, J.; CHEN, H.; ANPO, M.; HUANG, J.; ZHANG, L. **Hydrothermal doping method for preparation of Cr³⁺-TiO₂ photocatalysts with concentration gradient distribution of Cr³⁺.** Applied Catalysis B, v. 62, p. 329-335, 2006.

ZHU, J.; REN, J.; HUO, Y.; BIAN, Z.; LI, H. **Nanocrystalline Fe/TiO₂ visible photocatalyst with a mesoporous structure prepared via a nonhydrolytic sol-gel route.** Journal of Physical Chemistry C, v. 111, p. 18965-18969, 2007.

ZHU, J.; ZHENG, W.; HE, B.; ZHANG, J.; ANPO, M. **Characterization of Fe-TiO₂ photocatalysts synthesized by hydrothermal method and their photocatalytic reactivity for photodegradation of XRG dye diluted in water.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 216, p. 35-43, 2004.

ZIOLLI, R.L.; JARDIM, W.F. **Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂.** Química Nova, v. 21, p. 319-325, 1998.