

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO” (UNESP)

INSTITUTO DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE BIOQUÍMICA E TECNOLOGIA

Isabela Marcondelli Iani

Estudo fotocatalítico de filmes e pós de TiO_2 e derivados.

Araraquara

2018

Isabela Marcondelli Iani

Estudo fotocatalítico de filmes e pós de TiO_2 e derivados.

Monografia apresentada ao Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para obtenção de grau de Bacharel em Química.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Maria Aparecida Zaghete Bertochi

Coorientador: Dr. Rafael Aparecido Ciola Amoresi

Araraquara

2018

FICHA CATALOGRÁFICA

I11e Iani, Isabela Marcondelli
Estudo fotocatalítico de filmes e pós de TiO_2 e derivados /
Isabela Marcondelli Iani. – Araraquara : [s.n.], 2018
61 f. : il.

Trabalho de conclusão (bacharelado) – Universidade
Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: Maria Aparecida Zaghet Bertochi
Coorientador: Rafael Aparecido Ciola Amoresi

1. Fotocatálise. 2. Dióxido de titânio. 3. Nanotubos.
4. Superfícies (Tecnologia). 5. Fotodegradação. I. Título.

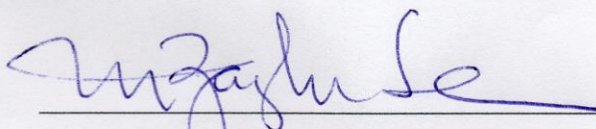
ISABELA MARCONDELLI IANI

Estudo fotocatalítico de filmes e pós de TiO_2 e derivados.

Monografia apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, com parte dos requisitos para obtenção do título de Bacharel em Química.

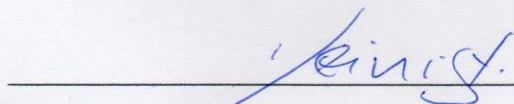
Araraquara, 13 de dezembro de 2018.

BANCA EXAMINADORA



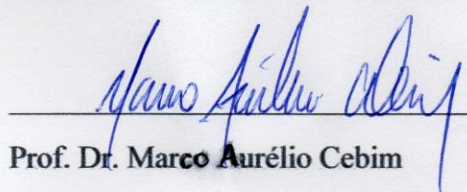
Prof.^a. Dr.^a. Maria Aparecida Zaghe Bertochi

Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Prof. Dr. Leinig Antonio Perazolli

Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Prof. Dr. Marco Aurélio Cebim

Instituto de Química – UNESP, Araraquara

DEDICATÓRIA

Este trabalho é dedicado a todas as pessoas que amo. Entre elas estão principalmente: minha mãe Deise, meu pai Roberto, minha irmã Gabriela e minha cachorra Diana.

Dedico também à memória de meus avós queridos, Ismael e Elza.

AGRADECIMENTOS

Concluindo esta importante etapa de formação profissional, acadêmica e pessoal, faço um levantamento de tudo e todos que me ajudaram a chegar até este ponto. Foram muitas dificuldades encontradas e superadas graças a algumas pessoas que cruzaram meu caminho.

Agradeço primeiramente à minha orientadora Profa. Dra. Maria Aparecida Zaghete pela ótima orientação e oportunidade oferecida de aprender e compreender processos os quais não tive contato durante a grade da graduação, além de poder participar de eventos e congressos. A experiência adquirida durante estes 2 anos e meio em que estive em seu laboratório foi muito engrandecedora pra mim, como profissional, cientista e como pessoa. Espero continuar agregando minha formação cada vez mais com sua sabedoria e ensinamentos.

Agradeço profundamente meu co-orientador Dr. Rafael Ciola, que foi fundamental no meu processo de aprendizado sobre a vida acadêmica e profissional, me orientou brilhantemente e me ajudou em todos os momentos em que precisei me ensinando e auxiliando em procedimentos experimentais, manuseio de equipamentos, tratamento de dados, interpretação e redação dos meus resultados, entre outras experiências. Sempre estive disposto a me dar todo apoio pessoal também, assim como alguns “puxões de orelha” necessários. Muito obrigada por tudo Rafa, sem você esse tempo de iniciação científica teria sido muito mais difícil!

Agradeço também aos colegas de grupo LIEC de Araraquara e São Carlos, Daniele, Glenda, Vinícius, Guilhermina, Ubirajara, Swarup, Eurípedes, Prof. Leining, entre outros pela estrutura, convivência e pelo auxílio que me deram sempre que precisei.

Agradeço ao Instituto de Química pela formação com que terminei este curso de Bacharelado em Química, por toda estrutura oferecida para que isso fosse possível, em especial o departamento de Bioquímica e Tecnologia e seus servidores. Agradeço a todos os professores que passaram pela minha grade, cada um deixando um ensinamento valioso.

Agradeço ao CNPq, Capes e FAPESP pelo apoio financeiro que recebi durante toda minha iniciação científica, e pelo apoio que o laboratório em que permaneci recebe de tais agências. Agradeço LMA-IQ pela disponibilidade de utilização do microscópio eletrônico de varredura.

Agradeço ao grupo PET, no qual permaneci durante quase 2 anos, que deixou minha experiência na graduação mais leve e agradável, e me proporcionou um grande crescimento pessoal com as amizades feitas e experiências de extensão do meu conhecimento adquirido na universidade. Obrigada aos professores José Ernandes e Denise Bevilaqua pela tutoria do grupo no período em passei por ele, e a todos os amigos que fiz durante tal período.

Agradeço os amigos que fiz durante os 4 anos de graduação, os colegas de classe e veteranos que me auxiliaram nessa experiência. Agradeço também minhas amigas de longa data Nathália, Julia e Rafaela, que me apoiaram em todos os momentos e estiveram comigo nas dificuldades e alegrias.

Agradeço por fim, mas principalmente a minha família, meu maior suporte em tudo que realizei, realizo e realizarei. Meu profundo obrigado a minha mãe Deise, meu pai Roberto, minha irmã Gabriela e minha cachorra Diana. Foram eles que me mantiveram em pé para continuar trabalhando em prol de meu futuro. Amo muito vocês!

*“Cada pessoa deve trabalhar para o seu aperfeiçoamento e, ao mesmo tempo,
participar da responsabilidade coletiva por toda a humanidade”*

Marie Curie, 1921.

RESUMO

A fotocatalise tem se mostrado um processo importante na degradação de poluentes orgânicos, a fim de potencializar a atividade fotocatalítica, óxidos semicondutores, são estudados, modificados e testados como fotocatalisadores. Este trabalho teve como objetivo sintetizar e caracterizar materiais eficientes para fotodegradação. Foram desenvolvidos filmes espessos de óxido de titânio anatase (comercial) visando unir a eficiência fotocatalítica do TiO_2 e a praticidade de manuseio na aplicação de filmes (fotocatálise heterogênea) em foto-reatores usados para degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos como fármacos e corantes. Os filmes foram preparados pelo método de “Tape Casting” e sinterizados a 800°C durante 1 hora buscando alta porosidade, resistência mecânica e fase cristalina anatase, com objetivo de obter alta eficiência fotocatalítica. Também foram sintetizadas nanopartículas com morfologia tubular derivadas de TiO_2 , através do método hidrotermal assistido por micro-ondas (HAM). Estas partículas foram identificadas por difração de raios X como uma mistura de titanato de sódio e hidrogênio titanato e mostraram considerável eficiência para aplicação fotocatalítica.

Palavras-chave: Filmes espessos, nanotubos, óxido de titânio, fotocatalise.

ABSTRACT

Photocatalysis has been shown to be an important process in the degradation of organic pollutants, in order to potentiate the photocatalytic activity, semiconductor oxides, are studied, modified and tested as photocatalysts. This work aimed to synthesize and characterize efficient materials for photodegradation. Anatase titanium oxide (commercial) thick films were developed to combine the photocatalytic efficiency of TiO₂ and the practicality of film application (heterogeneous photocatalysis) in photo reactors used for photocatalytic degradation of organic pollutants such as pharmaceuticals and dyes. The films were prepared by the Tape Casting method and sintered at 800 ° C for 1 hour for high porosity, mechanical strength and anatase crystalline phase, in order to obtain high photocatalytic efficiency. Nanoparticles with tubular morphology derived from TiO₂ were also synthesized through the microwave assisted hydrothermal method (HAM). These particles were identified by X-ray diffraction as a mixture of sodium titanate and hydrogen titanate and showed considerable efficiency for photocatalytic application.

Keywords: Thick films, nanotubes, titanium oxide, photocatalysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema representativo do processo fotocatalítico em um semicondutor através das BV e BC.....	16
Figura 2. Estrutura cristalina do TiO ₂ nas fases a) rutilo, b) anatase e c) brookita.....	18
Figura 3. Esquema representativo da mesa de deposição usada na técnica de Tape Casting.....	19
Figura 4. Estruturas dos titatanos a) Na ₂ Ti ₆ O ₁₃ e b) H ₂ Ti ₆ O ₁₃	20
Figura 5. Esquema representativo da formação dos nanotubos de titanato.....	21
Figura 6. Molde utilizado para a prensagem dos filmes a) montado e b) partes que o compõem.....	23
Figura 7. Filmes formados por três retângulos sobrepostos, após prensagem a quente usando 0,5 ton/ 60°C por 10 minutos.....	24
Figura 8. Diagrama representativo do tratamento térmico aplicado aos filmes após a prensagem.....	24
Figura 9. Copos de teflon (XP-1500) vedados dentro do equipamento de micro-ondas.....	25
Figura 10. Esquema representativo do fotorreator utilizado na caracterização fotocatalítica dos a) filmes b) nanotubos.....	28
Figura 11. Curva TG-DTA para degradação térmica da barbotina de TiO ₂	29
Figura 12. Fórmulas estruturais dos componentes orgânicos da barbotina, o a) ácido acrílico, b) álcool polivinílico e c) glicerina.....	30
Figura 13. a) Difrátogramas de raios X para os filmes de TiO ₂ obtidos por Tape Casting, sinterizados a 700°C; 800°C e 900°C por 1h e b) ampliação da região de incidência rutilo.....	31
Figura 14. Difrátogramas de raio X do TiO ₂ na fase a) anatase e b) rutilo.....	32
Figura 15. Imagens obtidas por MEV-FEG da a) superfície e b) transversal do filme de TiO ₂ a verde.....	33
Figura 16. Imagens obtidas por MEV da superfície dos filmes de TiO ₂ sinterizados durante 1 hora a a) 700°C, c) 800°C e e) 900°C, bem como de suas respectivas transversais (b , d e f).....	34
Figura 17. Imagem esquemática de duas partículas de mesmo tamanho em um processo de coalescência. GBD: difusão do contorno de grão - grain boundary diffusion; VDS: difusão do volume da superfície - volume diffusion from the surface of the particle;	

VDV: difusão do interior da partícula - volume diffusion from the interior of the particle; SD: difusão de superfície - surface diffusion; and EC: evaporação e condensação.....	36
Figura 18. Porcentagem de degradação da Rodamina-B ao longo do tempo da fotólise e dos testes fotocatalíticos com os filmes sinterizados a 800°C e 900°C.....	38
Figura 19. Regressão linear da curva de degradação da Rodamina-B.....	38
Figura 20. Espectros de absorção obtidos para todas as alíquotas recolhidas nos 15 primeiros minutos de reação.....	40
Figura 21. Espectros de absorção obtidos para todas as diferentes alíquotas retiradas entre os tempos de 30 e 120 minutos de reação.....	40
Figura 22. Espectros de absorção obtidos para as alíquotas retiradas durante a degradação do diclofenaco potássico.....	41
Figura 23. Esquema de degradação e mineralização da molécula de diclofenaco.....	42
Figura 24. Imagens obtidas por MEV-FEG para as amostras a) TiO ₂ comercial, b) nanotubos lavados com H ₂ O e c) nanotubos lavados com HCl.....	43
Figura 25. Imagens obtidas por TEM para os a) nanotubos lavados com H ₂ O e b) nanotubos lavados com HCl. A inserção na imagem é uma ampliação da figura.....	44
Figura 26. Difratomogramas de raio X dos nanotubos lavados com H ₂ O e HCl.....	45
Figura 27. Esquema representativo da difração segundo o modelo de Bragg, no qual <i>d</i> representa a distância entre os planos atômicos e θ o ângulo de difração.....	46
Figura 28. Espectros Raman dos nanotubos lavados com a) HCl e b) H ₂ O.....	47
Figura 29. a) Espectro de reflectância difusa no UV-Vis e b) Espectro eletrônico por reflectância difusa.....	49
Figura 30. Espectros de emissão fotoluminescente dos nanotubos lavados com H ₂ O e HCl.....	51
Figura 31. Esquema energético do processo de excitação e emissão de um material hipotético.....	52
Figura 32. Espectros de absorbância das alíquotas retiradas durante os testes fotocatalíticos com Rodamina-B em radiação UV dos nanotubos lavados com a) H ₂ O e b) HCl...	53
Figura 33. Porcentagem de fotodegradação de Rodamina-B na radiação UV de cada amostra, de acordo com o tempo de reação percorrido.....	54

Figura 34. Estudo cinético das curvas de fotodegradação dos nanotubos derivados de TiO_2 sob radiação UV.....	54
Figura 35. Espectros de absorbância das alíquotas retiradas durante os testes fotocatalíticos com Rodamina-B em radiação visível dos nanotubos lavados com a) H_2O e b) HCl	55
Figura 36. Porcentagem de fotodegradação de Rodamina-B na radiação visível de cada amostra, de acordo com o tempo de reação percorrido.....	56
Figura 37. Estudo cinético das curvas de fotodegradação dos nanotubos derivados de TiO_2 sob radiação visível.....	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Reagentes usados no preparo dos pós e filmes e suas propriedades físico-químicas..	22
Tabela 2. Etapas de perda de massa relacionadas à degradação térmica da barbotina.....	29
Tabela 3. Valores relativos à superfície de dois dos filmes produzidos obtidos pelo método BET através de ASAP.....	36
Tabela 4. Bandas apresentadas no espectro Raman das amostras lavadas com a) H ₂ O e b) HCl, e suas respectivas atribuições.....	48
Tabela 5. Valores relativos à superfície dos nanotubos sintetizados por HAM obtidos pelo método BET através de ASAP.....	48
Tabela 6. Valores de energia de band gap e seus respectivos comprimentos de onda encontrados para as duas amostras.....	50

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASAP - Adsorção e Dessorção de Nitrogênio

BET – Método de Brunauer, Emmett, Teller

BC – Banda de Condução

BV – Banda de Valência

DRS – Espectroscopia de Reflectância Difusa

DRX – Difractometria de Raios X

EC – Evaporação e condensação

Eg – Energia de gap ou *bandgap*

GBD – Difusão do contorno do grão

HAM – Método Hidrotermal Assistido por Micro-ondas

MEV-FEG – Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo

POA – Processo Oxidativo Avançado

PVA – Álcool polivinílico

SD – Difusão de superfície

TEM – Microscopia Eletrônica de Transmissão

TG/DTA – Termogravimetria/Análise Térmica Diferencial

UV – Ultravioleta

VDS – Difusão do volume da superfície

VDV – Difusão do interior da partícula

SUMÁRIO

1. Introdução.....	15
1.1. Fotocatálise	15
1.2. Filmes Espessos	18
1.3. Nanomateriais Fotocatalisadores	19
2. Objetivos.....	22
2.1. Objetivos Gerais	22
2.2. Objetivos Específicos	22
3. Materiais e Métodos	22
3.1. Materiais	22
3.2. Filmes de TiO ₂	23
3.3. Nanotubos derivados de TiO ₂	25
3.3.1. Síntese dos Nanotubos.....	25
3.3.2. Lavagem dos Nanotubos	26
3.4. Caracterização.....	26
3.4.1. TG/DTA	26
3.4.2. Microscopia de Varredura Eletrônica com Emissão de Campo (MEV-FEG)....	26
3.4.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).....	26
3.4.4. Difratomia de Raios X (DRX)	26
3.4.5. Espectroscopia de Espalhamento Raman	27
3.4.6. Adsorção e Dessorção de Nitrogênio (ASAP)	27
3.4.7. Espectroscopia de Reflectância Difusa no UV-Vis (DRS)	27
3.4.8. Espectroscopia de Fotoluminescência	27
3.4.9. Testes Fotocatalíticos	28
4. Resultados e Discussões	29
4.1. Filmes de TiO ₂	29

4.1.1.	Análise térmica TG/DTA	29
4.1.2.	Difratometria de Raios X (DRX)	30
4.1.3.	Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG)....	32
4.1.4.	Adsorção e Dessorção de Nitrogênio (ASAP)	36
4.1.5.	Testes Fotocatalíticos	37
4.2.	Nanotubos derivados de TiO ₂	43
4.2.1.	Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG)....	43
4.2.2.	Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).....	44
4.2.3.	Difração de Raios X (DRX)	44
4.2.4.	Espectroscopia de Espalhamento Raman	46
4.2.5.	Adsorção e Dessorção de Nitrogênio (ASAP)	48
4.2.6.	Espectroscopia de Reflectância Difusa no UV-Vis (DRS)	49
4.2.7.	Espectroscopia de Fotoluminescência	51
4.2.8.	Testes Fotocatalíticos	53
5.	Conclusões.....	57
6.	Referências	57

1. Introdução

Nos últimos anos pesquisas em materiais funcionais têm crescido devido ao aumento da demanda por tecnologias de dispositivos mais eficientes, reprodutivos, econômicos e ambientalmente corretos. Neste sentido, diversos estudos têm sido realizados, particularmente o desenvolvimento de materiais semicondutores. Estes materiais atuam em dispositivos ópticos, eletrônicos e com aplicações ambientais. Na área ambiental considera-se que os níveis de poluição vêm aumentando com concentrações mensuráveis dos mais diversos micropoluentes^(1,2), como por exemplo, corantes têxteis^(1,2) e fármacos anti-inflamatórios não esteroides como Ibuprofeno, Naproxeno, Ácido Acetil Salicílico e Diclofenaco que são presenças notórias em grandes quantidades no meio hídrico^(1,2). Dentre estes poluentes o diclofenaco, consumido globalmente, é o mais persistente fármaco ativo presente no ciclo da água⁽³⁾, e apesar de não se apresentar como composto perigoso, não é biodegradável⁽⁴⁾. Muito utilizada em tingimentos em indústrias têxteis e de alimentos para animais, como traçador fluorescente em água e na produção de cartuchos de impressoras a jato e a laser⁽⁵⁾, a Rodamina-B é um corante catiônico muito solúvel em água e carcinogênico que tem impacto muito negativo em ecossistemas aquáticos, atingindo principalmente larvas de moluscos e algas⁽⁶⁾. Uma importante alternativa para a descontaminação desses poluentes orgânicos, drogas e corantes, presentes nas águas seria por meio da fotodegradação.

1.1. Fotocatálise

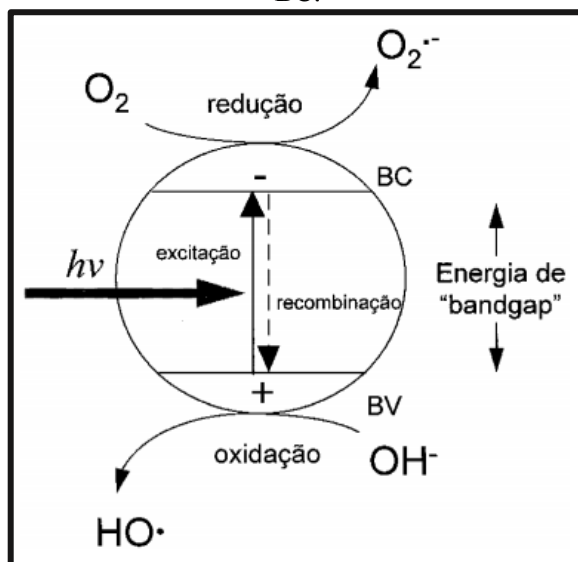
A fotodegradação supracitada ocorre por meio da fotocatálise. Esta consiste no aumento da velocidade de uma fotorreação através da ação de um catalisador. Trata-se de um tipo de Processo Oxidativo Avançado (POA), que se baseia na formação de radicais livres. Os mais comuns radicais livres gerados são o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) e o radical superóxido (O_2^-), que por serem agentes altamente oxidantes, promovem a mineralização dos poluentes orgânicos a formas inócuas, como CO_2 e H_2O ⁽⁷⁾.

Quando o catalisador utilizado se encontra no estado sólido e não dissociado como uma solução, a fotocatálise é do tipo heterogênea. No qual o catalisador é um óxido inorgânico semicondutor. Material que apresenta características eletrônicas intrínsecas, como a energia proibida entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC), comumente conhecida por energia de gap ou do inglês *bandgap* (Eg). Quando o material absorve energia, nesse caso

na forma de luz, um elétron é excitado, havendo uma transição eletrônica. O elétron é excitado da BV, onde forma-se um buraco eletrônico h^+ , para a BC, gerando um elétron livre (e^-), conforme ilustrado na Figura 1. A quantidade de energia necessária para que ocorra essa transição está relacionada a energia de gap.

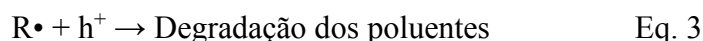
Dessa forma, a absorção da energia em forma de fótons ($h\nu$) proporciona a formação de sítios oxidantes na superfície do semiconductor, que na presença de água e oxigênio geram os radicais. No qual tanto a lacuna como o elétron podem ser usados no processo de geração de radicais, que por sua vez desencadeiam reações de degradação dos compostos orgânicos. A Figura 1 ilustra o mecanismo de produção dos radicais.

Figura 1. Esquema representativo do processo fotocatalítico em um semiconductor através das BV e BC.



Fonte: Adaptado de Nogueira et al. (1998)⁽⁸⁾.

Observa-se na imagem da Figura 1 as duas bandas e o par elétron (e^-) e buraco (h^+) formados com a absorção de radiação. Nota-se que a água reage com o buraco h^+ para formar o radical hidroxila, conforme descrito na Equação 1. Este reage com os compostos orgânicos para formar radicais a partir dos mesmos, como mostrado pela Equação 2, levando a degradação total da molécula através da reação desses com o buraco h^+ para formar novos produtos, o que é representado pela Equação 3⁽⁹⁾.



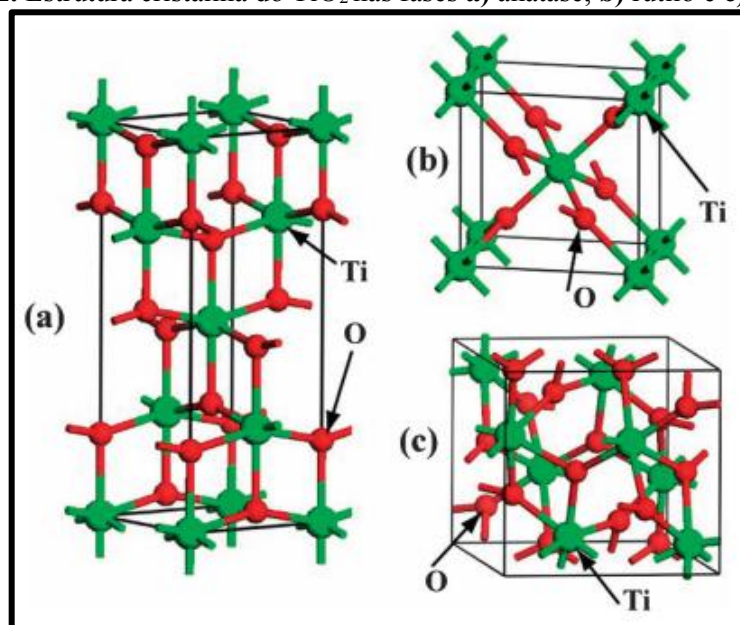
O estudo do mecanismo de degradação dos poluentes orgânicos também oferece vantagens para a otimização do processo fotocatalítico. Em razão da massificação do uso de micropoluentes como fármacos e corantes, e da baixa eficiência dos sistemas convencionais de tratamento de esgoto, há a contaminação de águas superficiais e subterrâneas, e por essa razão sua mineralização e fontes de poluição são estudadas. Na literatura, é possível encontrar trabalhos de pesquisa da degradação fotocatalítica de soluções aquosas de fármacos como diclofenaco, sulfametoxazol e trimetoprima ⁽¹⁰⁾, bem como de soluções aquosas de alguns corantes, como rodamina-B, azul de metileno e vermelho de metila^(9,11). Analisa-se também os diferentes mecanismos de degradação fotocatalítica das referidas substâncias de acordo com o catalisador utilizado, uma vez que diferentes materiais podem promover diferentes interações e reações de degradação.

Dentre os vários semicondutores fotocatalíticos o mais utilizado é o TiO₂, pois apresenta algumas características favoráveis a seu uso, como baixa toxicidade, insolubilidade em água, fotoestabilidade, e estabilidade química em uma grande faixa de pH. Além disso, o material apresenta baixo custo comparado a metais raramente encontrados na natureza. E vantagem na possibilidade de ativação de sua propriedade fotocatalítica pela luz solar ⁽⁷⁾. Dessa maneira, dependendo de sua conformação estrutural é usado em múltiplas aplicações incluindo tintas, protetores solares, células solares, agentes antibacterianos, biossensores, sensores e fotocatalisadores⁽¹²⁾.

Estruturalmente cristaliza-se na fase tetragonal rutilo, representada pela Figura 2b, que possui *bandgap* 2,8 eV⁽¹³⁾. Através de mudanças no processamento térmico, o TiO₂ também pode se estabilizar na fase tetragonal anatase (Figura 2a) de energia de gap igual a 3,2 eV⁽¹³⁾, e ainda na fase ortorrômbica brookita, representada na Figura 2c. Para aplicações fotocatalíticas, a fase anatase é a mais importante por possuir maior tempo de recombinação do par elétron/buraco quando comparada às outras duas fases do TiO₂, o que lhe permite maior desempenho em processos que envolvem transferências eletrônicas em reações de redução/oxidação em sua superfície^(14, 15, 16). Cada fase cristalina apresentada possui diferentes

propriedades eletrônicas, estruturais e diferentes ordens de estabilidade, as quais dependem da direção e exposição dos átomos superficiais.

Figura 2. Estrutura cristalina do TiO_2 nas fases **a)** anatase, **b)** rutilo e **c)** brookita.



Fonte: Adaptado de Zhang et al. (2014)⁽¹³⁾.

A condição ou método de síntese utilizado afetam a eficiência do fotocatalisador, uma vez que determinam a estrutura cristalina, morfologia e aglomerados das partículas⁽¹⁶⁾. Características que proporcionam mudanças na superficial de contato e, portanto, alteram a atividade fotocatalítica, já que a fotocatalise ocorre por reações na superfície dos materiais.

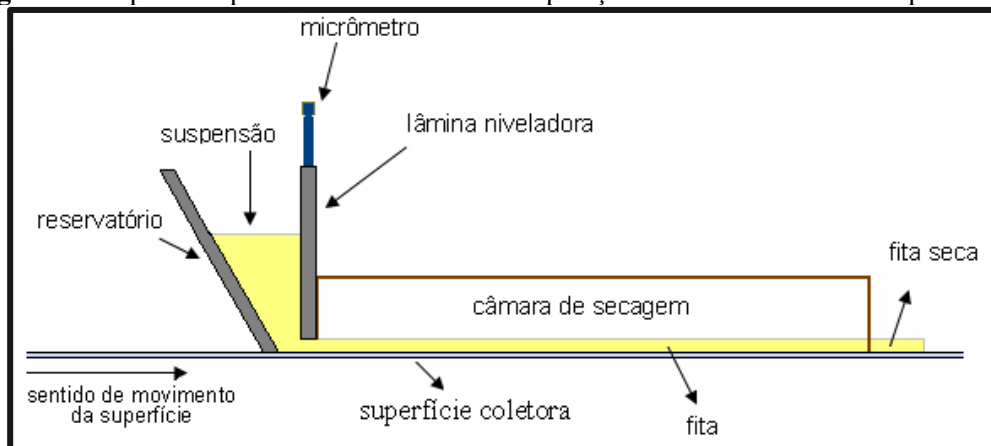
1.2. Filmes Espessos

O TiO_2 na forma particulada se mostra mais efetivo na degradação em razão da sua maior área superficial, comparado ao TiO_2 na forma de filmes. Contudo o processo necessário para separar o pó após a fotodecomposição somado à dificuldade na limpeza e reciclagem do material decorrente da irreversível adsorção de alguns compostos que impregnam as partículas, inviabilizam seu uso. Neste quesito os filmes se mostram uma alternativa fácil e prática no procedimento após a degradação ⁽¹⁷⁾.

Para obtenção dos filmes, várias técnicas podem ser utilizadas como dip-coating, spin-coating, ou através de Tape Casting. A técnica de Tape Casting consiste na preparação de uma

barbotina (suspensão argilosa) do pó cerâmico, que é construída através do uso de solvente, os aditivos dispersante, ligante e plastificante, além do pó. Os três aditivos usados são necessários para manter a estabilidade na barbotina e até mesmo para aumentar sua resistência mecânica^(18,19). A suspensão é depositada em uma mesa específica, de forma que a espessura do filme seja controlada por uma lâmina niveladora, como mostrado na Figura 3.

Figura 3. Esquema representativo da mesa de deposição usada na técnica de Tape Casting.



Fonte: Adaptado de Dias et al. (2008) ⁽²⁰⁾.

O solvente é evaporado, resultando em um filme flexível sobre a superfície coletora, que pode ser facilmente removido, cortado e prensado para posterior tratamento térmico. Tal tratamento acontece por aquecimento lento ao ar em temperaturas relativamente baixas (<500°C) para eliminação dos componentes orgânicos de modo que sua taxa de evaporação seja controlada a fim de evitar bolhas de vapor dentro do filme antes de cristalizar, que pode levar a formação de trincas e comprometer a resistência mecânica do filme. Esta técnica possibilita a obtenção de filmes espessos com cristalinidade controlada e de alta porosidade através do processo de sinterização a altas temperaturas, o que é favorável a atividade fotocatalítica por ter maior área superficial comparado a filmes finos^(18,19).

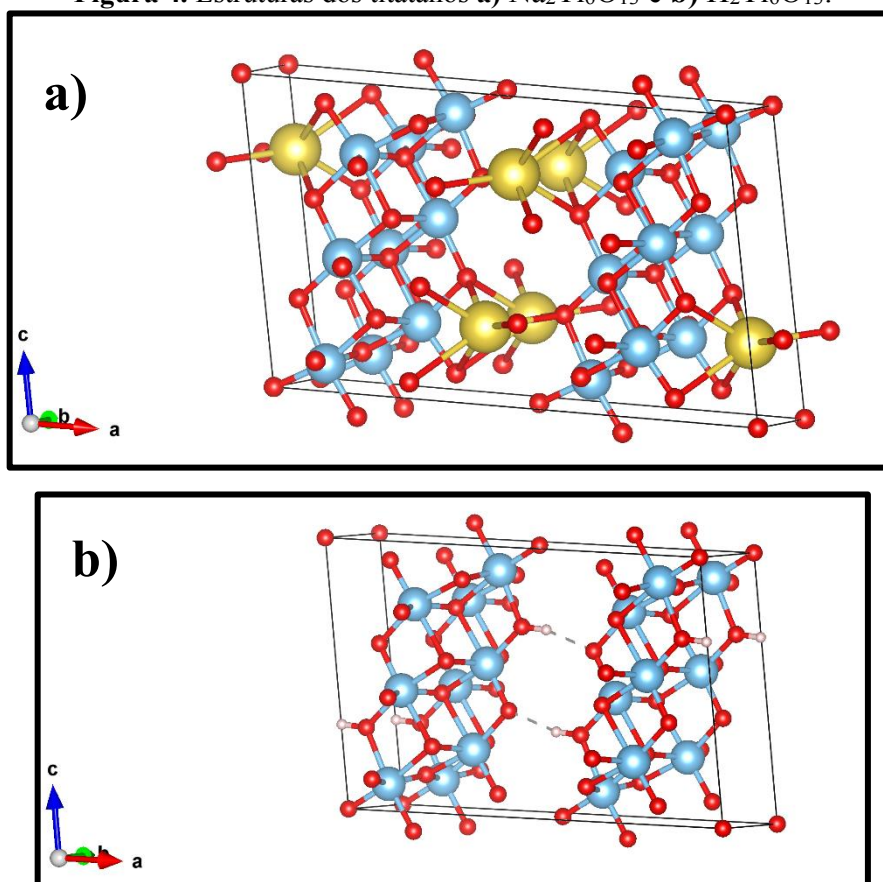
1.3. Nanomateriais Fotocatalisadores

Apesar dos filmes apresentarem vantagens para a fotocatalise com relação à reutilização, os materiais particulados podem apresentar características peculiares como a alteração da superfície a que são expostas para o meio reacional^(21,22). Exemplos dessa relação são nanoestruturas unidimensionais que apresentam alto desempenho fotocatalítico, uma vez que o processo da fotocatalise ocorre na região superficial do catalisador. Tais estruturas possuem o

menor recombinação de cargas (e^-/h^+) e consequentemente maior tempo de vida dos sítios ativos para a fotodegradação⁽²³⁾.

Além dos nanomateriais formados puramente de TiO_2 nas fases anatase ou rutilo, uma nova classe de nanoestruturas obtidas a partir do TiO_2 , os titanatos que possuem estruturas em camadas, vem sendo estudadas nos últimos anos, desde que foi reportada por Kasuga et al.^(24, 25). Alguns exemplos de titanatos que possuem interessantes propriedades são $Na_2Ti_6O_{13}$, na Figura 4a, e $H_2Ti_6O_{13}$ na Figura 4b.

Figura 4. Estruturas dos titanatos **a)** $Na_2Ti_6O_{13}$ e **b)** $H_2Ti_6O_{13}$.



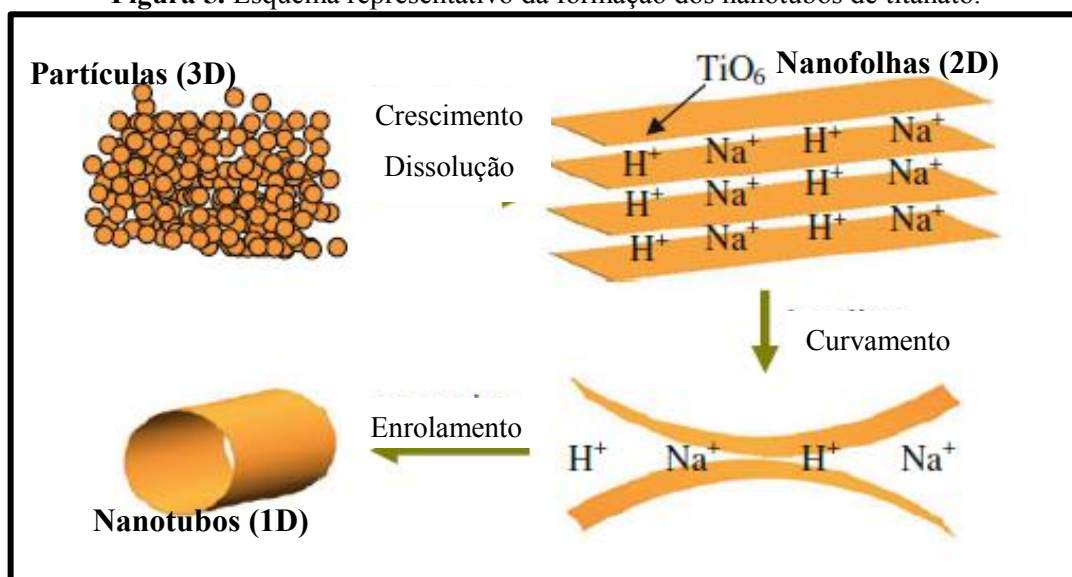
Fonte: Produzido a partir do programa Vesta⁽²⁶⁾.

Um dos métodos utilizados para a síntese de nanoestruturas unidimensionais, nanotubos, é a Síntese Hidrotermal assistida por Micro-ondas (HAM), que apresenta vantagens por utilizar temperaturas relativamente baixa, curto tempo de reação (10-180 min)^(27,28), melhorando assim a relação custo-efetividade do processamento e permitindo estudar a cinética de crescimento da partícula. Neste método, são vários os parâmetros que podem influenciar no crescimento, organização e forma (morfologia) das nanopartículas, como o solvente, pH, concentração, temperatura, tempo, e reagentes direcionadores de crescimento. Com relação aos nanotubos

derivados de TiO_2 , há na literatura alguns estudos relacionados ao mecanismo de formação em soluções básicas, envolvendo a reação entre o TiO_2 e íons hidróxidos de uma solução de NaOH . Liu et al. ⁽²⁹⁾ propõe que nesse processo, íons Ti^{4+} são liberados da estrutura precursora, e a concentração das espécies TiO_3^{2-} , $\text{TiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$ e $\text{Ti}_n\text{O}_{2n+m}^{2m-}$ cresce proporcionalmente sob alta temperatura e pressão. Lâminas compostas por octaedros de TiO_6 são formadas, que compartilham as arestas uns com os outros. Enquanto isso, algumas ligações Ti-O-Ti são quebradas e formam-se ligações Ti-O-Na com os íons Na^+ presentes no meio, de forma que se inicia a nucleação de titanato de sódio ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) na borda de partículas não dissolvidas, crescendo em estruturas lamelares.

O titanato de sódio formado possui uma interação forte dos íons Na^+ inseridos na rede com os octaedros de TiO_6 da estrutura anatase. Nanofolhas são formadas com estes octaedros, contendo os íons Na^+ e H^+ intercalando as camadas. Conforme o andamento da síntese, a concentração desses íons aumenta entre as camadas e torna esta estrutura lamelar instável, favorecendo o “enrolamento” da estrutura e a formação de nanotubos. O processo descrito encontra-se representado na Figura 5, que evidencia a transição entre sistemas tridimensional, bidimensional e unidimensional.

Figura 5. Esquema representativo da formação dos nanotubos de titanato.



Fonte: Traduzido e adaptado de Liu et al. (2012) ⁽²⁹⁾.

Dependendo dos parâmetros utilizados no procedimento de síntese, alguns defeitos na estrutura formada podem surgir. Podem ser formadas algumas vacâncias de oxigênio, que são importantes no mecanismo de condução eletrônica dos semicondutores, já que são responsáveis

por evitar que os elétrons, excitados à banda de condução, se recombinem com o buraco na banda de valência^(30,31). Tais defeitos estruturais levam à formação de níveis intermediários do band gap, levando a uma distribuição não homogênea de cargas que permite o aprisionamento de elétrons em alguns centros e reduzindo a energia de band gap^(32,33).

2. Objetivos

2.1. Objetivos Gerais

Baseando-se nesse contexto, o presente trabalho procurou desenvolver fotocatalisadores de óxido de titânio na forma de filmes espessos e nanotubos derivados de óxido de titânio.

2.2. Objetivos Específicos

Obter os filmes espessos pelo método “Tape Casting”, de forma que possuíssem resistência mecânica suficiente para a aplicação em fotorreatores, e nanotubos através do Método Hidrotermal Assistido por Micro-ondas (HAM), caracterizados quanto à morfologia, estrutura cristalina e eletrônica, porosidade, área superficial e atividade fotocatalítica com relação a corantes e fármacos.

3. Materiais e Métodos

3.1. Materiais

Os reagentes utilizados estão listados na Tabela 1, de acordo com as marcas e purezas utilizadas.

Tabela 1. Reagentes usados no preparo dos pós e filmes e suas propriedades físico-químicas.

Reagente	Massa Molar (g.mol ⁻¹)	Pureza (%)	Marca	Código
TiO ₂	79,86	98,0	Vetec	267
PVA	44,0	99,6	Vetec	476
Glicerina P.A.	92,09	99,5	Cromoline	-
Ácido acrílico	72,05	99,0	Aldrich	79-10-7
NaOH	40,00	97,0	Neon	03566
HCl	36,46	37,0	Hexis	QHA-004
Rodamina-B	479,00	-	Synth	R1002.01.AD
H ₂ O deionizada	18,01	-	-	-

Fonte: Elaborado pela autora.

3.2. Filmes de TiO₂

A preparação dos filmes foi realizada através do método Tape Casting. A barbotina foi preparada em um béquer adicionando 100 mL de água, que foi mantida sob agitação e aquecimento de 85°C. Em seguida, adicionou-se 4,0 g álcool polivinílico (PVA), 12 gotas de ácido acrílico e 80 gotas de glicerina, que atuam como ligante, dispersante e plastificante respectivamente, na suspensão. Para a dissolução completa dos reagentes adicionados ajustou-se o pH para 10 com adição de NH₄OH. Após completa dissolução foi adicionado o pó de TiO₂ comercial. A suspensão formada permaneceu a 85°C durante 1 hora. Após esse período a temperatura da barbotina foi reduzida para 70°C e deixada sob agitação por aproximadamente 16 horas, até o momento em que a mesma atingiu a viscosidade ideal para a deposição, semelhante a uma pasta.

Utilizando um substrato de politereftalato de etileno e um molde com uma lâmina niveladora que determinou a espessura de 170 µm, a suspensão foi depositada na mesa de Tape Casting a uma velocidade de 0,6 cm/s e em ar sintético a 10 Psi. Após a secagem completa da fita polimérica, esta foi removida facilmente do substrato e cortada em retângulos de 0,9 cm x 1,9 cm. Três retângulos recortados foram colocados dentro do molde apresentado na Figura 6, e prensados com pressão de 0,5 ton/ 60°C por 10 minutos. Obteve-se então, retângulos mais espessos, representados pela Figura 7.

Figura 6. Molde utilizado para a prensagem dos filmes **a)** montado e **b)** partes que o compõem.



Fonte: Elaborado pela autora.

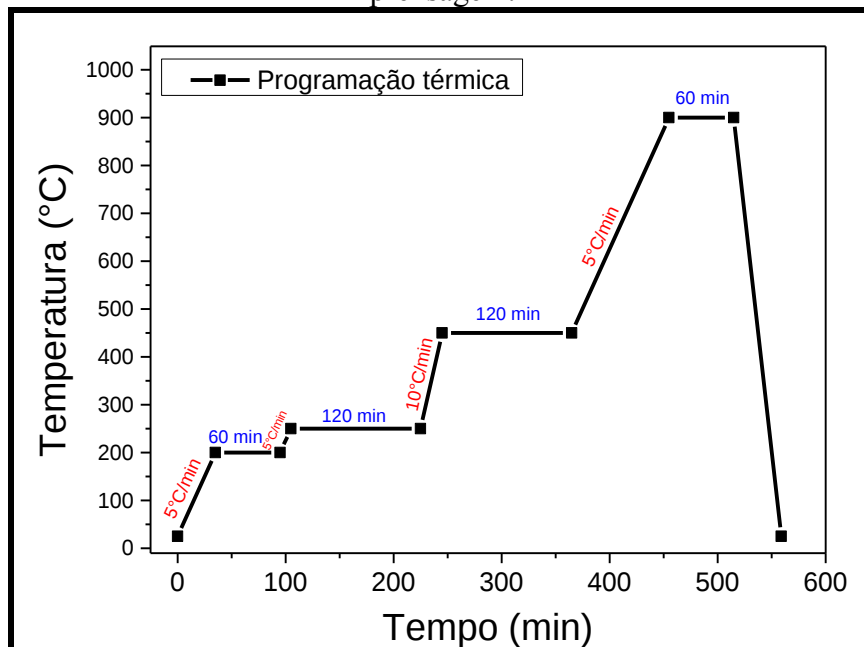
Figura 7. Filmes formados por três retângulos sobrepostos, após prensagem a quente usando 0,5 ton/ 60°C por 10 minutos.



Fonte: Elaborado pela autora.

Os filmes obtidos foram submetidos a tratamento térmico em forno tipo mufla conforme rampa representada no esquema da Figura 8, e sinterizados a 700°C (T-701), 800°C (T-801) e 900°C (T-901) durante 1 hora para avaliar a resistência mecânica e estrutura cristalina dos filmes.

Figura 8. Diagrama representativo do tratamento térmico aplicado aos filmes após a prensagem.



Fonte: Elaborado pela autora.

3.3. Nanotubos derivados de TiO_2

3.3.1. Síntese dos Nanotubos

Para a síntese de tubos manométricos a partir de TiO_2 comercial de fase anatase, utilizou-se o método de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas (HAM) ⁽³⁴⁾. O procedimento foi realizado através de uma suspensão com 0,4286 g de TiO_2 particulado disperso em 50 mL de solução aquosa de NaOH 10 M ^(34, 35), submetida ao tratamento dentro do copo de teflon (XP-1500), com os frascos adequadamente fechados e levados ao digestor micro-ondas da marca CEM-Corp, modelo MARS-5, conforme mostrado na Figura 9. O equipamento trabalhou em frequência de 2,45 GHz e potência de 450 W. A temperatura de síntese foi fixada a 180°C e pressão máxima de 148 psi, com tempo de aquecimento de 20 minutos e tempo de síntese de 1 hora, parâmetros estabelecidos com base nos melhores resultados obtidos pelo trabalho realizado previamente pelo grupo⁽³⁵⁾.

Figura 9. Copos de teflon (XP-1500) vedados dentro do equipamento de micro-ondas.



Fonte: Elaborado pela autora.

3.3.2. Lavagem dos Nanotubos

Os pós alcalinos obtidos foram submetidos a dois tipos de lavagens:

- Sucessivas lavagens com água deionizada até alcançar o pH neutro, ou seja, gradativamente diminuindo o pH inicial de 14 para 7. Para essa amostra foi dado o nome de NT H₂O.
- Alternando lavagens com água destilada e uma solução 0,1 M de HCl, até que o pH neutro seja alcançado. Resultando na amostra NT HCl.

Após o final das lavagens, uma última lavagem com etanol foi realizada para as duas amostras e os pós foram colocados para secar a temperatura ambiente.

3.4. Caracterização

3.4.1. TG/DTA

A análise térmica feitas foi feita através das curvas TG/DTA obtidas simultaneamente com o emprego do termoanalisador STA 409 da NETZSCH Thermische Analyse, capaz de operar da temperatura ambiente até 1500 °C.

3.4.2. Microscopia de Varredura Eletrônica com Emissão de Campo (MEV-FEG)

A morfologia foi analisada através de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) em equipamento de FEG-MEV JEOL® modelo 7500F, utilizando detectores de elétrons secundários, permitindo obter imagens de alta resolução da superfície das amostras, possibilitando verificar a morfologia das partículas.

3.4.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

Análise de microscopia eletrônica de transmissão (MET) permitirá identificar os planos cristalinos dos contornos de grãos e que fazem fronteira na região de interface. Também possibilitará o entendimento das tensões, defeitos e possíveis formação de fases intermediárias presentes na região de interface.

3.4.4. Difractometria de Raios X (DRX)

A cristalinidade foi avaliada através de Difractometria de raios X (DRX) através do difratômetro Rigaku®, modelo RINT2000, com varredura angular em 2θ de 20 a 80°, radiação

K α de cobre. Os difratogramas obtidos foram analisados e comparados com as fichas padrões JCPDS-ICDD (Joint committee on powder diffraction standards - International center for diffraction data) utilizando-se do *software Search Math*[®].

3.4.5. Espectroscopia de Espalhamento Raman

Para determinar os modos vibracionais e obter informação a curto alcance das estruturas utilizou-se a espectroscopia de espalhamento Raman em espectrômetro modelo Lab RAM HR da Horiba Jobin Yvon, com laser de 632,8 nm, obtendo espectros de espalhamento de 50 a 1000 cm⁻¹.

3.4.6. Adsorção e Dessorção de Nitrogênio (ASAP)

A porosidade e área específica foram avaliadas por um medidor de superfície específica ASAP da marca Micrometrics, por isothermas de adsorção, utilizando o método de Brunauer, Emmett, Teller (BET).

3.4.7. Espectroscopia de Reflectância Difusa no UV-Vis (DRS)

Caracterizações fotônicas, obtendo a energia de gap das amostras, foram feitas através de medidas de reflectância difusa em Espectrofotômetro de absorção na região UV/Vis/NIR com esfera integradora de 150 mm de diâmetro com detectores InGaAs (NIR e PMT (UV/Vis), operando na faixa espectral de 250 a 2500 nm em modo de reflectância difusa e transmitância, no modelo Lambda 1050 da Perkin Elmer.

3.4.8. Espectroscopia de Fotoluminescência

A fim de explorar as transições eletrônicas e investigar a natureza dos defeitos dentro dos materiais realizou-se análises de espectros fotoluminescentes obtidos através da excitação por um laser de 355 nm acoplado em uma fibra óptica modo mono, com o feixe focado na amostra por uma lente esférica de foco 1,6 mm e abertura numérica 0,64. Filtros de densidade neutra foram utilizados para controlar a potência do laser. A luminescência foi colimada pela mesma lente e projetada em uma fibra óptica multimodo de 50 μ m. O feixe de laser retro-espalhado foi bloqueado com uso de um filtro “edge”, e a luminescência dispersada por uma grade de difração de 150 linhas /mm contida dentro de um espectrômetro de 75 cm (Andor/Shamrock) e detectada por um detector de Silício do tipo dispositivo de carga acoplada (Andor/Idus). A resolução espectral do conjunto é de 0,44 nm.

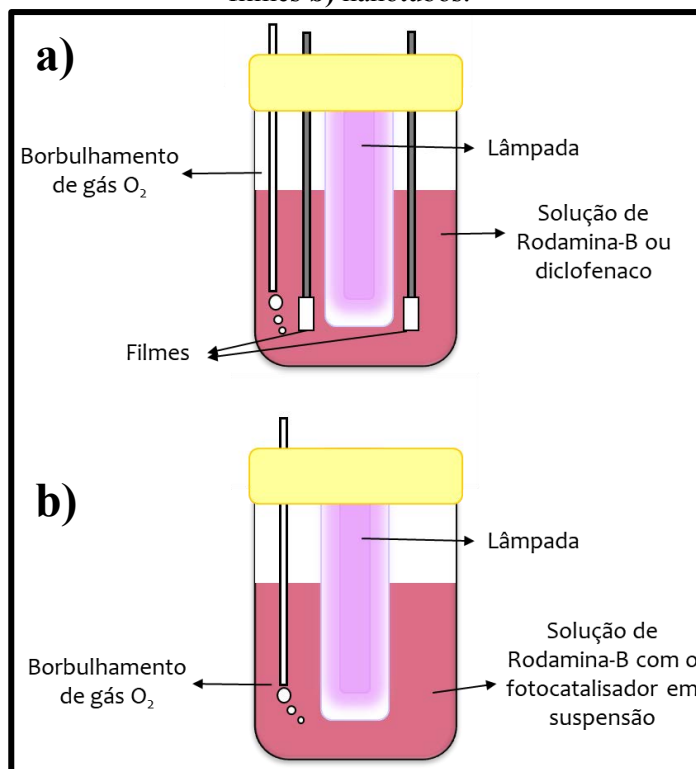
3.4.9. Testes Fotocatalíticos

Os testes fotocatalíticos com os filmes foram realizados em fotorreator, representado pela Figura 10a, mantido a temperatura de 28 °C, sob borbulhamento de oxigênio ($10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) e irradiação de luz UV ($\lambda = 254 \text{ nm}$) oriunda de uma lâmpada Osram® Puritec HNS 2G7, 11 W. Duas soluções foram utilizadas para tais testes fotocatalíticos: solução de Rodamina-B com concentração de $0,01 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ e solução de diclofenaco potássico com concentração de $1,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, utilizando 6 filmes de massa aproximada de 0,25.

A atividade fotocatalítica dos nanotubos foi estudada através de testes feitos em fotorreator, representado pela Figura 10b, em condições de temperatura e borbulhamento de oxigênio similares às descritas anteriormente, sob duas condições de radiação: luz UV, com lâmpada descrita anteriormente, e luz de espectro visível oriunda de lâmpada comercial Philips TL-D, 11 W. Os testes foram realizados em solução de Rodamina-B com concentração de $0,01 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ com 70 mg de nanotubos em suspensão.

Em todos os testes, alíquotas da solução exposta a ação fotocatalítica foram retiradas de tempos em tempos e analisadas por caracterização em espectrofotômetro de absorção na região do UV-Visível Lambda 1050 da Perkin Elmer.

Figura 10. Esquema representativo do fotorreator utilizado na caracterização fotocatalítica dos **a)** filmes **b)** nanotubos.



Fonte: Elaborado pela autora.

4. Resultados e Discussões

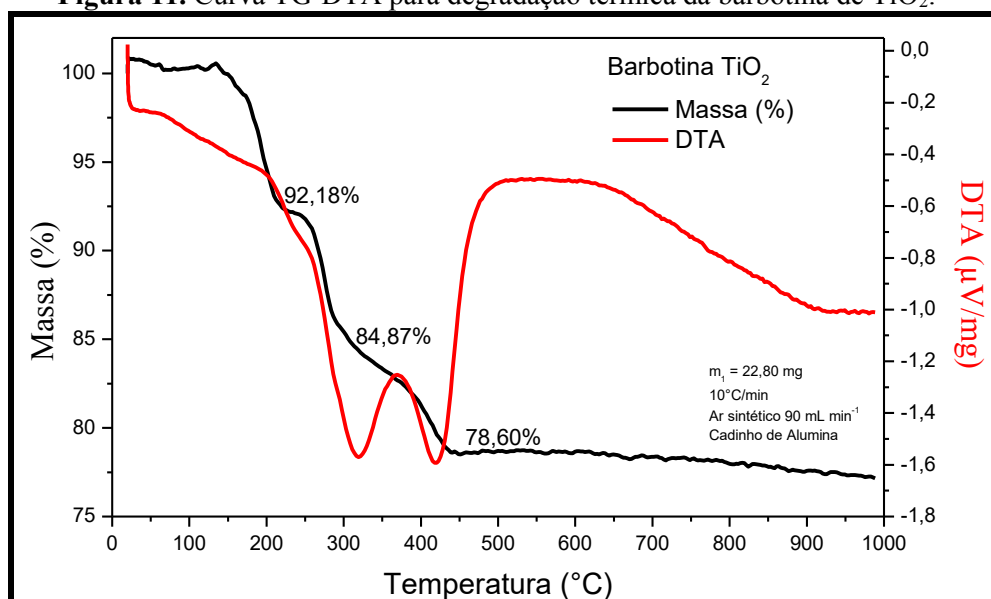
4.1. Filmes de TiO₂

Os filmes espessos de TiO₂ puro obtidos pelo método Tape Casting foram analisados e caracterizados quanto à sua cristalinidade, morfologia, área superficial e atividade fotocatalítica.

4.1.1. Análise térmica TG/DTA

O comportamento térmico da barbotina de TiO₂ preparada para a deposição dos filmes por Tape Casting encontra-se apresentado na Figura 11. A curva TG apresenta três etapas de perdas de massa nas temperaturas na faixa de 200°C, 310°C e 450°C, relacionadas com a degradação térmica da barbotina, conforme registrado na Tabela 2.

Figura 11. Curva TG-DTA para degradação térmica da barbotina de TiO₂.



Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 2. Etapas de perda de massa relacionadas à degradação térmica da barbotina.

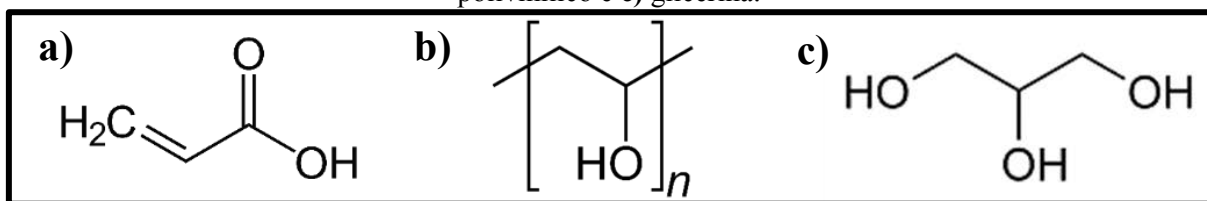
Etapa	Temperatura	Perda de massa
1	200 °C	100% - 92,18% = 7,82%
2	310°C	92,18% - 84,87% = 7,31%
3	450°C	84,87% - 78,60% = 6,21%

Fonte: Elaborado pela própria autora.

A primeira etapa com perda de 7,82% está relacionada a volatilização de solventes residuais na barbotina como a água, que entra em ebulição a 100°C, e a degradação de compostos como o ácido acrílico, representado na Figura 11a, que apresenta ponto de ebulição a 141°C.

A segunda etapa de perda 7,31% está relacionada à decomposição térmica de compostos de maior massa representados pelas Figuras 12b e c, como o PVA e glicerina que apresentam pontos de ebulição em 228°C e 290°C respectivamente. A última etapa com perda de 6,21% de massa é atribuída à degradação de compostos orgânicos ligados as partículas do óxido, eliminados em forma de dióxido de carbono, CO₂. A curva DTA apresenta um largo e acentuado pico endotérmico entre 280°C e 350°C que pode ser atribuído à combustão do PVA e glicerina, outro pico entre 380°C e 440°C relativo a combustão de outros compostos que ainda permaneciam nas amostras.

Figura 12. Fórmulas estruturais dos componentes orgânicos da barbotina, o **a)** ácido acrílico, **b)** álcool polivinílico e **c)** glicerina.



Fonte: Elaborado pela autora.

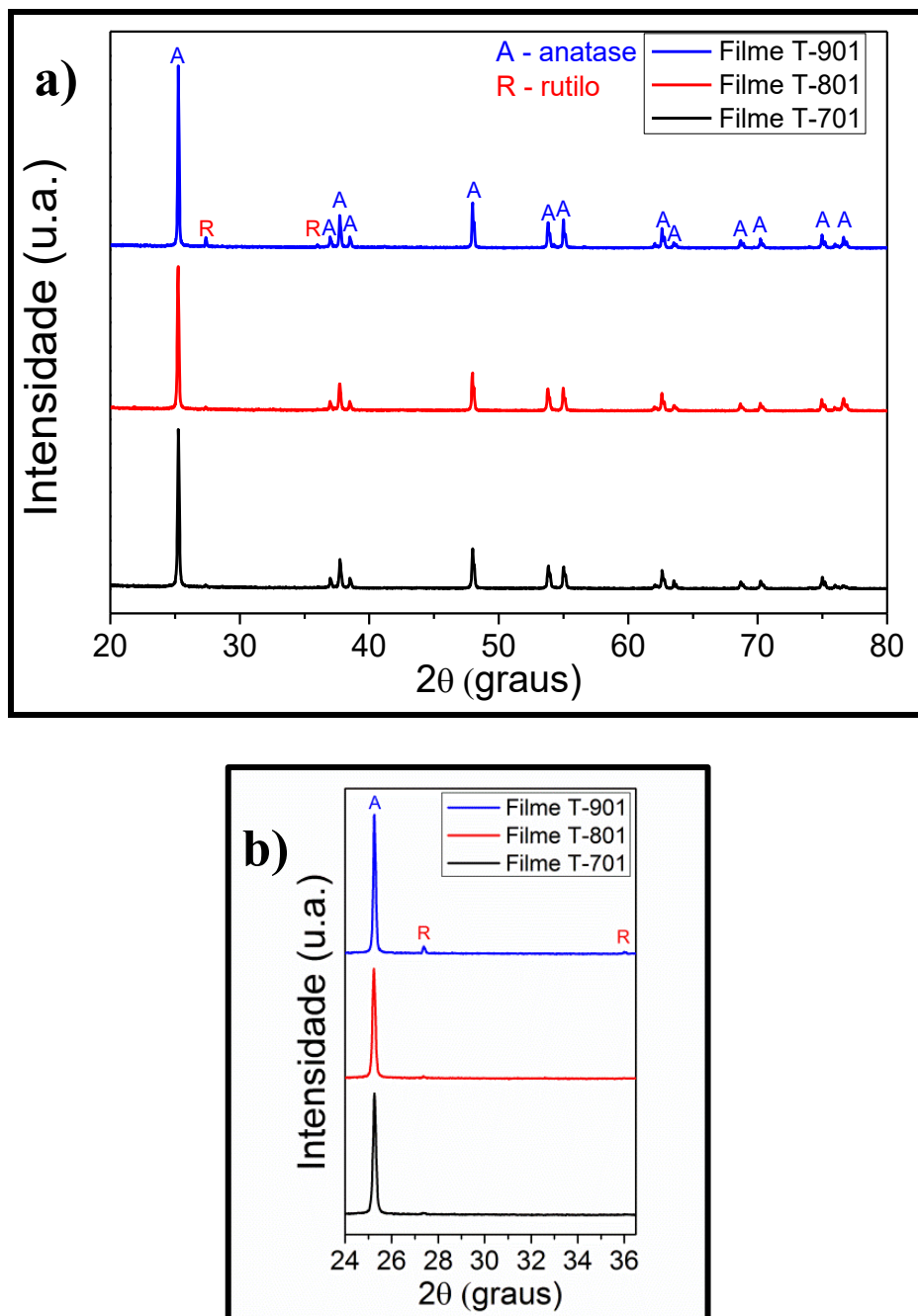
A partir dos resultados termogravimétricos foram estabelecidas as temperaturas de tratamento térmico dos filmes descritas na Figura 8 (seção 3.1) a fim de promover a degradação dos compostos orgânicos presentes na barbotina de modo adequado à estrutura do filme.

4.1.2. Difractometria de Raios X (DRX)

A partir dos resultados termogravimétricos descritos em 4.1.1, foram estabelecidas as temperaturas de tratamento térmico de degradação orgânica e sinterização dos filmes. A cristalinidade dos filmes sinterizados entre 700°C e 900°C foi avaliada por difratometria de raios X, representados pela Figura 13a. Comparando os difratogramas com a base de dados do software Search-Match, observa-se a predominância de fase anatase representada pela Figura 14a, de sistema tetragonal, grupo espacial I4₁/amd (nº141) do caderno 21-1272 em todos os filmes, pois os picos presentes em seus difratogramas coincidem com os picos de tal fase. Porém, há incidência da fase tetragonal rutilo representada pela Figura 14b, de grupo espacial P4₁/mm (nº136) do caderno 21-1276 da base de dados consultada, identificado pelos picos

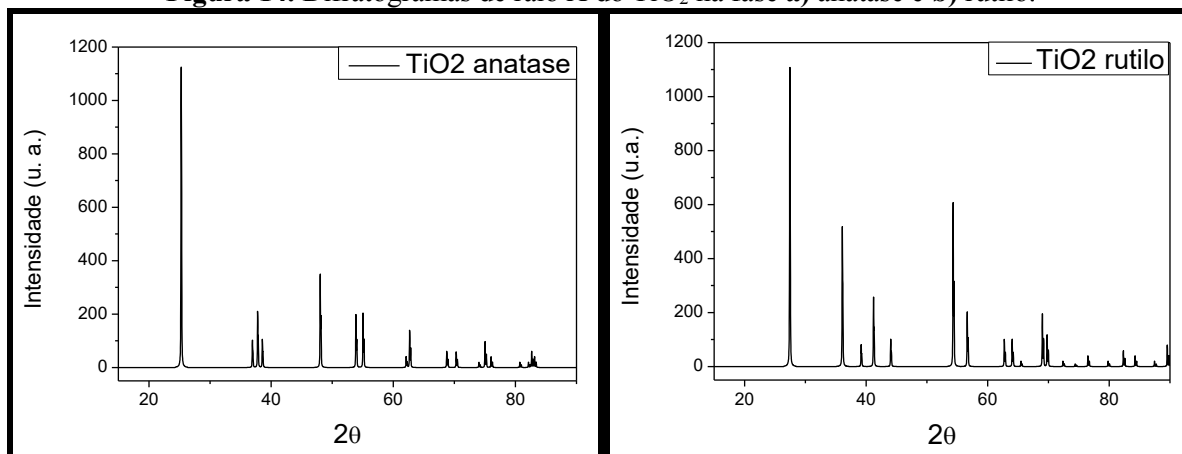
em 2θ igual a $27,4^\circ$ e $36,22^\circ$ no filme sinterizado a 900°C . Há indícios de picos principais da fase rutilo no filme sinterizado a 800°C , porém com menor intensidade, como observado pela ampliação na Figura 13b. Observa-se que a incidência da fase rutilo aumentou conforme aumentou-se a temperatura de sinterização.

Figura 13. a) Difratogramas de raios X para os filmes de TiO_2 obtidos por Tape Casting, sinterizados a 700°C ; 800°C e 900°C por 1h e b) ampliação da região de incidência rutilo.



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 14. Difratogramas de raio X do TiO_2 na fase **a)** anatase e **b)** rutilo.



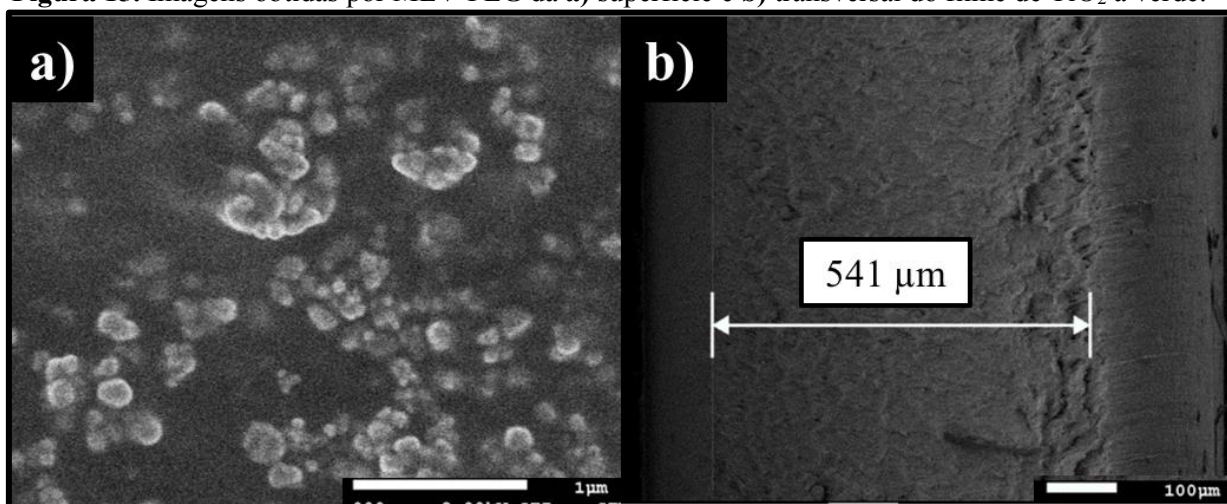
Fonte: Base de dados do software Search-Match, cadernos 21-1272 e 21-1276.

Na literatura, discute-se a estabilidade de cada fase cristalina de acordo com as condições de preparo dos materiais. Considera-se que a fase anatase é metaestável e se transforma exotermicamente e irreversivelmente na fase estável rutilo, porém tal transformação não ocorre em uma temperatura de transição definida, já que não existe um equilíbrio de fase envolvido. Portanto, a conversão anatase-rutilo pode ocorrer dentro de uma extensa faixa de temperatura compreendida entre 350 e 1175°C, e é influenciada pelo método de preparação do material, presença de impurezas ou aditivos e pela sua atmosfera de tratamento ⁽³⁶⁾.

4.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG)

A morfologia e espessura dos filmes foi avaliada por MEV-FEG e encontra-se representada na Figura 15, onde estão ilustradas a imagem de superfície e transversal do filme a verde, ou seja, anterior ao tratamento térmico de decomposição orgânica e sinterização. Observa-se na Figura 15a, partículas mais claras de tamanho médio de 100 nm de TiO_2 , já cristalinas, utilizadas na suspensão precursora do filme. Tais partículas encontram-se imersas em uma região amorfa referentes a rede polimérica utilizada na barbotina de partida.

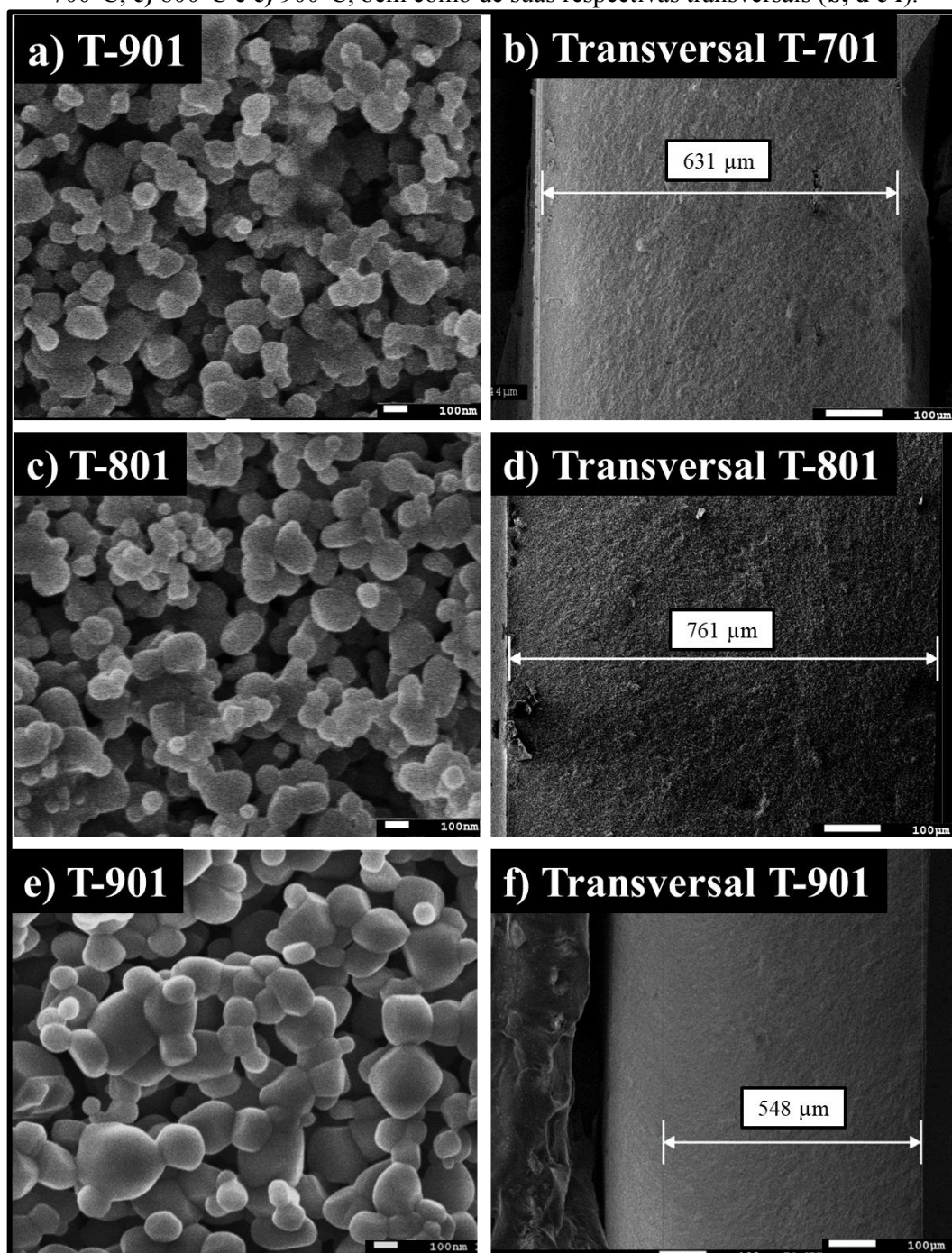
Figura 15. Imagens obtidas por MEV-FEG da **a)** superfície e **b)** transversal do filme de TiO_2 a verde.



Fonte: Elaborado pela autora.

Na Figura 16 encontra-se ilustrada a imagem obtida por MEV dos filmes após o tratamento térmico de degradação orgânica e sinterização entre as temperaturas de 700°C e 900°C. Observou-se para todos os filmes a total eliminação da região amorfa referente a matéria orgânica utilizada para a construção da barbotina depositada no processo de obtenção dos filmes.

Figura 16. Imagens obtidas por MEV da superfície dos filmes de TiO_2 sinterizados durante 1 hora a a) 700°C, c) 800°C e e) 900°C, bem como de suas respectivas transversais (b, d e f).



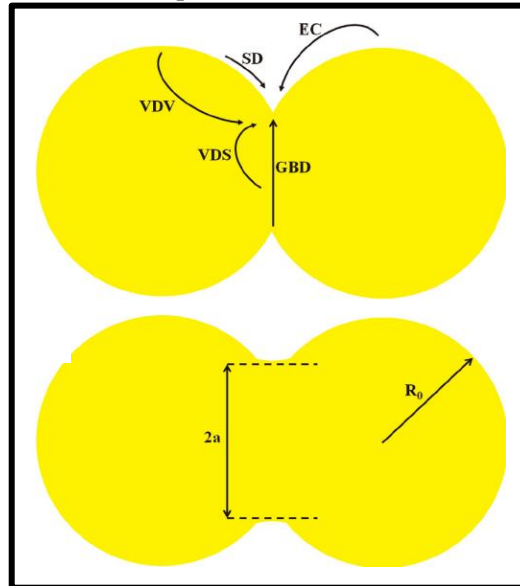
Fonte: Elaborado pela autora.

As imagens representadas nas Figura 16a, 16c, 16e revelam que quanto maior a temperatura utilizada na sinterização no tratamento térmico, maior foi o tamanho das partículas resultantes do processo de coalescência, devido a maior energia térmica fornecida, que promove seu crescimento. Portanto, a superfície dos filmes, porosidade e área superficial, estará relacionada com o processo de transporte de massa a que forem submetidos. Como dito

anteriormente, a porosidade e consequentemente a área superficial dos grãos interferem na eficiência fotocatalítica, e a interação entre os grãos na formação do filme tem relação com a resistência mecânica resultante. As imagens das transversais dos filmes, representadas pelas Figuras 16b, 16d, 16f, mostram que as três camadas de filmes usadas na prensagem e sinterizadas foram totalmente agregadas umas às outras, impossibilitando a visualização de regiões de interface entre tais camadas. A espessura estimada dos filmes foram de 630 μm , 760 μm e 650 μm para os filmes tratados a 700°C, 800°C e 900°C, respectivamente. Tal espessura pode variar devido a fatores como a expansão do volume conforme a temperatura utilizada ou a região da camada usada precursoramente nos filmes.

Analisando a superfície das amostras, observa-se um gradual aumento do tamanho dos grãos, referente ao processo de coalescência entre eles devido ao aumento da temperatura. Nesse processo, a junção das áreas de contato acontece entre duas partículas causado pela difusão atômica ao longo da superfície. Os modelos representativos do processo são explicados por Ruffino et al. ⁽³⁷⁾ e estão ilustrados na Figura 17. Este é um modelo referente ao transporte de massas que descreve um processo de sinterização, no qual podem ocorrer difusão de superfície (SD), difusão do contorno de grão (GBD), evaporação e condensação (EC), difusão do volume da superfície (VDS) e difusão do interior da partícula (VDV). Em um primeiro processo EC, SD, VDS ocorrem e o material é transportado da superfície da partícula para o pescoço, com permanência do centro de massas na mesma localização. Em segundo processo GBD e VDV ocorre uma aproximação do centro de massas das duas partículas junto ao pescoço. Inicialmente as partículas se aproximam criando uma região de pescoço onde existe o raio do pescoço 'a' e o raio inicial da partícula ' R_0 '. Em seguida há o estágio de coalescência onde uma partícula não-esférica se transforma em uma larga partícula esférica.

Figura 17. Imagem esquemática de duas partículas de mesmo tamanho em um processo de coalescência. GBD: difusão do contorno de grão - grain boundary diffusion; VDS: difusão do volume da superfície - volume diffusion from the surface of the particle; VDV: difusão do interior da partícula - volume diffusion from the interior of the particle; SD: difusão de superfície - surface diffusion; and EC: evaporação e condensação.



Fonte: Adaptado de Ruffino et al. (2015)⁽³⁷⁾.

Foi possível observar que os filmes sinterizados a 700°C apresentaram baixa resistência mecânica ao serem manipulados para aplicação no fotorreator de maneira prática e segura. Portanto, apenas os filmes sinterizados a 800°C e 900°C continuaram a ter suas superfícies, cristalinidade e fotoatividade caracterizadas.

4.1.4. Adsorção e Dessorção de Nitrogênio (ASAP)

Através da análise de adsorção e dessorção de nitrogênio (ASAP) pelo método BET caracterizou-se a área superficial e os poros presentes na superfície dos filmes sinterizados a 800°C e 900°C, que se encontram representados na Tabela 3.

Tabela 3. Valores relativos à superfície de dois dos filmes produzidos obtidos pelo método BET através de ASAP.

Filme	Área superficial (m ² /g)	Diâmetro do poro (Å)
T-801	7,03	139,39
T-901	1,60	Não foi possível determinar

Fonte: Elaborado pela autora.

O filme sinterizado a 800°C apresentou área superficial de 7,03 m²/g, maior do que a apresentada pelo filme sinterizado a 900°C, de 1,60 m²/g. Tais valores demonstram que,

possivelmente, o filme T-801 apresenta maior eficiência de fotodegradação, considerando que a maior área superficial proporciona maior superfície de contato dos sítios reativos com a solução a ser degradada.

4.1.5. Testes Fotocatalíticos

Os testes fotocatalíticos foram realizados utilizando somente os filmes sinterizados a 800°C e a 900°C. Os dois testes fotocatalíticos, degradação de Rodamina-B e Diclofenaco potássico, foram executados empregando 6 filmes devidamente presos no fotorreator, da maneira esquematizada na Figura 10a, totalizando uma área superficial de 10,8 cm².

4.1.5.1. Fotodegradação de Rodamina-B

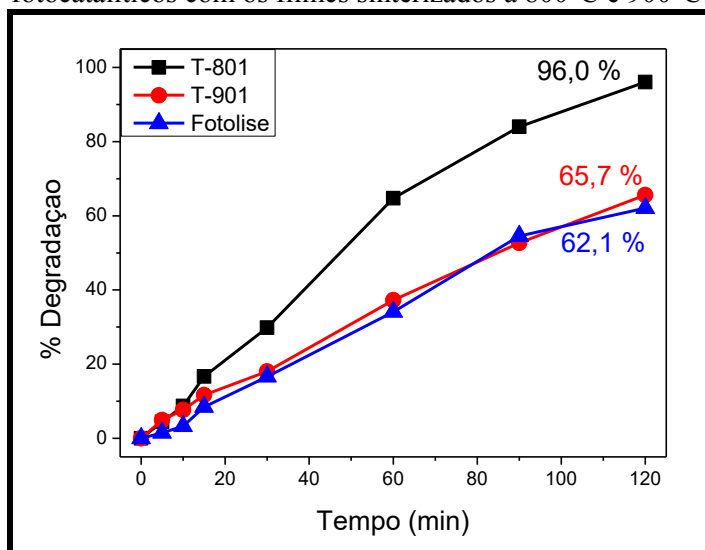
A Rodamina-B é uma substância orgânica que possui grupos cromóforos em sua estrutura molecular, ou seja, grupos funcionais que contém elétrons de valência com energia de excitação suficientes para realizar transições correspondentes à região visível do espectro eletromagnético. Portanto, sua solução é colorida e segue a lei de Lambert-Beer, descrita pela Equação 4, que propõe que a concentração c de uma solução é diretamente proporcional a sua absorbância A . Essa proporcionalidade é mantida pelo coeficiente de absortividade molar ϵ da substância e do caminho óptico b ⁽³⁸⁾.

$$A = \epsilon bc \quad Eq. 4$$

As alíquotas retiradas durante os 120 minutos dos testes fotocatalíticos foram analisadas por espectrofotometria de absorção na região visível. Seguindo o princípio da lei de Lambert-Beer, calcula-se a porcentagem de degradação da reação fotocatalítica para o tempo percorrido de acordo com a Equação 5, que relaciona a absorbância inicial da solução A_0 com a absorbância da solução após t minutos do andamento da reação, A_t .

$$\% \text{ Degradação} = \left(\frac{A_0 - A_t}{A_0} \right) \times 100 \quad Eq. 5$$

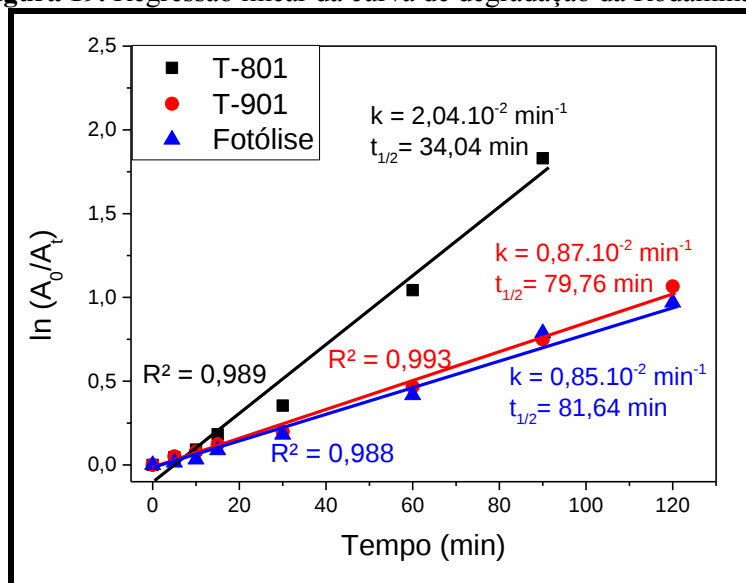
Figura 18. Porcentagem de degradação da Rodamina-B ao longo do tempo da fotólise e dos testes fotocatalíticos com os filmes sinterizados a 800°C e 900°C.



Fonte: Elaborado pela autora.

Na Figura 18 a porcentagem de degradação da Rodamina-B durante o tempo de reação encontra-se representada. A fotólise de tal composto, ou seja, sua degradação na ausência do fotocatalisador e promovida apenas pela ação da luz, apresentou 62,1% de degradação em 120 minutos, enquanto a fotocatalise utilizando o filme sinterizado a 900°C apresentou resultado semelhante, de 65,7% de degradação no mesmo intervalo de tempo. Já a fotocatalise com o filme sinterizado a 800°C promoveu 96,0% de degradação da Rodamina-B em 120 minutos de reação.

Figura 19. Regressão linear da curva de degradação da Rodamina-B.



Fonte: Elaborado pela autora.

Através das regressões lineares, representadas na Figura 19, das curvas de fotodegradação obtidas anteriormente, calcula-se a constante de velocidade e o tempo de meia-vida da reação de fotodegradação, considerando que se trata de uma reação de primeira ordem. Atribui-se uma lei de velocidade como a Equação 6, de modo que o coeficiente angular da reta é o valor da constante de velocidade k . Substituindo tal constante da Equação 7⁽³⁹⁾ obteve-se o tempo de meia vida $t_{1/2}$. Como esperado, o maior valor de velocidade ($2,04 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$) encontrado foi o da reação com o filme T-801, que consequentemente apresentou o menor tempo de meia vida (34 minutos). Os valores encontrados nas reações realizadas com a presença do filme T-901 e de fotólise foram semelhantes.

$$\ln\left(\frac{A_0}{A_t}\right) = k \cdot t \quad \text{Eq. 6}$$

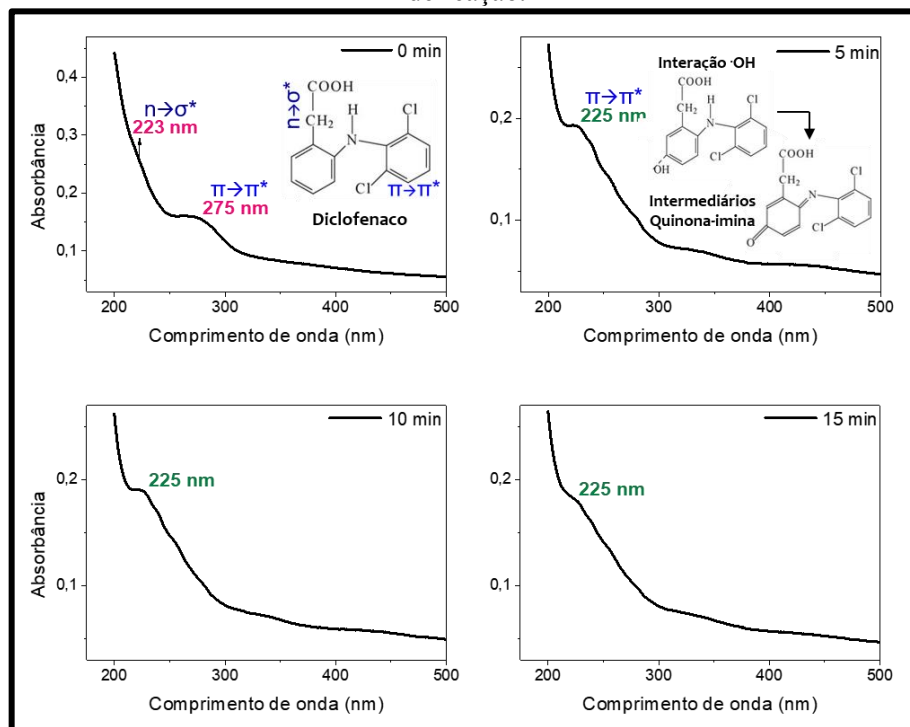
$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad \text{Eq. 7}$$

A evidente maior eficiência fotocatalítica do filme sinterizado a 800°C com relação ao sinterizado a 900°C , que possui resultados fotocatalíticos semelhantes a um procedimento de fotólise, pode ser explicado pela maior área superficial encontrada no mesmo, bem como pela menor incidência da fase rutilo.

4.1.5.2. Fotodegradação de Diclofenaco

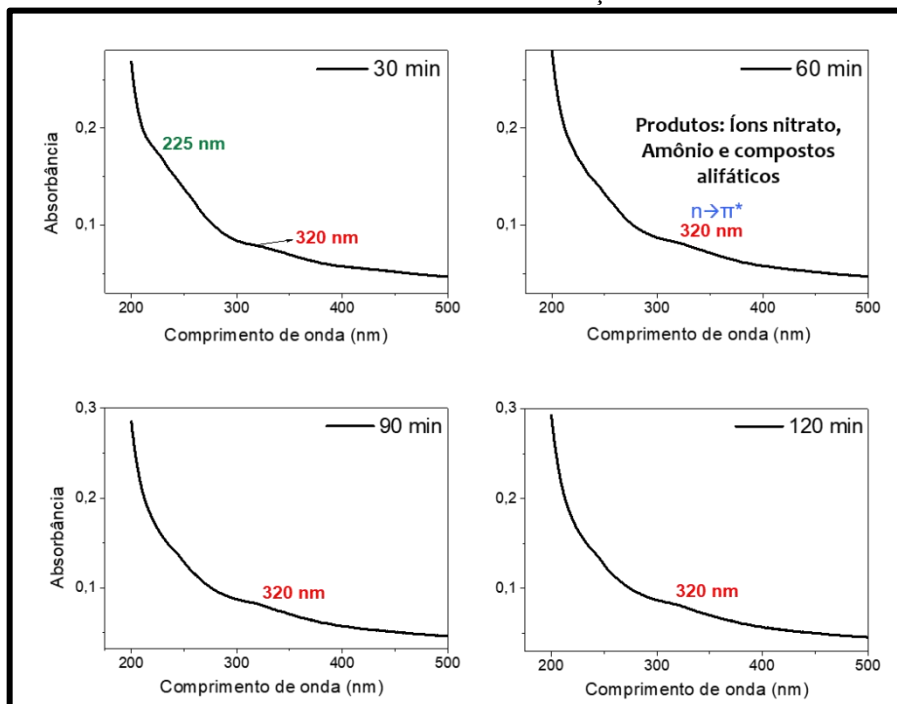
Realizou-se o teste de fotodegradação do diclofenaco potássico, medicamento anti-inflamatório comercial, apenas com os filmes sinterizados a 800°C devido ao melhor desempenho fotocatalítico demonstrado pelos testes de fotodegradação com a Rodamina-B. As alíquotas recolhidas durante a reação tiveram seus resultados analisados por espectrofotometria de varredura, com a construção de espectros de absorção que se encontram representados na Figura 20 e 21.

Figura 20. Espectros de absorção obtidos para todas as alíquotas recolhidas nos 15 primeiros minutos de reação.



Fonte: Elaborado pela autora.

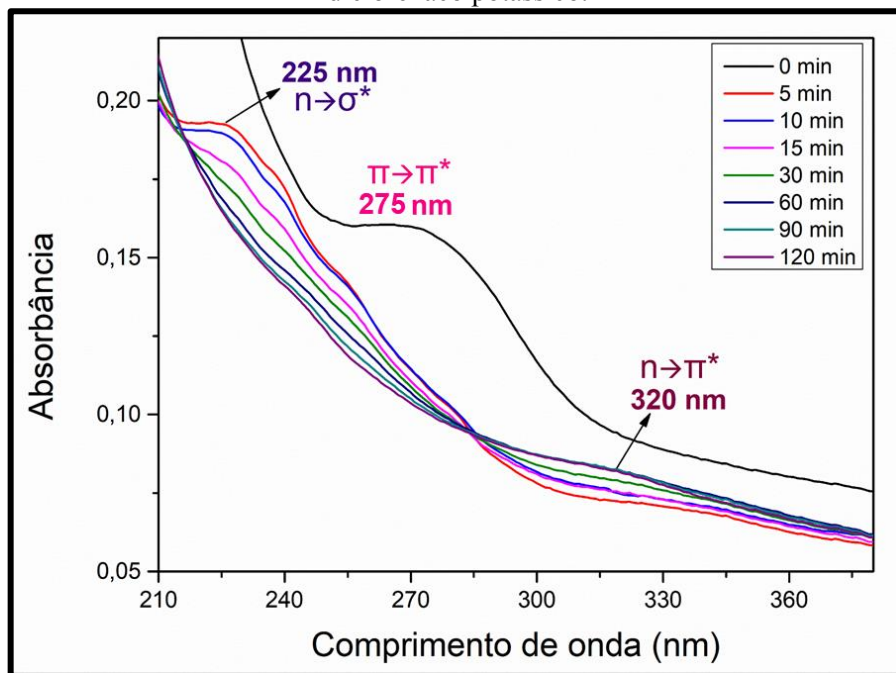
Figura 21. Espectros de absorção obtidos para todas as diferentes alíquotas retiradas entre os tempos de 30 e 120 minutos de reação.



Fonte: Elaborado pela autora.

Como foi observado mudanças mais significativas nos espectros das alíquotas referentes a 0, 5, 10 e 120 minutos de reação, foi possível colocá-las em um único gráfico, na Figura 22, para efeito de comparação.

Figura 22. Espectros de absorção obtidos para as alíquotas retiradas durante a degradação do diclofenaco potássico.

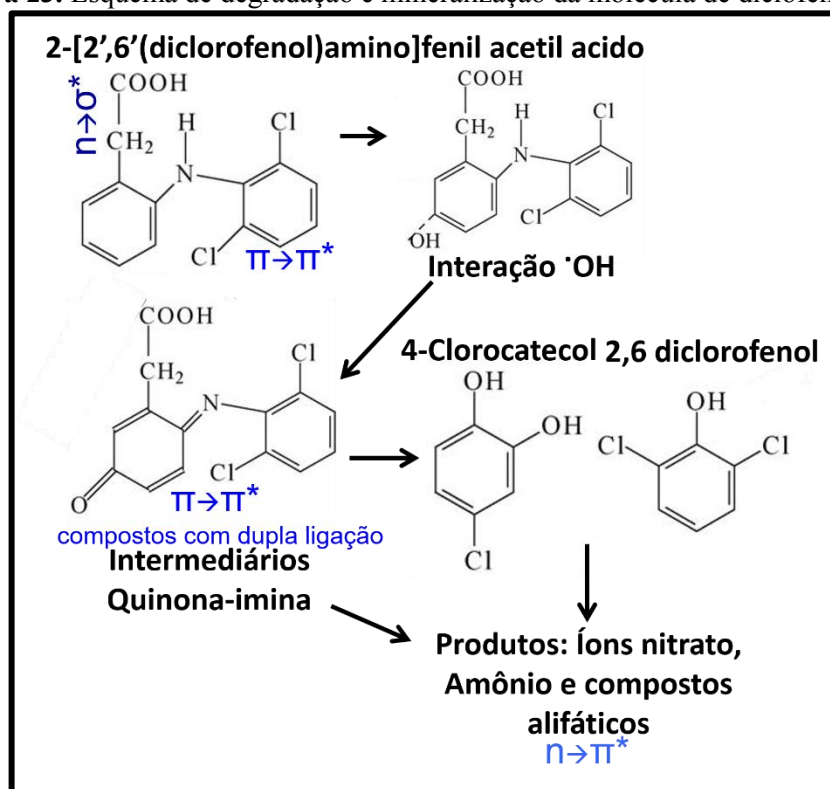


Fonte: Elaborado pela autora.

As bandas encontradas em 223 nm e 275 nm, na alíquota de tempo 0 min de fotocatalise, correspondem às transições eletrônicas envolvendo orbitais não-ligantes (n) e ligantes do tipo pi (π) que ocorrem através da absorção da radiação na região do UV-Vis, caracterizando a molécula de diclofenaco, que apresenta elétrons não ligantes nos átomos de oxigênio, nitrogênio e cloro, bem como ligações duplas em ressonância em um anel benzênico. Após 5 min de reação, observa-se o desaparecimento da banda de comprimento de onda de 275 nm e diminuição da banda em 225 nm, indicando o surgimento de novas moléculas no meio ocasionado pelo desaparecimento do diclofenaco.

Quando a reação atinge 30 min, há o surgimento de uma banda no comprimento de onda de 320 nm, correspondente às transições eletrônicas de orbitais não ligantes (n) para antiligantes pi (π^*), características de compostos como os íons nitrato, amônio e compostos alifáticos. Em 60 min a banda em 225 nm desaparece por completo, indicando a ausência total de moléculas com transições eletrônicas do tipo pi ligante (π^*) para pi não-ligante (π^*), ou seja, não possuem ligações duplas em sua estrutura molecular.

Figura 23. Esquema de degradação e mineralização da molécula de diclofenaco.



Fonte: Adaptado de Calza et al. (2006)⁽⁴⁰⁾.

O esquema representado na Figura 23 mostra o possível mecanismo de degradação por fotocatalise com TiO_2 . Propõe-se que o radical hidroxila, ao interagir com a molécula de diclofenaco promove um ataque no anel benzênico dissustituído, levando à hidroxilação da molécula, quebrando a aromaticidade do anel e produzindo a quinona-imina como intermediário. A próxima etapa envolve a clivagem da ligação C-N, promovendo a formação do 4-clorocatecol e 2,6-diclorofenol, enquanto o catecol e a hidroquinona são provavelmente formados a partir do outro anel aromático, pela perda da sua cadeia lateral. O processo prossegue de forma que os átomos de cloro sejam facilmente retirados das moléculas formadas na forma de íons cloreto, a unidade amino seja principalmente transformada em íons amônio e em menor quantidade em íons nitrato, e haja a clivagem dos anéis aromáticos, produzindo compostos alifáticos⁽⁴⁰⁾.

O mecanismo proposto é confirmado pelas bandas e deslocamentos observados anteriormente nas Figuras 20, 21 e 22, e comprova a mineralização do composto orgânico inicial e, portanto, a eficiência do processo fotocatalítico.

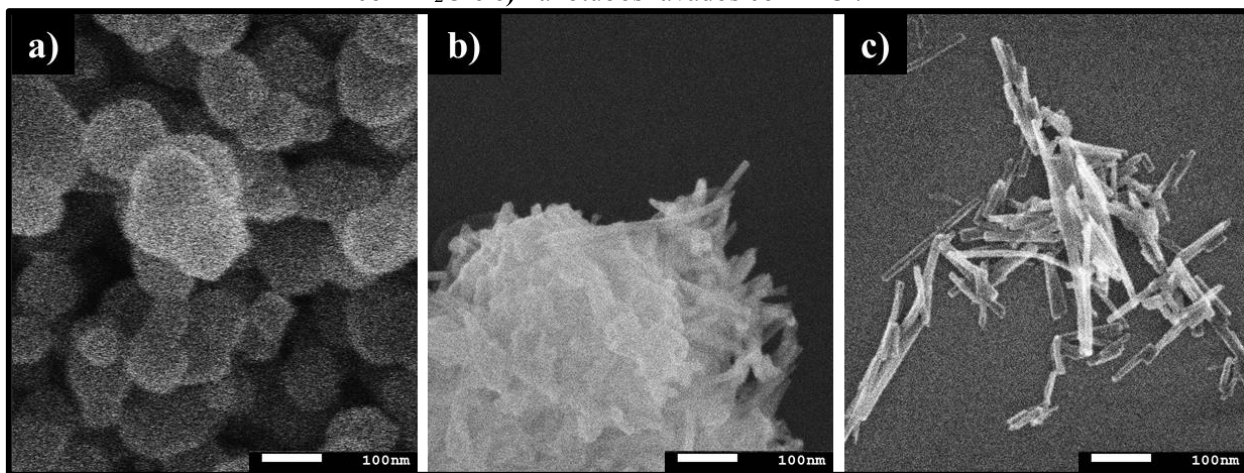
4.2. Nanotubos derivados de TiO₂

Os resultados obtidos pelas diferentes técnicas de caracterização foram investigados e discutidos em relação à morfologia, composição e fases cristalinas. Defeitos da rede e estrutura eletrônica foram estudadas inicialmente. E a validação da eficiência na aplicação fotocatalítica do material foi verificada.

4.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG)

Nas Figuras 24b e 24c encontram-se as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) para as amostras preparadas a partir de TiO₂ comercial de fase anatase. Observa-se que a morfologia esférica apresentada pelo TiO₂ comercial (Figura 24a), foi alterada para morfologia do tipo nanovaretas (Figura 24b,c) utilizando o método de síntese HAM à 180°C/1h. Essas nanovaretas são na realidade nanotubos como será evidenciado a seguir. Confirmando que os parâmetros utilizados na síntese foram adequados para a formação da morfologia desejada.

Figura 24. Imagens obtidas por MEV-FEG para as amostras **a)** TiO₂ comercial, **b)** nanotubos lavados com H₂O e **c)** nanotubos lavados com HCl.



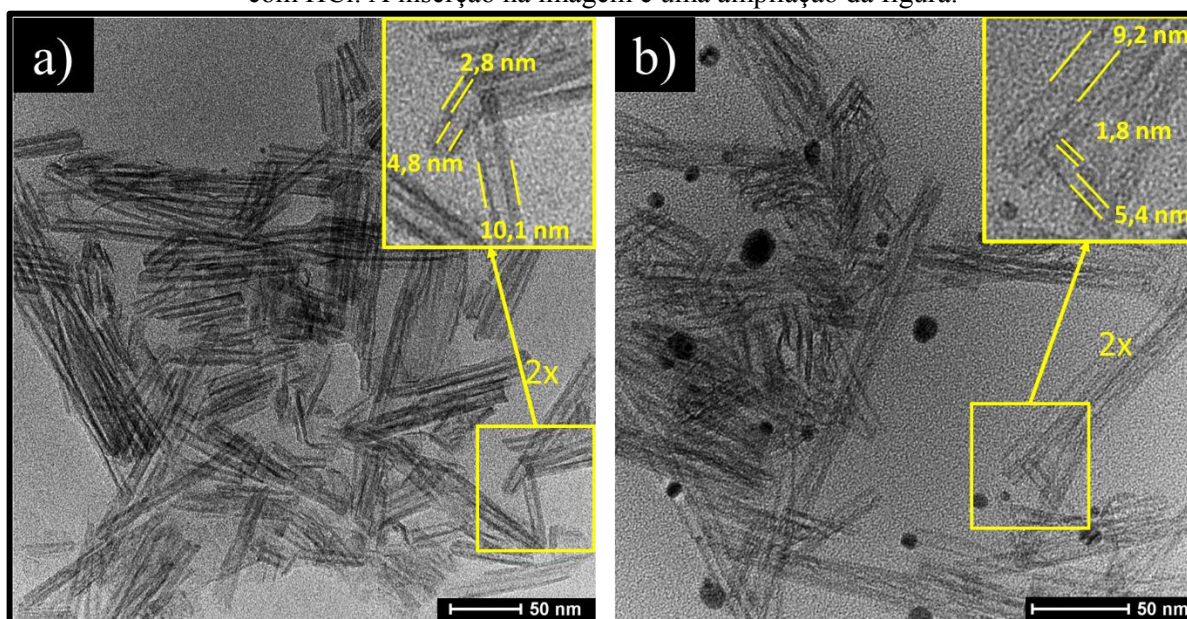
Fonte: Elaborado pela autora.

Observa-se que as duas amostras obtidas pela síntese apresentam diferenças quanto ao tamanho, tanto de comprimento como de diâmetro. A amostra lavada com solução 0,1 M de HCl, Figura 24c, apresentou nanotubos mais dispersos comparadas a amostra lavada apenas com água destilada, Figura 24b.

4.2.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM), representadas nas Figuras 25a e 25b, permitem visualizar a morfologia das amostras preparadas. É possível observar espaços ocos no interior das nanovaretas, previamente observadas pelas imagens de MEV-FEG. Portanto, as amostras foram obtidas como nanotubos.

Figura 25. Imagens obtidas por TEM para os **a)** nanotubos lavados com H_2O e **b)** nanotubos lavados com HCl . A inserção na imagem é uma ampliação da figura.



Fonte: Elaborado pela autora.

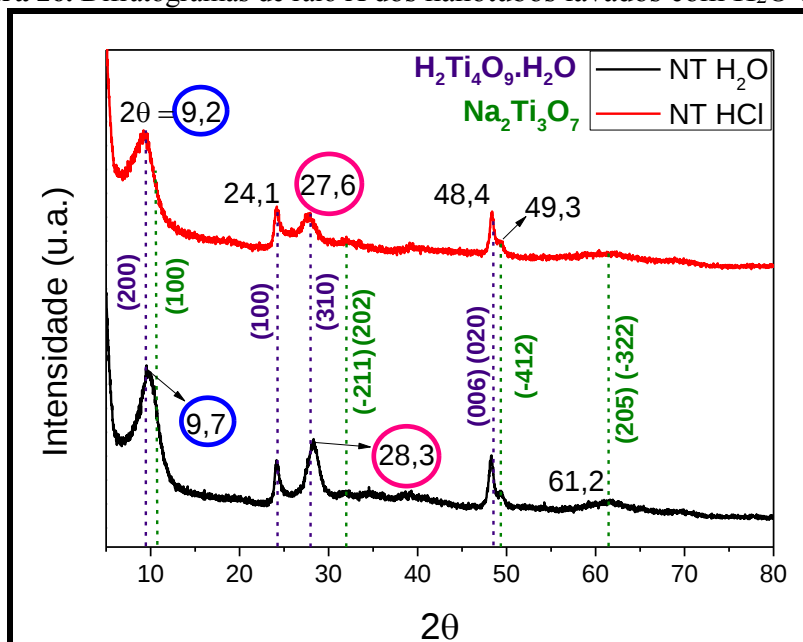
As dimensões do nanotubo foram calculadas através de uma média dos valores medidos para várias regiões da amostra. Para a amostra NT H_2O (Figura 25a) o diâmetro externo obteve-se um valor médio de 10,1 nm; o diâmetro interno de 4,8 nm e a espessura da parede de 2,8 nm na amostra. Para a amostra NT HCl (Figura 25b), o diâmetro externo 9,2 nm; o diâmetro interno 5,4 nm, e a espessura da parede 1,8 nm. Portanto, os nanotubos da amostra NT H_2O apresentam diâmetro externo e espessura de parede maior do que os nanotubos da amostra NT HCl , que por sua vez possui diâmetro interno maior.

4.2.3. Difração de Raios X (DRX)

A Figura 26 mostra os difratogramas de raios X obtidos para as amostras 1 e 2, NT H_2O e NT HCl , respectivamente. Os quais apresentam um perfil constituído de picos alargados o que sugere o tamanho nanométrico dos tubos, corroborando com os resultados de microscopia.

A amostra 1 apresentou picos em 2θ igual a $9,7^\circ$; $24,1^\circ$; $28,3^\circ$; $48,4^\circ$; $49,3^\circ$ e $61,2^\circ$. A amostra 2 apresentou picos em valores de 2θ semelhantes: $9,2^\circ$; $24,1^\circ$; $27,6^\circ$; $48,4^\circ$ e $49,3^\circ$, conforme assinalado na Figura 26. Comparando o valor de 2θ dos picos encontrados com a base de dados fornecida pelo software Search-Match é possível caracterizá-los como referentes às fases monoclinicas de tetratitanato de hidrogênio hidratado $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e a fase monoclinica de trititanato de sódio $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, encontrados nos cadernos 36-655 e 72-148 respectivamente. Portanto, os parâmetros da síntese, duração de 1 hora e temperatura a 180°C , provocaram a inserção de íons Na^+ provenientes da solução de NaOH utilizada no método de síntese, bem como de íons H^+ na rede do TiO_2 de fase anatase utilizado como precursor.

Figura 26. Difratogramas de raio X dos nanotubos lavados com H_2O e HCl.



Fonte: Elaborado pela autora.

Os índices hkl referente aos planos correspondentes aos picos apresentados encontram-se indicados na Figura 26, de acordo com as fases existentes. A fase estrutural de $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ apresentou picos referentes aos planos (200) em $9,2^\circ$, (100) em $24,1^\circ$, (310) em $28,0^\circ$, e (006) e (020) em $48,5^\circ$. Já para a fase estrutural de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ identificou-se picos referentes aos planos (100) em $10,5^\circ$, (-211) e (202) em $32,0^\circ$, (-412) em $49,3^\circ$, e (205) e (-322) em $61,2^\circ$.

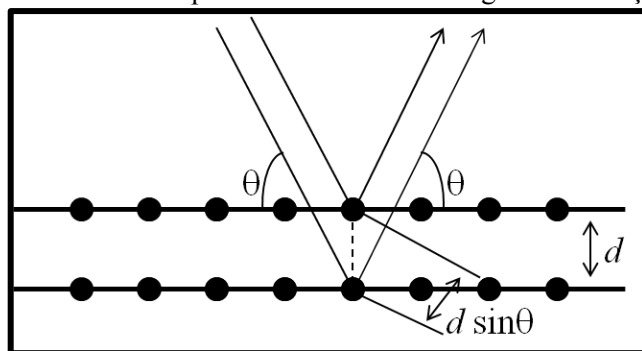
O pico observado nos difratogramas das amostras em aproximadamente $9,5^\circ$ tem um perfil mais alargado devido a contribuição dos planos (200) de $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e (100) de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Ao comparar os padrões apresentados pelas duas amostras, nota-se a presença de um pico em $61,2^\circ$

referente a planos de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ apenas na amostra 1, evidenciando que esta possui maior concentrações de íons Na^+ inseridos em sua rede do que a amostra 2.

Além disso, observa-se na Figura 24 deslocamentos dos picos localizados na região de 10° e 27° . A amostra NT HCl apresenta esses picos deslocados para menor ângulo de difração comparado a amostra NT H_2O . Pode ser verificado através da Lei de Bragg (Equação 8) e da Figura 27, que a diminuição do ângulo de difração é uma consequência do aumento da distância, d , dos planos atômicos⁽⁴¹⁾.

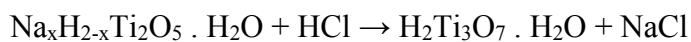
$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \text{Eq. 8}$$

Figura 27. Esquema representativo da difração segundo o modelo de Bragg, no qual d representa a distância entre os planos atômicos e θ o ângulo de difração.



Fonte: Adaptado da referência 42.

Esse deslocamento pode estar relacionado a diferença na concentração de íons Na^+ e H^+ na rede cristalina das amostras, relacionado ao método de síntese da obtenção de NT HCl - lavagem ácida das nanotubos após a síntese no micro-ondas. Ao entrar em contato com os nanotubos de titanatos de sódio, os íons Cl^- da solução de lavagem interagem com os íons Na^+ da rede cristalina, removendo-os. Tal alteração provocada pela lavagem pode ser descrita pela equação:



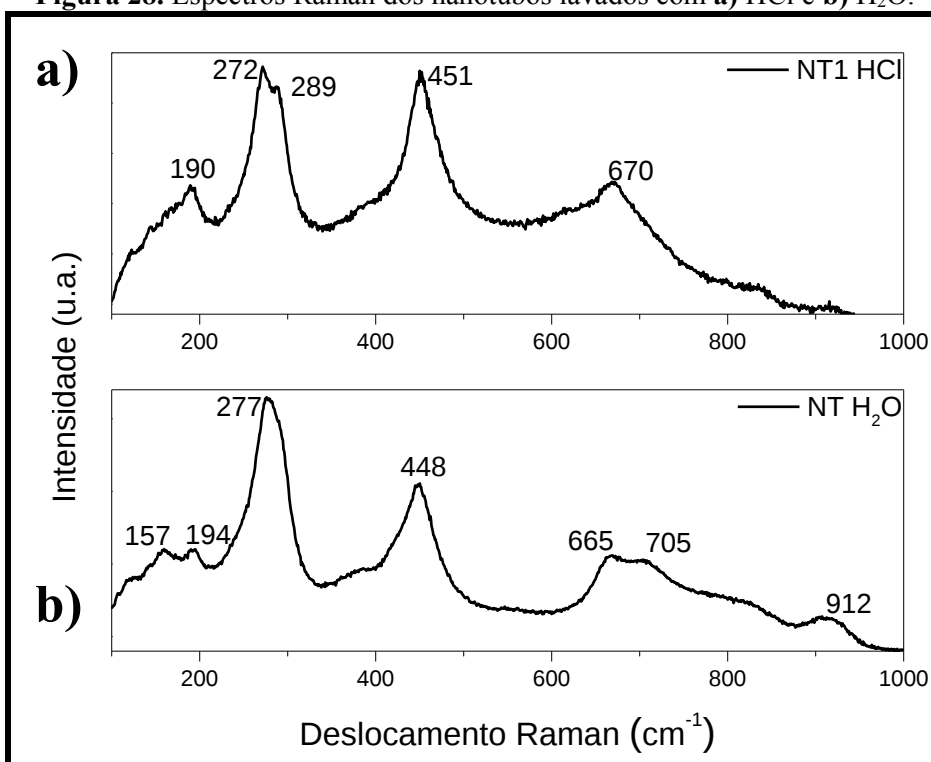
4.2.4. Espectroscopia de Espalhamento Raman

Os espectros Raman, representados na Figura 28, apresentam bandas características de modos vibracionais de titanatos, listadas na Tabela 4a e b. Com relação aos modos ativos, há um número maior de modos para a amostra NT H_2O comparado a amostra NT HCl. Hipólito et al.⁽⁴³⁾ descreveu bandas características de nanotubos de titanato de sódio ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$), atribuindo

modos de flexão (“*bending modes*”) de Na – Ti – O às bandas encontradas em 157 e 194 cm^{-1} ; alongamento Ti – O – Ti dos octaedros formados por clusters compartilhados de TiO_6 às bandas em 277, 448 e 665 cm^{-1} ; e alongamento simétrico de Ti – O – Na para curta distância de ligação Ti – O em clusters (TiO_6) distorcidos à banda 912 cm^{-1} . A banda em 705 cm^{-1} foi atribuída à vibração de flexão Ti – O – Ti⁽⁴⁴⁾ Esses modos vibracionais foram também encontrados para o espectro da amostra de NT H_2O .

Modos vibracionais semelhantes foram encontrados para a amostra NT HCl, com diferenças quanto aos modos ativos. Houve supressão das bandas á 157 cm^{-1} e 705 cm^{-1} , relacionadas aos modos de flexão Na-Ti-O e flexão Ti-O-Ti, respectivamente, e uma melhor definição do modo a 289 cm^{-1} relacionado à estiramento Ti-O-Ti em ambiente químico octaédrico de (TiO_6)⁽⁴⁵⁾. Portanto, observa-se que para a amostra NT HCl há menor número de modos vibracionais ativos para ambientes químicos ao redor do íon Na^+ . Isto tem relação a maior simetria e menor quantidade de íons Na^+ na rede.

Figura 28. Espectros Raman dos nanotubos lavados com a) HCl e b) H_2O .



Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 4. Bandas apresentadas no espectro Raman das amostras lavadas com **a)** H₂O e **b)** HCl, e suas respectivas atribuições.

a) NT H₂O		b) NT HCl	
Deslocamento Raman (cm⁻¹)	Atribuição	Deslocamento Raman (cm⁻¹)	Atribuição
157	Na – O – Ti	190	Na – O – Ti
194		272	Ti – O – Ti
277	Ti – O – Ti	289	
448		451	
705		670	Ti – O – H
665	Ti – O – H		
912	Ti – O – Na		

Fonte: Elaborado pela própria autora.

4.2.5. Adsorção e Dessorção de Nitrogênio (ASAP)

Através da análise de adsorção e dessorção de nitrogênio (ASAP) pelo método BET caracterizou-se a área superficial dos nanotubos obtidos, que se encontram representados na Tabela 5.

Tabela 5. Valores relativos à superfície dos nanotubos sintetizados por HAM obtidos pelo método BET através de ASAP.

Nanotubo	Área superficial (m ² /g)
NT H ₂ O	349,01
NT HCl	505,76

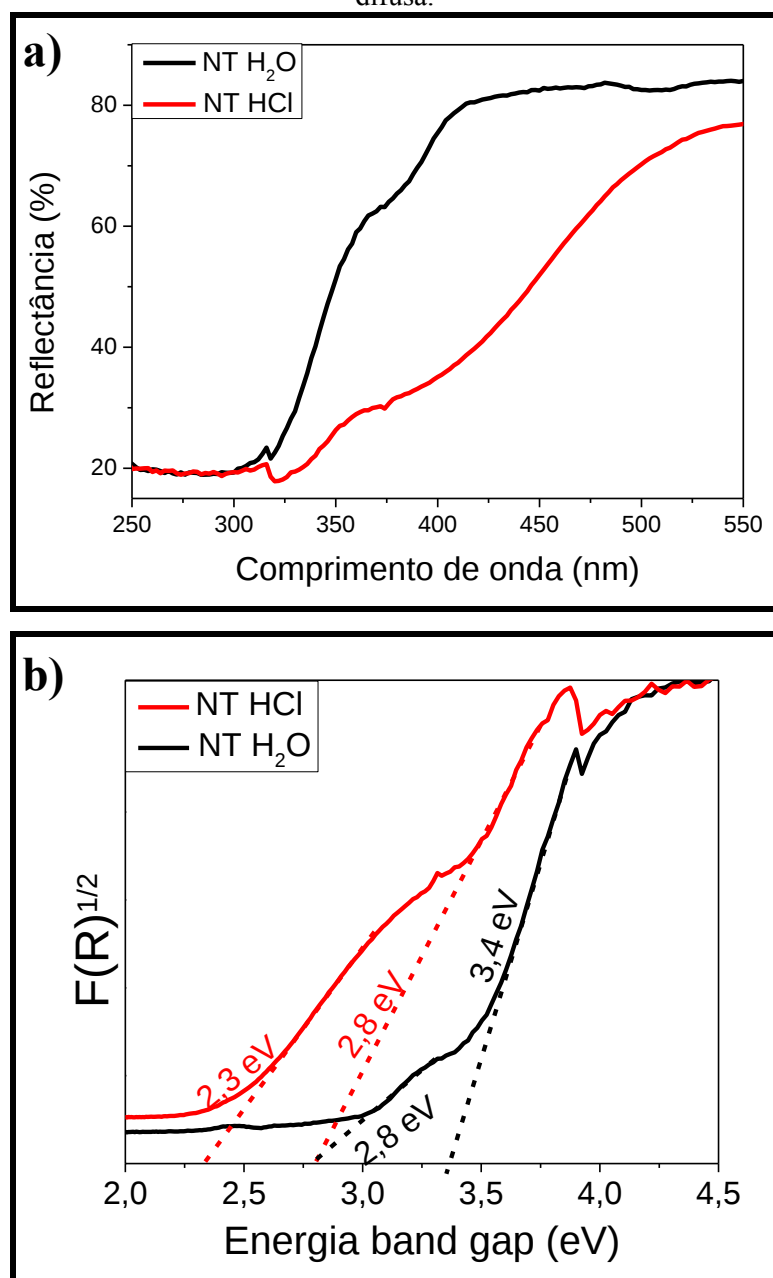
Fonte: Elaborado pela autora.

Observa-se que os nanotubos lavados apenas com água destilada apresentou menor área superficial, de 349,01 m²/g, quando comparado ao nanotubo lavado com a solução de HCl, que possui área superficial de 505,76 m²/g. Tais valores encontrados podem estar relacionados com o diâmetro e a espessura das paredes dos nanotubos. Como observado por TEM, a amostra de maior área superficial apresentou maior diâmetro interno e parede menos espessas quando comparada ao nanotubo de menor área superficial.

4.2.6. Espectroscopia de Reflectância Difusa no UV-Vis (DRS)

Os espectros de reflectância difusa no UV-Vis obtidos para as amostras, representados na Figura 29a, demonstram a formação de dois pontos de inflexão, “ombros”, em suas curvas. Esse comportamento indica transições intermediárias entre a banda de valência e a banda de condução de fases cristalinas distintas na estrutura.

Figura 29. a) Espectro de reflectância difusa no UV-Vis e b) Espectro eletrônico por reflectância difusa.



Fonte: Elaborado pela autora.

A partir de tais espectros, é possível calcular a energia de band gap (E_g) das amostras, ou seja, a energia que absorvida na forma de fótons que excita os elétrons (e^-) do material para a banda de condução (BC), deixando um buraco (h^+) na banda de valência (BV). O cálculo é realizado considerando a função de remissão de Kubelka-Munk (Equação 9), que é proporcional ao coeficiente de absorção a do material, descrito na Equação 10.

$$F(R) = \frac{(1 - R^2)}{2R} \propto a \quad Eq. 9$$

$$(ah\nu)^r = K(h\nu - E_g) \quad Eq. 10$$

$$E = \frac{h\nu}{\lambda} \quad Eq. 11$$

Nas equações descritas acima $F(R)$ é a função de Kubelka-munk, R é o valor de refletância, E é a energia de band gap em eV, h é a constante de Plank ($4,136 \cdot 10^{-15}$ eV.s), ν é a velocidade ($2,998 \cdot 10^8$ m.s⁻¹) do fóton incidido e o expoente r , no caso do TiO₂, pode ter valores $\frac{1}{2}$ e 2 representando a transição indireta e direta respectivamente. Assumindo a transição indireta, fica evidente que ao plotar $(ah\nu)^{1/2}$ em função de $h\nu$ é possível calcular E_g por extrapolação da região linear para $(ah\nu)^{1/2} = 0$.

Tal extrapolação gráfica está representada na Figura 29b, e os valores de E_g encontrados, bem como seus comprimentos de onda λ correspondentes calculados através da Equação 11, encontram-se registrado na Tabela 6.

Tabela 6. Valores de energia de band gap e seus respectivos comprimentos de onda encontrados para as duas amostras.

Amostras	λ_1 (nm)	E_g (eV)	λ_2 (nm)	E_g (eV)
NT H ₂ O	443	2,8	365	3,4
NT HCl	531	2,3	443	2,8

Fonte: Elaborado pela própria autora.

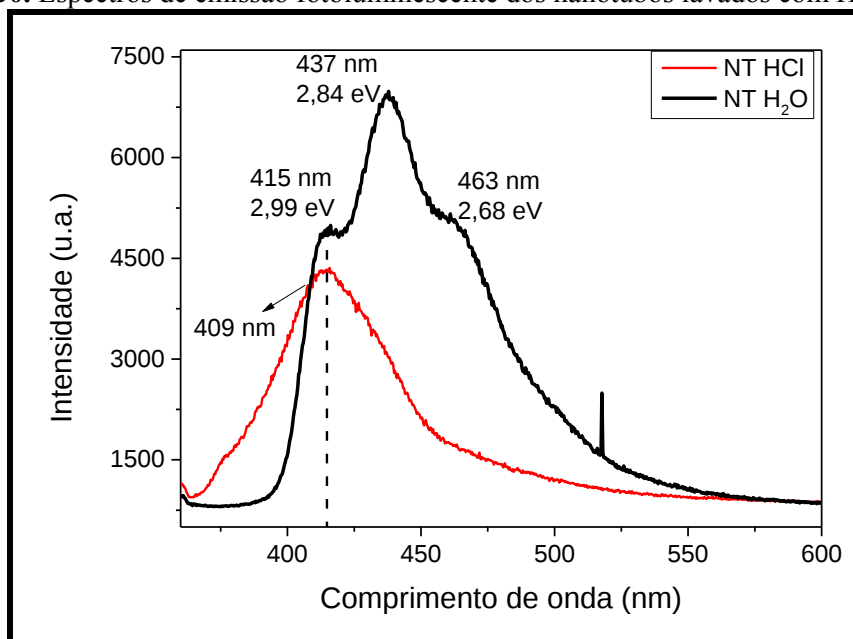
Sabe-se da literatura⁽⁴⁶⁾ que a energia de *bandgap* do TiO₂ em fase anatase é igual a 3,2 eV, absorvendo radiação no espectro UV. Os comprimentos de onda encontrados para as amostras apresentam a maioria dos valores inferiores a este. Uma vez que 3 dos 4 valores correspondem

às energias da banda proibida excitáveis no espectro eletromagnético do visível, acima de 400 nm. Indicando que o material pode apresentar fotoatividade com incidência de radiação visível.

4.2.7. Espectroscopia de Fotoluminescência

Na Figura 30 encontram-se os espectros de emissão fotoluminescente das duas amostras, ao serem submetidas a uma radiação de 355 nm. O espectro da amostra NT H₂O apresenta uma banda alargada com picos em intensidades máximas à 415 nm, 437 nm e 463 nm correspondentes à energia de 2,99 eV, 2,84 eV, e 2,68 eV, respectivamente. O espectro da amostra NT HCl é constituído por uma banda mais estreita com um pico máximo à 409 nm (3,03 eV) decaindo gradativamente a curva do espectro até ~ 500 nm

Figura 30. Espectros de emissão fotoluminescente dos nanotubos lavados com H₂O e HCl.

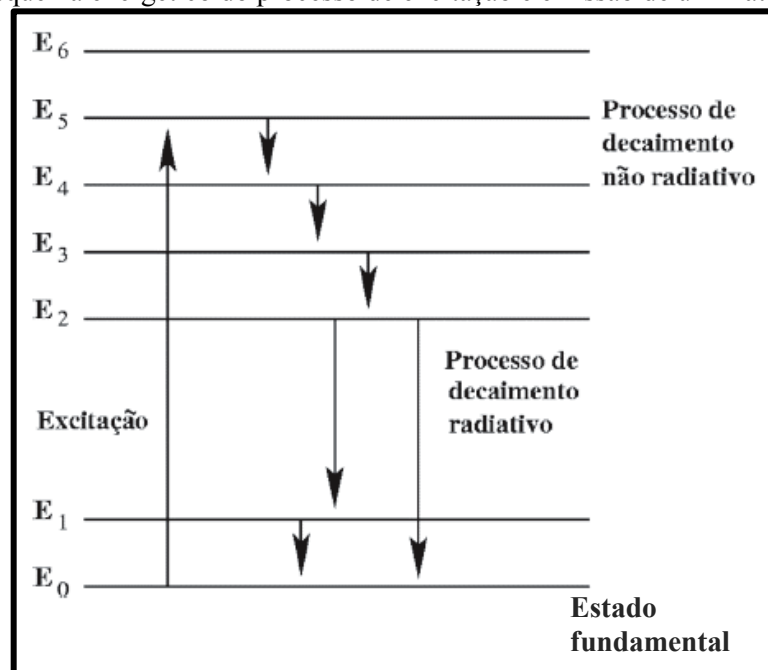


Fonte: Elaborado pela autora.

As emissões fotoluminescentes envolvem transições eletrônicas radiativas que ocorrem devido à excitação do material, que emite uma radiação eletromagnética na forma de fótons, como pode ser observado no esquema da Figura 31. A intensidade de emissão dos espectros está relacionada ao fenômeno de recombinação dos elétrons excitados e dos buracos formados, e a velocidade com que esse fenômeno ocorre⁽⁴⁷⁾. Uma maior taxa de recombinação destas espécies culmina em espectros de maior intensidade, uma vez que os elétrons voltam ao estado fundamental de maneira mais rápida. O grau de desordem da estrutura do material é diretamente proporcional a taxa de recombinação das espécies excitadas, pois os defeitos estruturais podem

criar, dependendo da energia do seu campo ligante, novos estados eletrônicos, que podem facilitar a transição de elétrons de um nível mais energético para um nível menos energético⁽⁴⁷⁾. Portanto, relacionando o espectro de emissão de maior intensidade da amostra NT H₂O com suas características estruturais discutidas nas seções anteriores (4.3 e 4.4), trata-se de um material que possui uma estrutura cristalina mais desordenada do que a amostra NT HCl.

Figura 31. Esquema energético do processo de excitação e emissão de um material hipotético.



Fonte: Adaptado de Lucena et al., 2004⁽⁴⁸⁾.

Os comprimentos de onda das radiações emitidas estão relacionados com a energia das radiações absorvidas no processo de excitação dos materiais, considerando que o comprimento de onda emitido é sempre maior do que o comprimento de onda absorvido, já que há dissipação de energia por transições não radiativas, mostrado na Figura 31. Um material que emite radiação em comprimentos de ondas maiores, como o NT H₂O em relação ao NT HCl, absorve radiação de menor energia e maior comprimento de onda, pois a distância entre seus níveis energéticos é menor, o que também contribui para um aumento na taxa de recombinação.

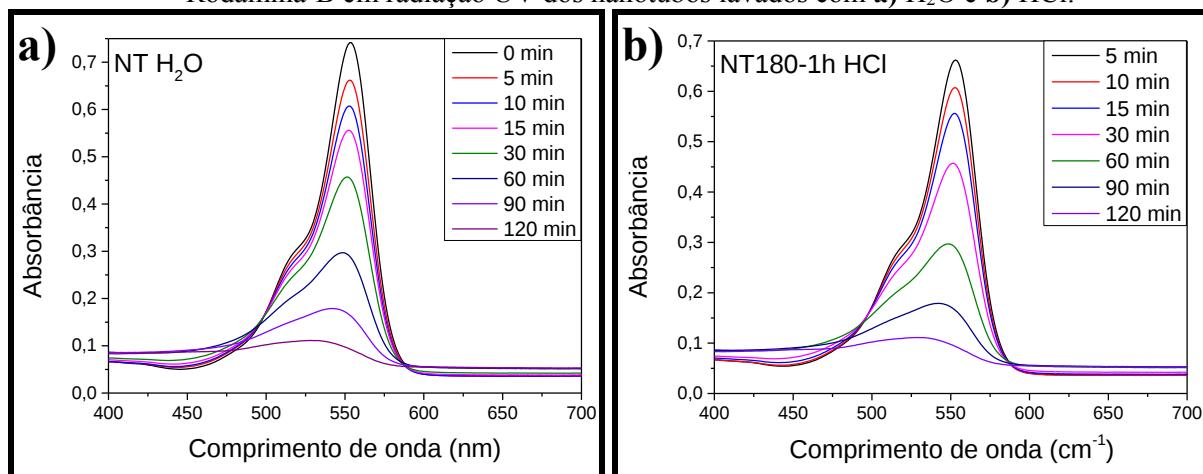
Para os efeitos fotocatalíticos dos materiais estudados, a taxa de recombinação dos elétrons é um parâmetro importante, já que quanto menos espécies sofrem recombinação, há mais espécies disponíveis para iniciar as reações oxidativas dos compostos orgânicos.

4.2.8. Testes Fotocatalíticos

4.2.8.1. Radiação Ultravioleta

As alíquotas retiradas durante os 120 minutos dos testes fotocatalíticos foram analisadas por espectrofotometria de absorção na região visível. Os espectros de absorbância gerados para cada alíquota, forneceram o máximo de absorbância em 554 nm para cada uma, comprimento de onda de absorção máxima característico da Rodamina-B. Conforme a Figura 32a e 32b, tais valores de absorbância máxima diminuíram com o andamento da reação, evidenciando a degradação da Rodamina-B.

Figura 32. Espectros de absorbância das alíquotas retiradas durante os testes fotocatalíticos com Rodamina-B em radiação UV dos nanotubos lavados com **a) H₂O** e **b) HCl**.

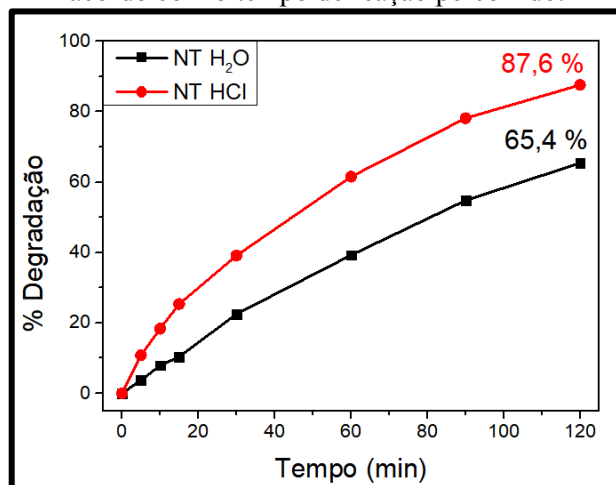


Fonte: Elaborado pela autora.

Segundo o princípio da lei de Lambert-Beer, calcula-se a porcentagem de degradação da reação fotocatalítica para o tempo percorrido de acordo como descrito pela Equação 5 em 4.1.5.1. Na Figura 33, observa-se a porcentagem de degradação catalisada por cada amostra de acordo com o tempo de reação percorrido. Nota-se que em 120 minutos de reação na presença da amostra NT H₂O a solução foi degradada em 65,4%, enquanto na presença da amostra NT HCl a solução foi degradada em 87,6%. A melhor eficiência fotocatalítica sob radiação UV apresentada pela amostra NT HCl pode ser explicada por sua morfologia observada por TEM (Seção 4.2.2.), com paredes de menor espessura e maior diâmetro interno que confere aos nanotubos maior área superficial e, portanto, maior superfície de contato com a solução a ser degradada. Além disso, a presença de uma banda de menor intensidade em seu espectro de emissão fotoluminescente (Seção 4.2.6.) indica que os elétrons excitados pela radiação UV incidida na amostra ($\lambda = 350$ nm) retorna ao seu estado fundamental com menos facilidade e,

portanto, os sítios ativos da superfície do material formados por essa excitação (par e^-/h^+) permanecem mais disponíveis para promover a degradação das substâncias orgânicas.

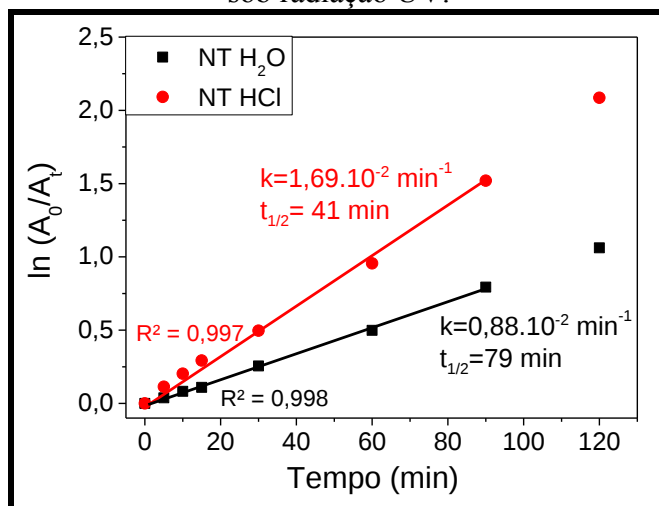
Figura 33. Porcentagem de fotodegradação de Rodamina-B na radiação UV de cada amostra, de acordo com o tempo de reação percorrido.



Fonte: Elaborado pela autora.

Realizando o estudo cinético descrito em 4.1.5.1., obteve-se a regressão linear das curvas de degradação, que se encontram representadas pela Figura 34. Observou-se, como esperado, que a amostra lavada com HCl apresentou maior valor de constante de velocidade ($1,69 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$) e conseqüentemente menor tempo de meia vida (41 minutos) quando comparada a amostra lavada apenas com H₂O, que apresentou constante de velocidade igual a $0,88 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ e tempo de meia vida de 79 minutos.

Figura 34. Estudo cinético das curvas de fotodegradação dos nanotubos derivados de TiO₂ sob radiação UV.

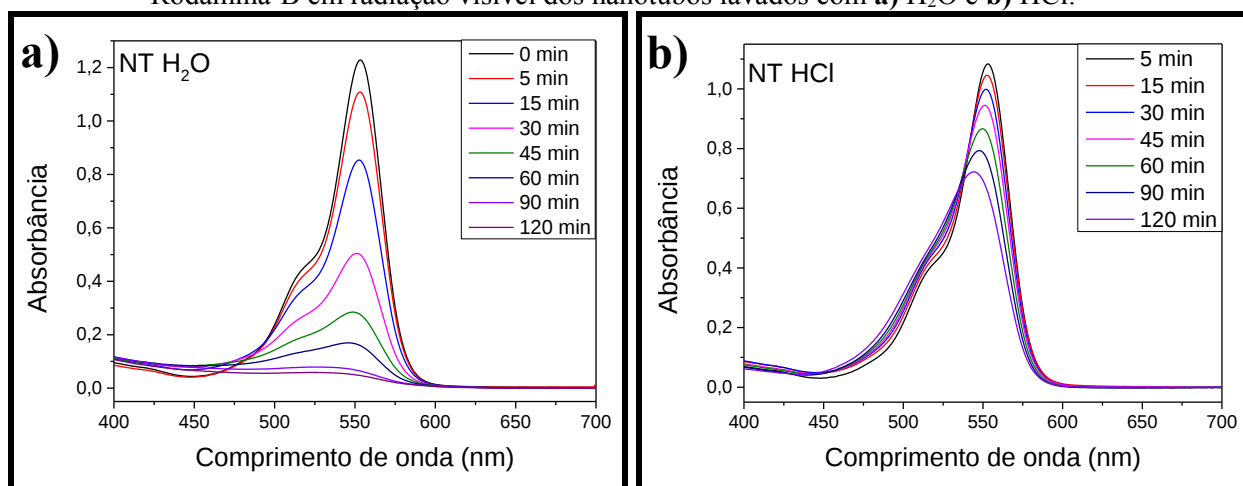


Fonte: Elaborado pela autora.

4.2.8.2. Radiação Visível

Os testes fotocatalíticos realizados sob radiação visível receberam o mesmo tratamento descrito na seção anterior para o cálculo da porcentagem de degradação da Rodamina-B. Na Figura 35a e 35b encontram-se os espectros de absorbância das alíquotas retiradas durante a fotodegradação utilizando as duas amostras, espectros que mostram a diminuição com mais intensidade dos máximos de absorbância com o andamento da reação para a amostra NT H₂O, quando comparada a amostra NT HCl. Tal comportamento indica que a Rodamina-B foi mais eficientemente degradada pela primeira amostra.

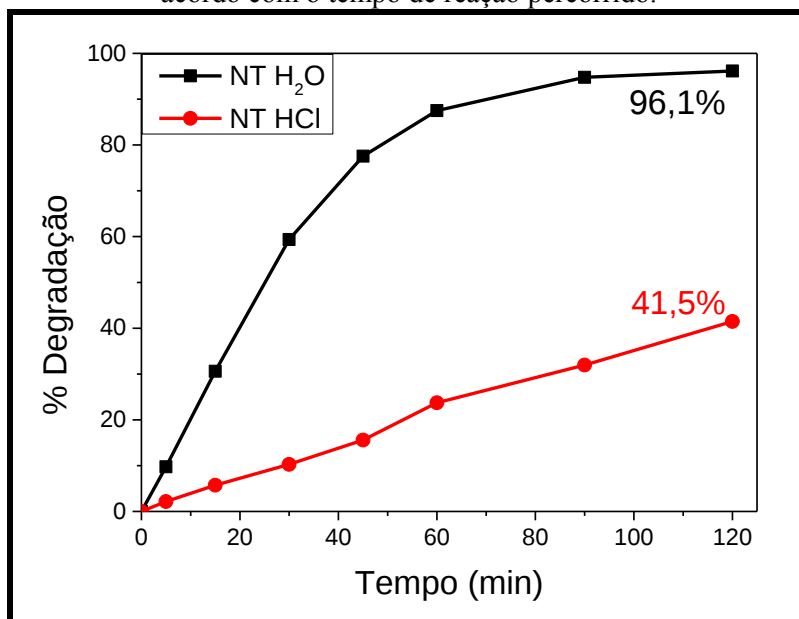
Figura 35. Espectros de absorbância das alíquotas retiradas durante os testes fotocatalíticos com Rodamina-B em radiação visível dos nanotubos lavados com **a) H₂O** e **b) HCl**.



Fonte: Elaborado pela autora.

Calculando a porcentagem de degradação catalisada por cada amostra, obtém-se o gráfico da Figura 36. Tais valores de degradação relacionados com o tempo percorrido de reação evidenciam que a amostra NT H₂O realmente demonstrou melhor desempenho fotocatalítico sob tais condições, uma vez que sua porcentagem de degradação ao final da reação foi de 96,1 %, valor muito superior ao encontrado para a amostra NT HCl, que apresentou 41,5% de degradação da Rodamina-B.

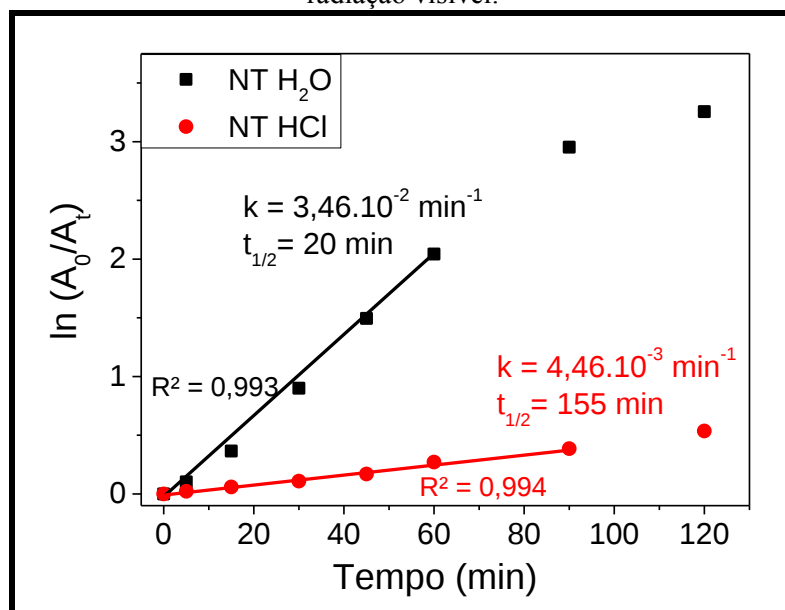
Figura 36. Porcentagem de fotodegradação de Rodamina-B na radiação visível de cada amostra, de acordo com o tempo de reação percorrido.



Fonte: Elaborado pela autora.

O estudo cinético descrito em 4.1.5.1. foi feito e as regressões lineares encontram-se na Figura 37. Observou-se, como esperado, que a amostra lavada com H₂O apresentou maior valor de constante de velocidade ($1,69 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$) e consequentemente menor tempo de meia vida (41 minutos) quando comparada a amostra lavada apenas com H₂O, que apresentou constante de velocidade igual a $0,88 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ e tempo de meia vida de 79 minutos.

Figura 37. Estudo cinético das curvas de fotodegradação dos nanotubos derivados de TiO₂ sob radiação visível.



Fonte: Elaborado pela autora.

5. Conclusões

Os filmes espessos foram obtidos eficientemente através do método Tape Casting. Observou-se com relação a cristalinidade dos filmes que há maior incidência da fase anatase de TiO_2 , com aumento da incidência da fase rutilo de acordo com o aumento da temperatura de sinterização. O filme considerado como mais adequado para a aplicação em fotorreatores foi o filme sinterizado a 800°C (T-801), pois apresentou facilidade no manuseio para aplicação em fotorreatores, boa incidência de fase cristalina anatase e alta porosidade quando comparado ao filme sinterizado a 900°C (T-901). Os testes fotocatalíticos comprovaram a maior eficiência do fotocatalisador sinterizado a 800°C , que apresentou como resultado 96 %/2h de descoloração de Rodamina-B, valor superior em comparação aos filmes tratados a 900°C , 65 %/2h.

Para os pós, obtidos como nanotubos através da síntese hidrotermal assistida por micro-ondas, os dois processamentos de lavagem pós síntese, água e solução de HCl, permitiram alterar a composição e estrutura dos nanotubos, e foram denominados como NT H_2O e NT HCl, respectivamente. Ambas apresentaram morfologia de nanotubos, diferindo apenas na espessura da parede e diâmetro interno do tubo. Foi possível identificar uma mistura entre duas fases cristalinas formadas por $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, com indícios de diferença na concentração das fases em cada uma das amostras. O espectro de emissão fotoluminescente indicou a maior presença de defeitos na superfície da amostra lavada apenas com água, o que influencia na sua capacidade fotocatalítica, e a análise por refletância difusa forneceu informações sobre as diferentes energias de gap encontradas nos materiais obtidos. A atividade fotocatalítica na região do UV apresentou melhor performance ao utilizar NT HCl, enquanto na região visível apresentou melhores resultados ao utilizar NT H_2O como catalisadores.

6. Referências

- (1) CHENG, X.; WANG, P.; LIU, H. Visible-light-driven photoelectrocatalytic degradation of diclofenac by N, S- $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$ NTs photoelectrode: performance and mechanism study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v.3, p.1713-1719, 2015.
- (2) AMANDEEP, K.; UMAR, A.; KANSAL, S.K. Sunlight-driven photocatalytic degradation of non-steroidal anti-inflammatory drug based on TiO_2 quantum dots. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.459, p.257-263, 2015.
- (3) WANG, Y.; LIU, H.; LIU, G.; XIE, Y.; GAO, S. Oxidation of diclofenac by potassium ferrate (VI): Reaction kinetics and toxicity evaluation. *Science of the Total Environment*, v.506-507, p.252-258, 2015.

- (4) AL-RAJAB, A. J.; SABOURIN, L.; LAPEN, D. R.; TOPP, E. The non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenaco is readily biodegradable in agricultural soils. *Science of the Total Environment*, v.409, n.1, p.78-82, 2010.
- (5) ALCÂNTARA, R. R.; IZIDORO, J. C.; FUNGARO, D. A. Adsorção do Corante Rodamina B de Solução Aquosa Sobre Zeólita de Cinzas Pesadas de Carvão Modificada por Surfactante. 5th International Workshop | Advances in Cleaner Production – Academic Work, São Paulo, 2015.
- (6) SILVA, L. L.; DONNICI, C. L.; AYALA, J. D.; FREITAS, C. H.; MOREIRA, R. M.; PINTO, A. M. F. Traçadores: o uso de agentes químicos para estudos hidrológicos, ambientais, petroquímicos e biológicos. *Química Nova*, v. 32, n. 6, p. 1576-1585, 2009.
- (7) FERREIRA, I. V. L.; DANIEL, L. A. Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário. *Engenharia Sanitária Ambiental*, v. 9, n. 4, p. 335-342, 2004.
- (8) NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatálise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Química Nova*, v. 21, n. 1, p. 69-72, 1998.
- (9) ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. *Química Nova*, v. 21, n. 3, p. 319-325, 1998.
- (10) CRUZ, L. H.; HENNING, F. G.; SANTOS, A. B.; ZAMORA, P. P. Degradação fotocatalítica de sulfametoxazol, trimetoprima e diclofenaco em solução aquosa. *Química Nova*, v. 33, n. 6, p. 1270-1274, 2010.
- (11) NOSSOL, A. B. S.; ROSA, S. M. C.; NOSSOL, E.; ZARBIN, A. J. G.; ZAMORA, P. P. Degradação fotocatalítica de corante utilizando-se nanocompósito TiO₂/óxido de grafeno. *Química Nova*, v. 39, n. 6, p. 686-690, 2016.
- (12) YU, X.; MARKS T. J.; FACCHETTI, A. Metal oxides for optoelectronic applications. *Nature Materials*, v. 15, p. 383-396, 2016.
- (13) ZHANG, J.; ZHOU, P.; LIU, J.; YU, J. New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO₂. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v.16, p. 20382-20386, 2014.
- (14) DAMBOURNET, D.; BELHAROUAK, I.; AMINE, K. Tailored Preparation Methods of TiO₂ Anatase, Rutile, Brookite: Mechanism of Formation na Electrochemical Properties. *Chemical of Materials*, v. 22, p. 1173-1179, 2010.
- (15) ALBUQUERQUE, A. R.; SANTOS, I. M. G.; SAMBRANO, J. R. Propriedades Estruturais e Eletrônicas de Nanofilmes de TiO₂ Anatase: Cálculos B3LYP-D em Sistemas Periódicos. *Química Nova*, v. 31, n. 8, p. 1318-1323, 2014.
- (16) TIBURTIUS, E. R. L.; SCHEFFER, E. W. O. Triclosan: Destino no Meio Ambiente e Perspectivas no Tratamento de Águas de Adastecimento Público. *Revista Virtual de Química*, v. 6, n. 6, p. 1144-1159, 2014.
- (17) RIBEIRO, P.C.; SASAKI, J.M.; COSTA, A.C. F.M. Fotocatálise do corante vermelho de metila com TiO₂ obtido pelo método Pechini. *Matéria*, v. 17, n. 2, p. 988-996, 2012.

- (18) CAVALHEIRO, A. A.; BRUNO, J.C.; SAEKI, M. J.; VALENTE, J. P. S.; FLORENTINO, A. O. Photocatalytic decomposition of diclofenac potassium using silver-modified TiO₂ thin films. *Thin Solid Films*, v. 516, n. 18, p. 6240-6244, 2008.
- (19) HOTZA, D.. Artigo revisão: colagem de folhas cerâmicas. *Cerâmica* v. 43, n. 283-284, p. 159-166, 1997 .
- (20) JABBARI, M.; BULAVOTA, R.; TOK, A. I. Y.; BAHL, C. R. H.; MITSOULIS, E.; HATTEL, J. H.. Ceramic tape casting: A review of current methods and trends with emphasis on rheological behaviour and flow analysis. *Materials Science and Engineering B* , v. 212 , p. 39-61 , 2016.
- (21) DIAS, T.; SOUZA, D. P. F. Placas cerâmicas obtidas por colagem de fita. *Matéria*, v. 13, n. 3, p. 448-461, 2008.
- (22) NAKATA, K.; FUJISHIMA, A. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 13, p. 169-189, 2012.
- (23) CHANIOTAKIS, N.; SOFIKITI, N. Novel semiconductor materials for the development of chemical sensors and biosensors: A review, *Analytica Chimica Acta*, v. 615, p. 1-9, 2008.
- (24) KASUGA, T.; HIRAMATSU, M.; HOSON, A.; SEKINO, T.; NIIHARA, K. Formation of titanium oxide nanotube. *Langmuir*, v. 14, p. 3160-3163, 1998.
- (25) KASUGA, T.; HIRAMATSU, M.; HOSON, A.; SEKINO, T.; NIIHARA, K. Titania nanotubes prepared by chemical processing. *Advanced Materials*, v. 11, n. 15, p. 1307-1311, 1999.
- (26) MOMMA, K.; IZUMI, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal Applied Crystal*, v. 44, p. 1272-1275, 2011.
- (27) KHAN, M. M.; ANSARI, S. A.; LEE, J. H.; ANSARI, M. O.; LEE, J.; CHO, M. H. Electrochemically active biofilm assisted synthesis of Ag@CeO₂ nanocomposites for antimicrobial activity, photocatalysis and photoelectrodes. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 431, p. 255-263, 2014.
- (28) CHUNG, C.-C.; CHUNG, T.-W.; YANG, T. C.-K. Rapid Synthesis of Titania Nanowires by Microwave-Assisted Hydrothermal. *Industrial & Engineering Chemistry*, v. 47, p. 2301-2307, 2008.
- (29) CUI, L.; HUI, K. N.; HUI, K. S.; LEE, S. K.; ZHOU, W.; WAN, Z. P.; RHUC, C.-B.-H. Facile microwave-assisted hydrothermal syntesis of TiO₂ nanotubes. *Materials Letters*, v. 75, p. 175-178, 2012.
- (30) LIU, D.; LIU, T.; LV, C.; ZENG, W. Hydrothermal synthesis and gas sensing properties of different titanate nanostructures. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 23, p. 576-581, 2012.
- (31) MARQUES, V. S.; CAVALCANTE, L. S.; SCZANCOSKI, J. C.; VOLANTI, D. P.; ESPINOSA, J. W. M.; JOYA, M. R.; SANTOS, M. R. M. C.; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A.;

LONGO, E. Influence of microwave energy on structural and photoluminescent behavior of CaTiO_3 powders. *Solid State Sciences*, v. 10, p. 1056-1061, 2008.

(32) PARIDA, S.; ROUT, S. K.; CAVALCANTE, L. S.; SIMÕES, A. Z.; BARHAI, P. K.; BATISTA, N. C.; LONGO, E.; SIU LI, M.; SHARMA, S. K. Structural investigation and improvement of photoluminescence properties in $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ powders synthesized by the solid state reaction method. *Materials Chemistry and Physics*, v. 142, p. 70-76, 2013.

(33) CAVALCANTE, L. S.; SCZANCOSKI, J. C.; LONGO, V. M.; VICENTE, F. S. de; SAMBRANO, J. R.; FIGUEIREDO, A. T. de; DALMASCHIO, C. J.; SIU LI, M.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Intense violet-blue photoluminescence in BaZrO_3 powders: a theoretical and experimental investigation of structural order-disorder. *Optics Communications*, v. 281, p. 3715-3720, 2008.

(34) MANFROI, D.C.; dos ANJOS, A.; CAVALHEIRO A.A., et al. Titanate nanotubes produced from microwave-assisted hydrothermal synthesis: Photocatalytic and structural properties. *Ceramics International*, v.40, p.14483-14491, 2014.

(35) KASUGA, T. Formation of titanium oxide nanotubes using chemical treatments using chemical treatments and their characteristic properties. *Thin Solid Films*, v. 496, p. 141-145, 2006.

(36) SALEIRO, G. T.; CARDOSO, S. L.; TOLEDO, R.; HOLANDA, J. N. F. Avaliação das fases cristalinas de dióxido de titânio suportado em cerâmica vermelha, *Cerâmica*, v. 56, p. 132-167, 2010.

(37) RUFFINO, F.; TORRISI, V.; GRIMALDI, M.G.. Experimental study on the coalescence processo of SiO_2 supported colloidal Au nanoparticles. *Physica E*, v. 74, p. 388-399, 2015.

(38) SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. Princípios de Análise Instrumental. 6ª ed. Porto Alegre: Editora Bookman, p.276-278, 2009.

(39) ATKIN, P.; PAULA, J. Físico-química, 8ª ed., Rio de Janeiro: LTC, v. 2, p. 223-225, 2008.

(40) CALZA, P.; SAKKAS, V. A.; MEDANA, C.; BAIOCCHI, C.; DIMOU, A.; PELIZZETTI, E.; ALBANIS, T.. Photocatalytic degradation study of diclofenac over aqueous TiO_2 suspensions. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 67, p. 197-205, 2006.

(41) BORCHARDT-OTT, W. Crystallography: An Introduction, 3ª ed., Edimburgo: Springer, p. 277, 2011.

(42) Institute of Physical Chemistry – Stubenrauch Group, Germany. <<http://www.ipc.uni-stuttgart.de/AKStubenrauch/research/equipment/xrd/>>. Acesso em 23 de Agosto de 2018.

(43) HIPÓLITO, P. H.; FLORES, N. J.; KLIMOVA, E. M.; CORTÉS, A. G.; BOKHIMI, X.; ALARCÓN, L. E.; KLIMOVA, T. E. Novel heterogeneous basic catalysts fo biodiesel production: Sodium titanate nanotubes doped with potassium. *Cataltsis Today*, v. 250, p. 187-196, 2015.

- (44) KIM, H. M.; MIYAJI, F.; KOKUBO, T. Effect of heat treatment on apatite-forming ability of Ti metal induced by alkali treatment. *Journal of Materials Science : Materials in Medicine*, v. 8, p. 341-347, 1997.
- (45) HU, W.; LI, L.; LI, G.; LIU, Y.; WITHERS, R. L. Atomic-scale control of TiO₆ octahedra through solution chemistry towards giant dielectric response. *Scientific Reports*, v. 4, n. 6582, 2014.
- (46) RAZALI, M. H.; FAUZI, M. N. A.; MOHAMED, A. R.; SREEKANTAN, S. Physical Properties Study of TiO₂ Nanoparticle Synthesis Via Hydrothermal method using TiO₂ Microparticles as Precursor. *Advanced Materials Research*, v. 772, p. 65-370, 2013.
- (47) FELTRIN, J.; SARTOR, M. N.; DE NONI JR., A.; BERNARDIN, A. M.; HOTZA, D.; LABRINCHA, J. A. Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. Parte I: Síntese, estrutura e fotoatividade. *Cerâmica*, v. 59, p. 620-639, 2013.
- (48) LUCENA, P. R.; PONTES, F. M.; PINHEIRO, C. D.; LONGO, E.; PIZANI, P. S.; LÁZARO, S.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G. Fotoluminescência em materiais com desordem estrutural. *Cerâmica*, v. 50, p. 138-144, 2004.