

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “ JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE CIÊNCIAS - CAMPUS BAURU
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DOS
MATERIAS.**

FRANCINI PIZZINATO KATAOKA

**ESTUDO DA EFICIÊNCIA FOTOCATALÍTICA EM FUNÇÃO DA
MORFOLOGIA DE NANOESTRUTURAS DE TiO_2 SÍNTETIZADAS
PELO MÉTODO HIDROTÉRMICO**

Bauru

2011

FRANCINI PIZZINATO KATAOKA

**ESTUDO DA EFICIÊNCIA FOTOCATALÍTICA EM FUNÇÃO DA
MORFOLOGIA DE NANOESTRUTURAS DE TiO_2 SÍNTETIZADAS
PELO MÉTODO HIDROTÉRMICO**

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do
Título de Mestre em Ciência e Tecnologia dos Materiais
do programa de Pós Graduação em Ciência e
Tecnologia dos Materiais.

Orientador : Prof. Dr. Fenelon Martinho Lima Pontes.

Bauru

2011

Kataoka, Francini Pizzinato.

Estudo da eficiência fotocatalítica em função da morfologia de nanoestruturas de TiO_2 sintetizadas pelo método hidrotérmico / Francini Pizzinato Kataoka, 2011.

104 f.

Orientador: Fenelon Martinho Lima Pontes.

Dissertação (Mestrado)–Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências , Bauru, 2011.

1. Síntese de nanoestruturas. 2. Dióxido de Titânio. 3. Fotocatálise Heterogênea Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

FRANCINI PIZZINATO KATAOKA

CIÊNCIA E TECNOLOGIA DOS MATERIAIS

Dissertação de mestrado apresentada objetivando a obtenção do título de mestre na área de ciência e tecnologia dos materiais, na Faculdade de Ciências da Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”.

BANCA EXAMINADORA

Prof Dr Fenelon Martinho Lima Pontes– Orientador
Faculdade de Ciências – Unesp

Profª Drª Alejandra Hortencia Miranda de González
Universidade Bandeirante de São Paulo

Prof. Dr. Alberthmeiry Teixeira de Figueiredo
Universidade Federal de Goiás

*Dedico este trabalho aos meus pais,
Sueli e Reni. Ao meu querido e
amado irmão Vicente e ao Nicécio
pelo apoio e compreensão.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a DEUS, fonte de LUZ, AMOR e PAZ em nossas vidas.

Ao meu orientador Prof. Dr. Fenelon Martinho Lima Pontes, pela paciência, sabedoria, orientação e apoio para a realização desse trabalho.

Ao Prof. Dr. Elson Longo da Silva do Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) que possibilitou a realização das caracterizações estruturais e microestruturas.

Ao Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho, do departamento de Física Unesp-Bauru pela disponibilidade da realização das medidas de Espectroscopia na região do Infravermelho, pela utilização do Ultrassom de pontas e pelas contribuições dadas por conta do Exame Geral de Qualificação.

Ao Prof. Dr. Carlos Frederico de Oliveira Graeff, do departamento de Física Unesp-Bauru pela disponibilidade e uso do equipamento de Ultra Violeta.

Ao laboratório Multiusuário DRX do programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Ao Prof. Dr. Mário Sergio Galhiane, pela disponibilidade do Laboratório para a realização deste trabalho.

Aos amigos Ricardo e Rorivaldo da Ufscar pela realização das medidas de MEV. À Adriana da Ufscar que realizou as medidas de BET. À Larisa e Pedro que auxiliaram na realização das medidas de FTIR e UV respectivamente.

Ao Prof. Dr. Cristiano Barrado Morita pelo fornecimento da célula de reação hidrotérmica.

À Prof. Dr^a Alejandra Hotencia Miranda González pela colaboração no melhoramento da elaboração do trabalho por conta do Exame Geral de Qualificação.

Ao João Batista e à BIOEXX- Tecnologia Aplicada, pela oportunidade de dar continuidade a esse trabalho em aplicações industriais e, pela compreensão na etapa da correção.

Ao programa de Pós Graduação e à CNPQ pelo auxílio financeiro.

KATAOKA, F.P. Estudo da eficiência fotocatalítica em função da morfologia de nanoestruturas de TiO_2 sintetizadas pelo método hidrotérmico.2011.104f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia dos Materiais)-Unesp, Faculdade de Ciências, Bauru.2011.

RESUMO

Os problemas ambientais gerados pelo crescimento das atividades humanas e industriais têm aumentado a necessidade pelo desenvolvimento de tecnologias alternativas para a remediação de sistemas aquáticos contaminados. A fotocatalise heterogênea, utilizando dióxido de titânio, tem se mostrado eficiente neste aspecto. Neste trabalho, foram sintetizadas nanoestruturas de TiO_2 utilizando como precursor o isopropóxido de titânio pela rota hidrotérmica. Os materiais obtidos foram caracterizados por DRX, FT-Raman, FTIR, BET e MEV. A fim de avaliar a atividade fotocatalítica das amostras produzidas, foram realizados testes de degradação do corante rodamina B sob irradiação UV, luz branca e luz solar. A medida da degradação da molécula foi mensurada por espectroscopia UV-Vis. Os resultados das caracterizações mostraram que a rota de síntese utilizada foi eficiente na produção de nanoestruturas cristalinas de TiO_2 com morfologias diferentes e os ensaios de degradação revelaram que a propriedade fotocatalítica dos materiais esta diretamente relacionada com a morfologia, a área superficial e a presença de grupos químicos ligados à superfície.

Palavras-chave: Dióxido de titânio, síntese hidrotérmica, fotocatalise heterogênea.

ABSTRACT

The environmental problems generated by the growth of human and industrial activities have increased the need for the development of alternative technologies for the remediation of contaminated aquatic systems. The heterogeneous photocatalysis using titanium dioxide, has been shown effective in this respect. In this work, nanostructures have been synthesized as a precursor of TiO₂ using titanium isopropóxido by the hydrothermal route. The materials were characterized by XRD, FT-Raman, FTIR, BET and SEM. In order to evaluate the photocatalytic activity of the samples produced, tests were performed using degradation of the dye rhodamine B under UV light, white light and sunlight. The measurement of the degradation of the molecule was measured by UV-Vis spectroscopy. The results of the characterizations showed that the synthetic route used was efficient in the production of crystalline nanostructured TiO₂ with different morphologies and degradation testing revealed that the photocatalytic properties of materials is directly associated to the morphology, surface area and the presence of chemical groups bound to the surface.

Key words: Titanium dioxide, Hydrothermal synthesis, photocatalytic degradation.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1- RELAÇÃO ENTRE A ÁREA E O TAMANHO DE PARTÍCULA PARA MATERIAIS CRISTALINOS	21
FIGURA 2- ESTRUTURA DAS FASES DOS POLIMORFOS DO TiO_2	23
FIGURA 3- MECANISMOS DE FOTOGERAÇÃO DE SÍTIOS OXIDANTES E REDUTORES ³³	25
FIGURA 4- ESQUEMA DE FOTEXCITAÇÃO DO SEMICONDUTOR SEGUIDO PELOS EVENTOS DAS CARGAS FOTOGERADAS ³¹	26
FIGURA 5- MECANISMO DE FOTOCATALISE INDIRETA EM UM SEMICONDUTOR ⁷⁴	34
FIGURA 6- ESTRUTURA MOLECULAR DO ISOPROPÓXIDO DE TITÂNIO.	36
FIGURA 7- ESTRUTURA MOLECULAR DA RODAMINA B.	38
FIGURA 8- FLUXOGRAMA DAS CONDIÇÕES DE SÍNTESE PARA OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS PELA SÍNTESE HÍBRIDA OPM/HIDROTERMAL.	41
FIGURA 9- FLUXOGRAMA COM AS ETAPAS DA SÍNTESE HÍBRIDA OPM/HIDROTERMAL.	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO. 44
FIGURA 10- FLUXOGRAMA DOS PARÂMETROS DE SÍNTESE DA HIDRÓLISE DIRETA.....	44
FIGURA 11- FOTO DO REATOR HIDROTERMAL.	46
FIGURA 12- FOTO DO SISTEMA DE DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA.....	47
FIGURA 13- DIFRATOGRAMA DAS AMOSTRAS DE TiO_2 QUE APRESENTARAM FASE ANATASE PELAS DIFERENTES ROTAS.....	57
FIGURA 14- DIFRATOGRAMA DAS AMOSTRAS QUE FORMARAM TITANATOS DE HIDROGÊNIO ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$).	57
FIGURA 15- ESPECTRO FT-RAMAN DAS AMOSTRAS DE TiO_2 SINTETIZADAS QUE APRESENTARAM MODO DE VIBRAÇÃO ANATASE.....	61
FIGURA 16- ESPECTRO FT-RAMAN DAS AMOSTRAS SINTETIZADAS QUE APRESENTARAM MODO DE VIBRAÇÃO DE TITANATOS ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) ⁶³	61

FIGURA 17- MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DA AMOSTRA HT1G OBTIDA POR ROTA HÍBRIDA OPM/HIDROTHERMAL SOB CONDIÇÕES HIDROTÉRMICAS 200°C/2H E pH= 5.	65
FIGURA 18- MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DA AMOSTRA HT1C OBTIDA ROTA HÍBRIDA OPM/HIDROTHERMAL 200°C/0,5 H E pH= 10.	66
FIGURA 19- MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DA AMOSTRA E10 OBTIDA POR HIDRÓLISE DIRETA A 200°C/2H E pH= 12.	66
FIGURA 20- MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DA AMOSTRA E11 OBTIDA POR HIDRÓLISE DIRETA 200°C/10H E pH= 14.	67
FIGURA 21- MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DA AMOSTRA E6 OBTIDA POR HIDRÓLISE DIRETA 200°C/2H E pH= 14.	67
FIGURA 22- MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DA AMOSTRA HT2E OBTIDA POR ROTA HÍBRIDA OPM HIDROTHERMAL SOB CONDIÇÕES HIDROTÉRMICAS DE 200°C/2H E pH= 10.	68
FIGURA 23- MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DA AMOSTRA HT2D OBTIDA POR ROTA HÍBRIDA OPM HIDROTHERMAL SOB CONDIÇÕES HIDROTÉRMICAS DE 200°C/24H E pH= 10.	68
FIGURA 24- ESQUEMA DA EVOLUÇÃO DA MORFOLOGIA COM O AUMENTO DO TEMPO DE SÍNTESE HIDROTÉRMICA. 1= 10H E 4 15H DE TRATAMENTO HIDROTÉRMICO.	69
FIGURA 25- ESQUEMA DA EVOLUÇÃO MORFOLÓGICA COM O AUMENTO DE SÍNTESE HIDROTÉRMICA. 1= 2H, 2= 12H E 3= 24 H.	70
FIGURA 26- ESPECTRO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DAS AMOSTRAS SINTETIZADAS.	72
FIGURA 27- ESQUEMA DO IMPEDIMENTO ESTÉRICO OCASIONADO PELOS GRUPOS LIGADOS NA SUPERFÍCIE DO SEMICONDUTOR E A REPULSÃO DAS MOLÉCULAS DE ÁGUA.	73
FIGURA 28- ESQUEMA DO SEMICONDUTOR SEM A PRESENÇA DE GRUPOS QUÍMICOS LIGADOS A SUPERFÍCIE.QUE POSSA IMPEDIR A APROXIMAÇÃO DE CONTAMINANTES OU DA MOLÉCULA DE ÁGUA.	74
FIGURA 29-ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DAS AMOSTRAS DURANTE OS ENSAIOS DE FOTODEGRADAÇÃO DA RODAMINA B. a= AMOSTRA ANTES DOS ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS,b = AMOSTRA DEPOIS DO PROCEDIMENTO DE ADSORÇÃO, c = AMOSTRA DEPOIS DE 90 MINUTOS DE TRATAMENTO COM RADIAÇÃO NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA.	76
FIGURA 30- ESPECTRO UV-VIS E O GAP ÓTICO DAS AMOSTRAS HT1G, HT1C E E10.	80

FIGURA 31- ESPECTRO UV-VIS E O GAP ÓTICO DAS AMOSTRAS HT2D, HT2E, E11 E E6.	81
FIGURA 32- ESPECTROGRAMAS NA REGIÃO DO UV-VIS DA DEGRADAÇÃO DA MOLÉCULA DE RODAMINA B UTILIZANDO COMO FOTOCATALISADOR AS AMOSTRAS DE TiO_2 SINTETIZADAS QUE APRESENTARAM FASE ANATASE E MORFOLOGIA DE PARTÍCULAS ESFÉRICAS.	83
FIGURA 33- ESPECTROGRAMAS NA REGIÃO DO UV-VIS DA DEGRADAÇÃO DA MOLÉCULA DE RODAMINA B UTILIZANDO COMO FOTOCATALISADOR AS AMOSTRAS DE TiO_2 INTETIZADAS QUE APRESENTARAM FASE ANATASE E MORFOLOGIA DE BASTÕES.	84
FIGURA 34- ESPECTROGRAMAS NA REGIÃO DO UV-VIS DA DEGRADAÇÃO DA MOLÉCULA DE RODAMINA B UTILIZANDO COMO FOTOCATALISADOR AS AMOSTRAS DE TITANATO DE HIDROGÊNIO.	84
FIGURA 35- RELAÇÃO ENTRE A ÁREA SUPERFICIAL E A DEGRADAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTETIZADAS.	87
FIGURA 36- ESPECTROGRAMAS NA REGIÃO DO UV-VIS PARA A DEGRADAÇÃO DA MOLÉCULA DE RODAMINA PARA OS ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS COM DIFERENTES TIPOS DE RADIAÇÃO. a = LUZ UV, b= LUZ SOLAR, c = LUZ BRANCA.	89
FIGURA 37-ESPECTROGRAMAS NA REGIÃO DO UV-VIS PARA A DEGRADAÇÃO DA MOLÉCULA DE RODAMINA B UTILIZANDO COMO FOTOCATALISADOR A AMOSTRA HT1G . d =SOLUÇÃO SONICADA, e = DEGRADAÇÃO NO ESCURO.	90
FIGURA 38- ESQUEMA DA TRANSIÇÃO ELETRÔNICA E OS NÍVEIS INTERMÉDIÁRIOS ENTRE A BANDA DE CONDUÇÃO E A BANDA DE VALÊNCIA.	95

LISTA DE TABELAS

TABELA 1- PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DAS FASES CRISTALINAS DO DIÓXIDO DE TITÂNIO.	24
TABELA 2- REAGENTES UTILIZADOS PARA A SÍNTESE DO TiO_2 E PARA OS ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS.	41
TABELA 3- PARÂMETROS DE SÍNTESE DAS AMOSTRAS PRODUZIDAS.	43
TABELA 4- CONDIÇÕES DE SÍNTESE PARA A ROTA DE HIDRÓLISE DIRETA.	46
TABELA 5- PARÂMETROS DE REDE DAS AMOSTRAS SINTETIZADAS CALCULADOS PELO PROGRAMA REDE 93.	60
TABELA 6- DIÂMETRO MÉDIO DAS PARTÍCULAS CALCULADOS PELA EQUAÇÃO DE SCHERRER.	60
TABELA 7- FREQUÊNCIAS DE BANDAS RAMAN PARA O TiO_2 ⁷⁵	63
TABELA 8- DADOS DOS VALORES DA ÁREA SUPERFICIAL E DO DIÂMETRO MÉDIO DAS PARTÍCULAS.	64
TABELA 9- VALORES CALCULADOS PARA ENERGIA DO GAP DAS AMOSTRAS SINTETIZADAS.	81

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

OPM	Método do peróxido oxidante
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
ADS	Adsorção
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho
RhB	Rodamina B
e^-	Elétron
h^+	Buraco
$h\nu$	Energia
POA	Processo oxidativo avançado
UV	Ultravioleta
ADS	Adsorvido
Cat	Catalisador
S	Superfície
M	Contaminante
RhB	Rodamina B
FWHM	Largura meia altura
DRX	Difração de raios X
MEV	Microscopia eletrônica de varredura

SUMÁRIO

1- INTRODUÇÃO	15
1.1- ESTRUTURA DOS SEMICONDUTORES NANOESTRUTURADOS	20
1.2- DIÓXIDO DE TITÂNIO	23
1.3- SÍNTESE HIDROTÉRMICA	28
1.4- FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.....	30
1.5- ISOPROPÓXIDO DE TITÂNIO	36
1.6- CORANTE RODAMINA B	38
2- OBJETIVOS	39
3- PARTE EXPERIMENTAL	40
3.1- SÍNTESE DE TiO_2	40
3.2- TESTES FOTOCATALÍTICOS	47
4- CARACTERIZAÇÃO	49
4.1- DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)	49
4.2- DESLOCAMENTO RAMAN.....	51
4.3- ADSORÇÃO DE N_2 (BET)	53
4.4- ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO(FTIR).....	54
4.5- MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV/ FEG).....	55
5- RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
5.1- SÍNTESE DO DIÓXIDO DE TITÂNIO	56
5.2- CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X	56
5.3- CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL POR ESPECTROSCOPIA FT-RAMAN NA FORMA DE PÓ	60
5.4- CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL POR ADSORÇÃO DE N_2 (BET).....	63
5.5- CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV/FEG)	65

5.6- CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRATERMELHOB (FTIR).....	71
5.7- CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO UV-VIS	78
6- CONCLUSÕES	96
7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	98

1- INTRODUÇÃO

A partir da revolução industrial, ocorrida no século XVIII, houve importante evolução dos processos industriais. Concomitantemente a isto, ocorreu o rápido crescimento populacional e o aumento da expectativa de vida.

No Brasil, segundo dados do INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE) entre 1901¹ e 2010², a população brasileira saltou de 17,4 milhões para 190.755.799 milhões de pessoas, e a expectativa de vida de um homem brasileiro subiu dos 33,4 anos em 1910 para os 73,1 anos em 2010. Projeções deste mesmo órgão dizem que a expectativa de vida dos brasileiros chegará ao patamar de 81,29 anos em 2050. Média que já é atingida por países como Islândia (81,80), China (82,20) e Japão (82,60)³.

Esses fatores, aliados ao aumento do poder de compra da população ampliou a demanda por alimentos e bens de consumo, trazendo a necessidade do avanço da agricultura e das atividades industriais.

As consequências desse desenvolvimento acelerado trouxeram sérios problemas ambientais como: o aumento do desmatamento e o aumento da contaminação dos sistemas aquáticos, do solo e do ar.

Os resíduos gerados pelas atividades industriais e agrícolas são, na maioria das vezes, tóxicos e nocivos à população e ao meio ambiente⁴.

O destino da maior parte dos efluentes produzidos pelas atividades humanas e indústrias são os flúmenes. No campo, o aumento do desenvolvimento da agricultura aumentou também o uso indiscriminado de adubos e pesticidas, o que tem sido, mais uma fonte para contaminação dos rios e lençóis freáticos.

A fim de minimizar os desequilíbrios ambientais causados pelo rápido desenvolvimento tecnológico, nos últimos anos, têm aumentado as exigências dos órgãos governamentais para que as indústrias e a atividade agrícola tratem e conduzam seus efluentes a um destino correto.

O artigo 225 da Constituição Federal⁵ de 1988 garante: Todos têm direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, bem de uso comum do povo e essencial à sadia qualidade de vida, impondo-se ao Poder Público e à coletividade o dever de defendê-lo e preservá-lo para as presentes e futuras gerações”.

Para atender a este dispositivo da Constituição há diversas normas de cunho nacional relacionadas à preservação e proteção do meio ambiente.

Com relação aos sistemas aquáticos podemos citar normas regulamentadoras como a Lei 9.433/97, conhecida como a Lei das águas, o CONAMA 357/2005, que estabelece parâmetros para o lançamento de efluentes em corpos d'água, a Lei Federal 11.445/2007⁶, que institui diretrizes nacionais para o saneamento básico, dentre outras leis estaduais e municipais.

Há também o estabelecimento de normas técnicas como, ABNT NBR 9800: 1987⁷, que estabelecem critérios para o lançamento de efluentes líquidos industriais no sistema coletor público do esgoto sanitário.

Além de regulamentar o tratamento dos rejeitos produzidos pelas indústrias, o poder público tem aumentado a fiscalização dos parques indústrias através de órgãos de fiscalização como é o caso da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), que é uma agência do Governo do Estado responsável pelo controle, fiscalização, monitoramento e licenciamento de atividades geradoras de poluição⁸.

Devido aos fatores expostos acima, a busca por alternativas que criem metodologias com a finalidade de diminuir o volume e a quantidade de efluentes contaminados descartados no meio ambiente, são de expressiva importância.

Os processos oxidativos avançados (POAS) estão sendo muito pesquisados como métodos de remediação ambiental dos sistemas aquáticos e atmosféricos. A principal característica desses processos é que eles são eficientes na mineralização de compostos orgânicos.

Esses compostos são um dos grandes problemas de sistemas contaminados visto que, muitos deles, possuem elevada toxicidade e alta estabilidade química.

Dentre os métodos POAs existentes, a fotocatalise heterogênea é uma alternativa que tem sido amplamente aplicada na degradação de compostos orgânicos com potencial contaminante.

Esse tratamento é baseado na incidência de radiação sob catalisadores fotossensíveis dispersos no meio a ser descontaminado.

Óxidos semicondutores em escala nanométrica são muito utilizados como fotocatalisadores devido às características estruturais e eletrônicas que esses compostos apresentam quando se encontram em escalas reduzidas.

O dióxido de titânio é um dos semicondutores mais aplicados nessa metodologia devido ao baixo custo de produção, atoxidade e elevada eficiência nos processos fotocatalíticos. Esses fatores fazem desse óxido um dos mais promissores para aplicações nos processos fotocatalíticos.

A fotosensibilidade deste material está diretamente relacionada a fatores estruturais como fase cristalográfica, morfologia e área superficial, sendo a metodologia da síntese o fator determinante na obtenção e controle desses parâmetros⁹.

Por esse motivo, muitos estudos têm sido realizados relacionados à produção desse semicondutor. Chen e Mao⁹ apresentam em seu trabalho uma revisão que relata diferentes métodos de síntese para a obtenção de nanoestruturas de TiO_2 com fases e morfologias diferentes.

Estudos realizados por Libanori¹⁰ et al., avaliou a influência da modificação superficial do TiO_2 na degradação fotocatalítica da rodamina B. Neste trabalho nanopartículas de TiO_2 foram superficialmente modificadas por resinas poliméricas obtidas pelo método de polimerização dos complexos de citrato com os íons Y^+ e Al^{3+} com etilenoglicol. Os autores concluíram que o método foi eficiente para a modificação superficial e que os óxidos tratados com Y_2O_3 apresentaram melhor atividade catalítica.

O método híbrido sol-gel / hidrotermal foi utilizado por Su et al.¹¹, para a síntese de nanoestruturas de TiO_2 com fase e morfologias controladas. O método

utilizado foi eficiente para a produção de partículas esféricas com fase cristalográfica anatase e bastões na fase rutilo. Os testes de fotodegradação do azul de metileno mostraram que as partículas com fase anatase foram mais eficientes que as rutilo. Os autores concluíram que essa diferença deve-se também à maior área superficial que as partículas esféricas possuem com relação às que apresentaram a morfologia de bastões.

Como esses, existem diversos trabalhos na literatura que descrevem estudos visando desenvolver rotas para a síntese desse catalisador com o intuito de modificar a morfologia, a fase cristalina, o tamanho das partículas, e as características da superfície a fim de obter materiais mais eficientes.

A síntese hidrotérmica é uma metodologia de síntese que tem se mostrado eficiente na produção de materiais nanoestruturados de alta cristalinidade e pureza. Por isso o número de publicações relacionadas ao processamento de materiais tem aumentado a cada ano.

O processo acontece a baixas temperaturas, em poucas etapas de processamento e requer pouco tempo de tratamento, por isso é considerada uma metodologia de síntese *soft solution chemical processing* ¹⁵.

O termo hidrotermal refere-se a qualquer reação heterogênea onde é utilizado água como solvente submetida à alta pressão e temperatura, em condições adequadas para dissolver e recristalizar compostos que são insolúveis em condições ordinárias. Essas reações são realizadas em reatores fechados, geralmente de aço inox, devido esse material ser resistente às condições utilizadas nas reações. Entretanto, não há um limite de pressão e temperatura definido para a síntese. A maioria dos autores estabelecem que a síntese hidrotérmica deva ocorrer em temperaturas acima de 100° C e pressões acima de 1 atm¹².

O trabalho realizado por Mao e Wong¹³ estudou a transformação da morfologia e a evolução do tamanho de nanoestruturas de TiO₂ pela síntese hidrotérmica, nessa síntese a temperatura de tratamento variou de 110°C à 190 °C. Já no trabalho de Hirota et al.¹⁴ nanoestruturas de óxido de zinco com propriedades bactericidas foram obtidas por síntese hidrotérmica a 120°C.

A obtenção de materiais avançados que possuam elevada eficiência fotocatalítica, aliado a um método que utilize condições moderadas de síntese representa uma alternativa eficiente e viável no desenvolvimento de tecnologias para a remediação de sistemas aquáticos contaminados pelo processo de fotocátalise heterogênea.

A relevância das questões citadas acima foi a motivação para o desenvolvimento deste trabalho.

1.1 ESTRUTURA DOS SEMICONDUTORES NANOESTRUTURADOS

Os materiais cerâmicos são compostos por pelo menos dois elementos químicos, metal e ametal, ligados entre si por ligações iônicas e/ou covalentes. São sólidos e geralmente formam óxidos, carbetos e nitretos.

Para manter o equilíbrio global nestes sólidos iônicos, os átomos tendem a arranjar-se da forma mais empacotada e densa possível, onde o empacotamento depende do tamanho dos íons. Neste arranjo, os cátions, por serem menores, encontram-se no centro da estrutura do sólido, rodeados pelos ânions que, apresentam-se mais volumosos.

Os íons ligam-se formando as células unitárias que representam a unidade fundamental do cristal. O conjunto de células unitárias que apresentam estruturas organizadas periodicamente e, a longo alcance caracterizam um composto cristalino¹⁹.

A estrutura cristalina dos materiais cerâmicos é determinada pela geometria, quantidade e a posição em que os átomos estão arranjados no interior das células unitárias¹⁶.

Os sólidos podem formar estruturas do mesmo composto com diferentes fases cristalinas como por exemplo o dióxido de titânio, que possui três fases principais: anatase, brookite, rutilo, o dióxido de silício apresenta aproximadamente dezessete fases dentre elas o quartzo, topázio e ametista⁴.

Os óxidos citados acima são considerados semicondutores devido às características de suas estruturas eletrônicas. Nestes materiais, a diferença entre a energia da banda de valência e a energia da banda de condução é pequena¹⁷ fazendo com que, a condutividade elétrica desses compostos seja intermediária entre os metais e as cerâmicas típicas¹⁸.

Materiais que possuem escala nanométrica apresentam propriedades distintas daqueles com dimensões em escalas maiores. As propriedades óticas,

elétricas, magnéticas, catalíticas e de transporte são diretamente relacionadas ao tamanho das partículas, sendo que existe um tamanho crítico, que é o limite entre propriedades comuns e as propriedades diferenciadas ²⁰.

Além do tamanho crítico, outro efeito importante em materiais nanoestruturados é a elevada razão área/ volume²¹.

Esses materiais, geralmente, apresentam elevada área superficial, onde, a maioria dos átomos encontram-se na superfície com coordenação não satisfeita aumentando, nessas condições, a energia da superfície e, conseqüentemente da partícula, tornando esses materiais ainda mais reativos.

A Figura 1 ilustra graficamente o efeito da diminuição do tamanho da partícula em relação à área superficial.

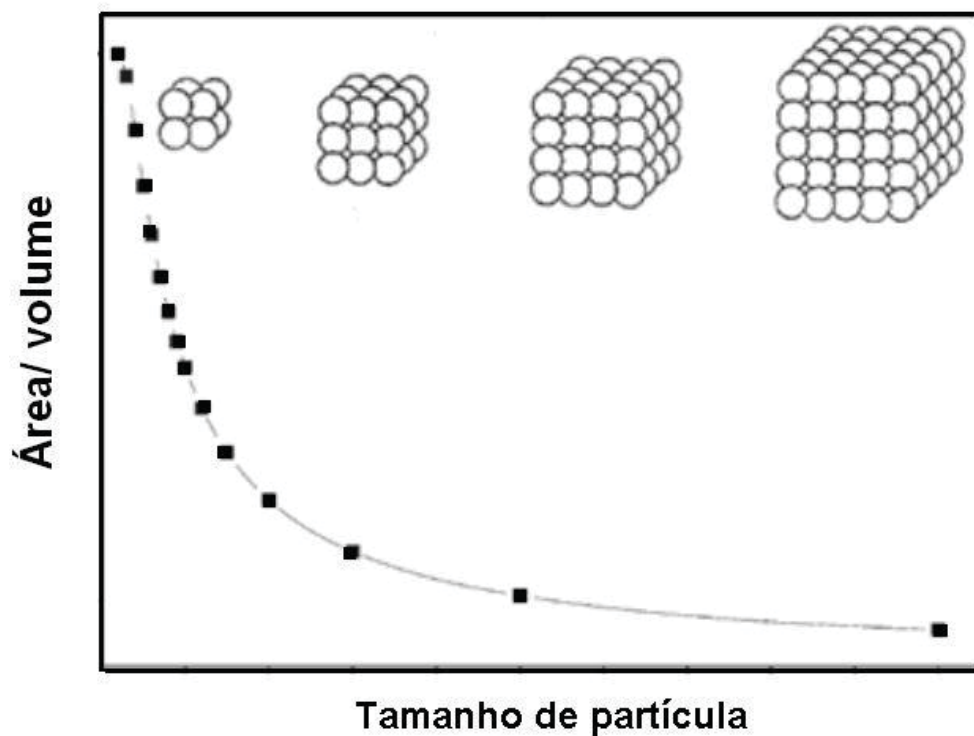


FIGURA 1- RELAÇÃO ENTRE A ÁREA E O TAMANHO DE PARTÍCULA PARA MATERIAIS CRISTALINOS

Além do tamanho da partícula a morfologia é outro fator que contribui diretamente para as propriedades diferenciadas dos semicondutores nanoestruturados.. Juntas, essas características podem otimizar as propriedades mecânicas, elétricas, magnéticas e óticas dos compostos²².

Os principais motivos de materiais em escala nanométrica serem utilizados em reações de catálise é que eles exibem aumento da superfície de adsorção, estrutura eletrônica que favorece a diminuição da energia do *band gap* bem como e a diminuição do tempo de resposta de dispositivos²³.

Nesses materiais, é possível notar estabilidade de fases cristalográficas o que não ocorre com o material com dimensões macro. Como no caso do TiO_2 , por exemplo, a fase rutilo é a fase mais estável termodinamicamente porém, em escala nanométrica a fase anatase é formada majoritariamente.

Sendo as propriedades diretamente vinculadas às características estruturais e essas, influenciadas pelas condições e métodos de síntese, estudos relativos aos parâmetros de produção são fundamentais para a obtenção de semicondutores nanoestruturados²⁴.

1.2 DIÓXIDO DE TITÂNIO

O TiO_2 é um óxido polimorfo cujo suas principais fases são anatase (tetragonal), rutilo (tetragonal) e brookite (ortorrômbica) como ilustra a Figura 2.

A fase rutilo é normalmente encontrada na forma mineral, pois é fase termodinamicamente mais estável, já as fases anatase e brookite são metaestáveis.

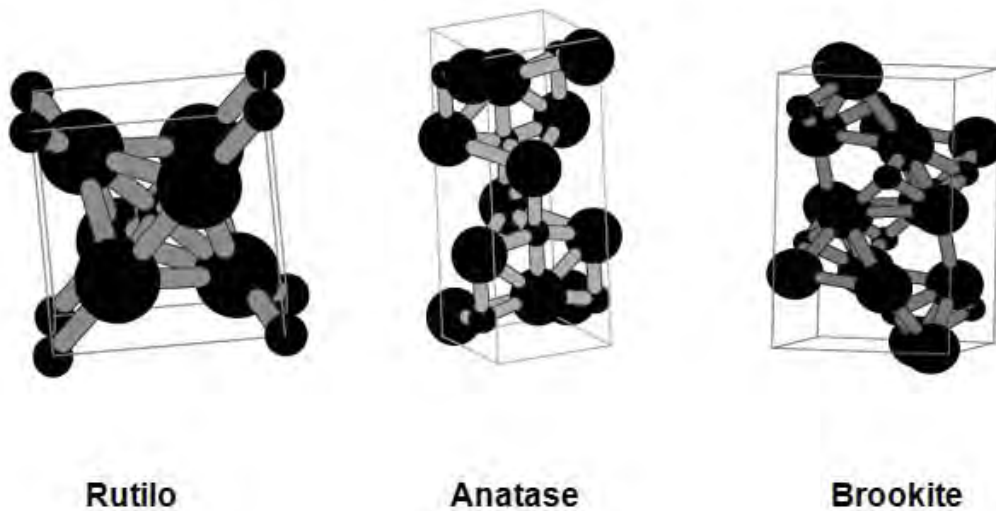


FIGURA 2- ESTRUTURA DAS FASES DOS POLIMORFOS DO TiO_2 .

Dubrovinsky et al.²⁵ obtiveram, por rota sintética, uma nova fase metaestável denominada *cotunnita*, pertencente ao sistema ortorrômbico e reconhecida como um dos materiais que possuem dureza comparada a do diamante.

A Tabela 1 apresenta algumas propriedades das fases deste óxido.

TABELA 1- PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DAS FASES CRISTALINAS DO DIÓXIDO DE TITÂNIO⁷³.

Forma	Estrutura	Grupo Espacial	Dimensão da Celula Unitária (Å)	Densidade (g.cm ⁻³)
Brookita	Ortorrômbica	Pcab	a=9,18 b=5,45 c=5,14	4,126
Anatase	Tetragonal	I4 ₁ /amd	a=3,78 c=9,51	3,892
Rutilo	Tetragonal	P42mm	a=4,59 b=2,96	4,249

O dióxido de titânio é um semicondutor do tipo n e possui baixa condutividade térmica, característica que o classifica como refratário. Esse material é atóxico, estável sob condições adversas como temperatura e pH. Apresenta-se como um óxido anfótero com caráter ligeiramente ácido, é insolúvel e foto-estável. Seus cristais podem ser imobilizados em diversos substratos, aumentando desta forma as opções de aplicabilidade do material²⁷.

Sua estrutura eletrônica absorve na região do ultravioleta e possui energia de *gap*, que varia de 3,1-3,4 eV ²⁸. Esses fatores fazem do material uma ótima alternativa para aplicações em fotocatalise, visto que a energia necessária para promover a transição eletrônica é considerada baixa.

A estrutura química do TiO₂ é composta por um octaedro com íon Ti⁴⁺ no centro rodeado por seis átomos de O²⁻. As fases cristalinas rutilo e anatase diferenciam-se pelas distorções das estruturas dos octaedros formados pelos átomos de oxigênio e a quantidade de átomos existentes por célula unitária.

A célula unitária da anatase possui quatro moléculas de TiO₂, já a do rutilo possui duas. Por isso a estrutura anatase é mais volumosa, alongada e menos densa que a estrutura da rutilo²⁸.

Todas as diferenças entre as fases cristalinas deste material refletem nas diferentes propriedades que cada estrutura do semiconductor possui como, por exemplo, o índice de refração e fotoatividade.

As propriedades físico-químicas desse óxido são diretamente influenciadas pela estrutura dos cristais como morfologia, defeitos intrínsecos, impurezas, área superficial, distribuição do tamanho das partículas, porosidade²⁹, reatividade química e polaridade da superfície, sítios disponíveis para a adsorção dos contaminantes, defeitos da superfície, sensibilidades a comprimentos de onda³⁰, além da fase cristalina como já foi relatado.

Parâmetros relacionados a estrutura eletrônica como absorção na região do ultra violeta e energia do *gap* também são fatores fundamentais para definir a atividade desse óxido. A energia do *gap* é conceituada como a diferença energética entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC). Seus valores variam entre 3,0 e 3,4 eV²⁸ e são considerados baixos, por isso a incidência de radiação eletromagnética com comprimento de onda na faixa do ultravioleta é suficiente para promover o elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) como ilustra a Figura 3.

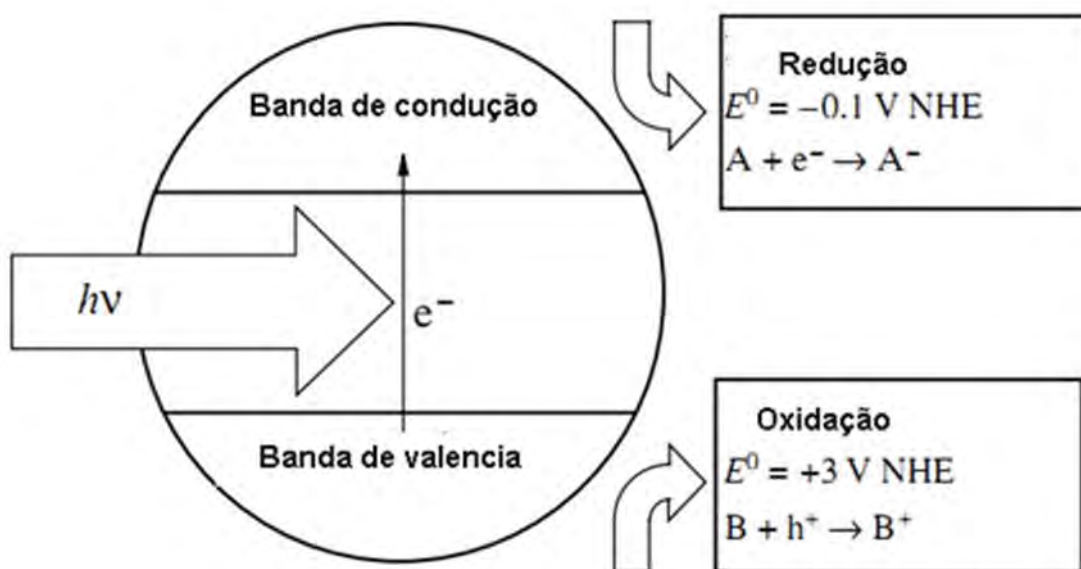


FIGURA 3- MECANISMOS DE FOTOGERAÇÃO DE SÍTIOS OXIDANTES E REDUTORES³³.

Neste mecanismo, são formados os sítios oxidantes e redutores. A transição eletrônica gera o par buraco (h^+) /elétron (e^-) que são os responsáveis pelas reações de oxidação (h^+) dos compostos orgânicos e redução (e^-) dos compostos inorgânicos.

Os elétrons e os buracos foto gerados podem seguir caminhos diferentes como ilustra a Figura 4.

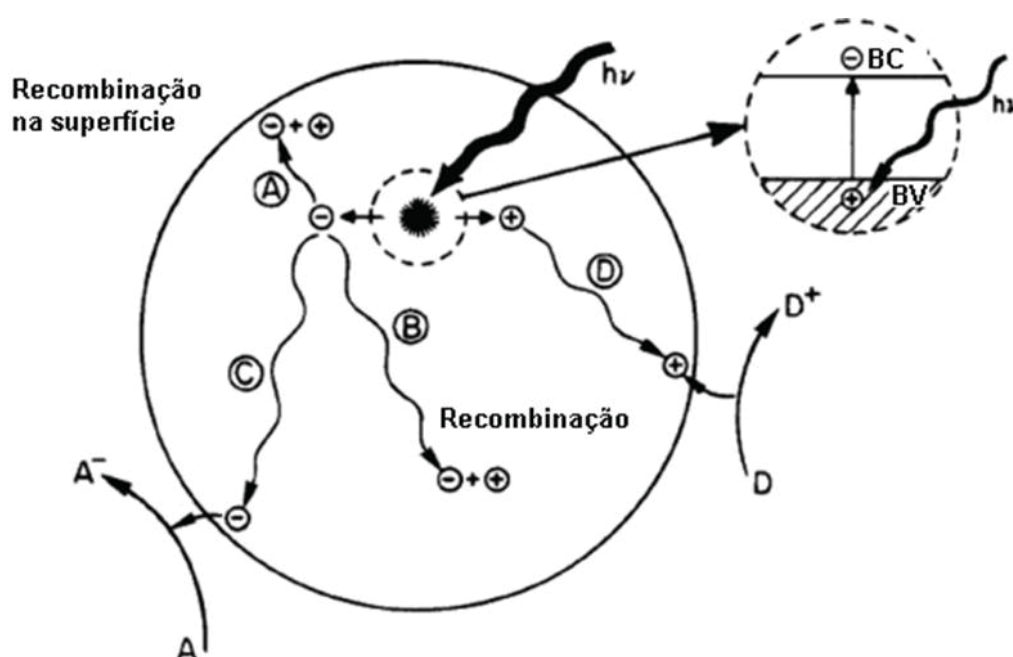


FIGURA 4- ESQUEMA DE FOTEXCITAÇÃO DO SEMICONDUTOR SEGUIDO PELOS EVENTOS DAS CARGAS FOTOGERADAS³¹.

O esquema apresenta a transição eletrônica ocasionada pela incidência de radiação eletromagnética com energia igual ou superior à energia do gap formando o par buraco-elétron. O transporte de cargas para a superfície das partículas está representado pelos processos C e D. Estes mecanismos são responsáveis pelas reações de oxidação e redução de compostos adsorvidos na superfície do material. Os processos representados por A e B representam a recombinação do par buraco/elétron na superfície e no bulk, respectivamente³¹.

A recombinação compete com o sucesso das reações de oxirredução, pois diminui a disponibilidade de sítios para ocorrerem as reações redox⁶⁵. A fase anatase é a que possui maior atividade fotocatalítica, pois, devido sua estrutura, possui baixa velocidade de recombinação do sistema buraco/elétron³⁰.

O tamanho das partículas é o fator que influencia de forma direta a atividade dos catalisadores. Partículas de tamanho reduzido possuem elevada área superficial, como foi ilustrado na Figura 1. Isso otimiza o processo de transferência de cargas para a superfície e diminui a recombinação de cargas no bulk, além de aumentar a superfície de contato com os contaminantes³⁴. Partículas pequenas também possuem maior número de átomos com a coordenação incompleta o que os torna mais reativos.

Além da fase cristalina e área superficial, os defeitos de superfície e a presença de contaminantes na estrutura do óxido são determinantes para a fotosensibilidade do material.

A dopagem é uma alternativa para aumentar a eficiência fotocatalítica do TiO_2 . Geralmente nesses processos são utilizados metais de transição por serem incorporados com mais facilidade na matriz cristalina.

Um metal presente no bulk ou na superfície atrai fortemente os elétrons fotogerados, aumentando o tempo de existência do buraco permitindo, desta forma, maiores possibilidades da ocorrência de reações de oxidação³⁵.

Zhu et al.³⁶, utilizou a combinação do processo sol-gel com o tratamento hidrotérmico para obter nanopartículas de TiO_2 dopadas com Cr^{3+} . Os autores realizaram os testes de degradação com o corante XRG® *yellow* e obtiveram melhores resultados do que o TiO_2 puro quando a matriz do óxido foi dopada com 0,15% e 0,2% de Cr^{3+} .

Há muitos estudos sobre a dopagem do óxido com ametais³⁶⁻⁴². Este procedimento tem o objetivo de aumentar o espectro de absorção do composto para a região do visível. Essa alteração viabiliza a excitação do material com radiações

eletromagnéticas em ampla faixa do espectro podendo utilizar a luz solar com mais eficiência nos processos fotocatalíticos^{43, 44}.

Devido sua propriedade fotocatalítica, o TiO_2 tem sido utilizado como bactericida e fungicida em utensílios hospitalares, descontaminação de águas, terapia fotodinâmica e como camada antioxidante em implantes ósseos biocompatíveis⁴⁵⁻⁴⁷.

Outras aplicações deste composto são em aditivos em indústria de alimentos, cosméticos, protetores solares, produtos farmacêuticos, tintas, papéis e sensores de gases⁹.

Por essa versatilidade de aplicações o TiO_2 representa um dos semicondutores mais importantes em aplicações tecnológicas.

1.3 SÍNTESE HIDROTÉRMICA

Atualmente a busca por métodos de síntese de materiais avançados que permitam o controle da morfologia, elevada pureza dos cristais, controle do crescimento de partículas e a utilização de reagentes de fácil eliminação e descarte é uma necessidade, visto que, há a necessidade do desenvolvimento de novas tecnologias aliadas a responsabilidade ambiental.

A síntese hidrotérmica tem sido bastante aplicada em estudos de obtenção de materiais avançados com as características citadas acima por ser um método que utiliza condições moderadas de temperatura.

O método baseia-se na formação de estruturas cristalinas por processo de dissolução e cristalização com reações de fases simples ou heterogêneas em solução aquosa sob pressão gerada pelo aquecimento do sistema¹².

Para a síntese são adicionados reagentes em soluções aquosas, géis ou suspensões que são denominados de precursores. Pode-se adicionar à solução

mineralizadores com o intuito de alterar o pH do sistema e auxiliar a solubilização dos precursores bem como a cinética da reação. Para o controle da dispersão e da morfologia das partículas podem ser adicionados outros reagentes tais como surfactantes.

O método hidrotérmico está sendo utilizado para síntese de novas fases e estabilização de novos complexos, crescimento de cristais de diversos compostos inorgânicos, preparação de filmes, lixiviação de materiais na extração de metais, decomposição de materiais radioativos¹², etc.

Esse método possibilita o controle da fase, da morfologia e o tamanho das nanoestruturas e os materiais obtidos geralmente são desaglomerados com alto grau de homogeneidade química e elevada pureza e cristalinidade.

Na síntese hidrotérmica, as características citadas acima são obtidas a baixas temperaturas, em pouco tempo de tratamento e poucas etapas de processamento, o que faz essa técnica ser economicamente viável e ambientalmente mais adequada a síntese. Diferente de outras rotas citadas por Chen e Mao³⁵, cujas sínteses demandam elevadas temperaturas para a cristalização e várias etapas para a obtenção de materiais.

Esse método permite a separação da etapa da nucleação e cristalização favorecendo desta maneira o crescimento de cristais de maneira homogênea e a baixa temperatura de síntese permite a obtenção de materiais menos aglomerados⁴⁸,

49.

Muitos estudos têm aliado o método hidrotérmico ao sol-gel, a fim de obter materiais com estruturas diferenciadas. Como o trabalho de Ribeiro et al.⁵⁰ que descreveu a produção de nanopartículas de TiO₂ com alta cristalinidade obtida por rota híbrida do método do peróxido oxidante (OPM) /hidrotermal. Primeiramente, os autores prepararam o gel precursor de isopropóxido de titânio e peróxido de hidrogênio, promovendo posterior tratamento hidrotérmico em intervalos de tempos diferentes. Nesse trabalho, foram obtidas as fases anatase e rutilo. Os autores concluíram que a fase rutilo foi obtida pela coalescência orientada das partículas com fase anatase devido ao aumento do tempo de tratamento hidrotérmico.

Já Li et al.⁵¹, avaliou a influência de aditivos na morfologia e na fase do TiO₂ obtidos pelo método hidrotermal. Esse trabalho foi baseado na formação do peróxido de titânio utilizando tetracloreto como precursor.

Estudos da síntese de diferentes fases e morfologia em função das condições do meio reacional obtidas pela rota de oxidação foram realizados por Cozzolli et al.⁵². Os autores avaliaram a cinética da hidrólise do alcoóxido de titânio e concluíram que quando ocorre hidrólise rápida são formados nanocristais esféricos e no processo de hidrólise lenta ocorre a formação de nanofios.

A síntese híbrida OPM/hidrotermal, une as melhores qualidades das duas técnicas utilizadas e tem se mostrado eficiente na produção de materiais avançados.

Na busca por uma síntese que utilize reagentes menos agressivos com rota de cristalização eficiente e de baixo custo, neste trabalho foi proposta a síntese hidrotérmica, utilizando como precursor o isopropóxido de titânio.

1.4 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

A fotocatalise é o aumento da velocidade de uma reação química promovida pela excitação de um catalisador por radiação eletromagnética.

Na fotocatalise heterogênea o catalisador encontra-se no estado sólido. semicondutores inorgânicos são muito utilizados nessas aplicações devido a sua estabilidade físico-química e sua estrutura eletrônica, principalmente pela energia do *gap*, que geralmente apresentam valores baixos.

Outro fator importante é que esses compostos são mais resistentes ao envenenamento e podem ser utilizados imobilizados em substratos ou dispersos na solução facilitando, desta maneira, o processo de separação do catalisador nos ensaios fotocatalíticos.

O mecanismo geral consiste na irradiação do catalisador com energia igual ou superior à sua energia de *gap*. Essa energia é absorvida pelo semicondutor e excita os elétrons promovendo a transição eletrônica da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). Esse processo gera o par elétron (e-) / buraco (h+) formando sítios oxidantes e redutores na superfície do material como discutido na Figura 3. Porém, este processo ainda não está bem esclarecido e ainda existem divergências entre os pesquisadores da área.

Serpone et al.⁵³, apresentou em seu trabalho os prováveis mecanismos da fotocatalise direta. O primeiro mecanismo descrito pelo autor está representado pelas equações 1-5:



Neste mecanismo, a radiação eletromagnética é absorvida pelo contaminante (M) adsorvido na superfície (S) do catalisador formando uma espécie reativa.

Em [1], acontece a adsorção de uma molécula (M) na superfície (S) do catalisador; [2], mostra a dessorção do contaminante na superfície. Estes processos representam o equilíbrio de Langmuir.

A equação [3] representa a fotoexcitação das moléculas adsorvidas (M_{ads}), que pode sofrer um decaimento espontâneo da excitação [4] e/ou a reação química [5], formando produtos e regenerando a superfície do catalisador.

Outro mecanismo possível relatado pelo autor é processo de Langmuir-Hinshelwood. Neste processo, primeiramente o contaminante (M) adsorve-se na superfície do catalisador, como mostra a equação [6], as equações [6] e [7] representam o equilíbrio de Langmuir. Posteriormente, ocorre a excitação do catalisador formando o par elétron (e^-)/ buraco (h^+) representado pela equação [8].



O contaminante adsorvido reage com o buraco (h^+) fotogerado formando um radical reativo [9]. O radical pode se recombinar com o elétron fotogerado [10] e/ou sofrer uma reação química formando produtos e regenerando a superfície do catalisador [11].



Outro mecanismo provável para a fotocatalise direta pode seguir o caminho do processo de Eley-Rideal. Neste mecanismo não há a adsorção do contaminante na superfície. O processo está representado nas equações 8-15.



Primeiramente o catalisador é fotoativado [8] formando o par buraco(h^+)/elétron(e^-). A equação [12] representa o movimento do buraco (h^+) para a superfície formando um sítio oxidante. Este sítio pode se recombinar com o elétron [13], sofrer o processo de desativação térmica [13-a], sofrer o processo de fotoionização [13-b] ou, poderá atrair a molécula do contaminante (quimiossorção) formando espécies intermediárias [14]. Após a quimiossorção ocorrem as reações secundárias formando os produtos e regenerando a superfície[15].

Já a via de reação fotocatalítica indireta é iniciada pela fotogeração do par e^-/h^+ em que, os elétrons fotogerados localizados na superfície do material podem reduzir moléculas aceptoras e, a lacuna, poderá migrar até a superfície do semiconductor e receber elétrons de compostos doadores adsorvidos na superfície do catalisador.

Os compostos adsorvidos na superfície ao reagirem com as cargas fotogeradas podem formar como produtos radicais extremamente reativos, como no caso da formação dos radicais hidroxilas ($\text{OH}\cdot$). Na fotocatalise indireta, esses radicais são os responsáveis pela oxidação de moléculas orgânicas⁵⁴.

A equação [16] mostra a formação de radicais a partir da água adsorvida na superfície. Esses radicais formados reagem com moléculas orgânicas (R-H) formando água e um radical da molécula orgânica [17]. Este radical reage com o buraco formando novos produtos[18].



A Figura 5 apresenta o esquema do fotocatalise indireta intermediada por um semiconductor.

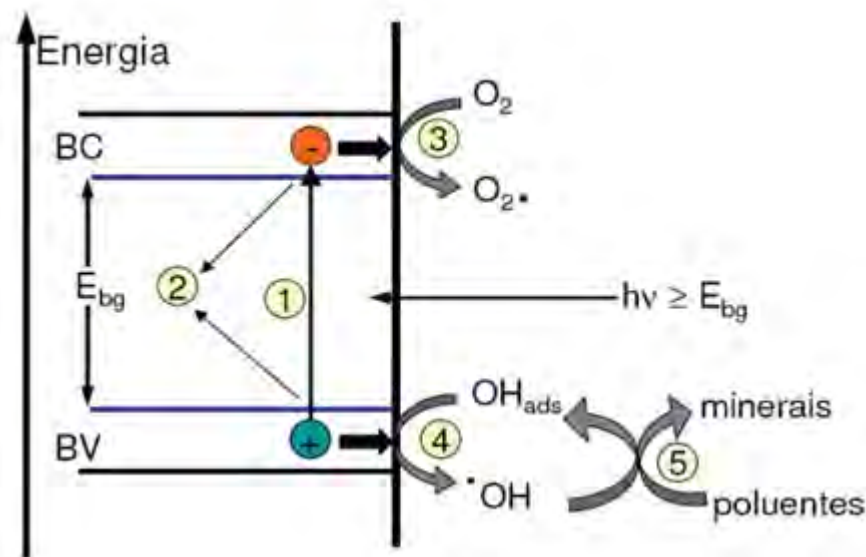


FIGURA 5- MECANISMO DE FOTOCATALISE INDIRETA EM UM SEMICONDUTOR ⁷⁴.

Em 1 ocorre a formação das cargas pela incidência de radiação na superfície do catalisador e a formação do par buraco(h^+) / elétron (e^-), 2 representa a recombinação das cargas fotogeradas. Em 3 ocorre a transferência de elétrons para aceptores adsorvidos na superfície do material, 4 representa a formação dos radicais hidroxila (OH) pela transferência de elétrons dos grupos hidroxilas adsorvidos no buraco da banda de valência e em 5 acontece a reação de oxidação pelo ataque do radical hidroxila a compostos alvos⁵⁶.

Há uma competição entre os diferentes caminhos das reações e o processo de recombinação.

O elétron fotogerado pode se recombinar com o buraco liberando a energia absorvida em forma de calor⁵⁴. Esse processo inibe as possíveis reações químicas que possam ocorrer na solução, pois anula os sítios oxidantes e redutores como já foi discutido. Por isso, a presença de compostos aceptores de elétrons no meio reacional pode impedir a recombinação e aumentar a ocorrência das reações redox na solução aumentando, desta maneira, a eficiência do processo fotocatalítico.

Os mecanismos de fotocatalise dependem tanto da estrutura morfológica e eletrônica do catalisador como do potencial de redução dos adsorbatos e do sistema de equilíbrio entre os compostos envolvidos no processo.

Para que ocorram as reações fotocatalíticas também deve ser considerado que esses fenômenos acontecem na superfície do material, por tanto eles ocorrem se houver a difusão e adsorção das espécies sobre a superfície, posteriormente a reação na fase adsorvida, dessorção e remoção dos produtos da interfase.

1.5 ISOPROPÓXIDO DE TITÂNIO

Neste trabalho foi utilizado como precursor das estruturas de TiO_2 o isopropóxido de titânio ($\text{Ti}\{\text{OCH}(\text{CH}_3)_2\}_4$). Esta molécula é um alcoóxido metálico formado por uma cadeia orgânica onde o oxigênio negativamente carregado está ligado covalentemente ao íon T^{i4+} formando um monômero tetraédrico como mostra a Figura 6.

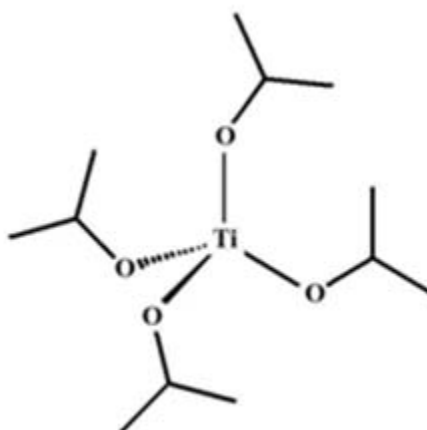


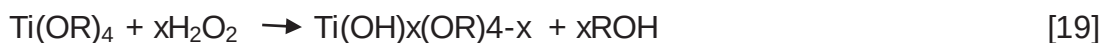
FIGURA 6- ESTRUTURA MOLECULAR DO ISOPROPÓXIDO DE TITÂNIO.

Este composto é altamente reativo em meio aquoso e se transforma por dois processos: hidrólise e condensação pelos mecanismos de reação de substituição nucleofílica.

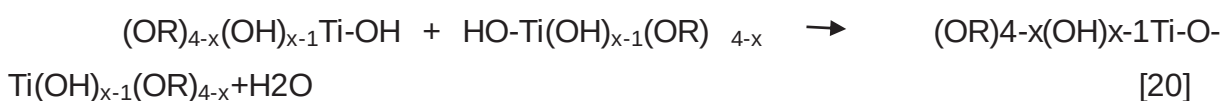
Na hidrólise há a transferência de prótons da molécula de água para o alcoóxido formando os monômeros do óxido.

Em seguida há a remoção das espécies protonadas como o álcool e a água no processo denominado condensação. Este é o mecanismo responsável por unir os monômeros para formar a cadeia tridimensional polimérica ⁵⁹.

Na rota de hidrólise em solução aquosa na presença de peróxido de hidrogênio (OPM) há a formação um complexo de peróxido de titânio na etapa e hidrólise segundo a equação 19.



Posteriormente ocorre o processo de policondensação onde os complexos se unem para formar a ligação Ti-O-Ti com a eliminação de água ou álcool como mostra a equação 20.



Esta reação ocorre lentamente e forma um hidróxido amorfo.

A adição de base na reação de hidrólise e condensação tem como objetivo modificar a cinética do processo, geralmente hidrólise em meio básico é mais lenta do que a que ocorre em meio ácido.

Esses compostos aumentam a polaridade das moléculas com a protonação dos grupos alcoóxidos carregados negativamente. Desta forma esses grupos são facilmente retirados antes de ocorrer a transferência de prótons da água para o alcoóxido.

1.6 CORANTE RODAMINA B

A rodamina B (tetraetil rodamina) é um corante utilizado nas indústrias de tingimento de papel, madeira e derivados de celulose. Nas análises biológicas é utilizada como corante fluorescente na coloração citológica e na determinação da vazão do fluxo de efluentes.

É uma molécula tóxica e nociva para os seres vivos⁶⁶. Sua estrutura é composta por dois anéis aromáticos, um grupo sal de amônio e as funções orgânicas amina, alceno, éter e ácido carboxílico como mostra a Figura 7.

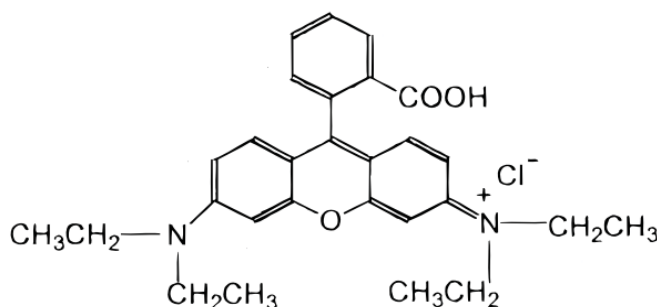


FIGURA 7- ESTRUTURA MOLECULAR DA RODAMINA B.

Quando dissolvida em água apresenta caráter levemente ácido devido à ionização do grupo carboxílico. Essa molécula tem natureza catiônica, porém a carga positiva é contrabalanceada pela dissociação do grupamento carboxílico que gera uma carga negativa, por esse motivo, a carga global da molécula se aproxima da neutralidade, no entanto com cargas opostas em átomos diferentes.

Esses fatores eletrostáticos são importantes, pois o processo de fotodegradação depende da interação entre o corante e o catalisador.

2- OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo principal estudar a influência da morfologia na propriedade fotocatalítica de nanoestruturas de dióxido de titânio (TiO_2).

Como objetivos secundários:

Produção de nanoestruturas de TiO_2 com diferentes morfologias por síntese hidrotérmica.

Testes da eficiência fotocatalítica dos materiais sintetizados com solução de rodamina B.

3- PARTE EXPERIMENTAL

3.1 SÍNTESE DE TiO_2

Para a síntese dos catalisadores foram utilizados os reagentes listados na Tabela 2.

TABELA 2- REAGENTES UTILIZADOS PARA A SÍNTESE DO TiO_2 E PARA OS ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS.

Reagente	Fórmula	Fornecedor	Pureza
Isopropóxido de Titânio	$\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_3)_2]_4$	Aldrich	97%
Peróxido de Hidrogênio	H_2O_2	Synth	29%
Etanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Vetec	95%
Hidróxido de Potássio	KOH	Quimex	85%
Hidróxido de Amônio	NH_4OH	Synth	28-30%
RodaminaB	$\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$	Synth	Não especificado
Ácido Nítrico	HNO_3	Dinâmica	65%

Os óxidos foram obtidos por duas rotas diferentes.

3.1.1 Método do peróxido oxidante (OPM) com posterior tratamento hidrotérmico.

Esta síntese foi realizada por rota híbrida OPM com posterior tratamento hidrotérmico segundo os parâmetros mostrados no fluxograma da Figura 8.

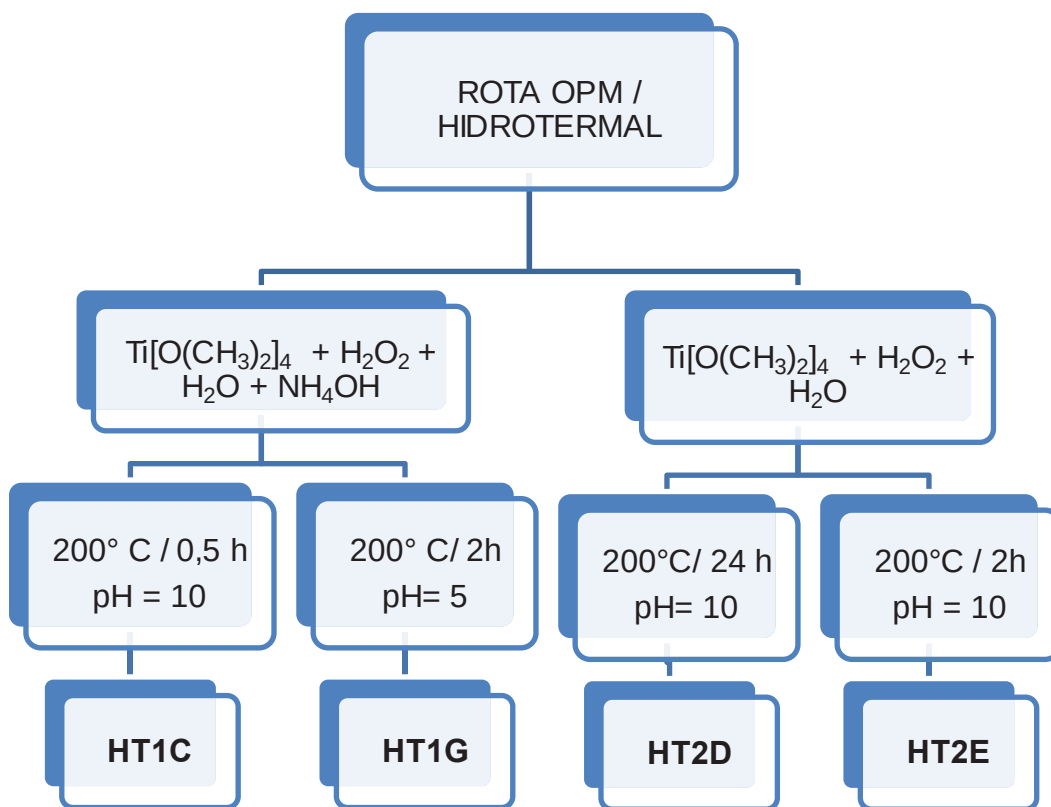


FIGURA 8- FLUXOGRAMA DAS CONDIÇÕES DE SÍNTESE PARA OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS PELA SÍNTESE HÍBRIDA OPM/HIDROTHERMAL.

Na primeira etapa foram produzidos dois tipos de matriz:

- 1- Matriz 1 (HT1): Adicionou-se 500 μ L de isopropóxido de titânio à 20 ml de H₂O destilada, 10 mL de H₂O₂ e 2 mL de NH₄OH. Manteve-se a agitação magnética por 24h.
- 2- Matriz 2 (HT2): foram adicionados 500 μ L de isopropóxido de titânio à 20 ml de H₂O destilada e 10 mL de H₂O₂. Manteve-se a agitação magnética por 24 h.

Na segunda etapa da síntese foi realizado o tratamento hidrotérmico em tempos e pH diferentes conforme mostra a Tabela 3.

TABELA 3- PARÂMETROS DE SÍNTESE DAS AMOSTRAS PRODUZIDAS PELA ROTA OPM/HIDROTHERMAL..

Amostra	Rota	pH	Tempo	Temperatura
HT1C	15 ml HT1 + 70 ml H ₂ O	10 KOH	0,5h	200°C
HT1G	15 ml HT1 + 70 ml H ₂ O	5 HNO ₃	2h	200°C
HT2D	5 ml HT2 + 95 ml H ₂ O	10 KOH	24h	200°C
HT2E	5 ml HT2 + 95 ml H ₂ O	10 KOH	2h	200°C

O fluxograma apresentado na Figura 9 representa as etapas da preparação das amostras pela rota híbrida OPM/ Hidrotermal.

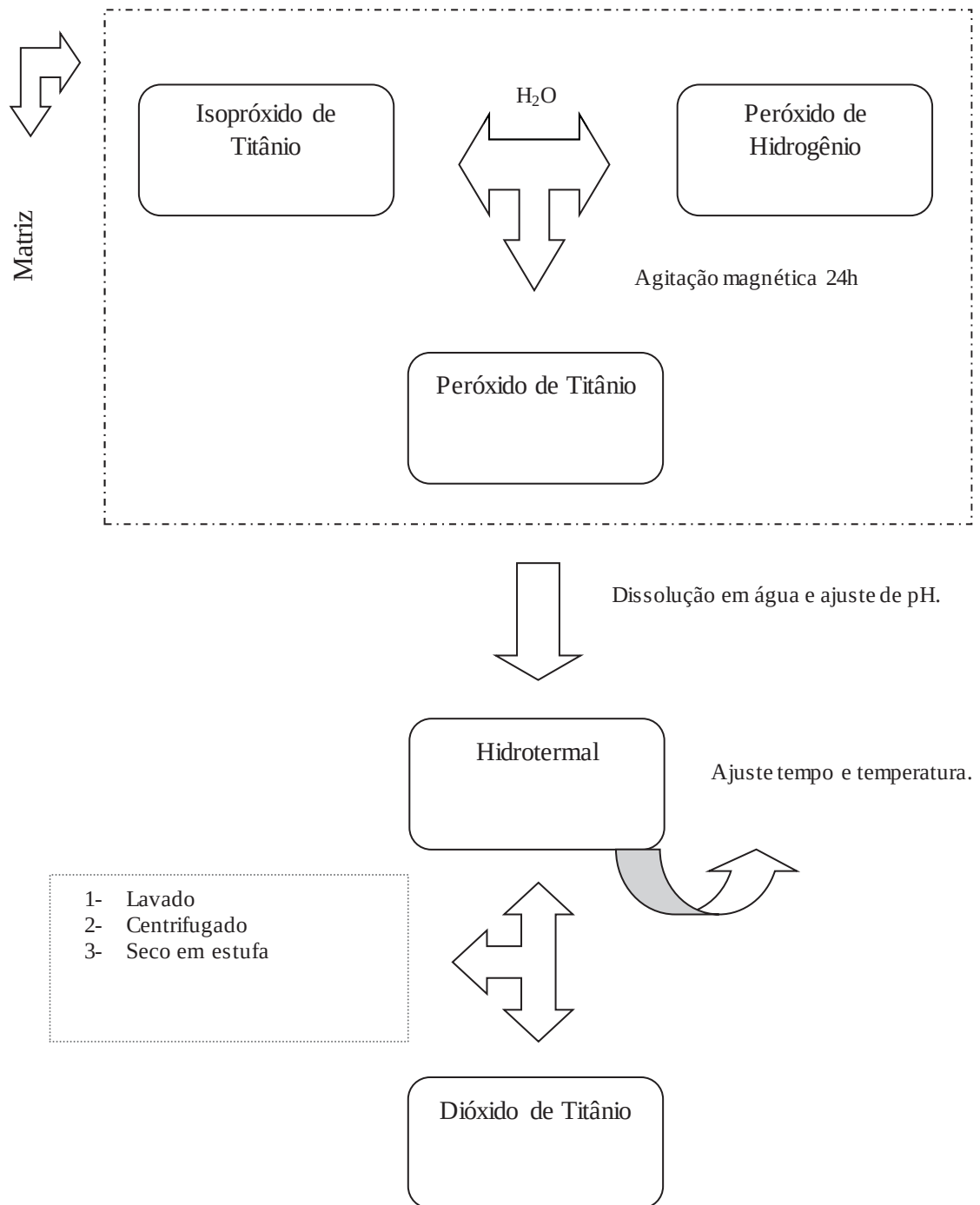


FIGURA 9- FLUXOGRAMA DAS ETAPAS DE SÍNTESE DA ROTA HÍBRIDA OPM/HIDROTERMAL.

3.1.2 Hidrólise direta do alcoóxido em tratamento hidrotérmico.

Nesta síntese foram adicionados 500 μL de isopropóxido de titânio a 80 ml de água destilada e 20 mL de etanol. O pH foi ajustado e a solução passou por tratamento hidrotérmico conforme os parâmetros definidos no fluxograma da Figura 10.

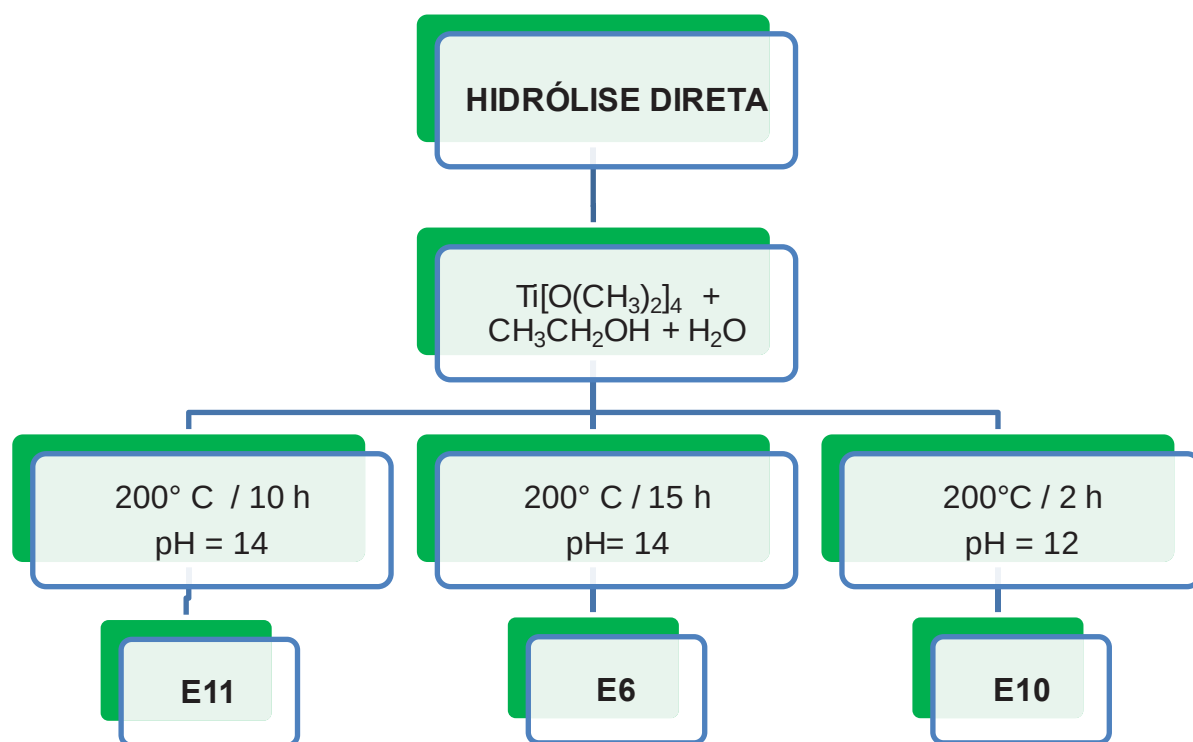


FIGURA 10- FLUXOGRAMA DOS PARÂMETROS DE SÍNTESE DA HIDRÓLISE DIRETA.

As condições de síntese estão representadas tabela 4.;

TABELA 4- CONDIÇÕES DE SÍNTESE PARA A ROTA DE HIDRÓLISE DIRETA.

Amostra	pH	Tempo	Temperatura
E6	14	15 h	200°C
	KOH		
E11	14	10h	200°C
	KOH		
E10	12	2h	200°C
	KOH		

Para o ajuste do pH foi utilizado ácido nítrico (HNO_3) e hidróxido de potássio (KOH) ambos à 2 molar. Estes compostos foram escolhidos devido à seus íons serem volumosos, impedindo desta forma, a inserção destes na rede cristalina do TiO_2 .

O volume total da solução para o tratamento hidrotérmico em todas as sínteses representa aproximadamente 80 % do volume total do reator, nestas condições é garantido o equilíbrio entre o vapor e o líquido durante o tratamento.

Após os processos de síntese cada solução foi lavada com água destilada e acetona por três vezes. Este procedimento tem como objetivo eliminar os subprodutos da reação e aumentar a precipitação do óxido. Para a separação do material as amostras foram centrifugadas e aquecidas em estufa à 80°C por 4h.

A Figura 11 mostra a imagem do reator hidrotermal utilizado nos experimentos.

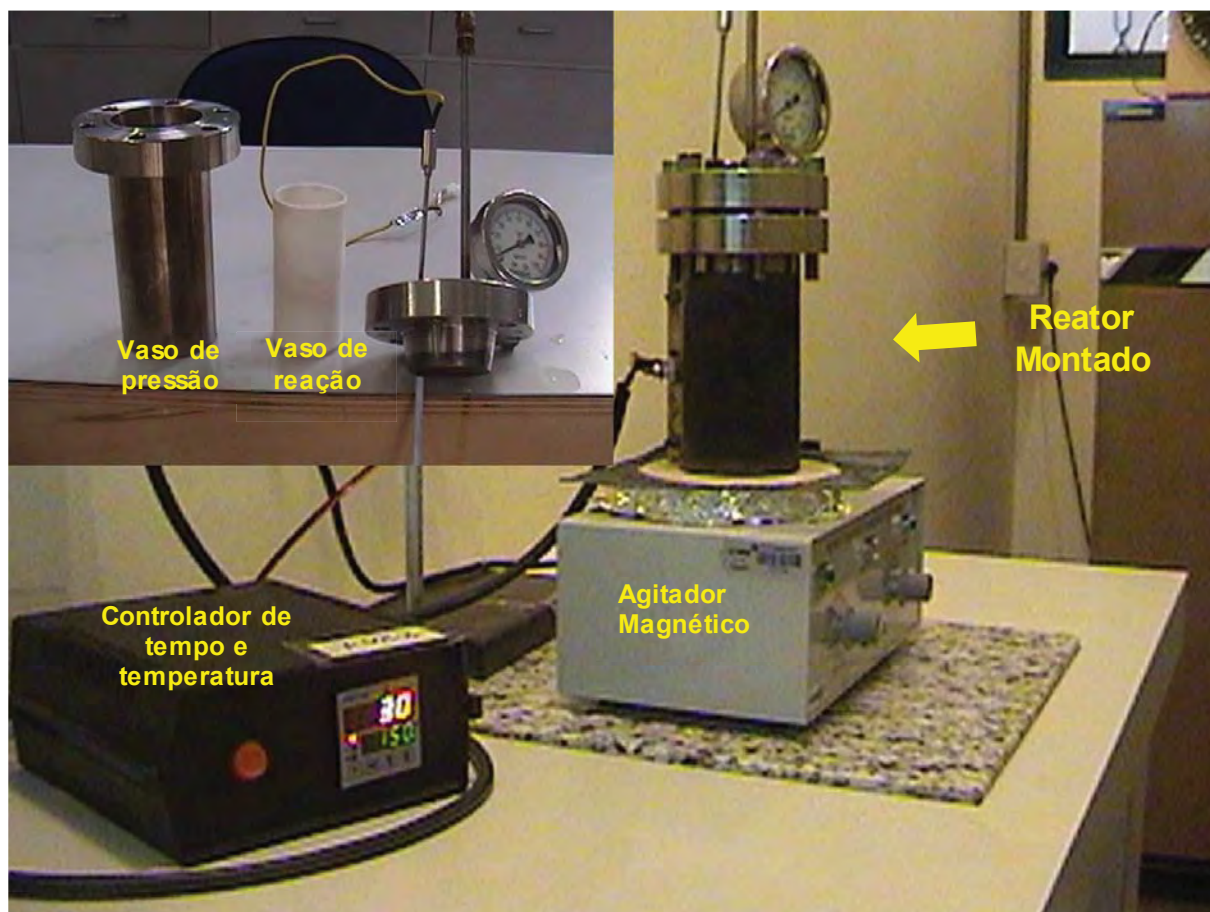


FIGURA 11- FOTO DO REATOR HIDROTHERMAL.

3.2 TESTES FOTOCATALÍTICOS

Para a verificação da propriedade fotocatalítica dos óxidos produzidos foi utilizado como molécula teste a rodamina B.

Para os testes foi montada uma câmara de fotocátalise como mostra a Figura 12.

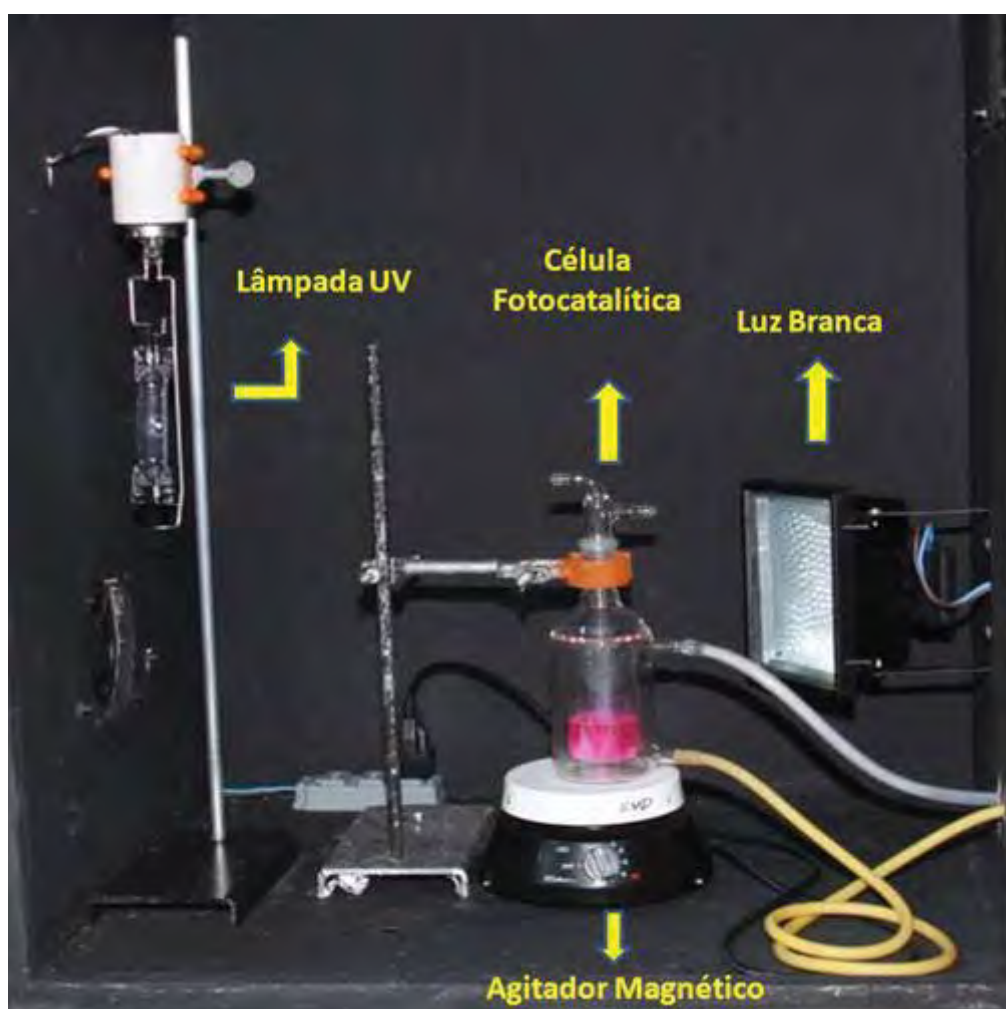


FIGURA 12- FOTO DO SISTEMA DE DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA.

Para avaliar qual a melhor concentração de analito a ser utilizada nos testes fotocatalíticos foram preparadas soluções com diferentes concentrações de rodamina B e realizadas medidas de absorbância por espectroscopia UV- Vis.

Em seguida foi construída a curva de calibração pelo método de adição do padrão com a finalidade de saber a concentração das amostras pelos dados de absorbância.

Para analisar a concentração de catalisador a ser utilizado nos testes, foram realizados ensaios fotocatalíticos com diferentes relações massa: massa de catalisador/ rodamina B.

Desta forma foram definidos os procedimentos padrões para os ensaios fotocatalíticos.

Em todos os experimentos foram utilizados 10 ml da solução de rodamina B 10-2 g/L e 5 mg das amostras sintetizadas neste trabalho.

Primeiramente o catalisador é adicionado à solução de rodamina B e levado no banho ultrassônico por 10 minutos para que ocorra a dispersão do material. Posteriormente, a solução é transferida para o reator de vidro e mantida sob agitação magnética por 20 minutos. Esta etapa é importante pra que ocorra o equilíbrio e a adsorção da rodamina B na superfície do TiO_2 .

Após este procedimento foram ligados o banho termostatizado mantendo a temperatura constante em 25°C, a Lâmpada UV, e o exaustor da câmara.

Todos os ensaios foram realizados por 90 minutos. Alíquotas de 1 mL foram coletadas a cada 15 minutos de irradiação, colocadas em *eppendorfes* e centrifugadas a 7000 rpm por 4 minutos. Após a centrifugação foram retirados os sobrenadantes e realizadas as medidas de absorbância no espectrofotômetro.

4- CARACTERIZAÇÃO

4.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

Esta técnica de caracterização é empregada para análise da estrutura de um material cristalino bem como sua identificação química¹⁹.

Quando um feixe de raios X incide sobre uma amostra com comprimento de onda da mesma ordem de grandeza das distâncias atômicas do material ocorre o espalhamento desses raios em todas as direções. Esses raios espalhados podem sofrer interferências construtivas (difração) ou destrutivas.

Nesta técnica, os raios difratados são detectados pelo equipamento, onde através dos picos dos ângulos de difração é possível determinar a estrutura do material.

Para ocorrer a difração é necessário obedecer as seguintes condições:

- 1- O espaçamento entre as camadas de átomos deve ser o mesmo que o comprimento de onda da radiação.
- 2- Os centros de espalhamento devem estar regularmente distribuídos em um arranjo regular⁵⁵.

Os raios X são difratados quando satisfazem à Lei de Bragg:

$$\text{sen } \theta = \frac{\lambda}{2d_{hkl}} \quad [21]$$

Onde θ é a metade do ângulo entre o feixe difratado e a direção original do feixe, λ é o comprimento de onda dos raios X e d_{hkl} é a distância entre os planos que provocam o reforço construtivo¹⁸.

No presente trabalho as análises de difração de raios X foram efetuadas a fim de determinar a composição e a fase cristalina dos óxidos sintetizados.

Para os cálculos do tamanho do cristalito foi utilizado a equação de Sherrer:

$$D = 2R = \frac{0.9\lambda}{\cos \theta \sqrt{B^2 - B_R^2}} \quad [22]$$

Onde:

λ = Comprimento de onda da fonte do raios X

θ = Ângulo de difração

B= Largura à meia altura do pico de difração;

BR= Largura à meia altura do pico de difração de um cristal de referência.

O difratômetro utilizado para a obtenção dos difratogramas foi o modelo PC-Max2500 da marca Rigaku, operado nas condições 40 kV 15 mA. As medidas utilizaram radiação Cu $\kappa\alpha$ ($\lambda = 1,5403 \text{ \AA}$) com taxa de varredura 0,02°/min. no intervalo (2θ) de 20° a 60°.

4.2 DESLOCAMENTO RAMAN

A espectroscopia Raman é aplicada em análises quantitativas e qualitativas de sistemas inorgânicos, orgânicos e biológicos.

Os espectros são fontes de informações sobre a estrutura, a composição e a estabilidade dos compostos.

Esses espectros são pouco sensíveis à água e as ligações metal oxigênio são ativas no espectro, o que torna o método eficiente no estudo da estrutura de óxidos.

Os espectros Raman são obtidos irradiando a amostra com uma potente fonte de laser de radiação monocromática visível ou IR próximo. Essa radiação produz espalhamento em todos os ângulos e causa excitação com subsequente reemissão de um fóton. O espectro Raman consiste em emissões de frequências mais baixas (Stokes) e de emissões de frequências mais altas (anti-Stokes)⁵⁵.

No espectro, na abscissa, é representado o deslocamento do número de onda, o qual corresponde à diferença em números de onda entre a radiação observada e a da fonte.

O espalhamento ocorre quando há uma polarizabilidade dos elétrons distribuídos em torno de uma ligação em uma molécula seguida por reemissão da radiação quando a radiação retorna a seu estado normal.

Neste trabalho essa técnica foi utilizada para verificar a presença de fases secundárias e para confirmar os dados obtidos por DRX sobre a fase cristalina que foi formada no processo de síntese.

Para as medidas foi utilizado o equipamento FT-Raman Bruker-RFS100 com laser de Nd: YAG e linha de 1064 nm e fonte de excitação de 55 mW. Espectroscopia na região do UV-visível

Esta técnica é baseada na medida da transmitância ou da absorbância de uma solução contendo o analito.

Neste trabalho essa técnica teve como objetivo calcular a energia de *gap* ótico dos materiais sintetizados e fazer os estudos da degradação da rodamina B nos testes fotocatalíticos.

Para o cálculo da energia de gap foi utilizada a relação descrita por Wood e Tauc⁵⁷ segundo a equação:

$$(\alpha h\nu)^y = C(h\nu - E_g) \quad [23]$$

Onde:

α = coeficiente linear de absorção;

h = constante de Planck

ν = frequência do fóton

C = constante de proporcionalidade

E_g = energia do gap.

Sendo

Y = valores específicos para transições eletrônicas (1/2 para transição indireta e 2 para transições diretas)⁵⁸.

$$\alpha = \frac{2.3026 \times A}{l} \quad [24]$$

Onde l é a espessura da cubeta e A é a absorbância.

Esta equação relaciona a energia do *gap* com a absorbância e a energia do fóton.

Para o estudo da fotodegradação a espectroscopia UV-Vis foi utilizada a fim de verificar a alteração da concentração da solução de rodamina B com o tempo de tratamento fotocatalítico.

O equipamento utilizado foi o UV-Mini1240 da marca Shimadzu. As medidas foram realizadas em cubeta de quartzo com percurso óptico de 10 mm.

Para os cálculos da energia do gap foi utilizada a região do espectro de 190 à 1100 nm, e para as medidas dos testes fotocatalíticos foi utilizado a faixa de 350 à 850 nm.

4.3 ADSORÇÃO DE N₂ (BET)

Este método de caracterização fornece informações sobre a superfície dos materiais cerâmicos.

Quando o gás entra em contato com um sólido ocorre o fenômeno de adsorção que provoca a diminuição da pressão parcial do gás e o aumento da massa do sólido. Este mecanismo determina a área superficial específica do pó pela isoterma de adsorção. É possível, a partir da área superficial realizar o cálculo do diâmetro médio dos poros segundo a relação⁵⁶:

$$D_{nm} = \frac{6000}{\rho A_s} \quad [25]$$

Onde:

D_{nm} = Diâmetro médio das partículas em nanômetros

ρ = densidade da fases ($4,23 \text{ g.cm}^{-3}$)

A_s = área superficial do material

Neste trabalho essa técnica teve como objetivo principal fornecer informações sobre a área superficial dos materiais produzidos, visto que esse é parâmetro importante para a catálise.

As medidas foram realizadas em um equipamento ASAP 2000 Micrometrics.

4.4 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR).

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho consiste na análise da radiação absorvida ou transmitida quando uma amostra é irradiada por um feixe de radiação eletromagnética.

Esta técnica fornece informações a cerca dos grupos funcionais presentes na amostra analisada. A absorção de energia em determinados comprimentos de onda está relacionada a fatores físicos e químicos dos compostos como estrutura cristalina, constantes das forças de ligações e grupos funcionais.

Neste trabalho essa técnica teve como propósito principal avaliar a constituição da superfície do material durante os ensaios de fotocatalise. O equipamento utilizado para as medidas é da marca Bruker, modelo Vertex 70, os espectros foram obtidos na região 4000 cm^{-1} a 350 cm^{-1} .

4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV/ FEG).

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica de caracterização microestrutural onde há um bombardeamento de um fino feixe de elétrons que interage com a amostra gerando uma série de sinais. No MEV os sinais mais relevantes são aqueles dos elétrons secundários e dos elétrons retroespalhados. Estes sinais são utilizados para caracterizar a estrutura, a superfície, a cristalografia etc.

Esta técnica foi utilizada no referido trabalho com o intuito de verificar a morfologia das amostras sintetizadas.

As microscopias foram feitas em um equipamento ZEISS modelo supra 35.

5- RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SÍNTESE DO DIÓXIDO DE TITÂNIO

Os métodos utilizados para a síntese dos materiais mostraram-se eficientes na produção de estruturas cristalinas de TiO_2 com morfologias diferentes como foi comprovado pelas técnicas de caracterização que serão discutidas nos itens posteriores. Esse fato comprova que em todos os casos houve a reação de hidrólise do isopropóxido de titânio e que o meio reacional dessa etapa foi determinante para a morfologia das amostras.

O processo de cristalização das estruturas deu-se pelo tratamento hidrotérmico a 200°C com pressões que variaram entre 10 e 12 bar. A pressão atingida pelo sistema é diretamente relacionada com os solventes utilizados para a síntese. As rotas que utilizaram etanol atingiram pressões mais elevadas que as rotas cujo solvente foi apenas água.

5.2 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Resultados apresentados nesta sessão referem-se às caracterizações estruturais dos materiais sintetizados. Os óxidos foram caracterizados em forma de pó com o objetivo de verificar se houve a cristalização do material e quais as fases cristalinas presentes nas amostras.

Os padrões de difração de raios X para as amostras sintetizadas estão apresentados nas Figuras 13 e 14.

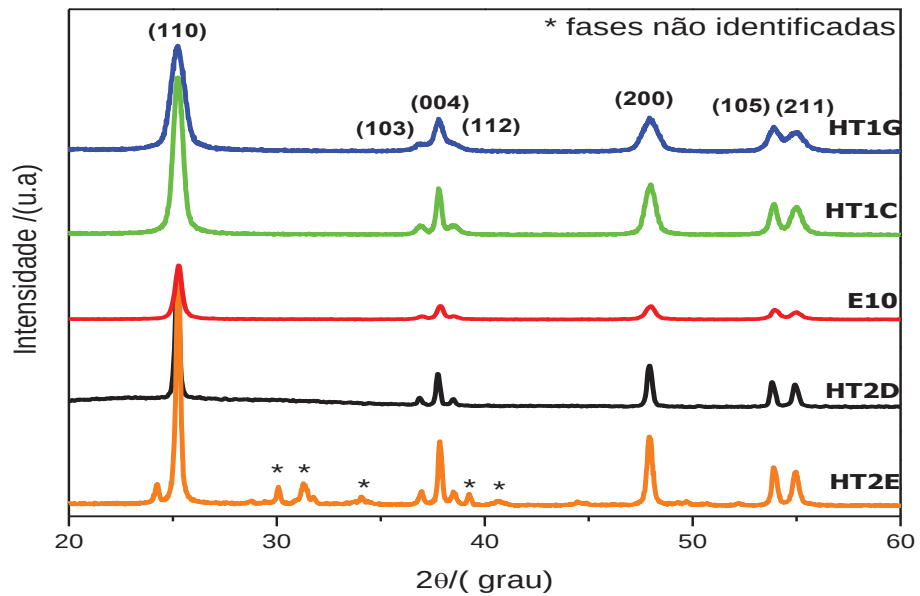


FIGURA 13- DIFRATOGRAMA DAS AMOSTRAS DE TiO₂ QUE APRESENTARAM FASE ANATASE PELAS DIFERENTES ROTAS.

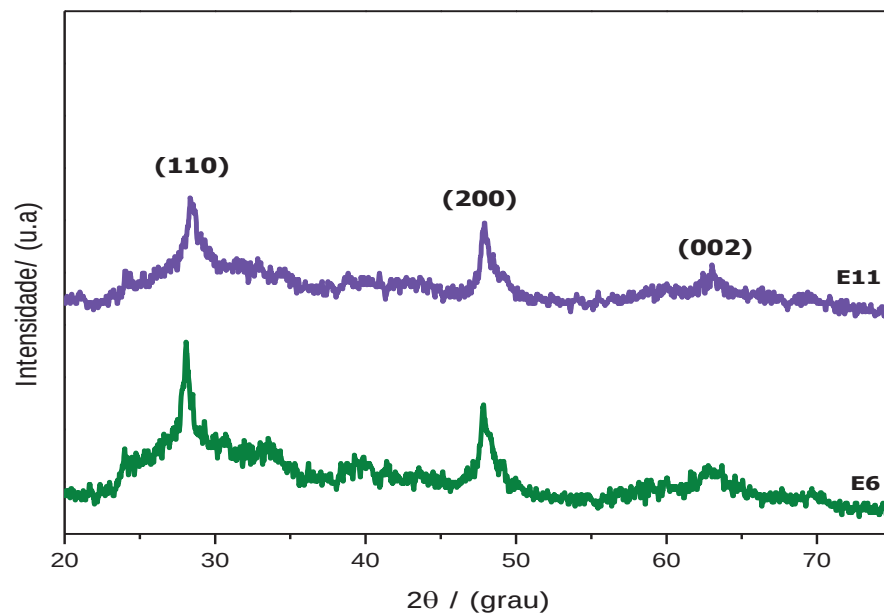


FIGURA 14- DIFRATOGRAMA DAS AMOSTRAS QUE FORMARAM TITANATOS DE HIDROGÊNIO (H₂Ti₃O₇).

Os picos dos difratogramas apresentados na Figura 13 são característicos do dióxido de titânio com fase cristalina anatase⁶⁰. No entanto, observa-se que a amostra HT2E apresentou mistura de fase anatase e picos de uma fase cristalina não identificada.

Pela comparação das rotas HT2E (pH = 10, 200°C/2h) e HT2D (pH = 10, 200°C/24h) é possível concluir que, o tempo de tratamento hidrotérmico promoveu a transição de fase de algumas estruturas.

A Figura 14 mostra os difratogramas das amostras E6 (pH= 14, 200°C/15h) e E11 (pH = 14, 200°C/10h). Nota-se a formação de titanatos de hidrogênio, com possível fase $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$.

A literatura relata a formação de titanatos em meios extremamente básicos^{61, 62}. Para Wu et al.⁶¹ justificou a formação dessas estruturas devido à dissolução parcial do dióxido de titânio com posterior nucleação do titanato seguido pelo crescimento em estruturas lamelares. Esse mecanismo de dissolução e cristalização é característico do tratamento hidrotérmico.

Pelos padrões de difração dos difratogramas das amostras E6 e E11 pode se concluir que ocorreram rearranjos durante a transformação de fases em pontos específicos de partículas rutilo (110) /(002) e anatase (200)⁶³.

Os difratogramas apresentados nas Figuras 13 e 14 demonstraram que as condições de síntese foram eficientes na formação de TiO_2 cristalino e titanato de hidrogênio, respectivamente.

Com base nos dados de difração de raios X foi possível realizar o cálculo dos parâmetros de rede das amostras sintetizadas. Os resultados estão representados na Tabela 5. Nota-se que os valores dos parâmetros de rede das amostras estão de acordo com os valores teóricos para o sistema tetragonal.

TABELA 5- PARÂMETROS DE REDE DAS AMOSTRAS SINTETIZADAS CALCULADOS PELO PROGRAMA REDE 93.

Amostra	a	c
Valor teórico	3,78	9.51
HT1G	3,79	9,49
HT1C	3,79	9,49
E10	3,79	9,49
HT2D	3,79	9,51
HT2E	3,80	9,49

Pelos dados da difração de raios X foi possível realizar o cálculo do tamanho do cristalito pela equação de Scherrer para as amostras que apresentaram fase cristalina anatase e morfologia de partículas esféricas. Os dados estão representados na Tabela 6.

TABELA 6- DIÂMETRO MÉDIO DAS PARTÍCULAS CALCULADOS PELA EQUAÇÃO DE SCHERRER

Amostra	2θ (graus)	hkl	D(nm)
HT1G	25, 233	101	11
HT1C	25, 248	101	16
E10	25, 275	101	22

Observa-se pelos cálculos que houve uma diminuição do tamanho do cristalito conforme aumentou o alargamento do pico (FWHM) representado pela direção 101. Esse fato é atribuído ao aumento da desordem provocada pela diminuição da partícula.

5.3 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL POR ESPECTROSCOPIA FT-RAMAN NA FORMA DE PÓ

A espectroscopia FT- Raman foi utilizada para corroborar os resultados da difração de raios X (DRX), verificar a presença de fases secundárias nas amostras sintetizadas, visto que esta é uma técnica mais sensível que a DRX, bem como, para confirmar as fases cristalinas formadas.

As Figuras 15 e 16 apresentam os espectros FT- Raman das amostras sintetizadas pelas diferentes rotas

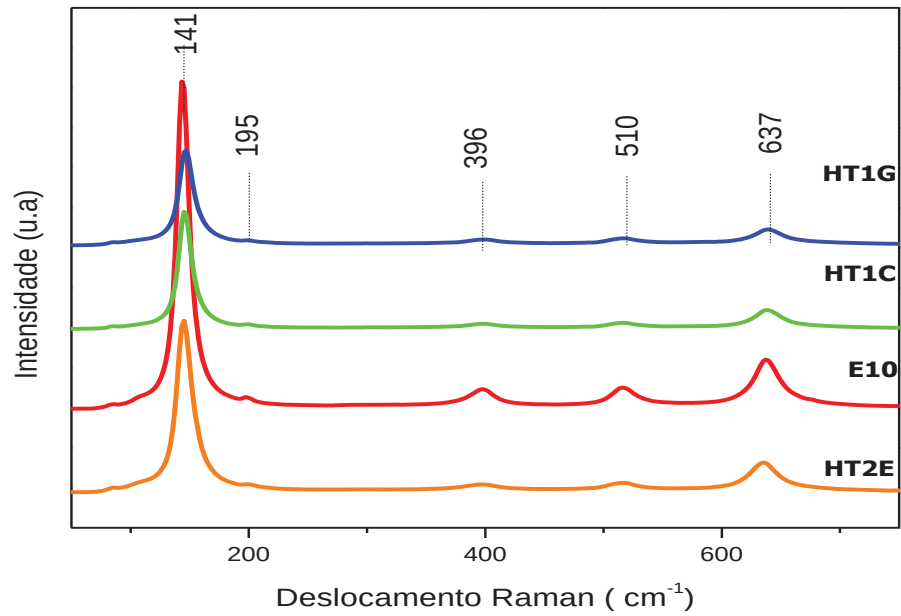


FIGURA 15- ESPECTRO FT-RAMAN DAS AMOSTRAS DE TiO₂ SINTETIZADAS QUE APRESENTARAM MODO DE VIBRAÇÃO ANATASE.

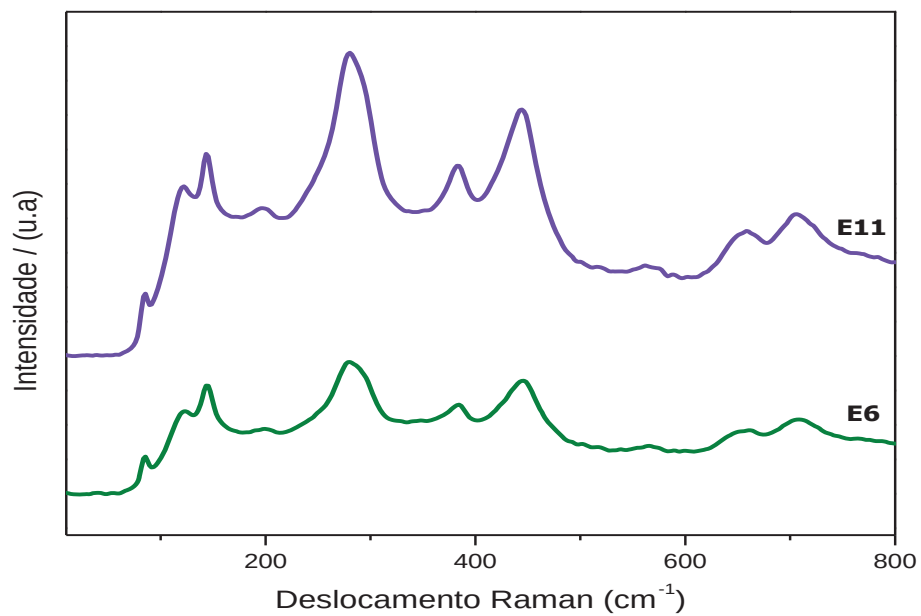


FIGURA 16- ESPECTRO FT-RAMAN DAS AMOSTRAS SINTETIZADAS QUE APRESENTARAM MODO DE VIBRAÇÃO DE TITANATOS (H₂Ti₃O₇)⁶³.

Comparando os espectros com as frequências das bandas Raman da Tabela 7 é possível verificar que houve a formação da fase anatase nas amostras HT1G, HT1C, E1O e HT2E, Figura 15.

TABELA 7- FREQUENCIAS DE BANDAS RAMAN PARA O TiO_2 ⁶⁵

Modos de Vibração	Anatase	Rutilo
E_g	639 cm ⁻¹	
B_{1g}	513 cm ⁻¹	
A_{1g}	513 cm ⁻¹	608 cm ⁻¹
B_{1g}	396 cm ⁻¹	142 cm ⁻¹
E_g	197 cm ⁻¹	446 cm ⁻¹
E_g	143 cm ⁻¹	240 cm ⁻¹

Já as amostras E6 e E11 mostraram bandas de absorção de titanatos⁶⁴, e estão de acordo com os resultados apontados pela análise de DRX (ver Figura 14)

No trabalho realizado por Mao et al.¹³ foram obtidos titanatos com morfologia de nanofitas por síntese hidrotérmica pela dissolução de TiO_2 comercial em meio altamente básico utilizando como mineralizador hidróxido de sódio (NaOH). Neste trabalho foi realizado a caracterização por espectroscopia FT- Raman obtendo padrões dos modos de vibração coincidentes com as amostras de titanatos produzidas em nosso trabalho.

5.4 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL POR ADSORÇÃO DE N₂ (BET)

Esta etapa da caracterização teve como objetivo estimar a área superficial apresentada pelas nanoestruturas sintetizadas neste trabalho visto que, esse é um dos parâmetros fundamentais para os processos fotocatalíticos.

Os resultados estão apresentados na Tabela 8.

TABELA 8- DADOS DOS VALORES DA ÁREA SUPERFICIAL E DO DIÂMETRO MÉDIO DAS PARTÍCULAS.

Amostra	Área Superficial (m²/g)	Diâmetro médio das partículas (nm)
HT1G	113	12,55
HT1C	80	17,73
E10	25	56,73
HT2E	12	-----
HT2D	20	-----
E11	53	-----
E6	14	-----

Nota-se que houve grande diferença entre os valores das áreas superficiais dos materiais obtidos. Essas diferenças devem-se principalmente às diferentes morfologias desses compostos.

Pelos dados da área superficial foi possível estimar o diâmetro médio das partículas pela equação 25. Observa-se que estes dados estão em concordância com os resultados obtidos pela equação de Scherrer apresentados na Tabela 6 para as amostras HT1G e HT1C. A ressalva é a amostra E10 onde se observa discrepância entre os valores obtidos pelos diferentes métodos de cálculos, por isso

torna-se necessário refazer a caracterização de BET desta amostra a fim de confirmar os valores.

Devido às amostras HT2E, HT2D E11 e E6 possuírem morfologias aproximadamente alongadas não foi possível realizar o cálculo do diâmetro médio das estruturas.

A amostra HT1G foi a amostra que apresentou maior área superficial e pelos cálculos de diâmetro médio foi a que apresentou partícula com menor tamanho. A amostra HT1C apresentou características morfológicas próximas à HT1G porém, suas partículas possuem dimensões maiores e conseqüentemente, menor área superficial.

Observa-se que houve a diminuição da área superficial das amostras HT2E e HT2D comparadas com os materiais discutidos acima, esse fato se deve as maiores dimensões apresentadas por estas amostras.

A elevada área superficial da amostra E11 esta em acordo com os dados obtidos na literatura⁶². Isso se deve à clivagem das estruturas lamelares resultando em composições de espessuras menores. Este processo de clivagem acontece devido à fraca interação entre determinados planos cristalográficos do material⁵⁰.

5.5 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV/FEG)

Os resultados a seguir se referem às caracterizações microestruturais dos materiais sintetizados.

As micrografias apresentadas nas Figuras abaixo demonstram as diferentes morfologias obtidas pelas sínteses relatadas neste trabalho.

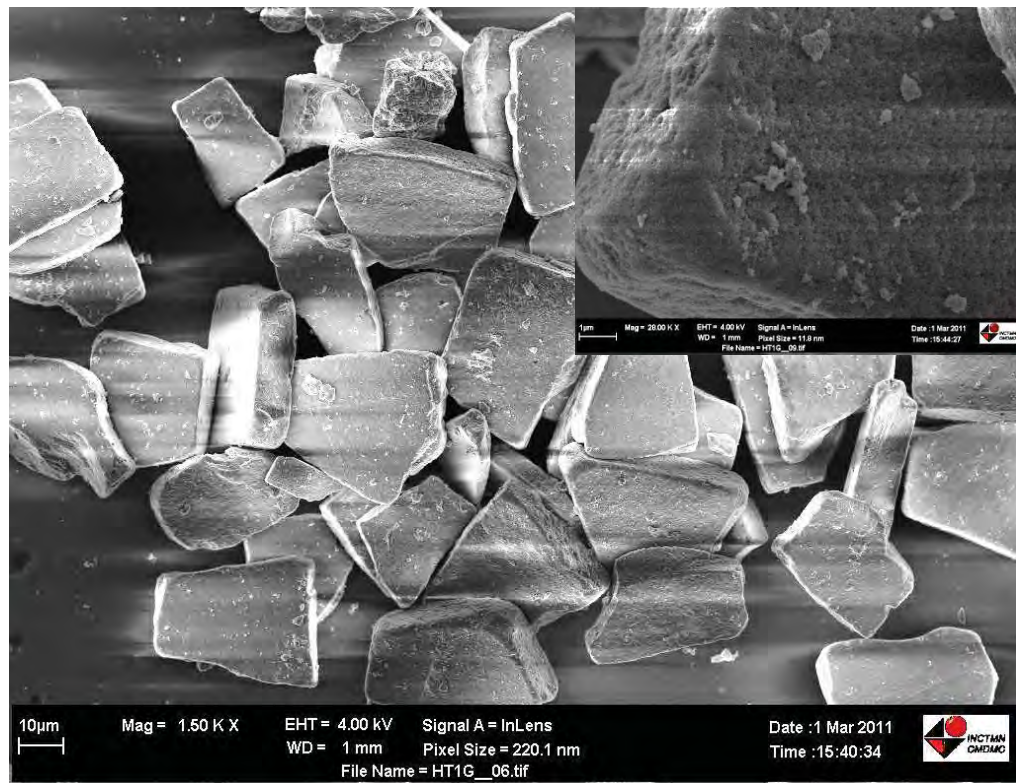


FIGURA 17- MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DA AMOSTRA HT1G OBTIDA POR ROTA HÍBRIDA OPM/HIDROTHERMAL SOB CONDIÇÕES HIDROTÉRMICAS 200°/2h E pH= 5.

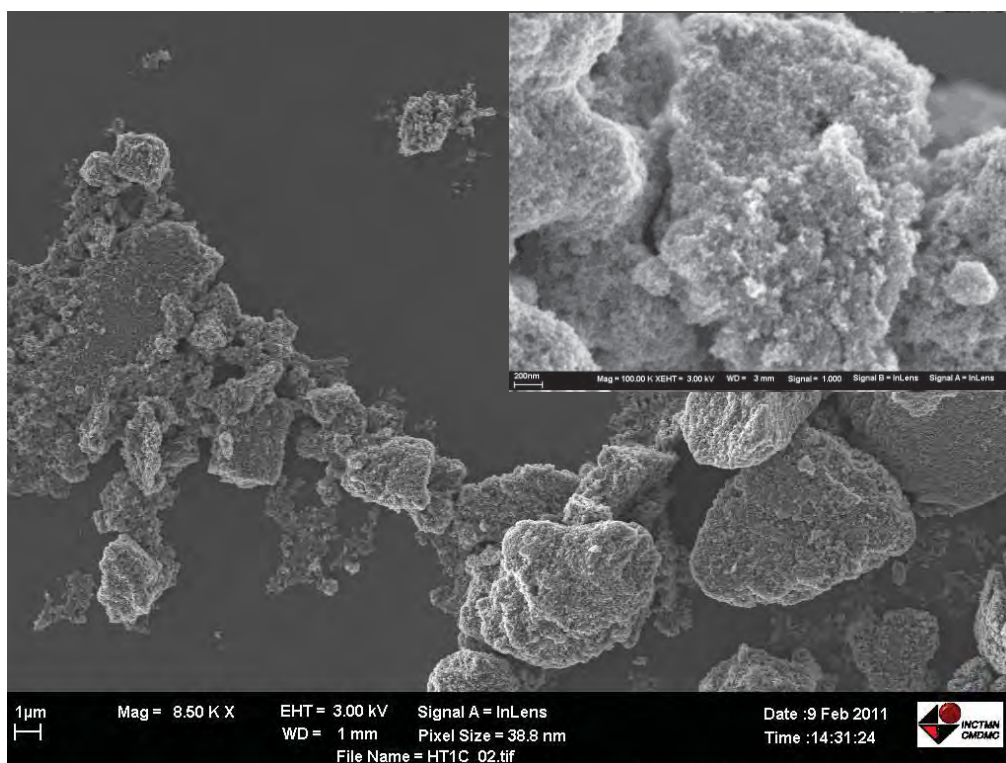


FIGURA 18- MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DA AMOSTRA HT1C OBTIDA POR ROTA HÍBRIDA OPM/HIDROTHERMAL SOB CONDIÇÕES HIDROTÉRMICAS 200°C/30 MINUTOS E pH= 10.

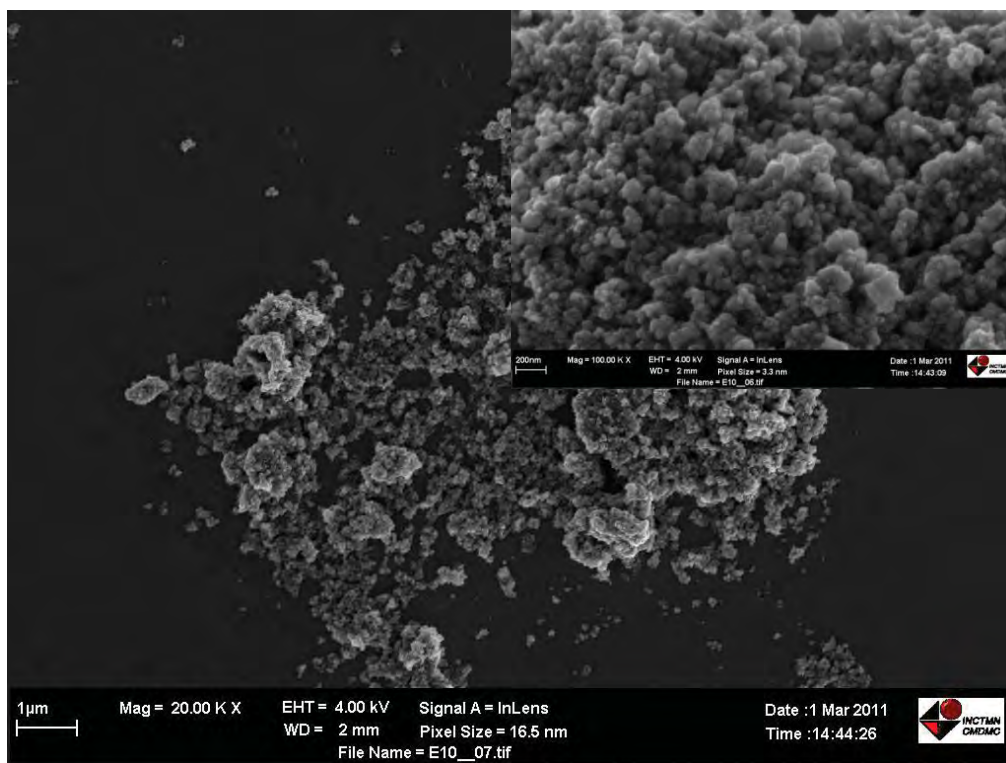


FIGURA 19- MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DA AMOSTRA E10 OBTIDA POR HIDRÓLISE DIRETA 200°C/2H E pH= 12.

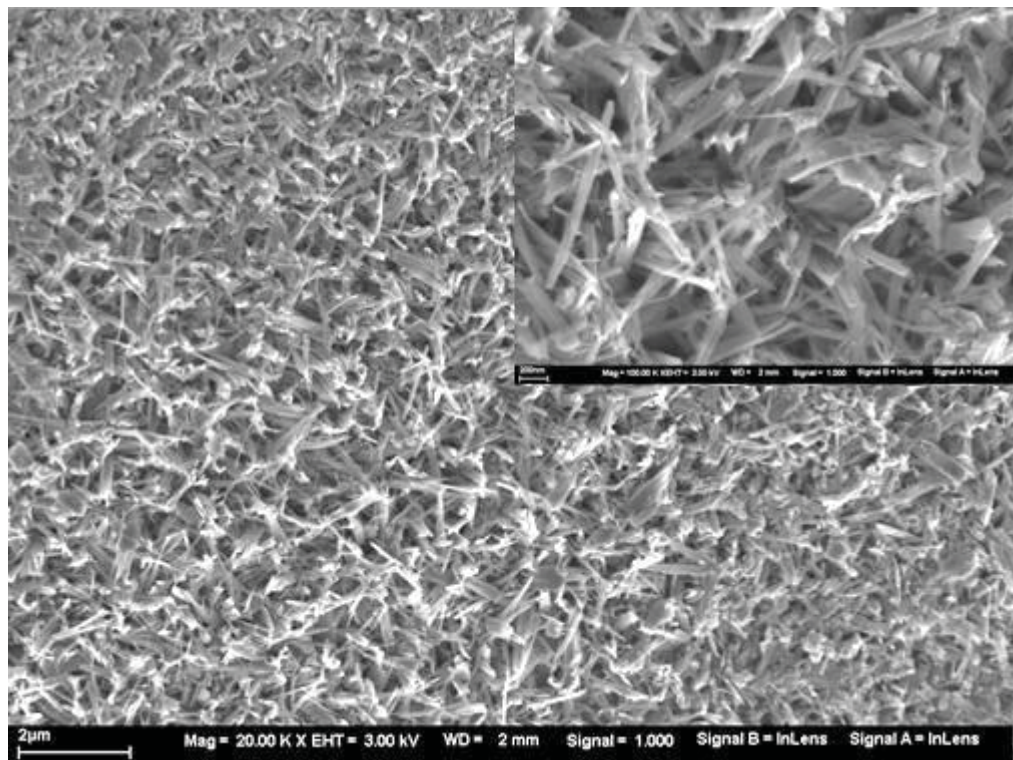


FIGURA 20- MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DA AMOSTRA E11 OBTIDA POR HIDRÓLISE DIRETA 200°C/10h E pH= 14.

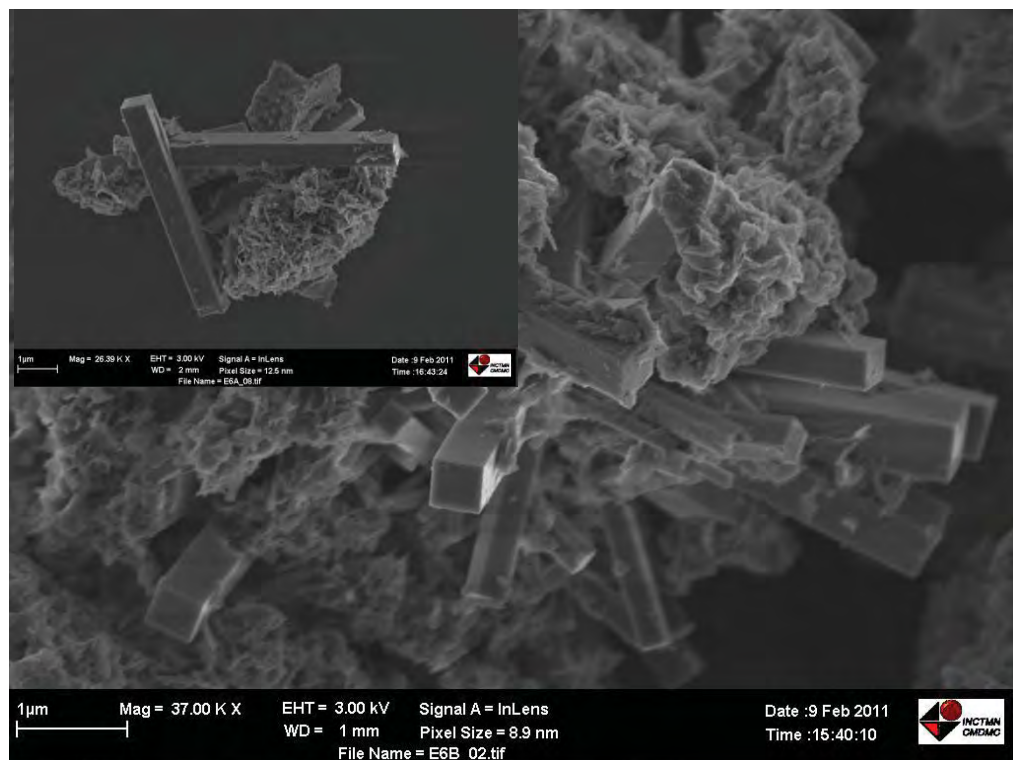


FIGURA 21- MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DA AMOSTRA E6 OBTIDA POR HIDRÓLISE DIRETA 200°C/2h E pH= 14.

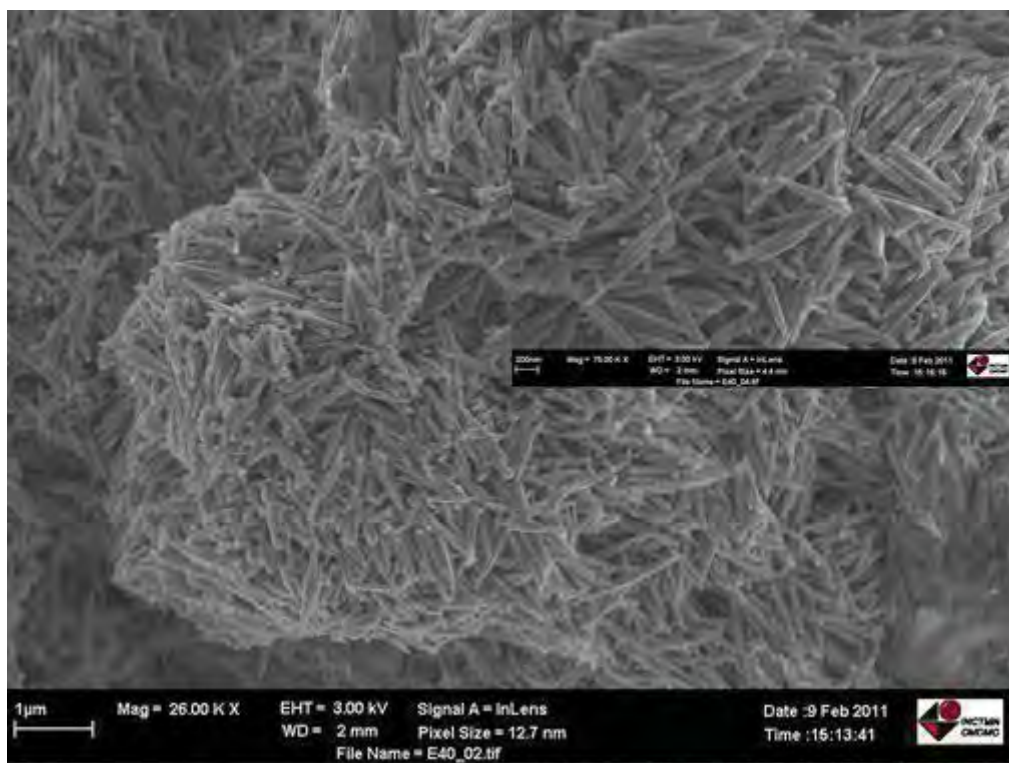


FIGURA 22- MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DA AMOSTRA HT2E OBTIDA POR ROTA HÍBRIDA OPM HIDROTHERMAL SOB CONDIÇÕES HIDROTÉRMICAS DE 200°C/2H E pH= 10

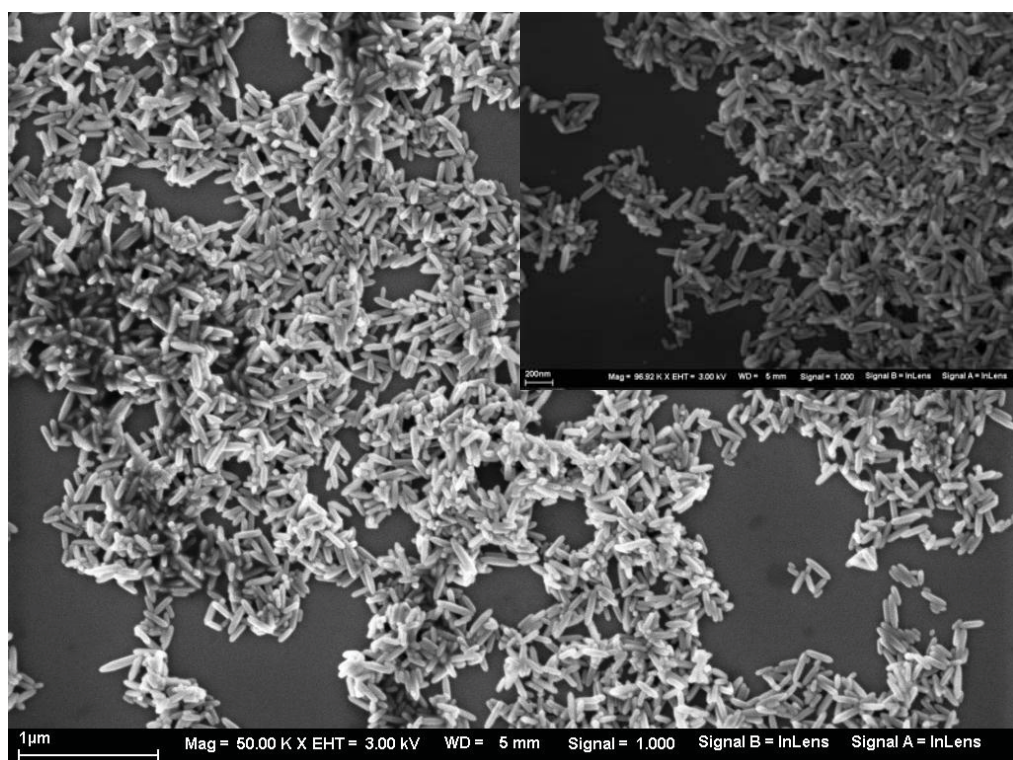


FIGURA 23- MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DA AMOSTRA HT2D OBTIDA POR ROTA HÍBRIDA OPM HIDROTHERMAL SOB CONDIÇÕES HIDROTÉRMICAS DE 200°C/24H E pH= 10.

Os micrografias das Figuras 17 e 18 são das amostras HT1G (pH = 5, 200°C/2h) e HT1C (pH = 10, 200°C/ 0,5 h) respectivamente. Elas apresentaram-se morfologicamente como aglomerados de partículas com diâmetros na ordem de 12 e 17 nm , valores obtidos pelos dados de BET e Scherrer . Pela análise das rotas de síntese dessas amostras concluímos que o aumento do tempo de síntese aumentou a aglomeração da amostra HT1G e em contrapartida a adição de ácido diminuiu o tamanho das partículas como foi confirmado pelos dados de BET.

A Figura 19 mostra a amostra E10 (pH = 12, 200°C/ 2h). Esta apresentou uma morfologia constituída por aglomerados de estruturas esféricas.

A amostra E11, Figura 20, apresentou morfologia de fitas e a amostra E6, Figura 21, ocorreu a formação de estruturas com morfologia de paralelepípedos. Analisando a síntese dessas estruturas é possível concluir que com o aumento do tempo de síntese há o aumento da coalescência e organização das partículas o que promove a transformação das estruturas tipo fitas à estrutura de paralelepípedos conforme o mecanismo proposto na Figura 24.

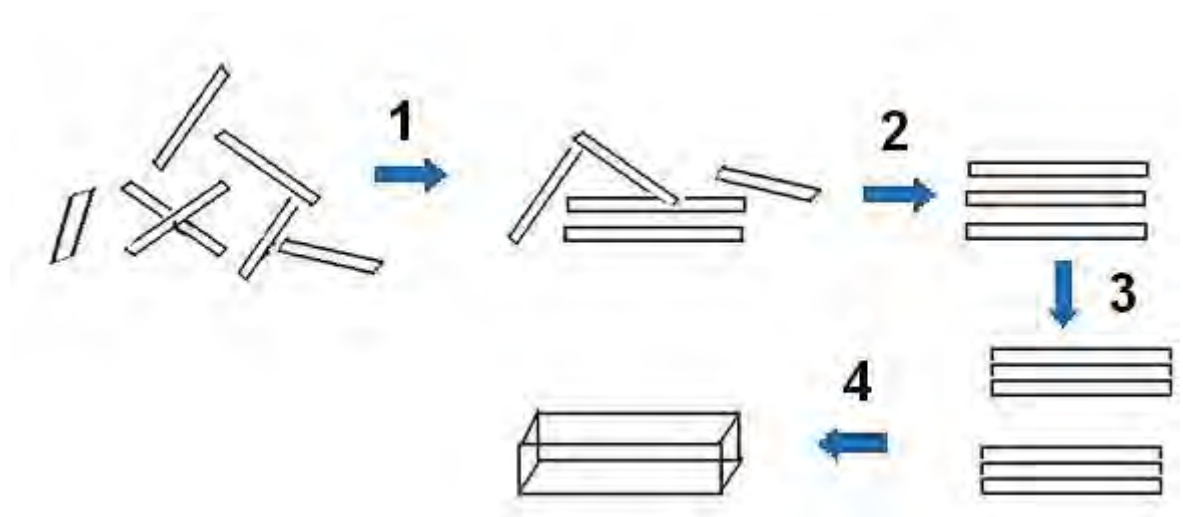


FIGURA 24- ESQUEMA DA EVOLUÇÃO DA MORFOLOGIA COM O AUMENTO DO TEMPO DE SÍNTESE HIDROTÉRMICA. 1= 10H E 4 15H DE TRATAMENTO HIDROTÉRMICO.

As amostras HT2E e HT2D mostradas nas Figuras 22 e 23 respectivamente formaram estruturas de bastões, sendo que a primeira apresentou dimensões maiores com extremidades mais pontiagudas que a segunda. Neste caso

observamos que o aumento do tempo de síntese provavelmente levou à quebra das estruturas maiores nos pontos onde havia defeitos na superfície. Esse fato deve-se ao maior tempo de atrito que os cristais foram submetidos, o que resultou em bastões menores com faces mais arredondadas. Para essa evolução foi proposto o modelo apresentado na Figura 25.

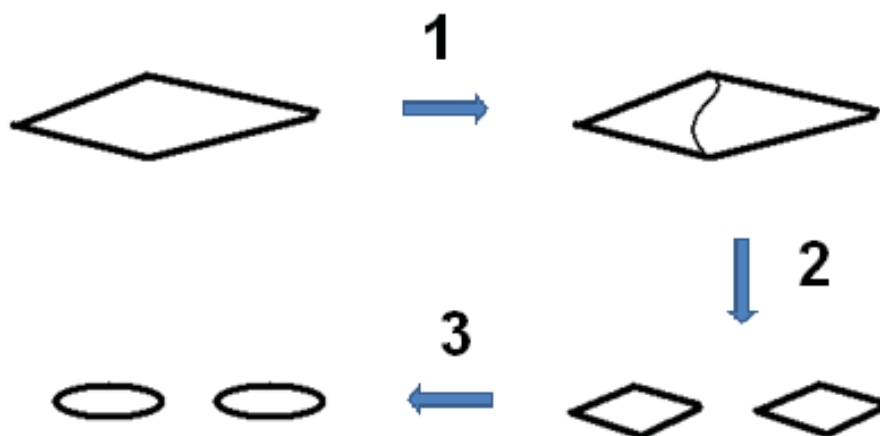


FIGURA 25- ESQUEMA DA EVOLUÇÃO MORFOLÓGICA COM O AUMENTO DE SÍNTESE HIDROTÉRMICA. 1= 2H, 2= 12H E 3= 24 H.

Esses resultados coincidem com os obtidos por Su et al.⁶⁶. Os autores estudaram a influência do tempo e da temperatura de tratamento hidrotérmico na síntese de TiO_2 pela rota híbrida sol-gel/ hidrotermal utilizado como precursor o n,butóxido de titânio. Neste trabalho foi observado que o aumento do tempo de tratamento hidrotérmico levou à transformação de fase anatase para rutilo bem como foi observado o aumento das estruturas de bastões com as faces arredondadas.

Nota-se que as amostras que possuem menor diâmetro médio de partícula apresentaram estruturas mais aglomeradas. Isso ocorre devido aos átomos da superfície estarem com a coordenação insatisfeita, o que torna a superfície da partícula mais energética favorecendo assim a aglomeração.

Para diminuir a aglomeração, há trabalhos na literatura que relatam a adição de surfactantes ao meio reacional, porém, como nosso objetivo foi obter

nanoestruturas de TiO_2 por uma rota *soft solution processing* esta estratégia não foi adotada.

5.6 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRATERMELHO (FTIR).

Os espectros de transmitância na região do infravermelho para as amostras sintetizadas foram obtidos na região de 400 à 4000 cm^{-1} com o objetivo de verificar a presença de grupos químicos ligados à superfície dos materiais. Esse é um parâmetro fundamental na fotocatalise devido a possibilidade de interação entre os contaminantes da superfície e os compostos a serem degradados.

Os espectros das amostras estão representados na Figura 26.

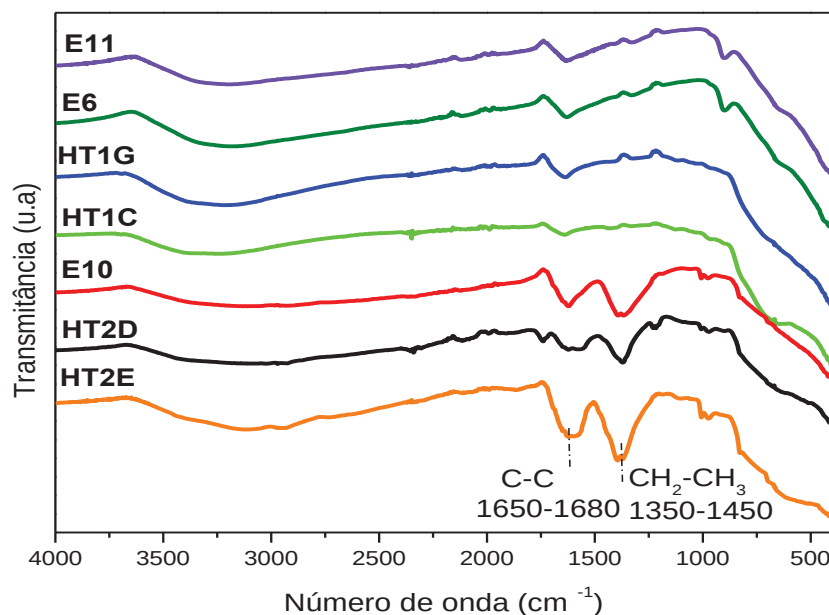


FIGURA 26- ESPECTRO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DAS AMOSTRAS SINTETIZADAS.

A banda na faixa de 1650 a 1680 cm^{-1} apresentam as ligações de estiramento entre C-C. Já a banda observada entre 1350 e 1450 cm^{-1} deve-se à deformação angular simétrica no plano e fora do plano dos grupos etila. As amostras E10, HT2D e HT2E apresentaram essas bandas de absorção, isso indica que os produtos da reação ficaram adsorvidos na superfície do óxido.

Esses grupos adsorvidos podem diminuir a eficiência dos processos fotocatalíticos de duas maneiras. Primeiramente, devido seu tamanho, que causa um impedimento estérico na superfície, impedindo a adsorção dos contaminantes no semicondutor inviabilizando as reações de oxirredução e dificultando principalmente os mecanismos de fotocatalise direta.

O outro motivo para a diminuição da atividade fotocatalítica é que esse grupo apresenta características hidrofóbicas impedindo, desta forma, a formação dos radicais hidroxilas para iniciar os processos de decomposição dos contaminantes pelo mecanismo de fotocatalise indireta.

A Figura 27 representa esses processos:

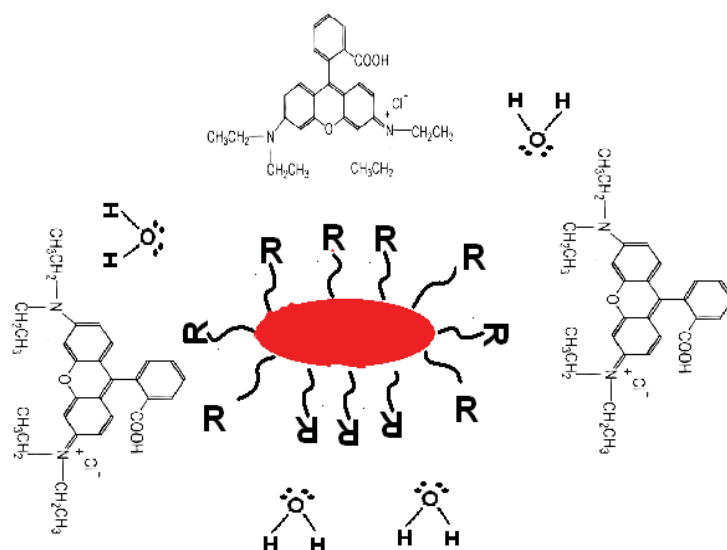


FIGURA 27- ESQUEMA DO IMPEDIMENTO ESTÉRICO OCASIONADO PELOS GRUPOS LIGADOS NA SUPERFÍCIE DO SEMICONDUTOR E A REPULSÃO DAS MOLÉCULAS DE ÁGUA.

Quando esses grupos estão ausentes, como no caso das amostras HT1C e HT1G, é favorecida a fotocatalise pois não há impedimento estérico nem repulsão eletrostática entre o semicondutor e os contaminantes ou as moléculas de água como ilustrado na figura 28.

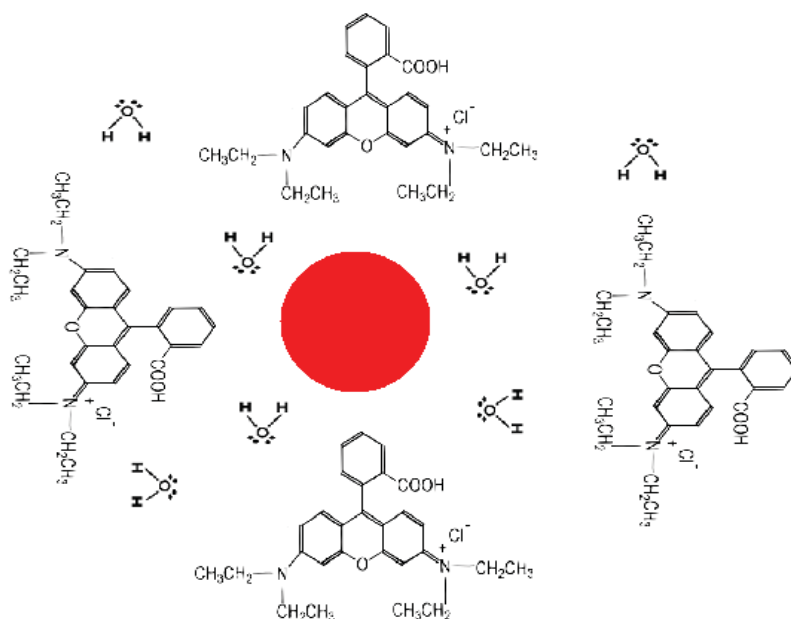


FIGURA 28- ESQUEMA DO SEMICONDUTOR SEM A PRESENÇA DE GRUPOS QUÍMICOS LIGADOS A SUPERFÍCIE.QUE POSSA IMPEDIR A APROXIMAÇÃO DE CONTAMINANTES OU DA MOLÉCULA DE ÁGUA.

A banda entre 3200 e 3600 cm^{-1} indica a presença de grupos hidroxilas ligados à superfície do óxido. Observa-se a presença desses grupos em todas os materiais sintetizados. Essa característica é esperada pois, a síntese hidrotérmica se deu em meio aquoso com características básicas.

5.6.1 Caracterização por espectroscopia na região do infravermelho da superfície das amostras que passaram pelos ensaios fotocatalíticos.

Os espectros de transmitância na região do infravermelho das amostras foram obtidos na região de 400 à 4000 cm^{-1} . Essas medidas tiveram como objetivo identificar as alterações na superfície do material durante os ensaios fotocatalíticos.

Os espectros da Figura 29 referem-se aos espectros de absorção das amostras utilizadas nos ensaios fotocatalíticos. Duas amostras de cada ensaio foram analisadas. Primeiramente foi coletado o pó que havia passado pelo processo de banho ultrassônico e adsorção por 20 minutos. Depois o pó que havia sido irradiado por 90 minutos com luz UV.

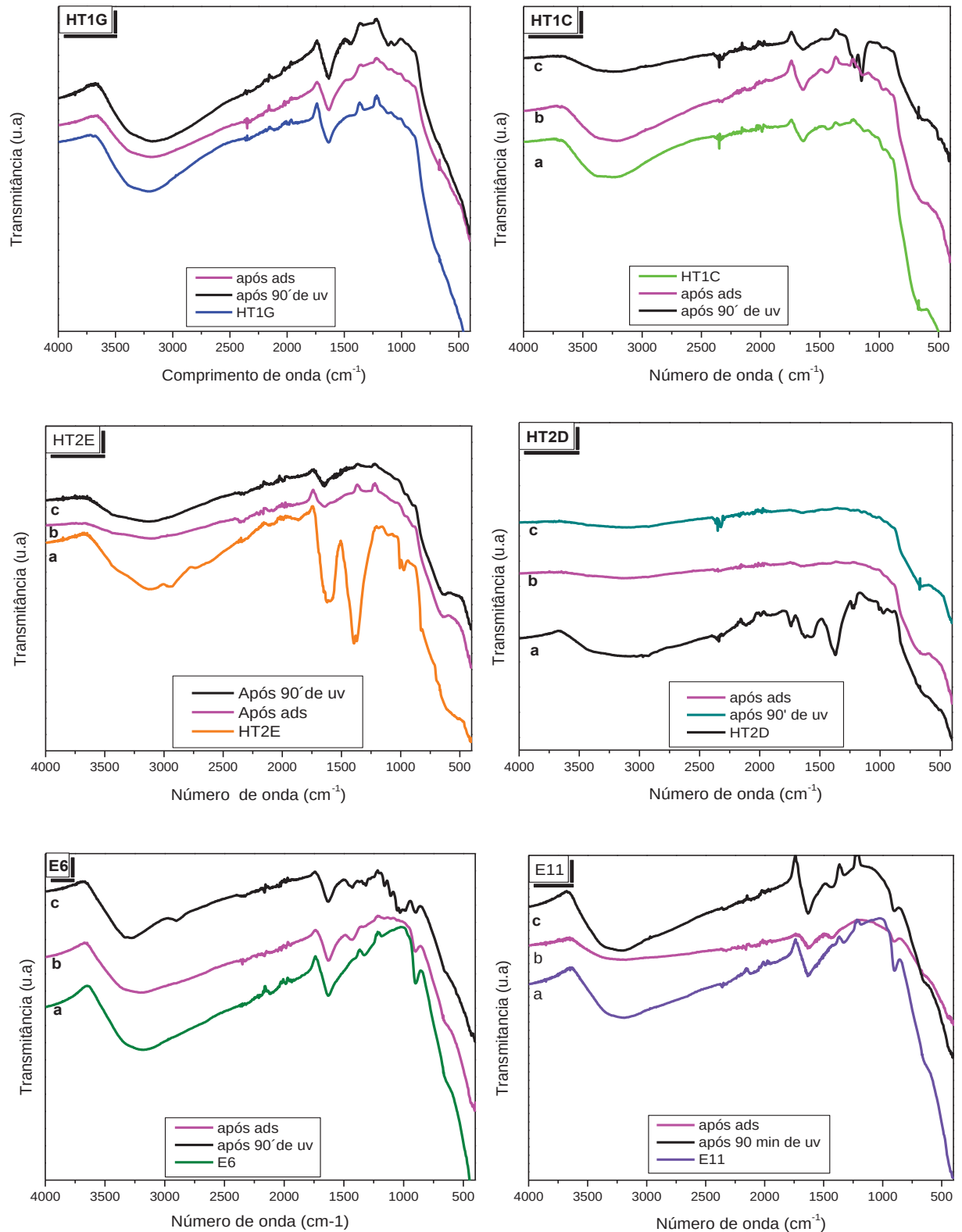


FIGURA 29- ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DAS AMOSTRAS DURANTE OS ENSAIOS DE FOTODEGRADAÇÃO DA RODAMINA B. a = AMOSTRA ANTES DOS ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS, b = AMOSTRA DEPOIS DO PROCEDIMENTO DE ADSORÇÃO, c = AMOSTRA DEPOIS DE 90 MINUTOS DE TRATAMENTO COM RADIAÇÃO NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA.

Antes de discutir os resultados é necessário considerarmos o mecanismo da degradação: Esse processo inicia-se pela transferência do corante para a superfície do fotocatalisador ocorrendo a adsorção.

Para a fotocatálise indireta há a excitação do catalisador com irradiação na faixa do UV possibilitando que aconteçam as reações redox com a posterior dessorção dos produtos da superfície do óxido.

Outra observação a ser considerada é que as amostras coletadas foram caracterizadas por FTIR dias após os ensaios terem sido realizados, por isso alguns fenômenos observados não são reais considerando o estado superficial do material no momento da coleta das amostras.

Contudo as medidas nestas condições foram importantes para a confirmação de alguns resultados.

Isso posto, podemos fazer as análises dos espectrogramas.

Foi observado que quando o TiO_2 é exposto à solução de rodamina B pelo pré tratamento de banho e adsorção ocorre a diminuição da intensidade das bandas do catalisador. Isso provavelmente aconteceu devido a adsorção das moléculas de rodamina B na superfície (curvas Figura 29) como ocorre em HT2E.

As curvas representadas por c são as amostras que participaram do ensaio completo. Espera-se que essa curva se aproxime, ao máximo, da curva do TiO_2 puro para os catalisadores que foram eficientes na degradação pois, ao final do processo grande parte das moléculas de rodamina B adsorvidas na superfície do material foram degradadas como mostra o espectrograma da amostra HT1G. Já para as amostras menos eficientes as bandas da rodamina B persistiram.

Na rotina laboratorial notou-se que as reações de degradação da rodamina B na presença de algumas amostras continuavam a acontecer após o término dos ensaios fotocatalíticos. A análise de espectroscopia na região do infravermelho confirmou esta observação empírica. Nos espectrogramas de HT1G e HT1C todas as curvas apresentaram o mesmo aspecto, quando o esperado é que a curva

representada por b estivesse com intensidades menores das bandas do TiO_2 devido a adsorção da rodamina B em sua superfície. Como isso não aconteceu, podemos concluir que a degradação da solução continuou acontecendo.

5.7 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO UV-VIS

5.7.1 Cálculo do gap ótico

Pela caracterização da espectroscopia na região do ultravioleta é possível obter indiretamente a energia do gap. Os cálculos foram realizados segundo a relação de Wood e Tauc⁵⁷ representada na equação 23. Para os cálculos foi utilizado $y = 2$; os espectros estão apresentados nas Figura 30 e 31.

Os valores obtidos para as amostras com fase cristalina anatase estão de acordo com os dados encontrados na literatura⁶⁴, que encontram-se aproximadamente entre os valores de 3,0 e 3,5 eV.

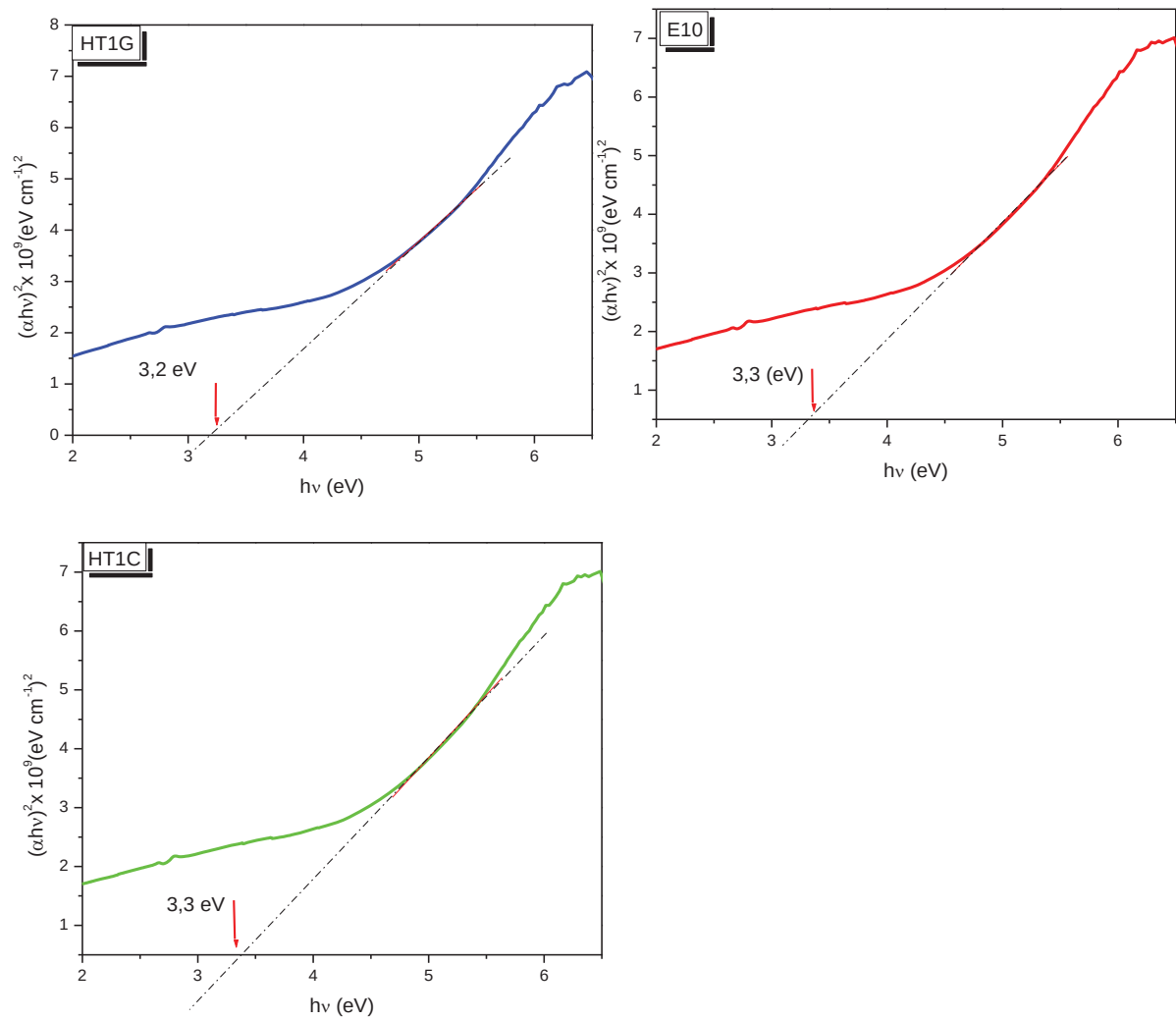


FIGURA 30- ESPECTRO UV-VIS E O GAP ÓTICO DAS AMOSTRAS HT1G, HT1C E E10.

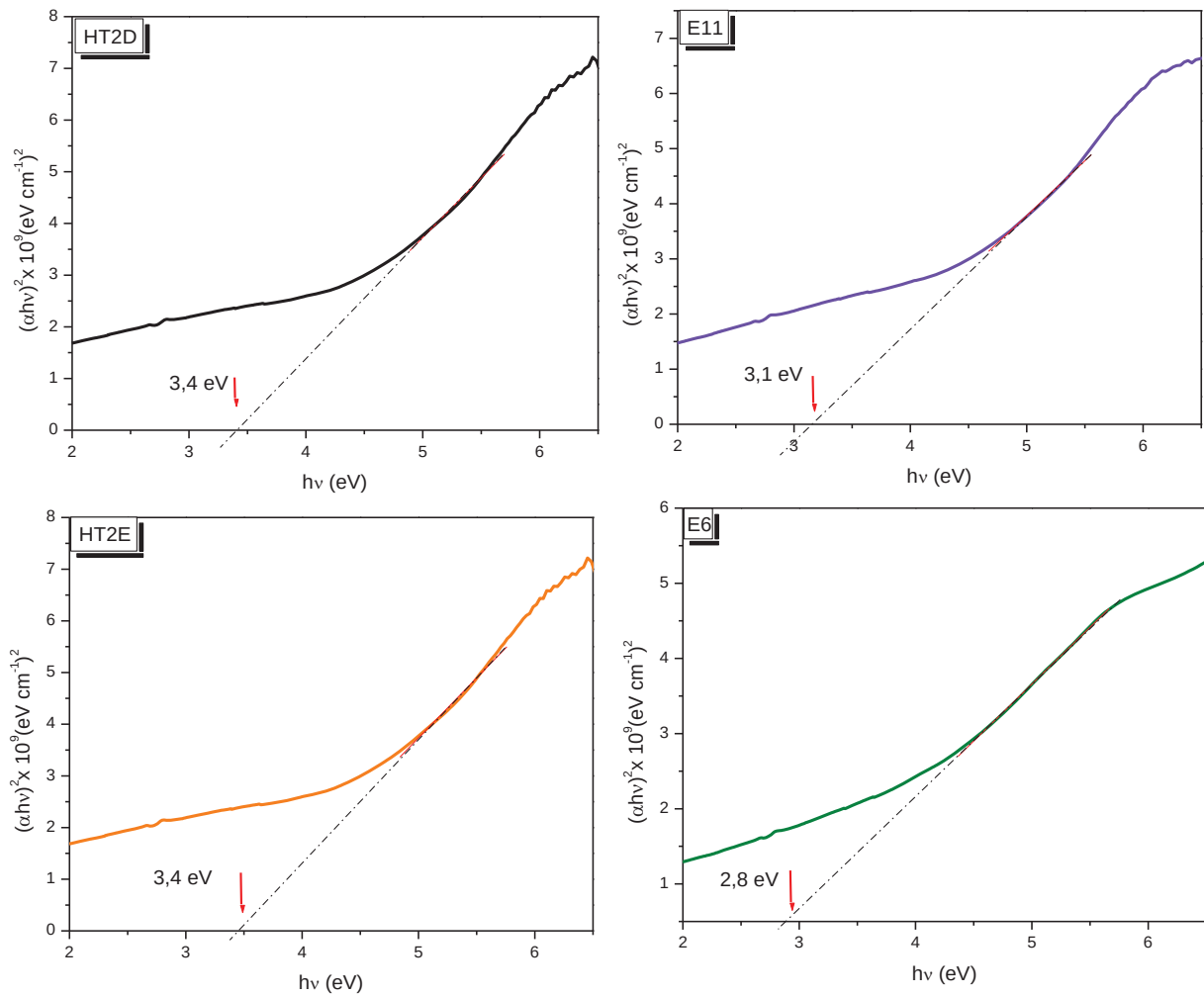


FIGURA 31- ESPECTRO UV-VIS E O GAP ÓTICO DAS AMOSTRAS HT2D, HT2E, E11 E E6.

Os valores da energia do *gap* obtidos devem ser representados por um intervalo de energias como exposto na Tabela 9. Isso se deve aos possíveis erros que ocorrem no momento de fazer a extrapolação da reta.

TABELA 9- VALORES CALCULADOS PARA ENERGIA DO GAP DAS AMOSTRAS SINTETIZADAS.

Amostras	Energia do <i>gap</i> (eV)
HT1G	3,2-3,4
HT1C	3,3-3,4
HT2E	3,4-3,4
E6	2,5-3,0
E11	3,1- 3,3
E10	3,3-3,5
HT2D	3,4-3,5

Para a elaboração dos gráficos , buscou-se definir o mesmo intervalo e a mesma região para definir a reta e fazer a extrapolação.

Estruturas que formaram titanatos apresentaram valores menores. Já as amostras que possuem morfologia de bastões os valores apresentaram valores mais elevados.

5.7.2 Caracterização por espectroscopia na região do UV-Vis para os ensaios da degradação fotocatalítica da rodamina B

Os espectros de absorbância foram obtidos na região entre 350 à 850 nm com o objetivo de acompanhar a degradação da molécula de rodamina B nos ensaios de fotodegradação com radiação no comprimento de onda na região do ultravioleta. Todos os ensaios foram normatizados a fim de diminuir os possíveis erros e garantir a confiabilidade dos resultados.

As Figuras 32, 33 e 34 apresentam os espectrogramas dos ensaios fotocatalíticos das amostras sintetizadas neste trabalho.

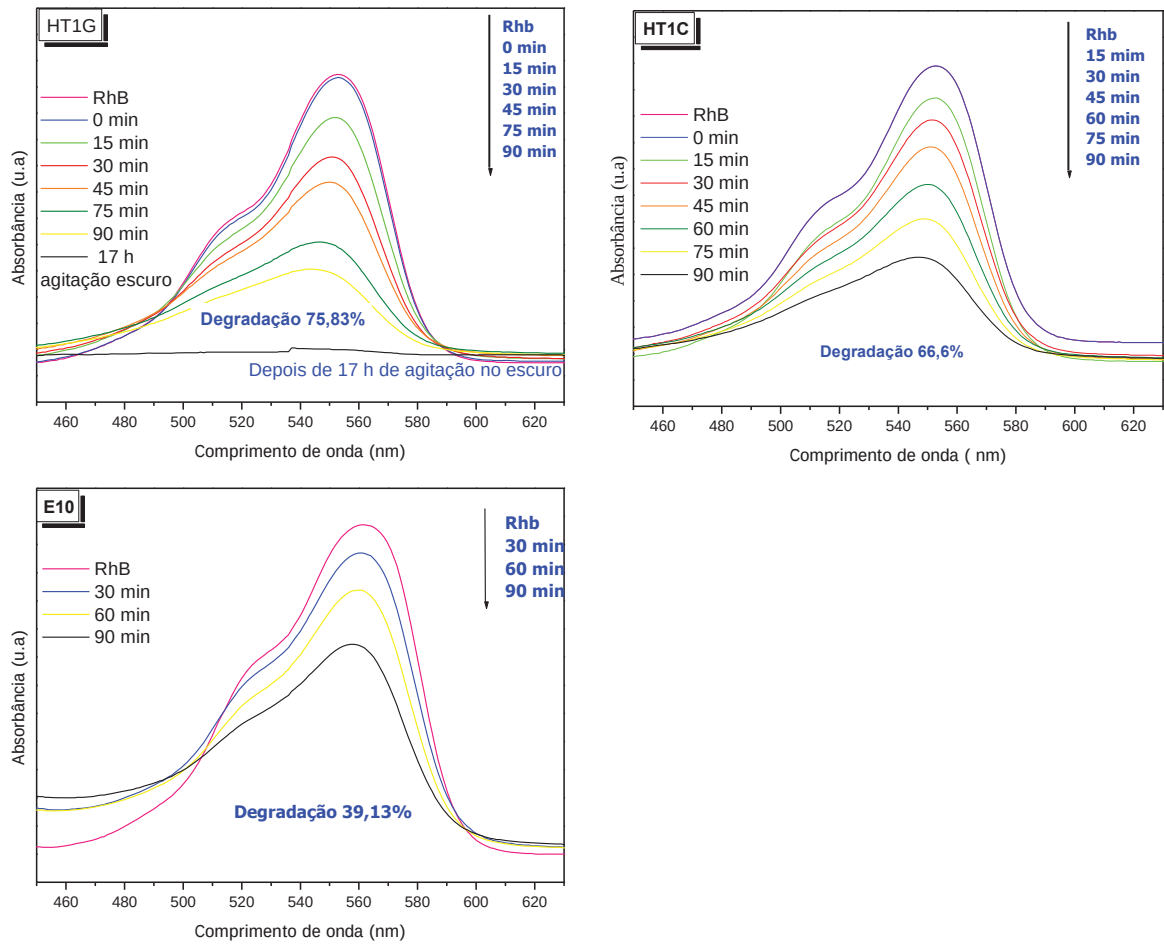


FIGURA 32- ESPECTROGRAMAS NA REGIÃO DO UV-VIS DA DEGRADAÇÃO DA MOLÉCULA DE RODAMINA B UTILIZANDO COMO FOTOCATALISADOR AS AMOSTRAS DE TiO_2 SINTETIZADAS QUE APRESENTARAM FASE ANATASE E MORFOLOGIA DE PARTÍCULAS ESFÉRICAS.

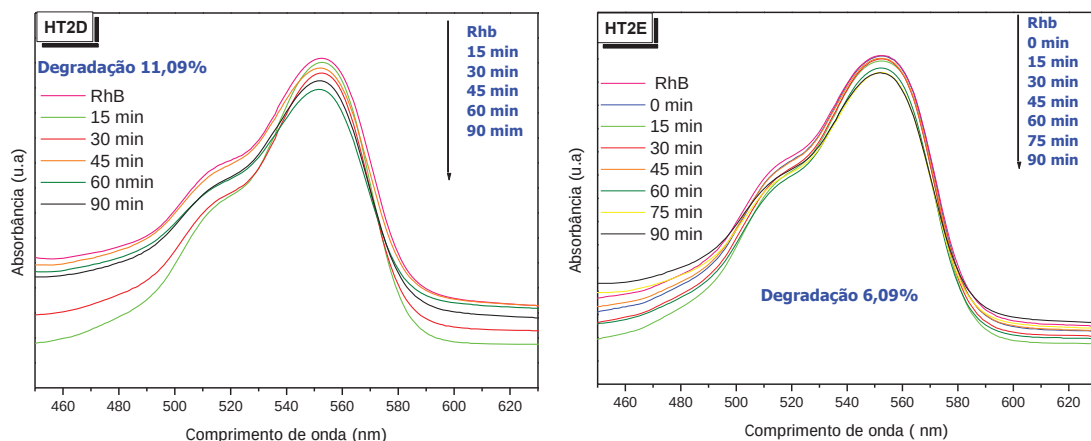


FIGURA 33- ESPECTROGRAMAS NA REGIÃO DO UV-VIS DA DEGRADAÇÃO DA MOLÉCULA DE RODAMINA B UTILIZANDO COMO FOTOCATALISADOR AS AMOSTRAS DE TiO_2 INTETIZADAS QUE APRESENTARAM FASE ANATASE E MORFOLOGIA DE BASTÕES.

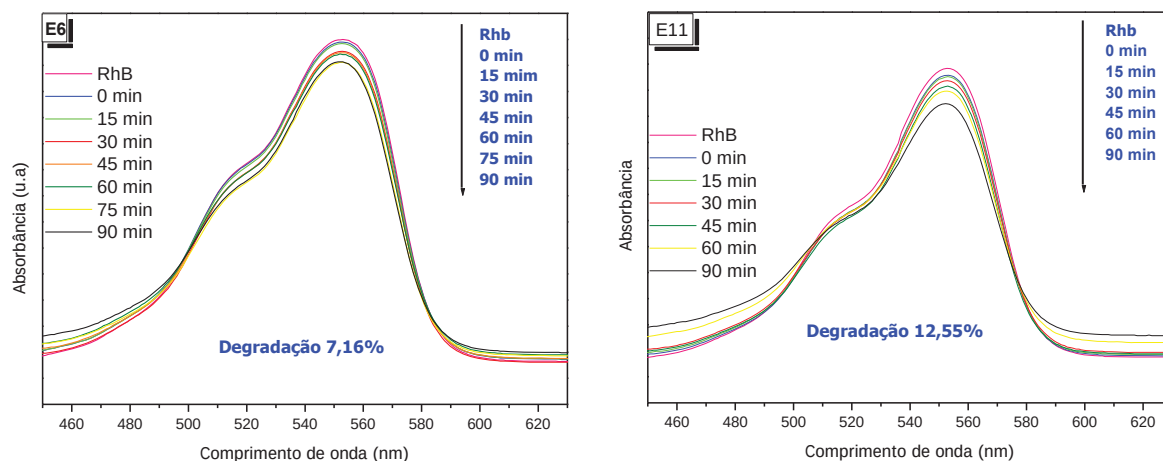


FIGURA 34- ESPECTROGRAMAS NA REGIÃO DO UV-VIS DA DEGRADAÇÃO DA MOLÉCULA DE RODAMINA B UTILIZANDO COMO FOTOCATALISADOR AS AMOSTRAS DE TITANATO DE HIDROGÊNIO.

Nota-se que houve expressiva diferença na degradação da rodamina B em função das morfologias.

As amostras HT2E (Figura 33) e E6 (Figura 34) foram as que apresentaram a menor atividade catalítica. Esse resultado está diretamente relacionado com a área superficial e a morfologia das amostras já que, amostra HT2E apresenta a fase cristalina anatase e na literatura há diversos trabalhos que relatam essa fase cristalina como a que possui a maior eficiência para essa propriedade⁶⁵.

Além disso, dados de FTIR mostraram que a amostra HT2E existem produtos da reação adsorvidos na superfície. Isso pode ter interferido de forma negativa na degradação do contaminante de duas maneiras ,primeiro, pelo impedimento estérico que esses grupos exercem na aproximação das moléculas de rodamina B inviabilizando as reações redox acontecerem. Segundo, os dados de FTIR demonstraram também a presença de grupos etila na superfície da amostra, tornando-a hidrofóbica. Isso impede que ocorra o mecanismo de fotocatalise indireta descrito por Gaya et al.⁶⁵, onde uma das possíveis maneiras de formar os radicais hidroxilas é pela reação com a água.

A questão da hidrofobicidade foi observada nos ensaios laboratoriais visto que, esta amostra foi a que menos se dispersou na solução .

A amostra E6 formou a estrutura de titanato de hidrogênio com a morfologia de paralelepípedos. Dmitry et al.⁶⁷ relata em seu trabalho, que os titanatos de hidrogênio quando apresentam morfologia de nanotubos exibem elevada atividade fotocatalítica. Com isso, podemos concluir que o parâmetro determinante para a baixa atividade catalítica da amostra E6 foi sua estrutura morfológica.

A amostra E11 (Figura 34) segue o mesmo raciocínio descrito acima pois, segundo os dados de DRX e FT- Raman é um titanato de hidrogênio. Porém essa amostra apresentou maior atividade na degradação da rodamina B comparada à amostra E6. Esse fato deve-se a maior área superficial apresentada por essa amostra.

O tamanho do cristal foi o fator predominante na maior eficiência da amostra HT2D (Figura 33) em relação à HT2E. Ambas apresentam morfologia de bastões e estão na fase anatase. Porém, em HT2D essa estrutura é menor o que aumenta a área superficial como foi apresentado pelos dados de BET.

Essas amostras não apresentaram boa eficiência na atividade catalítica, dados que coincidem com a literatura⁶⁸. O tamanho apresentado pelos cristais bem como a elevada organização de sua estrutura desfavoreceram o processo da fotogeração de cargas ⁶⁹. Os dados da energia do *gap* ótico também evidenciam esse resultado, visto que, essas amostras apresentaram valores maiores(3,4 eV) em comparação com as outras amostras.

Torna-se relevante levar em consideração também a degradação promovida pela fotólise do composto contaminante durante o processo. Por isso, ensaios foram realizados para aferir este parâmetro e foi constatado que cerca de 6% da solução de rodamina B degrada pelo processo de fotólise.. Com isso podemos considerar que as amostras E6 e HT2E não apresentaram a propriedade fotocatalítica.

A maior eficiência fotocatalítica foi observada nas amostras HT1G , HT1C e E10 (Figura 32), respectivamente. Isso se deve à elevada área superficial que as amostras exibiram bem como morfologias esféricas.

Pela análise de FTIR podemos observar que na superfície da amostra E10 existem moléculas que interferem na fotocatalise por impedimento estérico (bandas de 1650-1680cm⁻¹ e 1350-1450 cm⁻¹). Esse fato aliado a menor área superficial e o maior diâmetro da partícula, contribuiu para menor atividade fotocatalítica dessa amostra em relação à HT1G e HT1C.

A elevada eficiência na degradação da rodamina B também pode ser atribuída às características da superfície do material. Vorontosov et al.⁷⁰ avaliou em seu trabalho a influência de sítos ácidos e básicos na superfície de catalisadores. Foi observado que materiais sintetizados em meio ácido apresentaram melhores resultados na fotocatalise. Isso se deve às características ácidas que a superfície adquiriu no processo. Nesse trabalho também foi avaliada a influência da síntese em

meio básico, e concluiu-se que sítios básicos interferem de forma negativa nos processos fotocatalíticos..

A amostra HT1G foi a única sintetizada em meio ácido, o que provavelmente, tenha influenciado na sua atividade fotocatalítica juntamente com outros fatores como a elevada área superficial e sua morfologia as quais provavelmente tiveram maior influência.

As amostras estudadas apresentaram comportamento aproximadamente linear na degradação da rodamin B em relação à área superficial como mostra a Figura35.

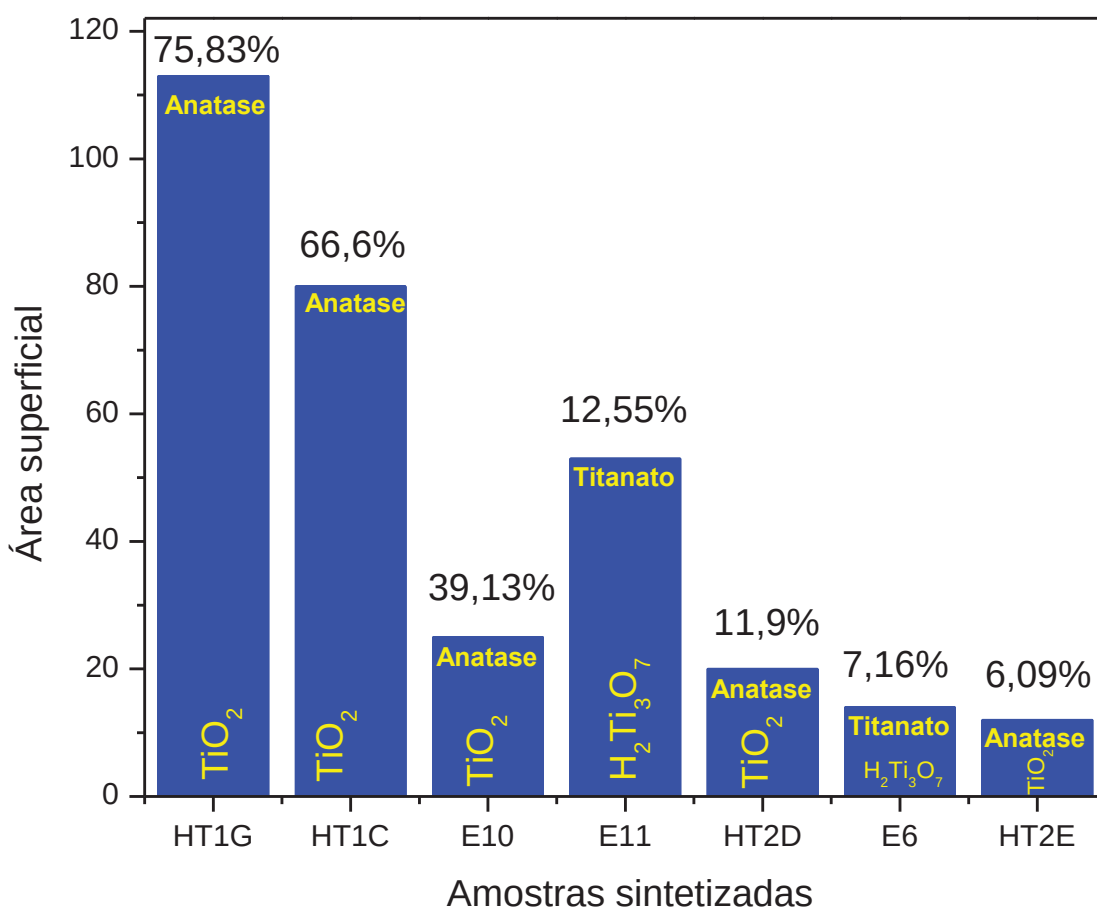


FIGURA 35- RELAÇÃO ENTRE A ÁREA SUPERFICIAL E A DEGRADAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTETIZADAS.

Uma ressalva é o comportamento mostrado pela amostra E11 em comparação com E10. A primeira possui área superficial maior que a segunda porém mostrou-se menos eficiente na fotocatalise. Esse fato pode ser atribuído às diferenças entre as fases cristalográficas dos materiais.

Pelos dados obtidos fica claro que a atividade fotocatalítica dos materiais sintetizados é diretamente dependente da morfologia, da área superficial, das características da superfície do material e da fase cristalina do TiO_2 .

5.7.3 Espectroscopia na região do UV- Vis para ensaios realizados em diferentes condições de tratamento fotocatalítico.

Os espectros apresentados nas Figuras 36 e 37 foram obtidos na região entre 350 à 850 nm com o objetivo de acompanhar a degradação da molécula de rodamina B pelos dados da absorbância. Nestes ensaios foram utilizadas condições distintas do processo fotocatalítico a fim de verificar as alterações na cinética de decomposição da molécula teste em função de diferentes tipos de radiações eletromagnéticas, ausência de luz e pré tratamento.

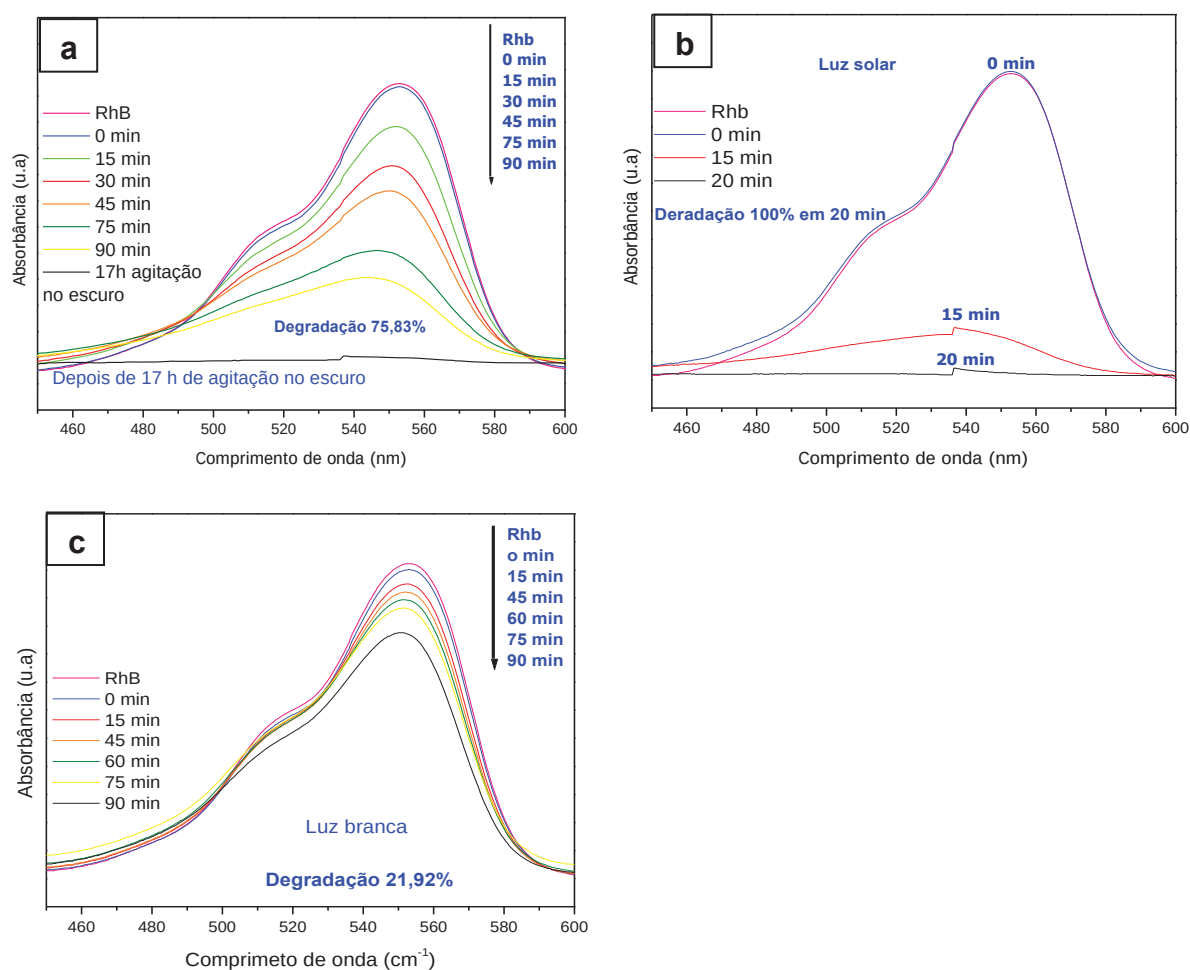


FIGURA 36- ESPECTROGRAMAS NA REGIÃO DO UV-VIS PARA A DEGRADAÇÃO DA MOLÉCULA DE RODAMINA PARA OS ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS COM DIFERENTES TIPOS DE RADIAÇÃO. a = LUZ UV, b = LUZ SOLAR, c = LUZ BRANCA.

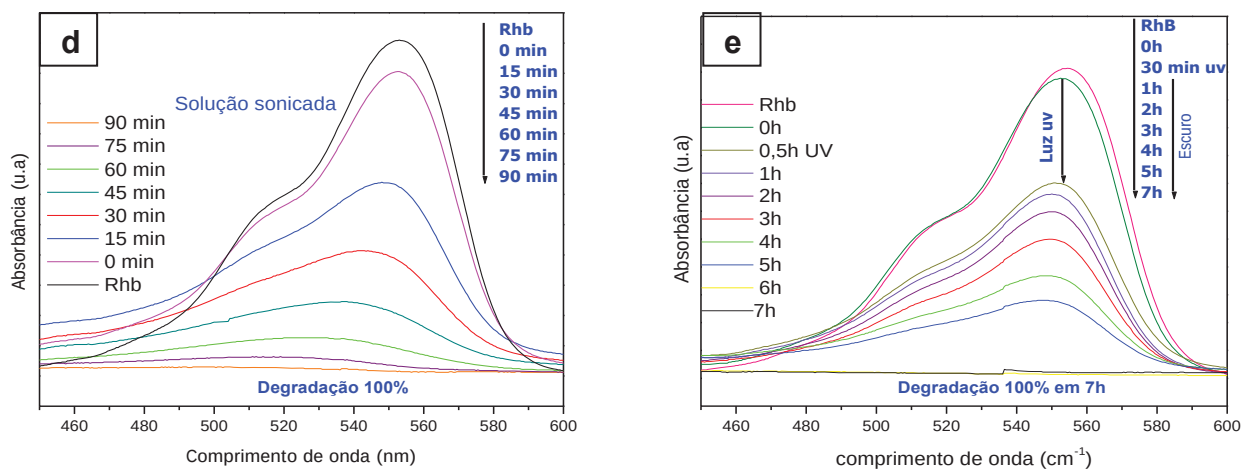


FIGURA 37-ESPECTROGRAMAS NA REGIÃO DO UV-VIS PARA A DEGRADAÇÃO DA MOLÉCULA DE RODAMINA B UTILIZANDO COMO FOTOCATALISADOR A AMOSTRA HT1G d=SOLUÇÃO SONICADA, e = DEGRADAÇÃO NO ESCURO.

Todos os ensaios foram realizados com a amostra HT1G que apresenta fase anatase e elevada área superficial. Essa amostra foi escolhida devido ao seu desempenho nos ensaios fotocatalíticos.

A Figura 36 apresenta os espectros dos ensaios realizados em diferentes tipos de radiação.

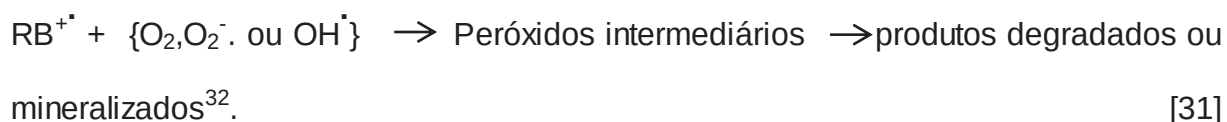
Para iniciarmos as discussões deste tópico é importante considerarmos os possíveis mecanismos para a degradação da rodamina B.

Segundo Wilhem et al.⁷¹ a fotodegradação da rodamina B na presença de TiO_2 pode ocorrer por dois mecanismos dependendo das condições químicas e físicas no qual o sistema é submetido.

Se o sistema for irradiado com a luz na faixa do ultravioleta acontece a excitação direta do TiO_2 como mostra a equação 26.

Onde ocorre primeiro a excitação do óxido com posterior ataque à molécula de rodamina B e a formação dos radicais hidroxilas.

Se o sistema for irradiado com luz na faixa do visível ocorre a excitação indireta do TiO_2 como mostram as equações.



Onde a radiação excita primeiro a molécula de rodamina B que posteriormente induz à transição eletrônica do TiO_2 formando o par/ buraco elétron que reage com a molécula de água e forma os radicais hidroxilas.

Na presença de oxigênio, oxigênio radicalar ou radical hidroxila ocorre a quebra do sistema conjugado da molécula de rodamina b ocasionando sua degradação.

Visto isso, consideramos que os ensaios fotocatalíticos que utilizaram a luz na faixa do ultravioleta aconteceram pelo mecanismo de fotocatalise direta, e os ensaios realizados com radiações na faixa do visível foram regidos pelos mecanismos de fotocatalise indireta.

O espectrograma a (Figura 36) apresenta degradação de HT1G no ensaio com a luz ultravioleta, foi observado que essa amostra degradou aproximadamente 75% em 90 minutos de irradiação.

O espectrograma representado por b (Figura 36) foi realizado sob irradiação da luz solar do dia 14/04/2011 das 12:12 h às 12:35. Foi observado que houve a

decomposição total da rodamina B em 20 minutos. O mecanismo da reação é diferente de quando se utiliza a radiação ultravioleta. Neste caso a fotocatalise é indireta, onde a radiação na faixa do visível excita a molécula de rodamina B que é a responsável por promover a transição eletrônica na partícula de TiO_2 e por uma reação em cadeia gera os radicais hidroxila ($\text{OH}\cdot$) responsáveis pelo ataque e decomposição das moléculas de rodamina b presentes na solução.

Como já foi mencionado, os mecanismos de degradação competem entre si e podem ser concomitantes. Deve ser considerado que o ensaio descrito acima pode ter ocorrido a fotocatalise direta, visto que, a radiação solar apresenta cerca de 3 à 5% de radiação ultravioleta. Outro fato a se considerar é que neste ensaio a temperatura da solução não foi controlada durante a reação, a temperatura ambiente no momento do ensaio foi de 30°C o que pode ter acelerado a reação de decomposição. Estudos mais aprofundados sobre esse parâmetro devem ser realizados.

Os espectros representados em c (Figura 36) foram ensaios realizados com luz branca artificial. Observou-se que a eficiência da fotocatalise foi menor que a observada quando utiliza somente a radiação na faixa do UV-Vis. O mecanismo da degradação pode ser considerado predominantemente de fotocatalise indireta devido ao TiO_2 não absorver na região da radiação empregada no ensaio.

A amostra HT1G apresentou-se bastante aglomerada como mostra a micrografia da Figura 17. Por este motivo, foi realizado um ensaio que, ao invés de deixar a amostra no banho ultrassônico para desaglomerar as partículas, foi realizado um tratamento com ponta ultrassônica da marca Sonics modelo VCX-750, potência de 750 Watts e frequência de 20 kHz. A solução contendo a amostra HT1G e a rodamina B foi sonicada por 30 segundos com pulsos intercalados de 10 em 10 segundos. Após essa etapa seguiu-se o ensaio de fotocatalise como normatizado.

Este tratamento pode ter um efeito positivo nos processos de fotodegradação por aumentar a dispersão das partículas de TiO_2 em suspensão, facilitar o transporte dos reagentes na solução ou até mesmo mudar o mecanismo da reação²³.

No espectrograma representado por d (Figura 37) verificou-se que este pré tratamento foi mais eficiente nos resultados finais da fotodegradação. Isso se deve provavelmente ao fato de ter desaglomerado as partículas de TiO_2 expondo dessa forma, a área superficial dos cristais para a adsorção das moléculas de rodamina B aumentando assim a eficiência da degradação.

Vorontsov et al.⁷⁰ estudou o efeito do ultrassom na degradação do dimetilmetilfosfato. Foram realizados vários ensaios em condições diferentes para verificar qual o mecanismo que estava associado à degradação do composto.

Concluiu-se que o tratamento é eficiente para aumentar a degradação do contaminante e que a maior eficiência para a fotocatalise é atribuída ao fato de que o tratamento facilitou o transporte dos reagentes na solução devido ao melhoramento da agitação. Outros fatores como a dispersão das partículas e mudança de mecanismo não contribuíram de forma significativa para os resultados.

Na rotina dos ensaios laboratoriais foi observado o fenômeno de degradação da rodamina b na solução contendo o catalisador na ausência de luz quando esta solução já havia sido exposta à radiação por um determinado tempo. A fim de verificar esse evento foi realizado o ensaio apresentado pelo espectrograma apresentado no gráfico e (Figura 37).

Esse ensaio comprovou qualitativamente que de fato ocorre a degradação na ausência de luz quando a solução contendo o fotocatalisador e a rodamina B passaram por tratamento com radiação ultravioleta por 30 minutos. Observa-se na primeira etapa, quando a solução está exposta à radiação UV, que a concentração de rodamina B cai rapidamente e o mecanismo predominante é o de fotocatalise direta como já foi discutido.

Na segunda etapa do ensaio manteve-se a agitação da solução na ausência que qualquer tipo de radiação, foram coletadas alíquotas de hora em hora e medido o valor da absorbância. Verificou-se que a degradação da rodamina B continuou acontecendo.

Jiang et al.⁷² realizou estudos da degradação do dimetil Orange com TiO_2 . Em seus ensaios também foi observado que a degradação do composto continuava acontecendo mesmo sem a incidência de radiação sobre a amostra. Segundo o autor isso pode ter acontecido por dois fatores. O primeiro é que existem bandas intermediárias entre a Banda de valência e a banda de condução. Quando os elétrons são excitados, podem ficar aprisionados nessas bandas intermediárias próximas à superfície e que possuem baixas energias de *gap*. Como mostra a Figura 38.

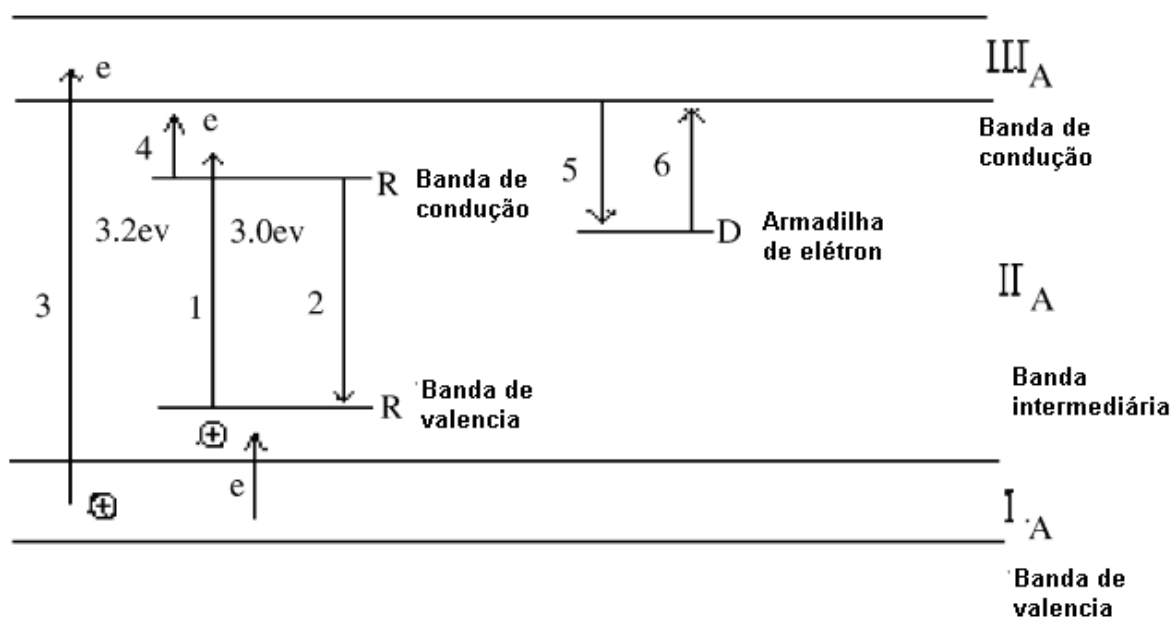


FIGURA 38- ESQUEMA DA TRANSIÇÃO ELETRÔNICA E DOS NÍVEIS INTERMEDIÁRIOS ENTRE A BANDA DE CONDUÇÃO E A BANDA DE VALÊNCIA.

Dessa forma qualquer energia fornecida ao sistema é suficiente para libertar esses elétrons para a banda de valência permitindo assim que as reações redox continuem acontecendo.

Outro fator citado no trabalho de Jiang é que, a luz ambiente possui uma pequena porcentagem (3-5%) de radiações com comprimento de onda na faixa do

ultravioleta, permitindo assim, uma lenta fotogeração de cargas e, conseqüentemente, as reações de fotocatalise.

No nosso trabalho podemos utilizar a primeira explicação para esse fenômeno já que a solução foi mantida no escuro durante o tratamento.

Outra possibilidade é que devido à diferença de potencial de redução entre o catalisador e a rodamina B ocorra uma reação espontânea de cinética lenta, onde a luz utilizada nos processos fotocatalíticos, aumenta a velocidade da reação. Essa suposição deverá ser avaliada em trabalhos futuros.

6- CONCLUSÕES

De acordo com os objetivos propostos neste trabalho concluímos que a rota hidrotérmica utilizada, bem como, os parâmetros de síntese escolhidos, foram eficientes na produção de dióxido de titânio cristalino além de serem fundamentais na obtenção de nanoestruturas de TiO_2 com morfologias distintas.

Foram obtidas nanoestruturas com fase cristalina anatase com morfologia de partículas esféricas e bastões. Em pH elevado (pH=14) houve a formação de titanatos com morfologia de fitas e paralelepípedos.

Dados de BET revelaram que as amostras HT1G e HT1C apresentaram elevadas áreas superficiais associadas à partículas com dimensões de aproximadamente 11 nm e 16 nm, respectivamente.

Foram observados pelos dados de espectroscopia na região do infravermelho que as amostras E10, HT2E e HT2D apresentaram grupos ligados à superfície dos materiais enquanto que as amostras HT1G e HT1C apresentaram a superfície isenta desses grupos, ou com concentração muito baixa para o limite de detecção do equipamento.

Os testes realizados para verificar a eficiência fotocatalítica dos materiais sintetizados mostraram que, para a degradação da rodamina B a morfologia foi fundamental, já que esta característica, está diretamente relacionada com a área superficial. As amostras que apresentaram morfologia esférica tiveram maior eficiência fotocatalítica e os cristais com morfologia de bastões, fitas ou paralelepípedo não se mostraram bons fotocatalisadores, nas mesmas condições de ensaio.

Os ensaios fotocatalíticos também revelaram que a degradação da molécula de rodamina B segue mecanismos diferentes em diferentes tipos de radiações eletromagnéticas. A fotodegradação na presença da luz solar se mostrou mais eficiente para este tipo de molécula, seguida da radiação no comprimento de onda do ultravioleta e radiação no comprimento de onda do visível.

Neste trabalho, também foi observado que a degradação da molécula teste continuava ocorrendo, mesmo na ausência de luz, após o catalisador ter sido fotoativado por um curto período de tempo. Esse fato foi atribuído às "armadilhas" de elétrons que existem entre a banda de valência e a banda de condução onde uma pequena quantidade de energia fornecida ao sistema é suficiente para libertar o elétron para a banda de condução e iniciar as reações de oxirredução.

7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Disponível em <http://www.censo2010.ibge.gov.br> > Acesso em 27 de maio de 2011.
- [2] INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Disponível em <http://www.censo2010.ibge.gov.br>> Acesso em 27 de maio de 2011.
- [3] INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA . Disponível em http://www.ibge.gov.br/home/presidencia/noticias/noticia_impressao.php?id_noticia=1272>. Acesso em 27 de maio de 2011.
- [4] TEOUTCHI, A. et al. **Phase structure and mechanical and adhesion properties of epox/silica hybrids**. Science Direct.111,2000.
- [5] BRASIL. Constituição (1988). **Do Meio Ambiente** ,Artigo 225. 10º edição, Saraiva,2010.
- [6] LUFTECH, **Soluções Ambientais**. Disponível em <<http://www.luftech.com.br/tratamento-de-efluentes/legislacao-fluentes.html>>.Acesso em 20 de maio de 2011.
- [7] **CATÁLOGO ABNT**. Disponível em <<http://www.abntcatalogo.com.br/norma.aspx?ID=5381>>.Acesso em 20 de maio de 2011.
- [8] COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO.Disponível em <<http://www.cetesb.sp.gov.br/institucional/institucional/52-Histórico>>. Acesso em 29 de maio de 2011.
- [9] CHEN, X.; MAO, S.S. **Titanium dioxide materials :syntesis, properties, modifications and applications**". Chemical Review. 107, 2891,2007.
- [10] LIBANORI, R. et al . **Effect of TiO2 surface modification in rhodamine B**. Journal Sol-Gel Science Technology,49: 95,2009.
- [11] SU, C. et al. **Sol- hydrothermal preparation an photocatalysis of titanium dioxide**. Science Direct, 498: 259, 2006.
- [12] BYRAPPA, K.; YOSHIMURA, M. **Hadbook of hydrothermal technology**. New Work. Noyes Publications,2001.
- [13] MAO, Y.; WONG, S. **Size-and shape- dependent transformation of nanosized titanate into analogous anatase titania nanostructures** .Journal Americam Chemistry Socite, 128: 8217,2006.

- [14] HIROTA, K. et al. **Preparation of zinc oxide ceramics with a sustainable antibacterial activity under dark conditions**. Science Direct , 36: 497,2010.
- [15] SU, C. et al. **Sol-hidrothermal preparation of titanium dioxide**. Thin solid films 259,2005.
- [16] CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia dos Materiais**: Uma introdução. 7^a Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- [17] LEE, J. D. **Química Inorgânica Não Tão Concisa**. 6^o Ed.. São Paulo: Edgard Blucher,1999.
- [18] Askeland. d.r.; phulé. p. p.; SOARES, G.D.A. et al. **Ciência e Engenharia dos Materiais**. São Paulo: Cengage, 2008.
- [19] shackelford, J. F. **Ciência dos Materiais**. 6. Ed.São Paulo: Pearson, 2008.
- [20] ZARBIN, A. J. G. **Química de (nano)materiais**. Química Nova, 30: 1469,2007.
- [21] XIA, X.H. et al. **Synthesis and photocatalytic properties of TiO₂ nanostructures**. Materials Research Bulletin, 43: 2187, 2008.
- [22] BURDA, C. et al. **Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes**. Chemical Reviews,105: 1025,2005.
- [23] ALIVASATOS, A.P. **Perspectives on the physical chemsty of semiconductor nanocrystals**. Journal of Physical Chemistry, 100: 13226, 1996
- [24] BOYLE, T. J. et al. **Mophological and phase dependence of nanotitania and extreme pH conditions for large scale production of TiO₂ nanowires(basic) and nanosquares (acid)**. Journal Mater Science, 45: 1744,2010.
- [25] DUBROVINSKY , L. S. **The hardest known oxide**. Nature,410: 653, 2001.
- [26] SHANNON. D.; PASK.J. **Topotaxi in Anatase-Rutilo Transformation**. Am. Miner :14911,1964.
- [27] NOGUEIRA, R.F.P.; ALBERICE.R.M.; JARDIM.W.F” **Heterogeneous photocatalysis: An emerging technology for remediation of VOC contaminated environments** Environments impact, Ciência e Cultura Journal of the Brazilian association for the advancement of science:49,14,1997.
- [28] CHEN, X.; MAO, S.S.; **Titanium dioxide materials :syntesis, properties, modifications and applications**. Chemical review: 107, 2891,2007.
- [29] SU, C. et al. **Sol- hydrothermal preparation an photocatalysis of titanium dioxide**. Science Direct, 498: 259, 2006.
- [30] TEOH, W. Y. et al. **Photocatalytic mineralisation of organic compounds: a**

comparison of flame-made TiO₂ catalysts". Topics in Catalysis, 44: 489, 2007.

[31] John. T.; Yates. J.; **Photochemistry on TiO₂: Mechanisms behind the surface chemistry** .Surface Science, 603: 1605,2009.

[32] ZHAO,J; LIU.G.; **Photoassisted degradation of dye pollutants Self-Photosensitized OxidativeTransformation of rhodamine B under visible light irradiation in aqueous TiO₂ dispersions** . Journal Physics Chemistry.102, 5845, 1998.

[33] KHAN, S. U. M.; AL-SHAHRY, M.; INGLER, J. **Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n-TiO₂**. Science, 297: 2243, 2002.

[34] BAO.X.W. et al. **Preparation of TiO₂ photocatalyst by hydrothermal method from aqueous peroxititanium acid gel**. Materials Letters, 59: 412, 2005.

[35] CHEN, X.; MAO, S.S.;**Titanium dioxide materials :syntesis, properties, modifications and applications**. Chemical review: 107, 2891,2007.

[36] ZHU,j. et. Al. **Hydrothermal doping method for preparation of Cr³⁺-TiO₂ photocatalysts with concentration gradient distribution of Cr³⁺**.Applied Catalysis B,62: 329, 2006.

[37] IRIE, H.; WATANABE, Y. & HASHIMOTO, K.;**Carbon-doped anatase TiO₂ powders as a visible-light sensitive photocatalyst**. Chemistry Letters, 32: 772, 2003.

[38] ZHONG, J.; CHEN, F.; ZHANG, J. L.**Carbon-deposited TiO₂: Synthesis, characterization and visible photocatalytic performance**. Journal of Physical Chemistry C, 114: 933, 2010.

[39] BURDA, C. et al. **Enhanced nitrogen doping in TiO₂ nanoparticles".** Nano Lattes,3: 1049,2003.

[40] TAFEN, D. N. et al .**Visible light photocatalytic activity in nitrogen-doped TiO₂ nanobelts** . Applied Physics Letters, 94: 093191, 2009.

[41] UMEBAYASHI, T. et al. **Visible light-induced degradation of methylene blue on S-doped TiO₂".** Chemistry Letters, 32: 330, 2003.

[42] OHNO, T. et al. **Preparation of S-doped TiO₂ photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light** Applied Catalysis A-General, 265:115,2004.

[43] ANPO, M.; TAKEUCHI, M.**The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation**. Journal of Catalysis, 216: 505, 2003.

- [44] WANG, H. W. et al. **Synthesis and photocatalysis of mesoporous anatase TiO₂ powders incorporated Ag nanoparticles**. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 69: 633, 2008.
- [45] Maneerat, C.; Hayata, Y. **Antifungal activity of TiO₂ photocatalysis maoagainst Penicillium expansum in vitro and in fruit**. Journal of Food Microbiology, 107: 99, 2006.
- [46] Saien, J.; Khezrianjoo, S.; **Degradation of the fungicide carbendazim in aqueous solutions with UV/TiO₂ process: Optimization, kinetics and toxicity studies**. Journal of Hazardous Materials, 157: 269, 2008.
- [47] Sichea, C. et al. **Solar photocatalytic disinfection of agricultural pathogenic fungi: Fusarium species**. Applied Catalysis B: Environmental: 74, 152, 2007.
- [48] LEE, E.J.H. et al. **Growth kinetics of tin oxide nanocrystals in colloidal suspensions under hydrothermal conditions**. Chemical Physics, 328 : 229, 2006.
- [49] LEITE, E.R. et al. **In-situ oriented crystal growth in a ceramic nanostructured system**. Journal of Applied Physics, 97: 024313, 2005.
- [50] RIBEIRO, C. et al. **Anisotropic growth of oxide nanocrystals: Insights into the rutile TiO₂ phase**. Journal of Physical Chemistry C, 111: 5871, 2007.
- [51] LI, J.G.; Shigaki, T.; Sun, T. **Anatase, Brookite, and Rutile Nanocrystals via redox reactions under mild hydrothermal conditions: Phase-selective synthesis and physicochemical properties**. Journal Physics Chemycal, 111: 4969, 2007.
- [52] Cozzoli, D. P.; Kornowski, A.; Weller, H. **Low-temperature synthesis of soluble and processable organic-capped anatase TiO₂ nanorods**. Journal of the American Chemical Society, 125: 14539, 2003.
- [53] SERPONE, N.; EMELINE, A. V. **Suggested terms and definitions in photocatalysis and radiocatalysis**. International Journal of Photoenergy, 4: 91, 2002.
- [54] HOFFMAN, R. M. et al. **Environmental applications of semiconductor photocatalysis**. Chemical Reviews, 95: 69, 1995.
- [55] SKOOG, D.A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T.A.; trad. CARACELLI, IGNEZ et Al. **Princípios de Análise Instrumental**. 6. Ed. Porto Alegre: Bookmam, 2009.
- [56] MENDONÇA, V.R. **Nanocristsais de TiO₂: Relações entre parâmetros morfológicos, estruturais e fotocatalise**. 2010. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.
- [57] WOOD, D.L.; TAUC, J. **Weak Absorption tails in amorphous semiconductors**. Physical Reviews. B, 5: 3144, 1972.

- [58] ARRUDA, L.B. **Materiais Óxidos Magnéticos Nanoestruturados**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais).Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2011.
- [59] Brandão, F.D. **Identificação, quantificação e controle de defeitos em nanocristais de TiO₂**. Dissertação(Mestrado em Física), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte,2008.
- [60] Ficha cristalográfica JCPDS- PDF # 89-4203.
- [61] WU, D. et al. **Sequence of events for the formation of titanate nanotubes, nanofibers, nanowires, and nanobelts**. Chemistry of Materials, 18: 547, 2005.
- [62] ZHANG, S, Q.et al. **Formation mechanism of H₂Ti₃O₇ nanotubes**". Physical Review Letters, 91: 256103, 2003.
- [63] RIBEIRO,C. et al. **Phase transformation in titania nanocrystals by the oriented attachment mechanism: The role of the pH value**. Chemistry-A European Journal, 15: 2217, 2009.
- [64] HODOS, M. et. al. **Photosensitization of ion-exchangeable titanatenanotubos by CdS nanoparticles**. Chemical Physics Letters, 399: 512, 2004.
- [65] Gaya.U.I.; Abdullaha, A.H.;**Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants overt itanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems**.Journal of Photochemistry and Photobiology C: 9, 1,2008.
- [66] SU, C. et al. **Sol-hidrothermal preparation of titanium dioxide**. Thin solid films 259,2005.
- [67] DMITRY,V .et al. **Protonated titanatos and TiO₂ nanostrutured Materials : synthesis, properties and applications**. Advanced Materials, 18: 2807,2006.
- [68] SU, C. et al..**Sol- hydrothermal preparation an photocatalysis of titanium dioxide** Science Direct, 498: 259, 2006.
- [69] MAO, Y.; WONG, S. S.**Size- and shape-dependent transformation of nanosized titanate into analogous anatase titania nanostructures**. Journal of American Chemical Society, 128: 8217, 2006.
- [70] VORONTOSOV.A; KOZLOV.D; SMIRNIOTIS."**TiO₂ fotocatalytic Oxidation: Photocatalysts for Liquid- Phase and Gas-Phase Processes and the Photocatalytic Degradation of Chemical Warfare agent stimulants in a Liquide Phase**. Kinetics and Catalysis ,46, 189,2004.
- [71] WILHEM, P.; STEPHAN,D.;**Photodegradation of rhoadamine B in aqueous solution vi SiO₂@TiO₂ nano-spheres**". Journal of photochemistry and Photobiology A, 185: 19, 2007.

- [72] JIANG.Y; et al. **The preparation of porous nano-TiO₂ with light active and the discussion of the cooperation photocatalysis mechanis**. Materials Chemistry and Physics, 99,498:504,2005.
- [73] SHANNON. D.; PASK.J. **Topotaxi in Anatase-Rutilo Transformation**. Am. Miner :14911,1964.
- [74] MOURÃO, H. A. J. L.; et al. **Nanoestruturas em fotocatalise: Uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica**. Química Nova, 32(8), 2181, 2009.
- [75] CHENG, H.M. et al. **Hydrothermal preparation of uniform nanosize rutile and anatase particles**. Chemical Materials,7: 663,1995.